

7. Experimentelle Aspekte

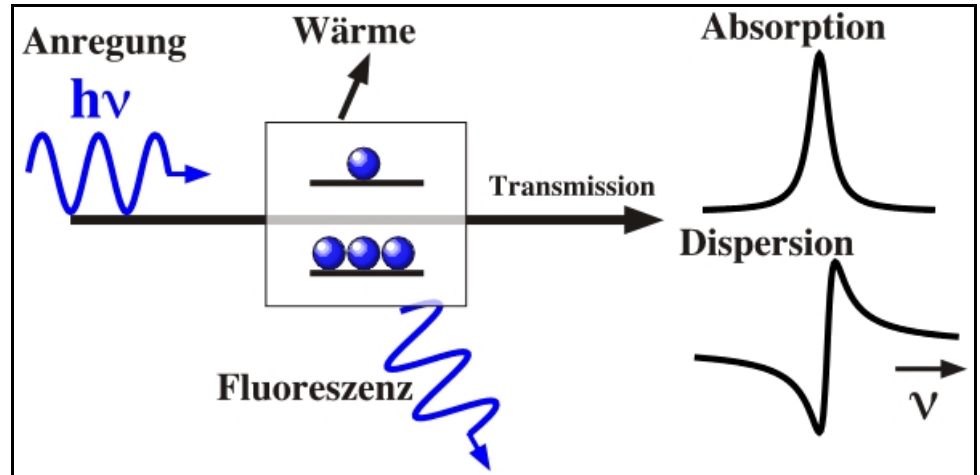
7. Experimentelle Aspekte	1
7.1 Detektion	2
7.1.1 Prinzip	2
7.1.2 Empfindlichkeit	2
7.1.3 Detektoren für Licht	3
7.1.4 Photoeffekt	4
7.1.5 Halbleiterdetektoren	6
7.1.6 CCD	7
7.1.7 Streak Kamera	8
7.1.8 Weitere Detektionsmöglichkeiten	9
7.2 Modulatoren	11
7.2.1 Chopper	11
7.2.2 Akustooptische Modulatoren	11
7.2.3 Elektrooptische Modulatoren	12
7.2.4 Photoelastische Modulatoren	13
7.3 Spektrometer und Interferometer	14
7.3.1 Gitterspektrometer	14
7.3.2 Analysatoren: Fabry-Perot, Wavemeter,	14
7.4 Hochempfindliche Spektroskopie	15
7.4.1 Absorptionsquerschnitt und Absorptionslänge	15
7.4.2 Rauschen	16
7.4.3 Modulationstechniken	17
7.4.4 Phasenempfindliche Detektion	18
7.4.5 Erhöhung der Empfindlichkeit durch Modulation	19
7.4.6 Anwendungen	20

7.1 Detektion

7.1.1 Prinzip

Wir hatten in den bisherigen Abschnitten diskutiert, wie eine Resonanz in einem atomaren Gas oder einem anderen Medium angeregt wird, nicht aber wie eine solche Resonanz nachgewiesen wird. Es gibt dafür sehr viele Möglichkeiten. Eine Übersicht erhält man am ehesten wenn man sich überlegt, wie das Medium auf eine solche Anregung reagiert und was die Rückwirkung auf das Laserfeld ist:

Im Medium werden zunächst angeregte Zustände bevölkert und oszillierende Dipole angeregt. Diese sorgen wiederum dafür dass das transmittierte Laserfeld abgeschwächt wird und eine Phasenverschiebung erhält, d.h. für Absorption und Dispersion. Außerdem muss die eingetragene



Energie wieder aus dem System entfernt werden. Dies kann in Form von Strahlung (als Fluoreszenz) oder strahlungslos (in Form von Wärme) geschehen.

Wenn wir eine resonante Anregung nachweisen wollen haben wir somit 4 Möglichkeiten: Wir können die Anregung im Medium nachweisen, Abschwächung oder Phasenverschiebung des transmittierten Lichtes oder das gestreute Licht, d.h. die Fluoreszenz nachweisen. Alle 4 Möglichkeiten werden effektiv angewendet. Welche Möglichkeit die beste ist hängt von einer langen Liste von Kriterien ab, welche von Experiment zu Experiment variieren. Wir werden im folgenden die wichtigsten Möglichkeiten diskutieren und auch einige der Kriterien ansprechen, welche zur Wahl der einen oder andern Möglichkeit führen.

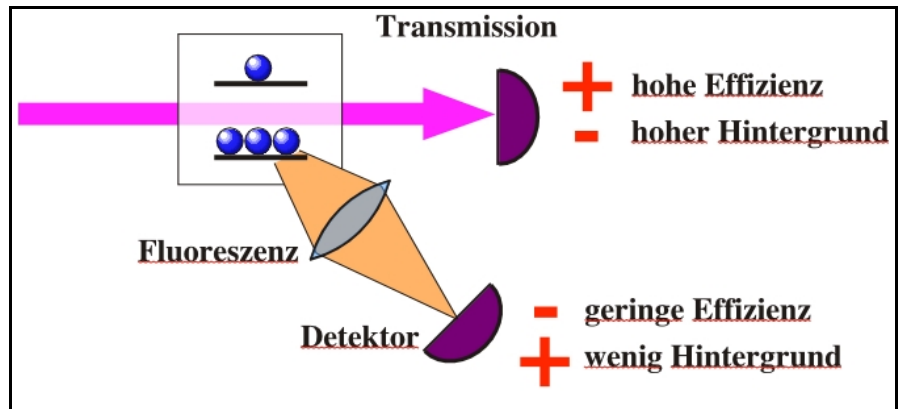
7.1.2 Empfindlichkeit

Ein naheliegendes Kriterium für die Güte einer Messung ist die Empfindlichkeit. In vielen Fällen ist es wesentlich, daß man eine möglichst geringe Zahl von Atomen oder Molekülen nachweisen kann. Das ist z.B. bei der Analyse von Spurengasen interessant (Umweltanalytik), oder für Messungen an einzelnen Atomen oder Molekülen. Die Empfindlichkeit hängt wiederum von der Signalgröße ab, die man mit einem gegebenen Aufbau erhält, und damit von vielen Einzelheiten des Materials, aber auch von experimentellen Einzelheiten. Da es aber immer möglich ist, ein Signal, welches normalerweise durch eine elektrische Spannung repräsentiert ist, um einen beliebigen Betrag zu verstärken, ist das wirklich relevante Kriterium nicht die Stärke des Signals, sondern das Verhältnis von Signalstärke zu Rauschen oder Untergrund. Als Rauschen bezeichnet man dabei stochastisch schwankende Störsignale, wie z.B. thermisches Rauschen oder Schrotrauschen, während Untergrund Beiträge zum Signal sind, welche nicht direkt mit dem gesuchten Effekt in Zusammenhang stehen.

Unterschiedliche Messmethoden müssen deshalb auch in Bezug auf den Untergrund verglichen werden. Als Beispiel vergleichen wir die Anregung eines schwachen optischen Übergangs wenn wir einen Laserstrahl durch eine Probe schicken. Die meisten Photonen werden transmittiert, ein kleiner Teil (z.B. 10^{-10}) werden absorbiert und als Fluoreszenz wieder emittiert.

Die Messung der transmittierten Intensität ist prinzipiell meist am einfachsten und effizientesten: Da der Laserstrahl gut kollimiert ist braucht man nur einen Detektor in den transmittierten Strahl zu stellen und kann damit praktisch alle Photonen in ein elektrisches Signal umwandeln. Die Messung der Änderung der transmittierten Leistung ist trotzdem schwierig: Um festzustellen, ob die transmittierte Intensität geringer ist als die einfallende müßte sie auf 10^{-10} genau bekannt sein. Dies ist in der Praxis nie der Fall. So liegen z.B. die Schwankungen der Laserintensität um viele Größenordnungen höher und machen deshalb einen direkten Nachweis sehr aufwendig. Auch bei einem perfekt stabilen Laser wäre es praktisch nicht möglich, einen Detektor zu bauen, der so kleine Änderungen messen könnte. Eine Absorptionsmessung in solchen Systemen ist deshalb sehr aufwändig und nur möglich, wenn das Verfahren eine Form der Differenzbildung beinhaltet.

Eine mögliche Alternative ist die Messung der Fluoreszenz. Wenn wir einen Laserstrahl im sichtbaren Bereich des Spektrums benutzen, der eine Leistung von 1 mW besitzt, so entspricht das einem Photonenfluß von etwa $3 \cdot 10^{15}$ Photonen pro sec. Damit werden $3 \cdot 10^5$ Photonen pro sec als Fluoreszenz emittiert. Es ist allgemein nicht möglich, alle Fluoreszenzphotonen zu detektieren.



Die Nachweiseffizienz hängt u.a. von der Geometrie des Experiments ab. Wenn wir beim obigen Beispiel von einer Effizienz von 10^{-3} ausgehen stehen pro sec rund 300 Photonen als Signal zur Verfügung, was experimentell leicht nachweisbar ist: die Grenze liegt bei ca. 1 Photon pro Stunde.

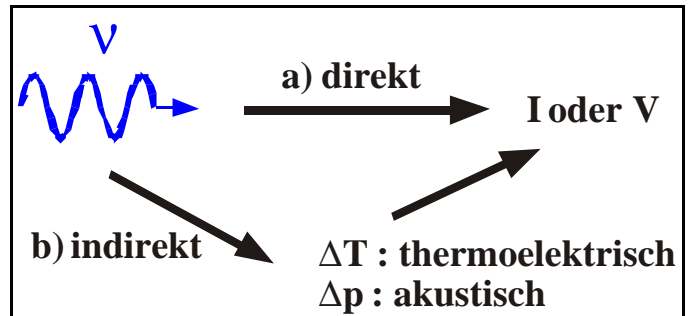
Allerdings findet man i.a. auch einen Hintergrund von nicht resonant gestreutem Licht. Die Qualität des Fluoreszenznachweises ist deshalb zu einem wesentlichen Teil durch die Effizienz der Unterdrückung dieses Hintergrundes bestimmt. Relativ leicht ist dies, wenn die Fluoreszenz bei einer anderen Wellenlänge als diejenige des Lasers erscheint: man kann die beiden Arten von Licht dann mit Filtern oder Spektrometern trennen.

7.1.3 Detektoren für Licht

Der einfachste Ansatz für den Nachweis einer optischen Resonanz führt immer über das Lichtfeld. Wir diskutieren deshalb zunächst die vorhandenen Möglichkeiten des Nachweises von optischer Strahlung. Dies kann natürlich nur eine sehr kurze Zusammenfassung sein - ein vollständiger Überblick würde mehrere Semester benötigen. Weitere Information findet man auch z.B. in W. Demtröder, 'Laser Spectroscopy', Springer, Berlin (1982), Kapitel 4: Spectroscopic Instrumentation.

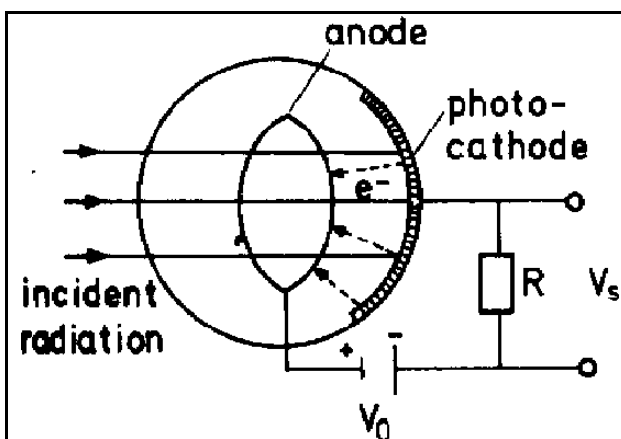
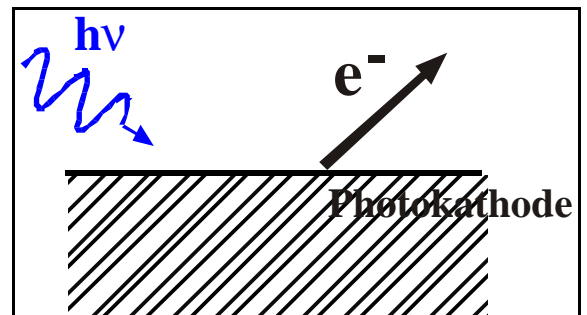
Die frühesten Detektoren für Licht (neben dem menschlichen Auge) waren fotografische Filme, also dünne Schichten von lichtempfindlichem Material, in dem beim Auftreffen von Licht eine chemische Umwandlung stattfindet. Diese haben eine recht hohe Empfindlichkeit und können in einer Fläche Licht detektieren. Heute werden sie aber im Labor kaum mehr verwendet, weil die Information erst nach dem Entwicklungsprozeß zur Verfügung steht.

Heute ist bei praktisch allen verwendeten Detektoren das resultierende Signal eine elektrische Spannung und steht somit unmittelbar für die Messung zur Verfügung. Während einige Detektoren direkt Photonen in einen Strom oder eine Spannung umwandeln benutzen andere Detektoren verschiedene Zwischenstufen. So kann das einfallende Licht zunächst in Wärme umgewandelt werden und anschließend wird die Temperaturerhöhung in ein elektrisches Signal umgewandelt. Solche Detektoren kommen u.a. dann zur Anwendung wenn der Detektor über einen möglichst großen Wellenlängenbereich eine konstante Empfindlichkeit aufweisen soll. Eine weiterer Anwendungsbereich ist der Nachweis von Strahlung im infraroten Teil des Spektrums, wo Detektoren, die direkt ein elektrisches Signal erzeugen, eine zu geringe Empfindlichkeit aufweisen.



7.1.4 Photoeffekt

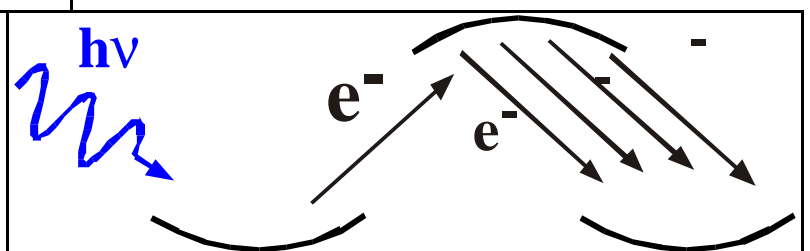
Aus der Grundvorlesung ist sicher allen der photoelektrische Effekt bekannt: Photonen lösen aus der Oberfläche eines Metalls Elektronen heraus. Eine solche Metalloberfläche wirkt also als Quelle für Elektronen und wird als Photokathode bezeichnet.



Man kann die emittierten Elektronen auf einer Anode einfangen und den so erzeugten Photostrom direkt messen. Dafür muß sich das Elektrodenpaar im Vakuum befinden.

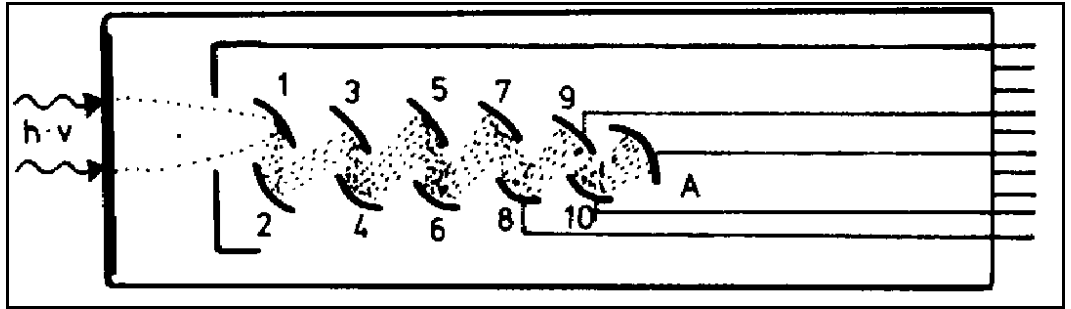
Wenn die Lichtintensität relativ gering ist kann es aber vorteilhaft sein, das Signal noch zu verstärken. Die geschieht meistens über einen Elektronenvervielfacher:

Dabei werden die freiwerdenden Elektronen in einem Potential beschleunigt und auf die Oberfläche einer sekundären Elektrode (Dynode) fokussiert. Elektronen, die mit

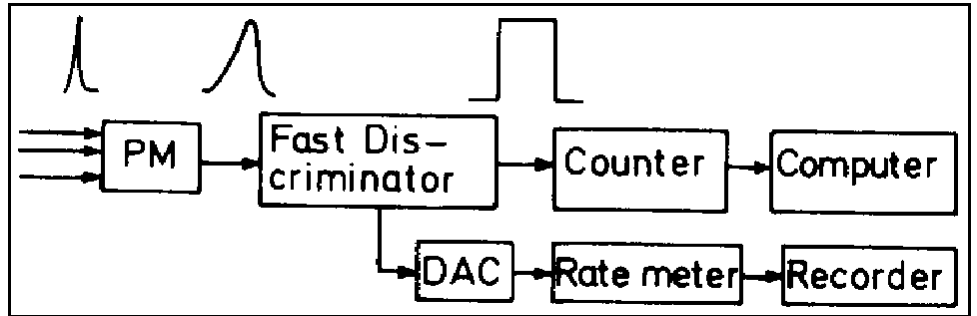


einigen 100 eV auftreffen lösen aus der Metalloberfläche wiederum mehrere Elektronen heraus, welche anschließend wiederum beschleunigt werden können.

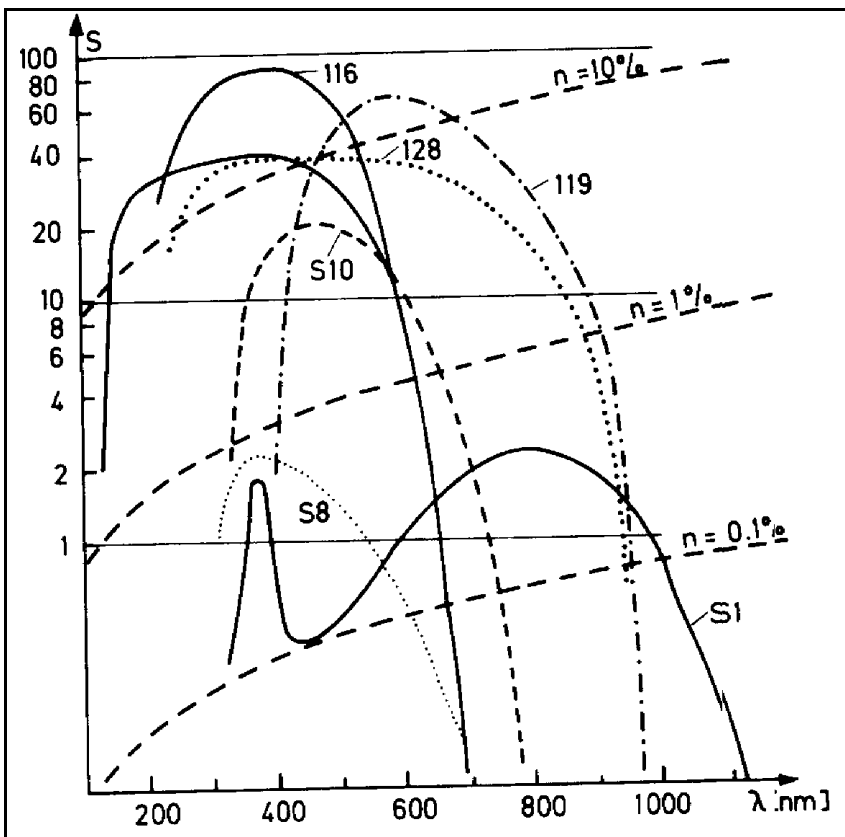
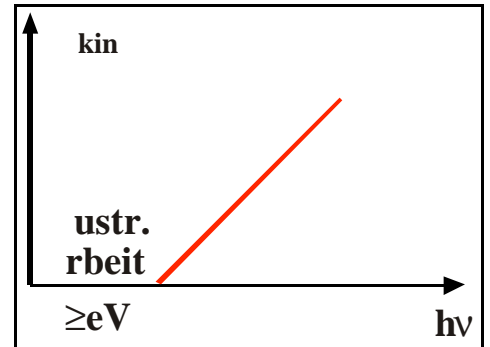
Eine Reihe solcher Vervielfacherstufen kann somit pro Photon z.B. 10^7 Elektronen erzeugen, welche anschließend sehr viel einfacher detektiert werden können.



Ein solcher elektrischer Puls kann anschließend auch über eine Elektronik für das Zählen von Einzelphotonen verwendet werden.



Die Energie der erzeugten Photoelektronen ist bekanntlich gleich der Energie des Photons minus die Austrittsarbeit. Somit werden nur dann Elektronen erzeugt, wenn die Photonenenergie grösser oder gleich der Austrittsarbeit ist. Detektoren dieser Art sind deshalb nur für Photonen mit einer relativ hohen Energie geeignet.

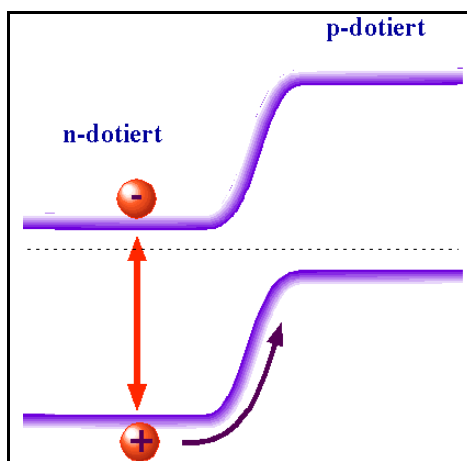
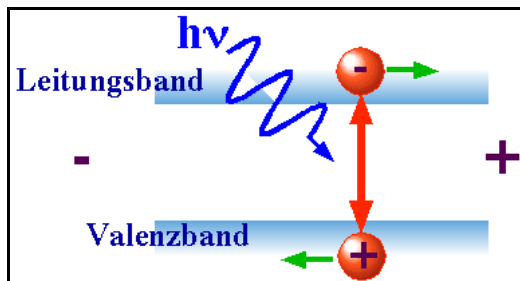


Der Wellenlängenbereich, über den Photokathoden und Photomultiplier eingesetzt werden können, hängt im wesentlichen von der Austrittsarbeit ab und ist deshalb gegen lange Wellenlängen begrenzt. Meist liegt die Grenze im Sichtbaren. Da es häufig interessant ist, auch relativ lange Wellenlängen zu detektieren verwendet man gerne Material mit einer geringen Austrittsarbeit. Dies sind vor allem Alkalimetalle.

7.1.5 Halbleiterdetektoren

Eine andere Gruppe von Detektoren wandelt Photonen in einen elektrischen Strom um, indem in einem Halbleiter durch Einfangen der Photonen Elektron-Loch Paare erzeugt werden.

Die so erzeugten Ladungen machen das Material photoleitend. Es ist somit möglich, das Licht durch die Änderung des Widerstandes zu detektieren.

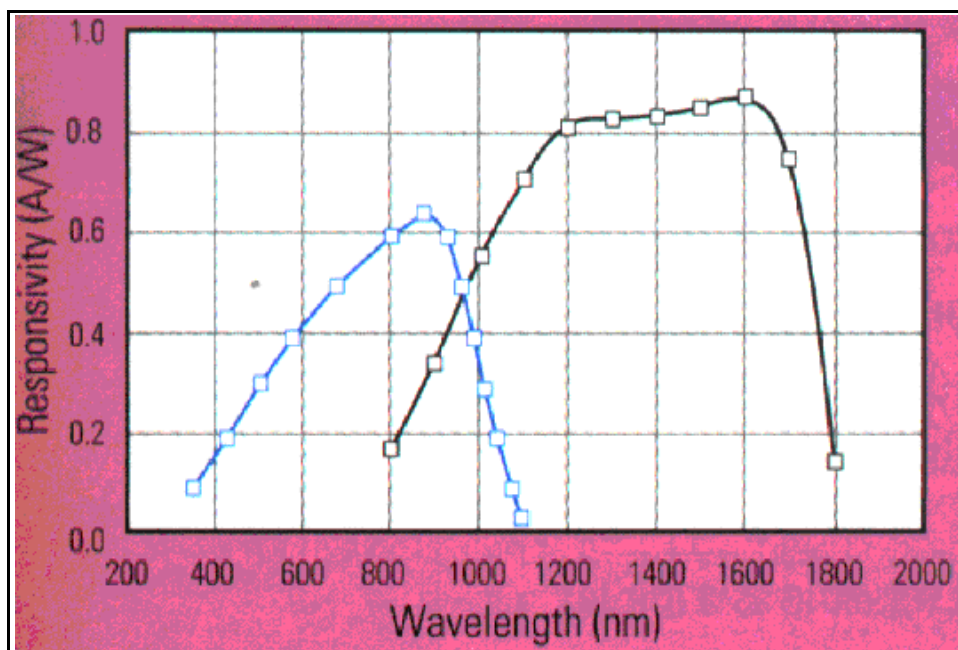


Wenn die in der Nähe eines p-n Übergangs geschieht, so werden die Ladungen getrennt, so daß die Rekombination vermieden wird und ein elektrischer Strom fließt.

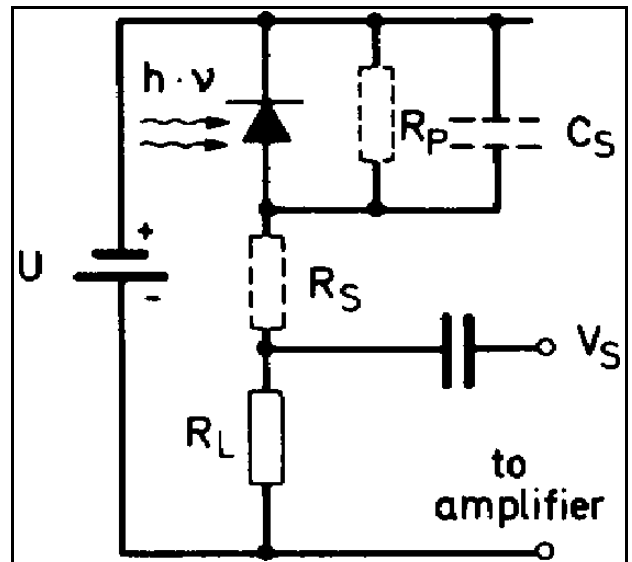
Nach diesem Prinzip arbeiten Photodioden und Solarzellen. Photodioden sind heute der weitaus häufigste Detektortyp. Sie benötigen im Gegensatz zu einem Photomultiplier keine Hochspannung und kein Vakuum, sondern sind reine Festkörperdetektoren. Damit sind sie sehr viel zuverlässiger und werden außerdem nicht durch Magnetfelder beeinflusst. Sie sind sehr kompakt und billig. Die Quantenausbeute kann mehr als 90% betragen, sofern die Oberfläche mit einer Antireflexbeschichtung versehen wird: typische Halbleiter haben einen hohen Brechungsindex (z.B. GaAs $n = 3.6$), so daß bei unbehandelten Oberflächen auch bei senkrechtem Einfall 25% des Lichtes an der Oberfläche reflektiert wird.

Die Empfindlichkeit als Funktion der Wellenlänge hängt von der Bandlücke des verwendeten Materials ab.

Neben der Empfindlichkeit spielt auch die Geschwindigkeit eines Detektors eine wesentliche Rolle. Die Zeitkonstante eines Detektors ist die kürzeste Zeit, über die eine Variation des einfallenden Lichtes noch in eine entsprechende Variation des Signals umgesetzt wird.



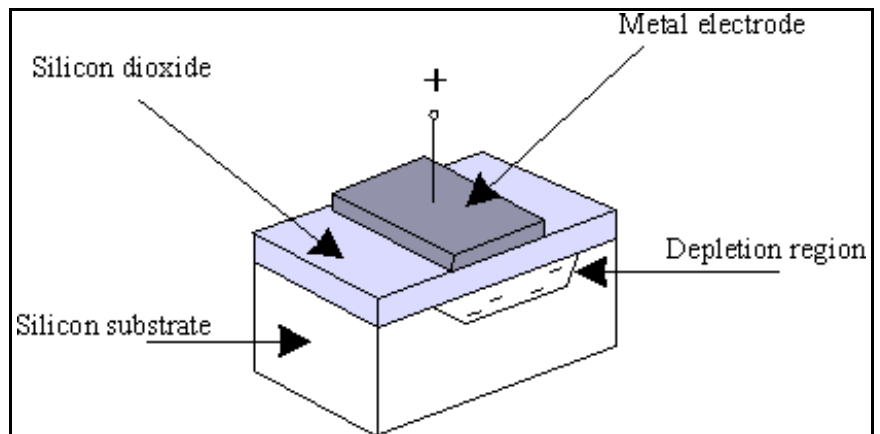
Um das Auftreten einer solchen Zeitkonstante zu verstehen betrachtet man sinnvollerweise das Ersatzschaltbild. Man kann den idealen Detektor als eine Stromquelle darstellen, dessen Strom proportional zur einfallenden Lichtintensität ist. Bei einer Photodiode bildet die Grenzschicht immer auch eine Kapazität, welche im Ersatzschaltbild für den Photostrom einen Kurzschluß darstellt. Parasitäre Widerstände parallel und in Serie zur Stromquelle stellen weitere Nichtidealitäten dar. Die eigentliche Signalspannung fällt über dem Lastwiderstand R_L ab. Eine hohe Grenzfrequenz wird bei der Messung schneller Signale benötigt. Sie kann u.a. durch eine Verringerung der Grenzschichtkapazität erreicht werden. Diese ist aber u.a. proportional zur Fläche der Diode, so daß eine Verringerung auch die Empfindlichkeit verringert wenn das Licht nicht ideal fokussierbar ist. Heute sind Photodioden in der Lage, Signale bis in den Bereich von 60 GHz zu detektieren. Gegenüber Photomultipliern besitzen Sie immer noch den Nachteil eines größeren Dunkelstroms, so daß sie für den Nachweis kleiner Signale weniger geeignet sind. Immerhin ist es auch bei Photodioden möglich, die erzeugten Photoelektronen zu vervielfachen, indem man an geeignete Photodioden eine hohe Spannung anlegt. In diesen Avalanche-Photodioden können die beschleunigten Elektronen ihrerseits wieder Ladungsträger erzeugen, so daß ein Photon einen hohen Spannungspuls erzeugen kann, ähnlich wie bei Photomultipliern. Allerdings findet die Verstärkung hier im Festkörper statt, nicht im Vakuum.



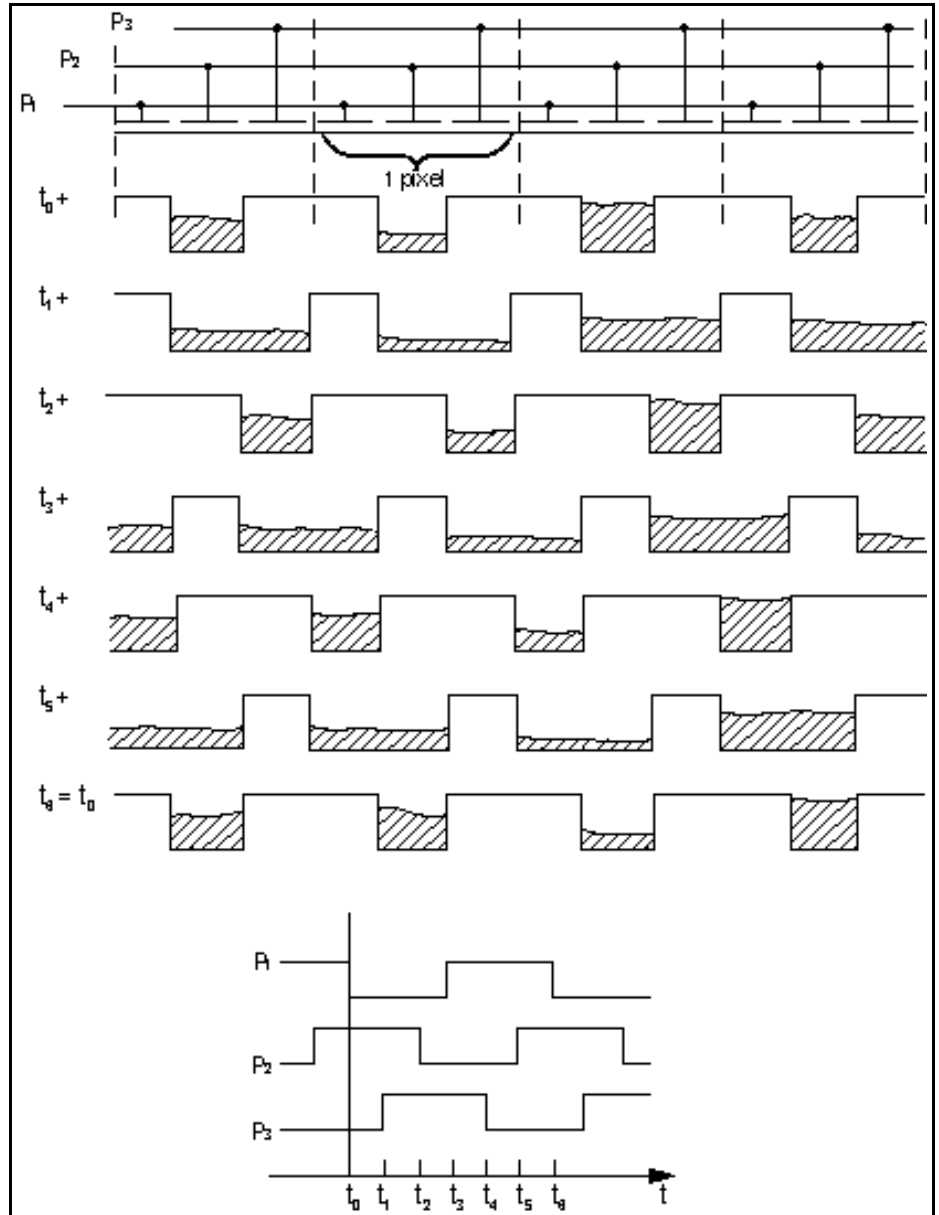
7.1.6 CCD

Einer der populärsten Detektoren ist heute der CCD (=Charge Coupled Device). CCD's bestehen aus einzelnen lichtempfindlichen Elementen, die in einem zweidimensionalen Raster angeordnet sind.

Die einzelnen Elemente sind enthalten eine Silizium-Verarmungszone, in der das einfallende Licht Ladungen erzeugt. Durch eine geeignete Vorspannung und Dotierung wird eine Ansammlung der Ladungen unterhalb der Oberfläche erreicht.

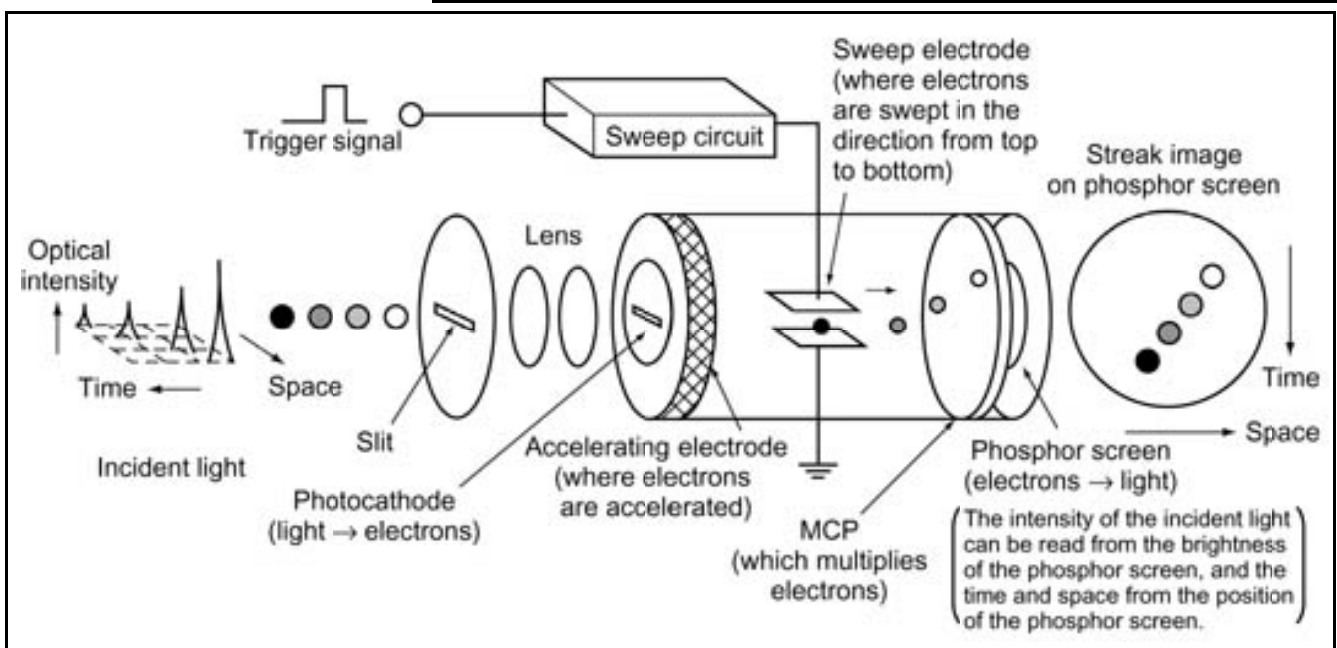


Nachdem das gesamte Bild belichtet ist werden die einzelnen Pixel ausgelesen indem man die gespeicherten Ladungen in einer Richtung über den Chip schiebt. Am Schluss landen sie in einem Ausleseregister und von dort in einem ADC.



7.1.7 Streak Kamera

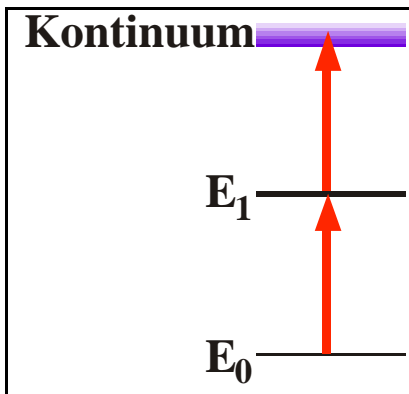
Während Photomultiplier typische Anstiegszeiten von 1 nsec aufweisen können Photodioden Zeiten bis zu einigen psec auflösen. Für die Beobachtung noch schnellerer Signale kann man Streak Kameras verwenden.



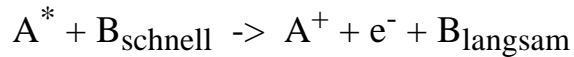
Diese verwenden elektronische Ablenkung eines Elektronenstrahls um ein zweidimensionales Bild zu erzeugen, bei dem die eine Dimension einer räumlichen Position, die zweite die Zeitachse entspricht.

7.1.8 Weitere Detektionsmöglichkeiten

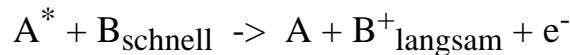
Wenn man anstelle des Lichtes die Anregung im Material detektieren will, gibt es ebenfalls eine Reihe von Möglichkeiten, welche aber stark systemabhängig sind. Eine nützliche Methode, welche auf atomare und molekulare Systeme anwendbar ist, besteht darin, das Atom oder Molekül zu ionisieren. Man unterscheidet verschiedene Möglichkeiten.



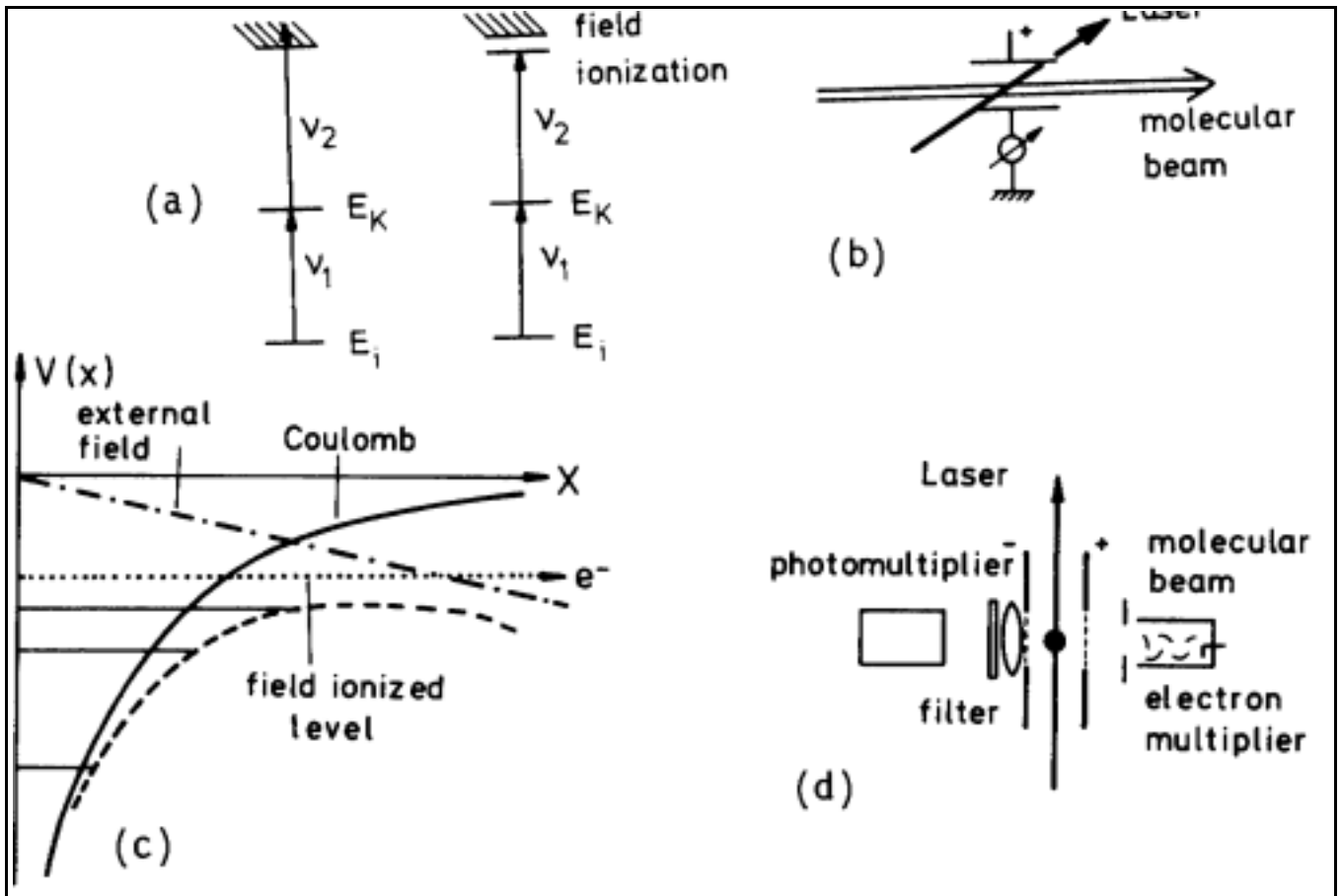
Bei der Photoionisation bringt ein zusätzliches optisches Feld die Atome über die Ionisationsgrenze. Die so erzeugten Ionen können relativ leicht detektiert werden indem man über Elektroden eine Spannung anlegt. Die Ionen werden dann zur Kathode beschleunigt und erzeugen somit einen elektrischen Strom.



Liegt der angeregte Zustand nur wenig unter der Ionisationsgrenze kann auch eine Kollision die zusätzlich benötigte Energie liefern. Dabei kann auch der Kollisionspartner ionisiert werden, indem die Anregungsenergie auf diesen übertragen wird. Dies geschieht z.B. bei der Penning-Ionisation.



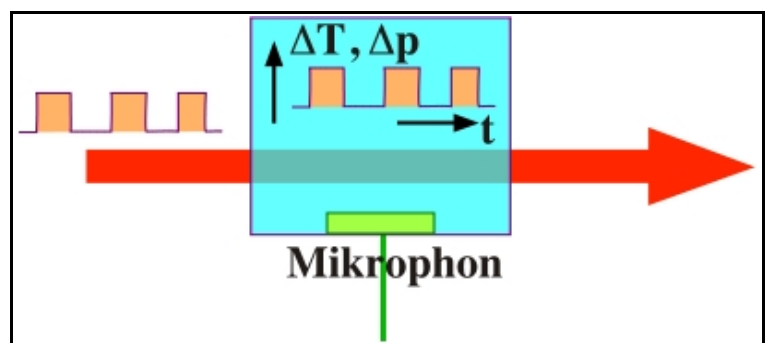
Eine weitere Möglichkeit ist die Feldionisation: Wenn der angeregte Zustand in der Nähe der Ionisationsgrenze liegt, kann auch ein mäßig starkes elektrisches Feld das Atom ionisieren.



Diese Methode liefert eine Nachweiseffizienz für absorbierte Photonen, die nahe bei 1 liegt.

In Molekülen und Festkörpern werden die absorbierten Photonen häufig nicht mehr in der Form von Fluoreszenz emittiert, sondern die Energie wird in thermische Anregung umgewandelt, d.h. sie führen zu einer Erwärmung der Probe. Man kann diese Erwärmung in geeigneten Systemen recht effizient nachweisen.

Man nutzt dies vor allem dadurch, daß man den Laserstrahl nicht kontinuierlich einstrahlt, sondern durch einen Chopper mit einer Frequenz von einigen Hz bis einigen kHz moduliert. Die wechselnde Erwärmung und Abkühlung, d.h. Ausdehnung und Kompression, erzeugen im Gas eine akustische Welle, welche über ein empfindliches Mikrophon nachgewiesen werden kann. Dieses Verfahren wird vor allem im infraroten Bereich des Spektrums als Nachweismethode für die empfindliche Messung von Spurengasen eingesetzt.



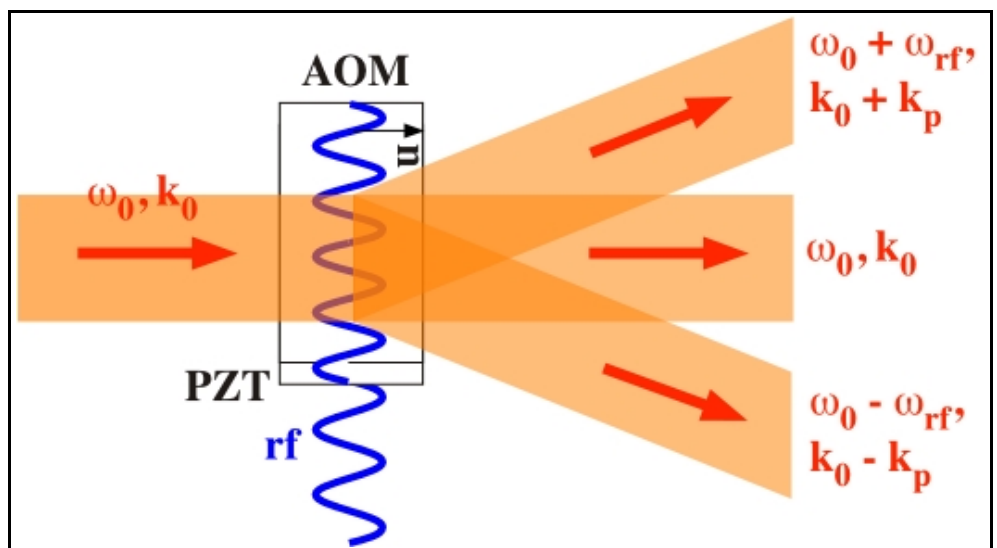
7.2 Modulatoren

7.2.1 Chopper

Die einfachste Möglichkeit, einen Laserstrahl ein- und aus zu schalten ist immer noch der mechanische Chopper: eine rotierende Scheibe mit unterschiedlichen Öffnungen. Chopper haben verschiedene Nachteile, insbesondere können sie mechanische Vibrationen erzeugen und sind relativ langsam. Daneben weisen sie aber immer noch wesentliche Vorteile auf: sie sind exakt digital, schalten also von Transmission eins auf Transmission 0 und sind billig.

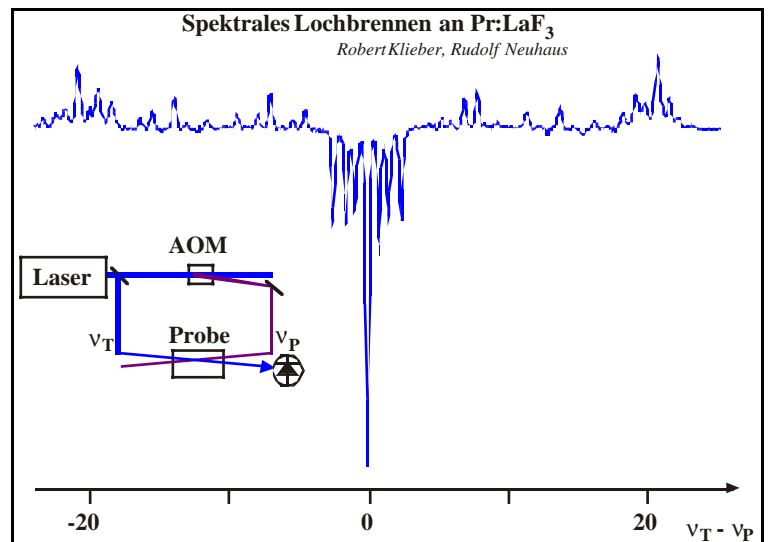
7.2.2 Akustooptische Modulatoren

In einem akustooptischen Modulator werden Lichtwellen an einem Beugungsgitter abgelenkt, welches aus akustischen Wellen besteht. Diese wird erzeugt indem man ein Radiofrequenzfeld über einen piezoelektrischen Kristall an den elektrooptischen Kristall an koppelt. Die akustische Welle erzeugt Dichteschwan-



kungen, welche eine entsprechende Modulation des Brechungsindex bewirken. Diese wirken für die Lichtwelle als ein Phasengitter, so dass neben dem normalen transmittierten Strahl auch weitere Strahlen auftreten, deren Ablenkwinkel durch das Verhältnis aus akustischer Wellenlänge zu Lichtwelle gegeben ist. Gleichzeitig wird die Frequenz des Lichtes um die eingestrahlte Radiofrequenz verschoben. Man kann den gesamten Prozess auch als Absorption oder Emission eines Phonons durch die Lichtwelle verstehen.

Akustooptische Modulatoren werden in spektroskopischen Experimenten verwendet um die Intensität des Lasers zu modulieren, aber auch um die Frequenz zu verschieben. Sie erlauben einem u.a. Frequenzvariationen um einige 10 MHz, wie z.B. in diesem Lochbrennspektrum. Bei dieser Art von Spektroskopie muss die Frequenz eines Laserstrahls gegenüber der Frequenz eines andern Strahls um ca. ± 25 MHz verschoben werden. Dafür zwei unabhängige Laser zu verwenden wäre nicht nur aufwändig und teuer, sondern auch ungenau, da die



Frequenzdifferenz durch die Schwankungen der beiden Laser beeinflusst wird. Verwendet man dagegen einen akustooptischen Modulator, so ist die Differenzfrequenz der beiden Laserstrahlen praktisch exakt festgelegt durch die RF Frequenz. Die erreichbare Schaltzeit liegt in der Größenordnung von 100 nsec, die Ablenkeffizienz in die erste Ordnung bei ca. 70%.

7.2.3 Elektrooptische Modulatoren

Elektrooptische Modulatoren verwenden Kristalle, deren Brechungsindex beim Anlegen eines elektrischen Feldes anisotrop ändert. Das Feld liegt in der Größenordnung von 1 kV und ändert den Brechungsindex gemäß

$$n_x(E) = n_{x0} \quad ; \quad n_y(E) = n_{y0} + n_{y1} E .$$

Ist das angelegte Feld statisch so erhält man einen doppelbrechenden Kristall, den man u.a. für die Rotation der Polarisation und, in Kombination mit einem Polarisator zum Schalten des Lichtes verwenden kann. Die wird in einer Pockels-Zelle verwendet.

Das angelegte Feld kann auch zeitabhängig sein. Da die Phase der transmittierten Welle vom Brechungsindex abhängt kann sie dann geschrieben werden als

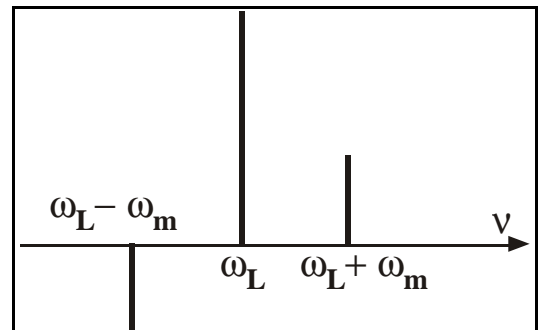
$$\begin{aligned} \phi(L) &= e^{iknL} = \exp\{ik[n_0 + n_1 E_0 \cos(\omega_m t)]L\} = \\ &= \exp\{i k n_0 L\} \exp\{i k n_1 E_0 \cos(\omega_m t) L\} . \end{aligned}$$

Die Exponentialfunktion der cos Funktion kann in einzelne Frequenzkomponenten zerlegt werden. Die Lichtwelle enthält hinter dem Kristall zusätzliche Frequenzkomponenten:

$$E(t) = A_0 \{ J_0(k n_1 E_0) e^{i\omega_L t} + \sum_n J_n(k n_1 E_0) e^{i(\omega_L + n\omega_m)t} \} .$$

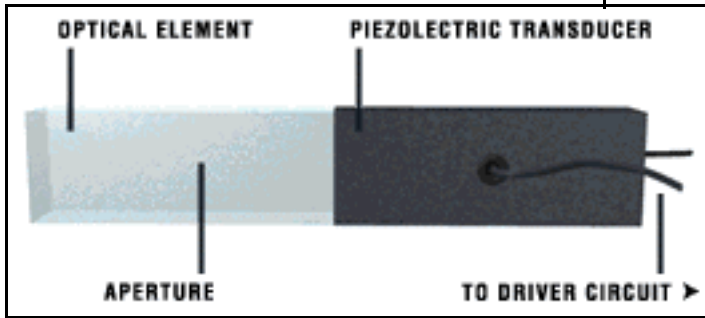
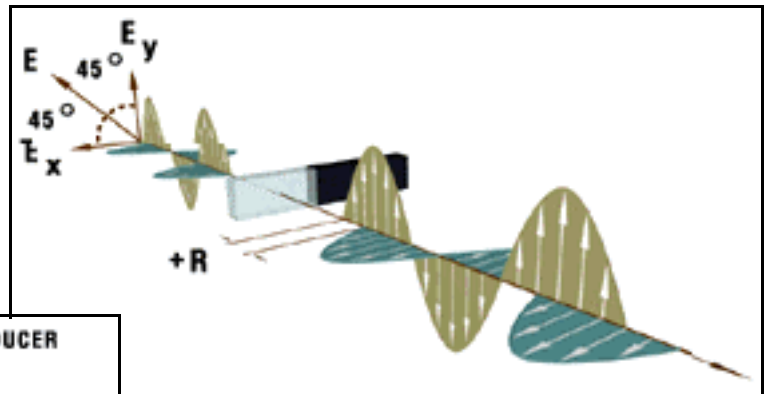
Elektrooptische Modulatoren können deshalb u.a. als Frequenzmodulatoren verwendet werden. In diesem Fall verwendet man meist einen relativ geringen Modulationshub, so dass man sich primär auf die ersten beiden Seitenbanden konzentrieren kann.

Diese befinden sich im Abstand ω_m von der Laserfrequenz. Da es sich um reine Frequenzmodulation handelt sieht man auf einem einfachen Detektor zunächst kein Signal. Wird aber der modulierte Laserstrahl durch ein resonantes Medium geschickt, welches ein Seitenband bevorzugt abschwächt (z.B. in der Nähe einer Resonanz), so kann die Frequenzmodulation in eine Amplitudenmodulation und damit in ein beobachtbares Signal umgewandelt werden.



7.2.4 Photoelastische Modulatoren

In Photoelastischen Modulatoren wird die Phase einer Polarisationsrichtung der transmittierten Welle periodisch verzögert, ähnlich wie beim elektrooptischen Modulator.



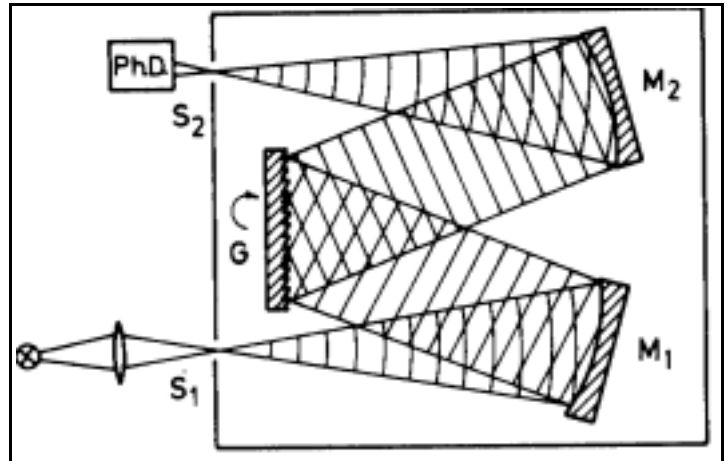
Die Verzögerung wird hier aber wie beim akustooptischen Modulator durch eine akustische Dichtewelle erzeugt. Um Verzögerungen von etwa einer Wellenlänge zu erreichen verwendet man resonante Anregung; photoelastische Modulatoren besitzen deshalb fixe Arbeitsfrequenzen (typischerweise 50 kHz). Sie werden vor allem für die phasenempfindliche Polarisationsanalyse verwendet.

7.3 Spektrometer und Interferometer

7.3.1 Gitterspektrometer

Spektrometer dienen der spektralen Analyse von kohärentem wie inkohärentem Licht. Sie enthalten ein wellenlängenselektives Element, wobei meistens ein Strichgitter verwendet wird.

Der übliche Aufbau umfaßt neben dem Gitter zwei fokussierende Spiegel sowie einen Eintritt- und Austrittspalt. Das zu analysierende Licht wird durch den Eintrittspalt auf den ersten Spiegel geworfen, welcher es möglichst parallel auf das Gitter bringt. Dieses ist drehbar und kann so eingestellt werden, dass die zu messende Wellenlänge durch den zweiten Spiegel auf den Austrittspalt fokussiert wird. Die Auflösung wird durch das Gitter, die Größe des Spektrometers (d.h. die Länge der beiden Arme) und die Breite von Ein- und Austrittspalte definiert und kann bei weniger als 0.1 nm liegen.



Während beim oben gezeigten Aufbau jede Wellenlänge einzeln detektiert werden muss kann man auch einen Detektor verwenden, der mehrere Pixel enthält, typischerweise eine CCD Kamera. Diese wird dann anstelle des Austrittspaltes montiert.

7.3.2 Analysatoren: Fabry-Perot, Wavemeter,

7.4 Hochempfindliche Spektroskopie

7.4.1 Absorptionsquerschnitt und Absorptionslänge

Die Nachweisgrenze einer spektroskopischen Messung ist dadurch gegeben, daß das gemessene Signal deutlich stärker sein soll als das Rauschen. Maximale Empfindlichkeit wird somit erreicht wenn nicht nur das Signal maximiert wird, sondern gleichzeitig das Rauschen so klein als möglich gemacht wird. Bei einer Absorptionsmessung ist die Größe des Signals gegeben durch die Anzahl Moleküle im Strahl mal die Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekül ein Photon absorbiert. Diese Wahrscheinlichkeit kann z.B. durch den Absorptionsquerschnitt angegeben werden: Ein Absorptionsquerschnitt von $1 \mu\text{m}^2$ bedeutet, daß ein Molekül so viel Licht absorbiert wie eine perfekt absorbierende Scheibe mit den Massen $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$. Dabei liegt der Absorptionsquerschnitt für eine stark erlaubte Linie etwa beim Quadrat der entsprechenden Wellenlänge. Die "optische" Fläche eines Atoms oder Moleküls ist demnach wesentlich größer als die wirkliche Querschnittfläche. Bei schwachen Absorptionslinien ist der Absorptionsquerschnitt entsprechend kleiner.

Damit kann man bei gegebener Molekülkonzentration die Absorption einer Probe bestimmen. Beträgt die Teilchendichte N und der Absorptionsquerschnitt A , so wird durch eine dünne Schicht der Dicke d ein Anteil

$$\delta I = N A d \ll 1$$

der Intensität absorbiert. Allgemein nimmt die Intensität beim Durchgang durch ein resonantes Medium um den Faktor

$$I(d)/I(0) = e^{-NA d} = e^{-d/L}$$

ab. Dabei stellt

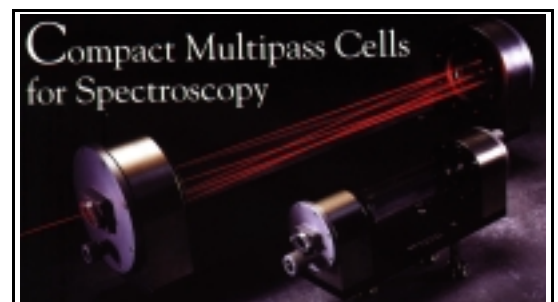
$$L = 1/NA$$

die Absorptionslänge dar, also die Distanz, über die die Intensität auf $1/e$ absinkt. Je kürzer die Absorptionslänge, desto einfacher der Nachweis. Für schwache Übergänge kann er aber im Bereich von vielen km liegen.

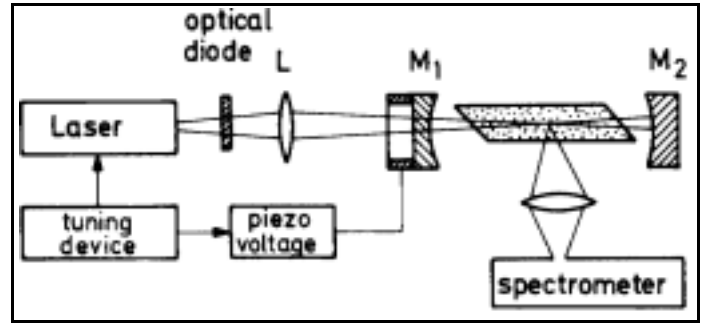
Um ein möglichst großes Signal zu erhalten muß bei gegebener Absorptionslänge die Weglänge d möglichst lang gewählt werden.

Dafür muß man nicht unbedingt eine sehr lange Absorptionszelle wählen, man kann auch den Laserstrahl mehrfach durch die gleiche Zelle schicken. In diesem Beispiel läuft der Laserstrahl 182 mal durch die Zelle.

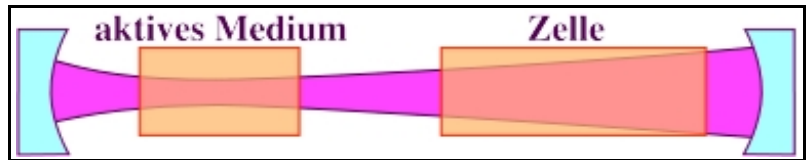
Statt den Laserstrahl mehrfach auf unterschiedlichen Pfaden durch die gleiche Zelle zu schicken kann man ihn auch mehrfach über den gleichen Pfad schicken.



Das entspricht dem Fall eines optischen Interferometers, z.B. einem Fabry-Perot Interferometer. Dafür muß allerdings der Resonator auf die Laserfrequenz stabilisiert werden. Die effektive Absorptionslänge wird dann durch den Q-Faktor des Resonators bestimmt.



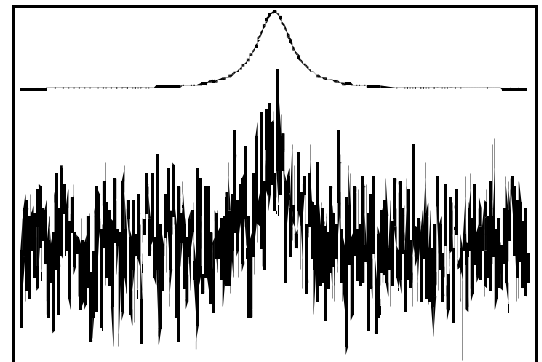
Man kann dafür auch gleich den Laserresonator verwenden. Dadurch eliminiert man die Notwendigkeit, den externen Resonator auf die Laserwellenlänge anzupassen. Außerdem ist im Laserresonator durch die Verstärkung die effektive Weglänge noch sehr viel größer.



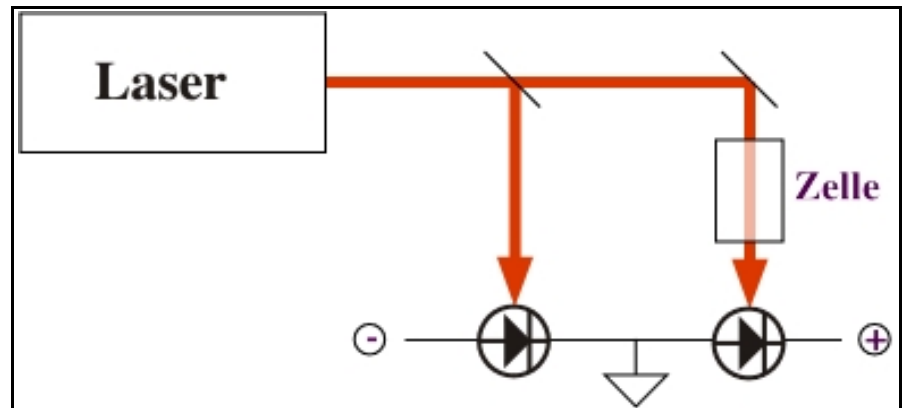
7.4.2 Rauschen

Die größte Schwierigkeit bei der Messung eines Absorptionsspektrums ist die Instabilität der Laserintensität:

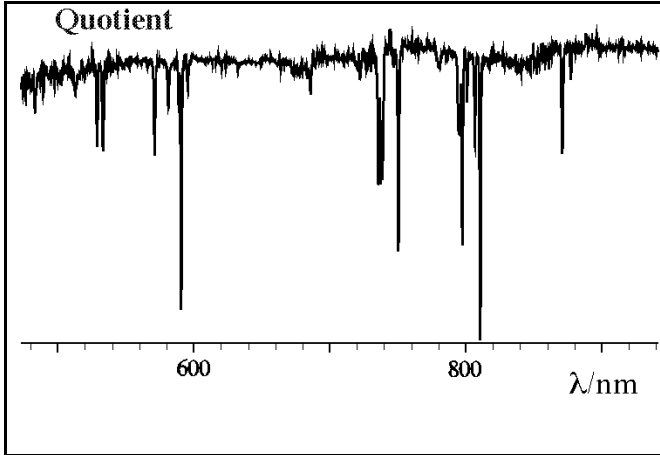
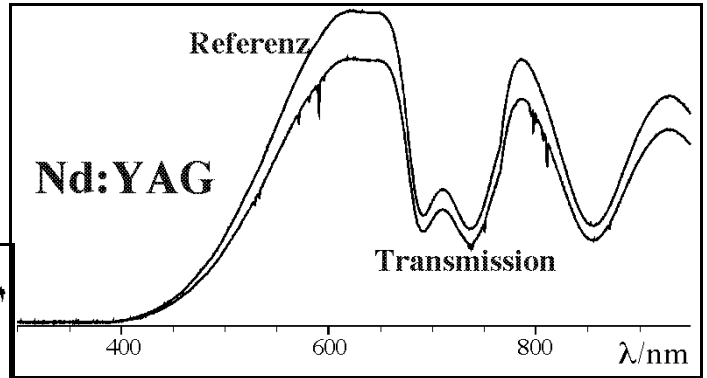
Wenn man die Laserwellenlänge verstimmt, um die transmittierte Leistung als Funktion der Wellenlänge zu messen, enthält das Meßsignal nicht nur die Änderungen der transmittierten Leistung aufgrund der Änderung der Wellenlänge, sondern gleichzeitig die Änderungen aufgrund der Schwankungen der Laserintensität. Es gibt eine Reihe von Möglichkeiten, dieses Problem zu eliminieren. Die beste wäre es zweifellos, den Laser so gut zu stabilisieren, daß die Intensitätsschwankungen nicht mehr stören. Dies ist allerdings auch die aufwendigste Möglichkeit.



Eine einfachere Möglichkeit verwendet eine Differenzmessung: Man misst gleichzeitig die Intensität des Laser vor und nach der Zelle. Da beide Messwerte fast gleich groß sind kann die Division häufig durch eine Subtraktion ersetzt werden.



In der Figur ist das Eingangs- und Ausgangssignal für eine Absorptionsmessung an Nd:YAG dargestellt. Offenbar sind die beiden Kurven praktisch identisch (bis auf einen Skalierungsfaktor).

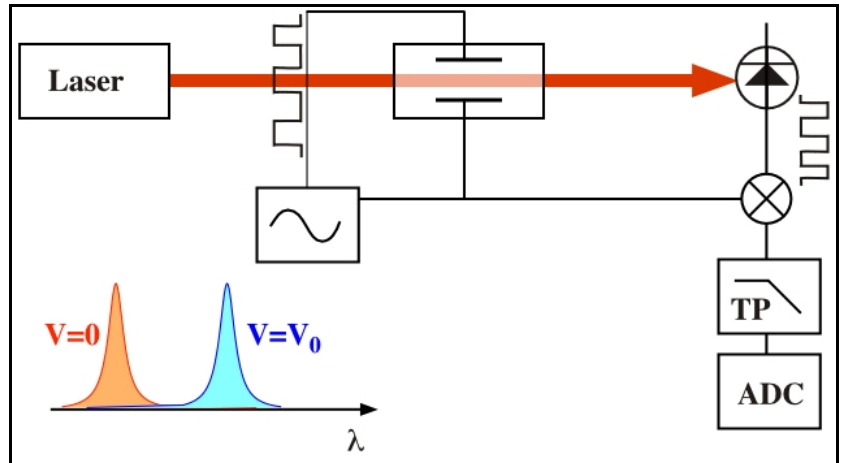


Werden die beiden Funktionen durcheinander dividiert, so können diese Schwankungen effektiv eliminiert werden. In diesem Beispiel wurden beide Kurven separat digitalisiert und im Rechner dividiert.

7.4.3 Modulationstechniken

Man kann den Effekt des Rauschens auch dadurch reduzieren, daß man die Referenzmessung nicht mit einem unabhängigen Strahl macht, sondern daß man den gleichen Strahl zu unterschiedlichen Zeiten mißt.

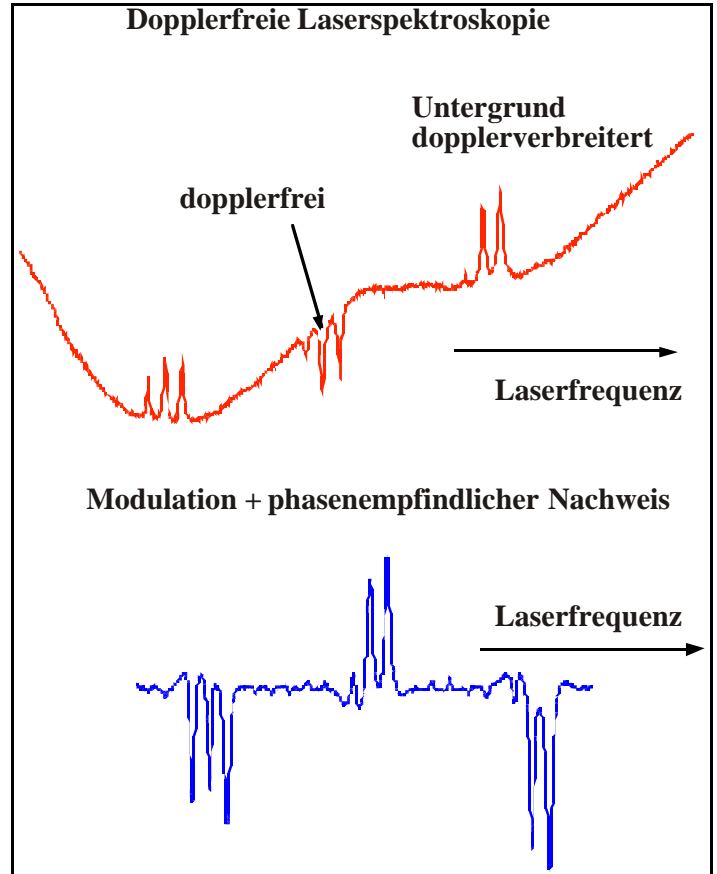
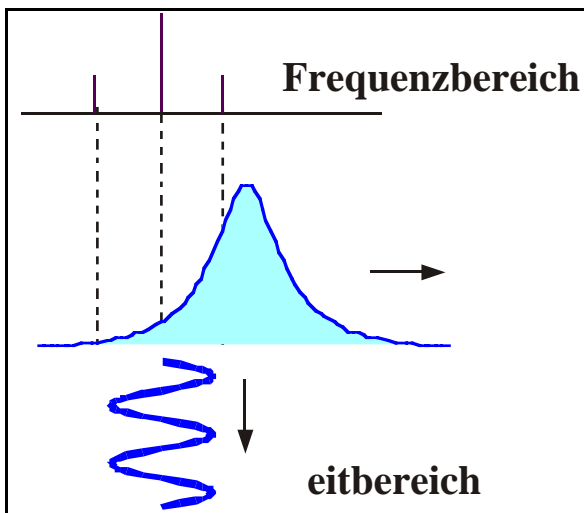
Man führt eine solche Messung durch indem man wiederholt zwischen der Situation "mit Absorption" und der Referenzmessung "ohne Absorption" hin und her schaltet, resp. moduliert. Das eigentliche Signal ist in diesem Fall durch den Anteil gegeben, der mit der Modulationsfrequenz variiert. Man extrahiert diesen Teil mit einem phasenempfindlichen Detektor, einem sogenannten Lock-in Verstärker.



Eine Möglichkeit, die Absorption ein- und auszuschalten liegt in der Modulation der Absorptionswellenlänge über die Wechselwirkung mit externen Felder. Es wird sowohl die Starkmodulation (elektrisches Feld) wie auch Zeemanmodulation (magnetisches Feld) verwendet.

Auch ein zweiter Laser kann verwendet werden um entweder die Frequenz oder die Amplitude der Absorption zu modulieren. Das wird z.B. bei der dopplerfreien Spektroskopie verwendet, wo man mit einem Laser die Populationen der Atome moduliert und sie mit einem anderen, gegenläufigen, abfragt.

Als Alternative zum Ein- und Ausschalten der Absorption kann auch die Laserfrequenz zwischen verschiedenen Frequenzen hin- und her geschoben werden. Dies kann z.B. mit einem elektrooptischen Modulator erreicht werden: Anlegen einer Hochspannung variiert hier den optischen Weg im Kristall und erzeugt so über eine Phasenmodulation des transmittierten Lichtes eine Frequenzmodulation.



Damit prägt man einem zunächst monochromatischen Laserstrahl Seitenbanden bei der Modulationsfrequenz und ihren Harmonischen auf. Auf einem Detektor sieht man zunächst aber keinen Effekt, da die Intensität dadurch nicht verändert wird. Wenn die Modulationsfrequenz vergleichbar ist mit der Linienbreite ist die Absorption der Seitenbanden unterschiedlich.

Im Zeitbereich kann das so interpretiert werden, daß die Frequenz zwischen einem Wert niedriger Absorption und einem Wert hoher Absorption hin- und her springt. Dadurch entsteht auf dem Detektor eine zeitabhängige Komponente bei der Modulationsfrequenz. Ist diese auch hoch genug, daß sie außerhalb des Bereiches des Laserrauschens liegt, so kann man eine Empfindlichkeit erreichen, die praktisch nur noch durch das Schrotrauschen begrenzt ist.

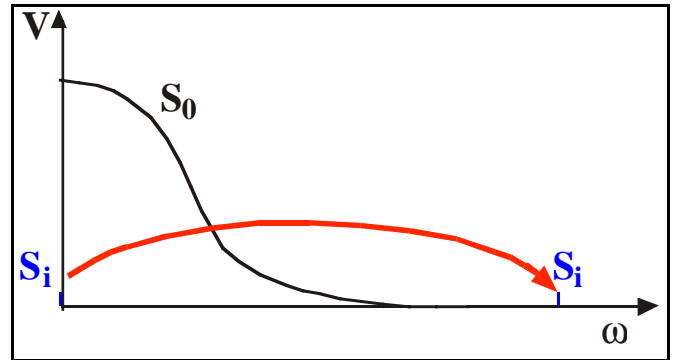
7.4.4 Phasenempfindliche Detektion

Das Ziel einer Modulationstechnik ist es, dem interessierenden Signalanteil eine bestimmte Zeitabhängigkeit aufzuprägen, um ihn dadurch von den übrigen Signalanteilen unterscheiden zu können. Man erhält damit ein Signal

$$S_{\Sigma}(t) = S_0 + S \cos(\omega_m t) .$$

Hier bezeichnet S_{Σ} das gesamte detektierte Signal, S_0 das nicht modulierte Hintergrundsignal (das aber auch zeitabhängig ist) und S den relevanten Signalanteil.

Prinzipiell ist es jetzt möglich, den interessierenden Signalanteil S_i vom Hintergrundsignal S_0 zu trennen indem man ein schmalbandiges Filter bei der Frequenz ω_m verwendet. Allerdings sind so schmalbandige Filter meist nicht erhältlich und die Frequenz ω_m ist nicht immer genügend stabil. Es ist deshalb einfacher und wirksamer, einen phasenempfindlichen Verstärker zu verwenden („Lock-In Verstärker“), der die Zeitabhängigkeit $\cos(\omega_m t)$ verwendet um genau den Signalanteil zu verstärken, der in Phase mit diesem Signalanteil moduliert ist. Dazu kann man einen Mischer verwenden, welcher die beiden Signale multipliziert. Das Signal nach dem Mischer lautet somit



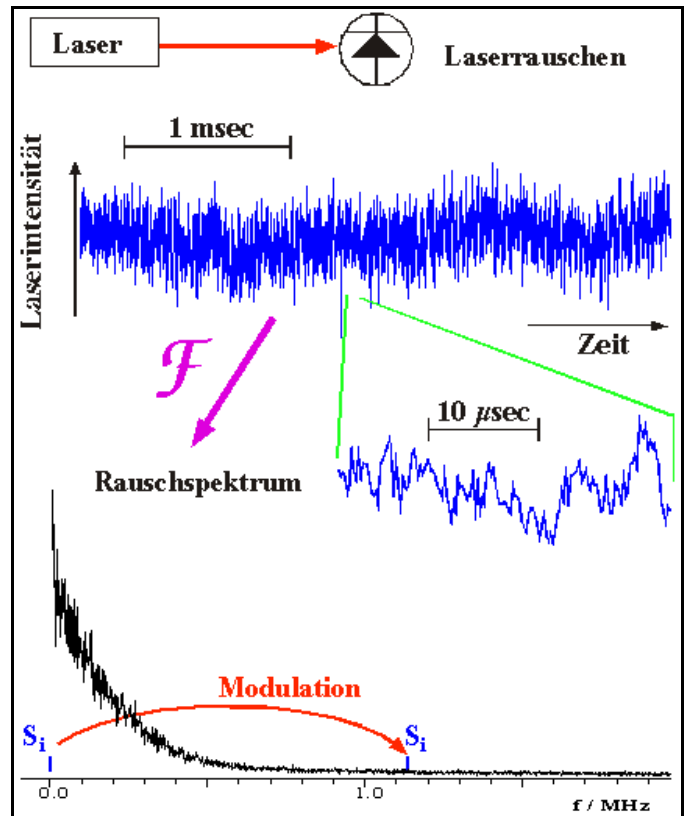
$$S_M(t) = S_{\Sigma}(t) \cos(\omega_m t) = (S_0 + S \cos(\omega_m t)) \cos(\omega_m t) .$$

Es enthält somit Signalteile bei den Frequenzen 0, ω_m und $2 \omega_m$. Ein Tiefpassfilter kann den zeitunabhängigen Teil herausfiltern, welcher das gewünschte Signal enthält.

7.4.5 Erhöhung der Empfindlichkeit durch Modulation

Modulation kann die Empfindlichkeit wesentlich erhöhen indem unerwünschte Störungen eliminiert werden. Der einfachste Fall ist die Eliminierung von Laserrauschen durch Modulation des Signals. In der Figur ist ein typisches Rauschsignal eines Farbstofflasers dargestellt. Auf der Zeitskala der oberen Spur sind die Intensitätswerte völlig unkorreliert. Auf einer kürzeren Zeitskala stellt man aber fest dass die Schwankungen nicht beliebig schnell sind. Zwei unmittelbar aufeinanderfolgende Messungen sind damit korreliert.

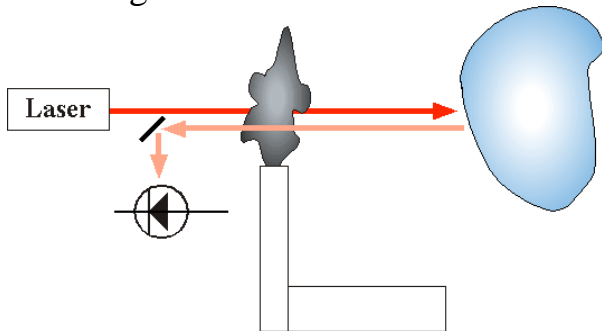
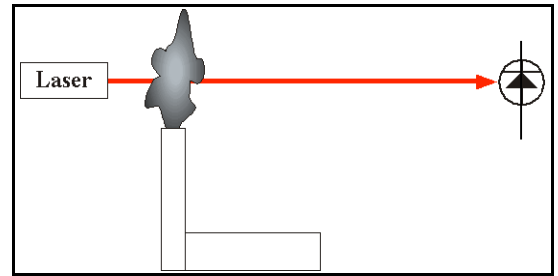
Die sieht man genauer wenn man das Signal Fourier transformiert: Der weitaus größte Teil des Rauschens besitzt Frequenzen von weniger als 0.5 MHz. Moduliert man das Signal mit mehr als 1 MHz und wendet phasenempfindliche Detektion, so kann man die Messung offenbar in einem Bereich durchführen wo das Rauschen relativ gering ist.



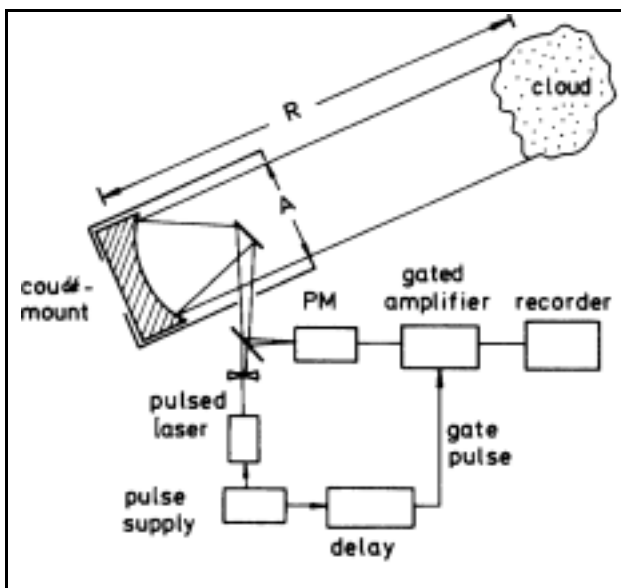
7.4.6 Anwendungen

Eine der wichtigsten Anwendungen der Laserspektroskopie außerhalb der Physik ist seit einigen Jahren der Nachweis von Spurengasen in der Atmosphäre. Dabei handelt es sich vor allem um Verunreinigungen wie Stickoxide, Schwefeldioxid, Lösungsmittel etc. Der Nachweis dieser Substanzen im Labor ist natürlich einfach, doch der Nachweis in der Atmosphäre stellt erhebliche Anforderungen. Ein wesentliches Problem ist die Tatsache, daß die gesuchten Substanzen nur geringe Verunreinigungen darstellen. Die Nachweismethode muß also sehr selektiv sein und die Empfindlichkeit darf durch andere Substanzen nicht beeinflußt werden.

Der Nachweis ist relativ einfach wenn man einen Laserstrahl über eine große Distanz schicken und dort entweder einen Detektor oder einen Retroreflektor installieren kann. Damit wird das Experiment relativ analog zu einem Laborexperiment, mit dem wesentlichsten Unterschied, daß die Bedingungen im Strahlweg nicht kontrollierbar sind.



Die Messanordnung ist aber nicht mehr möglich, wenn es z.B. um Messungen in höheren Luftschichten geht, oder wenn man die Luftqualität über einer Stadt ortsaufgelöst messen möchte. Hier bleibt als einzige Möglichkeit die Messung der Rückstreuung an Aerosolen.



Dieses Experiment wird als LIDAR (light detection and ranging) bezeichnet. Man verwendet dazu einen gepulsten Laser. Der Laserpuls wird durch ein Teleskop geschickt. Der Teil des Lichtes, der zurückgestreut wird, wird durch das gleiche Teleskop wieder fokussiert und auf einen Detektor gebracht. Wenn das zurückgestreute Licht zeitaufgelöst analysiert wird, kann man aus der Laufzeit den Ort feststellen, an dem das Licht gestreut wurde. Indem man die Wellenlänge des Pulses variiert kann die Absorption als Funktion der Wellenlänge gemessen werden. Aus der Messung bei zwei Wellenlängen (auf einer Resonanzlinie und daneben) kann die Konzentration der Substanz als Funktion des Ortes gemessen werden. Auf diese Weise ist es somit möglich, dreidimensional in der Atmosphäre die Konzentration verschiedener Spurengase nachzuweisen.

Geräte dieser Art sind heute an vielen Orten im Einsatz und werden meist mobil aufgebaut.

