

**Spurengasnachweis und Spektroskopie im mittleren Infrarot mit
einem Dauerstrich-Optisch-Parametrischen Oszillator**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Frank Müller

aus

Köln-Porz

Bonn, Oktober 2005

Angefertigt mit der Genehmigung
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Referent: Prof. Dr. Frank Kühnemann
2. Referent: Prof. Dr. Karsten Buse

Tag der Prüfung: 13.01.2006

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn
http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online elektronisch publiziert (2006)

Inhaltsverzeichnis

1. Kurzzusammenfassung	5
A. Einleitung	7
B. Grundlagen	8
2. Molekülspektroskopie im mittleren Infrarot	8
2.1 Spurengasanalyse mit Lasern	8
2.1.1 Spurengase	
2.1.2 Absorptionsspektroskopie	
2.1.3 Photoakustische Spektroskopie	
2.1.4 Cavity-Leak-Out-Spektroskopie	
2.1.5 Verwendete 3 μm -Laser	
2.2. Spektroskopie an (ultra-)kalten Molekülonen	16
3. Dauerstrich-Optisch-Parametrische-Oszillatoren	22
(cw-OPOs)	
3.1 Nichtlineare-optische Wechselwirkung	23
3.2 Phasenanpassung	25
3.2.1 Phasenanpassung durch Doppelbrechung	
3.2.2 Quasiphasenanpassung	
3.3 Verschiedene OPO-Varianten	27
C. Experimente	29
4. Beschreibung der PR-SRO-Systeme	29
4.1 Aufbau und Eigenschaften	29
4.2 Frequenzstabilität und Linienbreite	33
4.2.1 Frequenzstabilität gemessen mit dem Wellenlängenmessgerät	
4.2.2 Frequenzstabilität gemessen mit LOC-Interferometer	
4.2.3 Linienbreite gemessen mit LOC („cavity ringing“-Methode)	

5. Spurengasanalyse mit dem DC PR-SRO	43
5.1 Photoakustischer Nachweis von Spurengasen	43
5.1.1 Spektrometer-Aufbau	
5.1.2 Photoakustische Multigasanalyse	
5.1.3 Online Multigasanalyse	
5.2 Cavity Leak-Out-Spektroskopie mit dem DC PR- SRO	
	48
5.2.1 Aufbau des Spektrometers	
5.2.2 Spurengasnachweis	
5.3 Diskussion der Ergebnisse	60
6. Spektroskopie an kalten Molekülonen	62
6.1 Aufbau	62
6.2 Durchführung	65
6.3 Diskussion der Ergebnisse	69
7. DC PR-SRO gekoppelt mit dem Frequenzkamm	71
7.1 Grundlagen Frequenzkamm	72
7.2 Experimente	74
7.2.1 Messung der Idlerfrequenz	
7.2.2 Stabilisierung der Idlerfrequenz	
7.3. Diskussion der Ergebnisse	79
D. Zusammenfassung	81
E. Ausblick	83
F. Literatur	85
G. Anhang	94
H. Danksagung	96

1. Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wird die Frequenzstabilität eines Dauerstrich-Optisch-Parametrischen Oszillators (OPO) analysiert und seine Eignung für unterschiedliche Verfahren für spektroskopische Untersuchungen an Molekülen für den 3 μm -Wellenlängenbereich nachgewiesen. Diese unterschiedlichen Verfahren stellen entsprechende Anforderungen an die Stabilität der Laserstrahlung. Erste Ergebnisse zur Kopplung an einen Frequenzkamm werden präsentiert.

Die Stabilität des pump- und signalresonanten OPOs wird mit unterschiedlichen Verfahren auf Zeitskalen von 30 Minuten bis herunter zu 20 μs bestimmt und beträgt (je nach Messzeit) zwischen 60 MHz und 5,5 kHz ohne Benutzung externer Referenzen. Die Werte sind dabei jeweils Obergrenzen.

Diese Eigenschaften in Kombination mit der Frequenzabstimmbarkeit und Leistung (bis 100 mW) erlauben hochempfindliche, selektive und zeitaufgelöste Spurengasanalyse von Gasgemischen. Die angewandten Verfahren sind die Photoakustische (PAS) und Cavity-Leak-Out-Spektroskopie (CALOS, Kollaboration mit dem Institut für Lasermedizin in Düsseldorf). Mit der Kombination aus OPO und CALOS kann Ethan als Einzelgas mit einer unerreichten Empfindlichkeit von 6 ppt in 1 Sekunde Messzeit detektiert werden. Aus einer Atemgasprobe können Ethan-, Methan- und Wasserkonzentrationen bei 100 mbar Druck bestimmt werden, ohne dass eine Kühlfalle benutzt werden muss. Mit der Kombination aus OPO und PAS wird der zeitliche Verlauf der Ethankonzentration im Demonstrationsexperiment an einem Pflanzenblatt mit einer Auflösung von etwa 10 Minuten aus dem Gasgemisch ermittelt. Dabei können die Absorptionsstrukturen selbst bei einer Ethankonzentration von nur wenigen ppb deutlich verifiziert werden.

Weitere Experimente wurden an kalten Molekülonen in Kollaboration mit der Arbeitsgruppe von Prof. Schlemmer (Universität Köln, Sternwarte Leiden) durchgeführt. Dabei werden mit Hilfe des OPOs chemische Reaktionen induziert. Die hier untersuchte Reaktion $\text{H}_2\text{D}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{HD}$ spielt eine wichtige Rolle bei Deuterisierungsprozessen in interstellaren Wolken. Die Ergebnisse stützen Beobachtungen im Weltraum von scheinbar widersprüchlichen Besetzungsverhältnissen verschiedener Zustände und bestätigen die

These, dass kernspinabhängige Austauschreaktionen eine wichtige Rolle spielen. Selbst schwächste Übergänge des H_2D^+ können aufgrund der hohen Dauerstrichleistung des OPOs im 3 μm Bereich vermessen werden.

Des Weiteren wird eine Methode vorgestellt, den OPO an einen optischen Frequenzkamm zu koppeln (Kollaboration mit der Arbeitsgruppe von Prof. Wicht, Universität Düsseldorf), dessen Emissionsbereich auf 400-1650 nm begrenzt ist. Erste Resultate zeigen, dass diese Methode prinzipiell geeignet sein müsste, um Frequenzen im 3 μm -Bereich mit einer Genauigkeit besser als wenige hundert Hz zu messen. Zudem wird eine Feed-Forward-Stabilisierungsmethode über einen Akusto-Optischen Modulator (AOM) vorgestellt, die keine Phasenstabilisierungsregelkreise benötigt. Eine einfache Vorstabilisierung begrenzt die Frequenzschwankungen der Signalwelle auf maximal 7 MHz in 2 Minuten Messzeit, ein notwendiges Kriterium für die Anwendbarkeit dieser Feed-Forward-Stabilisierung. Diese ersten Ergebnisse zeigen den Weg auf, um OPOs auch zu einer geeigneten Laserquelle für die Spektroskopie an schweren, ultrakalten Molekülen zu machen.

Diese Arbeit knüpft nahtlos an die Dissertation von Alexander Popp vom November 2002 und meine eigene Diplomarbeit vom Mai 2001 an.

A. Einleitung

Der Wellenlängenbereich um 3 μm bezieht sein besonderes Interesse daraus, dass sich in diesem Bereich viele starke Übergänge interessanter Moleküle befinden.

Innerhalb der Lifesciences sind da besonders Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Aldehyde zu nennen. Viele Gasspezies aus diesen Gruppen spielen eine wichtige Rolle in der Atmosphärenchemie, Medizin und Biologie [Neu93, Ske05, Dix03]. Für die Spurengasanalyse wurden daher verschiedenste laserspektroskopische Verfahren entwickelt, die ebenso unterschiedliche Anforderungen an die Laserquelle stellen [Sig94, Tit03]. Kriterien für die Qualitäten dieser Verfahren sind Empfindlichkeit, Selektivität, Zeitauflösung oder Transportierbarkeit.

Ebenso werden für die Spektroskopie an (ultra-) kalten Molekülen im mittleren Infrarot geeignete Laserquellen gebraucht, sei es um chemische Reaktionen bei kalten Temperaturen zu untersuchen oder höchstauflösende Spektroskopie zu betreiben [Ger02a, Sch05a].

Frequenzstabilität (Linienbreite), Abstimmbarkeit, Emissionsbereich, Laserleistung, spektrale Reinheit und Transportierbarkeit sind allgemein die Entscheidungskriterien bei der Wahl des Lasers. Optisch Parametrische Oszillatoren (OPO) sind in der Lage, alle diese Eigenschaften zu erfüllen [Ebr00, Sch05b]. Dies soll im Rahmen dieser Arbeit demonstriert werden, indem der OPO in Kombination mit verschiedenen Spektroskopieverfahren genutzt wird. Demonstrationsexperimente stellen dabei jeweils die Eignung unter Beweis. Dafür wurden diverse Kooperationen mit anderen Arbeitsgruppen eingegangen, die als Experten in den jeweiligen Bereichen gelten.

B. Grundlagen

2. Molekülspektroskopie im mittleren Infrarot

2.1 Spurengasanalyse mit Lasern

2.1.1 Spurengase

Der hochempfindliche, selektive und zeitaufgelöste Online-Nachweis von Spuren flüchtiger organischer Verbindungen spielt in vielen Bereichen eine wichtige Rolle. Genannt seien hier die Überwachung von Verbrennungsprozessen [Fris04], die Reinheitskontrolle bei der Materialherstellung [Raz05, Fris04], die Detektion von Kampfstoffen [Moo04], das Auffinden von Lecks in Öl- und Gasleitungen [Fris04, Kul02], die medizinische Atemgasanalyse [Dis04, Bas03, Ske05], die Atmosphärenchemie [Sha01], die Qualitätskontrolle beim Transport und der Lagerung von Lebensmitteln [Dix03] oder die Erforschung pflanzenphysiologischer Zusammenhänge bzw. Pflanzenkrankheiten [Wol01, Gäb98]. Die nachzuweisenden Konzentrationen einzelner Gase innerhalb von Gasgemischen gehen herunter bis in den sub-ppb- ($\text{ppb}=10^{-9}$) Bereich. Die benötigte Zeitauflösung hängt von der Anwendung ab und liegt z. B. bei atemzugs aufgelösten Messungen bei weniger als 1 s [Bas03]. Des Weiteren ist häufig die Transportierbarkeit des Nachweissystems gefragt.

Im Folgenden seien einige Beispielgase erwähnt, die allesamt charakteristische Absorptionsstrukturen im Wellenlängenbereich von 3,2-3,7 μm aufweisen. **Isopren** reagiert schon kurz nach der Emission und beeinflusst so die Chemie im Nahbereich des Emittenten [Sha04]. **Methan** spielt eine wichtige Rolle beim Treibhauseffekt (Ozonproduktion) [Neu93]. Beide Gase werden in großen Mengen von Pflanzen produziert. Des Weiteren ist der frühzeitige Methannachweis bei Lecks in Gasleitungen eine wichtige Präventivmaßnahme [Fris04, Kul02]. **Ethylen** gilt bei Pflanzen als Stresshormon und ermöglicht so z. B. eine Optimierung der Haltungsbedingungen. Des Weiteren fördert Ethylen den Reifeprozess bei der Obstlagerung [Dix03]. **Aceton** in der Atemluft von

Menschen wird bei Stoffwechselprozessen gebildet und gilt u. a. als Indikator für Diabetes [Wal04]. **Ethan** entsteht bei der Lipidperoxidation von Zellmembranen und ist ein Indikator für Zellschädigungen bei Menschen oder Pflanzen und wird mit zahlreichen Erkrankungen in Verbindung gebracht [Els76, Hod99, Par00, Ske05]. Bekannt ist dies unter dem Schlagwort oxidativer Stress [Ker96]. Er entsteht, wenn das Verhältnis zwischen freien Radikalen und dem antioxidativen System von Organismen aus dem Gleichgewicht gerät.

Nachdem die Bedeutung der zu untersuchenden Spurengase an Beispielen dargelegt wurde, werden im Folgenden ausgehend vom Absorptionsgesetz nach Lambert-Beer die Grundlagen der in dieser Arbeit benutzten Nachweisverfahren, die photoakustische und Cavity-Leak-Out-Spektroskopie (PAS und CALOS), dargestellt. Beide Methoden stellen in Verbindung mit den zu untersuchenden Gasen spezielle Anforderungen an die verwendeten Laserquellen.

2.1.2 Absorptionsspektroskopie

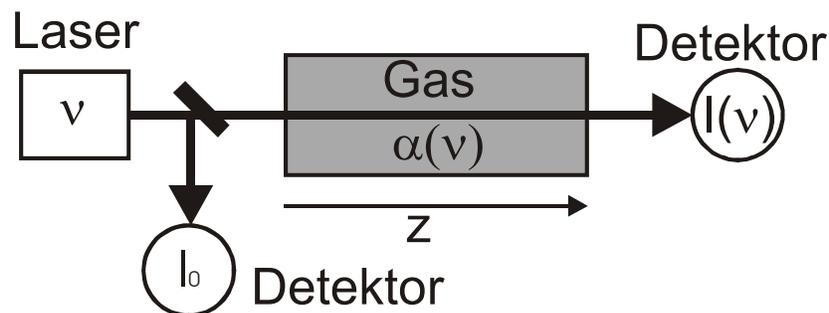


Abbildung 2.1: Prinzip der Absorptionssmessung nach Lambert-Beer

Wird ein Gasvolumen mit absorbierenden Molekülen von Laserlicht durchstrahlt (Abb.2.1), so gilt für die Laserintensität in z-Richtung laut Gesetz von Lambert-Beer [Dem91] :

$$I(\nu) = I_0 e^{-\alpha(\nu)z} \quad (2.1)$$

Der Absorptionskoeffizient α ist beim Spurengasnachweis geringster Konzentrationen sehr klein und beträgt u.U. weniger als 10^{-9} cm^{-1} . Da die zu messende Differenz $I(\nu)-I_0$ dann aufgrund des Rauschens der Detektoren nicht mehr messbar ist, sind empfindlichere Nachweisverfahren erforderlich als das in Abbildung 2.1 dargestellte einfache Prinzip. Die naheliegendste Strategie ist die Verlängerung der Absorptionsstrecke durch die Verwendung sogenannter Multipasszellen [Tit03], wo durch die Verwendung von Spiegeln der Laserstrahl mehrfach das Gasvolumen durchläuft. Weitaus effizienter können bei geeigneter Laserwahl (Leistung, Linienbreite,...) photoakustische und Cavity Leak-Out-Spektroskopie sein. Beide Methoden werden im Folgenden behandelt.

2.1.3 Photoakustische Spektroskopie

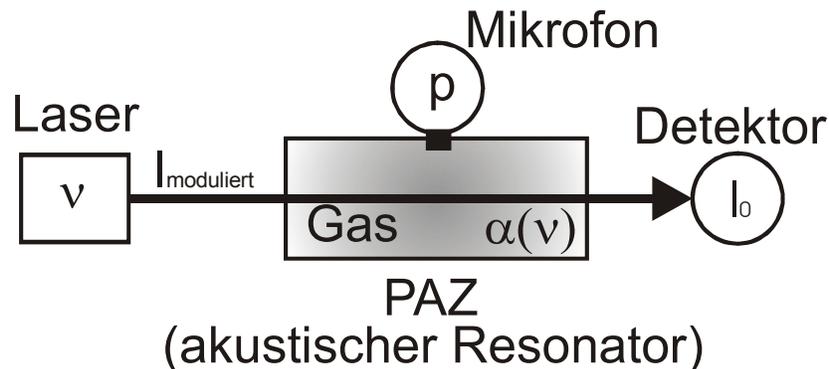


Abbildung 2.2: Prinzip der Photoakustik mit dem entscheidenden Bestandteil der PAZ, dem akustischen Resonator

Seit der Entdeckung des photoakustischen Effekts durch A.G. Bell im Jahr 1880 [Bel81] wurde die photoakustische Spektroskopie zum Nachweis von Spurengasen weiterentwickelt.

In Abbildung 2.2 ist eine Prinzipskizze zu sehen. Das Probegas befindet sich im abgeschlossenen Volumen der photoakustischen Zelle (PAZ) und wird durch die Absorption von Photonen zu Schwingungen angeregt. Kernstück der PAZ ist das offene,

akustische Resonatorrohr, vergleichbar mit einer Orgelpfeife. Als Strahlungsquelle dient ein durchstimmbarer Infrarotlaser. Ein angeregtes Molekül kann über Vibrations-Translations-Transfer (VT-Relaxation), Vibrations-Vibrations-Transfer (VV-Relaxation), Strahlung oder induzierte chemische Reaktionen die Energie wieder abgeben. Für die Zeitkonstanten für den Übergang in den Grundzustand gilt dabei :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{VT}} + \frac{1}{\tau_{VV}} + \frac{1}{\tau_{Strahl}} + \frac{1}{\tau_{chem}} + \dots \quad (2.2)$$

Bei Normaldruck und Anwesenheit von nur wenigen VV-resonanten Stoßpartnern dominiert im Infrarotbereich aufgrund der kleinen Zeitkonstante die VT-Relaxation [Pop02]. Die kinetische Energie der Moleküle erhöht sich. Aufgrund der Erwärmung des Gases kommt es zu einer adiabatischen Druckerhöhung in der PAZ. Durch Amplitudenmodulation des Lasers, z. B. durch einen sogenannten Chopper, kommt es zu Druckschwankungen. Ist dabei die Modulationsfrequenz des Laserlichts gleich der Resonanzfrequenz des Resonatorrohrs, so bildet sich eine überhöhte Stehwelle aus. Mit einem Mikrofon wird die Schallamplitude gemessen. Sie ist proportional zu der Anzahl der absorbierenden Moleküle und zu der Laserintensität, die mit einem Detektor gemessen wird. Schreibt man das Absorptionsgesetz in der Form :

$$\Delta I(\nu) = I_0(\nu) [1 - \exp(-\alpha(\nu)L)] \quad (2.3)$$

so gilt für sehr kleine Absorptionskoeffizienten :

$$\Delta I(\nu) = \alpha(\nu)L I_0 \quad (2.4)$$

und folgender Zusammenhang:

$$p = F \alpha_{Gas} c_{Gas} I_0 \quad (2.5)$$

Dabei ist p die photoakustische Druckamplitude, F die Zellkonstante der PAZ, α_{Gas} der Absorptionskoeffizient des Gases bei der eingestellten Laserfrequenz, c_{Gas} die Konzentration des Gases, L die Absorptionsstrecke, ΔI die absorbierte Laserleistung und I_0 die Laserintensität. Mikrofon- und Lasersignale werden phasenempfindlich über Lock-In-Verstärker ausgewertet. Gemessen wird der Quotient aus Mikrofon- und Lasersignal, das sogenannte normierte photoakustische Signal (NPAS). F ist ein Maß für die Eigenschaften der PAZ und hängt mit der Güte wie folgt zusammen [Fin94]:

$$Q = \frac{\nu_r}{\Delta\nu} \propto \frac{d}{\sqrt{L}} \quad (2.6)$$

$$F = \frac{4 \cdot (\chi - 1) \cdot Q}{\omega \cdot \pi \cdot d^2} \propto \frac{\sqrt{L}}{d} \quad (2.7)$$

Dabei ist $\Delta\nu$ die Frequenzbreite beim $1/\sqrt{2}$ -Wert des Maximums der Resonanzkurve, d der Resonatordurchmesser, L die Resonatorlänge, $\chi = c_p/c_v$ der Quotient aus den Wärmekapazitäten des Gases bei konstantem Druck bzw. Volumen, $\omega = 2 \cdot \pi \cdot \nu_r$ die Kreisfrequenz. Die Güte ist ein Maß für die akustische Verstärkung des Resonators. Zu große Werte von Q sind aber nicht erwünscht, da das Signal dann zu sehr von der Frequenz abhängt.

2.1.4 Cavity-Leak-Out-Spektroskopie

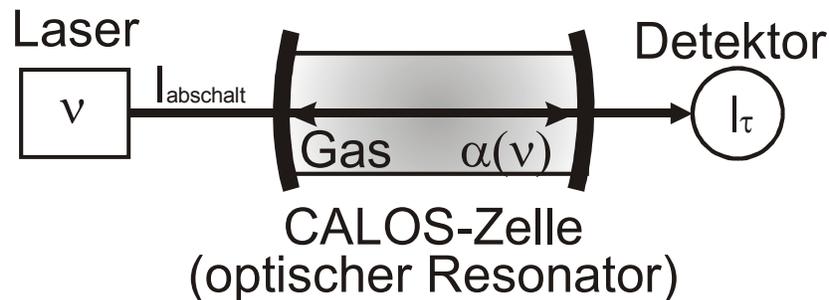


Abbildung 2.3: Prinzip der Cavity Leak-Out Spektroskopie

Im Jahr 1988 präsentierten A. O'Keefe und D.A.G. Deacon [O'Ke88] die Cavity-Ring-Down-Spektroskopie (CRDS), bei der gepulstes Laserlicht verwendet wird. 1997 benutzte D. Romanini erstmals einen Dauerstrich-Laser als Lichtquelle für CRDS (cw-CRDS). In der Arbeitsgruppe des Privatdozenten Dr. Manfred Mürtz vom Institut für Lasermedizin in Düsseldorf wird ein Dauerstrich-CO-Oberton-Gaslaser als Lichtquelle im 3 μm -Wellenlängenbereich für CRDS genutzt. In dieser Arbeitsgruppe wurde dafür der Name Cavity-Leak-Out-Spektroskopie (CALOS) geprägt [Bas04b]. Abbildung 2.3 zeigt eine

Prinzipische Skizze für CALOS. Das Laserlicht wird in einen optischen Resonator hoher Finesse so eingekoppelt, dass außer der TEM₀₀-Mode des Resonators möglichst keine höheren Moden angeregt werden. Im Resonator wird ein Stehwellenfeld erzeugt. Mit dem Detektor wird das aus dem Resonator heraustretende Lichtsignal gemessen. Nach Abschalten des Lasers fällt das Detektorsignal exponentiell ab. Verlustkanäle sind dabei die Spiegel und eventuelle Absorptionen durch Gase innerhalb des Resonators. Vorteile des cw-Betriebs gegenüber gepulsten Systemen sind die im Allgemeinen geringere Linienbreite der Laser. Dadurch kann die TEM₀₀-Mode im Stehwellenfeld effektiv angeregt werden, und die Transmissionsleistung ist höher. Das Gesetz von Lambert-Beer lautet hier für sehr hohe Spiegelreflektivitäten :

$$I = I_0 e^{-(\alpha(\nu)ct + (1-R)/L)ct} = I_0 e^{-t/\tau} \quad (2.8)$$

Dabei ist c die Lichtgeschwindigkeit, R die Spiegelreflektivität, L die Resonatorlänge und τ die Abklingzeit. $2(1-R)/L$ entspricht der Abklingzeit τ_0 ohne absorbierendem Gas. Eine ausführlichere Herleitung findet sich in [Bas04b]. Für den Absorptionskoeffizienten findet man so :

$$\alpha(\nu) = \frac{1}{c} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (2.9)$$

Gemessen wird also die Abklingzeit nach Abschalten des Lasers, einmal mit, einmal ohne absorbierendem Gas zwischen den Spiegeln. Zur Verbesserung der Selektivität wird bei CALOS meist bei Unterdruck gemessen. Dadurch werden die einzelnen Absorptionsstrukturen schmaler und somit besser unterscheidbar.

2.1.5 Verwendete 3 μm -Laser

Sowohl PAS als auch CALOS stellen besondere Anforderungen an die Laserquelle. Da mit beiden Verfahren hauptsächlich Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Aldehyde gemessen werden sollen, reicht ein Gesamtdurchstimmbereich von etwa 3,2-3,7 μm aus. Für beide Verfahren sollte die Strahlrichtung nicht schwanken. Speziell CALOS ist diesbezüglich

sehr empfindlich und verlangt möglichst TEM₀₀-Emission, da die verschiedenen Moden auch unterschiedliche Abklingzeiten besitzen. Bei der Photoakustik kann die Sensitivität des Nachweises nach Gleichung 2.5 mit höherer Laserleistung (> 10 mW erwünscht) deutlich verbessert werden. Da PAS im Allgemeinen bei Normaldruck durchgeführt wird, sind die einzelnen Linien stark druckverbreitert [Dem91, Tit03], und es reicht eine Frequenzstabilität von etwa 50 MHz in 10 s (Mittelungszeit) aus. Eine Schrittweite von einigen 100 MHz reicht, um ausreichend genau Absorptionsstrukturen zu vermessen. Bei CALOS spielt die Laserleistung bzgl. der Empfindlichkeit eine untergeordnete Rolle. Wichtiger ist die Kurzzeitstabilität (möglichst < 1 MHz in 10 ms). Zum Einen, weil bei Unterdruck der Anteil der Druckverbreiterung an der Linienbreite im Vergleich zur Dopplerverbreiterung (>MHz) verringert wird und somit die Absorptionsstrukturen schmaler werden [Dem91, Tit03]. Zum anderen wird die Leak-Out-Zelle (LOC) auf den Laser (oder umgekehrt) stabilisiert. Die Scanschrittweite sollte wegen des Unterdrucks nicht mehr als einige 10 MHz betragen. Eine geringe Linienbreite verbessert die Stärke der Anregung der Resonatormode. Bei CALOS liegen die Resonatorlinienbreiten im Bereich von etwa 20 kHz bei Abklingzeiten von etwa 10 μ s. Vergleichbare Linienbreiten wären somit auch für die Laserquelle für eine effektive Resonatoranregung wünschenswert. Um auch dauerhaft diese effektive Anregung zu gewährleisten, müsste man auch auf längeren Zeitskalen diese Stabilität von 20 kHz erreichen. Eine größere Linienbreite kann dabei durch deutlich höhere Leistung des Lasers kompensiert werden. Im Folgenden werden gängige 3 μ m Laserquellen bzgl. ihrer Eignung für PAS und CALOS kurz diskutiert.

Etabliert und in Langzeitmessungen bewährt hat sich der **CO-Oberton-Gaslaser** [Mar98]. Bei sehr geringer Linienbreite wird eine Intra-Cavity-Leistung von einigen Watt erreicht. Nachteilig wirkt sich neben der Versorgung mit den Lasergasen vor allem die Größe (etwa 2 m lang) und die Kühlung durch flüssigen Stickstoff aus. Bei Gaslasern ist die Wellenlängendurchstimmung auf die Emissionslinien beschränkt. Dadurch ist es zumeist nicht möglich, bei Wellenlängen maximaler Gasabsorption zu messen. Abbildung 2.4 zeigt beispielsweise die schlechten Koinzidenzen zwischen der Ethanabsorption und den Positionen der Laserlinien.

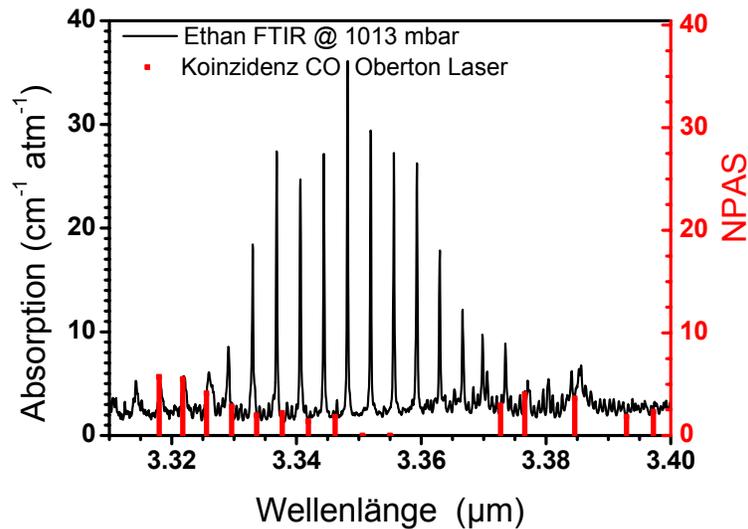


Abbildung 2.4: Koinzidenzen zwischen den CO-Oberton-Laserlinien und der Ethanabsorption (Vergl. [Mül01])

Auch **Bleisalzdiodenlaser** benötigen eine Kühlung mit flüssigem Stickstoff. Die Herstellung von **Quantenkaskadenlasern** für den 3 µm-Bereich wurde erst kürzlich realisiert [Yan04]. Der vergleichsweise schmale Emissionsbereich beschränkt die Anwendung auf eine begrenzte Zahl von Gasen.

Die Entwicklung nichtlinearer Medien ermöglicht seit einiger Zeit die Entwicklung von transportablen Laserlichtquellen mit kompletter spektraler Abdeckung des gewünschten 3 µm-Bereichs. Speziell periodisch gepoltes LiNbO₃ hat sich hier bewährt [Mye96]. Für die **Differenzfrequenzgenerierung (DFG)** werden dabei zwei Laser benötigt, mindestens einer davon ist wellenlängenabstimmbar. Im nichtlinearen Kristall wird über den Dreiwellenmischprozess unter Einhaltung von Energie- und Impulserhaltung die Differenzfrequenz beider Laser erzeugt. Aufgrund der vergleichsweise geringen Ausgangsleistung hat sich dieses Verfahren bisher zwar für CALOS bewährt [Str02], für PAS jedoch bevorzugt man deutlich mehr Leistung. Dies bietet der **optisch parametrische Oszillator (OPO)**. Bezüglich Frequenzabstimmbarkeit steht er der DFG kaum noch nach, jedoch läuft der Dreiwellenmischprozess deutlich effektiver ab, was sich in einer

vergleichsweise hohen Ausgangsleistung äußert. Des Weiteren genügt ein einziger Festfrequenzpump laser. Jedoch muss dieser eine Mindestausgangsleistung liefern können, da OPOs ein Schwellverhalten zeigen. Genauer wird der OPO in Kapitel 3 behandelt. Eine Übersicht über die verschiedenen Spektroskopieverfahren und die benutzten Laserquellen findet man in [Tit03, Sig02].

2.2 Spektroskopie an (ultra-)kalten Molekülonen

2.2.1 Spektroskopie an kalten Molekülonen

Im Folgenden wird kurz ein Experiment beschrieben, bei dem man mit Hilfe eines Laserstrahls chemische Reaktionen mit kalten Molekülonen induzieren und analysieren kann (LIR=Laser Induced Reaction). Diese Experimente wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Stephan Schlemmer von der Universität Köln durchgeführt. Die von ihnen genutzte Apparatur und die Bedeutung der spektroskopierten Spezies seien kurz skizziert (Abb. 2.5) [Ger92a, Pau95].

In einer Ionenquelle werden neutrale Moleküle durch Elektronenbeschuss ionisiert. Diese Molekülonen können gespeichert werden, weiter reagieren und die Quelle kontrolliert, gepulst verlassen. In einem Quadrupol-Massenfilter werden die Ionen selektiert, um unerwünschte Spezies zu entfernen. In einer linearen 22-poligen rf-Falle können die Ionen auf bis zu 10 K (durch einen ~ 10 ms kurzen He-Gaspuls) heruntergekühlt werden, was die Reaktivität gering hält. Aufgrund der großen Zahl der Pole ist die Falle in weiten Bereichen quasi feldfrei. Schaltbare, statische Ringelectroden an beiden Enden der Falle ermöglichen ein kontrolliertes Speichern von typischerweise etwa 1000 Ionen über Sekunden hinweg. Bei Laserbestrahlung geeigneter Frequenz werden die Molekülonen angeregt, und es können in Gegenwart von neutralen Molekülen chemische Reaktionen induziert werden. Nach Verlassen der rf-Falle werden die Molekülonen erneut in einem Quadrupolfilter massenselektiert und schließlich einzeln mit einem Ionenzähler detektiert. Er besteht aus

einer Kathode, aus der die Ionen Elektronen herausschlagen, die zu einem gegenüberliegenden Szintillator-Photomultiplier-System beschleunigt werden. Damit können selektiv die ionisierten Endprodukte der chemischen Reaktionen unter Veränderung der Rahmenbedingungen (Temperatur, Speicherzeit, Laserfrequenz usw.) nachgewiesen werden. Die gemessenen Linienbreiten für die Übergänge sind dopplerbegrenzt. Im Folgenden wird die Apparatur kurz LIRTRAP genannt.

Im Fokus dieser Arbeit steht die Spektroskopie von H_2D^+ . Erstes Ziel ist dabei die experimentelle Bestimmung theoretisch vorhergesagter Übergangsfrequenzen [Ram02]. Zum Zweiten sollen Populationen von Zuständen nach chemischen Reaktionen verglichen und analysiert werden. Das H_2D^+ wird mit Laserlicht bei etwa $3\ \mu\text{m}$ Wellenlänge angeregt (ν_1 -Bande) und reagiert dann mit H_2 zu H_3^+ . Das H_3^+ wird dabei mit dem Ionendetektor nachgewiesen. Der in Vorwärtsrichtung mit etwa 232 K exotherme Reaktionsprozess $\text{H}_3^+ + \text{HD} \leftrightarrow \text{H}_2\text{D}^+ + \text{H}_2$ spielt in der interstellaren Astrochemie eine wichtige Rolle, wo es bei niedrigen Temperaturen zu einer signifikanten Erhöhung der Zahl deuterierter Moleküle kommt, zumal infolge dieses Prozesses weitere Deuterium-Transferreaktionen mit anderen Molekülen (z. B. CO, N_2 , ...) stattfinden. Zudem besitzt H_2D^+ ein starkes permanentes Dipolmoment weshalb es über seine Mikrowellenübergänge im interstellaren Medium detektiert werden kann [Sta99]. Weite Teile der fundamentalen ν_1 -Bande von H_2D^+ konnten bereits mit Hilfe eines DFG-Lasersystems im $3\ \mu\text{m}$ -Wellenlängenbereich gemessen werden [Ama85]. Für die Vermessung der schwächsten Übergänge benötigt man jedoch höhere Laserleistungen ($> 1\ \text{mW}$).

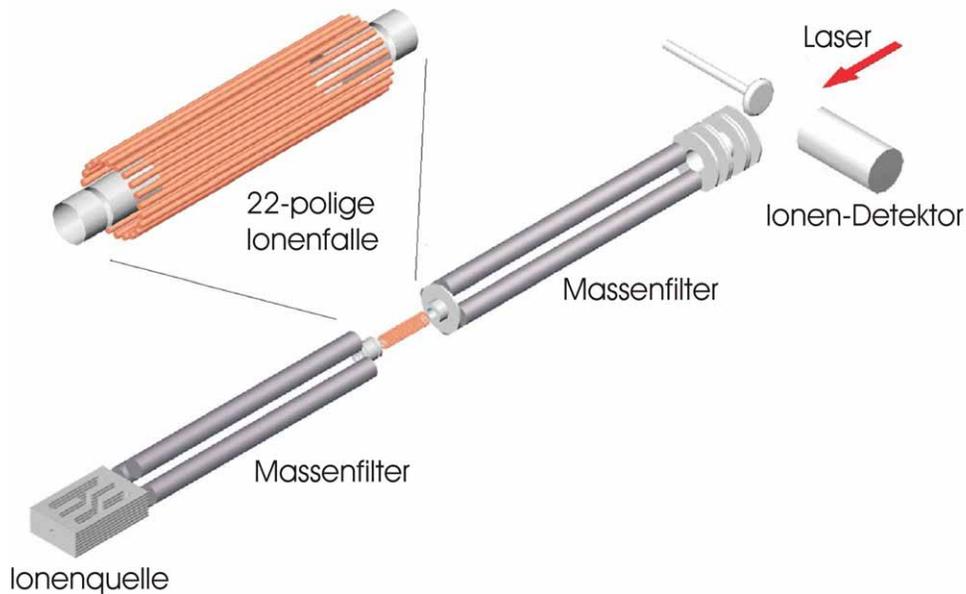


Abbildung 2.5: Skizze des verwendeten Aufbaus zur Spektroskopie an kalten Molekülionen (von O. Asvany)

2.2.2 Spektroskopie an ultrakalten Molekülen

Besondere Anforderungen an die spektralen Eigenschaften von Lasern wird bei der Spektroskopie an ultra-kalten Molekülen gestellt. Es gibt keine Druckverbreiterung, und die Übergangslinienbreiten $\Delta\nu$ können limitiert sein durch die Lebenszeit τ_L , und es gilt $\Delta\nu = 1/(2\pi \tau_L)$. Damit ergeben sich Linienbreite herunter bis sub-kHz oder gar sub-Hz. Dies erfordert eine aktive Stabilisierung der verwendeten Laserquellen, will man die Übergänge präzise vermessen. Am Institut für Experimentalphysik in Düsseldorf werden im Speziellen Experimente mit ultrakaltem HD^+ durchgeführt. Abbildung 2.6 zeigt eine Prinzipskizze des verwendeten Aufbaus. Für das „Fangen“ ionisierter Moleküle wird eine lineare Paulfalle benutzt, bestehend aus vier zylindrischen Elektroden. Jede von ihnen ist wiederum in drei Teile geteilt. Die acht Endkappen produzieren ein elektrostatisches Feld, das wie eine steile Schwelle auf die ionisierten Moleküle wirkt. Die RF-Spannung an den Mittelteilen generiert ein Quadrupolfeld, das die Moleküle um die Zentrallinie der Falle oszillieren

lässt. Dieses Design erlaubt im Vergleich zu hyperbolischen Paulfallen das Fangen von mehr Ionen mit geringerer mittlerer kinetischer Energie.

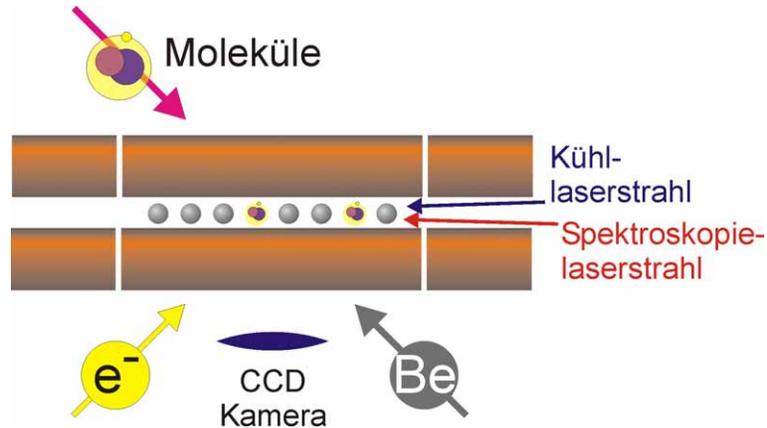


Abbildung 2.6: Prinzipskizze zum sympathetischen Kühlen und zur Spektroskopie ultrakalter Moleküle
(Institut für Experimentalphysik, Düsseldorf)

Das sympathetische Kühlen der HD⁺-Moleküle geschieht über die gegenseitige Coulombwechselwirkung mit lasergekühltem Be⁺. Dazu wird die Falle mit HD und Be geladen. Die Ionisierung geschieht mit Hilfe eines Elektronenstrahls im Inneren der Falle. Für die Laserkühlung ($^2S_{1/2}(F=2) \rightarrow ^2P_{3/2}$) des Be⁺ wird Jod-stabilisiertes (Hyperfeinübergang) Laserlicht bei 313 nm benutzt, das mit Hilfe von doppeltresonanter Summenfrequenzerzeugung aus 760 nm und 532 nm generiert wird. Die Fluoreszenz wird mit Hilfe einer CCD-Kamera aufgenommen [Rot05]. Abbildung 2.7 zeigt das Beispiel eines der generierten Coulombkristalle und zum Vergleich eine Simulation.

HD⁺ ist spektroskopisch interessant, da es aus unterschiedlichen Isotopen besteht und daher ein elektrisches Dipolmoment besitzt und (im Gegensatz zu H₂⁺) ein infrarotes Rotations-/Vibrationsspektrum erlaubt. Hochpräzise Experimente ermöglichen eine entsprechend präzise Bestimmung physikalischer Konstanten, wie z. B. das Verhältnis von Elektron- zu Protonmasse (m_e/m_p). Ein Test ihrer Zeitabhängigkeit bedeutet zugleich ein Test der allgemeinen Relativitätstheorie [Sch05a]. Eine weitere Anwendung ist die Schaffung eines

Frequenzstandards. Des weiteren spielt HD^+ als Bestandteil interstellarer Wolken in der Astrophysik eine wichtige Rolle (Vergl. 2.2.1).

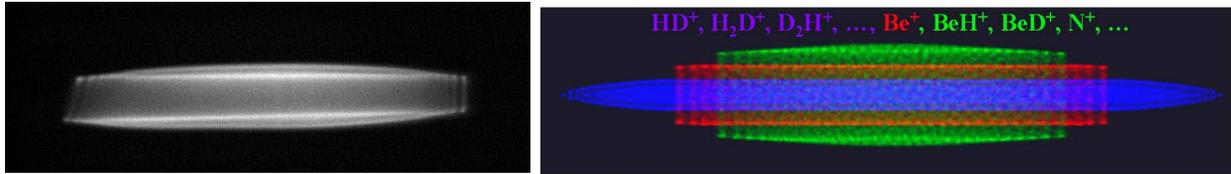


Abbildung 2.7: CCD-Kameraaufnahme eines Multispezies-Colombkristalls (links, Institut für Experimentalphysik der Universität Düsseldorf) und eine Simulation (rechts, durch H. Wenz vom Institut für Experimentalphysik der Universität Düsseldorf). In blau sind HD^+ , H_2D^+ , D_2H^+ , ... dargestellt.

Spektroskopisch interessant wäre die Nutzung einer schmalbandigen, abstimmbaren Laserquelle im $3\ \mu\text{m}$ -Bereich für verschiedene Übergänge des HD^+ sowohl für Ein-, als auch Zwei-Photonen-Spektroskopie. Bei Letzterer ist die Photonenenergie halb so groß wie die Energiedifferenz zwischen angeregtem und Grundzustand. Bei der Anregung durch zwei entgegengerichtete Laserstrahlen gleicher Frequenz kann somit der Dopplereffekt in erster Ordnung unterdrückt werden.

Zum Beispiel wäre es mit einem Laser bei $2853\ \text{nm}$ möglich, vom Grundzustand ($v=0, J=4$) in den angeregten Zustand bei ($v=4, J=4$) zu pumpen. Aufgrund der Lebensdauer von $18\ \text{ms}$ beträgt die Linienbreite $2\pi \cdot 56\text{Hz} = 352\ \text{Hz}$. Über selektive Photodissoziation mit $266\ \text{nm}$ Laserlicht könnte der angeregte Zustand mit einem Elektronmultiplier über die Flugzeit massenselektiv nachgewiesen werden. Eine genaue Beschreibung der Spektroskopie an HD^+ findet sich in der Dissertation von Harald Schnitzler [Sch01].

Um m_e/m_p aus den HD^+ -Messungen möglichst genau bestimmen zu können, ist es nötig die absolute Frequenz des Spektroskopielasers möglichst genau zu bestimmen bzw. möglichst gut zu stabilisieren. Ein Frequenzkamm könnte benutzt werden, wenn es gelänge, dessen Genauigkeit in den $3\ \mu\text{m}$ -Bereich zu transferieren.

Eine weitere Anwendung für einen $3\ \mu\text{m}$ -Spektroskopielaser wäre das Rotationskühlen mit Hilfe der Ein-Photonen-Spektroskopie. Abbildung 2.8 zeigt das Schema. Durch die Anwendung eines Lasers bei $2713\ \text{nm}$ ist es z. B. möglich, vom Grundzustand ($v=0, J=1$) in

den angeregten Zustand bei ($v=2, J=0$) zu Pumpen. Die Auswahlkriterien ($\Delta v=-1, \Delta J=\pm 1$) und die Lebensdauern sorgen dann für eine Anreicherung des ($v=0, J=0$) -Zustandes. Verstärkt würde dieser Prozess, wenn man zudem mit Hilfe von 2748 nm Strahlung vom ($v=0, J=2$)- in den ($v=2, J=1$) -Zustand pumpt.

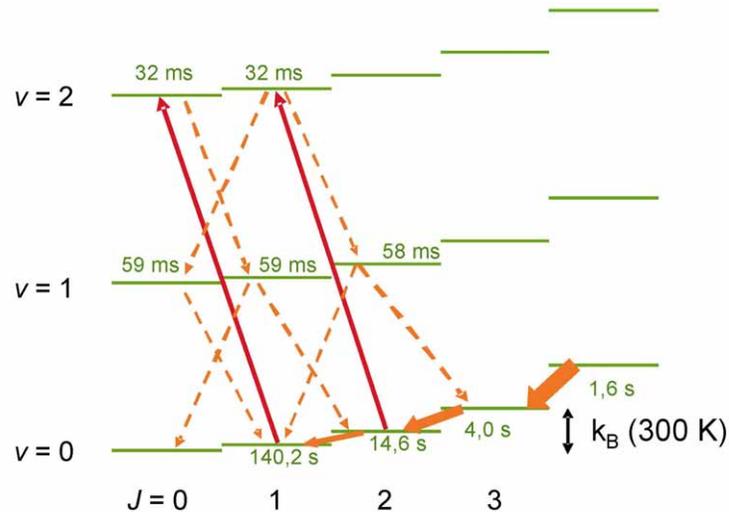


Abbildung 2.8: Prinzipskizze des Rotationskühlens mit Angabe der Lebensdauern der relevanten Niveaus

Die roten Pfeile zeigen Übergänge durch Pumpen mit Lasern. Die orangenen Pfeile verdeutlichen die Auswahlkriterien für Übergänge in den jeweils tieferen v -Zustand (S. Schiller).

An den Spektroskopielaser werden also hier neben ausreichender Leistung insbesondere starke Ansprüche bzgl. der Kenntnis der genauen Emissionswellenlänge und der Linienbreite gestellt. Cw-OPOs haben auch hier das Potential, diese Kriterien zu erfüllen. Jedoch ist hier eine absolute und sehr akkurate Referenz (z. B. ein Frequenzkamm) von Nöten.

3. Dauerstrich-Optisch-Parametrische Oszillatoren (cw-OPOs)

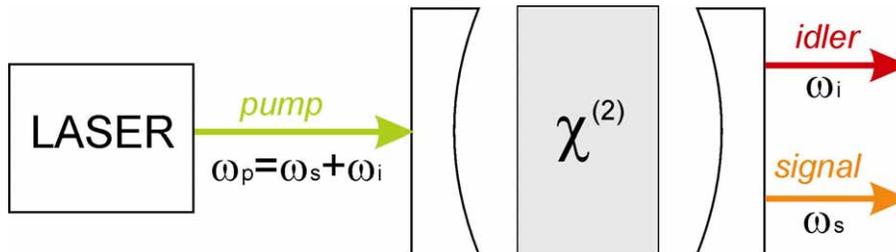


Abbildung 3.1: Prinzipische Skizze eines OPOs. ω_p , ω_s , ω_i sind die Frequenzen von Pump-, Signal- und Idlerstrahlung.

OPOs bestehen (wie auch Laser) aus einem verstärkenden Medium innerhalb eines optischen Resonators. Basis für die optisch-parametrische Oszillation ist spontane parametrische Fluoreszenz. Pumpphotonen der Frequenz ω_p werden dabei im nichtlinearen Medium spontan in Photonen niedrigerer Frequenzen ω_s und ω_i umgewandelt (Abb. 3.1). Es gilt dabei laut Energieerhaltung:

$$\omega_p = \omega_s + \omega_i \quad (3.1)$$

Ebenso ist dabei natürlich auch die Impulserhaltung näherungsweise zu erfüllen:

$$\Delta \vec{k} = \vec{k}_p - \vec{k}_s - \vec{k}_i = 0 \quad (3.2)$$

Der nichtlineare Kristall fluoresziert also in zwei Frequenzbändern, deren Breite durch die Toleranz der Phasenanpassung bestimmt ist. Photonen, die dabei zufällig in eine Resonatormode emittiert werden, werden in das Medium zurückgekoppelt. Ihre Zahl wächst exponentiell mit der Zahl der Umläufe, bis sich schmalbandige, stationäre elektromagnetische Wellen aufgebaut haben. OPOs besitzen eine Schwelle für die Leistung der Pumpstrahlung, bei der Verluste genau durch die Verstärkung kompensiert werden. Bei Pumpleistungen oberhalb der Schwelle tritt Modenkonkurrenz auf, und quasi nur die Mode mit der größten Verstärkung oszilliert. Die Leistungen anderer Moden und spontaner

Fluoreszenzfrequenzen sind im Vergleich vernachlässigbar. Abbildung 3.2 verdeutlicht anschaulich den Weg von parametrischer Fluoreszenz über Resonanz bis zur parametrischen Oszillation für die generierte Signal- bzw. Idlerstrahlung. Im Folgenden wird näher auf die nichtlineare Wechselwirkung, Phasenanpassung und verschiedene OPO-Varianten eingegangen.

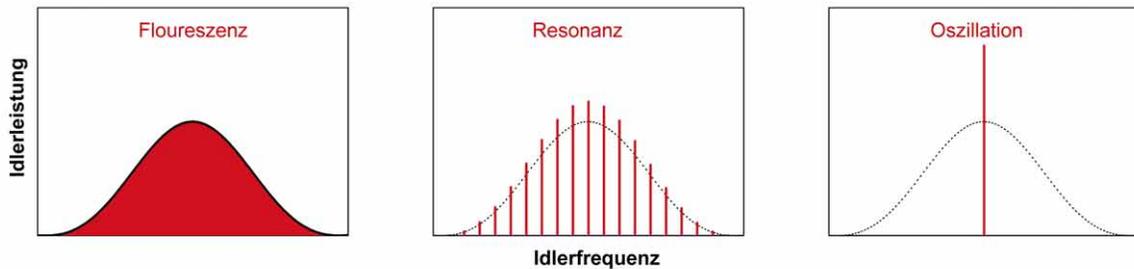


Abbildung 3.2: Schema der Idlerleistung (rot) im Frequenzband (schwarz)

3.1 Nichtlineare-optische Wechselwirkung

Das nichtlineare Medium ist nicht in der Lage, Energie zu speichern. Es fungiert vielmehr als Mittler für den instantanen Transfer von Energie zwischen den drei beteiligten Wellen. Darin unterscheiden sich OPOs von Lasern. Entscheidend ist die Nichtlinearität des Mediums. Die im Medium vom Pumplicht induzierte Polarisierung P hat demnach also nicht nur lineare Anteile, sondern besitzt auch Terme höherer Ordnung:

$$P = \epsilon_0 [\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots] \quad (3.3)$$

$\chi^{(k)}$ ist der Suszeptibilitätstensor k-ter Ordnung zum E-Feld E . Der hier interessante $k=2$ -Term ist nur in Medien ohne Inversionssymmetrie vorhanden, z. B. Lithiumniobat. Setzt man in diesen Term ein E-Feld ein, das aus zwei Frequenzen besteht und in z -Richtung propagiert

$$E = E_1 \cos(\omega_1 t - k_1 z) + E_2 \cos(\omega_2 t - k_2 z) \quad (3.4)$$

so findet man für die Polarisierung P AC-Terme der Frequenzen $2\omega_1$, $2\omega_2$, $\omega_1 + \omega_2$ und $\omega_1 - \omega_2$.

Beim OPO wird der letzte Term genutzt :

$$\omega_1 - \omega_2 = \omega_3 \quad (3.5)$$

Aufgrund der Maxwellgleichungen wirkt die Polarisierung auf das E-Feld zurück. Die parametrische Frequenzkonversion ist dabei natürlich nur dann über die gesamte Kristalllänge effizient, wenn die Phasengeschwindigkeiten der beteiligten Wellen identisch sind. Aufgrund der Kristalldispersion des Brechungsindex $n(\omega)$ ist wegen $k = n\omega / c$ dies im Allgemeinen nicht der Fall, und es kommt zu destruktiven Interferenzen der E-Felder über die Kristalllänge (Abb. 3.3). Nach jeweils einer Kohärenzlänge ($L_c = 1, 2, 3, \dots$) ist dies der Fall. Es gilt:

$$L_c = \pi / \Delta k \quad (3.6)$$

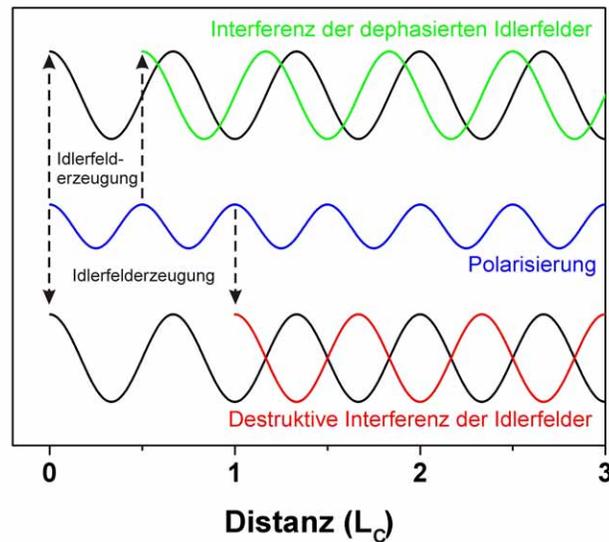


Abbildung 3.3: Interferenz der dephasierten Idlerfelder aufgrund der Kristalldispersion

Im Folgenden werden kurz die beiden gängigen Methoden zur Phasen Anpassung, die Anpassung durch Doppelbrechung und die Quasiphasenanpassung, skizziert.

3.2 Phasenanpassung

3.2.1 Phasenanpassung durch Doppelbrechung

Ohne Phasenanpassung oszilliert die Leistung zwischen den beteiligten Wellen hin und her, und die effektive Verstärkung für Signal- und Idlerleistung ist gering. Da jedoch der Brechungsindex doppelbrechender Kristalle von der Polarisationsrichtung abhängt, kann bei unterschiedlicher Polarisation der Wellen Phasenanpassung ($\Delta k = 0$) erreicht werden (Abb. 3.4). Dazu muss die optische Achse des Kristalls so gedreht werden, dass Idlerfeld und Polarisierung gleiche Phasengeschwindigkeiten besitzen (Anwendung: Anhang A1). Der Nachteil dieser Methode ist dabei jedoch, dass nicht die größte (polarisierungsrichtungsabhängige) Nichtlinearität des Mediums genutzt werden kann. Des Weiteren führt das Drehen des Kristalls zu einem Strahlversatz im optischen Resonator und begrenzt somit den Arbeitsbereich der Methode. Kompensation durch einen zweiten, gegenläufig gedrehten Kristall ist aufwändig. Zudem erhöhen die zusätzlichen Oberflächen die Verluste.

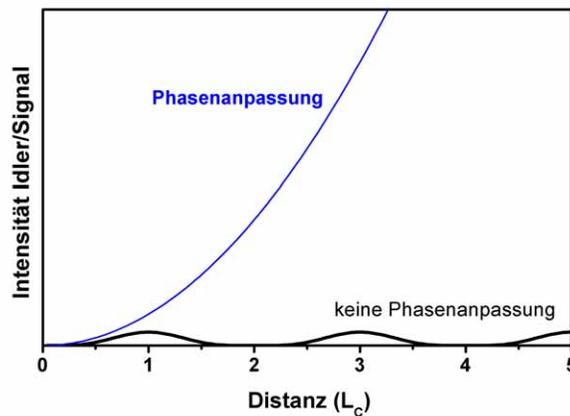


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Idler-/Signalintensität als Funktion der Kristalllänge mit und ohne Phasenanpassung

3.2.2 Quasiphasenanpassung

Eine weitere Möglichkeit, die Phasenfehlanpassung auszugleichen, bietet die Quasiphasenanpassung. Dabei wird ein Phasensprung von π der Polarisierung induziert, und zwar immer genau nach einer Kohärenzlänge L_c . Dies wird durch jeweiliges Umkehren der optischen Achse erreicht (Abb. 3.5) [Arm62]. Für die Periode dieser Kristallrichtungsmodulation gilt dabei:

$$\Lambda = 2 L_c \quad (3.7)$$

Für Quasiphasenanpassung lautet nun also der Impulserhaltungssatz:

$$\frac{2\pi}{\Lambda} = \frac{1}{c} (n_p \omega_p - n_s \omega_s - n_i \omega_i) \quad (3.8)$$

Man vermeidet durch diese Methode einen Strahlversatz im Resonator. Des weiteren ist es für Lithiumniobat möglich, die stärkste Komponente der Nichtlinearität zu nutzen, da alle beteiligten Wellen die gleiche Polarisationsrichtung besitzen. Das periodische Umkehren der optischen Achse wird hier durch ferroelektrisches Polen des Kristalls unter Hochspannung erreicht [Mey97]. Die Periodenlänge wird aus den Sellmeiergleichungen ermittelt, die die Wellenlängen- und Temperaturabhängigkeit des Brechungsindexes beinhalten [Jun97].

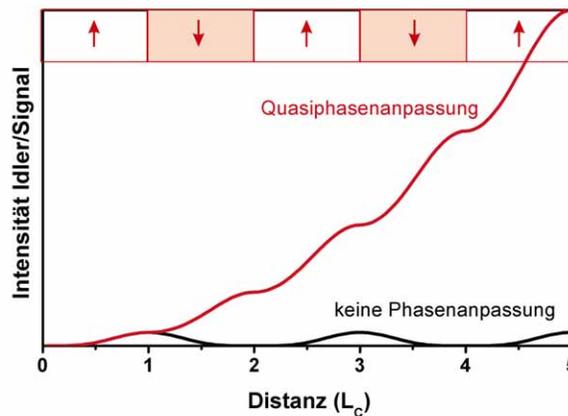


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Quasiphasenanpassung durch Umkehren der optischen Achse

3.3 Verschiedene OPO-Varianten

OPOs unterscheiden sich wesentlich dadurch, welche der beteiligten Wellen resonant sind (Abb. 3.6). Zudem werden sowohl lineare als auch Ringresonatoren verwendet. Die genaue Funktionsweise bzw. Wellenlängendurchstimmung wird im folgenden Kapitel erörtert. Vorab wird eine Kurzübersicht gegeben.

SRO:

Die einfachste Variante ist der einfachresonante OPO (singly-resonant OPO, SRO) [Mye96, Hec03, Her04], bei dem lediglich die Signal- oder Idlerwelle in Resonanz sind. Hauptvorteil ist die einfache Justage des Resonators und der Regelung der Emissionswellenlänge. Von Nachteil ist die hohe externe Pumpschwelle von einigen Watt, die die Verwendung eines entsprechend stärkeren Pumplasers erfordert.

PR-SRO:

Durch zusätzliche Überhöhung der Pumpwelle wird der SRO zum pumpresonanten SRO (PR-SRO) mit verringerter externer Pumpschwelle (typisch einige 100 mW) [Sch97, Tur00, Kov01a, Kov01b]. Dies ermöglicht den Einsatz von Pumplasern geringerer Leistung. Die Justage und Regelung ist im Vergleich zum SRO erschwert.

DRO:

Eine weitere Möglichkeit zur Reduzierung der externen Pumpschwelle (auf einige 1-10 mW) bildet der doppeltresonante OPO (DRO), bei dem Signal- und Idlerwelle resonant sind [ALT98, Hen95]. Dadurch wird der Einsatz von Laserdioden als Pumpquelle möglich. Nachteil ist aufgrund der direkten Abhängigkeiten von Signal- und Idlerwellenlänge die Justage und Wellenlängenabstimmung.

TRO:

Ein TRO (triply-resonant OPO) ist nichts anderes als ein PR-DRO. Die externe Pumpschwelle ist noch niedriger (<1 mW) als beim DRO, jedoch ist die Justage und Regelung aufgrund der simultanen Resonanz von 3 Wellen sehr schwierig [Mar01].

(Übersichtsartikel über cw-OPOs: [Ebr00, Sch05b])

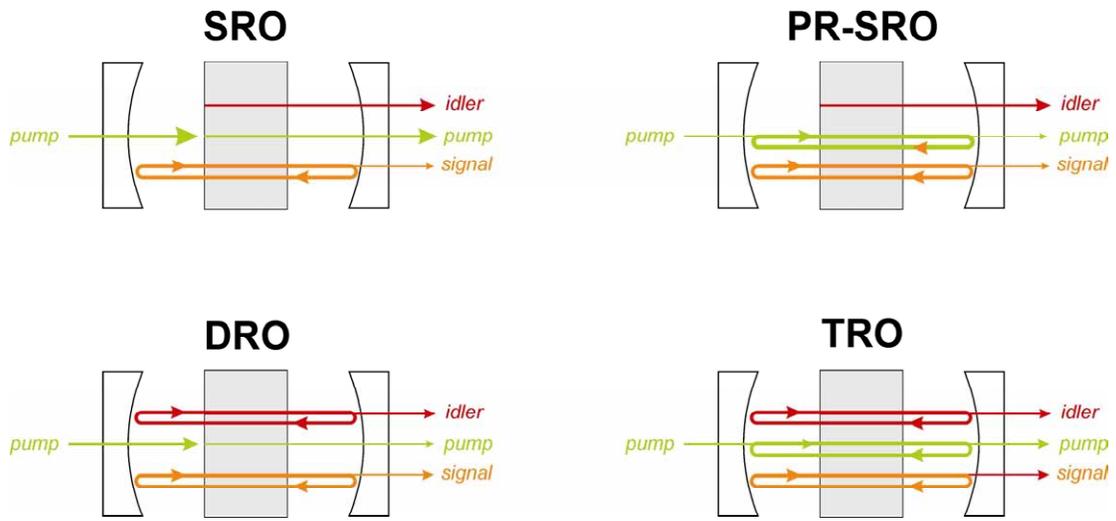


Abbildung 3.6: Übersicht über die verschiedenen OPO-Varianten

C. Experimente

4. Beschreibung der PR-SRO-Systeme

4.1 Aufbau und Eigenschaften

Die beiden für die Experimente benutzten PR-SRO unterscheiden sich durch das Resonatordesign. Die Abbildungen 4.1 und 4.2 zeigen den Aufbau der Systeme, die bereits in [Pop02b] genauer beschrieben wurden. Beide nutzen einen schmalbandigen 2,5 Watt Nd:YAG-Laser (Innolight Mephisto) bei 1064 nm als Pumpquelle. Ein Faraday-Isolator verhindert Rückreflexe in den Laser, Verzögerungsplatten werden zur Anpassung der Polarisation benutzt. Mit Hilfe von 3 Linsen wird ein optisches Teleskop erzeugt, womit der Pumpstrahl auf die vordere Fläche des nichtlinearen Kristalls fokussiert wird. Der periodisch gepolte (kongruente) LiNbO₃-Kristall (PPLN) besteht aus 19 diskreten Polungsgittern mit Polungsperioden von 28,64 μm bis 30,16 μm , die mit Hilfe eines motorisierten Verschiebetischs eingestellt werden können. Dies ermöglicht eine Abstimmung der Idlerstrahlung zwischen 3,1 und 3,9 μm und der Signalstrahlung zwischen 1,46 und 1,62 μm . Die Kristalltemperatur wird mit Hilfe des steuerbaren Ofens auf Werte von etwa 150-200 °C eingestellt. Bei diesen hohen Temperaturen werden photorefraktive Schädigungen des Kristalls vermieden. Die Vorderfläche des Kristalls besitzt eine Reflexionsbeschichtung für die Signal- und Pumpstrahlung und eine Antireflexbeschichtung für die Idlerstrahlung. Die Rückseite ist antireflexbeschichtet für alle drei Wellenlängenbereiche und zur Vermeidung von Etaloneffekten leicht angeschrägt. Beim Common-Cavity PR-SRO (CC PR-SRO, Abb. 4.1) nutzen Pump- und Signalstrahlung einen gemeinsamen Resonator. Der Endspiegel, hochreflektierend für Pump- und Signalwelle, schließt sich direkt an den Kristallofen an, da ein großer freier Spektralbereich die Wahrscheinlichkeit für Modensprünge vermindert. Über einen

piezoelektrischen Tubus (PZT) wird die Resonatorlänge variiert und über die Steuerelektronik auf den Pump laser stabilisiert (Pound-Drever-Hall, [Dre83]). Für die notwendige Phasenmodulation der Pumpstrahlung wird der PZT des YAG-Kristalls des Pump lasers mit 6,48 MHz moduliert. Bei dieser Frequenz befindet sich eine mechanische Resonanz. Die vom PPLN-Kristall rückreflektierte Strahlung wird über den polarisierenden Strahlteiler im Faraday-Isolator zum Detektor abgezweigt. Das Fehlersignal wird über einen Mixer der Steuerelektronik zugeführt. Die Idlerstrahlung wird an beiden Resonatorenden ausgekoppelt. Der Vorteil des CC PR-SRO liegt in seiner intrinsischen Frequenzstabilität, da die Signalstrahlung und somit auch die Idlerstrahlung auf den hochstabilen Pump laser stabilisiert ist. Die Erfahrung zeigt jedoch, dass dieser Aufbau sehr empfindlich auf kleinste mechanische Vibrationen mit Modensprüngen reagiert. Dies liegt im Wesentlichen daran, dass die Signalverstärkungskurve sehr flach ist. Des weiteren bildet die simultane Resonanz zweier Wellenlängen in einem gemeinsamen Resonator eine weitere Einschränkung. Dadurch ist die kontrollierte und kontinuierliche Frequenzabstimmbarkeit durch spontane Modensprünge stark eingeschränkt (etwa 200 MHz) [Pop02b].

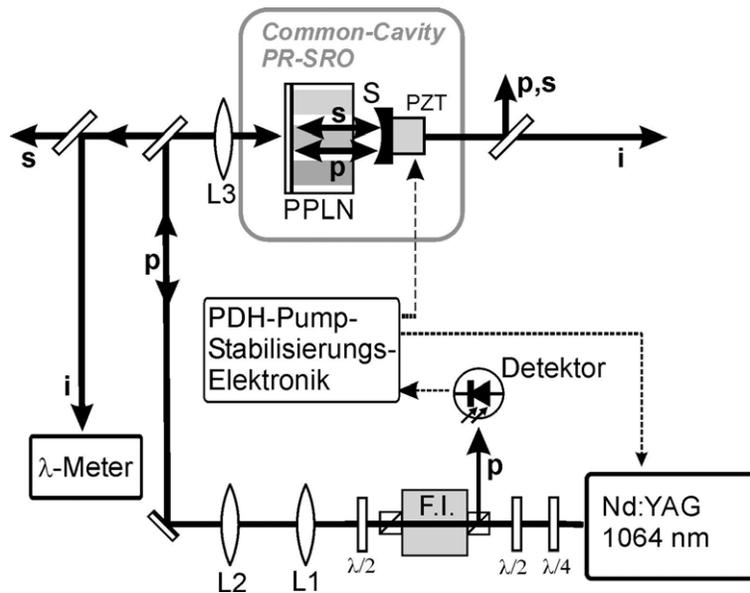


Abbildung 4.1: Aufbau des CC PR-SRO

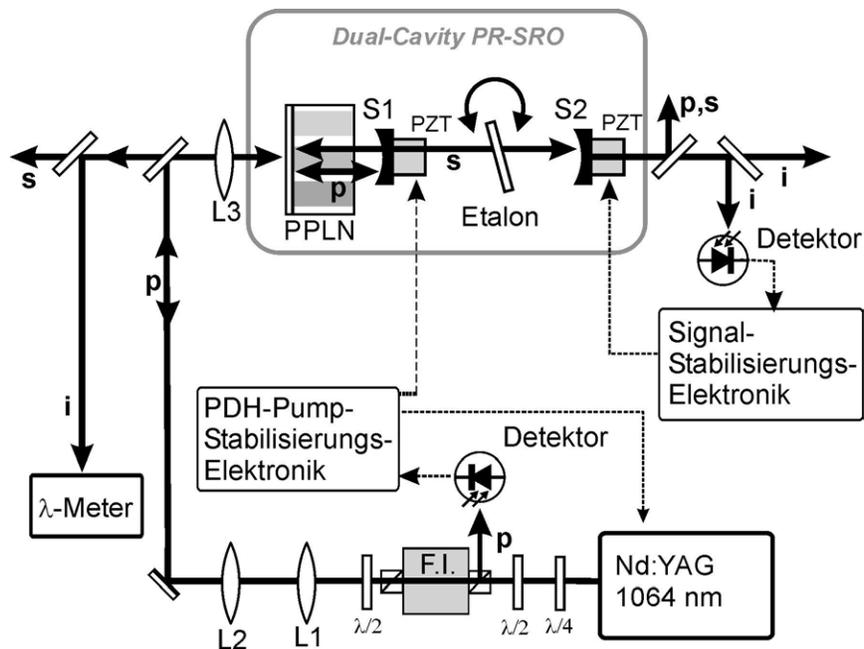


Abbildung 4.2: Aufbau des DC PR-SROs

Mit Hilfe des linearen Dual Cavity Aufbaus (DC PR-SRO, Abb. 4.2) werden die Probleme mit unkontrollierten Modensprüngen weitestgehend behoben. Dazu wird der Endspiegel nun ersetzt durch einen Meniskusspiegel (hochreflektierend für die Pumpstrahlung und hohe Transmission für die Idler- und Signalstrahlung). Der Signalresonator mit einem FSR von etwa 450 MHz wird abgeschlossen durch einen p Endspiegel (hochreflektierend für die Signalstrahlung und hoher Transmission für die Idlerstrahlung). Beide Spiegel sind wieder auf PZT-Ringen geklebt zwecks Resonatorlängenregulierung. In den Signalwellenresonator ist ein Etalon, das mit Hilfe eines Galvanometers gedreht werden kann, zur Frequenzstabilisierung eingebracht. Der Pumpwellenresonator ist wieder über eine PDH-Stabilisierung an den Pumplaser gekoppelt. Für die Frequenzabstimmung des DC PR-SRO werden folgende Parameter benutzt: PPLN-Gitterperiode und –Temperatur für die Grobabstimmung, Drehen des Etalons für Modensprungabstimmung in Schritten von 1 Signal-FSR und Signalresonatorlänge für die kontinuierliche Feinabstimmung über 1 Signal-FSR (Abb. 4.3). Zusätzlich kann der Pumplaser über insgesamt etwa 40 GHz (jeweils 9 GHz modensprungfrei) durchgestimmt werden, was sich theoretisch direkt auf

den Idlerbereich überträgt [Tur00]. Erreicht wird maximal eine kontinuierliche Durchstimmung von etwas mehr als 3 GHz (Abb.4.3). Prinzipiell ist jedoch kein abstimmbarer Pumplaser von Nöten.

Linse L1	BK7, D=1“, f=100 mm
Linse L2	BK7, D=1“ f=100 mm
Linse L3	CaF2, D=1“, f=100 mm
PPLN-Kristall	19 mm x 50 mm x 0,5 mm (Länge x Breite x Höhe) 19 Gitterperioden Vorne: HR 99,9 % Signal, 94,3 % Pump Hinten: AR Pump, Signal, Idler
Spiegel S	YAG, Konkav/plan, D=0,5“ HR 99,9 % Pump und Signal AR Idler
Spiegel S1	YAG, Konkav/konvex, D=0,5“ HR 99,9 % Pump AR Signal und Idler
Spiegel S2	YAG, Konkav/plan, D=0,5“ HR 99,9 % Signal AR Idler und Pump
Etalon	YAG, D=0,5“, d=0,5 mm (1,0 mm alternativ) R 50% Signal AR Pump und Idler

Tabelle 4.1: Optikliste für beide PR-SRO. D=Durchmesser, d=Dicke, HR=hochreflektierend, AR=antireflexbeschichtet, R=reflexbeschichtet, f=Brennweite.

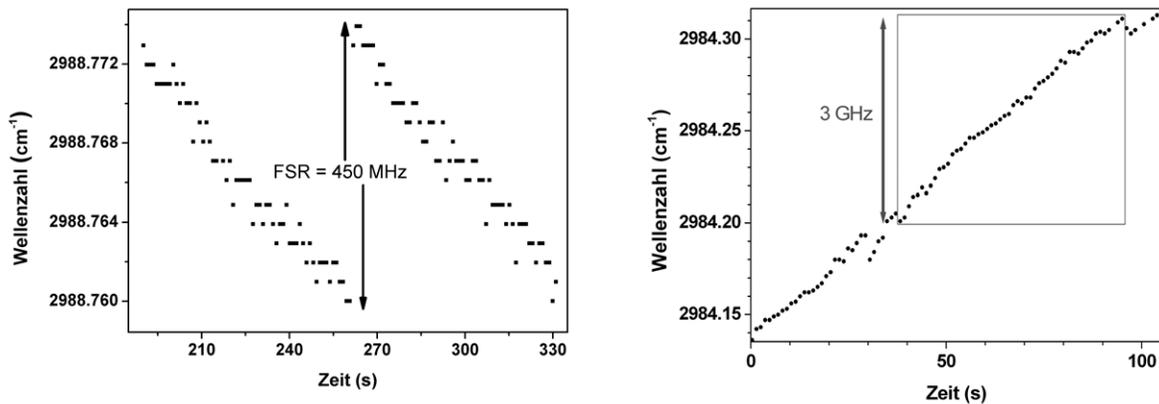


Abbildung 4.3: Kontinuierliche Durchstimmung über die Signalresonatorlänge (links) und über die Pumpwellenlänge (rechts). Die Genauigkeit des benutzten Wellenlängenmessgerätes liegt bei ± 30 MHz.

Aufgrund der zusätzlichen Überhöhung der Pumpstrahlung wird die Pumpschwelle für die Oszillation von etwa 3-5 Watt auf 380 mW (DC PR-SRO) bzw. 280 mW (CC PR-SRO) extern herabgesetzt [Pop02b]. Die im OPO generierte Idlerstrahlung tritt an beiden Resonatorenenden aus und beträgt bei 2 Watt eingekoppelter Pumpleistung in der Summe zwischen 100 und 200 mW. Die ausgekoppelte Signalleistung beträgt etwa 4-10 mW.

Die Eigenschaften der verwendeten Optiken sind in Tabelle 4.1, die Eigenschaften der OPO-Systeme werden im folgenden Kapitel in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

4.2 Frequenzstabilität und Linienbreite

Die PR-SRO sind entwickelt worden für die Anforderungen eines transportablen PA-Spektrometers [Mül03b]. In diesem Kapitel wird untersucht, ob diese OPOs auch geeignet sein könnten für spektroskopische Verfahren mit größeren Anforderungen an die spektralen Eigenschaften, wie der CALOS-Spuren gasnachweis, oder die Spektroskopie an kalten

Molekülen. Bei Letzterem können die Übergangslinienbreiten limitiert sein durch die jeweiligen Lebenszeiten im Bereich von einigen zehn Hz bis weniger als ein Hz.

Beim Spurengasnachweis mit CALOS wird häufig bei Unterdruck gemessen um die Querempfindlichkeit zwischen den Gasen zu verringern. Dabei können die Molekülabsorptionsstrukturen durchaus typisch dopplerverbreitert sein (~100 MHz). Die OPOs sollten diese Frequenzbreiten auf einer Zeitskala von Sekunden bis Minuten pro Einzelmessung deutlich unterbieten. Weitaus wichtiger ist es jedoch, dass die Linienbreiten vergleichbar sein sollten mit der der LOC im Bereich von 10-20 kHz. Dies würde eine effektive Anregung der LOC ermöglichen und somit eine gute Nachweisempfindlichkeit. Da die Anregung nur in der Zeitskala der Abklingzeit andauern muss, brauchen die OPOs in diesem speziellen Fall nur im Bereich von 10-20 μ s die Linienbreitenanforderungen erfüllen.

Im Verlauf dieser Arbeit wurden verschiedenen Methoden verwendet, um die Frequenzstabilität und die Linienbreite der transportablen PR-SROs zu bestimmen. Diese Methoden unterscheiden sich in ihrer Genauigkeit und die Messzeiten. Eine Auflistung der Ergebnisse findet sich in Tabelle 4.2.

4.2.1 Frequenzstabilität gemessen mit dem Wellenlängenmessgerät

Für die grobe Abschätzung der Langzeitstabilität wurde das Wellenlängenmessgerät verwendet (Burleigh WA1500 IR). Bei einer Zeitauflösung von 1 Sekunde kann mit einer Auflösung von +/- 30 MHz gemessen werden. Sowohl der Common-Cavity, als auch der Dual-Cavity PR-SRO sind auf einer Zeitskala von 30 Minuten stabiler, als diese Messgenauigkeit des WA1500 (Abb. 4.4). Schaut man sich jedoch den gleitenden Durchschnitt der beiden Messungen an, so sieht man deutliche Unterschiede im Verhalten beider OPOs. Während die Idlerfrequenz beim Common-Cavity PR-SRO hierbei konstant bleibt, fällt die Dual-Cavity-Version dadurch auf, dass sich eine etwa 10 minütige Drift mit

einem Sprung um etwa 30 MHz abwechselt. In 10 Minuten ändert sich die Pumpfrequenz um wenige MHz.

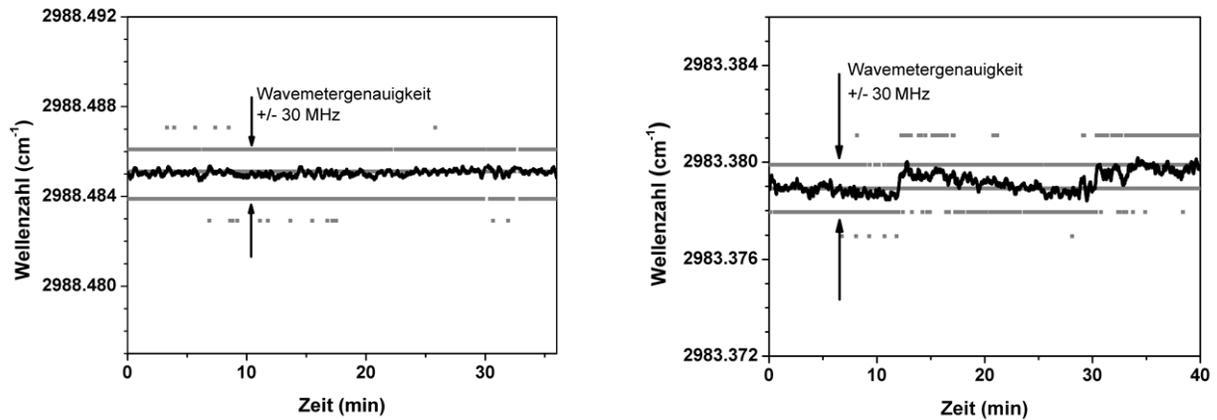


Abbildung 4.4: Messung der Frequenzstabilität mit dem Wellenlängenmessgerät. Die Messwerte sind grau dargestellt. Nach Betrachtung des gleitenden Durchschnitts (schwarz) erkennt man einen unterschiedlichen zeitlichen Verlauf für den CC PR-SRO (links) und den DC PR-SRO (rechts)

4.2.2 Frequenzstabilität gemessen mit LOC-Interferometer

Mit Hilfe eines hochstabilen optischen Resonators hoher Finesse kann die Frequenzstabilität auch auf kürzeren Zeitskalen bestimmt werden. In diesem Fall wurde in Zusammenarbeit mit dem Institut für Lasermedizin in Düsseldorf die Leak-Out-Cavity als hochaufgelöstes Festfrequenzinterferometer benutzt. Entweder moduliert man die OPO-Frequenz um die LOC-Resonanz oder umgekehrt. Schwankungen der Mittenfrequenz der OPO-Emission (ebenso der LOC-Resonanz) führen zu zeitlichen Verschiebungen des LOC-Transmissionssignals. Die Transmissionssignale werden über eine gewisse Zeit aufsummiert. Durch gleichzeitiges Aufzeichnen der am piezoelektrischen Tubus (PZT) des LOC-Endspiegels angelegten Spannung kann nach Eichung die Zeit in Frequenz konvertiert werden. Bei den Messungen mit dem Common-Cavity PR-SRO wurde mit Hilfe des AOMs die Idlerfrequenz um die LOC-Resonanz moduliert. In [Pop02b] wurde dies bereits ausführlich beschrieben. Unter Berücksichtigung der LOC-Breite (12,4 kHz)

erhält man aus der homogenen Einhüllenden eine OPO-Linienbreite von 54,6 kHz in 1,8 s (Abb. 4.5).

Eine vergleichbare Analyse wurde auch mit dem Dual-Cavity PR-SRO durchgeführt. Der Signalresonator wurde dabei zwecks (Intensitäts-) Stabilisierung (10 ms Integrationszeit) mit ± 3 MHz frequenzmoduliert. Der Überlapp mit der LOC-Resonanz wird erreicht, indem die LOC-Frequenz über 300 MHz Tiefe mit etwa 26 Hz moduliert wird. Es wird über 100 Signale (1,9 s) summiert. Das Ergebnis der Messung zeigt Abbildung 4.5. Man erhält eine Halbwertsbreite von 7,5 MHz unter Berücksichtigung der Modulationstiefe von 6 MHz der OPO Signalfrequenz. Während des Messvorgangs war zu beobachten, dass diese Verteilung zustande kam aus schnellen Drifts im Wechsel mit Sprüngen. Vermutlich als Resultat der Stabilisierung ist ein schmaler Bereich um die Frequenzmitte stärker besetzt. Ohne Stabilisierung des Signalresonators liegen die Frequenzschwankungen im Bereich von 12-18 MHz.

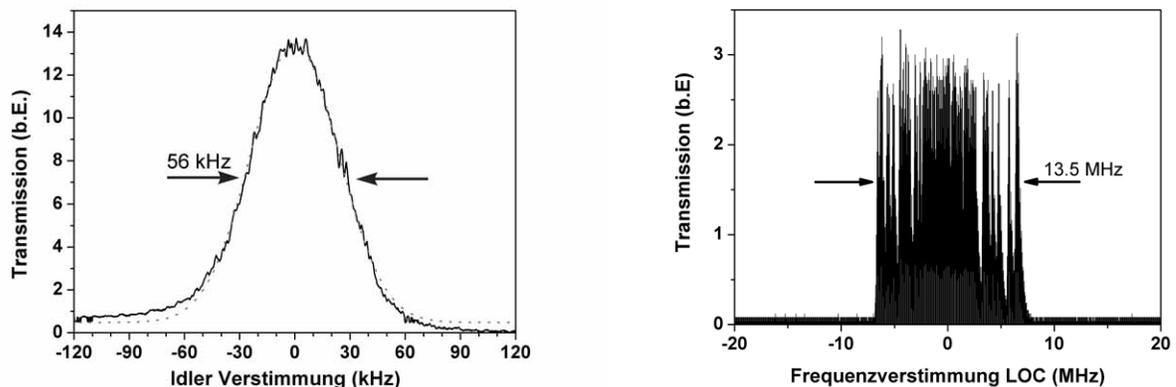


Abbildung 4.5: Die auf einer Zeitskala von 1,8-1,9 s gemessenen Frequenzschwankungen des CC PR-SRO (links, Vergl. [Pop02b]) und des DC PR-SRO (rechts). In beiden Messungen ist der Anteil der LOC-Linienbreite von 12,4 kHz noch enthalten. Bei den Messungen mit dem DC PR-SRO ist zudem die Signalresonatormodulation von ± 3 MHz zu berücksichtigen.

Analyse der Frequenzschwankungen beider Systeme:

Der Grund für das unterschiedliche Verhalten liegt in den unterschiedlichen Stabilisierungsmechanismen beider OPOs. Beim Common-Cavity PR-SRO ist die

Signalwelle (und somit die Idlerwelle) direkt auf die hochstabile Pumplaserfrequenz stabilisiert.

Beim Dual-Cavity PR-SRO wird der Resonator der Idlerwelle auf maximale Idlerleistung und somit auf die Frequenz des Maximums der Verstärkungskurve stabilisiert. Verändert sich im Laufe der Zeit die Frequenz des Maximums, so würden sich somit auch Signal- und Idlerfrequenz ändern. Im Idealfall ist die durch das Etalon dominierte Verstärkungskurve glatt. Schon in der Dissertation von Alexander Popp wurde darauf hingewiesen, dass dies vermutlich nicht der Fall ist. Abbildung 4.6 illustriert die Zusammenhänge. Die verschiedenen (Anti-) Reflexbeschichtungen im Zusammenspiel mit thermischen Fluktuationen (besonders im Kristall) und Pumpwellenlängendrift könnten zeitlich veränderliche Strukturen auf der Verstärkungskurve hervorrufen. Um diese Vermutung zu überprüfen, wird die Signalresonatorlänge über mehrere FSR (1 FSR = 450 MHz) gescannt und die Idlerleistung bei festem Etalonwinkel gemessen. Es wird also lediglich ein etwa 450 MHz breiter Bereich um das Verstärkungsmaximum vermessen (Vergl. Abb. 4.6). Nach jedem Modensprung wiederholt sich der vermessene Bereich. Die Leistung variierte dabei nur um 10% bzgl. der Maximalleistung. Die Scangeschwindigkeit musste ausreichend schnell sein, damit thermisch induzierte Leistungsschwankungen keine Rolle spielen konnten. Aufgrund der begrenzten zeitlichen Auflösung des Wellenlängenmessgerätes konnte die Leistung nicht als Funktion der Frequenz, sondern nur als Funktion der Zeit gemessen werden. Auch eine exakte Umrechnung in relative Frequenzverschiebung ist nicht möglich, da sich im Laufe der Zeit auch die Frequenz der Modensprünge ändert. Die Abbildung 4.6 zeigt die Messung. Man sieht also Strukturen, die sich in Zeiträumen von einigen 10 Sekunden bis Minuten weitgehend reproduzieren lassen. Bei längerer Messzeit erkennt man deutlich Änderungen in den Strukturen. Diese Messungen bestärken also unsere Vermutung, dass (sich zeitlich ändernde) Strukturen auf der Verstärkungskurve unsere Stabilisierungsmethode limitieren aber zugleich auch unterstützen, da dadurch eine Frequenzmodulation der Signalstrahlung um wenige MHz ausreicht, um ein Regelsignal zu erzeugen.

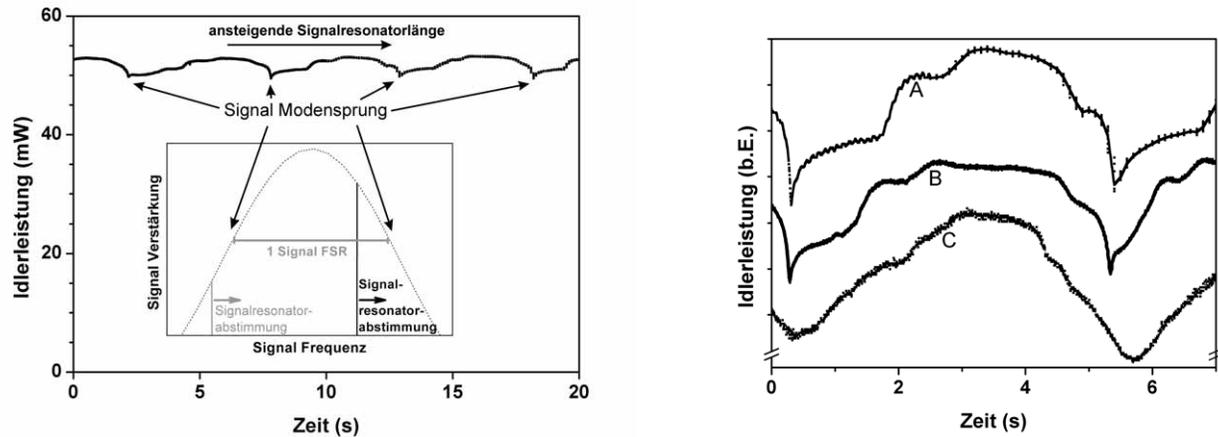


Abbildung 4.6: Messung der Idlerleistung während die Signalresonatorlänge durchgestimmt wird. Das linke Bild soll den Vorgang verdeutlichen: An den markierten Stellen kommt es zu einem Modensprung um jeweils 1 FSR der Signal- und Idlerwelle (in entgegengesetzter Richtung). Dies geschieht immer dann, wenn beim Abstimmprozess die Oszillation von einer Mode zur Benachbarten übergeht. Das rechte Bild zeigt das Ergebnis des Scans zu verschiedenen Zeiten. Zwischen A und B liegen etwa 4 Minuten, zwischen A und C etwa 1 Stunde.

4.2.3 Linienbreite gemessen mit LOC („cavity ringing“-Methode)

Die LOC kann ebenfalls benutzt werden, um die Linienbreite der OPO-Emission im Bereich von μs zu bestimmen, wo mechanische Vibrationen und Temperaturschwankungen kaum Einfluss auf Frequenzschwankungen haben. Benutzt wird hier ein optisches Homodyn-Verfahren. Moduliert man die OPO-Idlerfrequenz um die Resonanz der LOC, so sieht man auf dem transmittierten Abklingsignal eine Oszillation („Ringing“), falls die Überlappzeit deutlich kleiner ist als die Abklingzeit und der OPO-Jitter statistisch verteilt ist. Der Grund für dieses Verhalten ist die Interferenz von der direkt transmittierten Idlerwelle und der abklingenden Stehwelle im Resonator. Im Folgenden wird die Methode von Li et al. [Li91] benutzt. Demnach kann das eingekoppelte Feld beschrieben werden als Produkt einer Welle mit Amplitude A_0 und Kreisfrequenz ω und einem Term für die stochastischen Laserschwankungen mit einem weißen Frequenzspektrum

$$A_i(t) = A_0 e^{i\omega(t)t} e^{-|\tau|\pi\Delta\nu_{OPO}} \quad (4.1)$$

Das Leistungsspektrum des letzten Terms ist eine Lorenzfunktion mit einer Halbwertsbreite gleich der OPO-Emissionsfrequenzfluktuation. Die Kreisfrequenz kann in eine Taylorreihe um die eingekoppelte OPO-Idlerfrequenz entwickelt werden. Dabei entspricht die erste Ableitung der relativen Scanrate zwischen Idlerfrequenz und LOC-Resonanz. Höhere Ableitungen (Nichtlinearitäten) können wegen der hohen Scangeschwindigkeit vernachlässigt werden. Die Transmissionskurve kann nun als Faltung der Transferfunktion der LOC mit dem eingekoppelten OPO-Idlerfeld aufgefasst werden. Es gilt also für die gemessene Amplitude hinter dem Resonator:

$$A_i(t) = C e^{-\gamma_c t} e^{i\omega_0 t} \int_{-\infty}^{\gamma_c t} e^{-b|\tau|} \times e^{i\tau^2(a_1 + a_2\tau + a_3\tau^2)} d\tau \quad (4.2)$$

mit der LOC-Linienbreite

$$\gamma_c = \pi\Delta\nu_{LOC} , \quad (4.3)$$

der relativen OPO-Linienbreite

$$b = \frac{\Delta\nu_{OPO}}{\Delta\nu_{LOC}} , \quad (4.4)$$

und den normierten Taylorentwicklungskoeffizienten

$$a_1 = \frac{\dot{\omega}_0}{\gamma_c^2} , a_2 = \frac{1}{2} \frac{\ddot{\omega}_0}{\gamma_c^3} , a_3 = \frac{1}{6} \frac{\ddot{\omega}_0}{\gamma_c^4} . \quad (4.5)$$

Das Betragsquadrat von Gleichung 4.2 wurde mit verschiedenen Parametern mit einem Mathematica-Programm simuliert und mit den gemessenen Kurven verglichen. Die Parameter a_2 und a_3 wurden gleich null gesetzt, da in der kurzen Messzeit höhere Nichtlinearitäten vernachlässigbar sind. Der Kontrast der Oszillationen auf der Abklingkurve wird durch den Parameter b beschrieben. Daraus kann dann bei bekannter LOC-Linienbreite die OPO-Linienbreite bestimmt werden. Abbildung 4.7 zeigt eine Simulation für drei verschiedene Parameter b. Die LOC-Linienbreite kann aus der Abklingzeit bestimmt werden.

$$\Delta\nu_{LOC} = \frac{1}{2\pi\tau} \quad (4.6)$$

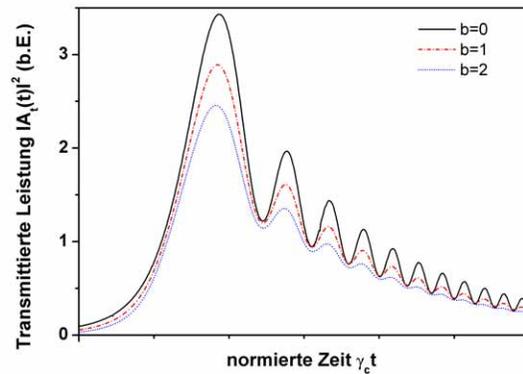


Abbildung 4.7: Mathematica-Simulation von Abklingsignalen mit Variation des Parameters b .

Bei den Messungen mit dem CC PR-SRO wurde die Idlerfrequenz mit dem AOM bei einer Scanrate von $12,57 \text{ kHz}/\mu\text{s}$ um die LOC-Resonanz moduliert. Das Transmissionssignal wurde mit $b=0,7$ am besten simuliert. Bei einer LOC Linienbreite von $12,4 \text{ kHz}$ beträgt die OPO Linienbreite $8,7 \text{ kHz}$ in $20 \mu\text{s}$ Messzeit (Abb. 4.8).

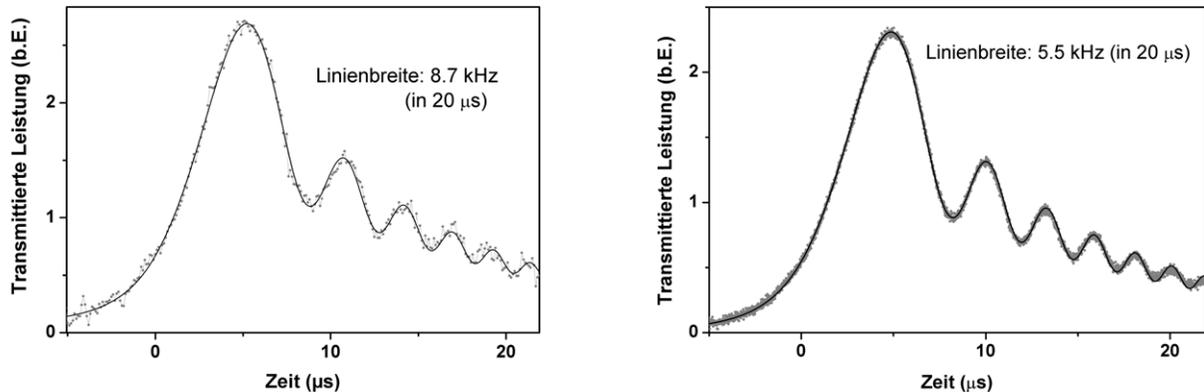


Abbildung 4.8: „Ringing-“ Signale gemessen hinter der LOC; links: mit dem CC PR-SRO, rechts: mit dem DC PR-SRO

Bei den Messungen mit dem DC PR-SRO wurde die Signalresonatorlänge zwecks Stabilisierung mit 702 Hz bei einem Hub von $\pm 3 \text{ MHz}$ moduliert. Damit war die Scangeschwindigkeit $13,28 \text{ kHz}/\mu\text{s}$. Überlapp von LOC-Resonanz mit der OPO-Emission wird durch eine vergleichsweise langsame Modulation der LOC-Länge erreicht. Bei einer

LOC-Linienbreite von 13,7 kHz beträgt somit die OPO-Linienbreite 5,5 kHz in 20 μ s Messzeit (Abb. 4.8).

In beiden Fällen repräsentiert die ermittelte OPO-Linienbreite eine obere Abschätzung, da sie auch Anteile durch Schwankungen der LOC-Länge beinhaltet. Der relative Fehler (dominiert durch die Bestimmung der b-Parameter) wird mit 15 % großzügig abgeschätzt. In Tabelle 4.2 sind die Messergebnisse zusammengefasst. Die Tatsache, dass die Unterschiede der Frequenzstabilität für beide OPO-Konfigurationen vor allem auf der Sekundenzeitskala deutlich werden, spricht für den Einfluss mechanischer Störungen auf den Resonator und somit auf die Frequenzstabilität.

	CC PR-SRO	DC PR-SRO
Emissionsbereiche (Gesamtleistung)	Idler: 3,1-3,9 μm (50-200 mW) Signal: 1,46-1,62 μm (4-10 mW)	3,1-3,9 μm (50-200 mW) 1,46-1,62 μm (4-10 mW)
Externe Pumpschwelle	280 mW	380 mW
Modensprungfreie Durchstimmung	200 MHz	3 GHz
Frequenzstabilität / Linienbreite der Idlerstrahlung ohne externe Referenz (Zeitskala)	<60 MHz (>30 min) <54,6 kHz (1,8 s) <8,7 kHz (20 μs)	<60 MHz (>30 min) <13,5 MHz (1,9 s) <5,5 kHz (20 μs)

Tabelle 4.2: Eigenschaften der PR-SRO-Emission

5 Spurengasanalyse mit dem DC PR-SRO

5.1 Photoakustischer Nachweis von Spurengasen

5.1.1 Spektrometer-Aufbau und Eigenschaften

Für den photoakustischen Nachweis von Spurengasen wurden zwei verschiedene Photoakustische Zellen (PAZ) verwendet. Ihre Eigenschaften wurden bereits näher beschrieben [Mül01, Pop02b]. Beide sind zum Schutz gegen die Adsorption polarer Moleküle beschichtet (Restek Silcosteel[®]). Die Eigenschaften beider PAZ sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die 3 μm Idlerstrahlung des PR-SRO wird in der Resonanzfrequenz der PAZ durch einen mechanischen Chopper (Palo Alto Research) amplitudenmoduliert und mit einer CaF_2 -Linse in die Nachweiszelle eingekoppelt. Die Idlerleistung wird mit einem Pyroelektrischen Detektor gemessen und ebenso wie das Mikrofonsignal mit einem Lock-In-Verstärker (SR830) phaseneempfindlich nachgewiesen. Abbildung 5.1 zeigt den Aufbau, der auf einem 120 cm langen und 75 cm breiten Breadboard realisiert wurde. Die Transportierbarkeit des Systems konnte mehrfach unter Beweis gestellt werden, sei es durch Umzüge innerhalb des Düsseldorfer Universitätsgebäudes oder den Transport zwischen Düsseldorf und Paderborn per Kraftfahrzeug. Für den Abbau und die vollständige Wiederinbetriebnahme des Systems benötigt man in der Summe etwa 1-3 Stunden. Die Kalibrierung des Spektrometers erfolgt mit Hilfe von zertifizierten Gasmischungen. Abbildung 5.2 zeigt als Beispiel einen Scan über eine Ethan-Absorptionsstruktur. Die rauschäquivalente Nachweisempfindlichkeit von Ethan in synthetischer Luft liegt bei 110 ppt Ethan (große PAZ) bei einer Messzeit von 10 s und einer eingekoppelten Idlerleistung von etwa 70 mW. Diese ersten Einzelgasmessungen wurden bereits in [Pop02b, Mül03b] beschrieben. Die Ergebnisse liegen in der selben Größenordnung wie die bislang besten vergleichbaren Resultate [Her02] mit einem stationären System. Die Methode zur Wellenlängendurchstimmung richtet sich nach der benötigten Scanauflösung und -weite.

Die besondere Qualität eines OPO basierten Laserspektrometers zeigt sich jedoch erst bei Anwendungen in der Multigasanalyse [Mül04].

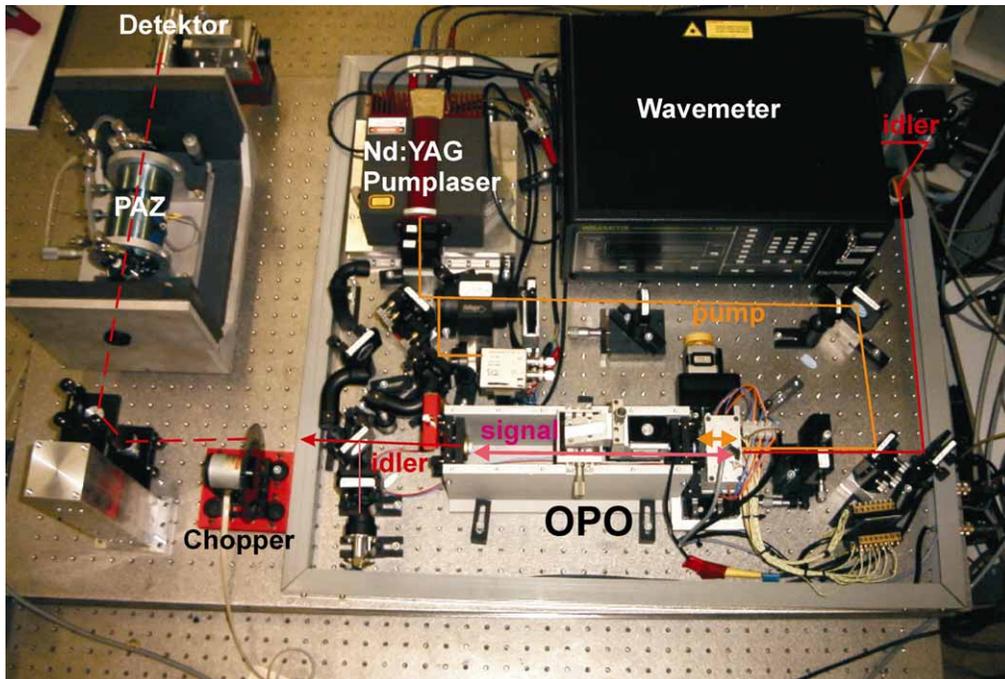


Abbildung 5.1: Foto des transportablen OPO basierten photoakustischen Spektrometers

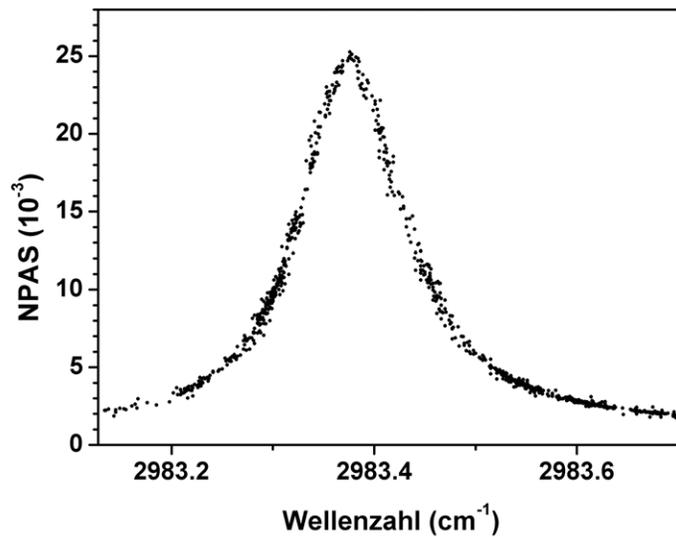


Abbildung 5.2: Scan über den P_{Q1} Unterzweig von 10 ppm Ethan in Stickstoff durch Variation der Temperatur des YAG-Kristalls des Pumpasers. Die Angabe der NPAS (normierte photoakustische Signale) ist im Rahmen dieser Arbeit als „willkürliche“ Skalierung zu betrachten aufgrund jeweiliger, leichter Variationen im Aufbau des Experiments.

	Große PAZ	Kleine PAZ
Resonatorlänge (cm)	16	7
Resonatordurchmesser (cm)	1,4	0,6
Resonatorvolumen (cm³)	24	2
Gesamtvolumen (cm³)	480	70
Resonanzfrequenz (Hz)	1025	2340
Experimentelle Güte	51	17
Kleinste nachweisbare rauschäquivalente Absorption (cm⁻¹ in 1 s Messzeit), 70 mW Laserleistung	1×10^{-8}	2×10^{-8}

Tabelle 5.1: Eigenschaften der beiden verwendeten PAZ

5.1.2 Photoakustische Multigasanalyse

Für die Demonstration einer Multigasanalyse soll Ethan in der Raumluft des Labors nachgewiesen werden. Bei Atmosphärendruck ist dies jedoch aufgrund der enorm starken Wasserabsorption nicht ohne Weiteres möglich. Abbildung 5.3 (oben) demonstriert die Dominanz der Wasserabsorption. Eine Lösung des Problems wäre die Reduzierung des Druckes in der PAZ und die damit verbundene Reduzierung der Linienbreiten der Gase. Da dies speziell bei der Photoakustik zu einer enormen Verschlechterung der Nachweisempfindlichkeit führt, werden stattdessen Kühlfallen basierend auf flüssigem Stickstoff verwendet, um störende Gase bei etwa 115 K auszufrieren (Abb. 5.3, unten). Methan und Ethan werden erst bei deutlich geringeren Temperaturen ausgefroren.

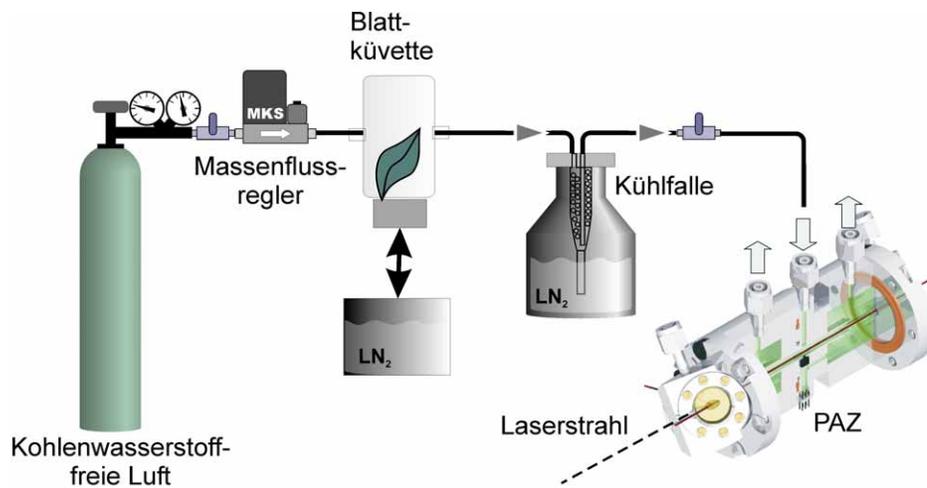
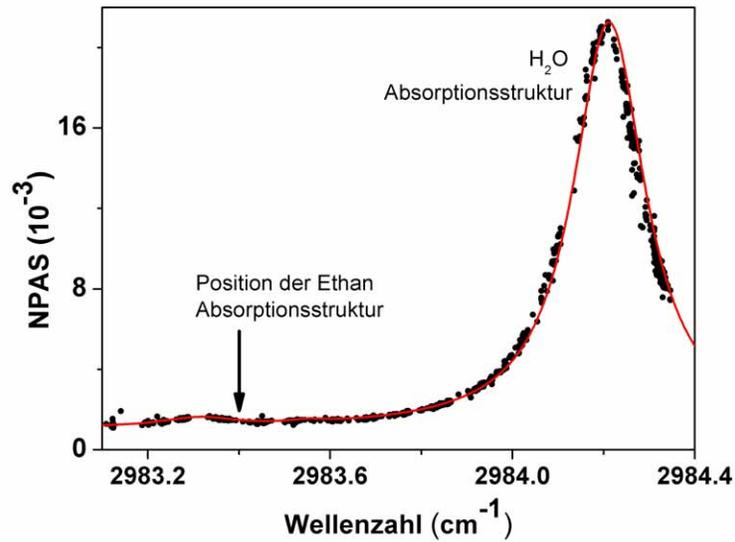


Abbildung 5.3: Scan über die Laborluft bei Atmosphärendruck ohne Benutzung einer Kühlfalle (oben). An die Messwerte (schwarz) ist eine HITRAN-Simulation von Wasser angepasst (rot) [HITRAN]. Man erkennt deutlich die Dominanz der Wasserabsorption gegenüber der Ethanabsorptionsstruktur. Unten erkennt man den verwendeten Aufbau inklusive Kühlfalle und Blattküvette für biologische Anwendungen.

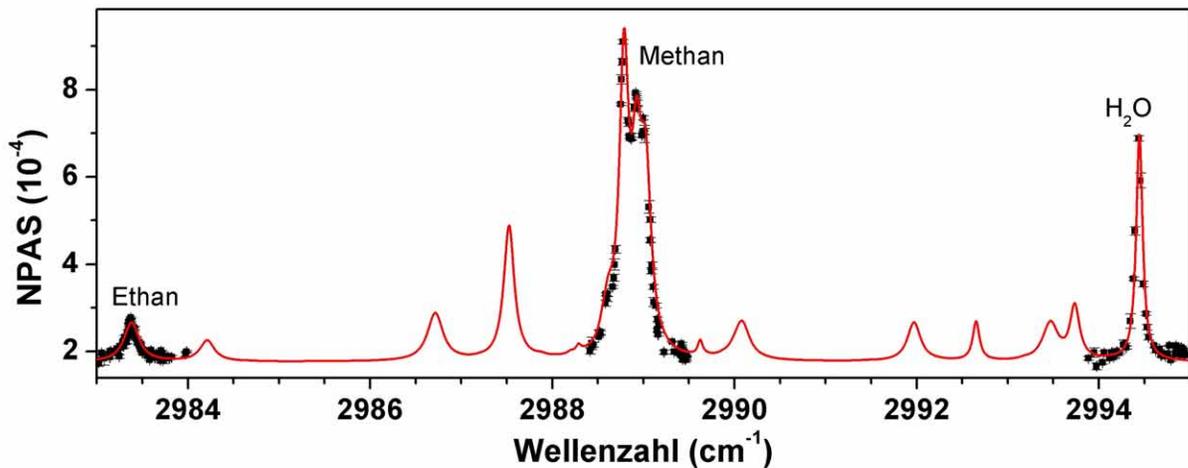


Abbildung 5.4: Raumluftmessung (schwarz) über die markanten Absorptionsstrukturen von Ethan, Methan und Wasser. Die einzelnen Punkte sind gemäß ihrer Wellenzahl zusammengefasst. Der Untergrund ist über den dargestellten Messbereich konstant und ist für die kleine PAZ erwartungsgemäß groß [Pop02b]. Er wurde nicht subtrahiert, da die relevanten Strukturen ausreichend genau vermessen wurden. In Rot ist eine HITRAN-Multigasimulation angepasst.

Abbildung 5.4 zeigt eine Messung über die Absorptionsstrukturen von Ethan, Methan und dem Restwasser der Luft des Labors. Für jede einzelne Struktur reichte die Modensprungabstimmung durch Drehen des Etalons. Um von einer Struktur zur nächsten zu gelangen, wurde jeweils die PPLN-Temperatur um 2 °C geändert. An die Messung ist eine HITRAN-Simulation angepasst. Der störende Wasseranteil konnte mit Hilfe der Kühlfalle um den Faktor 400 gesenkt werden (vergl. Struktur bei 2984,2 cm⁻¹ in Abb. 5.4). Die ermittelten Konzentrationen von Ethan (4,5 ppb ± 0,5 ppb) und Methan (1,7 ppm ± 0,1 ppm) liegen im Bereich der Literaturwerte [DWD05, Sig94].

5.1.3 Online Multigasanalyse

Für die meisten Anwendungen ist es wünschenswert, online Konzentrationsänderungen einzelner Gasspezies in einem Gemisch zu verfolgen. Zur Demonstration wird hier die durch Frostschädigung hervorgerufene Ethanemission [Els76, Mar98] eines Blattes der

Limabohne (*phaseolus lunatus*) zeitabhängig vermessen. Abbildung 5.3 zeigt den Versuchsaufbau. Das Blatt wird in eine Küvette eingebracht, durch die mit 2 Litern pro Stunde Kohlenwasserstofffreie Luft strömt. Der Messprozess ist eine fortlaufende Multigasanalyse analog zu Kapitel 5.1.2, woraus in Abbildung 5.5 die Ethankonzentration extrahiert ist. Nach etwa 38 Minuten wird nur der Küvettenboden für 2 Minuten in flüssigen Stickstoff getaucht. Nach weiteren etwa 20 Minuten ist ein Anstieg der Ethankonzentration auf etwa 20 ppb aufgrund der Frostschädigung sichtbar. Dies ist in guter Übereinstimmung mit früheren Publikationen [Mar98]. Um auch noch deutlich kleinere Konzentrationen zu vermessen, kann der Gasfluss durch die Küvette deutlich verringert werden. Diese Messung demonstriert die Eignung des OPO-basierten PA-Spektrometers für hochempfindliche Online-Analyse von Gasgemischen.

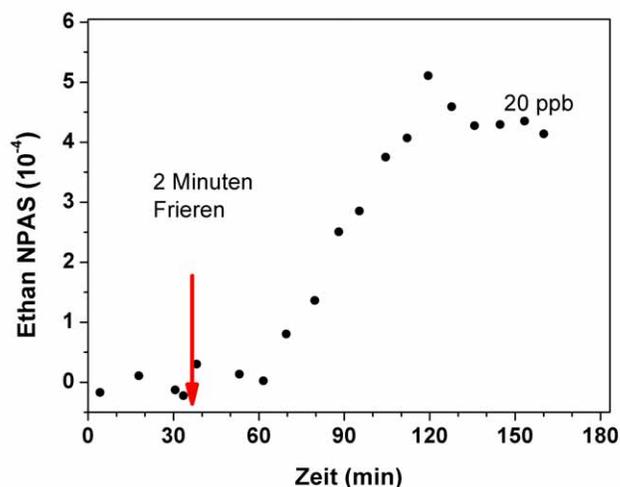


Abbildung 5.5: Verlauf der Ethankonzentration extrahiert aus einer Multigasmessung gemessen während Zellschädigungen an einem Limabohnenblatt hervorgerufen durch Frost.

5.2 Cavity Leak-Out-Spektroskopie mit dem DC PR-SRO

Im Rahmen einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von PD Dr. Manfred Mürtz (im Speziellen Golo von Basum), vom Institut für Lasermedizin (ILM) in Düsseldorf wurden Messungen mit der Kombination aus Dual-Cavity PR-SRO und CALOS durchgeführt.

Dabei konnten Erfahrungen aus einer vorhergegangenen Zusammenarbeit genutzt werden [Pop02a, Pop02b]. Damals wurde der Common-Cavity PR-SRO als Laserquelle benutzt und eine rauschäquivalente Ethan Nachweisgrenze von 300 ppt in 16 Sekunden erreicht. Die rauschäquivalente Absorption betrug $4,8 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \text{ Hz}^{-1/2}$. Hauptproblem war die schlechte Durchstimmbarkeit des Common-Cavity PR-SRO aufgrund unkontrollierbarer Modensprünge. Letzteres Problem kann durch das Dual-Cavity Design gelöst werden. Die im Folgenden präsentierten Ergebnisse wurden teilweise in [Bas04a, Küh04] und im Rahmen der Dissertation von Golo von Basum (ILM) [Bas04b] veröffentlicht. Die gezeigten Grafiken sind daher teilweise aus diesen Publikationen übernommen.

5.2.1 Aufbau des Spektrometers

Der transportable DC PR-SRO wird auf dem Lasertisch des stationären CO-Obertonlaserbasierten Cavity-Leak-Out-Spektrometers platziert. Um ein Umschalten zwischen beiden Laserquellen zu ermöglichen, wird der OPO über einen Setzspiegel in den vorhandenen Strahlengang eingekoppelt. Den Aufbau zeigt Abbildung 5.6. Mit einer Linse wird ein Strahldurchmesser von etwa 400 μm im wassergekühlten Germanium-Akusto-Optischen Modulator (AOM) erzeugt. Die Strahlvermessung erfolgt mit Hilfe einer Rasierklinge analog zu [Mül01]. Der AOM dient als schneller Schalter. Die Modulationsfrequenz beträgt 90 MHz und wird von einem Radiofrequenz-Synthesizer (RS SMT3) über einen 10 Watt RF-Verstärker (MiniCircuits ZHL-10W) an den AOM übertragen. Mit einem RF-Schalter (MiniCircuits) kann durch ein TTL-Regelsignal die Modulation abgeschaltet werden. Eine zweite Funktion hat der AOM als Abschwächer, da das CALOS-System für deutlich kleinere Leistungen ausgelegt ist. Die Idlerleistung wird auf etwa 5 mW abgeschwächt. Über ein Spiegel-Linsen-System wird die Idlerstrahlung in die Leak-Out-Zelle (LOC) eingekoppelt. Wesentlicher Bestandteil der LOC ist der 50 cm lange, lineare optische Resonator, der von zwei hochreflektierenden Spiegeln (Reflektivität $>99,98 \%$, Krümmungsradius=6m) gebildet wird. Zur Längenregulierung ist einer der Spiegel auf einem piezoelektrischen Ringaktor angebracht. Das umgebende Edelstahlgehäuse besitzt

Gasanschlüsse zum Abpumpen und Gaseinlass. Die für $3\ \mu\text{m}$ antireflexbeschichteten Fenster bestehen aus CaF_2 . Die aus der LOC austretende Lichtintensität wird mit einem Flüssigstickstoff gekühlten InSb-Detektor, und die Wellenlänge der Idlerstrahlung wird mit dem Wellenlängenmessgerät (WA1500 IR) gemessen. Beide Signale werden über eine Oszilloskopkarte (GageScope CS1250) an ein Computerprogramm übermittelt, das einen Fitalgorithmus (Näheres dazu in [Hal04]) enthält und die Daten verarbeitet. Eine Triggerschwelle für das Abschalten des Laserlichts sorgt dafür, dass nur die (im Vergleich zu anderen Moden) intensiveren TEM₀₀-Moden-basierten Signale erfasst werden.

Das Gasflusssystem besteht aus einem 2-Kanal-Gasmischer, an dem sowohl Gasflaschen, als auch Probenbeutel aus Tedlar angeschlossen werden können. Wahlweise kann eine Kühlfalle zwischengeschaltet werden. Der Druck in der LOC kann über ein Ventil geregelt werden. Es werden ausschließlich Materialien eingesetzt, die praktisch keine Verunreinigungen des Probengases herbeiführen.

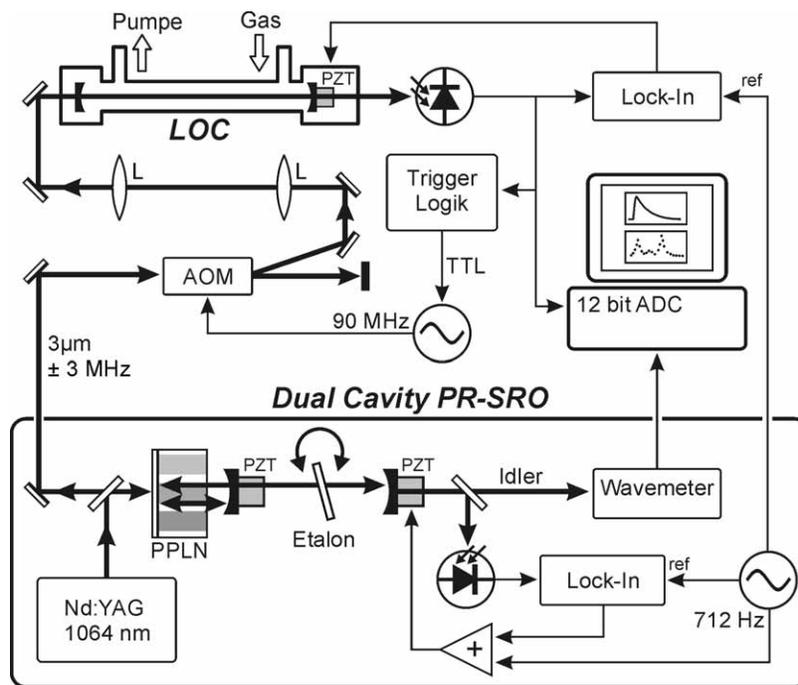


Abbildung 5.6: Aufbau des Spektrometers

Stabilisierung

Für die periodische Anregung der LOC-Resonanz durch den OPO muss entweder die Idlerfrequenz des OPOs oder die LOC-Resonatorlänge variiert werden. Beide Verfahren wurden angewendet. Bei letzterem wurde der LOC-Resonator mit einem Hub von etwas mehr als 1 FSR mit etwa 70 Hz moduliert. Ein Problem dieser Methode ist, dass eventuell auch Signale über die Triggerschwelle kommen, die nicht von der TEM00-Mode herrühren, falls sich eine höhere Mode genau im Umkehrpunkt der Modulation befindet. Aufgrund der guten Justierung kam dies nur selten vor. Vorteil der Methode ist, dass kein Regelkreis zur Stabilisierung benutzt werden muss und somit die schnelle Modensprungabstimmung des OPOs genutzt werden kann. Nachteil ist eine deutlich schlechtere Nachweisempfindlichkeit wegen der größeren Streuung der Abklingzeiten. Grund dafür ist vermutlich, dass der auf dem PZT angebrachte Resonatorspiegel der LOC beim Verstimmen leicht verkippt. Ein weiteres Indiz für die Richtigkeit dieser These findet sich im folgenden Kapitel.

Für den hochempfindlichen Nachweis von Spurengasen wird über einen 1f-Regelkreis der LOC-Resonator auf die OPO-Idlerfrequenz stabilisiert. Dazu wird die in Kapitel 4 beschriebene Signalwellenresonatorstabilisierung des DC PR-SRO benutzt. Bei einer Amplitude von 3 MHz wird hier mit etwa 700 Hz der Signalwellenresonator moduliert. Es wird so der LOC-Resonator auf das Maximum der Signal-Verstärkungskurve des OPOs und somit auf dessen Idlerfrequenz stabilisiert (Abb. 5.6, 5.7). Aufgrund der sehr hohen Repetitionsrate von 1400 Hz kann höchstempfindlich gemessen werden. Nachteilig wirkt sich diese Methode aus, wenn aufgrund von Modensprüngen des OPOs die Stabilisierung immer wieder ausfällt. Die Nutzung des AOMs bei der Stabilisierung analog zu [Popp02b] ist hier nicht möglich, da die Regelbandbreite von 10 MHz des AOMs klein ist im Anbetracht der Frequenzschwankungen des DC PR-SROs.

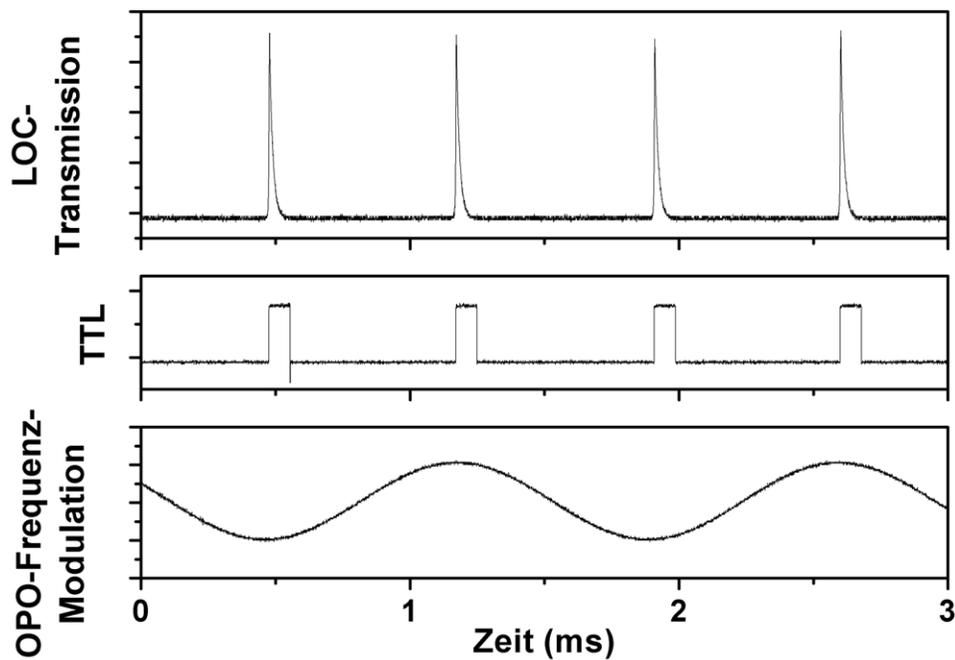


Abbildung 5.7: Gezeigt sind die Transmissionssignale hinter der LOC, das zugehörige TTL-Signal zum Abschalten via AOM und das Modulationssignal des OPO-Signalwellenresonators (von oben nach unten).

5.2.2 Spurengasnachweis

Im Folgenden wird das OPO-CALOS-Spektrometer für den Spurengasnachweis benutzt. Leider fiel zu Beginn der Experimente eine der beiden Pumpdioden des Nd:YAG-Lasers aus. Zwar reichte die resultierende Pumpleistung von etwa 800 mW, um über die externe Pumpschwelle zu kommen, jedoch war die Frequenzdurchstimmung des PR-SRO dadurch eingeschränkt. Glücklicherweise konnten die Experimente dennoch durchgeführt werden. Zunächst wird eine Analyse des Rauschhintergrunds zwecks Bestimmung von Nachweisgrenzen präsentiert. Es werden des weiteren hochempfindliche Einzelgasmessungen an Aceton und Ethan demonstriert. Zuguterletzt zeigt eine Atemgasanalyse, dass mit dem OPO-CALOS-System Multigasanalysen ohne vorherige Aufbereitung der Gasprobe selektiv und sensitiv möglich sind.

Rauschäquivalente Absorption

Als Maß für die Empfindlichkeit des Spektrometers wird die rauschäquivalente Absorption benutzt. Diese ergibt sich aus der Stabilität der Abklingzeiten. Dazu wird die LOC mit nichtabsorbierendem Stickstoff 5.0 gefüllt. Abbildung 5.8 zeigt das Ergebnis der Messung.

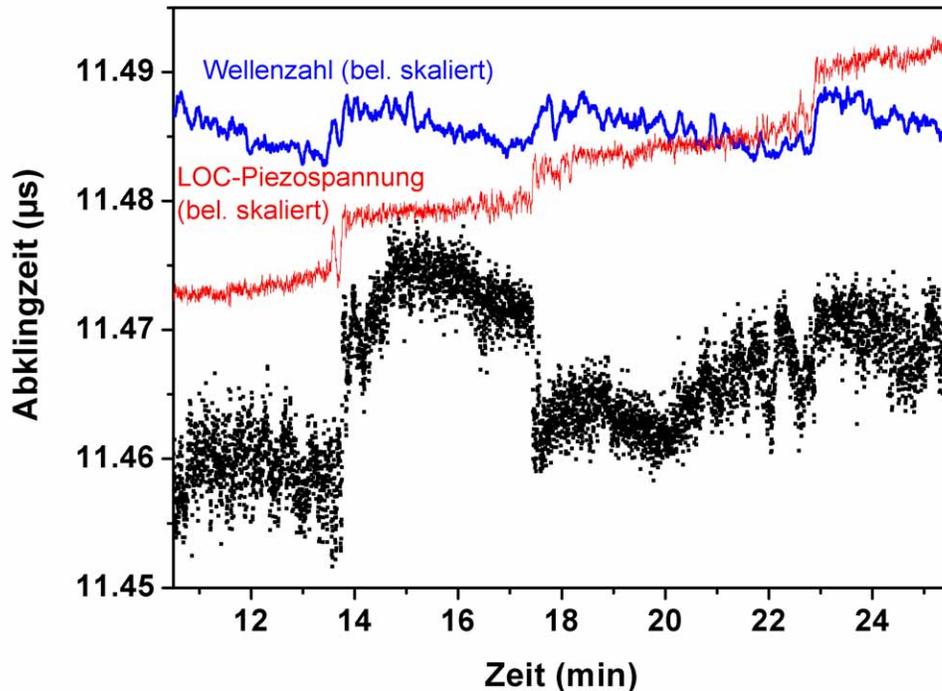


Abbildung 5.8: Darstellung der Stabilität der Abklingzeit von Ring-Down-Signalen. In rot bzw. blau sind die LOC-Piezospannung und der gleitende Durchschnitt der Wellenlängenmessgerätausgabe dargestellt. Die jeweiligen Sprünge korrelieren miteinander.

Man erkennt, dass bei den schon in Kapitel 4 beschriebenen kleinen Frequenzsprüngen der Idleremission gleichzeitig auch die Spannung an der PZT der LOC springt. Die ebenfalls gleichzeitigen Sprünge in den Abklingzeiten können durch leichtes Verkippen des LOC-Spiegels beim Verstimmen des PZTs erklärt werden. Aus τ_0 wird die Absorption nach Gleichung 2.9 bestimmt. Aus dem mittleren quadratischen Fehler vom Mittelwert findet man eine minimal nachweisbare Absorption von $\alpha_{min} = 1,6 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ in 1 Sekunde Messzeit. Zur Kontrolle der maximal möglichen Mittelungszeit wird der zeitliche Verlauf

der PZT-Spannung herangezogen, da diese offenbar als Maß gilt für die Stabilität der Abklingzeiten. Die Stabilität des Signals erlaubt eine Mittelung über etwa 180 Sekunden. Somit erhält man eine minimale rauschäquivalente Absorption von $\alpha_{min} = 1,2 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1}$ in 3 Minuten Messzeit. Da sich im Laufe der Messreihen die Eigenschaften des Spektrometers aufgrund von Justierungen, Umbauten, OPO Pumpleistung usw. leicht änderten, wurde für jede Messreihe jeweils die rauschäquivalente Absorption neu bestimmt.

Acetonnachweis

Wie bereits in Kapitel 2 erwähnt, spielt Aceton eine wichtige Rolle als Indikator u. a. für Diabetes. Bei etwa 2970 cm^{-1} findet sich eine starke und signifikante Absorptionsstruktur des Q-Zweiges (Abbildung 5.9). Aufgrund des Ausfalls einer Pumpdiode des Nd:YAG-Lasers konnte diese Struktur zwar nicht lückenfrei vermessen werden, die Spitze wurde zumindest erreicht und wurde für die Bestimmung der Nachweisgrenze genutzt. Dazu wurden mit dem Gasmischer verschiedene Konzentrationen von Aceton in Stickstoff eingestellt und die Absorption wurde ermittelt. Abbildung 5.10 zeigt das Ergebnis. Die Absorption als Funktion der Konzentration aufgetragen ergibt eine Gerade. Aus dem Schnittpunkt mit dem Wert der rauschäquivalenten Absorption ergibt sich die Nachweisgrenze. Demnach ist man in der Lage, Aceton ab etwa 350 ppt bei 1 Sekunde Messzeit in nichtabsorbierendem Gas nachzuweisen. Bei einer möglichen Messzeit von 3 Minuten läge somit die Nachweisgrenze bei etwa 26 ppt. Dies demonstriert die Eignung des OPO-CALOS Spektrometers für den höchstempfindlichen Einzelgasnachweis von Aceton. Diese Nachweisgrenze liegt unterhalb der in der Literatur angegebenen Marke von 5 ppb in 1 Sekunde für massenspektroskopische Verfahren zur Analyse von Atemgas [Dis03].

Bei realen medizinisch relevanten Messungen (z. B. Atemgasanalysen) muss jedoch die Querempfindlichkeit zu anderen Gasen berücksichtigt werden. Bei der Benutzung einer Kühlfalle wäre im Wesentlichen Methan aufgrund seiner atmosphärische Konzentration von 1,85 ppm störend. Abbildung 5.11 zeigt eine Kombination aus Messung und HITRAN-Simulation zu dieser Problematik. Es wäre folglich schwer möglich, Konzentrationen deutlich unterhalb von 100 ppb im Gasgemisch eindeutig zu identifizieren.

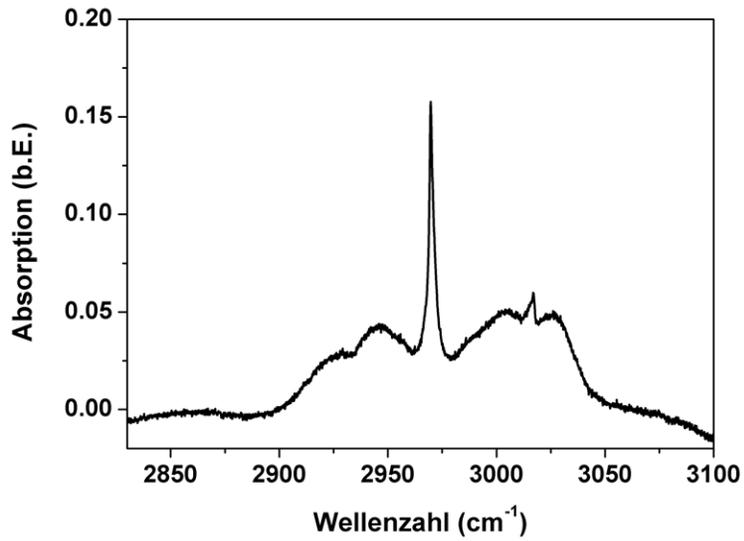


Abbildung 5.9: FTIR-Spektrum von 1 ppm Aceton bei einem Druck von 500 mbar [EPA03]

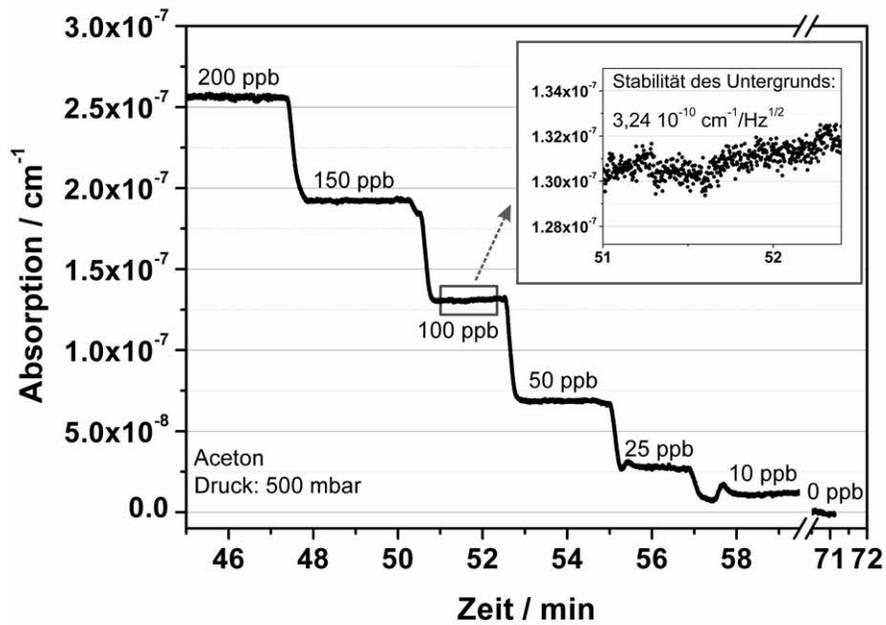


Abbildung 5.10: Messung von Konzentrationsstufen von Aceton (in Stickstoff). Vergrößert ist die Stabilität des Signals gezeigt.

Diese Nachweisgrenze wäre aber ausreichend für medizinische Anwendungen. Laut Literatur liegen die gemessenen Werte eines gesunden Menschen bei etwa 300-900 ppb [Dis03].

Die Polarität von Aceton beeinträchtigte im Übrigen unsere Messungen nicht (Vergl. [Bas04b]). Der „Memory-Effekt“ durch Adsorption an den LOC-Wänden ist vernachlässigbar. Für Multigasanalysen müsste man bei Verwendung einer Kühlfalle diesbezüglich den Einfluss des Wassers berücksichtigen.

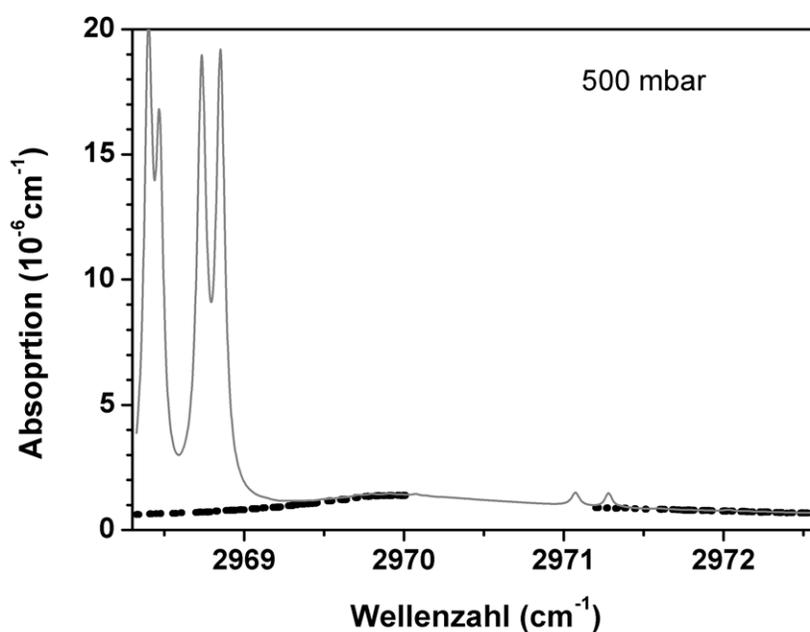


Abbildung 5.11: Die schwarzen Punkte stammen aus einer Messung von 1 ppm Aceton. Die Lücke zwischen 2970 und 2971 cm⁻¹ ist das Resultat des Ausfalls einer der beiden Pumpdiolen des OPO-Pumplasers und der damit verbundenen eingeschränkten Wellenlängenabstimmbarkeit. In grau ist eine HITRAN-Simulation der Summe von 2 ppm Methan mit 1 ppm Aceton dargestellt zur Verdeutlichung der Problematik der Querempfindlichkeit.

Ethannachweis

Das zweite wichtige Molekül, das mit Hilfe von OPO-CALOS vermessen wurde, ist Ethan, ein wichtiger Marker in Biologie und Medizin (Vergl. Kap. 2). Um z. B. Ethan im menschlichen Atem als Indikator bei der Früherkennung von oxidativem Stress zu nutzen, müsste man in der Lage sein, auch Konzentrationen unterhalb von 1 ppb messen zu können. Zunächst wurde der $^{\text{P}}\text{Q}_1$ -Unterzweig von Ethan (100 ppb) bei 100 mbar Druck vermessen (Abb. 5.12). Der Vergleich mit den FTIR-Spektren zeigt eine Abweichung in der Halbwertsbreite (FWHM) von 100 MHz, vermutlich ein Fehler bei den Druckangaben bezüglich der FTIR-Messung [FTIR99]. Die mit der Abnahme der Strukturbreiten verbundene Verbesserung der Selektivität wird erkaufte mit einer schlechteren Nachweisempfindlichkeit aufgrund geringerer Absorption [Pop02b]. Am günstigsten erweist sich für den Ethannachweis bei 100 mbar Druck der $^{\text{P}}\text{Q}_1$ -Unterzweig. Während sich im Vergleich zum Atmosphärendruck die Halbwertsbreite von 4,7 GHz auf 790 MHz reduziert, verringert sich die Stärke der Absorption nur auf immerhin etwa 60 %.

Analog zum vorigen Abschnitt wurden auch hier verschiedene Konzentrationen von Ethan in Stickstoff bei 100 mbar Druck vermessen, um die Nachweisgrenze zu bestimmen. Mit dem verwendeten Gasmischer gelang es, die benutzte zertifizierte Gasmischung von 1 ppm Ethan in Stickstoff auf bis zu 4 ppb herunterzumischen, begrenzt durch die Genauigkeit des Gasmischers. Um noch kleinere Ethankonzentrationen zu erreichen, wurde die Raumluft-Ethan-Konzentration (von uns gemessen als 2,26 ppb) mit N_2 unter Benutzung der Kühlfalle auf bis zu 40 ppt heruntergemischt. Abbildung 5.12 zeigt die Absorption als Funktion der Konzentration. Mit der rauschäquivalenten Absorption findet man eine Nachweisgrenze von 6 ppt bei 1 Sekunde Messzeit. In 3 Minuten Messzeit entspricht dies einem Wert von 0,4 ppt. Die in der Literatur zuvor veröffentlichte Bestmarke für Ethan lag bei 10 ppt, gemessen mit einem OPO-basierten photoakustischen Spektrometer [Her02]. Für die reale Anwendung in der Atemgasdiagnostik ist es auch hier wieder wünschenswert, selektiv und sensitiv im Gasgemisch (Atemluft) zu messen.

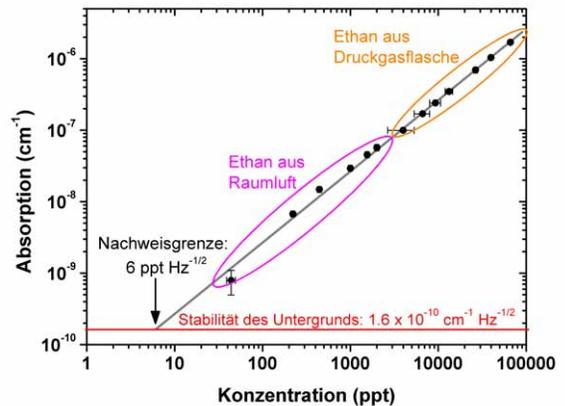
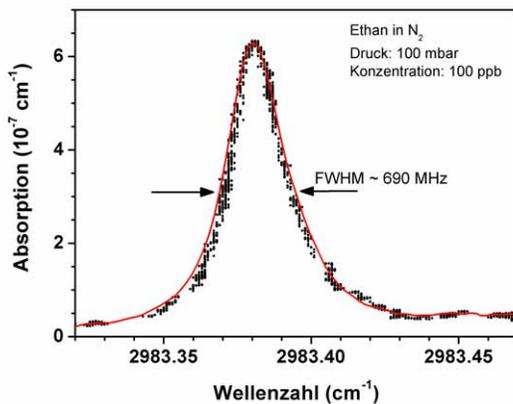


Abbildung 5.12: Links sieht man einen Scan über den PQ_1 Unterzweig von Ethan bei 100 mbar. Für die Ermittlung der Nachweisgrenze wird in der Spitze der Absorption bei verschiedenen Ethankonzentrationen gemessen.

Ethannachweis mit Multigasanalyse

Im Folgenden werden die Qualitäten des OPO-CALOS-Systems bei der Multigasanalyse demonstriert. Realitätsnah wird eine Atemgasanalyse durchgeführt. Im Gegensatz zu den Experimenten mit OPO-PAS kann hierbei auf die Benutzung von Kühlfallen verzichtet werden. Stattdessen wird die Selektivität durch Verringerung des Gasdruckes auf 100 mbar und der damit verbundenen Verringerung der Breiten der Absorptionsstrukturen erreicht. Damit wird insbesondere die starke Dominanz der Wasserabsorption im Vergleich zu Messungen bei Atmosphärendruck signifikant reduziert. Zur Identifizierung der Ethankonzentration wird, aufgrund der geeigneteren Lagen der Absorptionsstrukturen der einzelnen Gase, die im Vergleich zur stärksten Absorptionsstruktur unwesentlich schwächere bei etwa $2996,85 \text{ cm}^{-1}$ benutzt.

Der Beutel (aus Tedlar[®]) mit einer Atemprobe wird an das Spektrometer angeschlossen und die Gasabsorption im Durchfluss vermessen. Das Durchstimmen der Idlerwellenlänge des OPOs war, wie schon zuvor angedeutet, wegen des Defektes einer Pumplaserdiode sehr stark eingeschränkt, weshalb hier die Methode der LOC-Längenmodulation verwendet wurde. Deshalb sind die Rohdaten bei diesen Messungen vergleichsweise stark verrauscht und somit die Nachweisgrenze schlechter. Abbildung 5.13 zeigt das Ergebnis der

Atemgasanalyse. Daran angepasst ist eine Multigasimulation von Wasser, Methan und Ethan. Übrige Atemgase sind im vermessenen Bereich spektral flach und führen lediglich zu einem konstanten Offset (etwa $2,7 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$). Die Abweichung der angepassten Kurve von den Messwerten ist abgesehen von einer Stelle sehr gering. Diese Ausnahme erwies sich als Fehler in der HITRAN-Datenbank für die Wasserabsorption (Überprüfung durch Daniel Halmer mit Hilfe eines DFG-basierten Spektrometers). Die Messung wurde mit der Raumluft wiederholt. Aus dem Vergleich der Daten erhält man den Anteil der Gaskonzentrationen, die vom Probanden produziert wird. Die genauen Ergebnisse zeigt Tabelle 5.2. Der Proband (Golo von Basum) produziert kein Ethan, was aufgrund der in Kapitel 2 beschriebenen Assoziation mit Krankheiten beruhigend ist. Der vergleichsweise hohe Methangehalt der Atemluft ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass Golo von Basum sich vegetarisch ernährt und Bakterien im Darm die Verursacher sind.

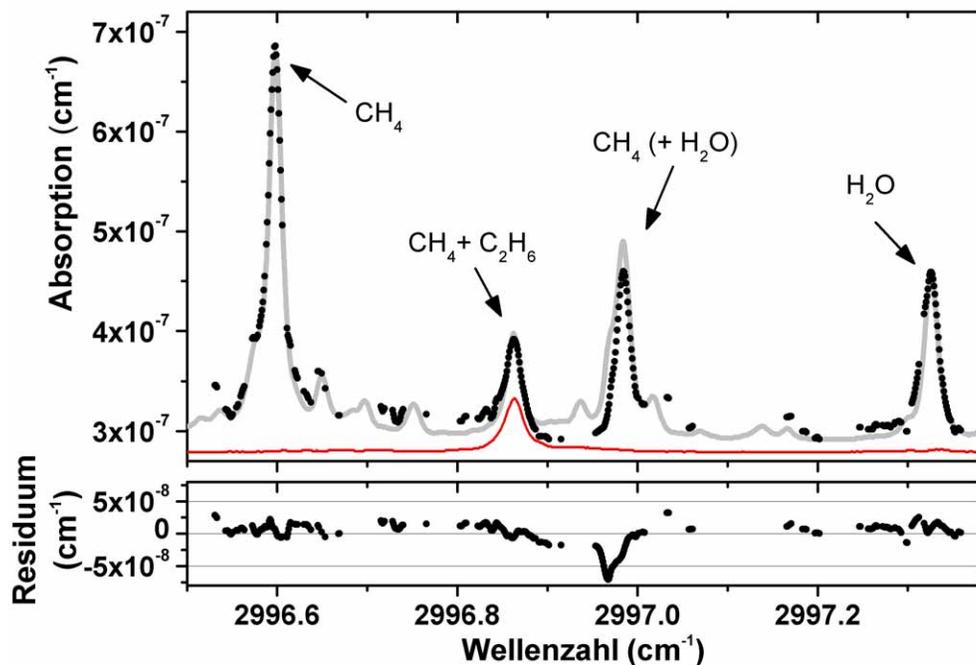


Abbildung 5.13: Analyse der Atemluft mit CALOS bei 100 mbar Druck ohne Verwendung einer Kühlfalle. Die OPO-Idlerfrequenz wurde über die Absorptionsstrukturen von Wasser, Methan und Ethan gescannt. Das Ergebnis ist in Schwarz dargestellt. In Grau sieht man die bestmögliche HITRAN-Multigas-Simulation, in Rot die Ethanabsorptionsstruktur. Das Residuum der Messung zeigt nur bei etwa 2997 cm^{-1} eine starke Abweichung der Simulation von der Messung, die mit einem Fehler in der HITRAN-Datenbank erklärt wird.

	Probenbeutel	Raumluft	Atem
Ethan (ppb)	2,4±0,5	2,7±0,5	-0,3±0,7
Methan (ppm)	10,8±0,5	1,9±0,5	7,9±0,7
Wasser (%)	2,1±0,2		2,1±0,2
Untergrund (10⁻⁸cm⁻¹)	27,9±0,1		27,9±0,1

Tabelle 5.2: Ergebnis der Atemgasanalyse. Die Wasserkonzentration entspricht der von gesättigtem Wasserdampf bei der Raumtemperatur. Die Fehler stammen aus einer Anpassung, die alle vier Parameter (Ethan, Methan, Wasser, Untergrund) berücksichtigt.

5.3 Diskussion der Ergebnisse

Es wurde demonstriert, dass cw-OPOs geeignete Laserquellen für PAS und CALOS sind. Mit beiden Verfahren konnten höchstempfindlich Spurengaskonzentrationen von Einzelgasen und Gasgemischen gemessen werden. So wurden sowohl mit dem transportablen PA-Spektrometer, als auch mit dem stationären CALOS-System Maßstäbe gesetzt. Dabei erreichte man mit CALOS (besonders auch dank der geringen OPO-Linienbreite) eine fast um 2 Größenordnungen bessere Nachweisempfindlichkeit als mit PAS. Da diese bei PAS linear von der Laserleistung abhängt, schätze ich, dass derzeit bei Leistungen der Größenordnung einiger Watt beide Verfahren bzgl. Empfindlichkeit bei Verwendung von cw-OPOs etwa gleichwertig sind. Dabei ist anzumerken, dass dieser Unterschied durchaus stark mit dem unterschiedlichen Aufwand zur Verbesserung des jeweiligen Systems zusammenhängt. Während das PA-System in den letzten Jahren kaum weiterentwickelt wurde, wurde für CALOS speziell für die Messdatenerfassung bzw. – Auswertung sehr viel Arbeit investiert. Die Leistungsschwelle kann also schnell mit neuen Entwicklungen in die eine oder andere Richtung verschoben werden. Bei CALOS wurde für die Multigasanalyse wegen des Messens bei geringerem Druck keine Kühlfalle benötigt, um Selektivität zu gewährleisten. Das ist ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens, da dadurch meist (abhängig von der Zusammensetzung des Gasgemisches) auch ein kleinerer

Wellenlängendurchstimmbereich (wegen der geringeren Breiten der Absorptionsstrukturen) ausreichend ist. Nachteilig für CALOS wirkt sich der deutlich höhere Aufwand bei der Justierung, deren Empfindlichkeit bzgl. Erschütterungen und Temperaturschwankungen und der insgesamt komplexere Aufbau aus. Daraus ergeben sich die anwendungsbezogenen Kriterien für die Entscheidung für das eine oder andere Nachweisverfahren. In Kombination mit beiden Verfahren ermöglicht der cw-OPO einen sehr sensitiven und selektiven Online-Spurengasnachweis.

6. Spektroskopie an kalten Molekülonen

In enger Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Stephan Schlemmer von der Universität Köln, im Speziellen Oskar Asvany von der Sternwarte Leiden und Edouard Hugo, wurde der DC PR-SRO für die Spektroskopie an kalten Molekülonen (Vergl. Kapitel 2) eingesetzt. Im Folgenden werden der Aufbau und die Durchführung der Experimente beschrieben und die Ergebnisse diskutiert.

6.1 Aufbau

Die Idlerstrahlung des DC PR-SRO wird offen über etwa 2 Meter in die transportable 22-polige Radiofrequenzfallenapparatur (LIRTRAP, Physikalisches Institut, Köln) eingekoppelt. Die Fokussierung geschieht über einen goldbeschichteten Hohlspiegel (Krümmungsradius 1 m). Ein KRS-5-Fenster wird als Einkoppelspiegel benutzt und dient als erster Abschwächer (ca. 13 % Reflexion bei 3 μm). Hinter dem Fenster wird die Leistung mit einem Powermeter gemessen. Zur Vermeidung von Sättigungseffekten kann durch einen drehbaren Polarisationsfilter die linear polarisierte Idlerstrahlung beliebig abgeschwächt werden. Zusätzlich werden bei Bedarf auch ZnSe-Fenster (jeweils ca. 70 % Transmission) als Abschwächer in den Strahlengang gebracht. Über einen Klappspiegel kann auch wahlweise die Strahlung eines Diodenlasers bei etwa 1,5 μm Wellenlänge in LIRTRAP eingekoppelt werden. Abbildung 6.1 zeigt ein Foto des Aufbaus. Die Wellenlänge von Pump- und Signalstrahlung des OPOs wird mit Hilfe zweier fasergekoppelter Wellenlängenmessgeräte (Burleigh WA1500 NIR) und daraus die Idlerwellenlänge analog zu Gleichung 3.5 bestimmt. Im Messprogramm (AG Prof. Schlemmer) werden diese ebenso wie die Zählraten der Ionen und die gemessene Leistung verarbeitet. Des Weiteren werden automatisch fehlerhafte Messdaten (aufgrund von Modensprüngen des OPO's bzw. Fehlern bei den Wellenlängenmessungen) nicht berücksichtigt und somit Fehler aufgrund falscher Koinzidenzen von Ionenzählrate und

Wellenzahl der Laserstrahlung bei der Datenerfassung minimiert. Aus den Messpunkten wird für jede Wellenzahl der Mittelwert für die Zählraten gebildet.

Zur Erzeugung von H_2D^+ werden H_2 und D_2 (etwa 5-10 %) in die Ionenquelle eingeführt und durch Elektronenbeschuss ionisiert. Über einen Quadrupol-Massenfilter können massenselektiv Ionen zur 22-poligen rf-Falle transportiert werden. Es werden Massen größer $3u$ (Atomare Masseneinheit) ausgewählt. Durch einen kurzpulsigen Beschuss mit He werden die Molekülionen abrupt abgebremst und auf die Falltemperatur von etwa 20 K abgekühlt und über 1 Sekunde gespeichert. Dabei wird das Reaktionsgas H_2 konstant eingelassen (Dichte etwa $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$). Bei Bestrahlung mit Laserlicht geeigneter Frequenz können Übergänge ($v_1=0 \rightarrow v_1=1$) des H_2D^+ induziert werden, die chemische Reaktionen zwischen den Molekülionen und dem neutralen Reaktionsgas hervorrufen. Abbildung 6.2 zeigt zur Übersicht die untersten Rotationsenergieniveaus.

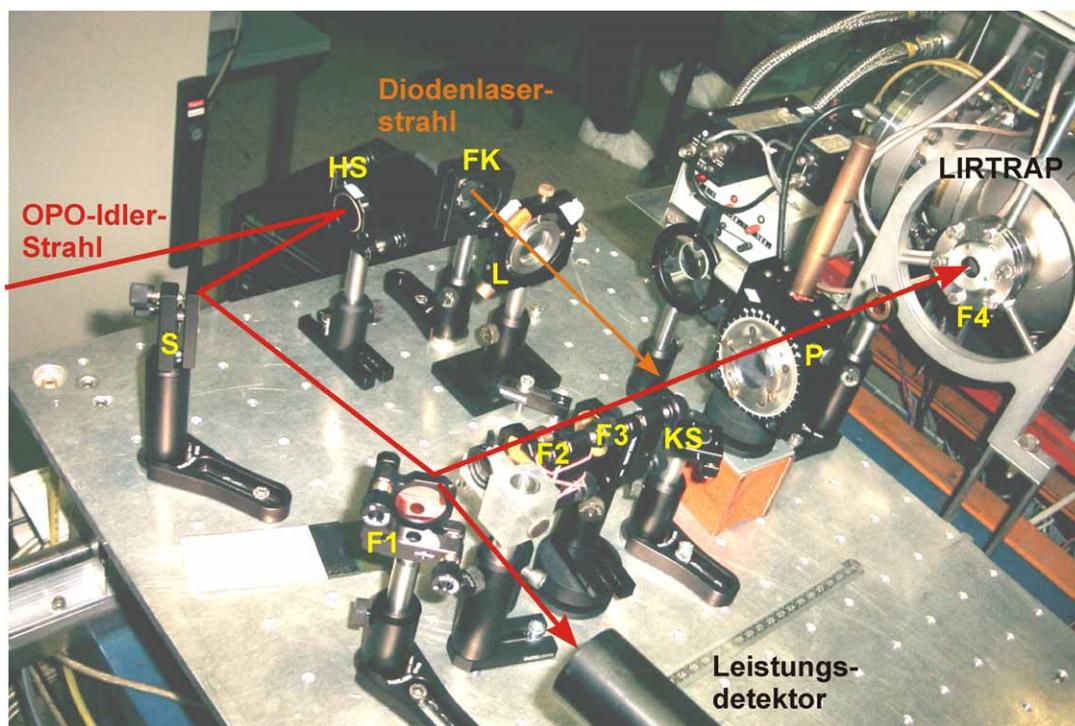


Abbildung 6.1: Strahleinkopplung des OPO-Idlerstrahls oder wahlweise des fasergekoppelten Diodenlaserstrahls in die 22-Pol-Fallenapparatur. HS=Hohlspiegel, S=Goldspiegel, F1-F4=Fenster, P=Polarisationsfilter, L=Linse, KS=Klappspiegel, FK=Faserkoppler.

Es wird hier die Reaktion $\text{H}_2\text{D}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{HD}$ untersucht. Aufgrund der hohen H_2 -Dichte kollidieren fast alle angeregten H_2D^+ während ihrer Lebensdauer von etwa 20 ms mit den Wasserstoffmolekülen. Somit ist die Fluoreszenz angeregter H_2D^+ vernachlässigbar. Nach Verlassen der rf-Falle durchlaufen die Moleküle erneut einen Quadrupol-Massenfilter und werden dann massenselektiv über einen Ionendetektor gezählt. Wir messen hier bei Masse 3 das Reaktionsprodukt H_3^+ . Für die Zählrate gilt in guter Näherung bei ungefähre Konstanz der Gesamtzahl der gespeicherten Ionen:

$$\text{Zählrate} \sim pPB \quad (6.1)$$

(p = Population, P = Laserleistung, B = Einstein-B-Koeffizient)

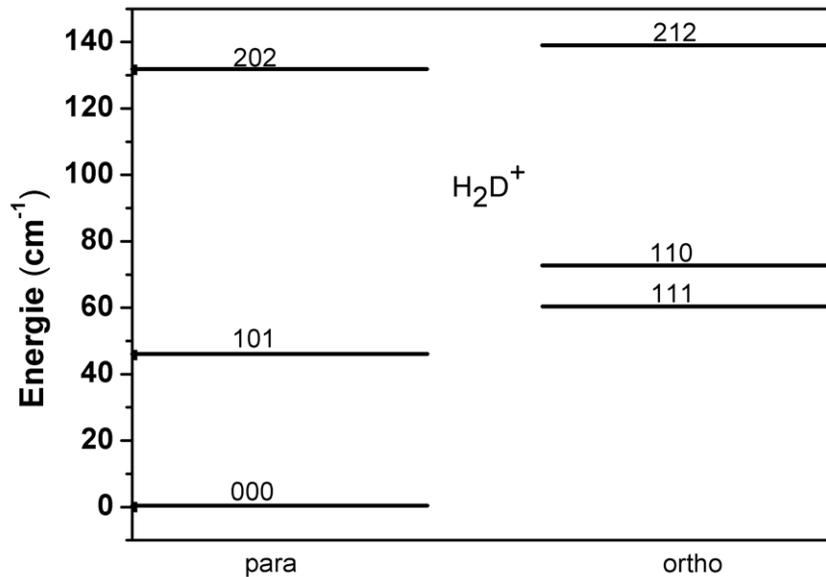


Abbildung 6.2: Darstellung der untersten Energielevel von H_2D^+ . „Para“ bedeutet, dass die Kernspins der H-Atome entgegengesetzt sind, entsprechend bei „ortho“ parallel sind. Angegeben sind jeweils die drei Quantenzahlen J , K_a und K_c .

6.2 Durchführung

Nachdem sich die Schwankungen von Temperatur, Druck und Gasflüssen in der LIRTRAP minimiert haben, stabilisiert sich auch die Untergrundzählrate (etwa 500) der Ionen bei Masse 3u, und die Vermessung bekannter Übergänge des H_2D^+ beginnt. Der Untergrund ist das Resultat von Nebenreaktionen bei der Erzeugung von H_2D^+ . Ein Ziel war es, einen zwar theoretisch berechneten (bei 3164.149 cm^{-1} , [Ram04]), aber noch nie gemessenen Übergang ($J K_a K_c: 1 0 1 \rightarrow 2 2 0$) erstmals zu messen. Aufgrund des geringen Einstein-B-Koeffizienten (Vergl. Tabelle 6.1) wird auf eine Abschwächung (Goldspiegel statt KRS-5-Fenster) der OPO-Idlerstrahlung verzichtet und mit einer Leistung von etwa 24 mW in LIRTRAP eingekoppelt. Um diesen Übergang mit dem OPO adressieren zu können, musste das normalerweise benutzte Etalon (0,5 mm Durchmesser), mit dem die Frequenzabdeckung der OPO-Emission Lücken aufweist (Vergl. Pop02b), durch ein dickeres (1 mm Durchmesser) ersetzt werden. Mit diesem kommt es wegen dessen im Vergleich halben FSR (Freier Spektralbereich) deutlich leichter zu Modensprüngen bei der Frequenzdurchstimmung, sodass der Messprozess etwa 45 Minuten dauerte. Dabei ist anzumerken, dass nur Werte aufgenommen werden, bei denen die Differenz aus Pump- und Signalwellenzahl bei 3 aufeinander folgenden Messprozessen sich nicht verändert hat. Abbildung 6.3 zeigt das Ergebnis der Messung. Jeder Datenpunkt ist der Mittelwert aus mindestens 3, im Mittel etwa 10 Messwerten.

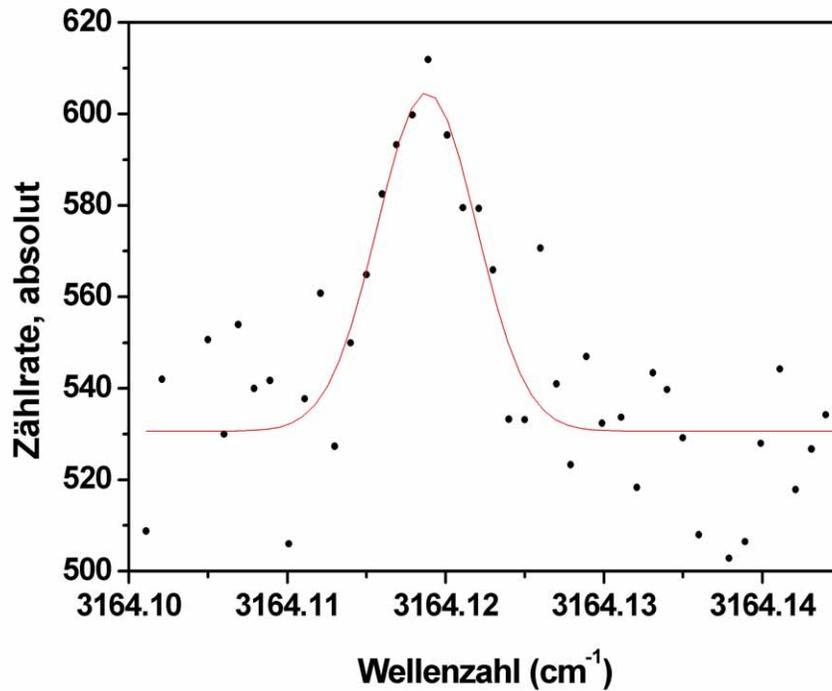


Abbildung 6.3: Messung des 1 0 1 → 2 2 0 Übergangs des H₂D⁺. In schwarz die Mittelwerte der Zählrate bei Masse 3u inklusive Untergrund. In rot der Gauß-Fit.

Vergleichbare Messungen werden mit weiteren Übergängen durchgeführt (Siehe z. B. Abb. 6.4). Wenn das 0,5 mm Etalon genutzt werden kann (z. B. für den Übergang 000→101), dauert die vergleichbare Messung etwa 10-20 Minuten. Bei diesen Messungen ist die OPO Idlerleistung, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, zur Vermeidung von Sättigungseffekten auf etwa 0,1 mW abgeschwächt. Aus der Gauß-Anpassung lässt sich die mittlere Wellenlänge (mittlere Frequenz ν_0) und die Dopplerbreite (FWHM) bestimmen. Aus Letzterer kann nach [Dem91]

$$\delta\nu_D = 7,16 \cdot 10^{-7} \nu_0 \sqrt{T/M} \quad (6.2)$$

(M=Molmasse) die Temperatur T der Ionen in der 22-Pol-Falle bestimmt werden. Dieser Wert ist als obere Abschätzung anzusehen, da Messunsicherheiten und

Laserfrequenzschwankungen die Absorptionsstrukturen leicht verbreitern können (Fehler von $T < 10\%$). Die gemessenen Wellenzahlen der Übergänge sind, ebenso wie die schon zuvor gemessenen und berechneten [Ram04], in Tabelle 6.1 dargestellt. Ebenso finden sich dort die berechneten Energiewerte der Übergänge.

Normalwasserstoff (n-H₂) besteht zu etwa 75 % aus o-H₂ (Ortho-Wasserstoff) und 25 % aus p-H₂ (Para-Wasserstoff). Bei p-H₂ sind die Kernspins der H-Atome entgegengesetzt ($j=0,2,\dots$), im Gegensatz zu o-H₂ ($j=1,3,\dots$). Bei den hier herrschenden niedrigen Temperaturen sind nur die untersten Zustände des Ortho- und Para-Wasserstoffs besetzt ($j=0$ bzw. $j=1$). Bereits Gerlich et al. [Ger02b] hatten festgestellt, dass die Population von H₂D⁺-Zuständen in H₂-Umgebung abhängig ist vom Ortho-/Para- Zustandsverhältnis des Wasserstoffs.

Daher wurde in weiteren Messungen neben dem üblichen n-H₂ (Normalwasserstoff) Reaktionsgas auch reines p-H₂ (Para-Wasserstoff) benutzt, das freundlicherweise von der Universität Nijmegen zur Verfügung gestellt wurde. Noch am Tag der Herstellung wurde mit den Messungen begonnen, um die Reinheit bestmöglichst zu gewährleisten. Um konstante Bedingungen für die jeweiligen Messungen mit p-H₂ und n-H₂ zu gewährleisten, wurden sie jeweils am gleichen Tag durchgeführt. Des Weiteren sind die Zählraten auf die Laserleistung normiert. Abbildung 6.4 zeigt zum Vergleich je 2 der spektroskopierten Übergänge. Aus den Dopplerbreiten der gemessenen Übergänge ergeben sich Iontentemperaturen zwischen 22 K und 33 K. Mit Hilfe der Proportionalität 6.1 werden die relativen Populationen der Zustände ermittelt und in Tabelle 6.2 dargestellt. Dabei wurden die Einstein-B-Koeffizienten aus den statistischen Gewichten (g_1, g_2) der Zustände und den Einstein A-Koeffizienten aus [Ram04] analog zu [Dem91] ermittelt und auf den stärksten Zustand (000) normiert:

$$B \sim \frac{A g_2}{\nu^3 g_1} \quad (6.3)$$

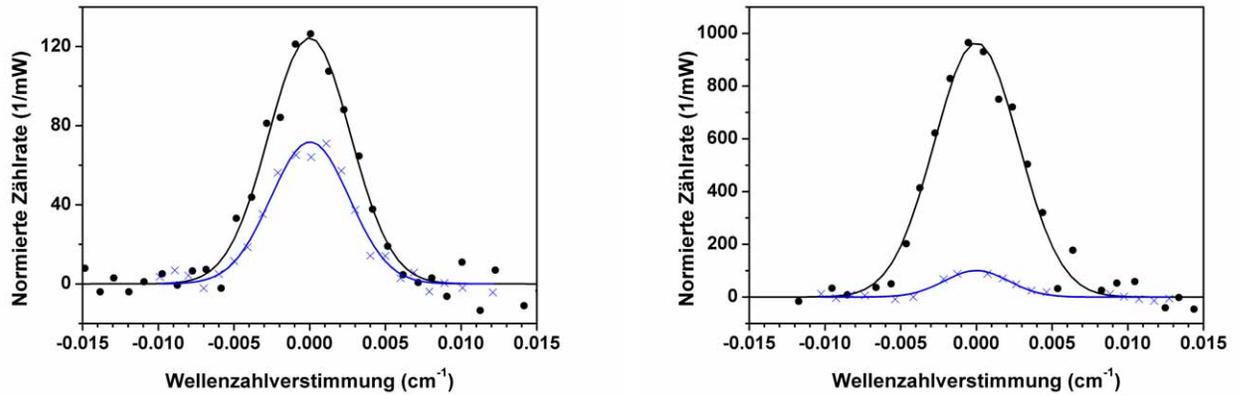


Abbildung 6.4: Zählraten für die Übergänge 000→101 (schwarze Punkte) und 111→212 (blaue Kreuze) des H_2D^+ gemessen mit n- H_2 (links) und p- H_2 (rechts). Es ist jeweils das Dopplerprofil angepasst.

<u>Übergang</u>	<u>g_2 / g_1</u>	<u>B</u> (relativ)	<u>Energie [Ram04]</u> (cm^{-1})	<u>Wellenzahl</u> (cm^{-1}) <i>Theorie</i>	<u>Wellenzahl</u> (cm^{-1}) <i>Messung</i>	<u>Wellenzahl,</u> <u>Messung</u> (cm^{-1}) <i>mit OPO</i>
101→000	1 / 3	0,318	45,698→2992,524	2946,826	2946,802	2946,805
111→110	3 / 3	0,466	60,027→3063,331	3003,304	3003,276	3003,279
000→101	3 / 1	1	0,000→3038,198	3038,198	3038,177	3038,182
111→212	5 / 3	0,532	60,027→3128,888	3068,861	3068,845	3068,850
101→220	5 / 3	0,040	45,698→3209,847	3164,149	-----	3164,119

Tabelle 6.1: Übersicht der gemessenen Übergänge und zum Vergleich die theoretischen [Ram04], zuvor schon gemessenen [Koz88] und die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Wellenzahlen (letzte Spalte). Die B-Koeffizienten sind analog der Proportionalität 6.1 aus den A-Koeffizienten aus [Ram04] und relativ zum Maximum berechnet.

<u>Zustand</u>	<u>n-H_2</u>	<u>p-H_2</u>
000	1	1
111	1,09	0,20

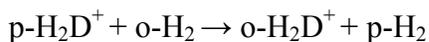
Tabelle 6.2: Die relative Population der jeweils untersten para- und ortho- H_2D^+ -Zustände in n- H_2 und p- H_2 -Umgebung

6.3 Diskussion der Ergebnisse

Es wurden 5 Übergänge des H_2D^+ im 3 μm -Wellenlängenbereich vermessen. Die Ergebnisse zu den Linienpositionen bestätigen bereits veröffentlichte Resultate im Rahmen der absoluten Messgenauigkeit der WA1500 (Herstellerangabe: $\pm 0,004 \text{ cm}^{-1}$). Es ist hier anzumerken, dass ein Vergleich mit einem auf Jod stabilisierten Nd:YAG-Laser bei 1064 nm durchaus Abweichungen um $0,01 \text{ cm}^{-1}$ offenbart haben. Eine regelmäßige Eichung der Geräte auch im 1,5 μm -Wellenlängenbereich ist für zukünftige Messreihen angedacht.

Es konnte erstmals ein sehr schwacher Übergang bei $3164,119 \text{ cm}^{-1}$ dank der hohen IR-Leistung des OPOs vermessen werden. Diese Linie ist etwa 25 mal schwächer als die stärkste vermessene. Die gemessenen Werte liegen systematisch um maximal $0,03 \text{ cm}^{-1}$ unterhalb den von Ramanlal *et al.* theoretisch vorhergesagten.

In einer weiteren Messreihe wurde zwischen den Reaktionsgasen Normalwasserstoff (n- H_2) und reinem Parawasserstoff (p- H_2) unterschieden. Ausgehend von der Boltzmannverteilung erwartet man rein thermisch, dass bei Temperaturen von 20-30 K der Ortho-Zustand 111 des H_2D^+ nur zu 13-50 % im Vergleich zum Para-Zustand 000 besetzt ist. Im Experiment wird dies zwar für das Reaktionsgas p- H_2 im Rahmen der Fehler ($< 10\%$) bestätigt. Bei Verwendung von n- H_2 waren beide Zustände in etwa gleich stark besetzt (111 sogar etwas höher, aber im Rahmen des Messfehlers von maximal 10 %). Dies bestätigt Gerlich *et al.* [Ger02b], wonach Austauschreaktionen nach inelastischen Stößen der Form



eine wichtige Rolle spielen. Die Rotation des H_2 macht diese Reaktion exotherm mit 84 K. Bei derart niedrigen Temperaturen in der LIRTRAP ist nur der unterste p- H_2 -Zustand ($j=0$) besetzt, und somit spielt die Umkehrreaktion keine Rolle. Weitere Experimente werden in naher Zukunft Klarheit bringen und so helfen, Vorgänge in interstellaren Wolken besser zu verstehen. Weitere Übergänge des H_2D^+ konnten mit einem kommerziellen Diodenlaser im Bereich um 1,5 μm vermessen werden (Siehe Anhang). Dieser Bereich würde auch von der Signalemission des OPOs mit vergleichbarer Leistung abgedeckt.

Die Ergebnisse zeigen, dass cw-OPOs geeignete Laserquellen sind für die LIR-Spektroskopie (Laser Induced Reaction) an kalten Molekülen.

7. Experimente mit einem optischen Frequenzkamm

In diesem Kapitel werden Experimente beschrieben, die zum Ziel haben, die Linienbreite von cw-OPOs weiter zu verkleinern, um z. B. noch präziser Übergänge von Molekülen vermessen zu können. Die Experimente wurden in Zusammenarbeit mit Prof. Andreas Wicht und Ingo Ernsting vom Institut für Experimentalphysik der Universität Düsseldorf durchgeführt. Zunächst wird gezeigt, wie Frequenzmessungen mit einem optischen Frequenzkamm mit Hilfe eines OPOs in das mittlere Infrarot erweitert werden können. Zum Abschluss werden Stabilisierungsmöglichkeiten der OPO-Emission erläutert.

Wir benutzten einen Femtosekunden-Laser-Frequenzkamm, wie er kommerziell bei Menlo Systems (FC 8004) erhältlich ist [Hol00], der für unsere Anforderungen (breiterer Emissionsbereich) weiter optimiert werden musste.

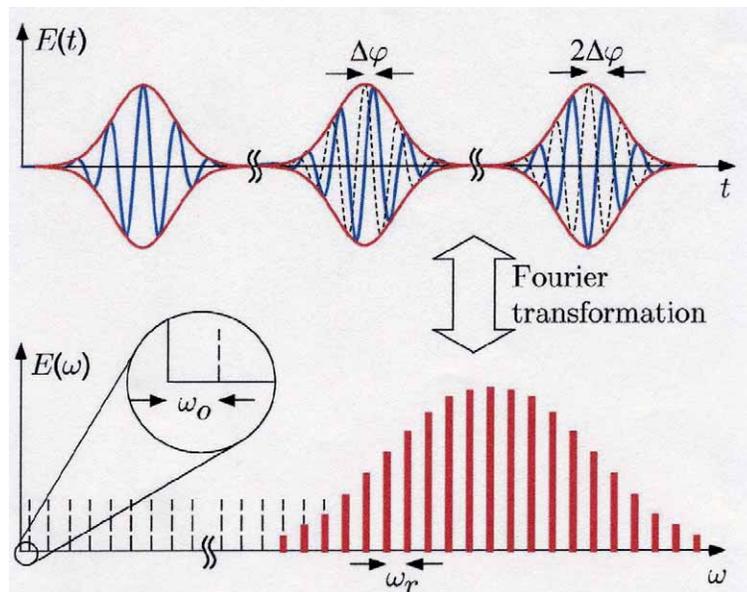


Abbildung 7.1: Oben: Gezeigt ist ein Puls mit der Einhüllenden in rot und der dephasierenden Trägerwelle in blau im Zeitbild. Unten: Im Frequenzbild äußert sich die Dephasierung in der Offsetfrequenz ω_0 . Die einzelnen Kammnadeln haben jeweils einen Abstand gleich der Pulswiederholungsfrequenz $\omega_r = T^{-1}$ (aus [FC8004]).

7.1 Grundlagen Frequenzkamm

Prinzip

Abbildung 7.1 illustriert anschaulich die Funktionsweise des Frequenzkamms. Entsprechende Literatur wurde von mehreren Arbeitsgruppen publiziert [Tel99, Apo00, Jon00]. Prof. T.W. Hänsch erhielt in diesem Jahr den Physik-Nobelpreis für seine Arbeiten auf diesem Gebiet.

Betrachtet man idealisiert den Umlauf eines Laserpulses in einem (linearen) optischen Resonator der Länge L mit einer Trägerfrequenz ω_c , so erhält man am Ausgang des Resonators eine Sequenz von Pulsen, welche scheinbar alle eine Kopie eines einzigen Pulses sind und zeitlich durch die Umlaufzeit T separiert sind. Es gilt:

$$T = \frac{v_g}{2L} . \quad (7.1)$$

Tatsächlich sind die Pulse nicht identisch, da die Einhüllende $A(t)$ mit der mittleren Gruppengeschwindigkeit v_g propagiert, während die Trägerwelle mit ihrer Phasengeschwindigkeit propagiert. Resultierend dephasiert die Trägerwelle mit jedem Umlauf um $\Delta\varphi$ gegenüber der Einhüllenden. Mit der Annahme einer periodischen Einhüllenden kann das elektrische Feld geschrieben werden als:

$$E(t) = \text{Re}(A(t)e^{-i\omega_c t}) = \text{Re}\left(\sum A_n e^{-i(\omega_c + n\omega_r)t}\right) . \quad (7.2)$$

A_n sind dabei die Fourierkomponenten von $A(t)$. Die optische Frequenz ω_n einer Kammmadel setzt sich aus zwei Radiofrequenzen (ω_r , ω_0) und einer natürlichen Zahl n ($\sim 10^6$) zusammen:

$$\omega_n = n\omega_r + \omega_0 \quad (7.3)$$

mit der Pulswiederholungsfrequenz $\omega_r = T^{-1}$ und der Offsetfrequenz $\omega_0 = \Delta\varphi / T$. ω_r ist leicht messbar. ω_0 erhält man durch die Schwebung der frequenzverdoppelten n -ten Kammmadel mit der $2n$ -ten Kammmadel, falls der Frequenzkamm eine ganze Oktave abdeckt (Abb. 7.2).

Es gilt dann:

$$2(n\omega_r + \omega_0) - (2n\omega_r + \omega_0) = \omega_0 \quad (7.4)$$

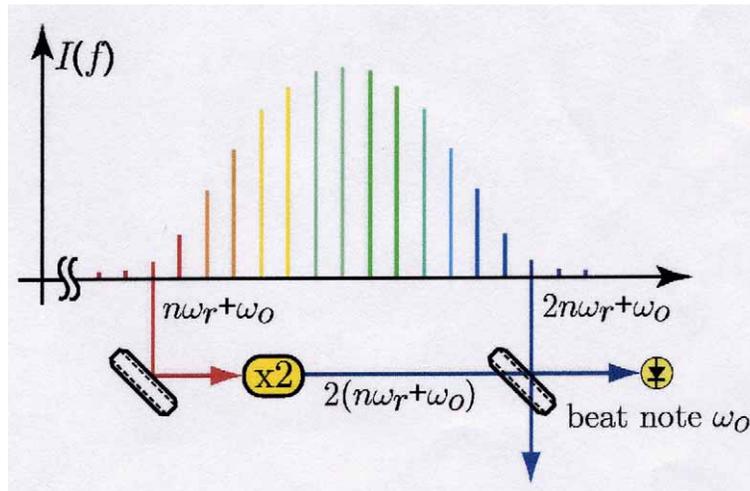


Abbildung 7.2: Skizze für die Ermittlung der Offset-Frequenz (aus [FC8004]).

Abbildung 7.3 zeigt eine Prinzipskizze des Frequenzkammes. Ein 200-MHz-Ti:Sa-fs-Ringlaser wird durch einen Verdi-Pumplaser bei 532 nm gepumpt. Die Emissionswellenlänge liegt bei 800 nm. Die breite Frequenzabdeckung wird mit Hilfe einer photonischen Kristallfaser erreicht, deren Nichtlinearität genutzt wird. Das rote bis infrarote Licht wird zum Teil in einem KNbO₃-Kristall frequenzverdoppelt. Aus der Schwebung zwischen dem grünen Licht und dem frequenzverdoppelten Infraroten wird die Offsetfrequenz bestimmt.

Für hochpräzise Frequenzmessungen müssen Repetitionsrate und Offsetfrequenz phasenstabilisiert werden. Geregelt werden dafür die Leistung des Pumplasers via AOM und die Resonatorlänge des Femtosekundenlasers. Ein 10 MHz-RF-Oszillator wird als Referenz genutzt. Ein H-Maser steht zusätzlich zur Verfügung. Die Emissionen von Kamm und Laser werden überlagert und die Beatsignale auf dem Detektor gemessen. Um die Absolutfrequenz ermitteln zu können, muss man diese auf zunächst 100 MHz genau kennen (Repetitionrate 200 MHz). Ein kalibriertes Wellenlängenmessgerät (WA1500) wäre dazu ausreichend.

7.2.1 Messung der Idlerfrequenz

Im ersten Schritt gilt es, ein geeignetes Verfahren zu finden, um die Idlerfrequenz zu messen. Dazu werden OPO- und Kammemission analog zu Abbildung 7.3 überlagert und die Beatnotes mit schnellen Photodioden (Bandbreiten >200 MHz) gemessen. Die OPO-Pumpstrahlung (einige mW), die seitlich in Vorwärtsrichtung aus dem ersten Polarisator austritt und die Emission aus der Frontfläche des PPLN-Kristalls werden jeweils über Fasern (Single Mode) zum Frequenzkamm transportiert. Der Emissionsbereich des kommerziellen Frequenzkammes ist begrenzt auf 500-1100 nm. Dies legt nahe, die von Kovalchuk *et al.* [Kov01a] vorgeschlagene Methode zur Messung der Idlerfrequenz anzuwenden. Demnach misst man die Pumpwellenlänge bei 1064 nm. Des Weiteren nutzt man die im PPLN-Kristall vorkommenden Prozesse, wie die Erzeugung der 2-Harmonischen (SHG) der Signalwelle und die Summenfrequenzerzeugung (SFG) aus Pump- und Signalwelle. Beide Prozesse erzeugen rotes Licht, sind aber nicht phasenangepasst und somit die Leistungen gering (<μW für SHG, <10 μW für SFG). Aus

$$\omega_i = \omega_p - \omega_s = 2\omega_p - (\omega_p + \omega_s) \quad (7.5)$$

lässt sich so die Idlerfrequenz ermitteln. Abbildung 7.4 zeigt die gemessene Beatnote für die SFG. Die Signalhöhe von maximal 8 dB ist wegen der geringen Leistung der OPO-Emission sehr klein, sodass dieses Signal nicht ohne größeren Aufwand zur Stabilisierung genutzt werden kann. Daher wurde die Entscheidung getroffen, den Emissionsbereich des Kammes zu erweitern, um die deutlich leistungsstärkere Signalwelle (einige mW) nutzen zu können.

Dazu wurde die photonische Kristallfaser (PCF, photonic crystal fiber) durch eine andere (femtowhite800, Cristal Fibre) ersetzt. Abbildung 7.5 zeigt den Emissionsbereich von Frequenzkamm und OPO.

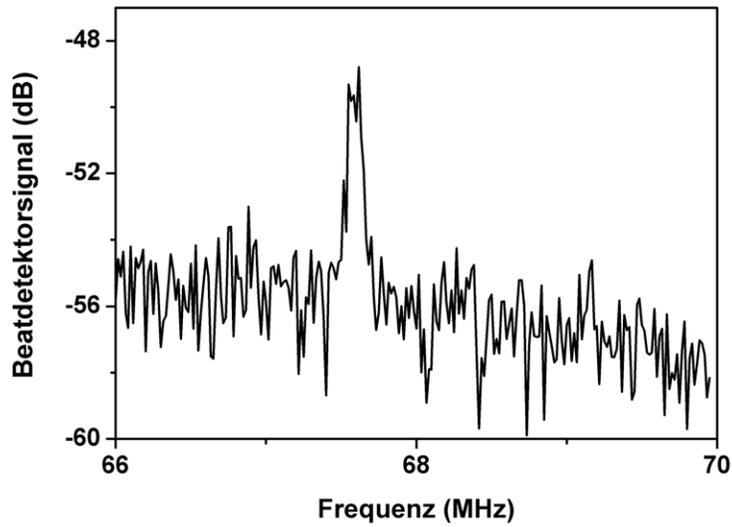


Abbildung 7.4: Man sieht die Schwebungssignale zwischen Kammemission und Pump- und Signal-SFG gemessen mit einem Frequenzanalysator (PSA-Serie, Agilent).

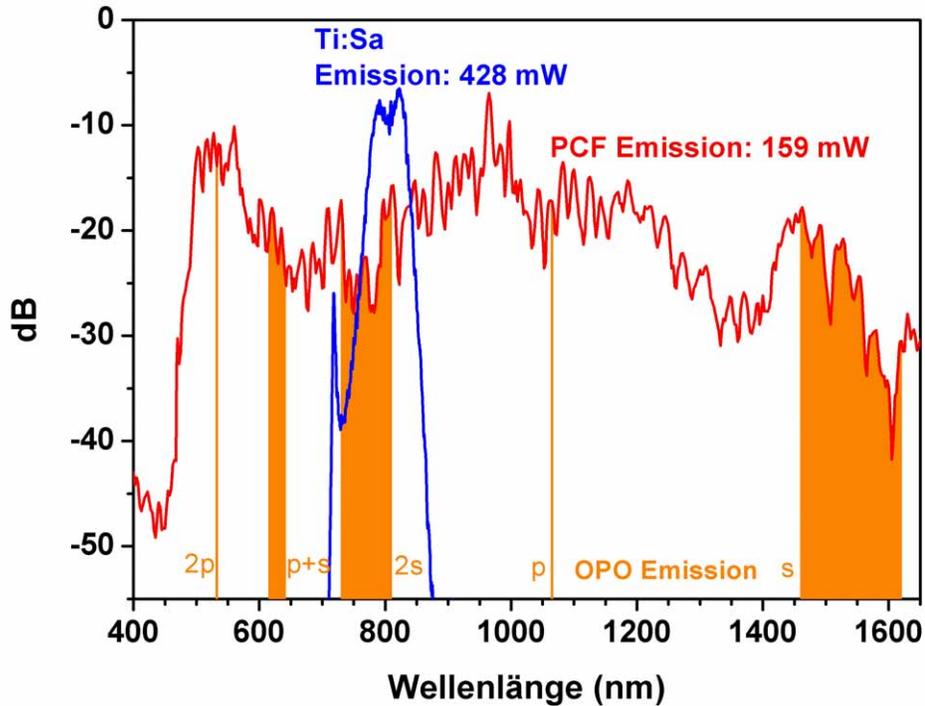


Abbildung 7.5: Emissionsbereiche von Ti:Saphir-Laser (blau) und PCF (rot) aufgenommen mit einem optischen Frequenzanalysator. Des weiteren sind die OPO-Emissionsbereiche (orange) dargestellt

Für die Messungen der Schwebungssignale von Pump- und Signalwelle des OPOs mit der Kammemission wurde der Aufbau zum Strahlüberlapp aus Abbildung 7.3 leicht verändert. Den neuen Aufbau zeigt Abbildung 7.6. Es wird hier auf Gitter verzichtet. Stattdessen werden dichroitische Strahlteiler und schmalbandige Bandpassfilter verwendet. Der Klappspiegel ermöglicht es, wahlweise die Schwebungssignale für Pump- und Signalwelle mit einem oder zwei getrennten Detektoren zu messen (Abb. 7.6). Für die Pumpstrahlung sind die Signale etwa 30 dB (S/N =1), für die Signalstrahlung des OPOs immerhin etwa 25 dB stark. Dies reicht sicher für die Stabilisierung aus. Mit Verwendung eines Wellenlängenmessgerätes (WA1500 NIR) wäre es nun möglich, mit dem Frequenzkamm die Pump- und Signalwellenlängen und somit auch die Idlerwellenlänge des OPOs zu bestimmen. Die Stabilität des Frequenzkammes wurde bislang noch nicht voll ausgetestet. Des weiteren fiel der H-Maser wegen eines Defektes als Referenz aus.

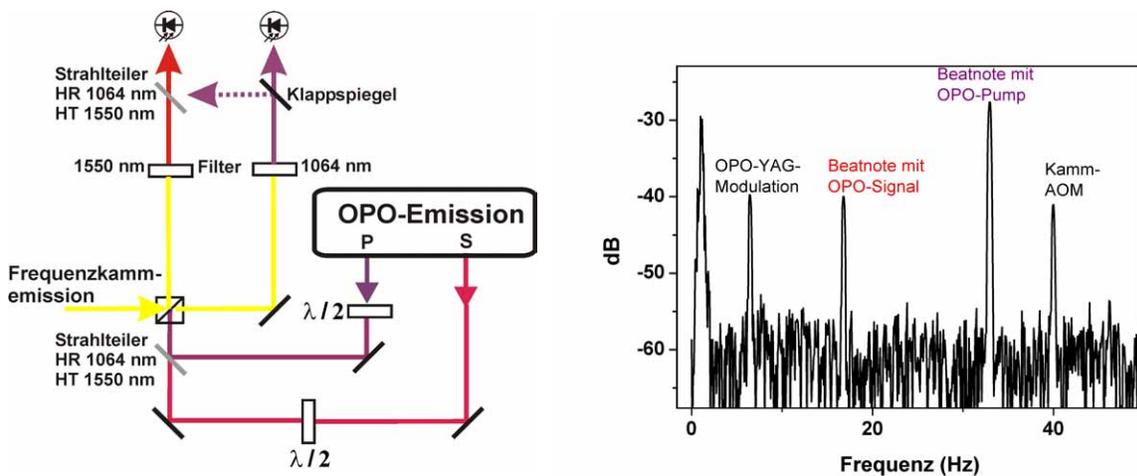


Abbildung 7.6: Der Aufbau des Strahlenganges (links) ermöglicht es, wahlweise einen gemeinsamen oder zwei getrennte Detektoren zu verwenden. Rechts sieht man die Schwebungssignale aufgenommen mit einem Detektor (InGaAs, Thorlabs). Nebenbei sieht man auch die Treiberfrequenzen der YAG-Lasermodulation des OPOs und des AOMs im Frequenzkamm.

7.2.2 Stabilisierung der Idlerfrequenz

Für die Stabilisierung der Idlerfrequenz des OPOs ist eine Feed-Forward-Methode vorgesehen. Dazu wird ein AOM in den Idlerstrahl gebracht. Gemessen werden die Pump- und Signalfrequenz des OPOs inklusive der jeweiligen Phasenänderungen $\Delta\varphi$. Mischt man beide Signale, so erhält man die Differenzsignale, und es gilt die Phasenbeziehung

$$\Delta\varphi_p(t) - \Delta\varphi_s(t) = \Delta\varphi_i(t). \quad (7.6)$$

Man erhält also den Phasenfehler der Idlerwelle $\Delta\varphi_i(t)$. Mischt man dies wiederum mit dem Signal eines regelbaren RF-Lokaloszillators ω_{LO} , so erhält man

$$\omega_{LO}t - \Delta\varphi_i(t). \quad (7.7)$$

Dies wird als Regelsignal für den AOM benutzt. Für diese Stabilisierung ist die Bestimmung der Offsetfrequenz des Kammes nicht nötig, da die Differenzfrequenz benutzt wird. Der Lokaloszillator wird zum Verstimmen der Idlerwellenlänge benutzt. Der von uns schon bei den CALOS-Experimenten benutzte AOM hat eine Bandbreite von 10 MHz. Die Pumpfrequenz des OPOs schwankt in einem Zeitraum von etwa 9 Minuten um maximal 4 MHz (Abb. 7.7). Die Änderungen sind dabei vergleichsweise langsam und sollten daher leicht über den Pumplaser zu stabilisieren sein. Problematisch ist jedoch die vergleichsweise schlechte Stabilität der Signalwellenlänge von etwa 12-18 MHz in 1,9 s Messzeit (Vergl. Kap. 4). Daher ist eine Vorabstabilisierung der Signalwellenlänge nötig. Dazu wurde ein Frequenz-Phasen-Detektor von der Universität Hannover ausgeliehen. Dieser wandelt Abweichungen von Frequenzen vom Arbeitspunkt (hier etwa 310 MHz) in eine Regelspannung um. Dazu wird das Beatnotesignal des Detektors auf etwa 310 MHz hochgemischt. Der Regelausgang wird über die PZT-Steuerung mit dem PZT des Signalresonators des OPOs verbunden. So wird jede Frequenzschwankung direkt durch Regelung der Signalresonatorlänge korrigiert. Mit Hilfe dieses Verfahrens gelingt es, die Stabilität der Signalwellenlänge auf 7 MHz in 120 s Messzeit zu verbessern (Abbildung 7.7). Dies ist über 120 s um etwa Faktor 2 besser, als die Ergebnisse mit der in Kapitel 4 beschriebenen Intensitätsstabilisierung über einen Zeitraum von 1,9 s. Damit sollte es

möglich sein, die vorgeschlagene Feed-Forward-Stabilisierung der Idlerstrahlung über das AOM zu realisieren. Diese Arbeit wird von Ingo Ernsting weitergeführt.

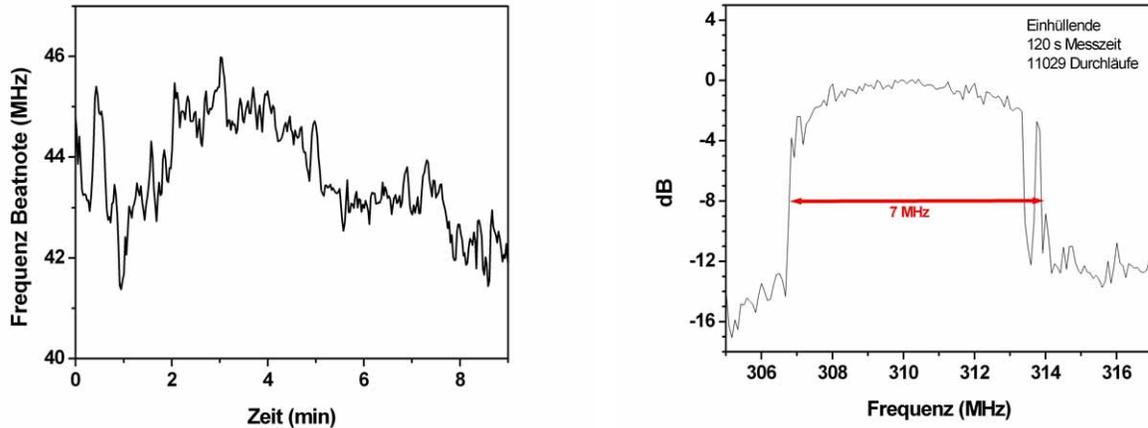


Abbildung 7.7: Die Frequenzschwankungen der Schwebung zwischen Kamm- und Pumplaseremission wurden mit einem Frequenzzähler (53181A, HP) gemessen (links). Rechts sieht man die etwa 7 MHz breite Einhüllende der Schwebung mit der Signalstrahlung des OPOs gemessen über 2 Minuten.

7.3. Diskussion der Ergebnisse

Der DC PR-SRO wurde mit einem optischen Frequenzkamm kombiniert. Nach erfolgreicher Erweiterung des Emissionsbereichs des Kammes ist es gelungen, starke Beatnotes mit Pump- und Signalstrahlung des OPOs simultan zu messen. Dies ermöglicht unter Verwendung eines geeichten Wellenlängenmessgerätes eine Bestimmung der absoluten Frequenz von Pump-, Signal- und Idlerstrahlung des OPOs mit einer Genauigkeit, die wesentlich abhängen wird von der benutzten Referenz und der Qualität der Kammstabilisierung. Derzeit kann diese Stabilität mit besser als 200 Hz abgeschätzt werden. Mit diesem Aufbau kann also der Messbereich des Kammes auf den 3 μm -Bereich ausgeweitet werden mit einer zu erwartenden Genauigkeit im sub-kHz-Bereich, die damit mehrere Größenordnungen besser sein würde als die, herkömmlicher Wellenlängenmessgeräte. Des weiteren wird ein Feed-Forward-Stabilisierungsverfahren für die Idleremission des OPOs vorgestellt, das weder Phasenstabilisierungskreise noch eine

Messung der Offsetfrequenz des Kammes erfordert. Eine Vorabstabilisierung der Signalfrequenz des OPOs auf 7 MHz in 2 Minuten Messzeit ist bereits realisiert und ebnet somit den Weg zur Nutzung des AOMs zur direkten Idlerwellenstabilisierung und somit zu einer weiteren Verbesserung der Linienbreite des OPOs. Letzterer wird somit auch für Anwendungen im Bereich der Spektroskopie an schweren, ultrakalten Molekülen interessant, aber auch den Bereich der Metrologie.

D. Zusammenfassung

Pump- und Signalresonante Dauerstrich-Optisch-Parametrische-Oszillatoren (cw-OPOs) sind nicht nur aufgrund ihrer hohen Ausgangsleistung, niedriger Oszillationsschwelle und guter Abstimmbarkeit innerhalb des großen Emissionsbereichs eine attraktive Strahlungsquelle im mittleren Infrarot. Auch die Frequenzstabilität und Linienbreiten sind ohne Stabilisierung auf eine externe Referenz sehr gut. Die Langzeitstabilität über etwa 30 Minuten ist besser als die Genauigkeit des Wellenlängenmessgerätes von 60 MHz. Die Linienbreiten auf einer Zeitskala von 20 μ s von maximal 6 kHz erlauben eine effiziente Anregung schmalbandiger, optischer Resonatoren. Zur Messung der Linienbreite wurde erstmals die Cavity-Ringing-Methode im 3 μ m-Bereich erfolgreich angewendet. Des Weiteren zeigen Analysen, dass die Form der Verstärkungskurven vom OPO sich stark mit der Zeit ändert und somit großen Einfluss auf das Frequenzverhalten nimmt.

Durch Kopplung an externe Referenzen, wie z. B. einen Frequenzkamm, kann der OPO auch für präzise Frequenzmessungen im 3 μ m-Bereich verwendet werden. Dabei werden Pump- und Signalwellenlänge simultan gemessen und damit die Idlerwellenlänge bestimmt.

Durch eine Feed-Forward-Stabilisierung der Idlerstrahlung des OPOs über ein AOM könnte in naher Zukunft auf elegante Weise hochstabile Strahlung im 3 μ m-Bereich erzeugt werden, die sogar präzise Spektroskopie an schweren, ultrakalten Molekülen ermöglicht. Erste Schritte dahin konnten bereits gemacht werden. Jedoch war mir der Abschluss dieser Arbeit während meiner Promotion nicht mehr vergönnt.

Der OPO konnte in Demonstrationsexperimenten seine Eignung, sowohl für die Photoakustische (PAS) als auch Cavity-Leak-Out-Spektroskopie (CALOS) unter Beweis stellen. In Kombination mit PAS wurde erstmals in einer Zeitauflösung von 10 Minuten aus einem Gasgemisch der Ethankonzentrationsverlauf extrahiert. Dabei sind selbst bei Ethankonzentrationen im ppb-Bereich die Absorptionstrukturen deutlich zu identifizieren.

In Kombination mit CALOS gelingt es, Ethan als Einzelgas mit einer bisher unerreichten Nachweisgrenze ($S/N=1$) von 6 ppt in 1s zu messen. Bei einer Mittelung über 3 Minuten ergäbe sich somit eine Nachweisgrenze von 0,4 ppt. Dies entspricht einem minimal

nachweisbaren rauschäquivalenten Absorptionskoeffizienten von $\alpha_{min} = 1,2 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1}$. Des weiteren wird durch die Reduzierung des Druckes eine Multigasanalyse von Atemproben (Ethan, Methan, Wasser) ohne Verwendung einer Kühlfalle möglich. Die Transportierbarkeit erweitert zusätzlich das Anwendungsspektrum des OPOs innerhalb der biologischen und medizinischen Spurengasanalytik.

Mit Hilfe des OPOs können im 3 μm -Bereich Molekülonen angeregt werden und dadurch chemische Reaktionen induziert werden (Laser-Induced-Reaction-Spektroskopie). Durch Anregung von H_2D^+ wurde die Reaktion $\text{H}_2\text{D}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{HD}$ bei einer Temperatur von 20-30 K induziert. Diese Reaktion spielt eine wichtige Rolle bei Deuterisierungsprozessen im interstellaren Medium. Durch Änderung des Para- / Orthowasserstoff-Verhältnisses und anschließender Analyse von Besetzungszahlverhältnissen verschiedener Zustände konnte die Relevanz von durch Gerlich *et al.* vorausgesagten Austauschreaktionen nach inelastischen Stößen der Form $\text{p-H}_2\text{D}^+ + \text{o-H}_2 \rightarrow \text{o-H}_2\text{D}^+ + \text{p-H}_2$ bestätigt werden. Dank der hohen Leistung des OPOs konnte zudem erstmals ein sehr schwacher Übergang des H_2D^+ vermessen werden. Bislang wurde für diese Form der Spektroskopie entweder ein leistungsschwaches DFG-System oder breitbandige gepulste Strahlung verwendet, mit der die gut 100-MHz breiten Linienprofile nicht präzise vermessen werden können.

E. Ausblick

Sollte die Stabilisierung der Idleremission des OPOs auf den Frequenzkamm den erhofften Erfolg bringen, so könnte in naher Zukunft der OPO auch für höchstpräzise Spektroskopie im (sub-) kHz-Bereich eingesetzt werden. Eine wesentliche Limitierung besteht in der Wahl des nichtlinearen Kristalls und in der Realisierbarkeit geeigneter dielektrischer Resonatorspiegel für größere Wellenlängen. Etablierte, periodisch polbare Materialien (Lithiumniobat, Lithiumtantalat,...) für cw-OPOs erlauben Idlerwellenlängen bis maximal 4-5 μm . Durch die Einführung von periodisch gepoltem MgO-dotiertem stöchiometrischem Lithiumniobat ist es mittlerweile möglich, bei Kristalltemperaturen unter 100 °C OPOs zu betreiben. Eine verringerte Koerzitivfeldstärke beim ferroelektrischen Polen erlaubt es zudem, auch dickeres Material (>1 mm) periodisch zu polen. Unterstützende lichtinduzierte Methoden zur Domänenbildung versprechen weitere Verbesserungen [Wen04].

Andere Materialien, wie z. B. Silbergalliumselenid (AgGaSe_2) oder -sulfid (AgGaS) sind leider nicht ferroelektrisch polbar, sodass auf die Methode der Phasen Anpassung durch Winkelkompensation zurückgegriffen werden müsste. Zudem können diese Materialien nicht bei 1064 nm Wellenlänge gepumpt werden. Im Anhang findet man das Schema eines bei 1,5 μm -Wellenlänge gepumpten OPOs basierend auf AgGaSe_2 für Emissionen bis etwa 8 μm , der auf seine baldige Realisierung wartet. Die jeweils notwendigen Optiken und der Kristallofen sind bereits vorhanden.

Auch die photoakustische Spektroskopie kann zukünftig weiter verbessert werden. In letzter Zeit wurde eine spezielle Form des photoakustischen Nachweises eingeführt, die sogenannte QEPAS (Quartz-Enhanced PAS) [Kos05]. Als Detektor wird eine Quartzstimmgabel benutzt, wie sie auch in Uhren als Frequenzgeber genutzt wird. Die Gabelzähne werden resonant durch die Gasdruckschwankungen angeregt. Über die piezoelektrischen Eigenschaften der Stimmgabel wird das akustische Signal gemessen. Hervorstechende Eigenschaften der QEPAS sind eine hohe Güte (~ 10000) und die geringen benötigten Gasvolumina (~ 1 mm³). Letzteres bietet ein großes Potential für Messungen mit hoher Zeitauflösung. Die erreichten Empfindlichkeiten liegen aber immer

noch 1-3 Größenordnungen unter denen herkömmlicher PAS, wobei anzumerken ist, dass die technische Entwicklung noch am Anfang steht. Die Empfindlichkeit von PAS könnte durch Laserleistungsüberhöhung innerhalb eines optischen Resonators um die photoakustische Zelle weiter verbessert werden [Lei96, Mül01].

F. Literatur

[AIT98] R. Al-Tahtamouni, K. Bencheikh, R. Storz, K. Schneider, M. Lang, J. Mlynek, S. Schiller, “Long-term stable operation and absolute frequency stabilization of a doubly resonant parametric oscillator”, *Appl. Phys. B* **66**, 733 (1998)

[Ama85] T. Amano, “Difference-frequency laser spectroscopy of molecular ions with a hollow-cathode cell: extended analysis of the ν_1 band of H_2D^+ ”, *J. Opt. Soc. Am. B* **2**, 790 (1985)

[Apo00] A. Apolonski, A. Poppe, G. Tempea, C. Spielmann, T. Udem, R. Holzwarth, T.W. Hänsch, F. Krausz, “Controlling the phase evolution of few-cycle light pulses”, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 740 (2000)

[Arm62] J.A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, P.S. Pershan, “Interactions between light waves in a nonlinear dielectric”, *Phys. Rev.* **127**, 1918 (1962)

[Bas03] G.v. Basum, H. Dahnke, D. Halmer, P. Hering, M. Mürtz, “Online recording of ethane traces in human breath via infrared laser spectroscopy”, *J Appl. Physiol.* **95**, 2583 (2003)

[Bas04a] G.v. Basum, D. Halmer, P. Hering, M. Mürtz, S. Schiller, F. Müller, A. Popp, F. Kühnemann, “Parts per trillion sensitivity for ethane in air with an OPO cavity leak-out spectrometer”, *Opt. Lett.* **29**, 797 (2004)

[Bas04b] G.v. Basum, “Infrarot-Cavity-Leak-Out-Spektroskopie: Höchstempfindliche Echtzeit Spurengasanalytik”, Dissertation ILM Universität Düsseldorf (2004)

[Bel81] A.G. Bell, “Upon the production of sound by radiant energy”, *Phil. Mag. and Journal of Science* (1881)

[Dem91] W. Demtröder, “Laserspektroskopie”, Springer-Verlag (1991)

[Dis03a] A.M. Diskin, P. Spanel, D. Smith, “Time variation of ammonia, acetone, isoprene and ethanol in breath: a quantitative SHIFT-MS study over 30 days”, *Physiol. Meas.* **24**, 107 (2003)

- [**Dix03**] J. Dixon, T.A. Elmsly, D.B. Smith, “The effect of ethylene treatment on fruit quality and ripening for late season ‘hass’ avocados stored up to six weeks”, NZ Avocado Growers’ Association Annual Research Report **3**, 80 (2003)
- [**Dre83**] R.W.P. Drever, J.L. Hall, F.V. Kowalski, J. Hough, G.M. Ford, A.J. Munley, H. Ward, “Laser phase and frequency stability using an optical resonator”, Appl. Phys. B **31**, 97 (1983)
- [**Dun99**] M.H. Dunn, M. Ebrahimzadeh, “Parametric generation of tunable light from continuous-wave to femtosecond pulses”, Science **286**, 1513 (1999)
- [**DWD05**] Deutscher Wetterdienst, GAW-Brief Nr. 27 (2005)
- [**Ebr00**] M. Ebrahimzadeh, M.H. Dunn, “Optical parametric oscillators”, Handbook of Optics IV, 2201 (2000)
- [**Els76**] E.F. Elstner, J.R. Konze, “Effects of point freezing on ethylene and ethane production by sugar beet leaf disks”, Nature **263**, 351 (1976)
- [**EPA03**] EPA spectral database, www.epa.gov/ttn/emc/ftir/ (2003)
- [**Ern05**] I. Ernsting, F. Müller, A. Wicht, S. Schiller, “CW-OPO combined with an optical frequency comb for precise mid-IR spectroscopy”, ICOLS, Aviemore (2005)
- [**FC8004**] Bedienungsanleitung FC8004 von Menlo Systems
- [**Fin94**] T. Fink, “Photoakustische Spektroskopie für die Umweltanalytik”, Dissertation IAP Universität Bonn (1994)
- [**For05**] S.M. Foreman, A. Marian, J. Ye, E.A. Petrukhin, M.A. Gubin, O.D. Mücke, F.N.C. Wong, E.P. Ippen, F.X. Kärtner, “Demonstration of a HeNe/CH₄-based optical molecular clock”, Opt. Lett. **30**, 570 (2005)
- [**Fri04**] M.B. Frish, R.T. Wainner, B.D. Green, J. Stafford-Evans, M.C. Laderer, M.G. Allen, “Progress in reducing size and cost of trace gas analyzers based on tunable diode laser absorption spectroscopy”, SPIE Proc. Optics East, Philadelphia (2004)
- [**FTIR99**] FTIR-Messung von VOC’s, HASIBO-Database, IAP Universität Bonn und Universität Bremen (1999)
- [**Gäb98**] R. Gäbler, “Aufbau eines transportablen photoakustischen Spektrometers für den empfindlichen und kontinuierlichen Ethylenachweis in der Pflanzenphysiologie”, Dissertation IAP Universität Bonn (1998)

- [Ger02a] D. Gerlich, “Inhomogeneous rf-fields: A versatile tool for the study of processes with slow ions”, Adv. Chem. Phys. Vol. LXXXII, 1 (2002)
- [Ger02b] D. Gerlich, E. Herbst, E. Roueff, “ $\text{H}_3^+ + \text{HD} \leftrightarrow \text{H}_2\text{D}^+ + \text{H}_2$: low temperature laboratory measurements and interstellar implications”, Planetary and Space Science **50**, 1275 (2002)
- [Hal04] D. Halmer, G.v. Basum, P. Hering, M. Mürtz, “Fast exponential fitting algorithm for real-time instrumental use”, Rev. Sci. Instrum. **75**, 2187 (2004)
- [Hec03] A. Hecker, M. Havenith, C. Braxmaier, U. Sträßner, A. Peters, “High resolution Doppler-free spectroscopy of molecular iodine using a continuous wave optical parametric oscillator”, Opt. Comm. **218**, 131 (2003)
- [Hen95] A.J. Henderson, M.J. Padgett, J. Zhang, W. Sibbett, M.H. Dunn, “Continuous frequency tuning of a cw optical parametric oscillator through tuning of its pump source”, Opt. Lett. **20**, 1029 (1995)
- [Her02] M.M.J.W.v. Herpen, S. Li, S.E. Bisson, S. Te Lintel Hekkert, F.J.M. Harren, “Tuning and stability of a continuous-wave mid-infrared high-power single resonant optical parametric oscillator”, Appl. Phys. B **75**, 329 (2002)
- [Her04] M.M.J.W.v. Herpen, S.E. Bisson, A.K.Y. Ngai, F.J.M. Harren, “Combined wide pump tuning and high power of a continuous-wave, singly resonant optical parametric oscillator”, Appl. Phys. B **78**, 281 (2004)
- [HITRAN] HITRAN data base, URL:<http://cfa-www.harvard.edu/HITRAN/>
- [Hod99] C.F. Hodges, D.A. Campbell, “Endogenous ethane and ethylene of *Poa pratensis* leaf blades and leaf chlorosis in response to biologically active products of *Bipolaris sorokiniana*”, Eur. J. Plant Path. **105**, 825 (1999)
- [Hol00] R. Holzwarth, T. Udem, T.W. Hänsch, J.C. Knight, W.J. Wadsworth, P.S.J. Russel, “Optical frequency synthesizer for precision spectroscopy”, Phys. Rev. Lett. **85**, 2264 (2000)
- [Jon00] D.J. Jones, S.A. Diddams, J.K. Ranka, A. Stentz, R.S. Windeler, J.L. Hall, S.T. Cundiff, “Carrier-envelope phase control of femtosecond mode-locked lasers and direct optical frequency synthesis”, Science **288**, 635 (2000)

- [Jun97] D.H. Jundt, "Temperature dependent Sellmeier equation for the index of refraction, n_e , in congruent grown lithium niobate", *Opt. Lett.* **22**, 1553 (1997)
- [Ker96] B. McKersie, "Oxidative stress", publiziert im Internet, www.plantstress.com/Articles/Oxidative%20Stress.htm (1996)
- [Kos05] A.A. Kosterev, F.K. Tittel, D.V. Serebryakov, A.L. Malinovsky, I.V. Morozov, "Applications of quartz tuning forks in spectroscopic gas sensing", *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 043105 (2005)
- [Kov01a] E.V. Kovalchuk, D. Dekorsy, A.I. Lvovsky, C. Braxmaier, J. Mlynek, S. Schiller, A. Peters, "Doppler-free spectroscopy of CH₄ using a cw optical parametric oscillator", *Proc. 6th Symp. on Frequency Standards and Metrology (St. Andrews, 2001)*, World Scientific 513 (Singapore, 2002)
- [Kov01b] E.V. Kovalchuk, D. Dekorsy, A.I. Lvovsky, C. Braxmaier, J. Mlynek, A. Peters, S. Schiller, "High-resolution Doppler-free molecular spectroscopy with a continuous-wave optical parametric oscillator", *Opt. Lett.* **26**, 1430 (2001)
- [Koz88] I.N. Kozin, O.L. Polyansky, N.F. Zobov, "Improved analysis of the experimental data on the H₂D⁺ and D₂H⁺ absorption spectra", *J. Molec. Spectrosc.* **128**, 126 (1988)
- [Küh98] F. Kühnemann, K. Schneider, A. Hecker, A.A.E. Martis, W. Urban, S. Schiller, J. Mlynek, "Photoacoustic trace-gas detection using a cw single-frequency parametric oscillator", *Appl. Phys. B* **66**, 741 (1998)
- [Küh04] F. Kühnemann, F. Müller, G.v. Basum, D. Halmer, A. Popp, S. Schiller, P. Hering, M. Mürtz, "CW-OPO-based cavity-leak-out spectrometer for ultrasensitive and selective mid-infrared trace gas analysis", *SPIE Proc. LASE 5337-18 Photonics West, San Jose* (2004)
- [Kul02] T.J. Kulp, S.E. Bisson, R.P. Bambha, T.A. Reichardt, U.B. Goers, K.W. Aniolek, D.A.V. Kliner, B.A. Richman, K.M. Armstrong, R. Sommers, R. Schmitt, P.E. Powers, O. Levi, T. Pinguet, M. Fejer, J.P. Koplrow, L. Goldberg, T.G. McRae, "The application of quasi-phase-matched parametric light sources to practical infrared chemical sensing systems", *Appl. Phys. B* **75**, 317 (2002)
- [Li91] Z.Y. Li, R.G.T. Bennett und G.E. Stedman, "Swept-frequency induced optical cavity ringing", *Opt. Comm.* **86**, 51 (1991)

- [**Mar98**] A.A.E. Martis, S. Büscher, F. Kühnemann, “Simultaneous ethane and ethylene detection using a CO-overtone laser photoacoustic spectrometer: a new tool for stress/damage studies in plant physiology”, *Instrum. Sci. & Techn.* **26**, 177 (1998)
- [**Mar01**] M. Martinelli, K.S. Zhang, T. Coudreau, A. Maitre, C. Fabre, “Ultra-low threshold cw triply resonant OPO in the near infrared using periodically poled lithium niobate”, *J. Opt. A* **3**, 300 (2001)
- [**Maz05**] D. Mazzotti, P. Cancio, G. Giusfredi, P. De Natale, M. Prevedelli, “Frequency-comb-based absolute frequency measurements in the mid-infrared with a difference-frequency spectrometer”, *Opt. Lett.* **30**, 997 (2005)
- [**Mey97**] J.-P. Meyn, M.M. Fejer, “Tunable ultraviolet radiation by second-harmonic generation in periodically poled lithium tantalite”, *Opt. Lett.* **22**, 1214 (1997)
- [**Moo04**] D.S. Moore, “Instrumentation for trace detection of high explosives”, *Rev. Sci. Instr.* **75**, 2499 (2004)
- [**Müc04**] O.D. Mücke, O. Kuzucu, F.N.C. Wong, E.P. Ippen, F.X. Kärtner, S.M. Foreman, D.J. Jones, L.-S. Ma, J.L. Hall, J. Ye, “Experimental implementation of optical clockwork without carrier-envelope phase control”, *Opt. Lett.* **29**, 2806 (2004)
- [**Mül01**] F. Müller, “Beiträge zu einem neuen OPO gestützten photoakustischen Spektrometer”, Diplomarbeit IAP Universität Bonn (2001)
- [**Mül03a**] F. Müller, A. Popp, F. Kühnemann, S. Schiller, “A continuous-wave optical parametric oscillator for mid infrared photoacoustic trace gas detection”, *OSA TOPS Proc.* **83** ASSP San Antonio (2003)
- [**Mül03b**] F. Müller, A. Popp, F. Kühnemann, S. Schiller, “Transportable, highly sensitive photoacoustic spectrometer based on a continuous-wave dual-cavity optical parametric oscillator”, *Opt. Express* **11**, 2820 (2003)
- [**Mül04**] F. Müller, A. Popp, S. Schiller, F. Kühnemann, “Cw-OPO-based photoacoustic spectrometer for highly sensitive detection of ethane and other volatile organic compounds“, *SPIE Proc. BIOS* **5320-19** Photonics West, San Jose (2004)
- [**Mül05a**] F. Müller, G.v. Basum, A. Popp, D. Halmer, P. Hering, M. Mürtz, F. Kühnemann, S. Schiller, “Long-term frequency stability and linewidth properties of continuous-wave pump-resonant optical parametric oscillators”, *Appl. Phys. B* **3** (2005)

- [**Mye96**] L.E. Myers, R.C. Eckardt, M.M. Fejer, R.L. Byer, W.R. Bosenberg, J.W. Pierce, “Multigrating quasi-phase-matched optical parametric oscillator in periodically poled LiNbO₃”, *Opt. Lett.* **21**, 591 (1996)
- [**Neu93**] H.U. Neue, “Methane from rice fields: Wetland rice fields may make a major contribution to global warming”, *BioScience* **43**, 466 (1993)
- [**O’Ke88**] A. O’Keefe, D.A.G. Deacon, “Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources”, *Rev. Sci. Instrum.* **59**, 2544 (1988)
- [**Par00**] P. Paredi, S.A. Kharitonov, D. Leak, S. Ward, D. Cramer, P.J. Barnes, “Exhaled ethane, a marker of lipid peroxidation, is elevated in chronic obstructive pulmonary disease”, *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* **162**, 369 (2000)
- [**Pau95**] W. Paul, B. Lücke, S. Schlemmer, D. Gerlich, “On the dynamics of the reaction of positive hydrogen cluster ions (H₅⁺ to H₂₃⁺) with para and normal hydrogen at 10 K”, *Int. J. Mass Spectr. Ion Processes* **149/159**, 373 (1995)
- [**Pop02a**] A. Popp, F. Müller, F. Kühnemann, S. Schiller, G.v. Basum, H. Dahnke, P. Hering, M. Mürtz, “Ultra-sensitive mid-infrared cavity leak-out spectroscopy using a cw optical parametric oscillator”, *Appl. Phys. B* **75**, 751 (2002)
- [**Pop02b**] A. Popp, “Aufbau eines Dauerstrich-Optisch-Parametrischen-Oszillators und Einsatz im infrarotspektroskopischen Spurengasnachweis”, Dissertation IAP Universität Bonn (2002)
- [**Ram04**] J. Ramanlal, J. Tennyson, “Deuterated hydrogen chemistry: partition functions, equilibrium constants and transition intensities for the H₃⁺ system”, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **354**, 161 (2004)
- [**Raz05**] M. Razaq, “Characterizing an electrochemical oxygen sensor for process gas monitoring applications”, *MicroMagazine online* (2005)
- [**Rot05**] B. Roth, U. Fröhlich, S. Schiller, “Sympathetic cooling of ⁴He⁺ ions in a radio-frequency trap”, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 053001 (2005)
- [**Sch97**] K. Schneider, P. Kramper, S. Schiller, J. Mlynek, “Toward an optical synthesizer: a single-frequency parametric oscillator using periodically poled LiNbO₃”, *Opt. Lett.* **22**, 1293 (1997)

- [Sch01] H. Schnitzler, “Development of an experiment for trapping, cooling and spectroscopy of molecular hydrogen ions”, Dissertation Universität Konstanz (2001)
- [Sch05a] S. Schiller, V. Korobov, “Tests of independence of the electron and nuclear masses with ultracold molecules”, *Phys. Rev. A* **71**, 032505 (2005)
- [Sch05b] S. Schiller, “Optical parametric devices (continuous-wave)”, *Encyclopedia of Modern Optics* **4**, 51 (2005)
- [Sha01] T.S. Sharkey, S. Yeh, “Isoprene emission from plants”, *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* **52**, 407 (2001)
- [Sig94] M.W. Sigrist (ed.), “Air monitoring by spectroscopic techniques”, J. Wiley & Sons Inc. (1994)
- [Sig02] M.W. Sigrist, “Trace gas monitoring by laser photoacoustic spectroscopy and related techniques”, *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 486 (2002)
- [Ske05] K.D. Skeldon, C. Patterson, C.A. Wyse, G.M. Gibson, M.J. Padgett, C. Longbottom, L.C. McMillan, “The potential offered by real-time, high-sensitivity monitoring of ethane in breath and some pilot studies using optical spectroscopy”, *J. Opt. A* **7**, 376 (2005)
- [Sta99] R. Stark, F. v.d. Tak, E. v. Dishoeck, “Detection of interstellar H_2D^+ emission“, *Astr. Phys. J.* **521**, L67 (1999)
- [Str02] S. Stry, P. Hering, M. Mürtz, “Portable difference-frequency laser based cavity leak-out spectrometer for trace gas analysis”, *Appl. Phys. B* **75**, 297 (2002)
- [Tel99] H.R. Telle, G. Steinmeyer, A.E. Dunlop, J. Stenger, D.H. Sutter, U. Keller, “Carrier-envelope offset phase control: A novel concept for absolute optical frequency measurement and ultrashort pulse generation”, *Appl. Phys. B* **69**, 327 (1999)
- [Tit03] F.K. Tittel, D. Richter, A. Fried, “Mid-infrared laser applications in spectroscopy”, *Topics Appl. Phys.* **89**, 445 (2003)
- [Tur00] G. Turnbull, D. McGloin, I. Lindsay, M. Ebrahimzadeh, M. Dunn, “Extended mode-hop-free tuning by use of a dual-cavity, pump-enhanced optical parametric oscillator”, *Opt. Lett.* **25**, 341 (2000)
- [Wal04] J. Walsh, “End of the spectrum: A breath of fresh air in diabetes detection”, *Spectroscopy* **19**, 50 (2004)

[Wen04] M.C. Wengler, B. Fassbender, E. Soergel, K. Buse, “Impact of ultraviolet light on coercive field, poling dynamics and poling quality of various lithium niobate crystals from different sources”, J. Appl. Phys. **96**, 2816 (2004)

[Wol01] M. Wolfertz, “Photoakustische Untersuchung biogener Spurengase mit dem CO-Oberton- und CO₂-Sealed-Off-Spektrometer”, Diplomarbeit IAP Universität Bonn (2001)

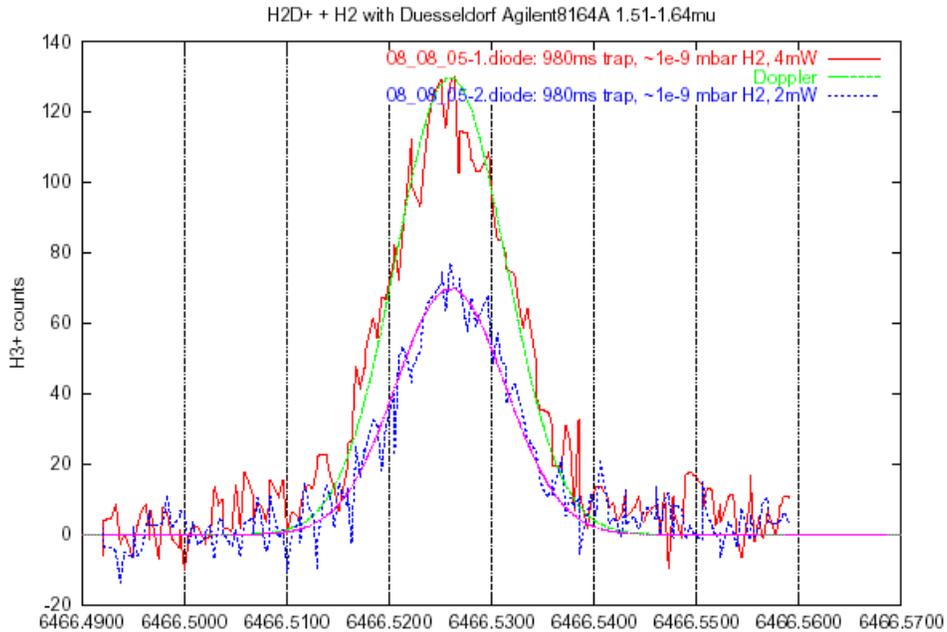
[Yan04] R.Q. Yang, C.J. Hill, B.H. Yang, C.M. Wong, R.E. Muller, P.M. Echternach, “Continuous-wave operation of distributed feedback interband cascade lasers”, Appl. Phys. Lett. **84**, 3699 (2004)

Liste der eigenen begutachteten Publikationen:

1. Frank Müller, "Beiträge zu einem neuen OPO gestützten photoakustischen Spektrometer", Diplomarbeit, IAP Universität Bonn (2001)
2. A. Popp, F. Müller, F. Kühnemann, S. Schiller, G.v. Basum, H. Dahnke, P. Hering, M. Mürtz, "Ultra-sensitive mid-infrared cavity leak-out spectroscopy using a cw optical parametric oscillator", *Appl. Phys. B* **75**, 751 (2002)
3. F. Müller, A. Popp, F. Kühnemann, S. Schiller, "A cw optical parametric oscillator for sub-ppb trace gas detection in the 3 μm region", CLEO-Europe Munich (2002)
4. F. Müller, A. Popp, F. Kühnemann, S. Schiller, "A continuous-wave optical parametric oscillator for mid infrared photoacoustic trace gas detection", OSA TOPS Proc. **83** ASSP San Antonio (2003)
5. F. Müller, A. Popp, F. Kühnemann, S. Schiller, "Transportable, highly sensitive photoacoustic spectrometer based on a continuous-wave dual-cavity optical parametric oscillator", *Opt. Express* **11**, 2820 (2003)
6. F. Müller, A. Popp, S. Schiller, F. Kühnemann, "Cw-OPO-based photoacoustic spectrometer for highly sensitive detection of ethane and other volatile organic compounds", SPIE Proc. BIOS **5320**-19 Photonics West, San Jose (2004)
7. F. Kühnemann, F. Müller, G.v. Basum, D. Halmer, A. Popp, S. Schiller, P. Hering, M. Mürtz, "CW-OPO-based cavity-leak-out spectrometer for ultrasensitive and selective mid-infrared trace gas analysis", SPIE Proc. LASE **5337**-18 Photonics West, San Jose (2004)
8. G.v. Basum, D. Halmer, P. Hering, M. Mürtz, S. Schiller, F. Müller, A. Popp, F. Kühnemann, "Parts per trillion sensitivity for ethane in air with an OPO cavity leak-out spectrometer", *Opt. Lett.* **29**, 797 (2004)
9. F. Müller, G.v. Basum, A. Popp, D. Halmer, P. Hering, M. Mürtz, F. Kühnemann, S. Schiller, "Long-term frequency stability and linewidth properties of continuous-wave pump-resonant optical parametric oscillators", *Appl. Phys. B* **3**, 307 (2005)
10. F. Müller, I. Ernsting, S. Schiller, A. Wicht, F. Kühnemann, "CW-OPO referenced to an optical frequency comb: Precise frequencies in the mid-IR", CLEO-Europe Munich (2005)
11. I. Ernsting, F. Müller, A. Wicht, S. Schiller, Frank Kühnemann, "CW-OPO combined with an optical frequency comb for precise mid-IR spectroscopy", ICOLS Aviemore (2005)

G. Anhang

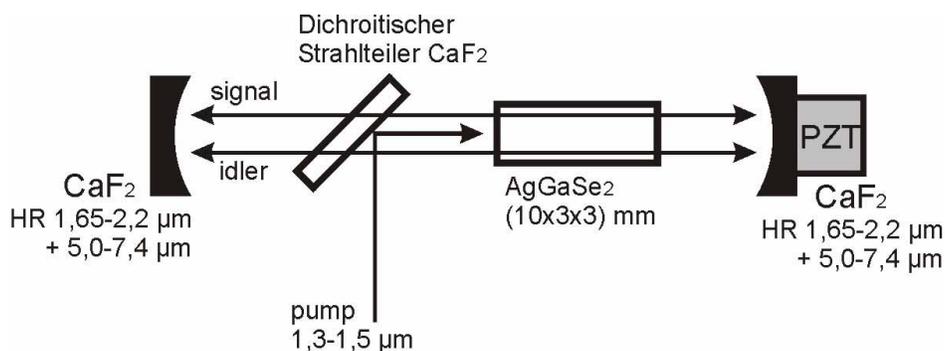
LIRTRAP-Messungen mit Diodenlaser (Agilent 8164A):



Der obige Graph zeigt Messungen eines H_2D^+ -Obertonüberganges mit 2 mW (blau) und 4 mW (rot) Laserleistung zur Überprüfung der Linearität, um Sättigungseffekte auszuschließen. Die einzelnen Messpunkte entsprechen dem Mittelwert aus 10 Einzelmessungen. In der Tabelle sind alle Wellenzahlen (cm^{-1}) der von uns mit dem Diodenlaser vermessenen H_2D^+ -Übergänge zusammengefasst (obere Zeile). In der unteren Zeile findet man die bislang noch nicht veröffentlichten Berechnungen von J. Tennyson.

6330,967	6369,453	6433,737	6459,030	6466,526	6491,342	6573,829	6589,404	7039,356
6331,127	6369,557	6433,833	6459,133	6466,635	6491,451	6573,925	6589,505	7039,366

AgGaSe₂-OPO:



Obige Skizze zeigt den geplanten AgGaSe₂-DRO. Der Kristall ($\Phi=45^\circ$, $\Theta=65^\circ$) ist zwecks Phasenanpassung (Type I) drehbar montiert. Laut Herstellerangaben bzgl. aller optischer Komponenten ist ein Gesamtverlust für die Signalstrahlung von 4 % und für die Idlerstrahlung von 3,5 % anzunehmen. Damit sollte die Pumpschwelle bei etwa 650 mW liegen unter der Annahme eines Fokusradius' von 100 μm in der Kristallmitte. Für 1 W Pumpleistung wäre dann eine Idleremission von einigen 10 mW möglich. Bei einer festen Pumpwellenlänge von etwa 1,45 μm müsste durch Drehen des Kristalls um weniger als 5° in beide Richtungen ein Idleremissionsbereich von 5,0-7,5 μm möglich sein. Problematisch ist dabei sicher der Strahlversatz. Dies könnte zu Lasten einer höheren Pumpschwelle gelöst werden, indem ein zweiter Kristall in den Resonator eingebracht wird und zur Kompensation des Strahlversatzes jeweils genau entgegengesetzt gedreht wird. Als Pumlaser kämen z. B. Faserverstärkersysteme oder leistungsstarke OPOs infrage.

H. Danksagung

Frank Kühnemann, der sowohl Betreuer meiner Diplom- als auch Doktorarbeit war, bin ich zu großem Dank verpflichtet. Er hat meine Arbeit mit vielen Ideen unterstützt, Kollaborationen vorangetrieben und die finanziellen Voraussetzungen für die Durchführung der Experimente geschaffen (Projektantrag bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft). Des weiteren hat er mir viele Tagungs- und Workshopeteilnahmen im In- und Ausland ermöglicht, wodurch ich wichtige Erfahrungen sammeln und interessante Kollegen kennen lernen konnte. Das Verhältnis zu Frank beschränkt sich dabei nicht nur auf die Wissenschaft. Er ist vielmehr im Laufe der Zeit zu einem guten Freund geworden. Vielen Dank an Astrid und Frank für die schöne Zeit, die ich in Kairo als Gast in Eurem Heim verbringen durfte und alles Gute für die Zukunft. Ebenso Danke an die Kollegen der Photoakustik Gruppe. Von Alexander Popp hab ich das Wesentliche über die Funktionsweise und Realisierung von OPOs und photoakustischen Spektrometern gelernt. Seine Fähigkeiten zur detaillierten Vorbereitung und peniblen Durchführung von Experimenten waren genauso vorbildlich, wie auch leider unerreichbar für mich. Gern erinnere ich mich an die spontanen HARIBO- und Kinobesuche mit Mayra Irion und Michael Wolfertz. Gennadi Gudi war stets der Ruhepol in unserer Arbeitsgruppe. Des weiteren danke ich unserem photoakustischen Urgestein Ralph Gäbler für Einblicke in die Denkweise eines Spin-Off-Unternehmers. Man glaubt es kaum, aber er ist immer noch da.

Prof. Karsten Buse bin ich sehr dankbar, dass er sich bereiterklärt hat, die Aufgabe des 2. Referenten meiner Doktorarbeit zu übernehmen. Zudem möchte ich mich für die großzügige Bereitstellung eines Wellenlängenmessgerätes bedanken.

Ebenso hab ich mich immer wieder auf ein Wiedersehen mit den übrigen Institutsmitgliedern gefreut. Die Atmosphäre während der Institutsausflüge empfand ich immer als sehr angenehm.

Die meiste Zeit in meiner Promotion habe ich in Düsseldorf verbracht. Prof. Stephan Schiller bin ich sehr dankbar für die Aufnahme am Institut für Experimentalphysik und die

Bereitstellung der für meine Experimente notwendigen Infrastruktur. Fruchtbar waren die Fachgespräche über die Entwicklung und Anwendung von OPOs und die von ihm initiierten Kollaborationen. Dank an alle Mitglieder des Instituts. Exemplarisch seien dabei die langjährigen Kollegen genannt: Ulf Fröhlich, Piergiorgio Antonini, Luca Haiberger und Alexander Ostendorf wünsche ich einen erfolgreichen und baldigen Abschluss ihrer Promotion. Meinem immer gutgelaunten, die besondere (!) Ordnung liebenden Zimmerkollegen Bernhard Roth (Lieblingsfarbe: blau) wünsche ich viel Erfolg für seine Habilitation.

Wesentliche Teile dieser Arbeit sind das Ergebnis von Kollaborationen. Angefangen hatte es mit der fruchtbaren Zusammenarbeit mit den Ex-Urbanern der Trace-Gas-Gruppe von Manfred Mürtz vom Institut für Lasermedizin in Düsseldorf (Prof. Hering). Dabei bedanke ich mich besonders bei Golo von Basum, mit dem man durchaus die Nacht zum (Mess-) Tag machen kann, um das Soll in feuchter Umgebung fristgerecht zu erfüllen. In Gesellschaft mit Daniel Halmer, Markus Horstjann und Heiko Ganser hatte man stets das Gefühl immer noch in Bonn zu sein.

Im letzten Jahr meiner Promotion hab ich weitestgehend mit dem Juniorprofessor Andreas Wicht und Ingo Ernsting in fast staubfreier Umgebung zusammengearbeitet. Auch hier fühlte ich mich sehr wohl aufgrund der familiären Atmosphäre innerhalb der Arbeitsgruppe. Ich hoffe, dass es nur noch wenige Arbeitspläne bedarf, um unsere Zusammenarbeit erfolgreich abzuschließen und freue mich schon auf die Whiskey- und Malzbierparty.

Vergleichsweise kurz, aber dennoch sehr bereichernd war die Zusammenarbeit mit Prof. Stephan Schlemmer, Oskar Asvany und Edouard Hugo. Auch hier wurde zumeist die Nacht zum (Mess-) Tag gemacht. Aber solange die Chemie stimmt, ist's OK.

Des weiteren bedanke ich mich bei den Feinmechanikern, Elektronikern und Computerspezialisten der Institute in Bonn und Düsseldorf für die Unterstützung. Ebenso vielen Dank an die Bonner Institutsverwaltung, die ich während meiner Zeit in Düsseldorf besonders vermisst habe.

Zu allerletzt möchte ich mich ganz besonders bei meinen Eltern bedanken, die mich während meines gesamten Studiums stets in vielfältiger Form unterstützt haben.