

2 Cavity Enhanced Absorption

2.1 Motivation

Absorptionsspektroskopie ist ein Verfahren, welches in vielen Bereichen der Wissenschaft angewendet wird. Elektromagnetische Strahlung wird durch eine Probe geleitet und danach frequenzselektiv detektiert. Das Verfahren erlaubt den Nachweis und die Untersuchung verschiedenster Materialien, wobei in der Regel die untersuchte Probe nicht in Mitleidenschaft gezogen wird. Anwendungsbereiche reichen vom Nachweis von Spurengasen in der Atmosphäre über die Untersuchung von Oberflächen, Flüssigkeiten und Feststoffen bis zur Aufklärung von Strukturen von Molekülen.

Obwohl prinzipiell das gesamte elektromagnetische Spektrum zur Absorptionsspektroskopie genutzt werden kann, wird normalerweise Strahlung im Bereich zwischen Mikrowellen- und Ultraviolettstrahlung verwendet, da Moleküle in diesem Bereich, aufgrund von Rotations-, Schwingungs- und elektronischen Übergängen, elektromagnetische Strahlung absorbieren.

Ein häufig auftretendes Problem in der Absorptionsspektroskopie ist eine für die jeweilige Anwendung zu geringe Empfindlichkeit. Die Empfindlichkeit spektroskopischer Verfahren lässt sich durch verschiedenste Methoden verbessern. So sind häufig verschiedene elektronische Verfahren anzutreffen, die zu einem besseren Signal-zu-Rauschverhältnis führen (Lock-in-Verstärker, Boxcar-Averager, etc.). Auch eine Vergrößerung der tatsächlichen Absorption ist sehr hilfreich, um ein deutlicheres Messsignal zu erhalten. Im einfachsten Fall wird dies durch Erhöhung der zu untersuchenden Substanzmenge erreicht. In Fällen, in denen dies nicht möglich ist (z.B. in Untersuchungen der Atmosphäre), wird klassischerweise eine Verstärkung der Absorption dadurch erreicht, dass die Pfadlänge durch die zu untersuchende Substanz vergrößert wird. Spezielle Spiegelsysteme wurden zu diesem Zweck entwickelt [Whi42, Whi76, HS65].

Eine neuere Methode, die effektive Pfadlänge zu erhöhen, besteht darin, die zu absorbierende Substanz in einen Resonator einzubringen. Strahlung wird dann durch einen Eintrittsspiegel in den Resonator (eine Kavität) eingekoppelt, und es wird die Strahlung detektiert, die durch den

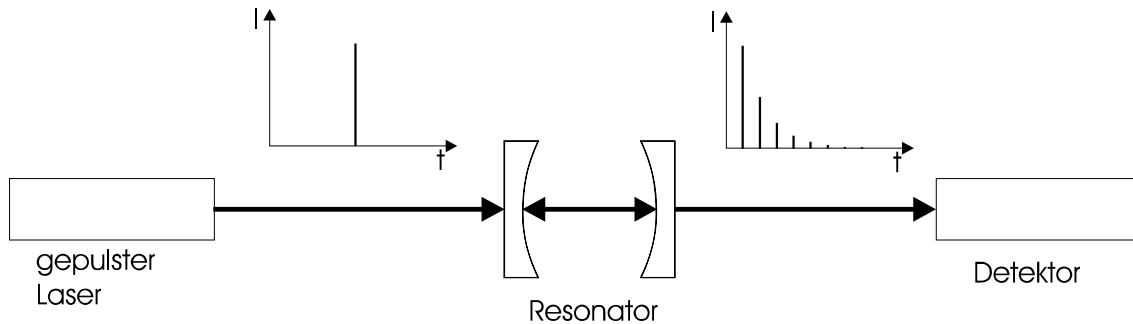


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau eines Cavity Ringdown Experiments.

Austrittsspiegel wieder den Resonator verlässt.

Ein Resonator ist ein Spiegelsystem, in dem Strahlung vielfach hin- und herreflektiert werden kann und zwar derart, dass sich die Strahlung nach einem Durchlauf durch das System wieder am Ausgangspunkt befindet. Auf diese Weise kann kohärente Strahlung einer Wellenlänge, deren halbes Vielfaches der Resonatorlänge entspricht, konstruktiv interferieren und stehende Wellen (sog. Moden) ausbilden. Strahlung anderer Wellenlängen wird durch destruktive Interferenz ausgelöscht. Absorption, welche innerhalb des Resonators auftritt, wird durch den Resonator überhöht, was zu einer höheren Empfindlichkeit eines solchen Systems führt. Ein Resonator kann auch der Empfindlichkeitssteigerung einer Absorptionsmessung dienen, wenn sich aufgrund mangelnder Kohärenz der eingekoppelten Strahlung oder aufgrund kurzer Strahlungspulse keine stehenden Wellen ausbilden können. In allen Fällen werden jedoch hochreflektierende Spiegel benötigt, um eine deutliche Empfindlichkeitssteigerung zu erzielen.

Ein häufig anzutreffendes Beispiel für die Anwendung eines Resonators ist die Cavity Ringdown Spektroskopie (CRDS), die im folgenden Abschnitt beschrieben wird. Ein mit der CRDS verwandtes Verfahren ist die Cavity Enhanced Absorption Spektroskopie. Auch sie wird im folgenden beschrieben.

2.2 Cavity Ringdown Spektroskopie

Abbildung 2.1 zeigt den schematischen Aufbau eines Cavity Ringdown Experiments. Ein gepulster Laser erzeugt Laserpulse, welche kürzer als die Länge eines Durchlaufs durch einen Resonator sind. Die Spiegel des Resonators sind hochreflektierend, haben aber eine von Null verschiedene Transmission. Der Laserpuls wird durch einen Eintrittsspiegel in den Resonator eingekoppelt und innerhalb der Kavität hin- und herreflektiert. In jedem Durchlauf wird ein kleiner Teil der Strahlung durch den Austrittsspiegel (und auch durch den Eintrittsspiegel) transmittiert. Diese Strahlung

wird von einem Detektor registriert. In jedem Durchlauf ist die Intensität des hin- und herlaufenden Pulses geringer als im vorhergehenden Durchlauf, weil dem Resonator Strahlung entzogen wird. Dies geschieht nicht nur durch Transmission der Spiegel. Auch durch Beugungsverluste, Streuverluste, Absorption u.ä. innerhalb des Resonators verringert sich die Intensität des Pulses in jedem Durchlauf. Dies führt dazu, dass die Einhüllende der am Detektor beobachtbaren Pulse einem exponentiellen Abfall entspricht [OD88]. Die frequenzabhängige Zeitkonstante τ lässt sich nach [Pip00, SPOS97] gemäß

$$\tau(\omega) = \frac{t_r}{\mathcal{L}_0(\omega) + \mathcal{L}_{abs}(\omega)} \quad (2.1)$$

beschreiben. t_r ist dabei die Zeit eines Durchlaufs der Strahlung durch den Resonator, $\mathcal{L}_{abs}(\omega)$ ist der Anteil der Strahlung der durch Absorption innerhalb des Resonators in einem Durchlauf verloren geht, und $\mathcal{L}_0(\omega)$ beschreibt Verluste durch alle anderen Verlustmechanismen. Im Idealfall ist $\mathcal{L}_0(\omega)$ sehr klein.

Offensichtlich kann bei Konstanz von $\mathcal{L}_0(\omega)$ aus $\tau(\omega)$ die Absorption einer Substanz innerhalb des Resonators bestimmt werden. Mit dieser Methode wurde eine Empfindlichkeit bezüglich der Absorption im Bereich von 10^{-10} cm^{-1} [RL93] erzielt.

Vorteile der Cavity Ringdown Spektroskopie sind die hohe erzielbare Empfindlichkeit, der relativ einfache Aufbau der Apparatur und die hohe räumliche Lokalisierung der Strahlung. Aus diesen Gründen wurde CRDS vielfach in verschiedenen Wellenlängenbereichen eingesetzt [OD88, MBJ⁺94, SVR⁺95]. Die wesentlichen Restriktionen, die einen Einsatz dieser Technik behindern können, sind die Verfügbarkeit hochreflektierender Spiegel und einer Strahlungsquelle, die intensive kurze Pulse für den jeweiligen Wellenlängenbereich erzeugt.

2.3 Cavity Enhanced Absorption Spektroskopie

Cavity Enhanced Absorption Spektroskopie (CEAS) ist eng verwandt mit der Cavity Ringdown Spektroskopie. Im Unterschied zu CRDS wird bei der CEAS allerdings eine kontinuierliche Strahlungsquelle verwendet. Sowohl Laser [EBPM98] als auch inkohärente Strahlungsquellen [FHR03] können zu diesem Zweck verwendet werden.

2.3.1 CEAS mit kohärenter Strahlung

Die theoretischen Grundlagen von CEAS mit kohärenter Strahlung können [HW97] entnommen werden. Von Strahlung der Intensität I_{in} , die auf einen Resonator einfällt, wird der Anteil $R_{Resonator}$ reflektiert, der Anteil $T_{Resonator}$ transmittiert und der Anteil L^* absorbiert. Weitere

Verlustfaktoren sollen im folgenden vernachlässigt werden. Gemäß dem Energieerhaltungssatz gilt dann:

$$R_{Resonator} + T_{Resonator} + L^* = 1. \quad (2.2)$$

Für die Intensität I der Strahlung, die aus dem Resonator austritt, gilt $I = I_{in} \cdot T_{Resonator}$. Für $T_{Resonator}$ kann folgender Zusammenhang gefunden werden:

$$T_{Resonator} = \frac{(1 - R_1)(1 - R_2)V}{(1 - \sqrt{R_1 R_2} V)^2 + 4\sqrt{R_1 R_2} V \sin^2(kd)}. \quad (2.3)$$

Dabei sind R_1 und R_2 die Reflexionsvermögen des Ein- und Austrittsspiegels, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ die Wellenzahl der Strahlung mit Wellenlänge λ , d der optische Abstand zwischen Ein- und Austrittsspiegel und V der Verlustfaktor. Der Verlustfaktor V beschreibt den Verlust an Leistung innerhalb des Resonators bei einfachem Durchlauf der Strecke d . $V = 1$ bedeutet, dass keine Absorption auftritt und $V = 0$ bedeutet, dass Totalabsorption auftritt. Alternativ kann der Verlust auch als $L = 1 - V$ angegeben werden. $L = 1$ bedeutet dann vollständige Absorption und $L = 0$ bedeutet Abwesenheit von Absorption.

In Abb. 2.2 ist $T_{Resonator}$ über den Bereich zweier Moden für $V = 1$, also in Abwesenheit von Absorption, und für $R_1 = R_2 = 99,5\%$ dargestellt. An den Stellen $kd = n\pi$ ($n \in \mathbb{N}$), den sog. Moden des Resonators, gilt $T_{Resonator} = 1$. Strahlung dieser Wellenlängen durchdringt also den Resonator vollständig ohne Reflexion.

In Abb. 2.3 ist der gleiche Bereich für $V = 0,95$ dargestellt. Wie zu erkennen ist, ist die Transmission an den Resonatormoden sehr stark eingebrochen, d.h. ein großer Teil der Strahlung wird absorbiert. Auch abseits der Resonatormoden ist die transmittierte Leistung geringer als im absorptionslosen Fall. Dies ist umso geringer der Fall, je weiter der betrachtete Punkt von einer Mode entfernt ist. Im Vergleich von Abb. 2.2 und 2.3 scheint die transmittierte Intensität in der Nähe der Moden im Fall vorhandener Absorption stärker zu sein. Dies wirkt jedoch lediglich aufgrund der unterschiedlichen Skalierung der beiden Abbildungen so. In Abb. 2.4 ist der gleiche Sachverhalt wie in Abb. 2.2 dargestellt, mit dem Unterschied, dass die Skalierung der Skalierung von Abb. 2.3 entspricht.

In Tabelle 2.1 sind beispielhaft einige zusammengehörige Werte von $R_1 = R_2 = R$, V und $T_{Resonator}$ an der Stelle $kd = \pi$ aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass der Unterschied zwischen einfacher Absorption (V) und der Absorption mit Resonator $T_{Resonator}$ mit größerem Reflexionsvermögen der Spiegel zunimmt. Für große Reflexionsvermögen ist die Transmission schon bei sehr kleiner einfacher Absorption (V nur wenig kleiner als Eins) nahe Null. Bei geringen Reflexionsvermögen der Spiegel sind die Unterschiede zwischen V und T gering. Aus diesen Gründen

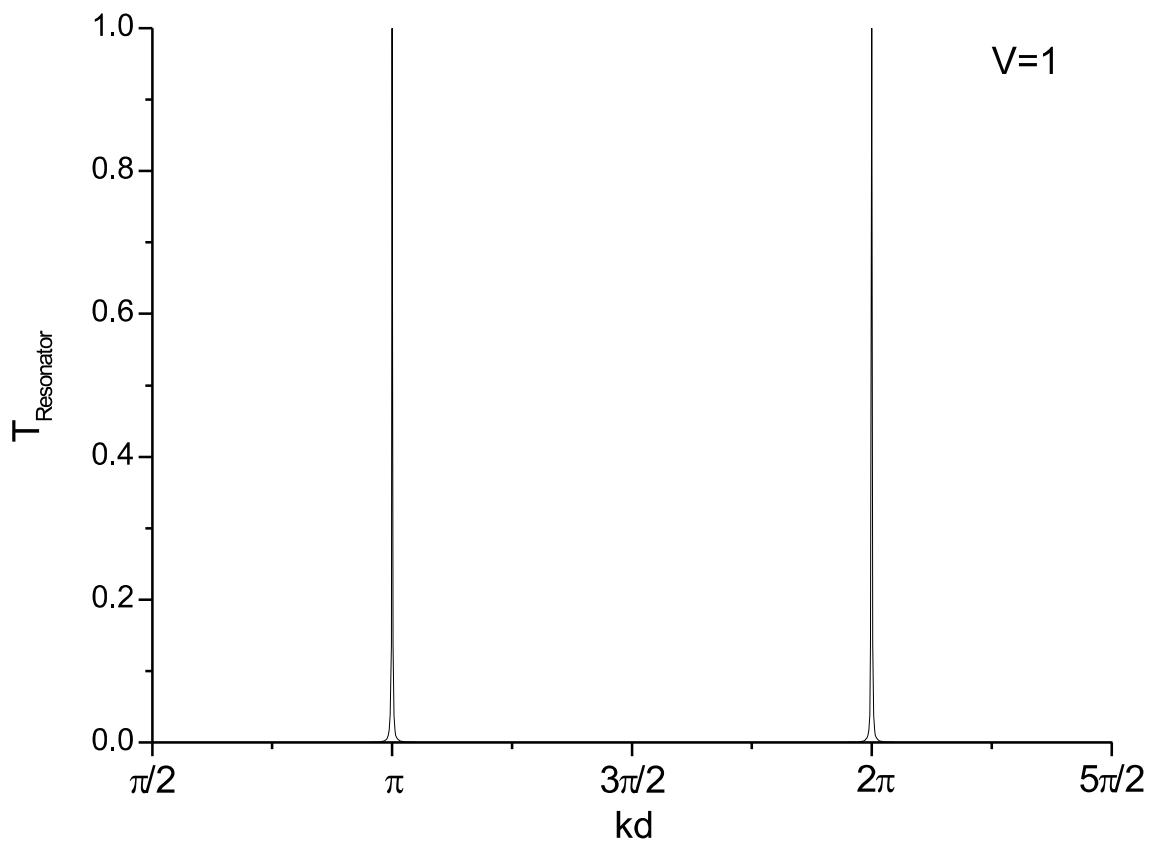


Abbildung 2.2: Verstärkung der Absorption kohärenter Strahlung durch einen Resonator für $R_1 = R_2 = 99,5 \%$ und $V = 100 \%$.

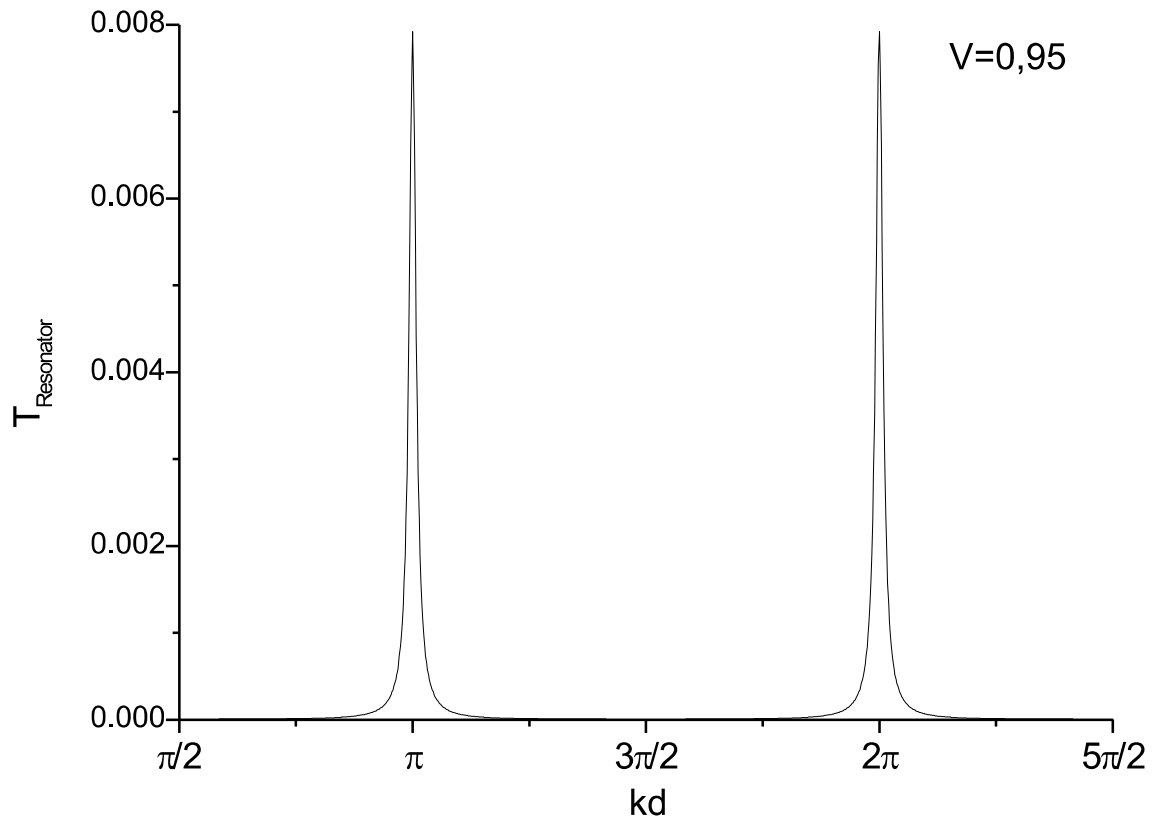


Abbildung 2.3: Verstärkung der Absorption kohärenter Strahlung durch einen Resonator für $R_1 = R_2 = 99,5 \%$ und $V = 99,5 \%$.

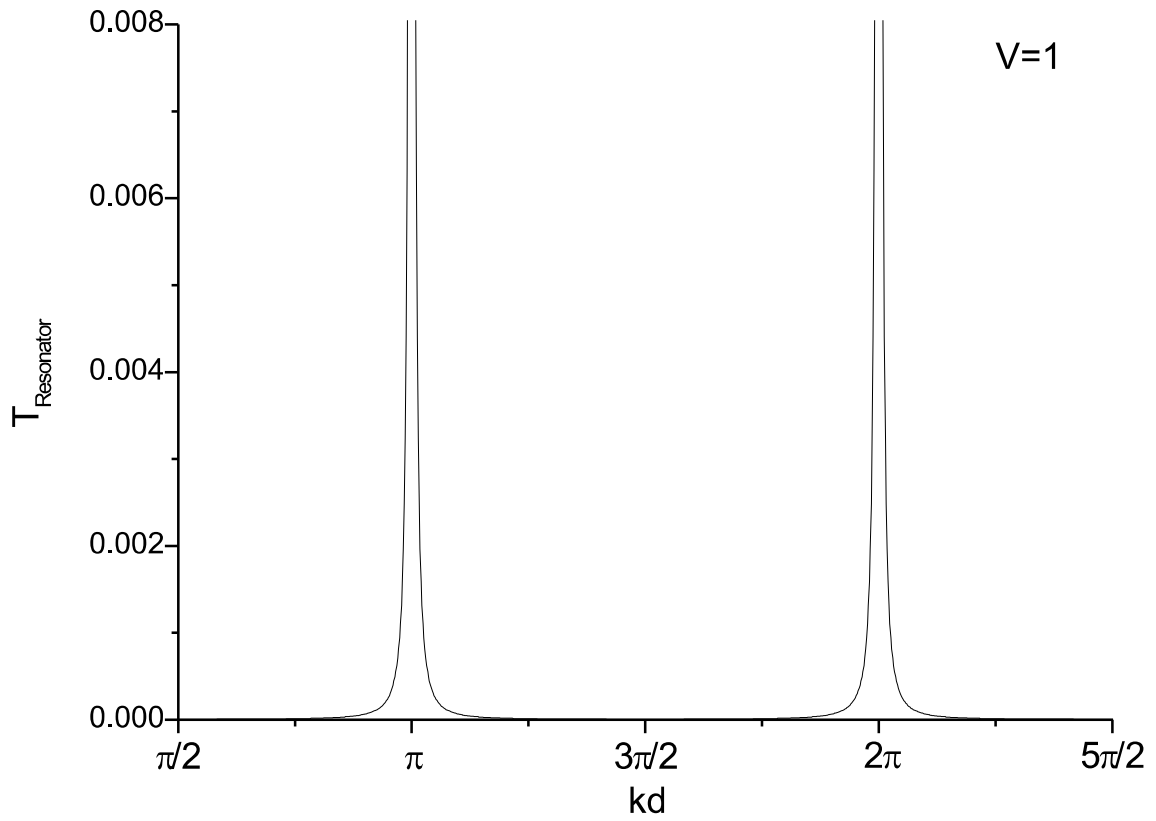


Abbildung 2.4: Verstärkung der Absorption kohärenter Strahlung durch einen Resonator für $R_1 = R_2 = 99,5 \%$ und $V = 100 \%$.

R	V	T
0,99999	1	1
0,9999	1	1
0,999	1	1
0,99	1	1
0,9	1	1
0,99999	0,9999	0,0083
0,9999	0,9999	0,2500
0,999	0,9999	0,8265
0,99	0,9999	0,9804
0,9	0,9999	0,9981
0,99999	0,999	0,0001
0,9999	0,999	0,0083
0,999	0,999	0,2500
0,99	0,999	0,8271
0,9	0,999	0,9813
0,99999	0,99	$1 \cdot 10^{-6}$
0,9999	0,99	0,0001
0,999	0,99	0,0082
0,99	0,99	0,2499
0,9	0,99	0,8333
0,99999	0,9	$9 \cdot 10^{-9}$
0,9999	0,9	$9 \cdot 10^{-7}$
0,999	0,9	0,0001
0,99	0,9	0,0076
0,9	0,9	0,2493

Tabelle 2.1: Transmission T eines Resonators bei verschiedenen Spiegelreflexionsvermögen $R_1=R_2=R$ und verschiedenen Verlustfaktoren V für kohärente Strahlung in Resonanz ($kd=\pi$).

werden für CEAS hochreflektierende Spiegel benötigt, und es werden gewöhnlich Substanzen mit geringer Absorption mit dem Verfahren untersucht.

2.3.2 CEAS mit inkohärenter Strahlung

Die folgende Beschreibung der theoretischen Grundlagen von CEAS bezieht sich auf eine inkohärente Strahlungsquelle und ist an [FHR03] angelehnt. Wir betrachten dazu eine optisch stabile Kavität der Länge d (also der Pfadlänge $2d$ für einen Durchlauf der Strahlung), welche mit Licht der Intensität I_{in} angeregt wird. Die Endspiegel mögen ein Reflexionsvermögen von R besitzen und auf der Strecke d möge es zu einem relativen Verlust von L der Strahlung durch Absorption kommen (Verlustfaktor $V = 1 - L$). Andere Verluste werden in dieser Diskussion ignoriert. Für die Intensität, die aus der Kavität austritt gilt dann

$$\begin{aligned} I &= I_{in}(1 - R)^2(1 - L) + I_{in}(1 - R)^2(1 - L)^3R^2 + I_{in}(1 - R)^2(1 - L)^5R^4 + \dots \\ &= I_{in}(1 - R)^2(1 - L) \sum_{n=0}^{\infty} R^{2n}(1 - L)^{2n}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Mit Hilfe der Beziehung $\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}$ lässt sich diese Gleichung zu

$$I = I_{in} \frac{(1 - R)^2(1 - L)}{1 - R^2(1 - L)^2} \quad (2.5)$$

vereinfachen. Für einen leeren Resonator ($L = 0$) gilt für die transmittierte Intensität:

$$I_0 = I_{in}(1 - R)(1 + R)^{-1}. \quad (2.6)$$

Für das Verhältnis $T_{Resonator} = \frac{I}{I_0}$ zwischen eingestrahelter und transmittierter Intensität gilt dann:

$$T_{Resonator} = \frac{I}{I_0} = \frac{(1 - L)(1 - R^2)}{1 - R^2(1 - L)^2}. \quad (2.7)$$

Beispielsweise ergibt sich mit $R = 99,5\%$ und $L = 5\%$ ein Wert von $T = 0,09$. Statt 5% der Strahlung werden also 91% der Strahlung absorbiert. $T_{Resonator}$ hängt für inkohärente Strahlung nicht explizit vom Abstand d der Endflächen ab, allerdings nimmt der Verlust L mit größerem d bei sonst gleichen Bedingungen zu. Daraus resultiert dann eine Abnahme von $T_{Resonator}$.

Aus den Gleichungen 2.5 und 2.6 ergibt sich für den Verlust folgende Gleichung:

$$1 - L = \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{I_0}{I} \frac{1 - R^2}{R^2} \right)^2 + \frac{1}{R^2}} - \frac{1}{2} \frac{I_0}{I} \left(\frac{1 - R^2}{R^2} \right). \quad (2.8)$$

Es kann also festgehalten werden, dass auch Cavity Enhanced Absorption Spektroskopie ein Messverfahren ist, welches wie CRDS eine hohe Messempfindlichkeit bietet. Da keine kurzen Strahlungspulse benötigt werden, ist zudem eine größere Auswahl an Strahlungsquellen verfügbar. Weiterhin werden allerdings hochreflektierende Spiegel für den interessierenden Wellenlängenbereich benötigt.

2.4 Cavity Enhanced Absorption Spektroskopie mit Ferninfrarotstrahlung

In dieser Arbeit wurde Cavity Enhanced Absorption Spektroskopie im ferninfraroten Spektralbereich durchgeführt. Als Strahlungsquelle stand ein Ferninfrarotlaser mit hoher Ausgangsleistung zur Verfügung. Da es aber keine kommerziell erhältlichen hochreflektierenden Spiegel für diesen Spektralbereich gibt, bestand das Hauptproblem beim Aufbauen eines CEAS Experiments darin, solche Spiegel herzustellen. Zu diesem Zweck wurden spezielle Multilagenspiegel aus Silizium gefertigt, welche die Anforderungen erfüllen. Die nächsten Kapitel behandeln die Theorie, Herstellung und Charakterisierung dieser Spiegel. Das CEAS Experiment wird im Anschluss daran behandelt.