

# **Spektroskopie im Laser-Resonator mit höchster Nachweisempfindlichkeit und spektraler Auflösung**

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereichs Physik  
der Universität Hamburg

vorgelegt von  
Torsten Latz  
aus Hamburg

Hamburg  
2000

Gutachter der Dissertation:

Prof. Dr. P.E. Toschek

Prof. Dr. B. Sonntag

Gutachter der Disputation:

Prof. Dr. W. Neuhauser

Prof. Dr. G. Huber

Datum der Disputation

18. August 2000

Sprecher des Fachbereichs Physik und

Vorsitzender des Promotionsausschusses:

Prof. Dr. F.-W. Büßer

## Übersicht

Das Emissionsspektrum eines Vielmoden-Lasers reagiert äußerst empfindlich auf spektral selektive Verluste im Resonator. Diese Eigenschaft wird bei der Absorptionsspektroskopie im Resonator eines Vielmoden-Lasers, ICAS (*intracavity absorption spectroscopy*), ausgenutzt. Die Empfindlichkeit beim Nachweis resonatorinterner Absorption ist sehr hoch, sie ist vergleichbar der von herkömmlichen Absorptionsmessungen mit Lichtwegen durch die Probe von einigen zehn bis vielen tausend Kilometern. In dieser Arbeit werden zu ICAS experimentelle Untersuchungen mit Farbstoff-Lasern hinsichtlich der Realisierung höchster Empfindlichkeit und spektraler Auflösung und der Anwendung zur quantitativen Messung schwacher atmosphärischer Absorption dargestellt.

Die Empfindlichkeit von ICA-Messungen ist bei kontinuierlichem Laser-Betrieb durch Phasenstörungen des resonatorinternen Lichtfeldes begrenzt. Die Messung der spektralen Dynamik in Abhängigkeit von verschiedenen Laser-Parametern zeigt beim Farbstoff-Laser die Abnahme der Empfindlichkeit mit steigender Pumprate und steigendem Resonatorverlust und ermöglicht für diesen Laser-Typ die Vier-Wellen-Mischung durch Besetzungszusammenhänge des oberen Laser-Niveaus (PP) als dominierende Störung zu identifizieren. Durch Unterdrücken dieser Störung wurde die Empfindlichkeit bis nahe an die durch Quantenrauschen gegebene fundamentale Grenze dieses Lasers gesteigert und erreicht mit einem Lichtweg durch die Probe von fast 70.000 km den bislang höchsten Wert für Absorptionsmessungen überhaupt. Die Steigerung der Empfindlichkeit von ICA-Messungen mit anderen Laser-Typen erfordert Kenntnis über die bei diesen dominierenden Störungen. In Lasern mit langem Verstärkungsmedium, z. B. Ti:Saphir- oder dotierte Faser-Laser, ist Rayleigh-Streuung als Phasenstörung des Lichtfeldes in einzelnen Moden von Bedeutung. Die experimentelle Simulation dieser Störung im Farbstoff-Laser legt den Zusammenhang nahe zwischen Rayleigh-Streuung und Minderung der Empfindlichkeit von ICA-Messungen.

Zusätzliche Verbesserung der Empfindlichkeit von Absorptionsmessungen ist durch Minderung von Rauschen beim Nachweis kleinster Unterschiede im Lichtfluß möglich. Dieses zeigt der Nachweis resonatorinterner Jod-Absorption mit einer externen photoakustischen Zelle beispielhaft. Die Nachweisempfindlichkeit wird hier um den Faktor 2 bis 3 und der dynamische Bereich der Konzentrationsmessung um den Faktor 100 verbessert im Vergleich zu Messungen mit einem hochauflösenden Gitterspektrographen und einer Diodenzeile. Weitere Steigerung der Nachweisempfindlichkeit mit dieser Versuchsanordnung ist möglich.

Die Steigerung der spektralen Auflösung über das durch den Frequenzabstand der Laser-Moden gegebene Maß hinaus wird für ICA-Messungen erstmals vorgeschlagen und experimentell umgesetzt. Die Frequenz aller Laser-Moden wird über das Intervall, welches dem Frequenzabstand der Moden entspricht, verstimmt und gleichzeitig der spektrale Lichtfluß in einer einzelnen Mode nachgewiesen. Das Experiment zeigt, daß die spektrale Auflösung von ICAS, analog zu Messungen mit Einmoden-Lasern, fundamental nur durch die Bandbreite der einzelnen Laser-Moden begrenzt ist. Als Verallgemeinerung der Schawlow-Townes-Bedingung wird für die spektrale Bandbreite einzelner Laser-Moden der Zusammenhang mit der spektralen Sättigungszeit verifiziert: Das Produkt beider Größen ist eins. Für alle Techniken der Laser-Spektroskopie läßt sich hieraus ableiten, daß mit den meisten Lasern die fundamentale Grenze der spektralen Auflösung und der Empfindlichkeit nicht erreicht werden kann, da die Störung ihrer spektralen Laser-Dynamik durch andere Mechanismen als Quantenrauschen dominiert wird.

Zum Abschluß demonstriert der Vergleich des im Spektralbereich von 571 nm bis 605 nm gemessenen Spektrums atmosphärischer Absorption mit einem auf Basis der HITRAN-Datenbank berechneten Referenzspektrum die Möglichkeit, mit ICAS die spektrale Position, die Stärke und die Form schwacher Absorptionslinien zuverlässig zu bestimmen. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Messung konnten vor allem in Bereichen mit schwacher atmosphärischer Absorption über 150 spektrale Strukturen nachgewiesen werden, die bislang nicht in HITRAN verzeichnet sind.



## Abstract

Emission spectra of multimode lasers are very sensitive to spectrally selective extinction in their cavity. The method of *intracavity absorption spectroscopy* ICAS is taking advantage of this property. The sensitivity of measurements of intracavity absorption is very high. It compares with the sensitivity of conventional measurements with an optical path length of absorption from a few ten kilometers to several thousand kilometers. In this work experimental investigations into ICAS with dye lasers are presented. They are aiming at achieving highest sensitivity and spectral resolution, and at applying ICAS to quantitative measurement of weak atmospheric absorption.

The sensitivity of measurements of intracavity absorption obtained with a cw laser is set by various perturbations of the light coherence. The measurement of the spectral dynamics' dependence on various laser parameters shows decrease of sensitivity with increasing pump rate and increasing cavity loss in dye lasers and allows identification of four-wave mixing by population pulsations of the upper laser level (PP) as the dominant perturbation of the light coherence in this type of laser. By suppressing this perturbation, sensitivity has been enhanced close to its fundamental limit given by quantum noise. The highest sensitivity obtained corresponds to 70,000 km effective length of the absorption path and sets a record for all absorption measurements. Improving the sensitivity of ICA-measurements with other laser types demands knowledge of the dominating perturbation of their emission dynamics. In lasers with a long gain medium, such as doped fiber lasers, or Ti:sapphire laser, Rayleigh scattering is an important perturbation of the light coherence within laser modes. Experimental simulation of this perturbation inside a dye laser shows for the first time the relation between Rayleigh scattering and substantial reduction of the sensitivity to intracavity absorption.

Additional improvement of the sensitivity of absorption measurements can be obtained by enhancing the signal-to-noise ratio in the recorded signal. This is exemplified by the detection of intracavity absorption from iodine with an external photoacoustic cell. As a first step the sensitivity is improved by a factor of 2 to 3 and the dynamic range for the detection of iodine concentration by a factor 100, compared to the detection of ICA absorption with a high-resolution spectrograph and a diode array. Further improvement of the sensitivity with the same experimental setup is possible.

ICA measurements with spectral resolution higher than the resolution determined by the spectral separation of the laser modes is proposed and achieved for the first time. The spectral positions of the emitting laser modes are scanned continuously over the frequency interval given by their spectral separation and the emission of an individual laser mode is recorded. This experiment demonstrates that the ultimate spectral resolution of ICAS equals the bandwidth of a laser mode as in measurements with single-mode lasers. As a generalization of the Schawlow and Townes condition the universal relationship between the bandwidth of an individual laser mode and the saturation time of the spectral laser dynamics is verified: the product of the two quantities is unity. This result shows that the fundamental limit of spectral resolution in laser spectroscopy and sensitivity of ICA measurements, which are both calculated with the assumption of quantum noise as the only perturbation of the laser light, is inaccessible with most lasers, as a consequence of the superimposed perturbations by Rayleigh scattering or other mechanisms.

Finally the comparison of the atmospheric absorption spectrum obtained in the spectral range from 571 nm to 605 nm with a reference synthesized from the HITRAN-database demonstrates the feasibility of accurate quantitative measurements of the spectral positions, strengths, and shapes of weak absorption lines by ICAS. Due to the high sensitivity more than 150 spectral structures – mainly in regions of weak atmospheric absorption – have been detected, which are not yet registered in HITRAN.



# **INHALTSÜBERSICHT**

---

<b>EINLEITUNG.....</b>	<b>1</b>
<b>KAPITEL 1 .....</b>	<b>5</b>
<b>SPEKTRALE DYNAMIK UND ABSORPTION IN EINEM VIELMODEN-LASER .....</b>	<b>5</b>
1.1 GRUNDLEGENDES ZUR ABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE.....	5
1.2 PRINZIP DER SPEKTROSKOPIE IM RESONATOR EINES VIELMODEN-LASERS (ICAS) ...	8
1.3 SPEKTRALE DYNAMIK DES IDEALISIERTEN VIELMODEN-LASERS .....	10
1.4. BERÜCKSICHTIGUNG VON ICA BEI DER SPEKTRALEN DYNAMIK.....	15
1.5. SPEKTRALE DYNAMIK VON VIELMODEN-LASERN IM EXPERIMENT .....	18
1.6. STÖRUNGEN DER SPEKTRALEN LASER-DYNAMIK REALER VIELMODEN-LASER .....	21
<b>KAPITEL 2.....</b>	<b>27</b>
<b>HÖCHSTE SPEKTRALE EMPFINDLICHKEIT UND NICHTLINEARE WECHSELWIRKUNGEN DRITTER ORDNUNG IM FARBSTOFF-LASER .....</b>	<b>27</b>
2.1 AUFBAU UND DURCHFÜHRUNG DER EXPERIMENTE .....	28
2.2 SPEKTRALE DYNAMIK IN ABHÄNGIGKEIT VON DEN LASER-PARAMETERN .....	31
2.3 HÖCHSTE ERREICHTE SPEKTRALE EMPFINDLICHKEIT .....	40
2.4 ANNÄHERUNG AN DIE FUNDAMENTALE GRENZE DER SPEKTRALEN EMPFINDLICHKEIT.....	44
2.5 ZUSAMMENFASSUNG DER EXPERIMENTELLEN ERGEBNISSE .....	47
<b>KAPITEL 3.....</b>	<b>49</b>
<b>MESSUNG VON ABSORPTION IM RESONATOR MIT ERHÖHTER NACHWEISEMPFINDLICHKEIT .....</b>	<b>49</b>
3.1 GRUNDLAGEN DER PHOTOAKUSTISCHEN SPEKTROSKOPIE .....	49
<i>Schematischer Aufbau photoakustischer Experimente.....</i>	<i>49</i>
<i>Wichtige Stör- und Verlustprozesse.....</i>	<i>50</i>
<i>Grundlagen photoakustischer Zellen.....</i>	<i>51</i>
<i>Einsatz photoakustischer Zellen zum Nachweis von Absorption im Laser-Resonator.....</i>	<i>53</i>
3.2 AUFBAU UND EIGENSCHAFTEN DER VERWENDETEN PHOTOAKUSTISCHEN ZELLE..	54
<i>Aufbau der verwendeten photoakustischen Zelle.....</i>	<i>54</i>
<i>Eigenschaften der verwendeten photoakustischen Zelle.....</i>	<i>55</i>
3.3 AUFBAU UND DURCHFÜHRUNG DES EXPERIMENTES .....	59
3.4 EMISSIONSSPEKTRUM DES FARBSTOFF-LASERS MIT JODDAMPF IM RESONATOR.....	62
3.5 MESSUNG DER KONZENTRATION VON JODDAMPF IM RESONATOR MIT DER PA-ZELLE.....	64
3.6 ZUSAMMENFASSUNG DER EXPERIMENTELLEN ERGEBNISSE .....	68

<b>KAPITEL 4 .....</b>	<b>71</b>
<b>SIMULATION VON RAYLEIGH-STREUUNG IN EINEM VIELMODEN-FARBSTOFF-LASER DURCH FREQUENZVERSCHOBEN RÜCKGEKOPPELTES LICHT .....</b>	<b>71</b>
4.1 EXPERIMENTELLER AUFBAU .....	71
4.2 BESTIMMUNG DER SPEKTRALEN EMPFINDLICHKEIT.....	74
4.3 EINFLUß VORHANDENER VIER-WELLEN-MISCHUNG AUF DIE SPEKTRALE EMPFINDLICHKEIT .....	76
4.4 EINFLUß VON RAYLEIGH-STREUUNG AUF DIE SPEKTRALE EMPFINDLICHKEIT.....	77
4.5 SPEKTRALE EMPFINDLICHKEIT DES FARBSTOFF-LASERS MIT OPTISCHER RÜCKKOPPLUNG.....	78
4.6 SCHLUßFOLGERUNGEN AUS DEN EXPERIMENTELLEN ERGEBNISSE .....	85
4.7 ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE DER SIMULATION VON RAYLEIGH-STREUUNG .....	86
<b>KAPITEL 5 .....</b>	<b>89</b>
<b>MESSUNG VON ABSORPTION IM RESONATOR MIT HÖCHSTER SPEKTRALER AUFLÖSUNG.....</b>	<b>89</b>
5.1 SPEKTRALES AUFLÖSUNGSVERMÖGEN IN TYPISCHEN ICAS-EXPERIMENTEN .....	89
5.2 VERSUCHSPRINZIP VON ICAS MIT HÖCHSTER SPEKTRALER AUFLÖSUNG .....	92
5.3 AUFBAU UND DURCHFÜHRUNG DES EXPERIMENTES .....	96
<i>Die Konfiguration des Laser-Resonators.....</i>	<i>96</i>
<i>Die Neon-Gasentladung als Absorber.....</i>	<i>97</i>
<i>Das Fabry-Perot-Interferometer.....</i>	<i>98</i>
<i>Zeitlicher Ablauf der Datenaufnahme.....</i>	<i>100</i>
5.4 ERGEBNISSE DER MESSUNG MIT HÖCHSTER SPEKTRALER AUFLÖSUNG.....	104
5.5 ZUSAMMENFASSUNG DER EXPERIMENTELLEN ERGEBNISSE.....	112
<b>KAPITEL 6 .....</b>	<b>115</b>
<b>MESSUNG ATMOSPHERÄRISCHER WASSERABSORPTION IM RESONATOR MIT DER ABSORPTIONSWEGLÄNGE 330 KM IM SPEKTRALBEREICH 571 NM BIS 605 NM. ....</b>	<b>115</b>
6.1 AUFBAU UND DURCHFÜHRUNG DES EXPERIMENTES .....	115
<i>Experimenteller Aufbau und Zeitschema der Datenaufnahme.....</i>	<i>116</i>
<i>Details zur Messung von Spektren mit Gitterspektrograph und Diodenzeile.....</i>	<i>118</i>
6.2 BEARBEITUNG DER GEMESSENEN SPEKTREN.....	121
6.3 BERECHNUNG DES REFERENZSPEKTRUMS AUS DER HITRAN-DATENBANK.....	127
<i>Umfang der Datenbank HITRAN-96.....</i>	<i>127</i>
<i>Theorie zur Berechnung von Transmissionsspektren in HITRAN-96.....</i>	<i>128</i>
<i>Berechnung des Referenzspektrums.....</i>	<i>129</i>
6.4 VERGLEICH DES GEMESSENEN SPEKTRUMS MIT DEM REFERENZSPEKTRUM .....	131
<i>Bestimmung des Partialdrucks von Wasserdampf <math>P_a(H_2O)</math> zur Berechnung des Referenzspektrums.....</i>	<i>132</i>
<i>Anpassung der Wellenlängennachse des gemessenen Spektrums an die des Referenzspektrums.....</i>	<i>134</i>
<i>Vergleich des gemessenen Spektrums mit dem Referenzspektrum.....</i>	<i>138</i>

6.5	ZUSAMMENFASSUNG DER EXPERIMENTELLEN ERGEBNISSE .....	151
	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....</b>	<b>153</b>
	<b>LITERATURHINWEISE .....</b>	<b>157</b>
	<b>LISTE DER VERWENDETEN GERÄTE UND MATERIALIEN .....</b>	<b>167</b>



## *Einleitung*

Seit der Entwicklung der Spektralanalyse Mitte des 19. Jahrhunderts durch Bunsen und Kirchhoff ist die Spektroskopie eines der wichtigsten analytischen Werkzeuge in der Physik, Chemie und Industrie. Durch sie erlangte man den überwiegenden Teil der heutigen Kenntnis über die Struktur von Atomen und Molekülen. Die Beobachtung von Absorption bzw. Emission elektromagnetischer Strahlung durch Atome oder Moleküle ermöglicht nämlich Schlußfolgerungen auf die Wechselwirkungen zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie. Absorptions- und Emissionsspektren liefern Informationen über die innere Struktur von Atomen und Molekülen und die Wechselwirkung mit deren Umgebung in vielerlei Hinsicht. Die Wellenlänge, die Intensität und die natürliche Linienbreite der Spektrallinien beispielsweise geben Aufschluß über mögliche Energiezustände des Systems, Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen verschiedenen Zuständen und deren Lebensdauer; die Druckverbreiterung und Verschiebung von Spektrallinien geben Aufschluß über Stoßprozesse und Wechselwirkungspotentiale zwischen Atomen bzw. Molekülen. Die Menge an Informationen, die man Absorptions- und Emissionsspektren entnehmen kann, hängt dabei entscheidend davon ab, mit welcher Empfindlichkeit und spektraler Auflösung sich Absorption bzw. Emission elektromagnetischer Strahlung nachweisen läßt. Die Spektroskopie profitiert deshalb erheblich von der Entwicklung des Lasers seit seiner Entdeckung im Jahr 1960 [1], denn die speziellen Eigenschaften von Laser-Licht – unter anderem hohe Intensität, spektrale Reinheit, Kohärenz und Abstimmbarkeit der Wellenlänge – ermöglichten die Verbesserung zuvor bekannter und die Entwicklung neuer spektroskopischer Verfahren [2]. Eindrucksvolles Beispiel für die Leistungsfähigkeit laser-spektroskopischer Methoden hinsichtlich der Genauigkeit von Frequenzmessungen ist die Absolutmessung der Lamb-Verschiebung des  $1s$  Grundzustandes von atomarem Wasserstoff [3]. Sie erlaubt in Kombination mit weiteren Messungen die Bestimmung der Rydberg-Konstanten auf dreizehn gültige Stellen und macht sie damit zu der am genauesten bekannten Naturkonstanten. Bei der Messung von Unterschieden im Lichtfluß (infolge von Absorption bzw. Emission) konnte vergleichbare Genauigkeit bislang allerdings noch nicht erzielt werden.

Die Bandbreite möglicher Anwendungen einer spektroskopischen Methode wird durch die sie charakterisierenden Größen spektrale Auflösung, zeitliche Auflösung und

Nachweisgrenze für schwache Absorption bzw. Emission bestimmt. Zu der Nachweisgrenze tragen zwei Größen – die Nachweisempfindlichkeit und die spektrale Empfindlichkeit – multiplikativ bei. Die Nachweisempfindlichkeit beschreibt die Fähigkeit, Unterschiede im Lichtfluß zu messen, die spektrale Empfindlichkeit charakterisiert die Methode hinsichtlich der Größe des zu messenden Signals bei gegebenem Koeffizienten für Absorption bzw. Emission. Für den Nachweis schwacher Absorption mit höchster spektraler Empfindlichkeit ist das Verfahren der Absorptionsspektroskopie im Resonator von Vielmoden-Lasern, ICAS (*intracavity absorption spectroscopy*), eingeführt. Bereits schwächste Absorption einer in den Laser-Resonator eingebrachten Probe wird im Spektrum der Laser-Emission sichtbar, da als Folge der langen Wechselwirkungszeit des Laser-Lichtes mit dem Resonator das Spektrum der Laser-Emission äußerst empfindlich auf spektrale Unterschiede der Verluste oder der Verstärkung im Resonator reagiert. Seit dem ersten Nachweis dieser empfindlichen Reaktion auf resonatorinterne Absorption durch Methan und Ammoniak bei einem Nd:Glas-Laser [4] und durch atomares Natrium und molekulares Jod bei Farbstoff-Lasern [5, 6] wurde die Liste der eingesetzten Laser-Typen um Farbzentren-, Ti:Saphir-, Dioden- und Faser-Laser ergänzt und die Bandbreite der Anwendungen von ICAS erheblich erweitert [7]. Zu den Anwendungen gehören beispielsweise die Untersuchung von Übergängen mit geringer Übergangswahrscheinlichkeit (verbotene Übergänge, Obertöne von Vibrations- und Rotationsübergängen, Absorption von hochangeregten Energieniveaus), die Messung atmosphärischer Absorption und der Nachweis von Spurengasen in der Atmosphäre, die Simulation der Absorption von Atmosphären anderer Planeten, die Prozeßkontrolle und Plasmadiagnose und – bei zeitaufgelösten Messungen – die Spektroskopie der Dynamik angeregter Energiezustände, freier Radikale und chemischer Reaktionen. Die in den Experimenten erreichten Empfindlichkeiten sind beachtlich, wobei die höchsten Empfindlichkeiten bisher mit Farbstoff-Lasern realisiert wurden. Die empfindlichste ICA-Messung mit diesem Laser-Typ ist einer herkömmlichen Absorptionsmessung mit einer ca. 70.000 km langen Absorptionszelle vergleichbar [8].

Die Empfindlichkeit von ICA-Messungen wächst mit der Dauer des Laser-Impulses und wird bei quasikontinuierlichem Betrieb des Lasers begrenzt durch Phasenstörungen des resonatorinternen Lichtfeldes, beispielsweise aufgrund von Quantenrauschen, Rayleigh-Streuung, Vier-Wellen-Mischung durch Besetzungszillationen oder stimulierte Brillouin-Streuung. Ihr jeweiliger Einfluß auf die Empfindlichkeit hängt ab vom verwendeten Laser-Typ und seinen Betriebsparametern – d. h. der Pumpleistung, dem Resonatorverlust, der Resonatorlänge und der Länge des verstärkenden Mediums. Zusätzlich zur Anwendung von

ICAS als Werkzeug zum Nachweis schwacher Absorption können damit durch ICA-Messungen in Abhängigkeit der Betriebsparameter des eingesetzten Lasers auch neue Erkenntnisse über Vielmoden-Laser und Störungen ihres resonatorinternen Lichtfeldes gewonnen werden.

In dieser Arbeit sind umfassende experimentelle Untersuchungen mit Farbstoff-Lasern zur Absorptionsspektroskopie im Laser-Resonator dargestellt, und zwar hinsichtlich der Realisierung kleinster Nachweisgrenzen und höchster spektraler Auflösung sowie der quantitativen Messung schwacher atmosphärischer Absorption. Die Untersuchungen haben das Ziel, zur Vertiefung des Verständnisses von Vielmoden-Lasern und Störungen des resonatorinternen Lichtfeldes beizutragen, die bislang erreichte Empfindlichkeit von ICA-Messungen weiter zu steigern, die Anwendungsmöglichkeiten von ICAS, insbesondere auf Messungen mit höchster spektraler Auflösung, zu erweitern und neue spektrale Informationen über atmosphärische Absorption zu gewinnen.

Das folgende Kapitel 1 führt in das Prinzip der Absorptionsspektroskopie im Resonator von Vielmoden-Lasern und in die damit eng verknüpfte spektrale Dynamik dieser Laser ein und erläutert die wichtigsten Begriffe für das Verständnis und die Bewertung von ICAS. Die theoretische Beschreibung erfolgt mit Ratengleichungen für die Mittelwerte der Photonenzahl in jeder Laser-Mode und für die Inversion des Laser-Mediums.

Mit den in Kapitel 2 zusammengefaßten Messungen können die Störungen des resonatorinternen Lichtfeldes identifiziert werden, welche bei Rh6G-Farbstoff-Lasern die spektrale Dynamik dominieren und die Empfindlichkeit von ICA-Messungen begrenzen. Unterdrückung dieser Störungen ermöglicht die Steigerung der Empfindlichkeit von ICA-Messungen bis an die durch Quantenrauschen bedingte fundamentale Grenze.

Daran anschließend zeigt Kapitel 3 den Nachweis des Signals resonatorinterner Absorption im Spektrum der Laser-Emission mit einer externen photoakustischen Zelle. Die hohe spektrale Empfindlichkeit von ICAS wird so mit der hohen Nachweisempfindlichkeit der photoakustischen Spektroskopie kombiniert zur Verbesserung der Nachweisgrenze von Absorptionsmessungen. Diese Kombination ist ein Schritt zur Entwicklung eines auf dem ICAS-Prinzip beruhenden, kompakten und hochempfindlichen Gas-Sensors.

Kapitel 4 beschreibt die Ergebnisse eines Experimentes, welches den Einfluß von Rayleigh-Streuung auf die spektrale Dynamik von Vielmoden-Lasern untersucht. Rayleigh-Streuung ist vor allem bei Festkörper-Lasern mit langem Verstärkungsmedium als Störung der

Kohärenz des Lichtfeldes in einzelnen Moden von Bedeutung. Im Farbstoff-Laser wird sie simuliert durch Rückkopplung von in der Frequenz verschobenem Laser-Licht in den Resonator. Mit diesem Experiment werden zusätzlich Erkenntnisse über den Zusammenhang zwischen der spektralen Bandbreite der Laser-Moden und der spektralen Dynamik gewonnen.

In Kapitel 5 wird das Versuchsprinzip von ICAS auf Absorptionsmessungen mit höchster spektraler Auflösung – sie ist nur durch die Bandbreite einzelner Laser-Moden begrenzt – erweitert. Ergebnisse der ersten experimentelle Anwendung dieses Verfahrens mit höchster spektraler Auflösung auf eine Neon-Gasentladung werden vorgestellt

Die Untersuchung atmosphärischer Wasserabsorption im Spektralbereich von 571 nm bis 605 nm ist Gegenstand des abschließenden Kapitels 6. Um neue spektrale Informationen über atmosphärischer Absorption zu gewinnen, wird hier das über den gesamten Durchstimmbereich des verwendeten Farbstoff-Lasers gemessene Spektrum einem auf Basis der HITRAN-Datenbank berechneten Referenzspektrum gegenübergestellt.

Die Darstellung der einzelnen Experimente baut trotz zahlreicher Parallelen in der Versuchsanordnung und –durchführung nicht unmittelbar aufeinander auf. Es wurde versucht, die Kapitel 2 – 6 als in sich geschlossene Abschnitte so zu gestalten, daß der Inhalt jedes Kapitels separat nachvollzogen werden kann.

Die in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse sind teilweise veröffentlicht:

Kapitel 1 folgt weitgehend der Darstellung in [7], Kap. 1.6 ist zum Teil in [34] beschrieben. Kapitel 2 ist als wesentlicher Bestandteil von [47] zur Publikation vorgesehen, einzelne Ergebnisse wurden in [8] und [34] präsentiert. Kapitel 3 ist in [57], Kapitel 4 ist in [31] und Teile von Kapitel 5 und 6 sind in [7] veröffentlicht.

# Kapitel 1

## Spektrale Dynamik und Absorption in einem Vielmoden-Laser

### 1.1 Grundlegendes zur Absorptionsspektroskopie

Das Absorptionsspektrum einer Probe erlaubt anhand der registrierten atomaren oder molekularen Resonanzübergänge die Bestimmung der vorliegenden Probenzusammensetzung und weiterer probenspezifischer physikalischer Größen. Die Absorptionsspektroskopie ist deshalb eine der wichtigsten Methoden zur Untersuchung von Materie, insbesondere von Gasen. Sie beruht auf der Messung der Abschwächung des Lichtes beim Durchlaufen der Probe. Diese Abschwächung wird durch das Lambert-Beer'sche Absorptionsgesetz

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp[-\kappa(\nu)L] \quad (1.1)$$

mit  $I_0(\nu), I(\nu)$  = einfallender und transmittierter Lichtfluß,  
 $\kappa(\nu)$  =  $n\sigma(\nu)$  = Absorptionskoeffizient,  
 $\sigma(\nu)$  = Wirkungsquerschnitt für Absorption,  
 $n$  = Anzahldichte der Atome und Moleküle,  
 $L$  = Länge des Lichtweges durch die Probe

beschrieben. Das Absorptionssignal  $K$  im transmittierten Spektrum wird als

$$K = \ln \frac{I_0}{I} = \kappa(\nu)L \quad (1.2)$$

definiert. Im Grenzfall kleiner Absorptionssignale entspricht dieses der relativen Lichtabschwächung

$$K = \Delta I / I_0 \quad (1.3)$$

mit der Abschwächung des Lichtflusses durch Absorption  $\Delta I = I_0 - I \ll I_0$ .

Die spektrale Auflösung, die zeitliche Auflösung und die Nachweisgrenze sind die charakteristischen Größen, welche die Bandbreite der möglichen praktischen Anwendungen der Absorptionsspektroskopie bestimmen. Für die Wissenschaft ist die Verbesserung dieser

Größen eine ständige Herausforderung. Hohe spektrale Auflösung wird durch die Verwendung stabilisierter Einmoden-Laser und den Einsatz verschiedener Techniken der doppler-freien Spektroskopie erreicht [2]. Die zeitliche Auflösung wird durch die Erzeugung immer kürzerer Laser-Impulse ständig verbessert. Impulse mit Längen in der Größenordnung weniger Femtosekunden können inzwischen erzeugt werden [9].

Die *Nachweisgrenze* wird durch den kleinsten Absorptionskoeffizienten  $\kappa_{min}$ , der im transmittierten Spektrum noch nachgewiesen werden kann, beschrieben. Zu dieser Nachweisgrenze tragen zwei Größen, nämlich die *Nachweisempfindlichkeit* und die *spektrale Empfindlichkeit*, multiplikativ bei. Die *Nachweisempfindlichkeit* beschreibt die Fähigkeit, Unterschiede im Lichtfluß  $I$  (infolge von Absorption) zu messen. Das Rauschen des Lichtsignals muß im allgemeinen kleiner als der Unterschied sein, der im Lichtsignal nachgewiesen werden soll (Signal-Rauschen-Verhältnis  $> 1$ ). Der Beitrag der Nachweisempfindlichkeit hängt ab vom Rauschen des Lichtflusses und des Detektors. Die *spektrale Empfindlichkeit* ist definiert als das Verhältnis des Absorptionssignals zu dem entsprechenden Absorptionskoeffizienten, sie charakterisiert somit die Meßmethode in Hinblick auf die Größe des zu messenden Absorptionssignals bei gegebenem Absorptionskoeffizienten. Die spektrale Empfindlichkeit ist gemäß Gl. 1.2 bei einer konventionellen Absorptionsmessung einfach durch die Absorptionsweglänge  $L$  gegeben. Allgemein wird die spektrale Empfindlichkeit als eine effektive Absorptionsweglänge  $L_{eff}$

$$L_{eff} = K/\kappa \quad (1.4)$$

definiert. Für die *Nachweisgrenze* ergibt sich mit dieser Definition

$$\kappa_{min} = K_{min}/L_{eff,max} \quad (1.5)$$

mit einem dem Signal-Rauschen-Verhältnis = 1 entsprechenden Absorptionssignal  $K_{min}$  und der maximalen spektralen Empfindlichkeit  $L_{eff,max}$ .

Die Nachweis- und die spektrale Empfindlichkeit können bei Absorptionsmessungen in der Regel unabhängig voneinander erhöht werden, erstere durch das Unterdrücken von Rauschen, letztere durch die Verlängerung des Absorptionsweges. Der Einsatz verschiedener Modulationstechniken ermöglicht die effiziente Rauschunterdrückung zum Beispiel in der photoakustischen [10, 11] oder Frequenzmodulations-Spektroskopie [12, 13]. Das dem Rauschen äquivalente Absorptionssignal  $K_{min}$  liegt bei diesen Messungen im Bereich  $10^{-7}$  –

$10^{-12}$ . Die spektrale Empfindlichkeit wird durch die Verlängerung des effektiven Absorptionsweges  $L_{eff}$  erhöht. Es gibt mehrere Möglichkeiten diese Verlängerung praktisch zu realisieren:

Bei der Verwendung offener Absorptionswege in der Atmosphäre wurden Absorptionslängen bis 16 km realisiert [14, 15]. Diese Messungen sind beschränkt auf das vorhandene Atmosphäremischung und auf die Bestimmung der Mittelwerte für die Absorption über die gesamte Weglänge. Lokale Verunreinigungen durch Abgase können zum Beispiel nicht mit dieser Absorptionslänge gemessen werden.

Der Einsatz von Vielfachreflexionszellen [16, 17] verlängert den Absorptionsweg in der Regel um den Faktor 10-20 für thermische und 100-200 für Laser-Lichtquellen. Dieser Faktor ist begrenzt durch Lichtverluste an den Spiegeln und die Notwendigkeit, die einzelnen, reflektierten Lichtstrahlen voneinander geometrisch zu trennen. Absorptionslängen von 400 - 600 m mit einer thermischen [18, 19] und bis zu 13 km mit Laser-Lichtquellen [20] wurden mit 30-50 m langen Vielfachreflexionszellen realisiert. Typische Absorptionslängen beim Einsatz von Laser-Spektrometern mit kommerziellen Zellen betragen 20-200 m [21].

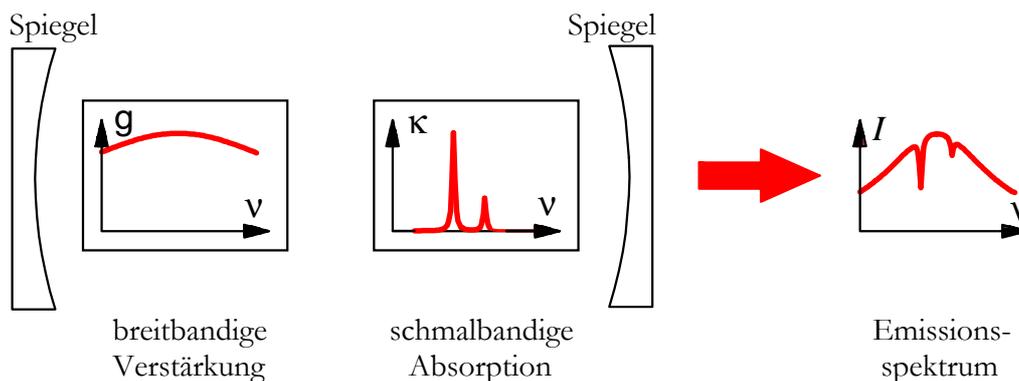
Hohe effektive Absorptionslängen können auch durch Platzieren des Absorbers in einem Resonator mit sehr hoher Güte realisiert werden. Die Verminderung der Güte für bestimmte Frequenzen des Lichtfeldes aufgrund zusätzlicher Absorption im Resonator gibt Aufschluß über die Stärke der Absorption. Die Güte wird in der Regel durch Messung der Zeitkonstanten des exponentiellen Zerfalls des resonatorinternen Lichtfeldes mit und ohne Absorption bestimmt. Diese Methode der Spektroskopie wird in der Literatur häufig als *cavity ringdown laser absorption spectroscopy* (CRLAS) bezeichnet [22]. Mit dieser Methode wurden unter Verwendung von Spiegeln höchster Qualität Absorptionslängen bis 70 km erreicht [23].

Die bei weitem höchste spektrale Empfindlichkeit wird bei der Spektroskopie im Resonator eines Vielmoden-Lasers, auch als *intracavity absorption spectroscopy* (ICAS) bekannt, erreicht [7, 24, 25, 26]. Der Absorber, dessen Linienbreite geringer sein muß als die des homogen verbreiterten Verstärkers, befindet sich im Laser-Resonator; die Absorption wird im Emissionsspektrum des Lasers nachgewiesen. Der Laser ist einem entdämpften Resonator mit extrem hoher Güte  $10^5 - 10^{10}$  äquivalent, da breitbandige Resonatorverluste durch die Laser-Verstärkung ausgeglichen werden. Lediglich Kohärenzstörungen des Lichtfeldes z. B. durch Spontanemission begrenzen die Güte. Die höchste bisher erreichte effektive Absorptionslänge beträgt 70000 km [8].

In den folgenden Abschnitten wird das Prinzip der Spektroskopie im Laser-Resonator und die dafür wesentliche spektrale Dynamik eines idealen Vielmoden-Lasers näher erläutert.

## 1.2 Prinzip der Spektroskopie im Resonator eines Vielmoden-Lasers (ICAS)

Der prinzipielle Aufbau eines ICAS-Experiments ist in Abb. 1.1 skizziert. Die Probe, dargestellt durch ihr Absorptionsspektrum, wird in den Laser-Resonator, dargestellt durch zwei Spiegel, eingebracht. Die wesentliche Voraussetzung für hohe spektrale Empfindlichkeit ist, daß die spektrale Bandbreite der homogen verbreiterten Verstärkung sehr viel größer ist, als die der Absorption. Das Laser-Licht durchläuft, wie in einer Vielfachreflexionszelle, den Resonator und die Probe viele Male. Breitbandige Verluste (Spiegeltransmission, Beugung, Streuung), die die Zahl der Umläufe in Vielfachreflexionszellen begrenzen, werden durch die Laser-Verstärkung ausgeglichen. Die breitbandigen Verluste bewirken zunächst die gleichmäßige Abnahme des Lichtflusses in allen Moden des resonatorinternen Lichtfeldes<sup>1</sup> und damit die Zunahme der Inversion des Laser-Mediums. Die erhöhte Inversion hat die entsprechende Erhöhung der Verstärkung für alle Moden und damit den Ausgleich der Verluste zur Folge. Die Verluste durch Absorption in der Probe, die im Vergleich zur Verstärkungsbandbreite schmalbandig sind, reduzieren nur in den betroffenen Moden den Lichtfluß. Der gesamte Lichtfluß im Resonator ändert sich kaum. Die Änderung der Verstärkung durch Absorption in der Probe ist gering und verteilt sich auf *alle* Moden aufgrund der homogenen Verbreiterung der Verstärkung. Durch diese Umverteilung der Änderung der Verstärkung auf alle Moden werden die schmalbandigen Verluste nicht ausgeglichen und prägen sich dem spektralen Profil der Laser-Emission auf.



**Abb. 1.1:** Schematischer Aufbau für Absorptionsmessungen im Laser-Resonator. Im Resonator befindet sich ein breitbandiger Verstärker  $g(\nu)$  und ein schmalbandiger Absorber  $\kappa(\nu)$ .

Das Emissionsspektrum des Lasers wird typischerweise mit einem Gitterspektrographen oder Interferometer hoher Auflösung spektral analysiert. Bei der Verwendung

<sup>1</sup> Der Begriff der Mode bezieht sich im folgenden auf die longitudinalen Moden des Laser-Resonators; bei der transversalen Mode handelt es sich immer um die TEM<sub>00</sub>-Grundmode.

des Spektrographen als Polychromator werden alle Spektralkomponenten der Laser-Emission parallel mit einem Vielkanalanalysator, meistens einer Diodenzeile, aufgenommen, so daß der Spektrograph während der Messung nicht durchgestimmt werden muß. Die Meßzeit ist deshalb kürzer und die Mittelwertbildung einfacher als bei der punktwisen Aufnahme des Emissionsspektrums mit dem Spektrographen als Monochromator oder einem Fourier-Transform-Spektrometer. Deren Anwendung ist allerdings auch jenseits des sichtbaren und nahen infraroten Spektralbereiches für Wellenlängen größer als 1200 nm möglich, wo es entweder keine geeigneten oder nur unverhältnismäßig teure Vielkanalanalysatoren gibt. Das spektrale Auflösungsvermögen beider Aufnahmesysteme ist in der Regel nicht ausreichend, einzelne Laser-Moden aufzulösen. Das diskrete Spektrum der Laser-Emission zeigt sich als kontinuierliches Spektrum  $I(\nu)$ . Das Absorptionssignal  $K$  wird aus dem Emissionsspektrum mit und ohne Absorption im Resonator nach Gl. 1.2 berechnet. Es kann weiterhin als Produkt aus Absorptionskoeffizient  $\kappa$  und effektiver Absorptionsweglänge  $L_{eff}$  dargestellt werden;  $L_{eff}$  ist durch das Produkt aus Lichtgeschwindigkeit  $c$  und der Wechselwirkungszeit mit dem Absorber  $t_s$

$$K = \kappa L_{eff} = \kappa c t_s \quad (1.6)$$

gegeben. Die Wechselwirkungszeit  $t_s$  entspricht entweder der Laser-Impulsdauer, d. h. der Zeit, die seit Einsetzen der Laser-Oszillation vergangen ist, oder bei Dauerstrichbetrieb der spektralen Sättigungszeit, also der Zeit, die vom Einsetzen der Laser-Emission bis zum Erreichen des stationären Spektrums verstreicht.

Eine Reihe von Verstärkermedien sind für ICAS geeignet und ermöglichen so Messungen in einem weiten Spektralbereich. Messungen an gasförmigen Proben, deren Linienbreite für Absorption typischerweise  $0,3 \text{ cm}^{-1}$  nicht überschreitet, wurden bislang erfolgreich mit Farbstoff-, Farbzentren-, Dioden-, selten-erden-dotierten Glas- und Faser-, sowie Ti:Saphir-Lasern durchgeführt. Die dabei erzielten spektralen Empfindlichkeiten sind beachtlich; die zuvor in Kap. 1.1 erwähnte höchste effektive Weglänge 70.000 km wurde mit einem Rh6G-Farbstoff-Laser erreicht [8]. Die spektrale Empfindlichkeit ist begrenzt durch kleine, je nach Laser unterschiedliche Störungen der spektralen Dynamik. Weitere Verbesserung der Empfindlichkeit erfordert die genaue Kenntnis der spektralen Dynamik und die Reduktion der Störungen.

### 1.3 Spektrale Dynamik des idealisierten Vielmoden-Lasers

Viele Eigenschaften von Vielmoden-Lasern, insbesondere die zeitliche Entwicklung des Emissionsspektrums und die Reaktion auf resonatorinterne Absorption, können zufriedenstellend durch Ratengleichungen für die Mittelwerte der Photonenzahl<sup>2</sup>  $M_q$  in jeder Laser-Mode  $q$  und der Inversion des Laser-Mediums  $N$  beschrieben werden [25]. Zur Vereinfachung wird in diesem Abschnitt die stochastische Eigenschaft der Spontanemission, die Welleneigenschaften des Lichtes und die Kopplung zwischen den Moden zunächst vernachlässigt. Auf die damit zusammenhängenden Phänomene wird später eingegangen. Zusätzlich wird angenommen, daß die Verstärkung allein homogen verbreitert ist und ein verstärkendes Atom (oder Molekül) als ideales 4-Niveau-System beschrieben werden kann: Die Relaxationsraten vom Pump-Niveau in das obere Laser-Niveau und vom unteren Laser-Niveau in den Grundzustand sind groß im Vergleich zu allen anderen Relaxationsraten im Laser. Für diesen Fall ist die Laser-Inversion gleich der Besetzung des oberen Laser-Niveaus. Diese Annahmen sind für viele Laser, insbesondere Farbstoff-Laser, sehr gut erfüllt. Die Ratengleichungen für dieses System werden in der Form

$$\dot{M}_q = -(\gamma + \kappa_q c)M_q + B_q N(M_q + 1) \quad (1.7)$$

$$\dot{N} = P - AN - N \sum_q B_q M_q \quad (1.8)$$

geschrieben, mit den breitbandigen Resonatorverlusten  $\gamma$ , dem Absorptionskoeffizienten  $\kappa_q$ , der Lichtgeschwindigkeit  $c$ , der Pumprate  $P$  und der Rate für den Spontanzerfall des oberen Laser-Niveaus  $A$ . Die mittlere Rate für Spontanemission  $B_q N$  [27] in Gl. 1.7 ist die einzige Störung der Laser-Dynamik in dieser Näherung. Die Verstärkung, ausgedrückt als Rate für induzierte Emission  $B_q$  je invertiertes Molekül und je Photon in der Mode  $q$ , wird als Lorentz-Profil

$$B_q = \frac{B_0}{1 + \left( \frac{q - q_0}{Q} \right)^2} \quad (1.9)$$

angenähert. Die Frequenzvariable skaliert in Einheiten der Modenabstandsfrequenz  $q = 2L/\lambda_q$  mit der Resonatorlänge  $L$  und der Wellenlänge  $\lambda_q$  des Lichtes in der Mode  $q$ . Das Maximum

---

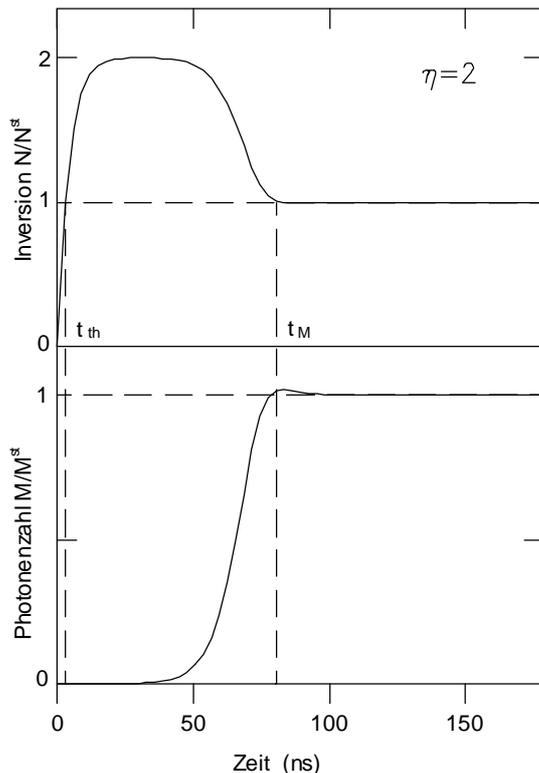
<sup>2</sup> Die Photonenzahl  $M_q$  bezeichnet die Anzahl der Energiequanten  $h\nu_q$ , die das Laser-Feld der einzelnen Laser-Mode  $q$  mit der Frequenz  $\nu_q$  enthält.

der Verstärkung ist  $B_0$  für die zentrale Mode  $q_0$  und die Halbwertsbreite der Verstärkung ist  $Q$  (HWHM).

Die durch die Ratengleichungen Gl. 1.7 und 1.8 beschriebene spektrale Laser-Dynamik beginnt nach Einschalten der Laser-Anregung bei  $t = 0$ . Sie wird anhand der Lösungen dieser gekoppelten Differentialgleichungen in vier Zeitabschnitte, die durch die aufeinanderfolgende Sättigung verschiedener Variablen charakterisiert sind, unterteilt [7]:

Im ersten Zeitabschnitt,  $0 < t < t_{th}$ , wächst infolge der Laser-Anregung  $P$  die Inversion  $N$  auf ihren Schwellenwert  $N_{th}$  an. Die Verstärkung  $B_0 N$  der zentralen Mode  $q_0$  kompensiert hier die Verluste  $\gamma$ . Die Gesamtphotonenzahl  $M = \Sigma M_q$  im Resonator ist vernachlässigbar klein. Der Aufbau der Inversion erfolgt auf der Zeitskala der Fluoreszenzlebensdauer  $1/A$ .

Im zweiten Zeitabschnitt,  $t_{th} < t < t_M$ , wächst die Inversion weiter auf ihren ungesättigten Wert  $N = \eta N_{th}$ , mit der relativen Pumprate  $\eta = P/P_{th}$  und der Schwellenpumprate  $P_{th}$ , an. Die Gesamtphotonenzahl  $M$  steigt, infolge der entstandenen positiven Nettoverstärkung, zunächst exponentiell bis sie ungefähr ihren stationären Wert  $M^{st} = (\eta - 1)A/B_0$  erreicht. Die Inversion sinkt durch die stimulierte Emission stetig ab, und das exponentielle Anwachsen der Photonenzahl wird beendet. Zum Zeitpunkt  $t = t_M$  erreichen die Gesamtphotonenzahl und die Inversion ihre stationären Werte  $M^{st}$  und  $N^{st} = N_{th}$ .



Die Lösung der Ratengleichungen für die Gesamtphotonenzahl und die Inversion in den Zeitabschnitten (1) und (2) ist in Abb. 1.2 für einen Rh6G-Farbstoff-Laser mit typischen Parametern  $L = 1$  m,  $\eta = 2$ ,  $\gamma = 1,5 \cdot 10^6$  s<sup>-1</sup>,  $A = 1,7 \cdot 10^8$  s<sup>-1</sup>,  $B_0 = 10^{-2}$  s<sup>-1</sup> und  $Q = 2,5 \cdot 10^5$  gezeigt. Der erste Zeitabschnitt erstreckt sich über 4 ns, der zweite über 80 ns.

**Abb. 1.2:** Zeitliche Entwicklung der Gesamtphotonenzahl im Resonator und der Inversion, vorhergesagt durch das Ratengleichungsmodell.

Im dritten Zeitabschnitt,  $t_M < t < t_s$ , wird die Änderung des Emissionsspektrums, bei stationären Werten der Gesamtphotonenzahl  $M^{st}$  und der Inversion  $N^{st}$ , bestimmt durch den Einfluß des Verstärkungsprofils. Seine spektrale Form, welche für die Betrachtung der Zeitabschnitte (1) und (2) vernachlässigt wurde, bedeutet die maximale Verstärkung der zentralen Mode  $q_0$  und die geringere Verstärkung der Moden im äußeren Bereich des Verstärkungsprofils. So lange für Zeiten vor  $t_M$  die Inversion ihren ungesättigten Wert  $N = \eta N_{th}$  annimmt, ist die Verstärkung durch stimulierte Emission  $B_q N M_q$  für sehr viele Moden, in typischen Farbstoff-Lasern 500.000, größer als der Verlust, und die Photonenzahl  $M_q$  steigt in allen diesen Moden an. Wenn die Gesamtphotonenzahl und die Inversion ihre stationären Werte annehmen, wird die Nettoverstärkung für die äußeren Moden des Emissionsspektrums negativ, und die Photonenzahl in diesen Moden zerfällt exponentiell mit der Zeit. Bei der Erhaltung der Gesamtphotonenzahl bedeutet dieses eine weiterhin positive Nettoverstärkung für alle Moden nahe der zentralen Mode und somit die weitere Zunahme der Photonenzahlen im Zentrum des Emissionsspektrums. Dieser Vorgang der spektralen Umverteilung wird als spektrale Kondensation bezeichnet und vollzieht sich bis zum Erreichen des stationären Spektrums zur Zeit  $t_s$ . Die Zeit  $t_s$  wird als spektrale Sättigungszeit bezeichnet.

Bei Lasern mit homogen verbreitertem Verstärkungsprofil wurde die spektrale Kondensation mehrfach experimentell bestätigt [28, 29]. Sie wird durch die analytische Lösung der Ratengleichungen Gl. 1.7 und 1.8 für die Photonenzahl  $M_q$

$$M_q(t) = M^{st} \frac{\sqrt{\gamma t / \pi}}{Q} \exp \left[ - \left( \frac{q - q_0}{Q} \right)^2 \gamma t \right] \quad (1.10)$$

mit  $\kappa_q = 0$  und unter Vernachlässigung der Spontanemission gut beschrieben. Das Profil des Emissionsspektrums ist gauß-förmig, seine Halbwertsbreite (HWHM)

$$\Delta q(t) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\gamma t}} Q \quad (1.11)$$

nimmt mit  $1/\sqrt{t}$  ab. Der Maximalwert der Emission nimmt hingegen mit  $\sqrt{t}$  zu. Der Prozeß der spektralen Kondensation kann im Idealfall einige Sekunden dauern. Er ist damit um viele Größenordnungen länger als der Prozeß der Entwicklung der Gesamtphotonenzahl und der Inversion bis zu ihren stationären Werten.

Der vierte Zeitabschnitt,  $t > t_s$ , wird durch das stationäre Emissionsspektrum  $M_q^{st}$  charakterisiert. Der Übergang zu diesem Spektrum erfolgt, wenn die Änderungsrate der Photonenzahlen  $-(\gamma - B_q N)M_q$ , verursacht durch die spektrale Abhängigkeit des Verstärkungsprofils, mit der Spontanemissionsrate in die Moden  $B_q N$  vergleichbar wird. Die analytische Lösung der Gl. 1.7 und 1.8 liefert mit Berücksichtigung der Spontanemission

$$M_q^{st} = \frac{M_0^{st}}{1 + M_0^{st} \left( \frac{q - q_0}{Q} \right)^2} \quad (1.12)$$

für das stationäre Emissionsspektrum. Für die stationäre Photonenzahl  $M_0^{st}$  in der zentralen Mode  $q_0$  erhält man nach der Normierung  $\sum M_q^{st} = M^{st}$  und mit  $M^{st} = (\eta - 1)A / B_0$

$$M_0^{st} = \left( \frac{M^{st}}{\pi Q} \right)^2 = \frac{A^2 (\eta - 1)^2}{\pi^2 B_0^2 Q^2}. \quad (1.13)$$

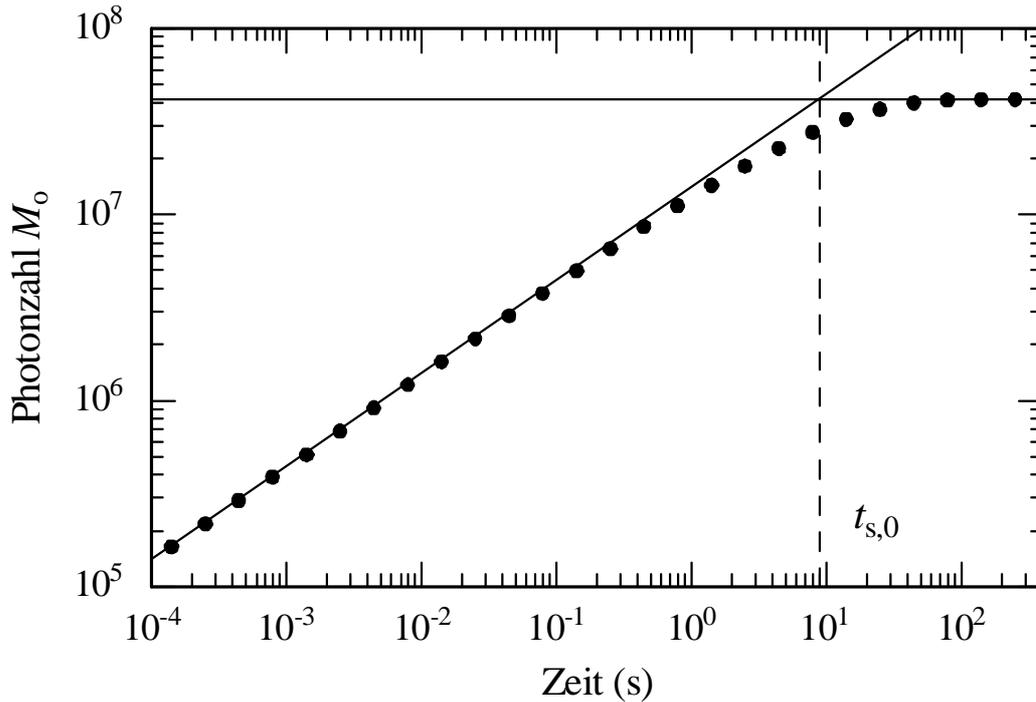
Das stationäre Emissionsspektrum hat, entsprechend der spektralen Abhängigkeit der Verstärkung, die Form eines Lorentz-Profiles mit der Halbwertsbreite (HWHM)

$$\Delta q^{st} = \frac{Q}{\sqrt{M_0^{st}}} = \frac{\pi B_0 Q}{A(\eta - 1)} \quad (1.14)$$

Als Wert für die spektrale Sättigungszeit  $t_s$  wird die Zeit definiert, nach der die Photonenzahl  $M_q$ , beschrieben durch die transiente Lösung der Ratengleichungen Gl. 1.10, ihren stationären Wert, beschrieben durch Gl. 1.12, erreicht. Gleichsetzen von Gl. 1.10 und Gl. 1.12 ergibt

$$t_{s,0} = \frac{A^2 (\eta - 1)^2}{\pi^3 B_0^2 Q^2 \gamma} = \frac{M_0^{st}}{\pi \gamma} \quad (1.15)$$

für die spektrale Sättigungszeit der Mode  $q_0$ . Mit der relativen Pumprate  $\eta = 1,3$  und den schon für Abb. 1.2 verwendeten Laser-Parametern erhält man  $t_{s,0} = 9$  s in Übereinstimmung mit der numerischen Lösung der Ratengleichungen, die in Abb. 1.3 dargestellt ist [7].



**Abb. 1.3:** Photonenzahl  $M_0$  in der zentralen Mode  $q_0$  als Funktion der Zeit nach einsetzen der Laser-Emission. Die spektrale Sättigungszeit der Mode  $q_0$  ist  $t_{s,0}$ .

Oft vernachlässigt man bei der Berechnung der spektralen Laser-Dynamik die Spontanemission in den Rategleichungen Gl. 1.7 und 1.8 und gelangt so zu dem Ergebnis, daß die spektrale Kondensation bei Lasern mit allein homogen verbreiteter Verstärkung fortschreitet, bis der Laser nur noch auf einer, der stärksten Mode emittiert [30]. Spontanemission ist jedoch als fundamentaler Prozeß in allen Lasern vorhanden. Sie stört die Kohärenz und begrenzt, sofern sie die stärkste Störung ist, die spektrale Kondensation und definiert die spektrale Sättigungszeit sowie die spektrale Breite der stationären Emission (im oberen Beispiel  $\Delta q^{st} = 39$  Moden) und die der einzelnen Laser-Moden (vgl. Kap. 4, [31]). Berücksichtigt man die Spontanemission auch bei der Berechnung der stationären Inversion für die Mode mit den geringsten Verlusten, so erhält man aus Gl. 1.7 und 1.8

$$N^{st} = \frac{\gamma}{B_0} \left( 1 - \frac{1}{M_0^{st}} \right). \quad (1.16)$$

Dieses Ergebnis zeigt, daß die Rate der Laser-Verstärkung  $B_0 N^{st} M_0^{st}$  immer etwas kleiner ist als die der Resonatorverluste  $M_0^{st} \gamma$ . Die Resonatorverluste werden also nicht allein durch die Laser-Verstärkung, sondern zusätzlich durch die Spontanemission ausgeglichen.

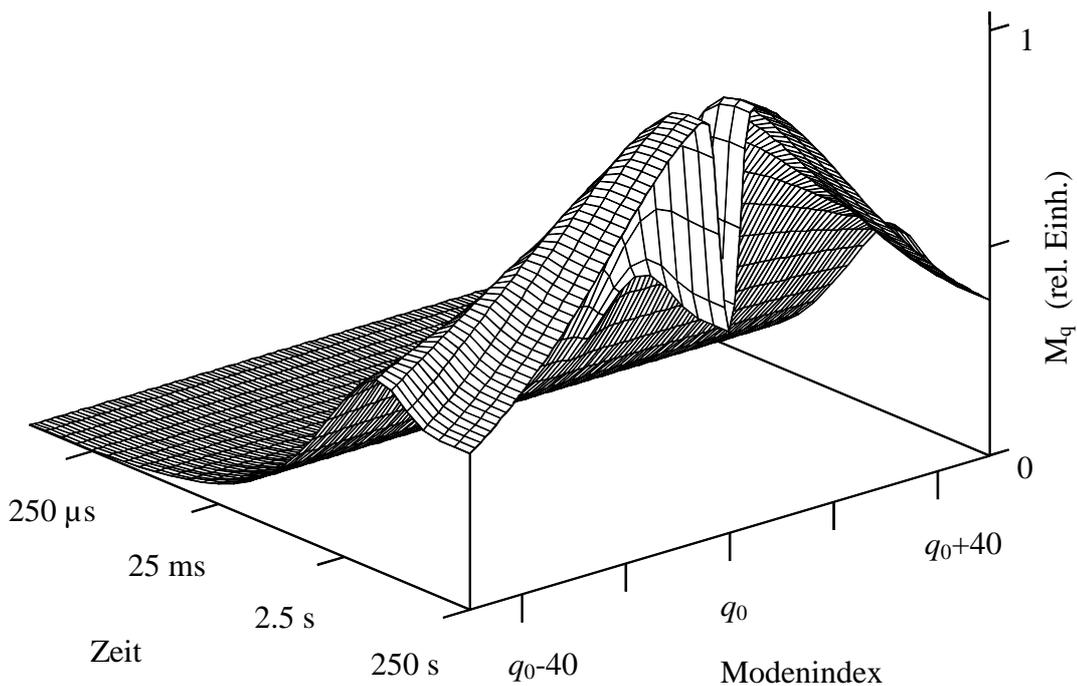
## 1.4 Berücksichtigung von ICA bei der spektralen Dynamik

Schmalbandige resonatorinterne Absorption  $\kappa_q$  verursacht zusätzliche Verluste in den betroffenen Moden, so daß die korrespondierenden Photonenzahlen exponentiell zerfallen. Die Lösung der Ratengleichungen im dritten Zeitabschnitt, Gl. 1.10, wird durch ICA zu

$$M_{q,\kappa}(t) = M_q(t) \exp(-\kappa_q ct) \quad (1.17)$$

modifiziert. Diese Lösung ist dem Lambert-Beer'schen Absorptionsgesetz Gl. 1.1 mit der effektiven Absorptionsweglänge  $L_{eff} = ct$  äquivalent.

Um die Auswirkung von Absorption im Resonator auf die spektrale Laser-Dynamik und die stationäre Laser-Emission zu verdeutlichen, werden die Ratengleichungen Gl. 1.7 und 1.8 bei Berücksichtigung schwacher Absorption numerisch gelöst.



**Abb. 1.4:** Aus den Ratengleichungen 1.7 und 1.8 berechnete spektrale Dynamik der Laser-Emission eines Rh6G-Farbstoff-Lasers. Es wurde  $\kappa_0 = 1,2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^{-1}$  für die Stärke resonatorinterner Absorption angenommen.

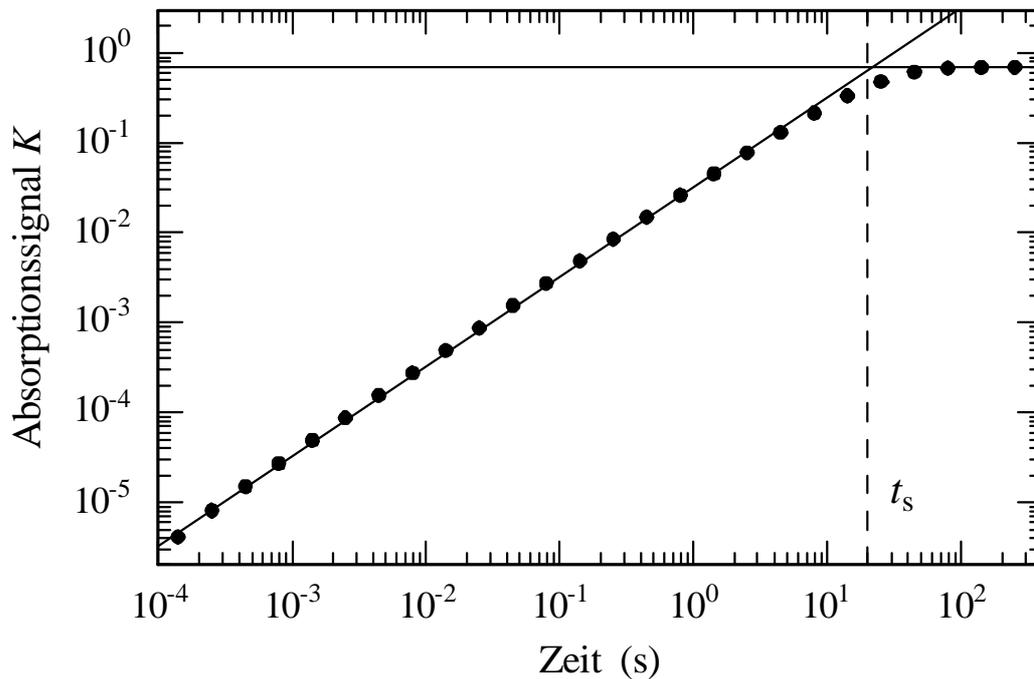
Abbildung 1.4 zeigt die spektrale Laser-Dynamik als Funktion der Zeit nach Einsetzen der Laser-Emission für die 100 zentralen Moden. Neben der in Kap. 1.3 beschriebenen spektralen Kondensation ist die Zunahme des Absorptionssignals im Zentrum der Emission und der Übergang zum stationären Emissionsspektrum sehr gut zu erkennen. Die Laser-

Parameter entsprechen denen aus Abb. 1.2 bis auf die relative Pumprate, hier  $\eta = 1,3$ . Im Zentrum des Verstärkungsprofils wurde für den Absorptionskoeffizienten  $\kappa_0 = 1,2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^{-1}$  und für dessen spektrale Breite  $\Delta q = 2$  (HWHM) gewählt. Diese Werte entsprechen z. B. denen des doppler-verbreiterten Überganges  $3S_{1/2} \rightarrow 3P_{3/2}$  in Natrium bei  $T = 20 \text{ K}$  und der Dichte  $0,05 \text{ cm}^{-3}$ .

Das Absorptionssignal  $K_q$  wird aus der Photonenzahl der Mode  $q$  bei vorhandener und nicht vorhandener Absorption im Resonator  $M_{q,\kappa}$  bzw.  $M_q$  analog zu Gl. 1.2 nach

$$K_q = \ln \frac{M_q}{M_{q,\kappa}} \quad (1.18)$$

berechnet. Der Wert für  $M_q$  kann aus der Photonenzahl einer der Absorption benachbarten und durch sie nicht beeinträchtigt Mode abgeschätzt werden. Dadurch wird letztlich der Nettoverlust des Resonators bei der Wellenlänge der entsprechenden Moden gemessen.



**Abb. 1.5:** Absorptionssignal  $K$  für die Mode  $q_0$  als Funktion der Zeit seit Einsetzen der Laser-Emission berechnet aus der in Abb. 1.4 dargestellten Laser-Dynamik. Die spektrale Sättigungszeit der Absorption ist  $t_s$ .

Das aus der in Abb. 1.4 dargestellten Laser-Dynamik berechnete Absorptionssignal für die zentrale Mode als Funktion der Zeit zeigt Abb. 1.5. Es wurde aus den Photonenzahlen der Moden  $q_0$  und  $q_0+5$  für  $M_{q,\kappa}$  und  $M_q$  berechnet. Da die Mode  $q_0+5$  von Absorption der Stärke

0,14 $\kappa_0$  betroffen und ihre Verstärkung um 0,05 $\kappa_0$  kleiner ist, als die der Mode  $q_0$ , entspricht das berechnete Absorptionssignal der Verlustdifferenz  $\kappa = \kappa_0 - \kappa_5 = 1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^{-1}$ . Wie man es aufgrund Gl. 1.17 und 1.18 erwartet, steigt das Absorptionssignal im dritten Zeitabschnitt der Laser-Emission zunächst linear gemäß  $K_q = \kappa_q ct$  an. Die durchgezogene Linie in Abb. 1.5 ist die Extrapolation der Anpassung des Absorptionssignals zu frühen Zeiten an diese Gleichung. Die Extrapolation ist für ca. 20 s gültig, bevor sowohl das Absorptionssignal als auch das Emissionsspektrum stationär werden.

Das stationäre Emissionsspektrum mit ICA wird entsprechend zu Gl. 1.12 aus den Gleichungen 1.7 und 1.16 mit  $\dot{M} = 0$  berechnet:

$$M_{q,\kappa}^{st} = \frac{M_q^{st}}{1 + \frac{c\kappa_q M_q^{st}}{\gamma}} \quad (1.19)$$

Dabei ist  $M_q^{st}$  die Photonenzahl in der Mode  $q$  mit  $\kappa_q = 0$  gemäß Gl. 1.12. Für das stationäre Absorptionssignal an der spektralen Position der Mode  $q$  erhält man

$$K_q^{st} = \ln \left( 1 + \frac{\kappa_q c M_q^{st}}{\gamma} \right) \quad (1.20)$$

nach Gl. 1.18. Mit der Näherung für schwache Absorption ( $K^{st} \ll 1$ )

$$K_q^{st} \cong \frac{\kappa_q c M_q^{st}}{\gamma} \quad (1.21)$$

kann durch Extrapolation der linearen Abhängigkeit in Gl. 1.18 bis zur stationären Lösung in Gl. 1.21 die spektrale Sättigungszeit  $t_s$  des Absorptionssignals

$$t_s = \frac{M_q^{st}}{\gamma} \quad (1.22)$$

berechnet werden. Die spektrale Sättigungszeit nach Gl. 1.22 bestimmt die maximale effektive Absorptionsweglänge bzw. spektrale Empfindlichkeit

$$L_{eff} = ct_s = \frac{cM_q^{st}}{\gamma}, \quad (1.23)$$

die bei Absorptionsmessungen im Resonator mit Lasern im Dauerstrichbetrieb erreicht werden kann. Dieser Wert charakterisiert die Laser-Dynamik, nicht die gemessene Absorptionslinie, und gibt die *fundamentale Grenze* der spektralen Empfindlichkeit an. Sie ist für alle ausreichend schwachen Absorptionssignale, die sich im selben spektralen Bereich der Laser-Emission befinden, gleich. Für die zentrale Mode  $q_0$  kann man mit Gl. 1.13 die Absorptionsweglänge mit

$$L_{eff} = \frac{A^2(\eta-1)^2}{\pi^2 B_0^2 Q^2} \frac{c}{\gamma} = G(\eta-1)^2 \quad (1.24)$$

abschätzen, wobei  $G$  laser-spezifisch ist und die effektive Absorptionslänge für die relative Pumprate  $\eta = 2$  angibt. Für das bisherige Beispiel des Rh6G-Farbstoff-Lasers ergibt sich  $G = 9 \cdot 10^7$  km.

Starke Absorption im Resonator modifiziert das Emissionsspektrum des Lasers erheblich (vgl. Abb. 1.4 und 1.5.). Die Photonenzahl in der zentralen Mode und das stationäre Absorptionssignal weichen hier von den nach Gl. 1.13 und 1.20 berechneten Werten ab, und die stark unterschiedlichen Photonenzahlen im Zentrum und im Flügel der Absorption nehmen zu verschiedenen Zeiten nach Einsetzen der Laser-Emission ihre stationären Werte an. Die Abschätzung der spektralen Empfindlichkeit nach Gl. 1.23 sollte deshalb für starke Absorption die *effektive* Photonenzahl

$$M_{q,eff} = M_q^{st} \frac{K_q^{st}}{\exp(K_q^{st}) - 1} = M_{q,\kappa}^{st} \frac{K_q^{st}}{1 - \exp(-K_q^{st})} \quad (1.25)$$

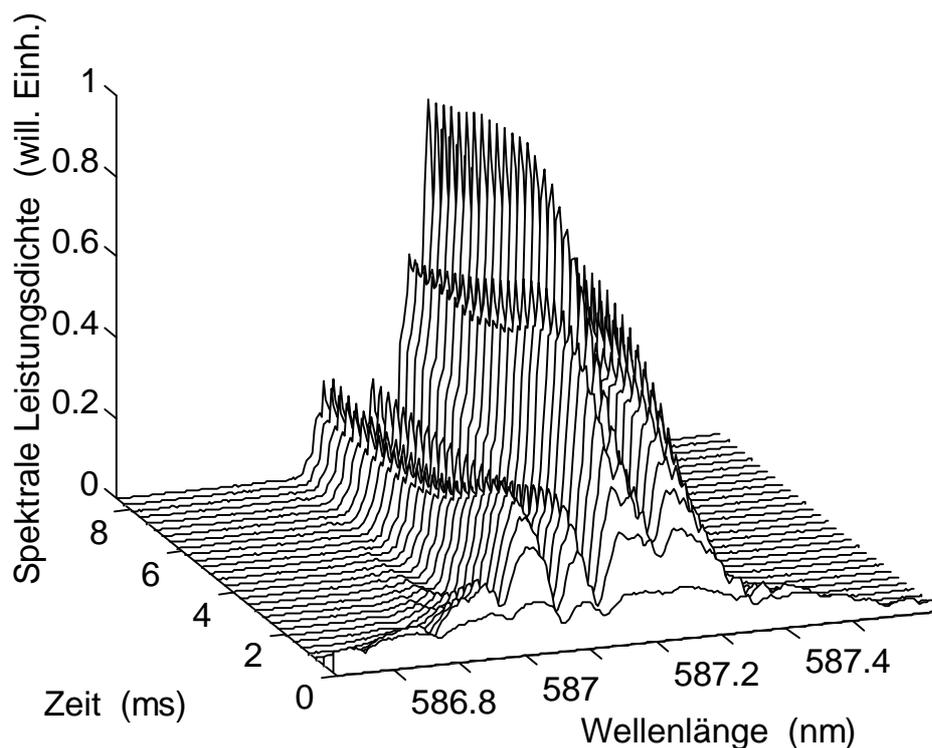
berücksichtigen [32]. Ihr Wert liegt zwischen den Werten der Photonenzahlen in den zu vergleichenden Moden. Die Sättigungszeit der Absorptionslinie in der numerisch berechneten spektralen Dynamik (Abb. 1.4 und 1.5) beträgt ca. 20 s. Dieser Wert stimmt mit dem aus der effektiven Photonenzahl der Linie  $M_{q,eff} = 0,7M_q$  berechneten überein.

## 1.5. Spektrale Dynamik von Vielmoden-Lasern im Experiment

Das in den vorangegangenen Abschnitten dargestellte Ratengleichungsmodell eines idealen Vielmoden-Lasers ist eine gute Beschreibung insbesondere für die spektrale Kondensation des Emissionsspektrums und die Reaktion auf resonatorinterne Absorption bei realen Vielmoden-Lasern. Zur Demonstration werden in diesem Abschnitt einige

experimentelle Ergebnisse mit einem Farbstoff-Laser zusammengefaßt und Vorhersagen des Modells gegenübergestellt.

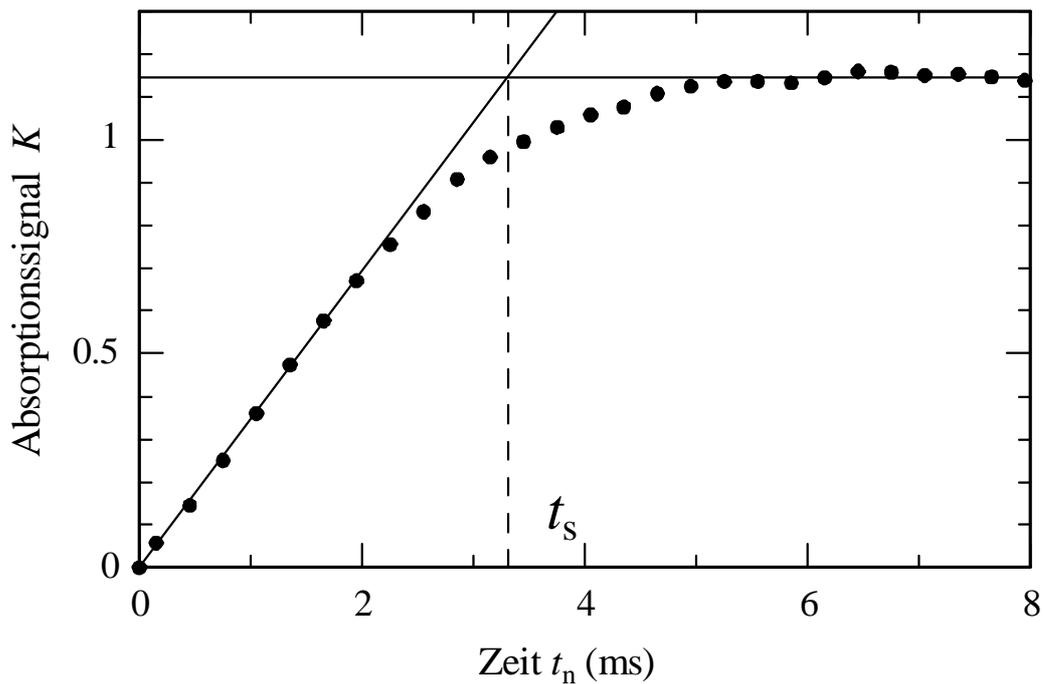
Ein Beispiel für die spektrale Dynamik eines Rh6G-Farbstoff-Lasers in den Zeitabschnitten 3 und 4 nach Beginn der Laser-Emission ist in Abb. 1.6 zu sehen [31]. Die 3D-Darstellung zeigt Emissionsspektren des Lasers, aufgenommen zur schrittweise vergrößerten Verzögerungszeit  $t_n$  nach Beginn der Laser-Emission. In diesem Experiment wird dazu die Pumplichtquelle, ein  $\text{Ar}^+$ -Laser, mit einem elektrooptischen Modulator (EOM) geschaltet und das Emissionsspektrum des Farbstoff-Lasers mit einem Gitterspektrographen und einer Diodenzeile zeitlich aufgelöst aufgenommen. Man erkennt die spektrale Kondensation der Laser-Emission und die tiefer werdenden Absorptionskerben gemäß Gl. 1.10 und Gl. 1.17 zu Beginn der spektralen Dynamik. Am Ende der Aufnahme ist das Emissionsspektrum stationär.



**Abb. 1.6:** Spektrale Dynamik eines Rh6G-Farbstoff-Lasers mit ICA in den Zeitabschnitten 3 und 4 nach Beginn der Laser-Emission.

Die zeitliche Entwicklung des Absorptionssignal bei  $\lambda = 587,224$  nm, berechnet aus den Absorptionskerben der einzelnen Spektren gemäß Gl. 1.18, zeigt Abb. 1.7. Der Wert  $M_q$  entspricht dem Mittelwert des Signals der Diodenzeile in den Flügeln der Absorptionslinie, der Wert  $M_{q,k}$  entspricht dem Signal der Diodenzeile im Zentrum der Absorption. Zu Beginn

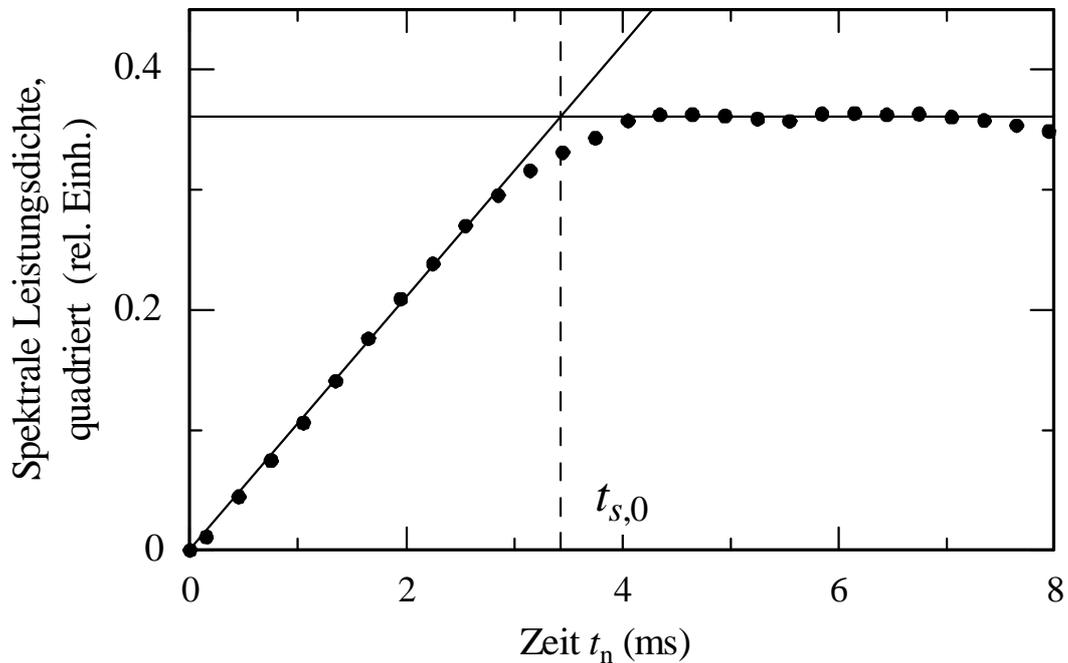
der Entwicklung,  $t < 3$  ms, folgen die Datenpunkte der linearen Anpassung  $K_q(t) = \kappa_q ct$  (Gl. 1.17 und Gl. 1.18). Aus der Anpassung erhält man den Absorptionskoeffizienten im Zentrum der Absorption  $\kappa_q = 1,15 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ . Für die Zeit  $t > 5$  ms sättigt das Absorptionssignal und nimmt seinen stationären Wert  $K_q^s$  an. Der Schnittpunkt der Geraden  $K_q(t) = K_q^s$  mit der Geraden  $K_q(t) = \kappa_q ct$  liefert die spektrale Sättigungszeit  $t_s$ . In diesem speziellen Beispiel beträgt  $t_s = 3,3$  ms, diese Zeit kann jedoch, abhängig von der Wahl der Laser-Parameter, z. B. zwischen ca. 200  $\mu\text{s}$  [33] und ca. 230 ms [8] variieren.



**Abb. 1.7:** Absorptionssignal  $K$  der Absorptionslinie bei  $\lambda = 587,224$  nm im Spektrum eines Rh6G-Farbstoff-Lasers als Funktion der Zeit nach Einsetzen der Laser-Emission berechnet aus den Daten von Abb. 1.6.

Das Signal im Maximum der Emission wächst nach Gl. 1.26 proportional zu  $\sqrt{t}$ . Sofern das Verstärkungsprofil und damit auch das Emissionsspektrum nicht durch viele starke Absorptionslinien deutlich verändert ist, kann dieses auch im Experiment beobachtet werden. Ein besonders gutes Beispiel ist das Emissionsmaximum aus Abb. 1.6 auf der langwelligeren Seite des Absorptionssignals aus Abb. 1.7. Das Quadrat des Signals der Diodenzeile im Maximum der Emission ist in Abb. 1.8 gegen die Zeit nach Beginn der Laser-Emission aufgetragen. Zu Beginn der Entwicklung,  $t < 3$  ms, zeigen die Datenpunkte den erwarteten linearen Anstieg; für die Zeit  $t > 4$  ms nimmt das Signal seinen stationären Wert an. Der Schnittpunkt der Geraden  $(M_q(t))^2 = (M_q^s)^2$  mit der Geraden  $(M_q(t))^2 \propto t$  gibt die Zeit bis

zum Erreichen der stationären Emission im Maximum an; sie beträgt in diesem Beispiel  $t_{s,0} = 3,4$  ms.



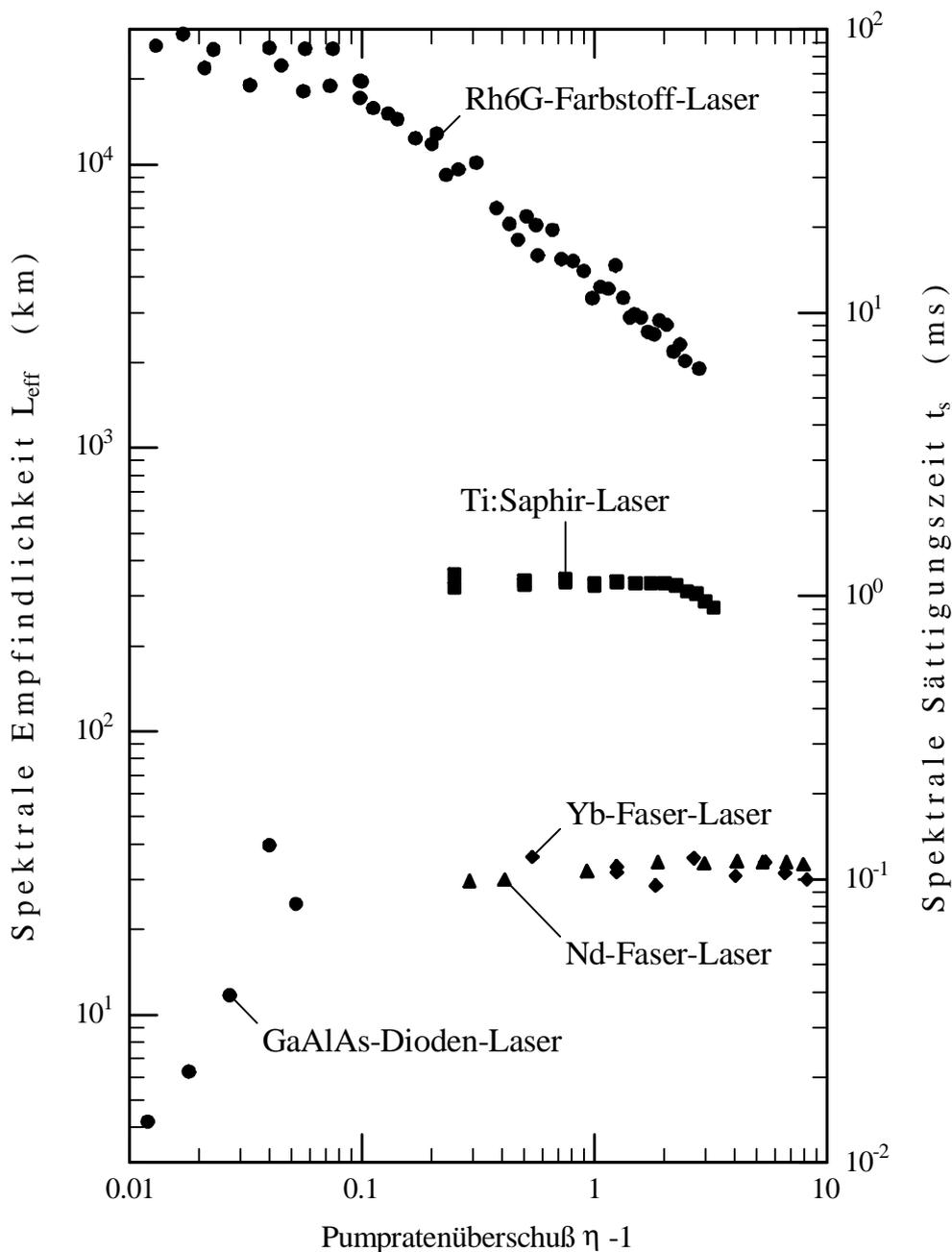
**Abb. 1.8:** Quadrat der spektralen Leistungsdichte im Emissionsmaximum als Funktion der Zeit nach Einsetzen der Laser-Emission berechnet aus den Daten von Abb. 1.6.

Die spektrale Sättigungszeit  $t_s$ , welche die Empfindlichkeit des Lasers gegen ICA angibt, und die Zeit bis zum Erreichen der stationären Emission im Maximum,  $t_{s,0}$ , können stark voneinander abweichen. Nach dem Ratengleichungsmodell des idealen Vielmoden-Lasers ist  $t_{s,0} = t_s/\pi$  (Gl. 1.15 und Gl. 1.22). Bei Farbstoff-Lasern beobachtet man typischerweise  $t_{s,0} \approx t_s$ , beim Ti:Saphir-Laser kann  $t_{s,0}$  bis zu 100-mal größer sein als  $t_s$  [7]. Der Vergleich der experimentellen Daten mit den Vorhersagen des Ratengleichungsmodells zeigt weiterhin, daß die spektrale Kondensation des Emissionsspektrums mit wenigen Millisekunden im allgemeinen kürzer andauert als im Idealfall mit mehreren Sekunden erwartet. Damit ist auch die spektrale Sättigungszeit  $t_s$  und die damit verbundene spektrale Empfindlichkeit geringer als vorhergesagt.

## 1.6. Störungen der spektralen Laser-Dynamik realer Vielmoden-Laser

Die spektrale Kondensation sowie das Zeitverhalten zu Beginn der Laser-Emission von Absorptionssignalen und spektraler Leistungsdichte im Emissionsmaximum werden durch das Ratengleichungsmodell des idealen Vielmoden-Lasers korrekt vorhergesagt. Die

Dauer dieser Prozesse wird jedoch stark beeinflusst durch verschiedene Kopplungsmechanismen zwischen einzelnen Laser-Moden, die im Ratengleichungsmodell bisher nicht berücksichtigt wurden. Diese Modenkopplungen entstehen unter anderem durch Wechselwirkung des resonatorinternen Lichtfeldes mit dem Verstärkungsmedium und führen zum Beispiel zu zusätzlicher Verstärkung oder Abschwächung bzw. Störung der Kohärenz des Lichtfeldes in einzelnen Moden. Näheren Aufschluß über die Natur dieser Modenkopplungen gewinnt man durch Untersuchung der spektralen Dynamik in Abhängigkeit verschiedener Laser-Parameter, insbesondere der Pumprate und der Resonatorverluste.



**Abb. 1.9:** Gemessene spektrale Empfindlichkeit  $L_{\text{eff}}$  verschiedener Laser-Typen als Funktion des Pumpratenüberschusses  $\eta - 1$ . [34]

Die fundamentale Grenze der spektralen Empfindlichkeit  $L_{eff}$  eines idealen Vielmoden-Lasers steigt mit der Pumprate gemäß Gl. 1.24 an. Die Zusammenfassung von Experimenten in Abb. 1.9 zeigt jedoch, daß sich die Abhängigkeit der spektralen Empfindlichkeit von der Pumprate für verschiedene Laser-Typen unterscheidet [34]. Lediglich bei Dioden-Lasern konnte die fundamentale Grenze der spektralen Empfindlichkeit bisher erreicht werden [35]. Nur hier steigt die Empfindlichkeit mit der Pumprate, zumindest für  $\eta < 1,05$ , an. Die absolute Empfindlichkeit ist allerdings aufgrund der hohen intrinsischen Verluste gering. Im Gegensatz zu Dioden-Lasern ist die spektrale Empfindlichkeit bei Festkörper-Lasern wie dem Ti:Saphir-Laser [36, 37] und dotierten Faser-Lasern [38] weitgehend unabhängig von der Pumprate. Mit Farbstoff-Lasern wurde die bisher höchste spektrale Empfindlichkeit erreicht, sie nimmt allerdings bei steigender Pumprate ab [39, 40]. Diese Beobachtungen zeigen, daß die Empfindlichkeit von Vielmoden-Lasern gegen ICA durch *verschiedene* Störungen der spektralen Dynamik begrenzt wird. Der Einfluß dieser Störungen auf die spektrale Dynamik kann durch Berücksichtigung einer die jeweilige Störung individuell beschreibende Störungsrate  $X_q$  in der Ratengleichung für die Photonenzahlen,

$$\dot{M}_q = (-\gamma + B_q N - \kappa_q c) M_q + X_q, \quad (1.27)$$

genauer analysiert werden. Ist die Spontanemission die stärkste Störung, so gilt  $X_q = B_q N$  und es ergibt sich wieder Gl. 1.7. Ausgehend von Gl. 1.27 erhält man, entsprechend zu der Berechnung der Gl. 1.21 - 23 in Kap. 1.4, nun für das stationäre Absorptionssignal bei schwacher Absorption ( $K^{st} \ll 1$ )

$$K_q^{st} \cong \frac{\kappa_q c M_q^{st}}{X_q}, \quad (1.28)$$

für die spektrale Sättigungszeit  $t_s$  des Absorptionssignals

$$t_s = \frac{M_q^{st}}{X_q} \quad (1.29)$$

und für die spektrale Empfindlichkeit  $L_{eff}$

$$L_{eff} = c t_s = \frac{c M_q^{st}}{X_q}. \quad (1.30)$$

Gleichung 1.30 zeigt, daß die Störungsrate der spektralen Dynamik  $X_q$  die im Experiment erreichbare spektrale Empfindlichkeit gegen Absorption im Resonator begrenzt. Die verschiedenen Störungen der spektralen Dynamik können nun danach, wie die dazugehörige Störungsrate  $X_q$  von der Photonenzahl in der Mode  $M_q$  abhängt, zunächst in drei Gruppen unterteilt werden:

1. Die Störungsrate  $X_q$  ist unabhängig von der Photonenzahl  $M_q$  oder proportional zu  $(M_q)^n$  mit  $n < 1$ . Bei diesen Störungen wächst die spektrale Empfindlichkeit mit der Photonenzahl  $M_q$  und damit auch mit zunehmender Pumprate. Zu diesen Störungen zählt die auch schon zuvor berücksichtigte Spontanemission mit  $X_q = B_q N \approx \gamma$ .
2. Die Störungsrate  $X_q$  ist proportional zur Photonenzahl  $M_q$ . Ein Beispiel für diese Form von Störungen ist Rayleigh-Streuung in einem dichten Verstärkermaterial. Rayleigh-Streuung verschiebt Frequenz und Phase eines Teils des Lichtfeldes in einer Resonatormode. Da die Frequenzverschiebung sehr gering ist, bleibt das gestreute Licht in der Mode und wirkt wie eine Kohärenzstörung [41], deren Stärke durch den Anteil des gestreuten Lichtes je Zeiteinheit  $X_q = R M_q^{st}$  bestimmt wird. Ist Rayleigh-Streuung die dominante Störung der spektralen Dynamik, so ist nach Gl. 1.30 die spektrale Empfindlichkeit  $L_{eff} = c/R$  unabhängig von der Photonenzahl  $M_q$  und damit auch von der Pumprate. Im Experiment zeigen Festkörper-Laser mit einem langen Verstärkungsmedium, Ti:Saphir-Laser und dotierte Faser-Laser in Abb. 1.9, dieses Verhalten. Für Faser-Laser, bei denen die Stärke der Rayleigh-Streuung bei 1,1  $\mu\text{m}$  mit ca. 0,4 db/km angegeben wird [42] und deren Verstärkungsmedium den Resonator zur Hälfte füllt, kann die spektrale Empfindlichkeit mit  $L_{eff} = 30$  km abgeschätzt werden. Verringerung des Füllfaktors des Resonators mit dem Verstärkungsmedium, d. h. Verkürzung der relativen Länge des Verstärkungsmediums im Resonator, mindert den Einfluß der Rayleigh-Streuung auf die spektrale Dynamik. Im Experiment aus Abb. 1.9 ist der Füllfaktor beim Ti:Saphir-Laser 10-mal kleiner als beim Faser-Laser, entsprechend größer ist die spektrale Empfindlichkeit. Diese Beobachtungen, sowie das Experiment zur Simulation von Rayleigh-Streuung in einem Rh6G-Farbstoff-Laser (vgl. Kap. 4, [31]) unterstützen die Annahme, daß Rayleigh-Streuung die spektrale Empfindlichkeit vieler Festkörper-Laser begrenzt.
3. Die Störungsrate  $X_q$  wächst proportional zu  $(M_q)^n$  mit  $n > 1$ . Zu diesen Störungen gehören nichtlineare Wechselwirkungen dritter Ordnung zwischen den Moden. Vernachlässigt man für eine vereinfachte Beschreibung Korrelationen zwischen Amplituden des Lichtfeldes in den Resonatormoden, so kann die Störungsrate mit  $X_q = D(M_q^{st})^2$  genähert werden [40].

Die spektrale Empfindlichkeit nimmt nach Gl. 1.30 mit steigender Photonenzahl  $M_q$  ab:  $L_{eff} = c / DM_q^{st}$ . Die Abhängigkeit von der Pumprate ist schwächer als von der Photonenzahl, da die Bandbreite der Emission ebenfalls mit der Pumprate wächst. Verwendet man die Relation  $t_{s,0} = t_s / \pi$  (Gl. 1.15 und Gl. 1.22) und substituiert  $t_s = 1 / DM_q^{st}$ , so kann man aus Gl. 1.10 mit  $M^{st} = (\eta - 1)A / B_0$  zunächst die stationäre Photonenzahl in der zentralen Mode  $M_0^{st}$  und damit die spektrale Empfindlichkeit in Abhängigkeit von der Pumprate berechnen:

$$L_{eff} = c \left( \frac{\pi^2 B_0^2 Q^2}{A^2 D^2 \gamma} \right)^{1/3} \frac{1}{(\eta - 1)^{2/3}} \quad (1.31)$$

Die gemessene Empfindlichkeit kann von dieser Gleichung abweichen, da Gl. 1.10 eine Näherung ist für den Idealfall, daß die Nettoverstärkung im Resonator allein durch das Verstärkungsmedium gegeben ist. Im Experiment wird diese jedoch stark modifiziert z. B. durch die spektrale Abhängigkeit der Spiegelreflektivitäten und ICA. Die Empfindlichkeit des Farbstoff-Lasers fällt in Abb. 1.9 erst ab für Pumpraten  $\eta > 1,05$ , bei denen die nichtlinearen Wechselwirkungen dritter Ordnung über die anderen Störungen dominieren. Aufgrund der geringen Dicke des Farbstoffstrahls im Verhältnis zur Resonatorlänge sind alle Störungen insgesamt schwach, so daß die spektrale Empfindlichkeit für Pumpraten  $\eta < 1,05$  den konstant hohen Wert  $L_{eff} = 30.000$  km annimmt. Dieser Wert ist rund 1000-mal größer als der mit Faser-Lasern und 100-mal größer als der mit dem Ti:Saphir-Laser erreichte. Diesen enormen Unterschieden in der spektralen Empfindlichkeit stehen entsprechend unterschiedliche Füllfaktoren des Resonators mit dem Verstärkungsmedium gegenüber. Sie betragen 10-50% im Faser-, 1-2% im Ti:Saphir- und 0,005% im Farbstoff-Laser. Die Stärke verschiedener nichtlinearer Wechselwirkungen dritter Ordnung und die damit verbundene Abnahme der spektralen Empfindlichkeit bei steigender Pumprate hängt sowohl vom Verstärkungsmedium als auch von verschiedenen Laser-Parametern, wie z. B. den Resonatorverlusten  $\gamma$  oder der Resonatorlänge  $L$ , ab.

Eine detaillierte Darstellung des Einflusses nichtlinearer Wechselwirkungen dritter Ordnung auf die spektrale Dynamik des Farbstoff-Lasers, der in allen in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten eingesetzt wurde, ist der Inhalt von Kapitel 2



## Kapitel 2

### Höchste spektrale Empfindlichkeit und nichtlineare Wechselwirkungen dritter Ordnung im Farbstoff-Laser

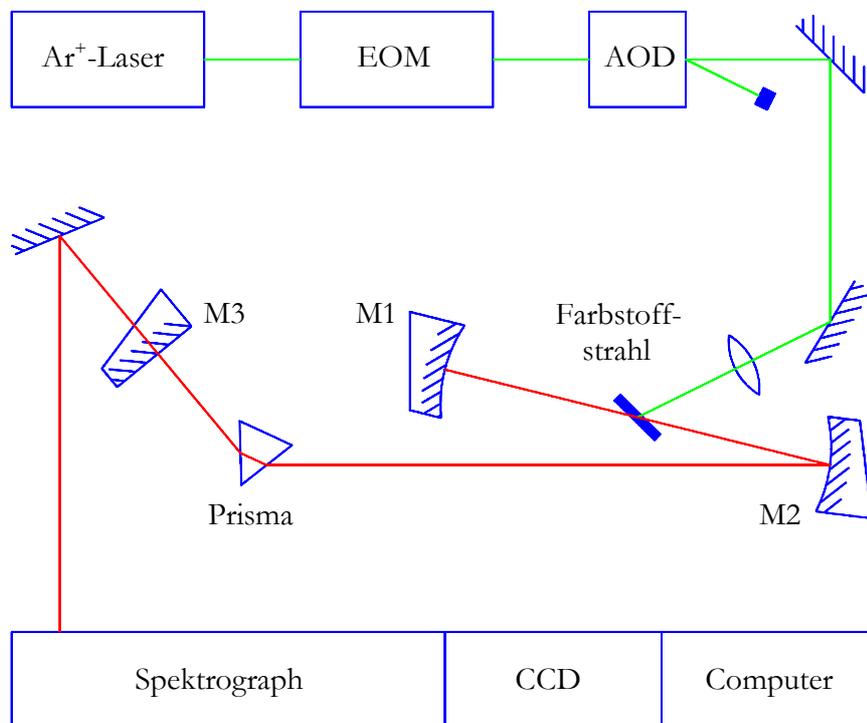
Wechselwirkungen des Lichtfeldes im Laser-Resonator mit dem aktiven Medium, welche die Lichtfelder in einzelnen Laser-Moden effizient miteinander koppeln und so Licht zwischen diesen Moden umverteilen, stehen dem Erreichen höchster spektraler Empfindlichkeit besonders entgegen. Der wesentliche Beitrag zur Modenkopplung im Farbstoff-Laser rührt von nichtlinearen Eigenschaften des aktiven Mediums und der Sättigung der Verstärkung her, die vor allem zu Vier-Wellen-Mischung durch *stimulierte Brillouin-Streuung* (SBS) [40, 43, 44,] und durch *Besetzungszillationen des oberen Laser-Niveaus* (PP für population pulsation) [44, 45] führen; letztere schließen als entarteten Fall auch das räumliche Lochbrennen ein. Für die genaue Beschreibung der Vier-Wellen-Mischung im Modell ist es notwendig, die Phasen der Lichtfelder in den Moden und ihre Korrelationen untereinander zu berücksichtigen. Sie kann deshalb nicht mehr durch Ratengleichungen für Photonenzahlen erfolgen, sondern erfordert die Aufstellung von Bewegungsgleichungen für die Lichtfelder in den einzelnen Moden [44, 32].

Die Untersuchung der spektralen Laser-Dynamik bei gezielter Variation einzelner Laser-Parameter erlaubt es, den Mechanismus der Modenkopplung zu identifizieren, der die spektrale Empfindlichkeit von Absorptionsmessungen im Laser-Resonator maßgeblich reduziert. Für den Farbstoff-Laser wurde der Einfluß der relativen Pumprate  $\eta$ , der Resonatorlänge  $L$  und der Auskoppelverluste  $T$  auf die spektrale Laser-Dynamik ausführlich experimentell untersucht [46, 47] und Ergebnissen umfangreicher Modellrechnungen gegenübergestellt [44, 32]. Durch gleichzeitige Optimierung aller Laser-Parameter in Hinblick auf die Minimierung von Störungen gelang es, die bislang höchste spektrale Empfindlichkeit bei Absorptionsmessungen im Resonator von Vielmoden-Lasern zu demonstrieren [8] und sich der fundamentalen Grenzen der spektralen Empfindlichkeit, verursacht durch Spontanemission in die Laser-Moden, beim Farbstoff-Laser bedeutend anzunähern [48].

Im folgenden werden diese experimentellen Ergebnisse noch einmal zusammengefaßt dargestellt. Die hieraus gewonnenen Erkenntnisse über die spektrale Laser-Dynamik flossen in die Durchführung und Auswertung der später dargestellten Experimente ein.

## 2.1 Aufbau und Durchführung der Experimente

Die Untersuchungen der spektralen Dynamik von Vielmoden-Lasern in Bezug auf die spektrale Empfindlichkeit bei Absorptionsmessungen im Resonator sind grundsätzlicher Natur und beziehen sich nicht auf spektroskopische Eigenschaften eines bestimmten Absorbers. Es wird aus diesem Grund die einfachste Versuchsanordnung gewählt, bei der die Laser-Parameter relative Pumprate  $\eta$ , Resonatorlänge  $L$  und Auskoppelverluste  $T$  unabhängig voneinander im notwendigen Ausmaß variiert werden können. Wasserdampf in der Umgebungsluft, welche den gesamten Resonator füllt, dient als Absorber. Auf eine separate Absorptionszelle im Resonator wird verzichtet. Die schematische Darstellung der Versuchsanordnung zeigt Abb. 2.1.



**Abb. 2.1:** Experimenteller Aufbau zur Untersuchung des Einflusses der relativen Pumprate  $\eta$ , der Resonatorlänge  $L$  und der Auskoppelverluste  $T$  auf die spektrale Laser-Dynamik.

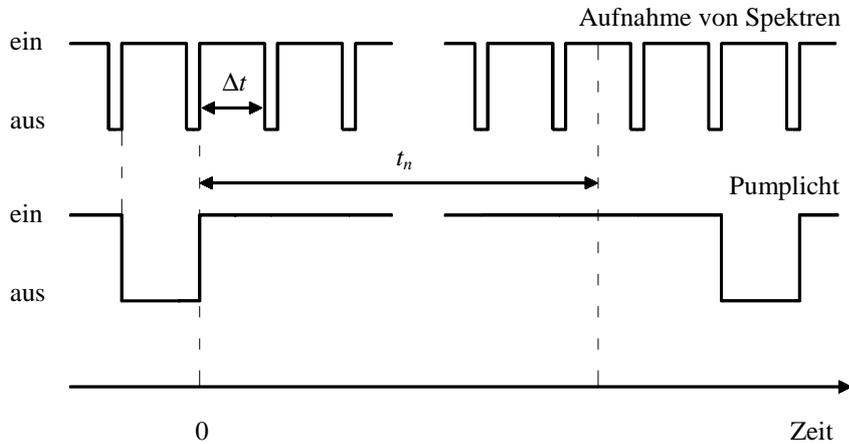
Ein **Ar<sup>+</sup>-Laser** regt einen Vielmoden-Farbstoff-Laser bei der Wellenlänge  $\lambda = 514 \text{ nm}$  kontinuierlich an, Fluktuationen der Pumpleistung werden mit Hilfe des elektro-optischen Modulators (EOM) unterdrückt. Die Intensität des Pumplichtes kann mit einem akustooptischen Deflektor (AOD) so weit reduziert werden, daß die Pumprate unter die für den Farbstoff-Laser erforderliche Schwellenpumprate fällt und sich dieser damit kontrolliert an-

und ausschalten läßt. Der Farbstoff-Laser besteht aus einem gefalteten 3-Spiegel-Resonator mit einer Blende und einem Prisma im langen Arm und einem Farbstoffstrahl (Rhodamin 6G gelöst in Äthylenglycol) am Ort der Strahltaile des kurzen Arms. Die hochreflektierenden Spiegel M1 und M2 haben Krümmungsradien von 15 cm bzw. 30 cm. Als Auskoppelspiegel M3 werden verschiedene ebene Spiegel mit unterschiedlicher Transmission verwendet. Die Rückseiten aller Spiegel sind anti-reflex-beschichtet und gegen die optische Achse des Resonators geneigt, um spektrale Modulation im Emissionsspektrum durch Vielstrahlinterferenz zu vermeiden. Das Prisma im Resonator dient der breitbandigen spektralen Selektion und der Wellenlängenabstimmung der Laser-Emission. Seine Flächen stehen, wie auch der Farbstoffstrahl, im Brewster-Winkel zur optischen Achse. Der Laser emittiert damit linear polarisiertes Licht. Die Lochblende im Resonator verhindert, daß sich seine optische Achse durch die für die Durchführung des Experimentes notwendigen Modifikationen der Resonatorkonfiguration ändert.

Die Laser-Emission wird mit einem Gitterspektrographen spektral analysiert und mit einer Diodenzeile aufgenommen. Die Diodenzeile besteht aus 512 photoelektrischen Elementen (Pixeln) der Größe  $14 \times 14 \mu\text{m}^2$ , die in zwei ineinander verschränkte Kanäle mit jeweils 256 Elementen zusammengefaßt sind. Das Meßsignal beider Kanäle wird unabhängig voneinander zuerst von der Steuerelektronik der Diodenzeile und dann von einem Zweikanal-Digitaloszilloskop mit 10 Bit dynamischer und 1 MHz Frequenzauflösung elektronisch verarbeitet. Die Breite der einzelnen Elemente von  $14 \mu\text{m}$  entspricht zugleich ihrem geometrischen Abstand. Ihr spektraler Abstand in der Bildebene des Spektrographen beträgt ca. 650 MHz bzw.  $0,02 \text{ cm}^{-1}$ , so daß jedes Element über mehrere benachbarte longitudinale Lasermoden spektral integriert.

Für die zeitaufgelöste Messung der spektralen Dynamik der Laser-Emission wird das Zeitschema der Datenaufnahme (Abb. 2.2) auf die Steuerelektronik der Diodenzeile abgestimmt. Das Pumplicht wird mit dem AOD für genau einen Auslesezyklus der Diodenzeile aus- und die darauf folgenden 31 Auslesezyklen eingeschaltet. Das Untergrundsignal, aufgenommen von der Diodenzeile während das Pumplicht ausgeschaltet ist, wird später von den folgenden 31 Aufnahmen abgezogen. Die Dauer der Auslesezyklen wird zwischen  $\Delta t = 270 \mu\text{s}$  und 10 ms gewählt, so daß die spektrale Dynamik mit unterschiedlicher Zeitauflösung und über verschiedene Zeitbereiche gemessen werden kann. Das während des n-ten Auslesezyklus aufgenommene Signal entspricht dem Emissionsspektrum des Lasers zur Zeit  $t_n$ , gemessen von Beginn der Laser-Oszillation bis zur Mitte des n-ten Auslesezyklus. Zu

diesem Zeitpunkt beträgt die effektive Absorptionslänge  $L_{eff} = ct_n$ . Die Aufnahmen werden über 80 bis 320 solcher Einschaltvorgänge des Pumplichtes gemittelt. Berücksichtigt man die zusätzliche spektrale Mittelung über mehrere longitudinale Moden, so erwartet man Rauschen von weniger als 3% [49].



**Abb. 2.2:** Zeitschema für die zeitaufgelöste Messung der spektralen Laser-Dynamik. Das Schalten des Pumplichtes (unten) wird mit den Auslesezyklen der Diodenzeile (oben) synchronisiert.

Mit diesem Zeitschema der Datenaufnahme wird für folgende Laser-Parameter die spektrale Dynamik gemessen:

1. Für die Resonatorlänge wird  $L = 68 \text{ cm}$ ,  $157 \text{ cm}$  und  $300 \text{ cm}$  eingestellt. Die Gesamtlänge des Resonators wird vor allem durch Verschieben der Einheit aus Prisma und Auskoppelspiegel M3 variiert. Korrekturen des Abstandes der Spiegel M1 und M2 voneinander sind nur in geringem Maß notwendig. Der kurze Arm des Resonators bleibt in seiner Länge von ca.  $30 \text{ cm}$  nahezu unverändert. Gleiches gilt für den Faltwinkel zwischen beiden Armen des Resonators.
2. Für jede Resonatorlänge werden die Resonatorverluste je Umlauf durch Verwendung sechs verschiedener Auskoppelspiegeln variiert. Die Transmission der Spiegel beträgt  $T = 4 \cdot 10^{-5}$ ,  $4 \cdot 10^{-3}$ ,  $0,013$ ,  $0,020$ ,  $0,029$  und  $0,063$ . Die experimentell bestimmten intrinsischen Resonatorverluste je Umlauf betragen  $T_{int} \approx 0,02 - 0,03$ . Mit dem Prisma wird die Emissionswellenlänge des Lasers jeweils nahe  $\lambda = 587 \text{ nm}$  gewählt und so der anderenfalls auftretenden Verschiebung der Emissionswellenlänge bei steigendem Resonatorverlust hin zu kürzeren Wellenlängen („self tuning“ [50]) entgegengewirkt.
3. Für die relative Pumprate werden jeweils die drei Werte  $\eta = 1,1$ ,  $1,2$  und  $1,5$  eingestellt.

Weitere Details zu dem experimentellen Aufbau und der Durchführung dieser Messungen werden in [46] beschrieben.

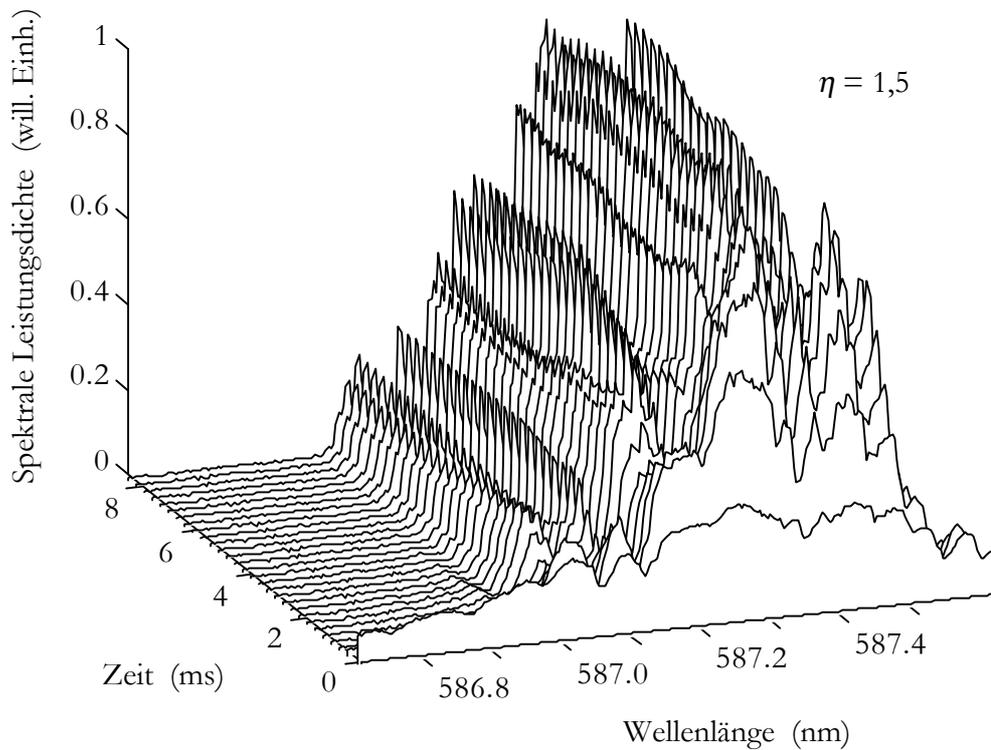
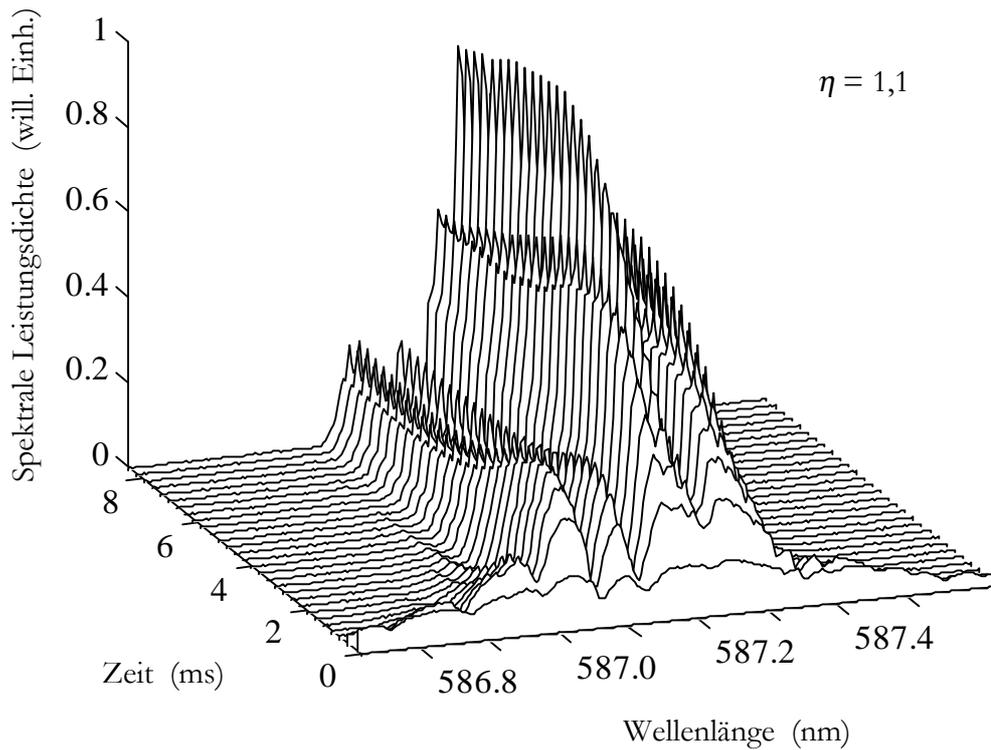
Mit unveränderter Versuchsanordnung werden in einem neuen Satz von Spektralaufnahmen noch einmal die gleichen Laser-Parameter in einem bezüglich der Pumprate erweiterten und bezüglich der Auskoppelverluste und Resonatorlänge eingeschränkten Wertebereich variiert:

1. Die Resonatorlänge wird für alle neuen Messungen auf  $L = 330$  cm verlängert; sie ist jetzt durch den Labortisch begrenzt. Bei gleichen Resonatorverlusten je Umlauf ist nun die Verlustrate  $\gamma$  je Zeiteinheit um 0,1 gegenüber den zuvor durchgeführten Messungen bei  $L = 300$  cm vermindert.
2. Als Auskoppelspiegel werden nur noch drei verschiedene Spiegel mit der Transmission  $T = 4 \cdot 10^{-5}$ , 0,020 und 0,069 verwendet. Die experimentell bestimmten intrinsischen Resonatorverluste je Umlauf betragen jetzt  $T_{int} \approx 0,02$ .
3. Die relative Pumprate wird in kleinen Schritten über den deutlich erweiterten Bereich  $1,06 < \eta < 4$  variiert. Noch höhere Pumpraten werden durch die begrenzte thermische Belastbarkeit des elektro-optischen Modulators in der Amplitudenstabilisierung verhindert.

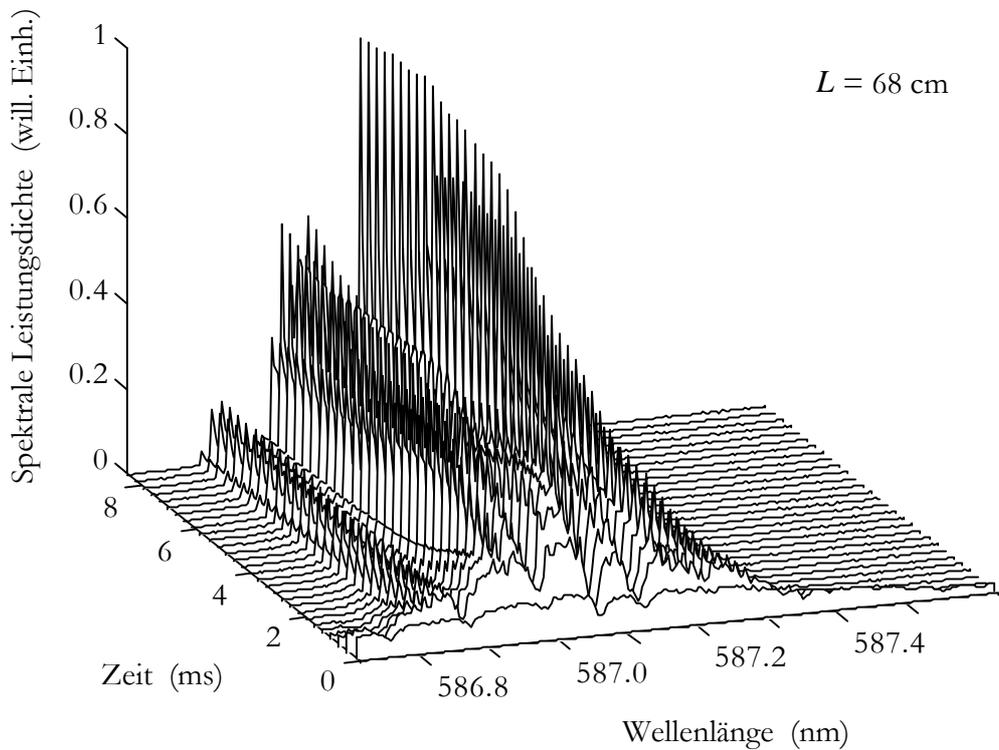
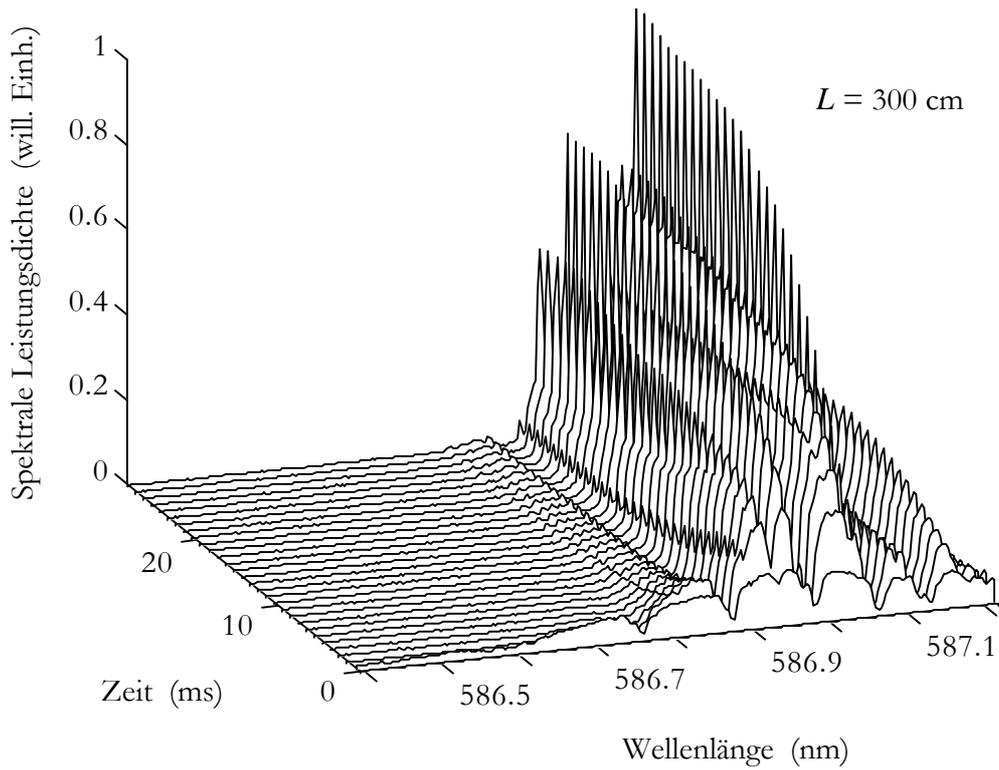
Um den Aufwand bei der Durchführung dieses Experimentes und die damit verbundene Datenmenge zu begrenzen, wird die spektrale Laser-Dynamik mit jedem Auskoppelspiegel nur für eine Pumprate zeitaufgelöst gemessen. Für alle Pumpraten werden hingegen stationäre Spektren der Laser-Emission aufgenommen. Bei der Aufnahme der stationären Spektren wird mit der Diodenzeile je Auslesezyklus über einen Zeitraum von bis zu 30 ms integriert und zusätzlich über bis zu 10240 Auslesezyklen der Diodenzeile gemittelt. Um bei dieser Vorgehensweise den Einfluß der Pumprate  $\eta$  und der Auskoppelverluste  $T$  auf die spektrale Empfindlichkeit des Farbstoff-Lasers zu ermitteln, wird aus den zeitaufgelösten Messungen der spektralen Laser-Dynamik erst für alle Absorptionslinien im Spektralbereich der Laser-Emission der Absorptionskoeffizient  $\kappa$  bestimmt. Mit diesem wird anschließend die spektrale Sättigungszeit  $t_s$  und die effektive Absorptionslänge  $L_{eff}$  aus den Absorptionssignalen  $K$  in den stationären Spektren berechnet (vgl. Beschreibung von Abb. 1.7 in Kap. 1.5 oder von Abb. 6.6 in Kap. 6.2).

## **2.2 Spektrale Dynamik in Abhängigkeit von den Laser-Parametern**

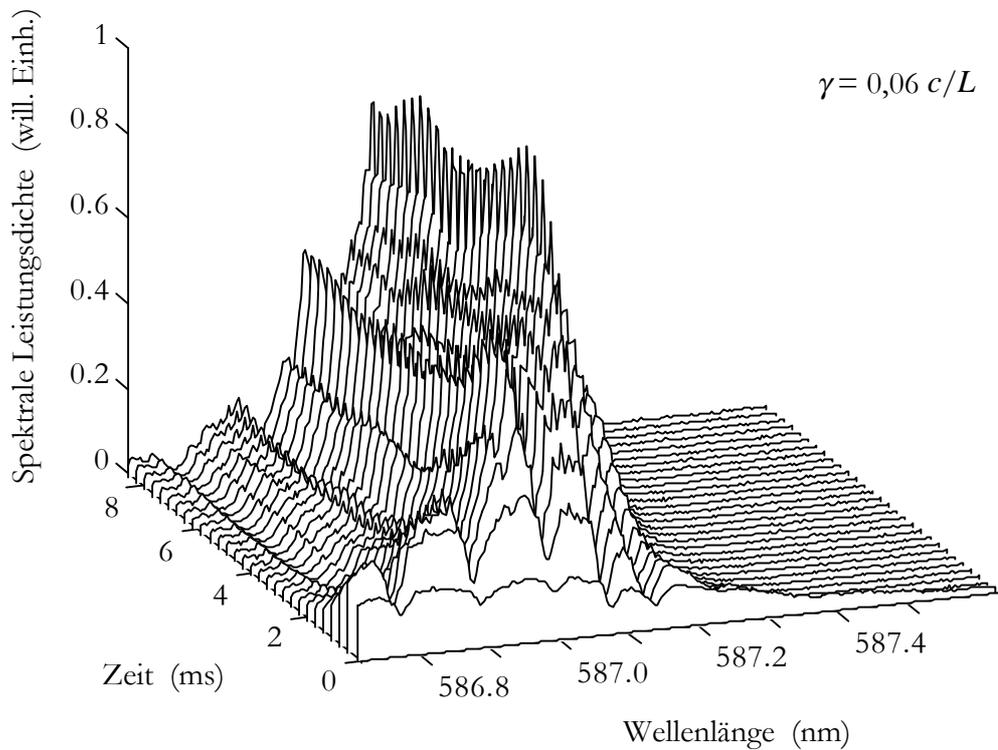
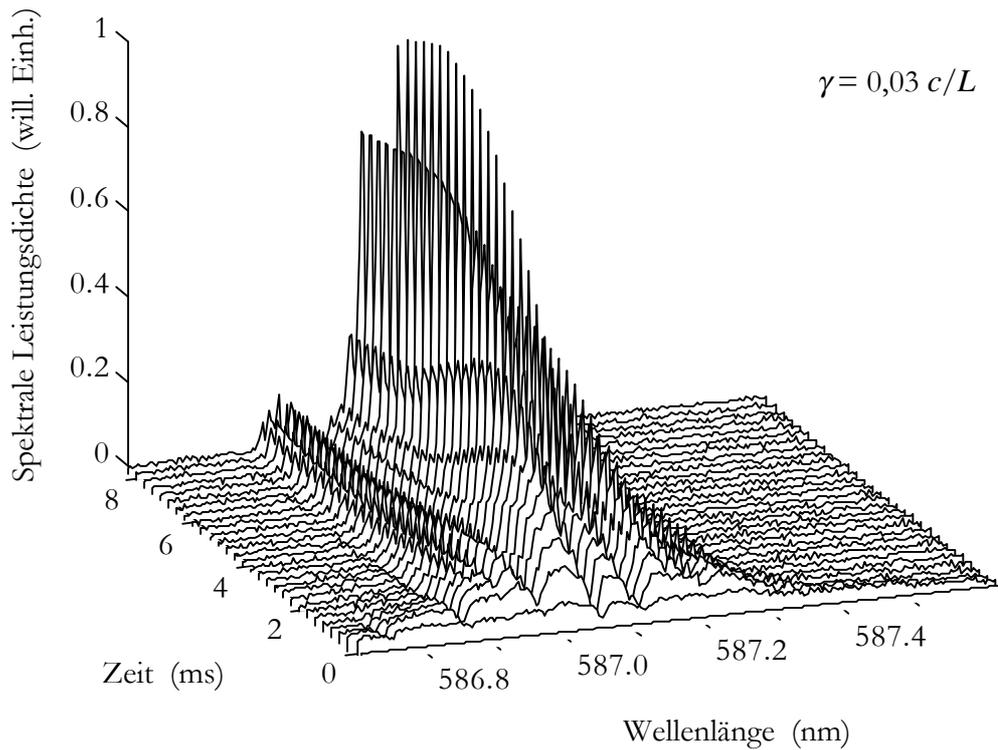
Die Abbildungen 2.3-5 zeigen je zwei zeitaufgelösten Messungen von Laser-Spektren, in denen jeweils nur einer der Laser-Parameter Pumprate  $\eta$ , Resonatorlänge  $L$  und Auskoppelverlust  $T$  stark verändert wurde



**Abb. 2.3:** Spektrale Dynamik des Farbstoff-Lasers mit resonatorinterner Absorption als Funktion der Zeit nach Einsetzen der Laser-Oszillation, gemessen für verschiedene Pumpraten  $\eta = 1,1$  (oben) und  $1,5$  (unten). Die Resonatorlänge beträgt  $L = 68$  cm und der Auskoppelverlust  $T = 0,04$ .



**Abb. 2.4:** Spektrale Dynamik des Farbstoff-Lasers mit resonatorinterner Absorption als Funktion der Zeit nach Einsetzen der Laser-Oszillation, gemessen für verschiedene Resonatorlängen  $L = 300 \text{ cm}$  (oben) und  $68 \text{ cm}$  (unten). Die Pumprate beträgt  $\eta = 1,1$  und der Auskoppelverlust  $T = 0,013$ .



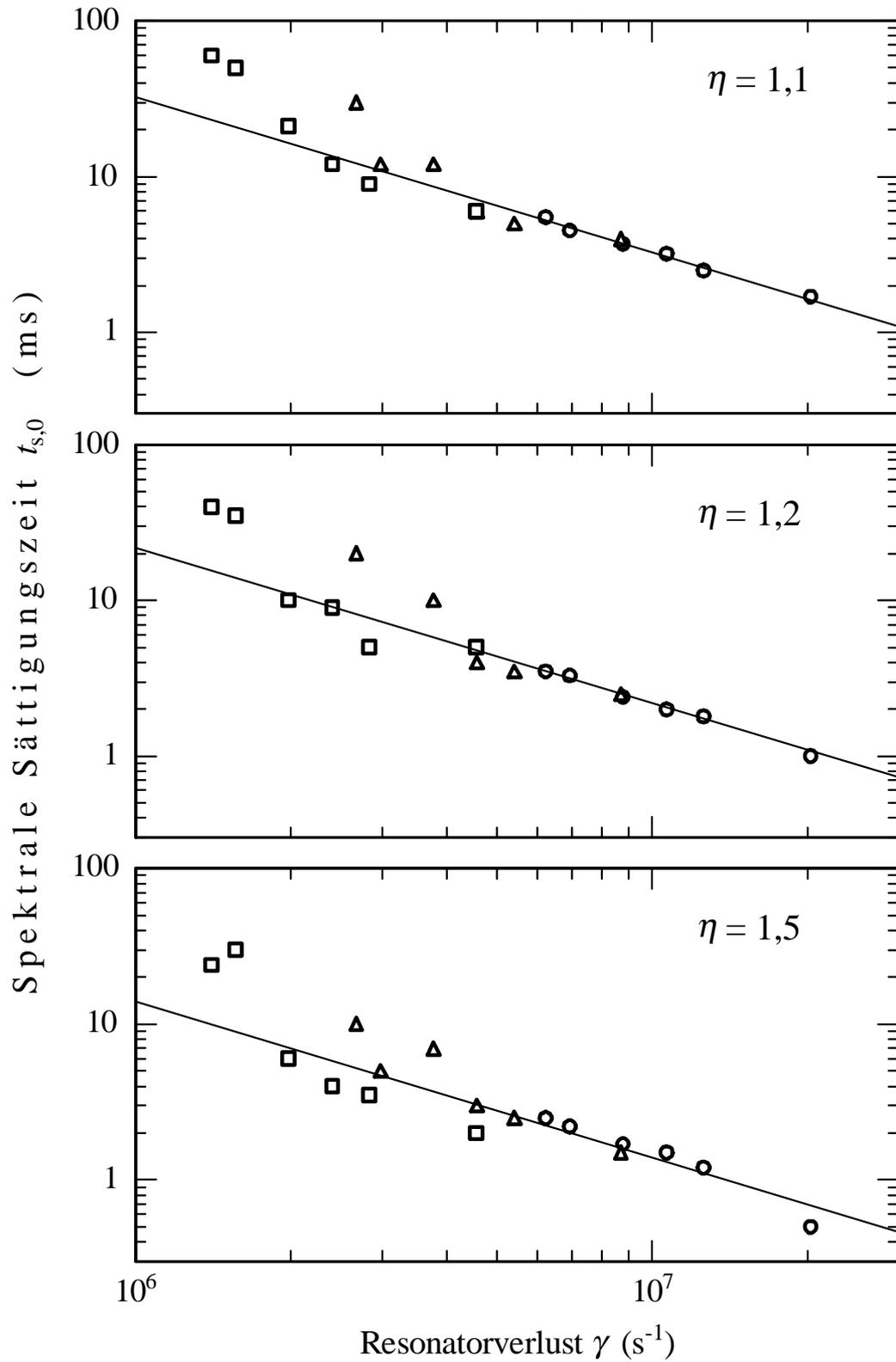
**Abb. 2.5:** Spektrale Dynamik des Farbstoff-Lasers mit resonatorinterner Absorption als Funktion der Zeit nach Einsetzen der Laser-Oszillation, gemessen für verschiedene Auskoppelverluste  $T = 0,03$  (oben) und  $0,06$  (unten). Die Pumprate beträgt  $\eta = 1,1$  und die Resonatorlänge  $L = 68$  cm.

Abbildung 2.3 zeigt die spektrale Dynamik des Farbstoff-Lasers als Funktion der Zeit nach Einsetzen der Laser-Oszillation, gemessen für verschiedene Pumpraten  $\eta = 1,1$  (oben) und  $1,5$  (unten). Die Resonatorlänge und die Auskoppelverluste betragen jeweils  $L = 68$  cm und  $T = 0,04$ . Gut zu erkennen ist, daß der Anstieg des spektralen Lichtflusses im Maximum der Emission und damit die spektrale Kondensation bei der hohen Pumprate wesentlich früher beendet ist, als bei niedrigen. Diese Abhängigkeit von der Pumprate wird erwartet, wenn nichtlineare Wechselwirkungen dritter Ordnung die dominierende Störung der spektralen Laser-Dynamik sind (siehe Diskussion Gl. 1.30 in Kap. 1.6).

In Abbildung 2.4 ist die mit zwei verschiedenen Resonatorlängen  $L = 300$  cm (oben) und  $68$  cm (unten) gemessene spektrale Dynamik dargestellt. Die Pumprate und die Auskoppelverluste betragen  $\eta = 1,1$  und  $T = 0,013$ . Der Anstieg des spektralen Lichtflusses im Maximum ist für die kürzere Resonatorlänge wesentlich früher beendet, als für die lange (man beachte die verschiedenen Zeitachsen in Abb. 2.4). Ob dieses Verhalten wesentlich darauf zurückzuführen ist, daß bei großer Resonatorlänge der Füllfaktor des Lasers mit dem nichtlinearen Medium und damit der spektrale Lichtfluß an diesem Ort kleiner ist, oder aber darauf, daß der Resonatorverlust je Zeiteinheit  $\gamma$  abnimmt, kann hier nicht entschieden werden.

Als drittes zeigt Abb. 2.5 die mit den Auskoppelverlusten  $T = 0,03$  (oben) und  $0,06$  (unten) gemessene spektrale Dynamik des Farbstoff-Lasers. Die Pumprate beträgt  $\eta = 1,1$  und die Resonatorlänge  $L = 68$  cm. Der höhere Auskoppelverlust führt dazu, daß der Anstieg des spektralen Lichtflusses im Maximum der Emission und die spektrale Kondensation im Vergleich zu dem geringeren, früher endet. Da bei konstanter Resonatorlänge und relativer Pumprate die Erhöhung des Resonatorverlustes die entsprechende Erhöhung der Inversion nach sich zieht (Gl. 1.16), legt diese Beobachtung – zusammen mit derjenigen in Abb. 2.3 – den Schluß nahe, daß die spektrale Dynamik wesentlich durch nichtlineare Wechselwirkung des Lichtes mit den laser-aktiven Farbstoffmolekülen, d. h. der Inversion, beeinflusst wird. Mögliche nichtlineare Eigenschaften des Lösungsmittels, z. B. die Anregung von Dichtewellen durch das resonatorinterne Lichtfeld, sind dagegen von geringerer Bedeutung.

Aufgrund der zu den Abb. 2.3-5 dargelegten Überlegungen, wird die aus allen zeit-aufgelösten Messungen der spektralen Laser-Dynamik bestimmte spektrale Sättigungszeit  $t_{s,0}$  im Maximum der Emission in Abb. 2.6a-c, jeweils getrennt für die relativen Pumpraten  $\eta = 1,1$ ,  $1,2$  und  $1,5$ , als Funktion des gesamten Resonatorverlustes je Zeiteinheit,  $\gamma$ , dargestellt. Die Symbole  $\square$ ,  $\circ$  und  $\triangle$  kennzeichnen entsprechend die Messungen mit der Resonatorlänge  $L = 300$  cm,  $157$  cm und  $68$  cm.



**Abb. 2.6:** Spektrale Sättigungszeit  $t_{s,0}$  im Maximum der Laser-Emission als Funktion des Resonatorverlustes  $\gamma$  für drei verschiedene relative Pumpraten  $\eta$ . Die Symbole ( $\square$ ,  $\circ$ ,  $\triangle$ ) kennzeichnen jeweils die Messungen mit der Resonatorlänge  $L = 300$  cm,  $157$  cm und  $68$  cm. Die Geraden geben die Abhängigkeit  $t_{s,0} = C/\gamma$  wieder.

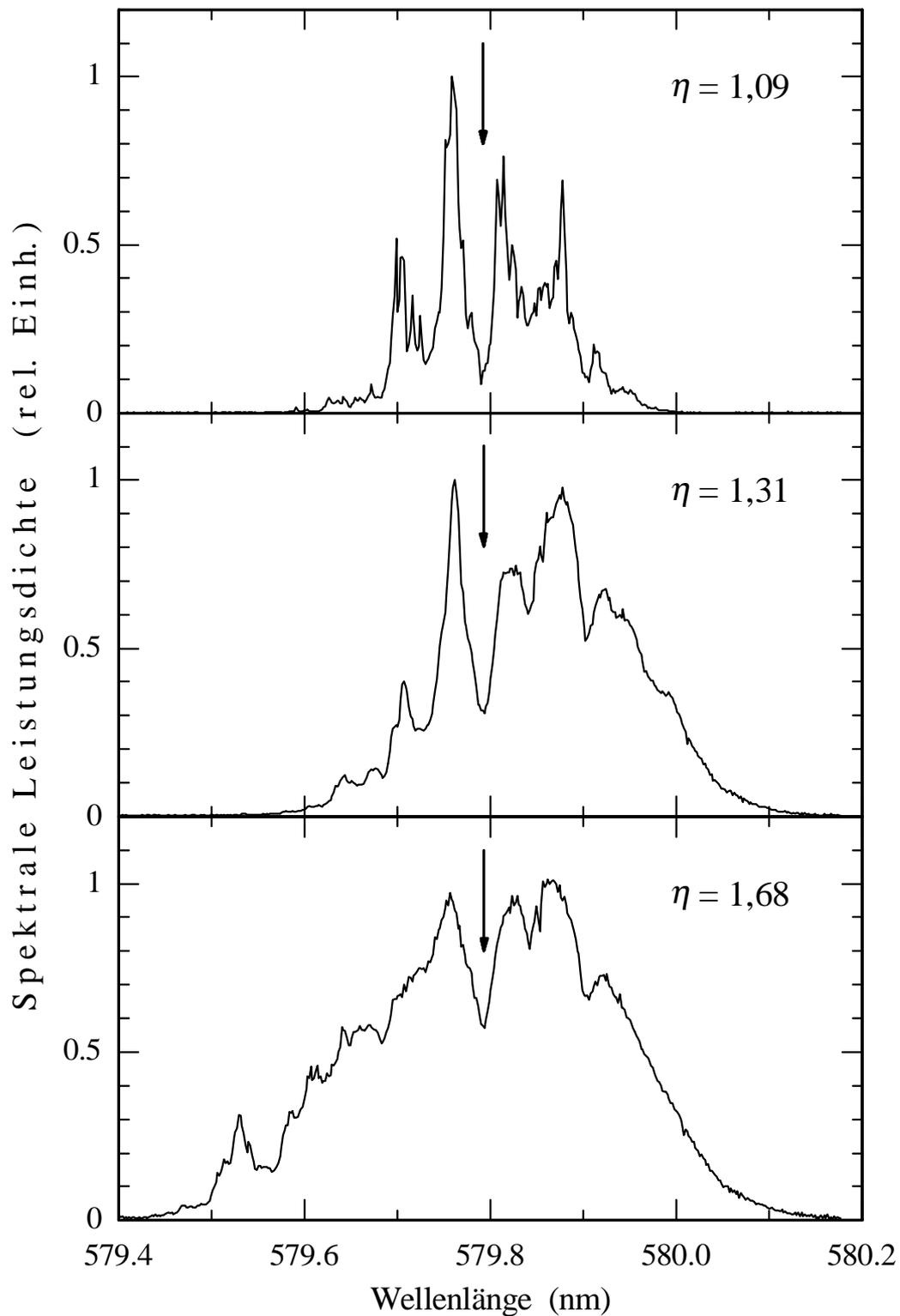
Die Vermutung, daß nichtlineare Wechselwirkung des Lichtes mit den laser-aktiven Farbstoffmolekülen, d. h. der Inversion, die spektrale Dynamik wesentlich beeinflusst, bestätigt sich. Unabhängig davon, ob der Resonatorverlust  $\gamma = (T_{int} + T)c/2L$  durch die Transmission des Auskoppelspiegels oder die Resonatorlänge geändert wird, verhält sich die spektrale Sättigungszeit  $t_{s,0}$  im Maximum der Laser-Emission für alle Pumpraten reziprok zum gesamten Resonatorverlust. Abweichungen von diesem, in Abb. 2.6a-c jeweils durch eine Gerade  $t_{s,0} = C/\gamma$  dargestellten, Verlauf gibt es nur in den Fällen, bei denen das stationäre Spektrum der Laser-Emission durch besonders starke Absorptionssignale geprägt ist. Die Unsicherheit der für die spektrale Sättigungszeit angegebenen Werte wird maßgeblich durch die begrenzte Zeitauflösung der Messung bestimmt und beträgt typisch 0,1 des Wertes<sup>3</sup>. Der Fehler beim Resonatorverlust ergibt sich aus dem Verfahren zur Bestimmung des intrinsischen Verlustes [46]. Beide Fehler sind in ihrer Größe durch die Symbole ausreichend repräsentiert.

In Abbildung 2.6a-c kann man die Abnahme der spektralen Sättigungszeit  $t_{s,0}$  bei steigender relativer Pumprate  $\eta$  an der unterschiedlichen Lage der jeweils eingezeichneten Geraden  $t_{s,0} = C/\gamma$  erkennen: Ihre Ordinatenabschnitte nehmen für  $\eta = 1,1, 1,2$  und  $1,5$  von 33 ms über 22 ms auf 14 ms ab. Diese Abnahme mit steigendem Pumpratenüberschuß ist proportional zu  $(\eta-1)^x$ , mit  $x \approx 0,5$  und damit geringer, als die mit steigendem Resonatorverlust.

Die im zweiten Experiment gemessenen stationären Spektren der Laser-Emission zeigen den Einfluß der Pumprate auf die spektrale Laser-Dynamik im erweiterten Wertebereich  $1,06 < \eta < 4$  für drei verschiedene Resonatorverluste. In Abbildung 2.7 sind exemplarisch drei stationäre, auf ihr Maximum normierte, Spektren der Laser-Emission für die relativen Pumpraten  $\eta = 1,09, 1,31$  und  $1,68$  dargestellt. Der Resonatorverlust je Umlauf beträgt  $(T_{int} + T) = 0,09$ . Gut zu erkennen ist die zunehmende Bandbreite der Laser-Emission und die Abnahme der Absorptionssignale mit steigender Pumprate. Die spektrale Sättigungszeit für Absorption  $t_s$  wird für diese Spektren aus den Absorptionssignalen der mit den Pfeilen gekennzeichneten Absorptionslinie bestimmt (vgl. Erläuterung am Ende von Kap. 2.1).

---

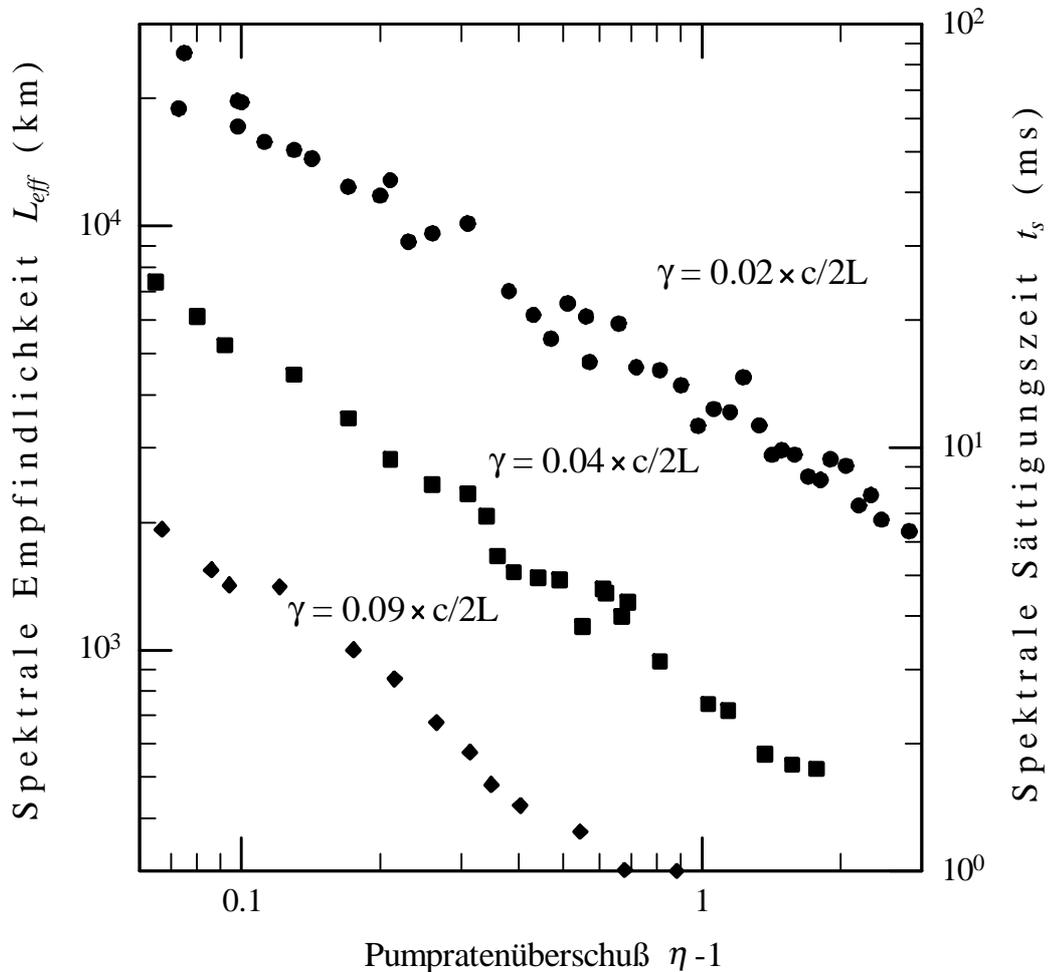
<sup>3</sup> Die Zeitauflösung wurde so gewählt, daß nach ca. 10 Auslesezyklen der Diodenzeile das stationäre Spektrum der Laser-Emission gemessen wird. Die Unsicherheit bei der Bestimmung des Zeitpunktes für den Übergang zum stationären Spektrum beträgt ein Auslesezyklus.



**Abb. 2.7:** Stationäre Emissionsspektren des Farbstoff-Lasers für verschiedene relative Pumpraten  $\eta$ . Die Resonatorlänge beträgt  $L = 330$  cm, der Resonatorverlust je Umlauf  $(T_{int} + T) = 0,09$ .

Abbildung 2.8 zeigt die spektrale Sättigungszeit für Absorption  $t_s$  und die entsprechende spektrale Empfindlichkeit  $L_{eff}$  in Abhängigkeit vom Pumpratenüberschuß  $\eta \epsilon - 1$  für die drei Resonatorverluste je Umlauf  $(T_{int} + T) = 0,02, 0,04$  und  $0,09$ . Je Resonatorverlust wurde

das Absorptionssignal jeweils einer in den stationären Spektren bei allen Pumpraten sichtbaren Absorptionslinie ausgewertet. Diese Absorptionslinien sind hinsichtlich ihrer Lage relativ zum Maximum der Emission und ihres Absorptionskoeffizienten vergleichbar. Die Absorptionskoeffizienten betragen  $\kappa = 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$  für die Resonatorverluste  $(T_{int} + T) = 0.02$  und  $0.04$  und  $\kappa = 3,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$  für den Resonatorverlust  $(T_{int} + T) = 0.09$ .



**Abb. 2.8:** Gemessene spektrale Sättigungszeit  $t_s$  des Farbstoff-Lasers als Funktion des Pump-ratenüberschusses  $\eta - 1$  für drei verschiedene Resonatorverluste  $\gamma$ .

Die Abnahme der spektralen Sättigungszeit  $t_s$  mit steigender Pumprate in Abb. 2.8 erfolgt für alle Resonatorverluste gleichermaßen und ist proportional zu  $(\eta - 1)^x$ ,  $x$  nimmt in Übereinstimmung mit Gl. 1.31 Werte zwischen 0,6 und 0,8 an.

Die aus den zeitaufgelösten Messungen der spektralen Laser-Dynamik bestimmte Sättigungszeit im Maximum der Emission  $t_{s,0}$  und die aus den stationären Spektren der Emission bestimmte Sättigungszeit für Absorption  $t_s$  hängen in gleicher Weise von der relativen Pumprate  $\eta$  und dem Resonatorverluste  $\gamma$  ab. Nach dem Ratengleichungsmodell des

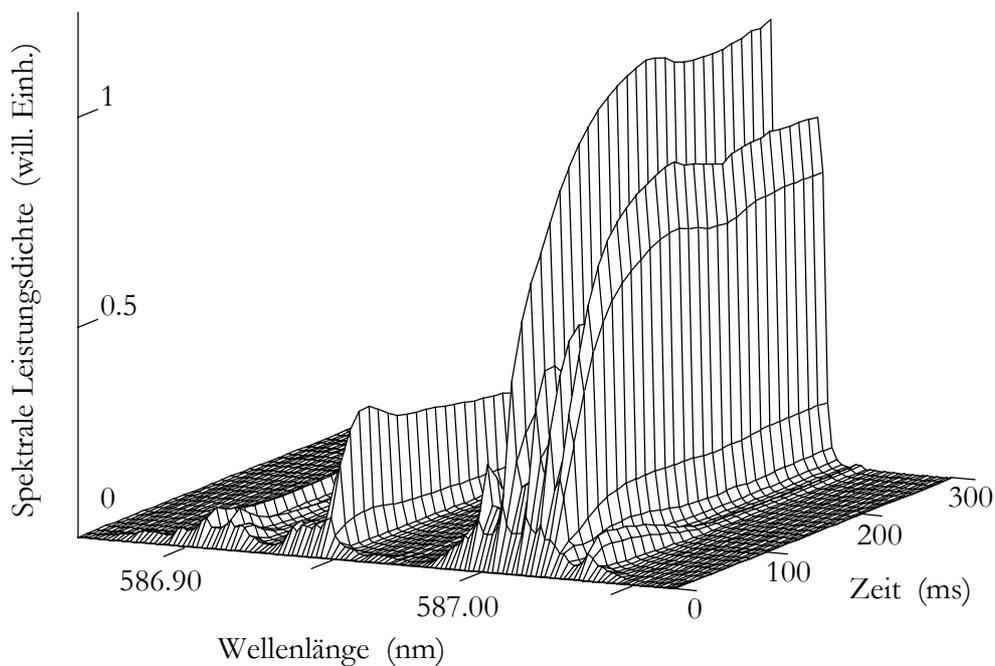
idealen Vielmoden-Lasern stehen sie im festen Verhältnis  $t_{s,0} = t_s/\pi$  (Gl. 2.15 und Gl. 2.22) zueinander. Bei den vergleichsweise schwachen Störungen im Farbstoff-Laser – hier beobachtet man im Experiment eine mit typischerweise  $t_{s,0} \approx t_s$  (vgl. Abb. 1.7-8 und Abb. 2.10) nur moderate Abweichung zum Ratengleichungsmodell – können prinzipielle Aussagen über den Einfluß einzelner Laser-Parameter auf die spektrale Dynamik deshalb aus der Parameterabhängigkeit beider Sättigungszeiten gleichermaßen abgeleitet werden. Dieses gilt jedoch nicht für alle Laser, so kann z. B. beim Ti:Saphir-Laser  $t_{s,0}$  bis zu 100mal größer sein als  $t_s$  [7].

In den einleitenden Bemerkungen zu diesem Kapitel wurden die Vier-Wellen-Mischung durch Besetzungszillationen des oberen Laser-Niveaus (PP) und durch stimulierte Brillouin-Streuung (SBS) als die bedeutendsten nichtlinearen Störungen der spektralen Dynamik im Farbstoff-Laser genannt. Von diesen beiden Störungen kann, aufgrund der Abnahme der spektralen Sättigungszeit bei steigender Pumprate und steigendem Resonatorverlust in der in Abb. 2.6 und 2.8 gezeigten Form, als dominierende Störung die Vier-Wellen-Mischung durch Besetzungszillationen identifiziert werden. Dieses ist die stärkste nichtlineare Wechselwirkung dritter Ordnung des resonatorinternen Lichtfeldes mit den laseraktiven Farbstoffmolekülen. Die Vier-Wellen-Mischung durch stimulierte Brillouin-Streuung (SBS) ist hingegen die Wechselwirkung des Lichtfeldes mit Dichtewellen im Lösungsmittel des Farbstoffes und damit bei fester Resonatorlänge und gleichbleibendem Pumpratenüberschuß  $\eta \ll 1$  unabhängig vom Resonatorverlust. Die umfangreichen Modellrechnungen in [32] bestätigen dieses. Sie zeigen darüber hinaus, daß die spektrale Sättigungszeit bei SBS als dominierender Störung stärker mit dem Pumpratenüberschuß abnimmt, als bei PP und als im Experiment gemessen (vgl. Abb. 2.6 und 2.8).

### 2.3 Höchste erreichte spektrale Empfindlichkeit

Die experimentellen Ergebnisse des vorangegangenen Abschnittes zeigen den Weg zum Erreichen höchster spektraler Empfindlichkeit auf: Minderung des Einflusses nichtlinearer Wechselwirkungen auf die spektrale Laser-Dynamik durch möglichst kleine Resonatorverluste und Pumpraten. Darüber hinaus ist es notwendig, den Versuchsaufbau gegen äußere Störungen, vor allem akustische Schwingungen und Luftturbulenzen im Resonator, zu isolieren [46].

Zur Demonstration höchster spektraler Empfindlichkeit wird die spektrale Dynamik bei entsprechend optimierten Laser-Parametern – Resonatorlänge  $L = 300$  cm, Pumprate  $\eta = 1,01$ , Auskoppelverlust  $T = 4 \cdot 10^{-5}$  und intrinsischer Resonatorverlust  $T_{int} = 0,02$  – zeitaufgelöst aufgenommen<sup>4</sup>. In der Regel liegt bei diesen Messungen sowohl die spektrale Sättigungszeit für Absorption  $t_s$ , als auch die für Emission im Maximum  $t_{s,0}$  zwischen 70 ms und 100 ms. Ein Beispiel hierfür ist die in Abb. 2.9 dargestellte Messung der spektralen Laser-Dynamik. Abbildung 2.10 zeigt dazu das Absorptionssignal  $K$  dreier Absorptionslinien (oben) und das Quadrat der spektralen Leistungsdichte im Maximum (unten) als Funktion der Zeit nach Einsetzen der Laser-Emission.

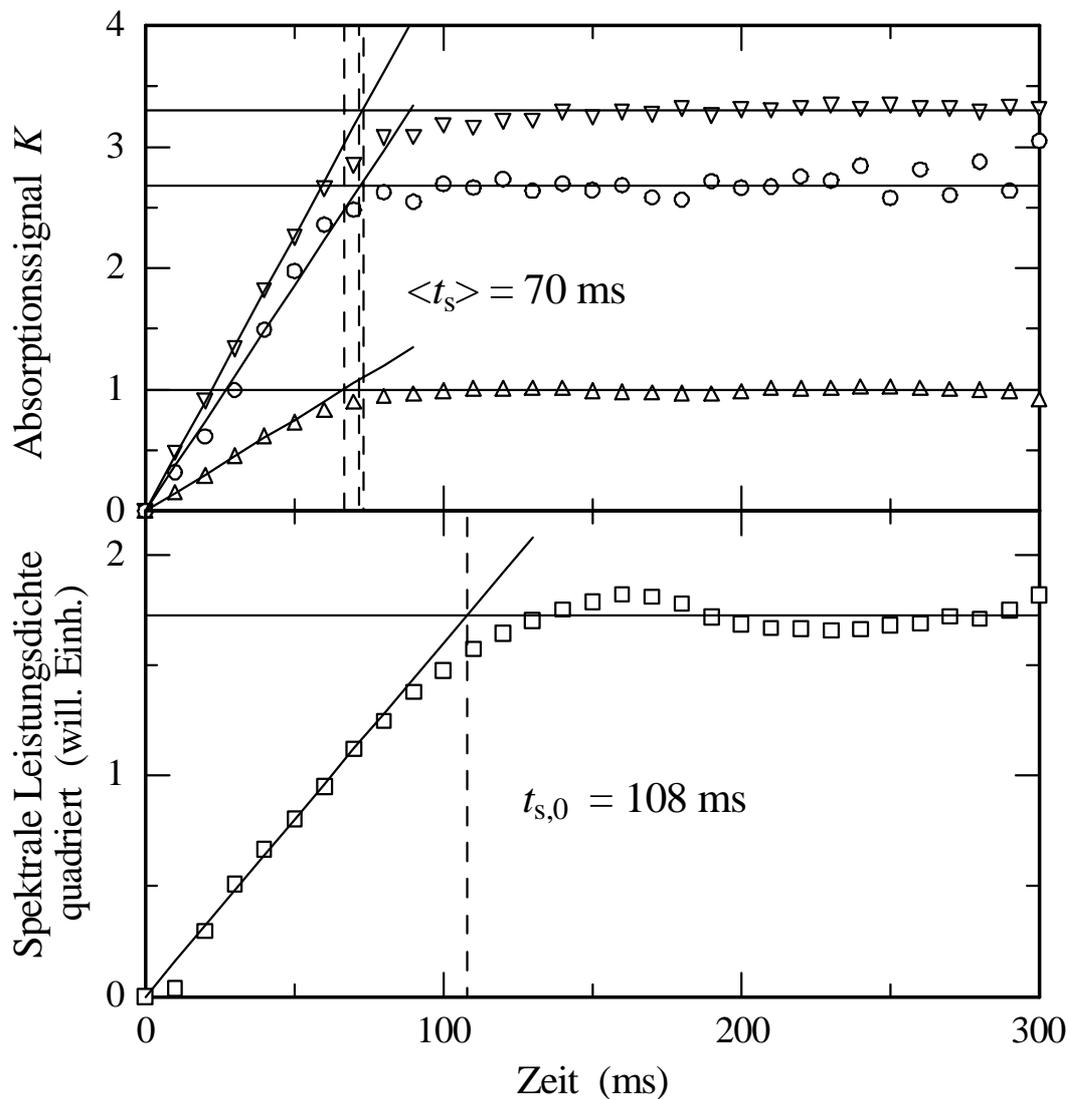


**Abb. 2.9:** Beispiel der spektralen Dynamik des Farbstoff-Lasers mit hoher spektraler Empfindlichkeit. Die Messung wurde mit der Zeitauflösung  $\Delta t = 10$  ms und den Laser-Parametern  $L = 300$  cm,  $\eta = 1,01$ ,  $T = 4 \cdot 10^{-5}$  und  $T_{int} = 0,02$  durchgeführt.

Die spektrale Laser-Dynamik wurde jetzt aufgrund der hohen spektralen Empfindlichkeit gegen Absorption mit der Zeitauflösung  $\Delta t = 10$  ms gemessen. Die ersten in Abbildung 2.9 dargestellten Spektren der Laser-Emission wurden so zu einem Zeitpunkt gemessen, an dem durch die fortgeschrittene spektrale Kondensation die Einhüllenden der Emissionsspektren und die Profile der etwas stärkeren Absorptionslinien nicht mehr erkennbar sind. Die

<sup>4</sup> Diese Parameter sind unter den gegebenen technischen Rahmenbedingungen optimal: größte mechanisch stabile Resonatorlänge  $L$ , geringster Resonatorverlust  $T + T_{int}$  und geringste einstellbare Pumprate  $\eta$ .

Laser-Emission weist vor allem Absorptionssignale auf, zwischen denen nur noch schmale Maxima der Emission liegen

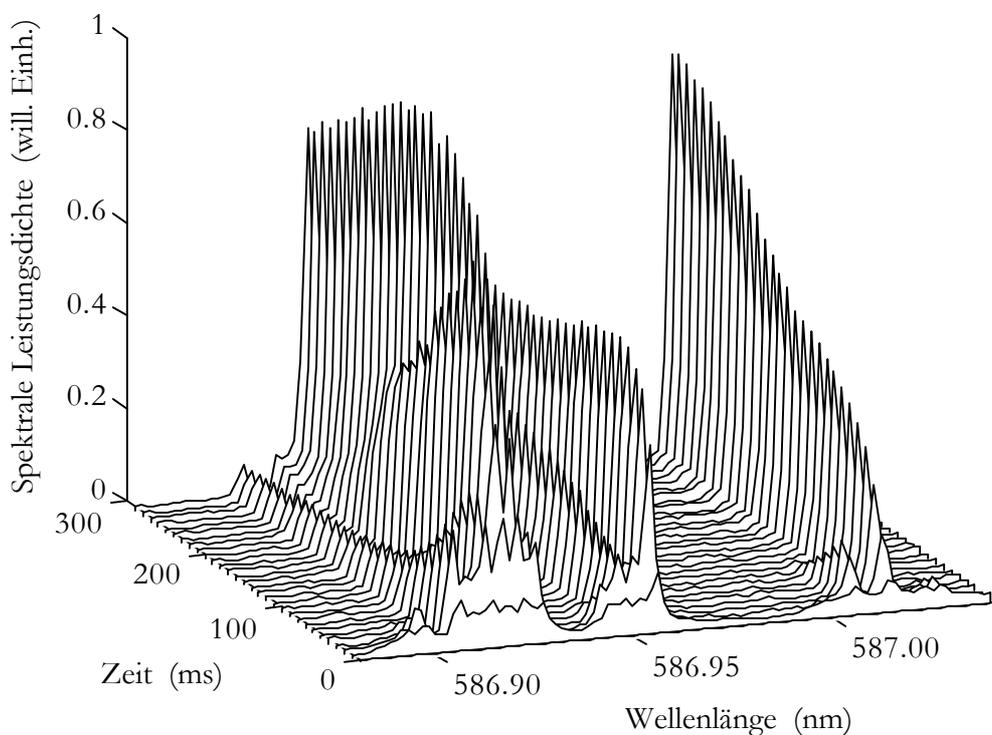


**Abb. 2.10:** Absorptionssignal  $K$  dreier Absorptionslinien (oben) und das Quadrat der spektralen Leistungsdichte im Maximum ( $M_{max}$ )<sup>2</sup> (unten) als Funktion der Zeit nach Einsetzten der Laser-Emission, berechnet aus der spektralen Dynamik des Farbstoff-Lasers mit hoher spektraler Empfindlichkeit.

Abbildung 2.10 zeigt oben als Funktion der Zeit nach Einsetzten der Laser-Emission das Absorptionssignal  $K$  dreier atmosphärischer Absorptionslinien bei  $\lambda_1 = 586,941 \text{ nm}$  ( $\circ$ ),  $\lambda_2 = 587,000 \text{ nm}$  ( $\nabla$ ) und  $\lambda_3 = 586,941 \text{ nm}$  ( $\Delta$ ) mit der mittleren spektralen Sättigungszeit  $t_s = \langle 70 \text{ ms} \rangle$  und unten das Quadrat der spektralen Leistungsdichte im Maximum mit  $t_{s,0} = 108 \text{ ms}$ . Aus dem zunächst linearen Anstieg der Absorptionssignale  $K = \kappa ct$  ergeben sich die entsprechenden Absorptionskoeffizienten  $\kappa_1 = 1,24 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ ,  $\kappa_2 = 1,51 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$  und  $\kappa_3 = 5,01 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ . Einzig die zu  $\lambda_1$  gehörenden Punkte ( $\circ$ ) wurden nicht aus den Daten der

in Abb. 2.9 dargestellten spektralen Dynamik berechnet. Sie stammen aus einer gleichartigen Messung, für die jedoch über 10mal weniger Einschaltvorgänge der Laser-Emission gemittelt wurde, weshalb das Rauschen größer ist.

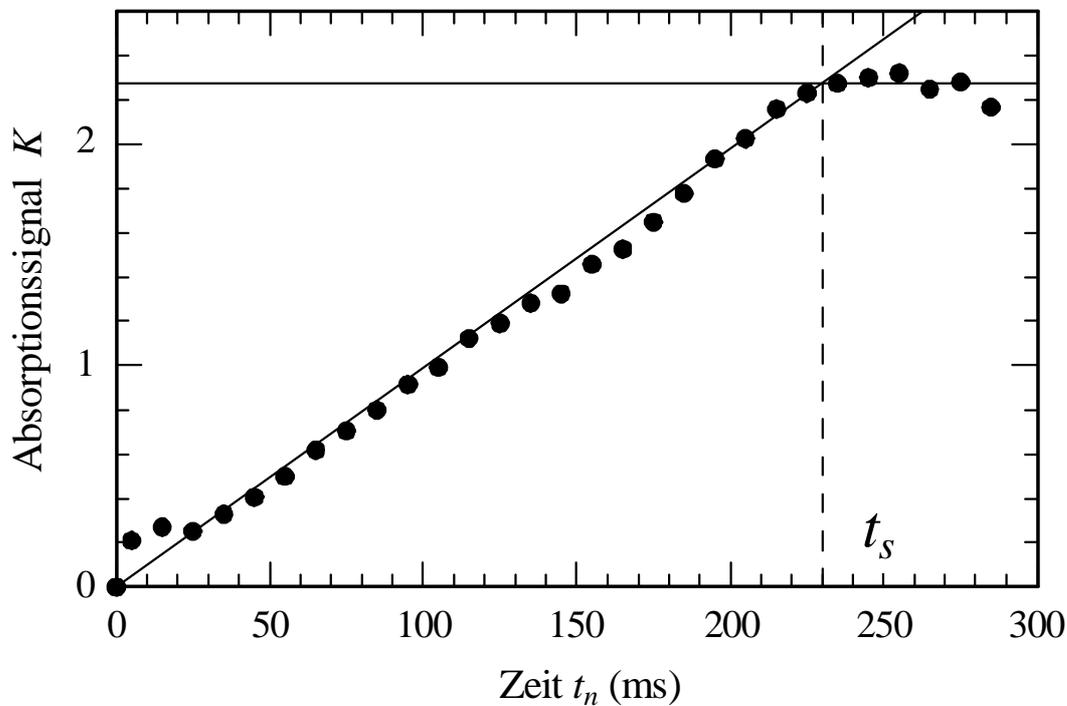
Die spektrale Laser-Dynamik, mit der die bislang höchste Empfindlichkeit eines Vielmoden-Lasers gegen Absorption im Resonator demonstriert werden konnte [8], zeigt Abb. 2.11. Die experimentellen Parametern entsprechen denen der in Abb. 2.9 dargestellten Dynamik. Äußere Störungen hatten in diesem Fall jedoch über den Zeitraum der Messung einen geringeren Einfluß.



**Abb. 2.11:** Spektrale Dynamik des Farbstoff-Lasers, mit der die bislang höchste Empfindlichkeit eines Vielmoden-Lasers gegen Absorption im Resonator demonstriert werden konnte. Die Messung wurde mit der Zeitauflösung  $\Delta t = 10$  ms und den Laser-Parametern  $L = 300$  cm,  $\eta = 1,01$ ,  $T = 4 \cdot 10^{-5}$  und  $T_{int} = 0,02$  durchgeführt.

Abbildung 2.12 zeigt dazu als Funktion der Zeit nach Einsetzen der Laser-Emission das aus den Daten in Abb. 2.11 berechnete Absorptionssignal  $K$  der Absorptionslinie bei  $\lambda = 586,920$  nm. Es weist die bisher längste mit einem Vielmoden-Laser gemessene spektrale Sättigungszeit  $t_s = 230$  ms, beziehungsweise spektrale Empfindlichkeit  $L_{eff} = 69.000$  km, auf. Das ist mehr als der Erdumfang, realisiert auf einem gut 3 m langen Labortisch. Aus dem linearen Anstieg des Absorptionssignal  $K$  ergibt sich für den nachgewiesenen Absorptions-

koeffizienten  $\kappa = 3,2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ . Da die Nachweisempfindlichkeit noch nicht ausgeschöpft ist – die Absorption ist schon im ersten Spektrum der Laser-Dynamik deutlich zu erkennen – ist der Absorptionskoeffizient der hier aufgezeigten Nachweisgrenze noch um mehr als eine Größenordnung kleiner.



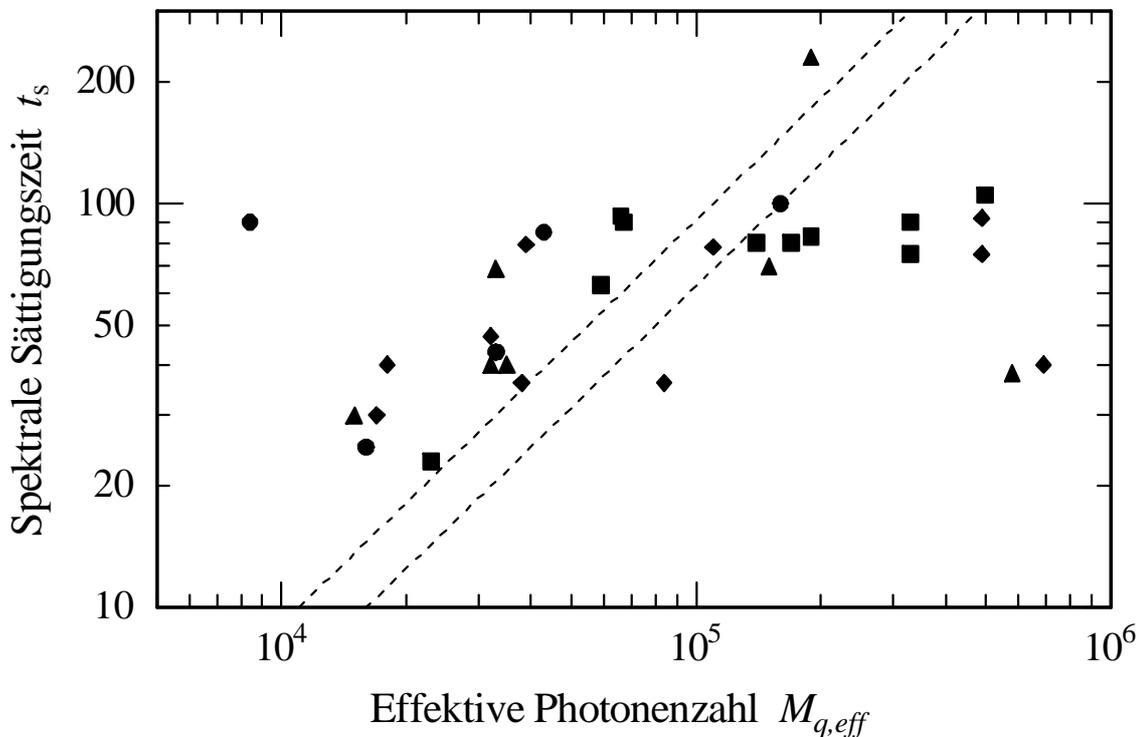
**Abb. 2.12:** Absorptionssignal  $K$  der Absorptionslinie bei  $\lambda = 586,920 \text{ nm}$ . Es zeigt die bisher längste mit einem Vielmoden-Laser gemessene spektrale Sättigungszeit  $t_s = 230 \text{ ms}$ .

## 2.4 Annäherung an die fundamentale Grenze der spektralen Empfindlichkeit

Die spektrale Empfindlichkeit gegen Absorption im Resonator ist für alle Vielmoden-Laser fundamental begrenzt durch die spontane Emission von Licht in einzelne Laser-Moden. Ist diese Störung die dominierende der spektralen Laser-Dynamik, so ist die spektrale Sättigungszeit  $t_s$  direkt proportional zu der stationären Photonenzahl in der Mode  $M_q^{st}$  und umgekehrt proportional zum Resonatorverlust  $\gamma$  (Gl. 2.22). Für die Laser-Parameter  $\eta = 1,3$  und  $\gamma = 1,5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ , die auch für die numerische Lösung der Rategleichungen in Kap. 1.4 angenommen wurden, ergibt sich  $t_s = 20 \text{ s}$ . Im Experiment mit höchster spektraler Empfindlichkeit ist der Resonatorverlust  $\gamma$  von gleicher Größenordnung, der Pumpratenüberschuß  $\eta - 1$ , der quadratisch in die Bestimmung von  $M_q^{st}$  eingeht (Gl. 2.13), jedoch um mehr als eine Größenordnung kleiner, so daß hier die fundamentale Grenze der spektralen Sättigungszeit

nahe der experimentell bestimmten von  $t_s = 230$  ms liegt. Die Messungen der spektralen Dynamik des Farbstoff-Lasers mit hoher und höchster spektraler Empfindlichkeit werden deshalb dahingehend ausgewertet, ob die Zeitentwicklung der *Absorptionssignale* verschiedener Absorptionslinien Zunahme der Empfindlichkeit mit wachsender Lichtstärke erschließen läßt.

Abbildung 2.13 zeigt die spektrale Sättigungszeit  $t_s$  verschiedener Absorptionslinien als Funktion der Photonenzahl  $M_{q,eff}$  in den von Absorption betroffenen Laser-Moden. Ist die spektrale Empfindlichkeit durch Spontanemission begrenzt, so ermöglicht die Berechnung der effektiven Photonenzahl  $M_{q,eff}$  aus dem stationären Absorptionssignal  $K_q^{st}$  und der stationären Photonenzahl  $M_q^{st}$  nach Gl. 1.25, die spektralen Sättigungszeiten von Absorptionslinien mit unterschiedlichem Kontrast miteinander zu vergleichen. Die Größen  $K_q^{st}$  und  $M_q^{st}$  werden aus dem am Ende der spektralen Dynamik aufgenommenen stationären Spektrum der Laser-Emission bestimmt. Dafür wird angenommen, daß der Anteil des Signals eines Pixels der Diodenzeile am Gesamtsignal dem Anteil der Photonenzahl von ca. 28 Moden, über deren Signal jeder Pixel spektral integriert, an der gesamten resonatorinternen Photonenzahl  $M^{st} = (\eta - 1)A / B_0$  entspricht.



**Abb. 2.13:** Spektrale Sättigungszeit  $t_s$  verschiedener Absorptionslinien als Funktion der effektiven Photonenzahl  $M_{q,eff}$  in den von Absorption betroffenen Laser-Moden. Unterschiedliche Symbole kennzeichnen verschiedene Messungen der spektralen Laser-Dynamik. Die fundamentale Grenze von  $t_s$  liegt zwischen den gestrichelten Geraden.

Bei insgesamt recht starker Streuung der gemessenen spektralen Sättigungszeit  $t_s$  in Abb. 2.13 zwischen 20 ms und 100 ms kann man folgende Tendenz in Abhängigkeit von der effektiven Photonenzahl  $M_{q,eff}$  feststellen: Bei den kleinsten für  $M_{q,eff}$  berechneten Werten von  $10^4 - 10^5$  steigt  $t_s$  proportional zu  $M_{q,eff}$ ; bei den höheren berechneten Werten von  $10^5 - 10^6$  ist ein Plateau erkennbar. Die aufgrund nichtlinearer Wechselwirkung zuvor beobachtete Abnahme von  $t_s$  mit steigender Pumprate und damit auch steigender Photonenzahlen in den Laser-Moden, liegt außerhalb des hier für  $M_{q,eff}$  dargestellten Wertebereiches. Die fundamentale Grenze der spektralen Sättigungszeit  $t_s = M_{q,eff}/\gamma$  liegt zwischen den gestrichelten Geraden, welche die Unsicherheit in der Bestimmung des Resonatorverlustes angeben. Die Steigung der Geraden wird durch die gemessene spektrale Sättigungszeit für kleine Photonenzahlen reproduziert, allerdings sind diese Werte gut zweimal größer als die durch die fundamentale Grenzen repräsentierten. Das weist auf einen systematischen Fehler bei der Bestimmung der effektiven Photonenzahl hin. So kann aus den Meßdaten nicht entnommen werden, ob der spektrale Lichtfluß in den 28 Laser-Moden, über die mit einem Pixel der Diodenzeile spektral integriert wird, tatsächlich wie angenommen auf diese Moden gleich verteilt ist. Oszillieren beispielsweise in dem mit einem Pixel vermessenen spektralen Intervall, aufgrund parasitärer Verluste des Resonators (Etalon), nur 14 Laser-Moden in gleicher Stärke, so ergeben sich für die jeweils gemessenen spektralen Sättigungszeiten um den Faktor zwei höhere effektive Photonenzahlen. Für diesen Fall liegen dann alle gemessenen Werte dicht an den gestrichelt gezeichneten Geraden.

Die hier im Zusammenhang mit den Messungen der spektralen Laser-Dynamik dargelegten Überlegungen zeigen, daß bei den im Emissionsspektrum vorhandenen hohen Photonenzahlen nichtlineare Wechselwirkungen diese Dynamik erheblich beeinflussen. Bei vergleichsweise niedrigen Photonenzahlen jedoch begrenzt möglicherweise nur noch Spontanemission die spektrale Empfindlichkeit. Zumindest konnte man sich dieser fundamentalen Grenze der spektralen Empfindlichkeit mit dem Farbstoff-Laser bei niedrigen Photonenzahlen bedeutend annähern. Der zweifelsfreie Nachweis fundamentaler Begrenzung der Empfindlichkeit im Farbstoff-Laser erfordert entweder die eindeutige Bestimmung der Photonenzahlen in einzelnen Moden, oder die Reduktion der Pumprate so weit, daß mit ihr auch die Verringerung der Empfindlichkeit bei allen Absorptionssignalen einhergeht. In diesem Experiment war beides technisch allerdings nicht realisierbar.

## 2.5 Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse

Der Einfluß der relativen Pumprate  $\eta$ , der Resonatorlänge  $L$  und der Auskoppelverluste  $T$  auf die spektrale Dynamik eines Rh6G-Farbstoff-Lasers und die damit verbundene spektrale Empfindlichkeit gegen Absorption im Resonator wurde eingehend untersucht.

Aus der Abnahme der spektralen Sättigungszeit bei steigender Pumprate und steigendem Resonatorverlust konnte geschlossen werden, daß Vier-Wellen-Mischung durch Besetzungszillationen des oberen Laser-Niveaus (PP) als nichtlineare Wechselwirkung 3ter Ordnung die dominierende Störung der spektralen Laser-Dynamik ist. Entgegen früheren Annahmen spielt hier stimulierte Brillouin-Streuung (SBS) im Lösungsmittel des Farbstoffes allenfalls eine untergeordnete Rolle.

Der Einfluß von PP kann durch die Wahl kleiner Pumpratzen und Resonatorverluste stark gemindert werden. Die spektrale Empfindlichkeit des Farbstoff-Lasers konnte so bis nahe an die durch Spontanemission gegebene fundamentale Grenze gesteigert werden. Im Regelfall lag dabei die effektive Absorptionslänge bei 30.000 km, als höchste bislang mit einem Vielmoden-Laser demonstrierte Absorptionslänge konnte sogar 69.000 km erreicht werden.

Die gewonnenen Erkenntnisse können im Aufbau, in der Durchführung und in der Datenauswertung weiterer Experimente mit dem Farbstoff-Laser berücksichtigt werden. Die Abnahme der spektralen Empfindlichkeit mit steigenden Resonatorverlusten und steigender Pumprate läßt sich quantitativ bestimmen. Der Einfluß von PP kann so von dem Einfluß anderer, z. B gezielt eingeführter oder verstärkter, Störungen der Dynamik unterschieden werden (vgl. Kap. 4). Auf der anderen Seite können Experimente so durchgeführt werden, daß die spektrale Sättigungszeit allein durch die Dauer des Laser-Impulses und nicht durch PP bestimmt wird, wenn der Laser-Impuls kürzer als einige Millisekunden gewählt wird. Auf diese Weise wird die quantitative Messung von Absorptionskoeffizienten resonatorinterner Absorption erheblich vereinfacht (vgl. Kap. 6).



## Kapitel 3

### Messung von Absorption im Resonator mit erhöhter Nachweisempfindlichkeit

Für die Messung von Absorption im Resonator wird im allgemeinen das Emissionsspektrum des Lasers mit einem Gitterspektrographen oder Interferometer hoher Auflösung spektral analysiert. Beide Meßverfahren sind jedoch insgesamt zu komplex und kostspielig für Meßaufgaben, die lediglich den Nachweis eines einzigen oder weniger bestimmter Spurengase erfordern. Solche Meßaufgaben können zum Beispiel in der Industrie die Überwachung von Produktionsprozessen und chemischen Reaktionen oder in der Medizin die Diagnostik sein. In diesem Kapitel wird deshalb der mögliche Nachweis resonatorinterner Absorption mit einem externen photoakustischen Detektor untersucht. Es werden damit zwei Methoden der Spektroskopie kombiniert, die hohe *spektrale Empfindlichkeit* (ICAS) bzw. hohe *Nachweisempfindlichkeit* (photoakustische Spektroskopie) besitzen, um zu einer geringen *Nachweisgrenze* zu gelangen.

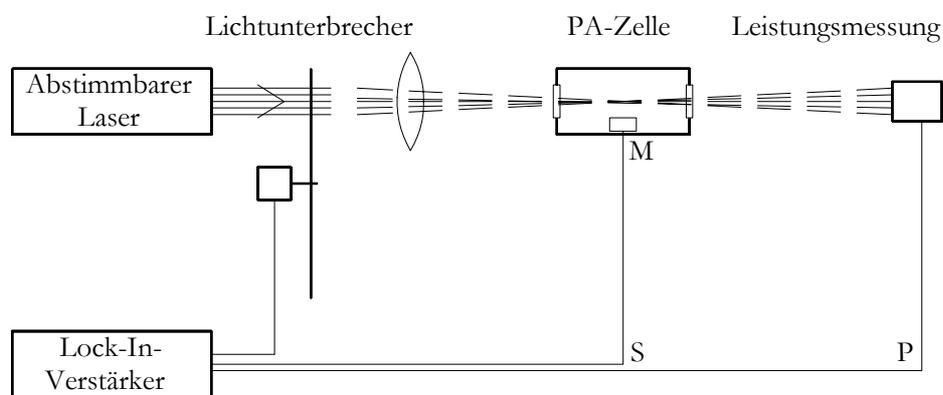
#### 3.1 Grundlagen der photoakustischen Spektroskopie

Durch die Absorption von Licht nehmen Gasmoleküle Energie auf. Die Anregungsenergie wird durch einen oder mehrere der folgenden Prozesse wieder abgegeben: Reemission als Resonanzstreuung (ggf. als stimulierte Emission), chemische Reaktion aus dem angeregten Zustand und Umwandlung in kinetische Energie durch strahlungslose Prozesse. Die photoakustische Spektroskopie (PAS) nutzt die Umwandlung der absorbierten Energie in kinetische Energie aus [51, 52, 53, 54].

##### *Schematischer Aufbau photoakustischer Experimente*

Der schematische Aufbau eines Experimentes zur PAS in der Gasphase ist in Abb. 3.1 dargestellt. Der von der Lichtquelle, in diesem Fall ein schmalbandig abstimmbarer Laser, emittierte Strahl wird mit einem mechanischen Lichtunterbrecher moduliert und passiert die mit dem Probengas befüllte photoakustische Zelle (PA-Zelle). Absorbieren die Gasmoleküle bei der Frequenz des Laser-Lichtes und wird die Anregungsenergie ganz oder teilweise – zum Beispiel durch Stöße mit anderen Gasmolekülen – in kinetische Energie der Moleküle

umgewandelt, so erhöht sich die Temperatur des Gases. Diese Erwärmung führt zur Expansion im durch Absorption betroffenen Gebiet. Periodische Druckänderung und damit die Erzeugung von Schallwellen aufgrund periodisch modulierter Lichteinstrahlung ist die Folge. Die Schallwellen werden mit dem Mikrophon M in der PA-Zelle aufgenommen. Das Mikrophonsignal wird gegebenenfalls vorverstärkt und phasenempfindlich mit einem Lock-In-Verstärker gemessen. Es ist proportional zur Absorptionswahrscheinlichkeit, d. h. zur Konzentration des Absorbers, und zum eingestrahlichten Lichtfluß. Das Mikrophonsignal wird auf den mittleren Lichtfluß normiert, um eventuelle Schwankungen der Laser-Leistung zu kompensieren.



**Abb. 3.1:** Schematischer experimenteller Aufbau für photoakustische Spektroskopie in der Gasphase. M: Mikrophon, S: Mikrophonsignal und P: Laser-Leistung.

### *Wichtige Stör- und Verlustprozesse*

Die hohe Nachweisempfindlichkeit der PAS gegenüber zahlreichen organischen und anorganischen Spurengasen [54] wird durch die Verwendung leistungsstarker Laser mit Emissionswellenlängen im mittleren Infrarot ( $3 - 10 \mu\text{m}$ ) – hier sind die Absorptionsquerschnitte der Rotations- und Vibrationsübergänge am größten – und die Unterdrückung von Rauschen durch den phasenempfindlichen Nachweis erreicht. Begrenzt wird die Nachweisempfindlichkeit durch verschiedene Stör- und Verlustprozesse bei der Erzeugung und Verarbeitung des photoakustischen Signals. Die wichtigsten werden im folgenden genannt [52, 55]:

- (i) Thermische Fluktuationen aufgrund Brownscher Molekularbewegung im Gas und in der Mikrophonmembran können Schallwellen in der PA-Zelle anregen. Diese thermischen Fluktuationen sind unvermeidbar und begrenzen die Nachweisempfindlichkeit grundsätzlich.

- (ii) Akustische Störungen durch Geräusche in der Umgebung der PA-Zelle können das durch Absorption erzeugte akustische Signal überdecken.
- (iii) Elektronisches Rauschen im Mikrofon und im Verstärker mit den dazugehörigen elektrischen Leitungen begrenzt die Messung kleinster Druckamplituden der Schallwellen mit dem Mikrofon.
- (iv) Photoakustische Untergrundsignale, die mit der Unterbrechungsfrequenz des Lichtes moduliert sind, können vom Signal durch Absorption des nachzuweisenden Stoffes nicht oder nur schwer unterschieden werden. In den meisten Experimenten setzten sie die Grenze der Nachweisempfindlichkeit. Zu den Untergrundsignalen gehört vor allem Absorption von Licht in den Fenstern und von Streulicht an den Wänden der Zelle. Wände und Fenster dehnen sich aus und erzeugen Schallwellen. Sie entstehen aber auch durch Kreuzempfindlichkeit mit anderen Substanzen, Anregung von Mehrphotonen- oder verbotenen Übergängen und kontinuierliche Absorption.
- (v) Akustische Energie geht durch Wärmeleitung und innere Reibung aufgrund der Viskosität des Gases in Gasschichten nahe der Wände der PA-Zelle verloren.

Der Einfluß dieser Stör- und Verlustprozesse kann durch Abschirmen äußerer Einflüsse und geeignete Wahl der Geometrie der PA-Zelle und der Materialien zu ihrem Bau vermindert werden.

### *Grundlagen photoakustischer Zellen*

Für die Erzeugung von Schallwellen mit großer Druckamplitude ist es notwendig, daß der Lichtstrahl einen möglichst hohen Anteil des Volumens der PA-Zelle ausfüllt. Als geometrische Grundform ist deshalb ein Zylinder, durch den der Lichtstrahl parallel und radialsymmetrisch zur Zylinderachse tritt, besonders geeignet. In der Anwendung unterscheidet man akustisch resonante und nicht resonante Zellen. Erstere sind so konstruiert, daß die Frequenz der Lichtunterbrechung mit der Frequenz einer akustischen Resonanz der Zelle, sie liegt meist im Bereich einiger Kilohertz, übereinstimmt. Durch die periodische Anregung von Schallwellen bildet sich in der resonanten PA-Zelle eine stehende Welle, deren Amplitude durch die regelmäßige Energiezufuhr wächst, bis sich Energiegewinn und -verlust je Anregungszyklus kompensieren. Das System wirkt wie ein akustischer Verstärker. Die Nachweisempfindlichkeit ist gegenüber akustisch nicht resonanten Zellen verbessert, der experimentelle Aufwand jedoch größer.

Bei resonanten PA-Zellen mit Zylindersymmetrie unterscheidet man longitudinale, azimutale und radiale akustische Moden. Die hohe Symmetrie des Systems erlaubt die

detaillierte theoretische Beschreibung der Entstehung des photoakustischen Signals [55]. Die Maße des Resonators, die Modulationsfrequenz des Lichtes und die Form des Laserstrahls bestimmen, welche Moden angeregt werden. Der einfachste Ansatz zur Berechnung der Eigenfrequenzen der akustischen Moden ist dabei die Betrachtung eines verlustfreien idealen Gases in einem steifen Resonator mit perfekt thermisch isolierten Wänden. Für einen Zylinder mit Radius  $R_0$  und Länge  $L$  folgt

$$f_{nmz} = \frac{c}{2} \sqrt{\left(\frac{\alpha_{nm}}{R_0}\right)^2 + \left(\frac{n_z}{L}\right)^2} \quad (3.1)$$

für die Resonanzfrequenzen. In dieser Gleichung bezeichnet  $c$  die Schallgeschwindigkeit,  $n$ ,  $m$ ,  $n_z$  den Eigenwert der radialen, azimuthalen bzw. longitudinalen Mode und  $\alpha_{nm}$  die  $n$ -te Nullstelle der Ableitung der  $m$ -ten Besselfunktion geteilt durch  $\pi$ . Die Anzahl der in einem gegebenen Frequenzintervall beobachtbaren Moden und deren Frequenzabstand zueinander hängt von den Abmessungen des Zylinders und der Symmetrie bei deren Anregung und deren Nachweis ab. Da erst die räumlich inhomogene Absorption von Licht die Ausbreitung von Druckwellen und damit die Anregung akustischer Moden ermöglicht, werden azimuthale Moden ( $m \neq 0$ ) durch einen koaxialen, zylindersymmetrischen Lichtstrahl nicht und radiale Moden im allgemeinen stärker als longitudinale angeregt (die Abnahme des Lichtflusses ist senkrecht zur Zylinderachse aufgrund des Stahlprofils größer, als entlang der Zylinderachse aufgrund von Absorption). Moden mit einem Knoten an der Position des Mikrophons werden nicht detektiert. Bei vorgegebener Resonanzfrequenz und Resonatorlänge wird die geringere Anregungseffizienz longitudinaler Moden häufig durch das erheblich geringere Resonatorvolumen ausgeglichen, da der Lichtstrahl einen hohen Anteil des Volumens ausfüllt und so Schallwellen mit größtmöglicher Druckamplitude erzeugt. Die größte mögliche Resonanzfrequenz ist technisch durch den Lichtunterbrecher oder den Frequenzgang des Mikrophons und physikalisch durch die Umwandlungsrate der absorbierten Energie in akustische gegeben. Die Abmessungen des Resonators werden durch die Forderung nach ausreichend starker Einwegabsorption und nach einer praktisch handhabbaren Größe der PA-Zelle begrenzt.

Werden bei der Beschreibung des Resonators die Verluste akustischer Energie in Gasschichten nahe der Zellwände aufgrund der Wärmeleitung und Viskosität des Gases berücksichtigt, so erhält man für das photoakustische Signal als Funktion der Frequenz der Lichtunterbrechung ein Lorentz-Profil mit den drei charakteristischen Größen Resonanz-

frequenz, Halbwertsbreite und maximale Signalamplitude. Aus der Resonanzfrequenz und der Halbwertsbreite (FWHM) wird die Güte des Resonators  $Q = f_0/\Delta f$  berechnet. Sie kann theoretisch mit

$$Q_k = 2\pi f_k \frac{\text{in Mode } k \text{ gespeicherte Energie}}{\text{Energieverlustrate aus Mode } k} = \frac{R_0}{d_v + (\gamma - 1)d_w} \quad (3.2)$$

abgeschätzt werden, wobei  $\gamma$  den Adiabatenkoeffizienten und  $d_v$  bzw.  $d_w$  die Dicke der Gasschicht nahe der Zellwände, in der die Verluste durch Viskosität bzw. Wärmeleitung auftreten, beschreibt. Die genaue Kenntnis des Resonanzprofils in Abhängigkeit vom Gasdruck und der Anregungsstärke in einem großen Meßbereich erlaubt die Bestimmung gaskinetischer Größen wie z. B. der Schallgeschwindigkeit, der Schallabsorption und der Wärmekapazitäten  $C_p$  und  $C_v$  [56].

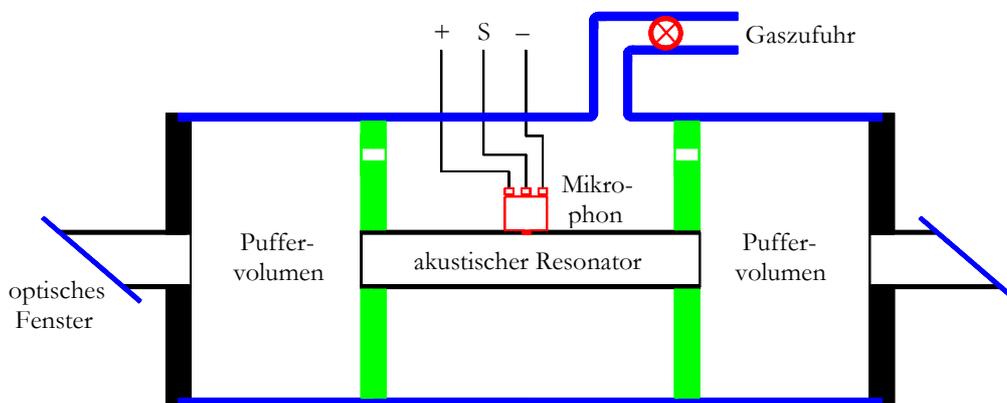
### ***Einsatz photoakustischer Zellen zum Nachweis von Absorption im Laser-Resonator***

Die Anwendung photoakustischer Zellen zum Nachweis von Absorption im Resonator von Vielmoden-Lasern unterscheidet sich von der photoakustischen Spektroskopie mit schmalbandigen abstimmbaren Lasern, in der die PA-Zelle häufig im Resonator plaziert wird, um den hohen resonatorinternen Lichtfluß zur Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit auszunutzen, grundsätzlich. Bei der Verwendung von Vielmoden-Lasern befindet sich wegen der hohen spektralen Empfindlichkeit  $L_{eff}$ , die gegebenenfalls durch Modulation der Pumpleistung auf den gewünschten Wert eingestellt wird, eine Absorptionszelle mit der zu untersuchenden Gasprobe im Resonator. Die PA-Zelle wird hingegen extern zur Untersuchung der Laser-Emission eingesetzt. Die Laser-Emission wird mit einem Lichtunterbrecher – bei akustisch resonanten Zellen mit deren Resonanzfrequenz – moduliert. Die PA-Zelle enthält das nachzuweisende Spurengas in so hoher Konzentration, daß Einwegabsorption der Laser-Emission ausreichend stark ist, ein deutliches photoakustisches Signal zu erzeugen. Enthält die Gasprobe in der resonatorinternen Absorptionszelle (ICA-Zelle) das gleiche Spurengas wie die PA-Zelle, so reduziert Absorption im Resonator entsprechend der, ggf. sehr geringen Konzentration den Lichtfluß der Laser-Emission im korrespondierenden Spektralbereich, und das photoakustische Signal nimmt ab. Ein kleines photoakustisches Signal entspricht also hoher und ein großes photoakustisches Signal geringer oder null Konzentration des Spurengases im Resonator. Dieses Verfahren hat hohe Selektivität, da abnehmender Lichtfluß in Spektralbereichen, in denen das Spurengas in der PA-Zelle nicht absorbiert, keinen Einfluß auf das photoakustische Signal hat. Mit diesem Nachweis kann im Gegensatz zur spektralen Analyse der Laser-Emission mit einem

hochauflösenden Spektrographen oder Interferometer nur ein vorher bekannter Stoff nachgewiesen werden. Ein Nachweisverfahren, das nur auf bestimmte, ausgewählte Stoffe reagiert, bezeichnet man als resonant. Für den resonanten Nachweis von Absorption im Resonator wurde neben dem photoakustischen Effekt [57, 58] auch schon Fluoreszenz [6] und Photoionisation [59] in externen Zellen sowie der optogalvanische Effekt in einer externen Hohlkathodenentladung [60] ausgenutzt.

### 3.2 Aufbau und Eigenschaften der verwendeten photoakustischen Zelle

#### *Aufbau der verwendeten photoakustischen Zelle*



**Abb. 3.2:** Schematischer Aufbau der zum Nachweis von Absorption im Laser-Resonator verwendeten photoakustischen Zelle.

Bei der Konstruktion der PA-Zelle (siehe Abb. 3.2) stand der einfache Aufbau und die schnelle Verfügbarkeit für das Experiment im Vordergrund. Das zentrale Element der PA-Zelle ist der an beiden Seiten offene Resonator, an dessen Enden Puffervolumina anschließen. Das Resonanzrohr mit Innenradius  $r_1 = 5$  mm und Länge  $L_1 = 80$  mm besteht aus V2A-Stahl und ist von innen poliert. In die Rohrwand ist auf halber Länge ein Miniaturmikrophon mit schallempfindlicher Fläche von 1 mm Durchmesser eingelassen. Zwei Teflonscheiben, versehen mit je einer kleinen Öffnung für den Gasdurchlaß, halten das Resonanzrohr zentriert in einem Glaszylinder mit Innenradius  $r_2 = 20$  mm und Länge  $L_2 = 160$  mm, so daß an beiden Seiten Puffervolumina der Länge  $L_3 = 40$  mm entstehen. Das Glasrohr wird durch V2A-Scheiben abgeschlossen, in deren Mitte ca. 1,5 cm lange V2A-Rohre eingelassen sind. Die Enden dieser V2A-Rohre sind mit Quarzfenstern abgeschlossen, die unter dem Brewster-Winkel zur optischen Achse angeordnet sind. Die einzelnen Bauteile sind fixiert mit

2-Komponentenkleber, der chemisch weitestgehend inert ist. Auf dem Umfang des Glasrohres sind ein Glashahn mit Teflonküken für den Gasaustausch und elektrische Durchführungen für das Signal und die Spannungsversorgung des Mikrophons eingeschmolzen.

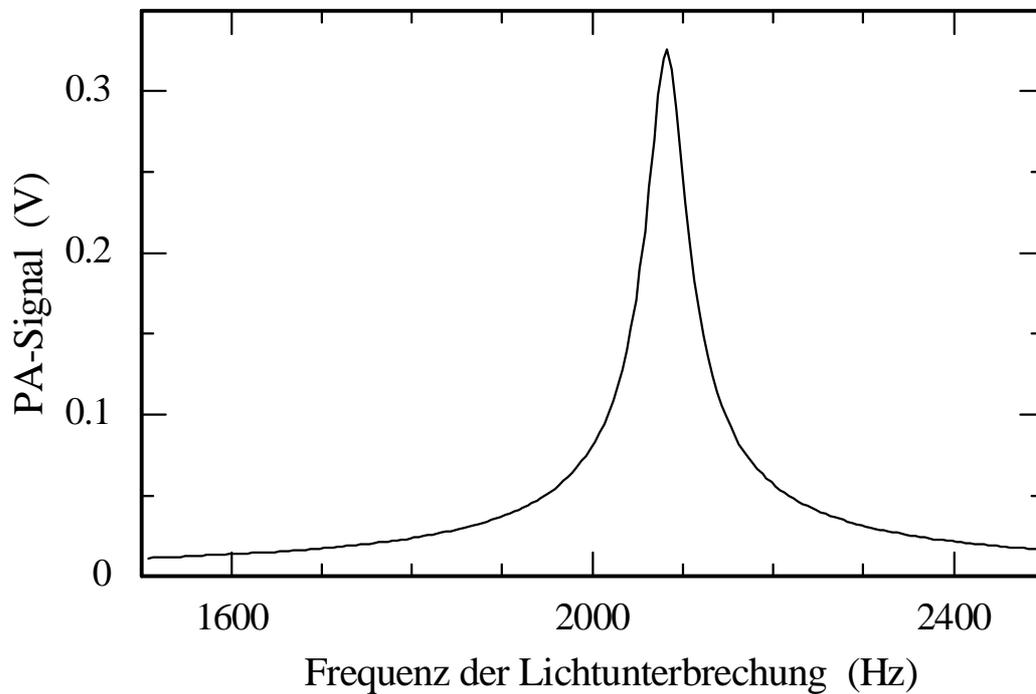
In der PA-Zelle wird koaxial mit einem radialsymmetrischen Laser-Strahl geringen Durchmessers die erste longitudinale akustische Mode des Resonators angeregt. Nach Gl. 3.1 beträgt ihre Resonanzfrequenz 2071 Hz. Die Druckknoten der Schallwelle befinden sich an den Enden, der Druckbauch in der Mitte des Resonanzrohres. Das Mikrophon wurde an der Position des maximalen Drucks plziert. Die Resonanzfrequenzen anderer akustischer Moden liegen außerhalb des mit dem Lichtunterbrecher zugänglichen Frequenzintervalls von 10 Hz bis 3 kHz. Die Puffervolumina dienen der Unterdrückung eines eventuellen Fenstersignals durch destruktive Interferenz. Die durch Erwärmung des Fensters entstandene Druckwelle koppelt in das Puffervolumen ein, durchläuft dieses, wird reflektiert und gelangt nach einer halben Periode an ihren Ausgangspunkt zurück. Die jetzt am Fenster entstehende Druckwelle hat negative Amplitude, so daß beide Druckwellen sich gegenseitig aufheben. Die Länge des Resonators entspricht der Hälfte, die der Puffervolumina einem Viertel der Schallwellenlänge. Die Reflexion der Schallwelle an den Enden des Resonators und der Puffervolumina erfordert einen Sprung in deren Querschnitt. Das Verhältnis der Radien von Resonator und Puffervolumen sollte größer als 3 sein, für diese PA-Zelle ist  $r_2/r_1 = 4$  [61].

### *Eigenschaften der verwendeten photoakustischen Zelle*

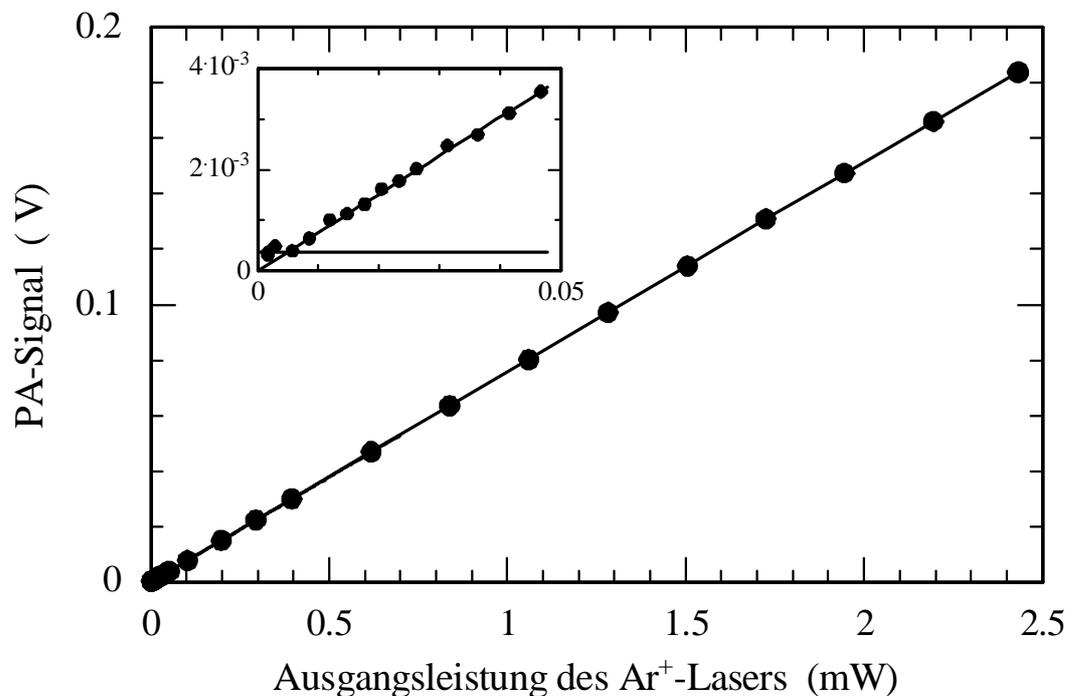
Die Funktionalität photoakustischer Zellen mit der oben beschriebenen Form wurde in einem einfachen Experiment analog zu Abb. 3.1 getestet. Als Lichtquelle dient ein  $\text{Ar}^+$ -Laser mit der Emissionswellenlänge  $\lambda = 514$  nm. Die Frequenz des mechanischen Lichtunterbrechers wird durch den internen Referenzoszillator des Lock-In-Verstärkers vorgegeben. Die Spannungsversorgung des Mikrophons und die Vorverstärkung des Mikrophonsignals erfolgt durch speziell entworfene elektronische Schaltungen [62]. Als Absorber zur Bestimmung der Resonanzfrequenz und der Güte der PA-Zelle und zur Überprüfung der Proportionalität von photoakustischem Signal und einfallendem Lichtfluß wurde Stickstoffdioxid  $\text{NO}_2$  verwendet. Die Ergebnisse zeigen Abb. 3.3 und 3.4.

Das photoakustische Signal der mit  $\text{NO}_2$  und Luft befüllten PA-Zelle wurde als Funktion der Frequenz der Lichtunterbrechung im Intervall von 1,5 kHz bis 2,5 kHz gemessen (Abb. 3.3). Der Gesamtdruck in der Zelle beträgt 1 bar, der Partialdruck von  $\text{NO}_2$  10 mbar. Der gemessene Wert für die Resonanzfrequenz beträgt 2083 Hz und für die Güte

49,4. Diese Werte stimmen gut mit denen nach Gl. 3.1 und Gl. 3.2 abgeschätzten theoretischen Werten 2071 Hz und 51 überein [62].



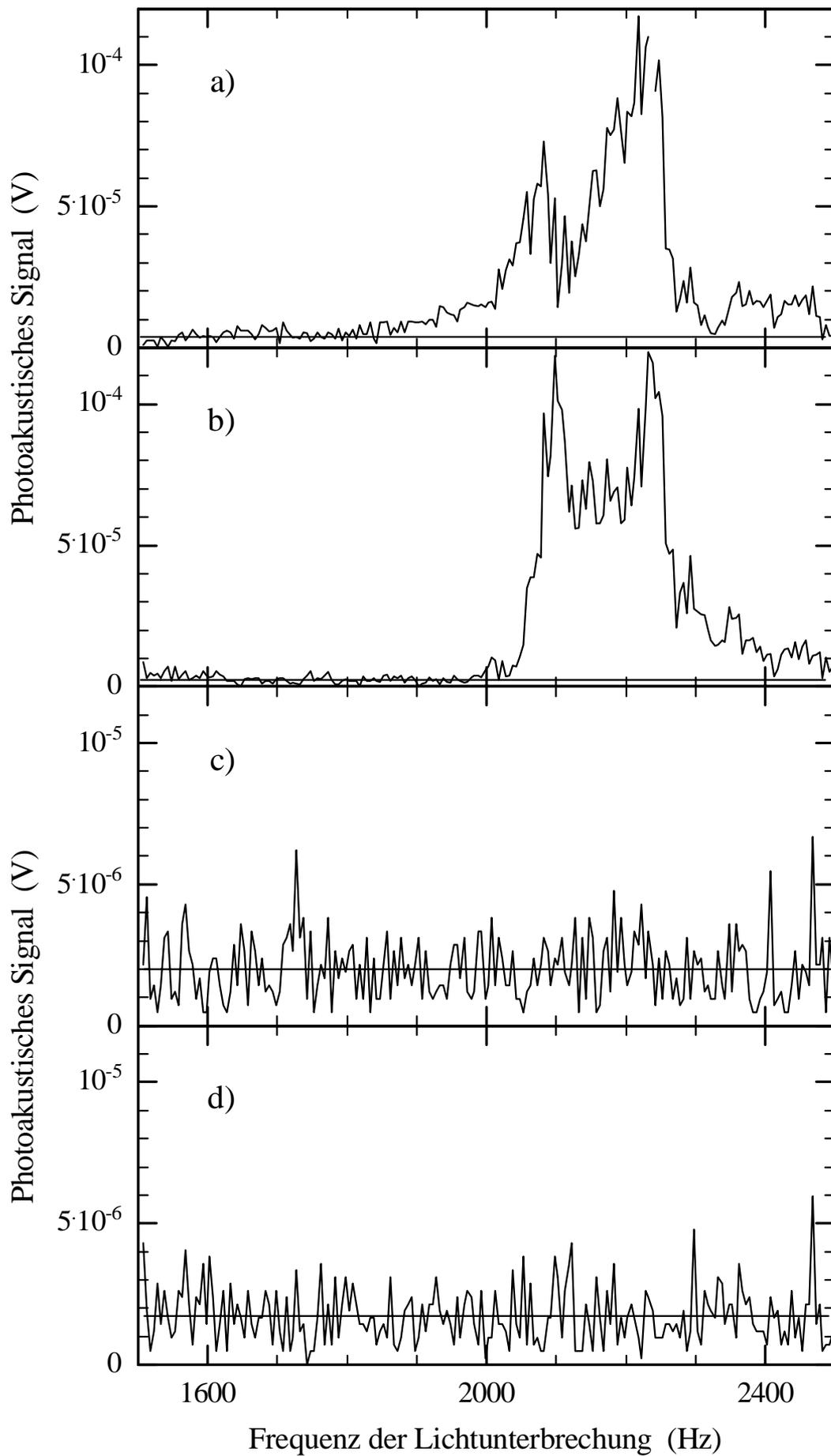
**Abb. 3.3:** Resonanzprofil der mit  $\text{NO}_2$  und Luft befüllten photoakustischen Zelle. Der Gesamtdruck beträgt 1 bar, der Partialdruck von  $\text{NO}_2$  10 mbar.



**Abb. 3.4:** Photoakustisches (PA) Signal als Funktion der Ausgangsleistung des  $\text{Ar}^+$ -Lasers. Die Gerade zeigt die lineare Regression über die Meßpunkte. Die Frequenz der Lichtunterbrechung entspricht der Resonanzfrequenz der PA-Zelle.

Abbildung 3.4 zeigt das photoakustische Signal als Funktion der Ausgangsleistung des  $\text{Ar}^+$ -Lasers im Intervall  $2 \mu\text{W}$  bis  $2,5 \text{ mW}$ , der obere Einsatz die Ausschnittvergrößerung des Intervalls  $2 \mu\text{W}$  bis  $50 \mu\text{W}$ . Die Frequenz der Lichtunterbrechung entspricht der Resonanzfrequenz der PA-Zelle. Die Gerade zeigt die lineare Regression über die Meßpunkte, das photoakustische Signal ist im gesamten Meßbereich dem einfallenden Lichtfluß proportional. Die PA-Zelle wurde für diese Messung nicht speziell gegen äußere akustische Störungen isoliert, weshalb das photoakustische Signal hier keine Werte kleiner als  $0,5 \text{ mV}$  annimmt.

Der Einfluß akustischer und elektronischer Störungen und die Größe des Fenstersignals wird in der in Abb. 3.5 gezeigten Meßreihe deutlich. Das photoakustische Signal der mit  $1 \text{ bar}$  Luft befüllten PA-Zelle wurde als Funktion der Frequenz der Lichtunterbrechung im Intervall  $1,5 \text{ kHz}$  bis  $2,5 \text{ kHz}$  gemessen. Der obere Teil (Abb. 3.5a-b) zeigt die Messung *ohne*, der untere (Abb. 3.5c-d) *mit* Schallisolierung des Lichtunterbrechers und der PA-Zelle. Die Wirkung akustischer Störungen ist vor allem nahe der Resonanzfrequenz erheblich. Das photoakustische Signal ist hier mehr als 100-mal größer als das Rauschen zwischen  $1,5 \text{ kHz}$  und  $1,9 \text{ kHz}$ . Die akustischen Störungen werden hauptsächlich durch das Rotationsgeräusch des Lichtunterbrechers verursacht und können durch jeweils ein mit Schaumstoff ausgekleidetes Gehäuse für die PA-Zelle und den Lichtunterbrecher vollständig unterdrückt werden. Das mittlere Rauschen der Meßreihen im unteren Teil, einmal *mit* (Abb. 3.5c) und *ohne* (Abb. 3.5d) Lichteinstrahlung des  $\text{Ar}^+$ -Lasers, ist gleich und beträgt ca.  $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ V}$ . Es hat elektronische Ursachen. Aufgrund der Puffervolumina und der sehr geringen Absorption der nur  $1 \text{ mm}$  dicken Quarzglasfenster der PA-Zelle im sichtbaren Spektralbereich ist ein Fenstersignal nicht meßbar.



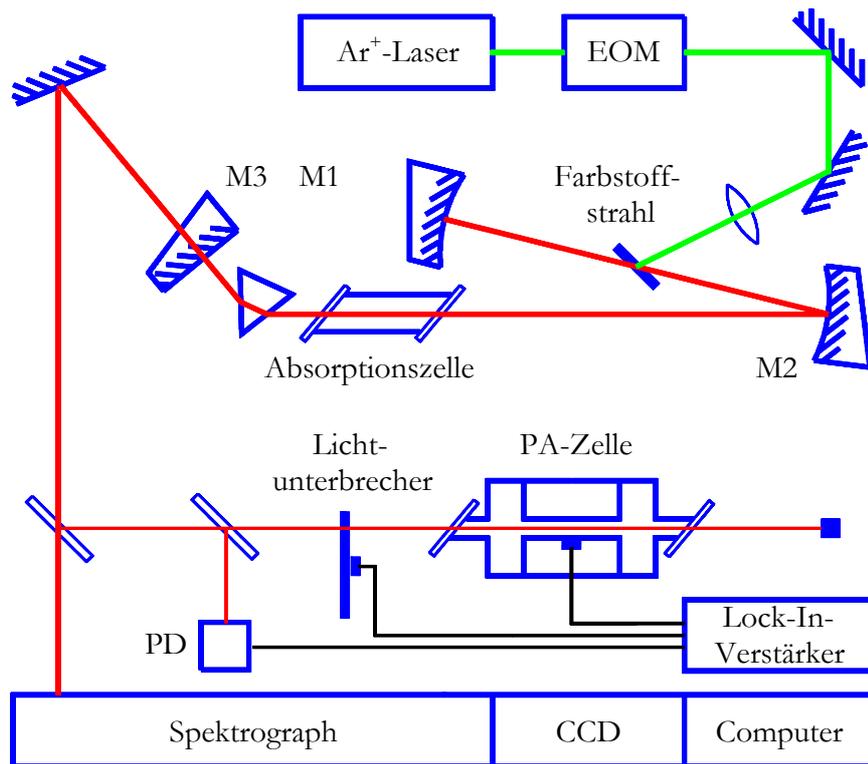
**Abb. 3.5:** Photoakustisches Signal der mit 1 bar Luft befüllten PA-Zelle als Funktion der Frequenz der Lichtunterbrechung.

- a) *ohne* Schallisolierung von PA-Zelle und Lichtunterbrecher) und *mit* Lichteinstrahlung
- b) *ohne* Schallisolierung von PA-Zelle und Lichtunterbrecher und *ohne* Lichteinstrahlung
- c) *mit* Schallisolierung von PA-Zelle und Lichtunterbrecher und *mit* Lichteinstrahlung
- d) *mit* Schallisolierung von PA-Zelle und Lichtunterbrecher und *ohne* Lichteinstrahlung

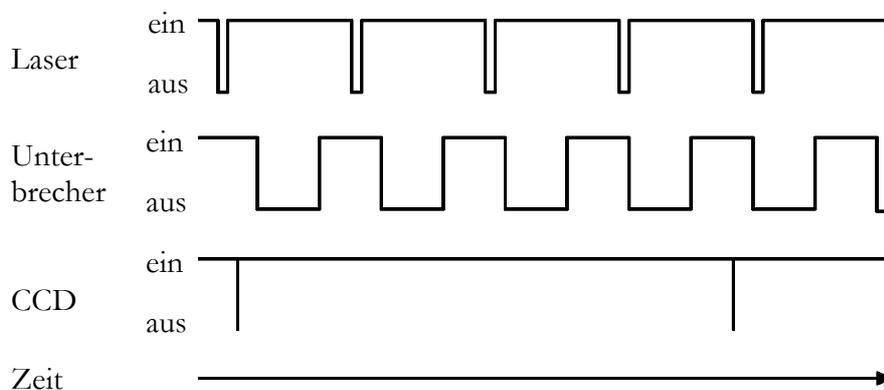
### 3.3 Aufbau und Durchführung des Experimentes

In diesem Experiment wird die Konzentration von molekularem Joddampf im Resonator eines Rh6G-Farbstoff-Lasers mit einer externen resonanten photoakustischen Zelle gemessen. Zum Vergleich wird die Laser-Emission zusätzlich mit einem Gitterspektrographen und einer Diodenzeile spektral analysiert. Der experimentelle Aufbau und das Zeitschema für die Datenaufnahme sind in den Abb. 3.6 und 3.7 dargestellt.

Ein  $\text{Ar}^+$ -Laser bei  $\lambda = 514 \text{ nm}$  regt einen kontinuierlichen Vielmoden-Farbstoff-Laser an. Fluktuationen der Pumpleistung werden mit Hilfe eines elektro-optischen Modulators (EOM) unterdrückt. Der Modulator dient zusätzlich alle  $520 \mu\text{s}$  zum Schalten der Pumpleistung auf ca. 20% ihres Maximalwertes für die Dauer von  $20 \mu\text{s}$ . Damit ist die Impulsdauer des Farbstoff-Lasers und auch die effektive Absorptionsweglänge festgelegt, letztere beträgt  $L_{\text{eff}} = ct = 150 \text{ km}$ . Der Farbstoff-Laser selbst besteht aus einem 2,4 m langen gefalteten 3-Spiegel-Resonator mit einer Absorptionszelle und einem Prisma im langen Arm und einem Farbstoffstrahl (Rhodamin 6G gelöst in Äthylenglycol) am Ort der Strahlteile des kurzen Arms. Die hochreflektierenden Spiegel M1 und M2 haben Krümmungsradien von 15 cm bzw. 30 cm. Der ebene Auskoppelspiegel M3 hat eine Transmission von 2,4%. Die Rückseiten der Spiegel sind AR-beschichtet und gegen die optische Achse geneigt, um spektrale Modulation im Emissionsspektrum durch Vielstrahlinterferenz zu vermeiden. Das Prisma im Resonator dient der breitbandigen spektralen Selektion und der Wellenlängenabstimmung der Laser-Emission. Seine Flächen stehen, wie auch der Farbstoffstrahl und die Fenster der Absorptionszelle im Brewster-Winkel zur optischen Achse. Der Laser emittiert damit linear polarisiertes Licht. Die Absorptionszelle ist 30 cm lang, ihre Fenster sind 1 cm dick und sie wird *in situ* durch ein Vakuumsystem evakuiert oder mit einem Probegas, hier molekularem Joddampf, befüllt. Der Farbstoff-Laser wurde mit der Pumprate zwischen 10% und 100% oberhalb der Oszillationsschwelle angeregt. Seine Ausgangsleistung betrug einige Milliwatt.



**Abb. 3.6:** Experimenteller Aufbau zum Nachweis resonatorinterner Absorption mit einem externen photoakustischen Detektor.



**Abb. 3.7:** Zeitschema für die Datenaufnahme: Die Laser-Emission ist für  $500 \mu\text{s}$  an- und für  $20 \mu\text{s}$  ausgeschaltet (oben), die Modulationsfrequenz des Lichtes für den photoakustischen Nachweis beträgt ca.  $2 \text{ kHz}$  (Mitte) und die Diodenzeile integriert über  $2 \text{ ms}$  (unten). Laser-Emission, Modulation für den photoakustischen Nachweis und Diodenzeile sind *nicht* zueinander synchronisiert.

Der kollimierte Ausgangsstrahl des Lasers wird an einer dielektrisch beschichteten Glasplatte geteilt. Ein Teil wird mit einem  $1,2 \text{ m}$  Gitterspektrographen spektral analysiert. Die Emissionsspektren des Lasers werden mit einer Diodenzeile mit  $1024$  photoelektrischen

Elementen (Pixeln) aufgenommen und in einem Zweikanal-Digitaloszilloskop mit 10 Bit dynamischer und 20 MHz Frequenzauflösung gespeichert. Die Diodenzeile ist intern in zwei ineinander verschränkte Kanäle mit je 512 Elementen geteilt. Beide Kanäle werden voneinander unabhängig elektronisch verarbeitet. Die Breite der einzelnen Elemente von  $14\ \mu\text{m}$  entspricht zugleich ihrem geometrischen Abstand. Ihr spektraler Abstand in der Bildebene des Spektrographen beträgt  $1,2\ \text{GHz}$  bzw.  $0,04\ \text{cm}^{-1}$ , so daß jedes Element über ca. 19 benachbarte longitudinale Lasermoden spektral integriert. Jedes Spektrum wird zusätzlich über 2048 Aufnahmen der Diodenzeile, die jeweils über 2 ms integriert werden, gemittelt.

Der zweite Teil des Ausgangsstrahls wird mit einem Lichtunterbrecher moduliert und in der in Kap. 3.2 beschriebenen photoakustischen Zelle teilweise absorbiert. Das Mikrophonsignal wird verstärkt und mit einem Lock-In-Verstärker nachgewiesen. Das Signal wird auf die an einer Photodiode gemessene Laser-Leistung normiert. Der interne Referenzoszillator des Lock-In-Verstärkers steuert die Modulationsfrequenz des Lichtunterbrechers; sie wird auf die akustische Resonanzfrequenz der PA-Zelle eingestellt. Die PA-Zelle ist mit reinem, kristallinen Jod (99,998%) und Luft bei einem Gesamtdruck von 0,1 bar befüllt. Dieser Druck erlaubt nur geringe Linienverbreiterung durch Stöße für hohe Selektivität und ist ausreichend zum Aufbau von Schallwellen. Die Jodkonzentration in der PA-Zelle ist durch ihren gesättigten Dampfdruck bei Zimmertemperatur,  $3,5 \cdot 10^{-4}$  bar bei 293 K, gegeben [63].

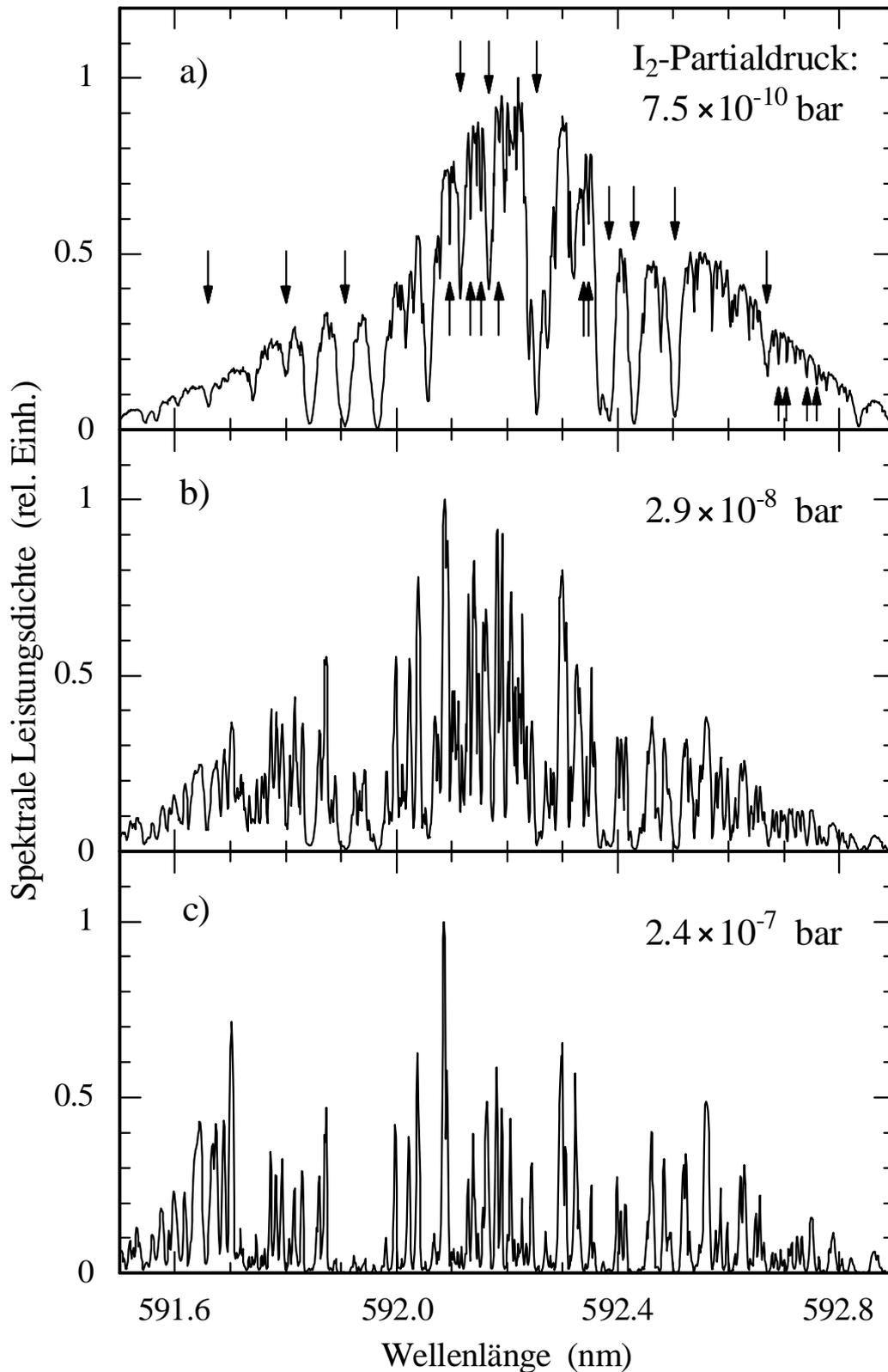
Die resonatorinterne Absorptionszelle (ICA-Zelle) enthält ebenfalls Jod, aufgrund der hohen spektralen Empfindlichkeit von ICA-Messungen jedoch zeitweise nur in extrem geringen Konzentrationen ( $10^{-10} - 10^{-4}$  bar Partialdruck von Joddampf). Die Präparation definierter Absorberkonzentration mit ausreichender Genauigkeit ist bei solch geringen Absorberkonzentration technisch schwierig. In diesem Experiment wurde die Konzentration wie folgt eingestellt und verändert: Gesättigter Joddampf und Luft werden in einem Ballastvolumen gemischt. Der Gesamtdruck wird mit einem kapazitiven Druckmeßkopf (0,5% Genauigkeit) gemessen. Nach Expansion dieses Gemisches in die zuvor evakuierte ICA-Zelle enthält diese das Gasgemisch bei reduziertem Gesamtdruck, welcher direkt an der ICA-Zelle gemessen wird, jedoch bei gleicher relativer Konzentration wie im Ballastvolumen. Nun werden sowohl das Emissionsspektrum des Farbstoff-Lasers als auch das photoakustische Signal gemessen. Der nächste Wert der Jodkonzentration wird eingestellt, indem die ICA-Zelle zunächst langsam mit Luft auf einen höheren Gesamtdruck befüllt und dann auf den zuvor gewählten Gesamtdruck von 0,1 bar wieder abgepumpt wird. Das Emissionsspektrum und das photoakustische Signal werden erneut gemessen. Die Verdünnung des Gasgemisches

in der ICA-Zelle und die anschließende Messung des Emissionsspektrums und des photoakustischen Signals werden wiederholt, bis sich letzteres nicht mehr ändert.

### 3.4 Emissionsspektrum des Farbstoff-Lasers mit Joddampf im Resonator

In Abbildung 3.8a-c sind Emissionsspektren des Farbstoff-Lasers bei unterschiedlicher Konzentration von Joddampf im Resonator dargestellt. Die Pumprate beträgt  $\eta=2$  und wird nach jeweils 500  $\mu\text{s}$  für 20  $\mu\text{s}$  unter die Schwellenpumprate geschaltet. Es wurde experimentell verifiziert, daß dieses Schalten allein noch kein meßbares photoakustisches Signal verursacht. Die effektive Absorptionsweglänge beträgt für einen Absorber, der wie Wasserdampf in der Luft den gesamten Resonator ausfüllt, am Ende des Laser-Impulses 150 km. Die ICA-Zelle erstreckt sich über ein Achtel der Resonatorlänge, so daß die effektive Absorptionsweglänge für Joddampf im Resonator 19 km beträgt. Die zeitliche Integration der Emission sogar über mehrere Laser-Impulse mit Hilfe der Diodenzeile reduziert den gemessenen Kontrast der Absorptionslinien im Zentrum des Emissionsspektrums um ungefähr 40% verglichen mit dem Kontrast am Ende des Laser-Impulses [64].

Im oberen Spektrum der Abb. 3.8 sind zum einen Absorptionslinien, verursacht durch atmosphärischen Wasserdampf und Joddampf im Resonator, und zum anderen die Einhüllende des Emissionsspektrums, entstanden durch spektrale Kondensation aufgrund des Verstärkungsprofils, zu erkennen. Sowohl die Absorptionslinien von Wasser- [65] als auch von Joddampf [66] wurden identifiziert. Beispielfhaft wurden zehn Absorptionslinien unterschiedlicher Stärke von Wasser mit Pfeilen von oben und von Jod mit Pfeilen von unten markiert. Die Stärke der markierten Wasserdampflinien beträgt zwischen  $\kappa = 6,4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$  und  $\kappa = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . Die Stärke des Rauschens im Zentrum des Emissionsspektrums beträgt 2% und entspricht dem Absorptionskoeffizienten  $\kappa = 2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ . Stoßverbreiterung dominiert die Linienbreite der Absorption durch Wasserdampf bei 1 bar, sie beträgt einige 10 GHz (FWHM). Die Absorption durch Joddampf rührt hauptsächlich vom Rotationsband  $\nu' = 10 \leftarrow \nu'' = 0$  des elektronischen Überganges  $B^3\Pi_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$  her [66]. Die Verbreiterung der Jodlinien, 2 GHz, wird durch Stoßverbreiterung bei 0,1 bar, Doppler-Verbreiterung bei Zimmertemperatur und Überlappung von Hyperfein-Komponenten gemeinsam verursacht.



**Abb. 3.8:** Emissionsspektren des Farbstoff-Lasers mit Absorption im Resonator durch atmosphärischen Wasserdampf bei Normaldruck und Joddampf unterschiedlicher Konzentration bei 0,1 bar Gesamtdruck in der ICA-Zelle. Beispielhaft sind einige Absorptionslinien von Wasserdampf durch Pfeile von oben und von Joddampf durch Pfeile von unten markiert.

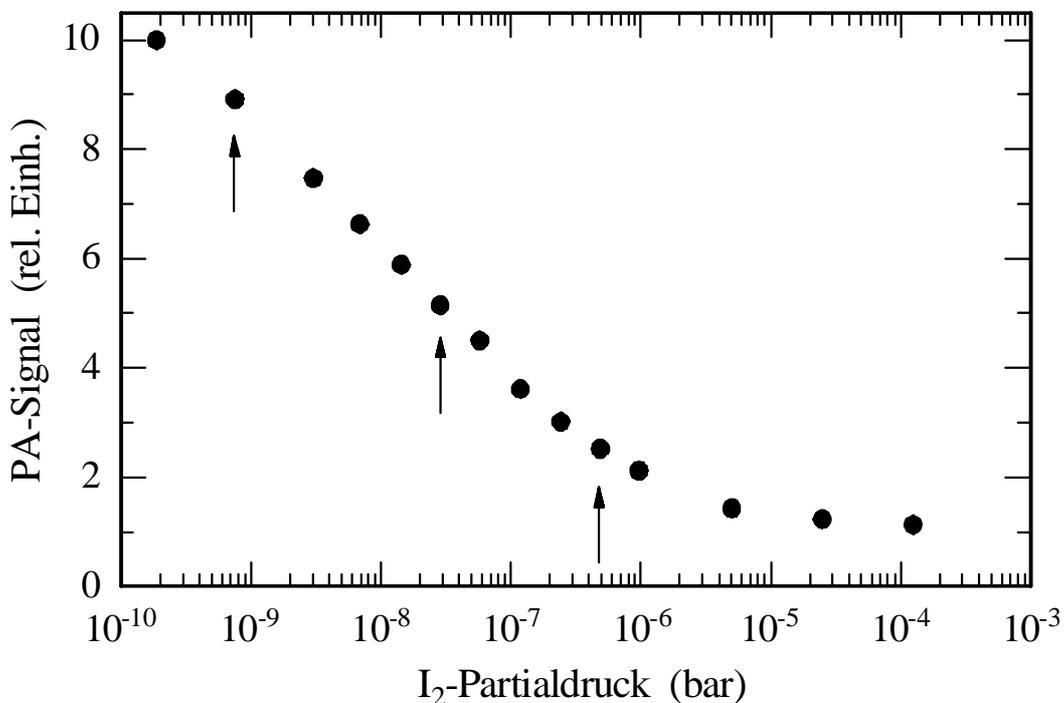
Abbildung 3.8b zeigt das Emissionsspektrum des Lasers bei 30-mal höherer Konzentration von Joddampf im Resonator. Die Absorptionslinien von Joddampf sind stärker geworden, viele schwache Linien sind zusätzlich sichtbar. Die Stärke der Absorption durch Wasserdampf ist gegenüber Abb. 3.8a unverändert, sie wird durch Wasserdampf im Resonator außerhalb der ICA-Zelle bestimmt. Die Spektren aus Abb. 3.8a und 3.8b können prinzipiell zur Berechnung der Jodkonzentration aus dem Absorptionssignal analog zu Gl. 1.18 verwendet werden. Dieses ist nicht länger möglich, erhöht man die Jodkonzentration um den Faktor 10, wie Abb. 3.8c zeigt. Die Absorptionslinien von Joddampf sättigen und überlappen mit denen von Wasserdampf, die Einhüllende des Spektrums ändert sich erheblich. Für die verwendeten experimentellen Parameter erstreckt sich der dynamische Bereich der Konzentrationsmessung von Joddampf von  $3 \cdot 10^{-10} - 3 \cdot 10^{-8}$  bar. Dieser Bereich ist 100-mal kleiner als der von Wasserdampf, da die Jodlinien spektral erheblich dichter liegen und ihre Linienbreite geringer ist; ihr Nachweis ist daher bei dem gegebenen spektralen Auflösungsvermögen und dynamischen Bereich der Diodenzeile nur eingeschränkt möglich.

### **3.5 Messung der Konzentration von Joddampf im Resonator mit der PA-Zelle**

Zeitgleich zu der spektralen Analyse der Laser-Emission mit dem Gitterspektrographen wurde jeweils das photoakustische (PA-) Signal als Funktion der Jodkonzentration im Resonator aufgenommen. Es ist in Abhängigkeit von der Jodkonzentration, hier gegeben als Partialdruck des Joddampfes in der ICA-Zelle von  $10^{-10} - 10^{-3}$  bar, in Abb. 3.9 dargestellt. Das PA-Signal ist auf die Ausgangsleistung des Farbstoff-Lasers normiert. Die mit Pfeilen markierten Datenpunkte korrespondieren zu den Spektren aus Abb. 3.8. Mit steigender Absorberkonzentration nimmt, bei fester Absorptionsweglänge, der spektrale Lichtfluß an den Positionen der Absorptionslinien in den jeweiligen Emissionsspektren des Lasers ab. Das PA-Signal wird deshalb entsprechend kleiner. Bei der gewählten Zeitkonstanten des Lock-In-Verstärkers, 1 s, beträgt das Verhältnis von Signal zu Rauschen ungefähr  $S/N \approx 100$  für die größten und  $S/N \approx 10$  für die kleinsten gemessenen Signale. Interpoliert man zwischen einzelnen Datenpunkten in Abb. 3.9, so kann die Jodkonzentration über fünf Größenordnungen aus dem PA-Signal bestimmt werden.

Man beachte, daß das photoakustische Signal beim  $J_2$ -Partialdruck von  $7.5 \cdot 10^{-10}$  bar zu dem Emissionsspektrum des Lasers aus Abb. 3.8a korrespondiert. In diesem Spektrum sind noch eine Vielzahl von  $J_2$ -Absorptionslinien unterschiedlicher Stärke erkennbar. Im Gegensatz dazu bleiben in dem Emissionsspektrum, welches zu dem in Abb. 3.9 am linken Rand

liegenden Datenpunkt korrespondiert, nur noch die stärksten  $J_2$ -Absorptionslinien im Zentrum der Laser-Emission sichtbar. Diese Beobachtung zeigt, daß die Nachweisgrenze für Jod durch die Verwendung der photoakustischen Zelle gegenüber der Messung mit dem Spektrographen und der Diodenzelle verbessert werden konnte. Bislang allerdings erst um den relativ kleinen Faktor 2 bis 3. Da das PA-Signal jedoch auch bei den geringsten Jodkonzentrationen des Datensatzes aus Abb. 3.9 noch nicht sättigt, ist die weitere Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit möglich. In den gegenwärtigen Messungen geht noch ein erheblicher Teil der Empfindlichkeit verloren durch geringfügige spektrale Fluktuationen der Laser-Emission, die Schwankungen der spektrale Leistungsdichte des absorbierten Lichtes nach sich ziehen.



**Abb. 3.9:** Photoakustisches (PA) Signal als Funktion des Partialdrucks von Joddampf in der ICA-Zelle des Farbstoff-Lasers. Mit Pfeilen markierte Datenpunkte korrespondieren zu den Spektren aus Abb. 3.8. Der Gesamtdruck in der PA-Zelle und der ICA-Zelle beträgt 0,1 bar.

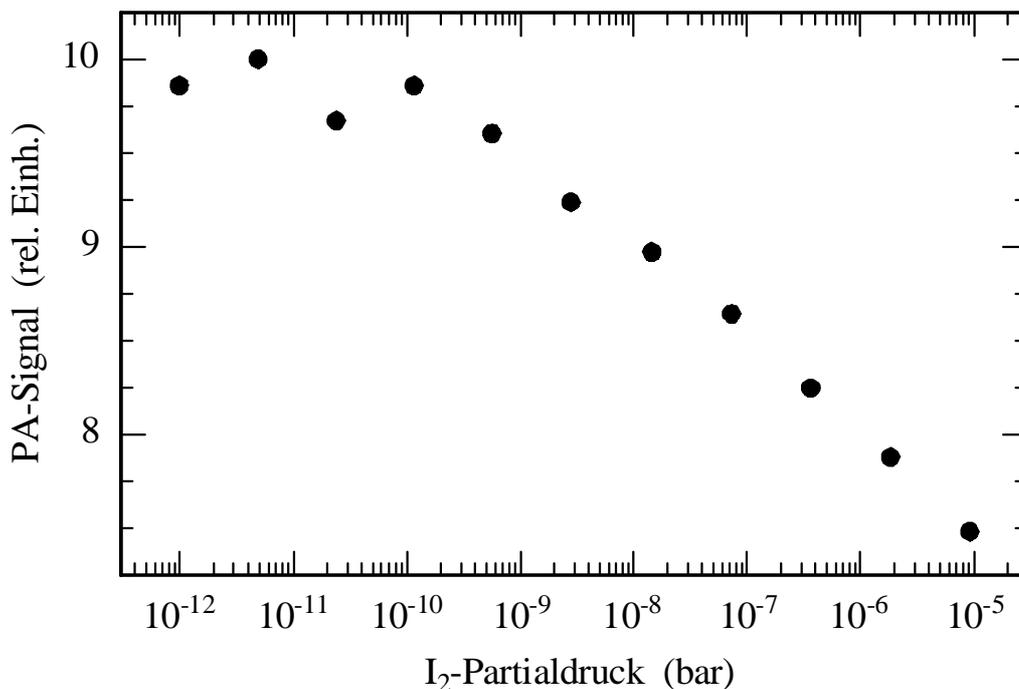
Die Nachweisgrenze der kombinierten Technik aus ICAS und photoakustischem Nachweis kann zusätzlich derjenigen einer konventionellen photoakustischen Messung gegenübergestellt werden: Ohne Absorber im Resonator deponiert der im Experiment verwendete Laser in den Absorptionsbanden der sich in der PA-Zelle befindenden  $J_2$ -Moleküle die maximale Leistung und erzeugt das maximale PA-Signal, ungefähr 11 bis 12 Einheiten in Abb. 3.9. Da hier das Verhältnis aus Signal zu Rauschen ca.  $S/N \approx 100$  beträgt, kann als

niedrigste Konzentration noch 1% des gesättigten Dampfdrucks von Jod bei  $T = 293 \text{ K}$  nachgewiesen werden, das entspricht  $3.5 \cdot 10^{-6} \text{ bar}$ . Die geringste mit der kombinierten Technik gemessene Konzentration ist um den Faktor  $2 \cdot 10^4$  kleiner. Diese riesige Verbesserung der Empfindlichkeit rührt von der enormen Verlängerung des effektiven Absorptionsweges  $L_{eff}$  her: bei der konventionellen photoakustischen Messung beträgt  $L_{eff} = 8 \text{ cm}$ , bei dem experimentellen Aufbau für ICAS hingegen erreicht  $L_{eff} = 19 \text{ km}$ . Die Empfindlichkeit kann beim bestehenden Aufbau für ICAS durch einfache Verlängerung der Laser-Impulsdauer sogar noch erheblich gesteigert werden. Die auch mögliche deutliche Verbesserung der Empfindlichkeit der konventionellen photoakustischen Messung erforderte einen anderen, erheblich leistungsstärkeren Laser.

Der Verlauf der Datenpunkte in Abb. 3.9 bei hoher Absorberkonzentration zeigt Annäherung des photoakustischen Signals an einen konstanten Wert, es wird nicht vollständig unterdrückt. Offensichtlich emittiert der Farbstoff-Laser noch immer Licht in bestimmten Spektralbereichen, in denen der Joddampf in der PA-Zelle zumindest schwach absorbiert. Dieser Effekt hat vier mögliche Ursachen:

- (i) Der Farbstoff-Laser wird nicht als Dauerstrich-Laser betrieben. Seine spektrale Dynamik, d. h. spektrale Kondensation und Umverteilung von Licht zwischen den Moden, wird alle  $520 \mu\text{s}$  neu gestartet. Zu Beginn jeden Laser-Impulses ist das Emissionsspektrum des Lasers durch Absorption noch kaum verändert und enthält Spektralkomponenten, welche in der PA-Zelle absorbiert werden.
- (ii) Die Absorptionslinien von Jod liegen spektral dicht beieinander (siehe Abb. 3.8). Die Emission des Farbstoff-Lasers wird in Spektralbereiche umverteilt, in denen die Absorptionswahrscheinlichkeit am geringsten ist. Die Absorptionswahrscheinlichkeit verschwindet jedoch nicht völlig, da die Flügel benachbarter Absorptionslinien einander teilweise spektral überlappen. Das vom Laser in diesem Spektralbereich emittierte Licht wird in der PA-Zelle schwach absorbiert.
- (iii) Es existiert breitbandige Untergrundabsorption in einen dissoziativen Zustand von Jod ( $A \leftarrow X$ ) [67]. Breitbandige Absorption hat jedoch keinen Einfluß auf das Emissionsspektrum von Vielmoden-Lasern, denn deren Spektrum ist nur empfindlich gegen spektrale Variation von Verlusten schmäler als deren Emissionsbandbreite.
- (iv) Die Linienbreiten der Jodabsorption in der ICA- und der PA-Zelle weichen etwas voneinander ab. Solch eine Abweichung beeinflusst das asymptotische Verhalten bei hoher Jodkonzentration erheblich. Eine Messung, in welcher der Gesamtdruck in der PA-Zelle auf 1 bar erhöht wurde, demonstriert diesen Effekt (Abb. 3.10). Die

Stoßverbreiterung der Absorption durch Joddampf ist in der PA-Zelle jetzt 10-mal größer als in der ICA-Zelle. Bei der höchsten Konzentration von Joddampf im Resonator beträgt das photoakustische Signal noch 75% seines Maximalwertes – gegenüber 10% bei annähernd gleicher Stoßverbreiterung der Absorption in der PA- und ICA-Zelle (siehe Abb. 3.9). Obwohl auch die in Abb. 3.10 dargestellten Daten die Jodkonzentration in der ICA-Zelle wiedergeben, umfaßt doch die Messung einen kleineren dynamischen Bereich des photoakustischen Signals, ihre Präzision und spektrale Selektivität ist geringer. Geringer Gesamtdruck in der PA-Zelle ist folglich wünschenswert, obwohl dieser die Erzeugung von Schallwellen und die Aktivierung des Mikrophons behindert und sowohl die Resonanzfrequenz als auch die Güte der PA-Zelle stärker von Änderungen des Gesamtdrucks abhängt [68]. Der Gesamtdruck 0,1 bar in der PA- und ICA-Zelle erweist sich als guter Kompromiß.



**Abb. 3.10:** Photoakustisches (PA) Signal als Funktion des Partialdrucks von Joddampf in der ICA-Zelle des Farbstoff-Lasers. Der Gesamtdruck in der PA-Zelle beträgt 1 bar und in der ICA-Zelle 0,1 bar.

Bei geringer Konzentration von Joddampf im Resonator erwartet man, daß sich das photoakustische Signal seinem Wert für die Konzentration null asymptotisch nähert. Der in Abb. 3.10 dargestellte Verlauf des photoakustischen Signals zeigt dieses asymptotische Verhalten für den Partialdruck von Joddampf in der ICA-Zelle kleiner als  $10^{-10}$  bar mit Schwankungen von ca.  $\pm 1\%$ . Diese Schwankungen spiegeln wahrscheinlich Fluktuationen der

spektralen Position der Laser-Emission wieder, die zu entsprechenden Fluktuationen der spektralen Überlappung mit der Jodabsorption führen. Diese Fluktuationen begrenzen die Genauigkeit, mit der aus dem PA-Signal die Jodkonzentration bestimmt werden kann. Für den Partialdruck von Joddampf im Bereich von  $10^{-10}$  bar bis  $10^{-6}$  bar entspricht die Änderung des PA-Signals um 1% der Änderung der Jodkonzentration um 10% bei der in Abb. 3.9 dargestellten Messung.

Beide in den Abb. 3.9 und 3.10 dargestellte Messungen weisen Joddampf im Resonator des Farbstoff-Lasers über den dynamischen Bereich von 4 bis 5 Größenordnungen in der Konzentration nach, ohne daß die experimentellen Parameter des Lasers verändert werden. Der dynamische Bereich der Konzentrationsmessung kann sogar noch durch Variation der effektiven Absorptionsweglänge  $L_{eff}$  erweitert werden. In diesem Fall würden alle Datenpunkte in den Abb. 3.9 und 3.10 entsprechend nach links für kleinere oder nach rechts für größere Absorptionsweglänge verschoben. Einen anderen Wert für  $L_{eff}$  erhält man durch einfache Änderung der Laser-Impulsdauer und/oder des Füllfaktors, d. h. des Anteils des Resonators, der durch die ICA-Zelle eingenommen wird. Impulsdauern zwischen 10  $\mu$ s und 100 ms und Füllfaktoren bis eins sind realistisch. Auf diese Weise kann die Absorptionsweglänge von  $L_{eff} = 0,03$  km bis 30.000 km verändert werden. Der dynamische Bereich der Konzentrationsmessung umfaßt dann insgesamt 10 Größenordnungen. Jod könnte mit der Absorptionsweglänge  $L_{eff} = 30.000$  km sogar in der Konzentration von weniger als 0,1 ppt nachgewiesen werden.

### **3.6 Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse**

Die Verwendung einer photoakustischen Zelle zum resonanten Nachweis von Absorption im Resonator eines Rh6G-Farbstoff-Lasers wurde untersucht. Zu diesem Zweck wurden parallel das photoakustische Signal und das Emissionsspektrum des Lasers aufgenommen und analysiert. Die Ergebnisse dieses Experimentes lassen sich allgemein auf schmalbandige Absorber im Resonator von Vielmoden-Lasern übertragen.

Die Kombination von Absorptionsspektroskopie im Laser-Resonator und photoakustischer Spektroskopie verbessert die Nachweisgrenze von Spurengasen gegenüber konventionellen Absorptionsmessungen durch gleichzeitige Verbesserung der spektralen Empfindlichkeit  $L_{eff}$  und der Nachweisempfindlichkeit  $J/\Delta J$ . Die im Experiment erreichte Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit  $J/\Delta J$  ist bislang eher gering, das Potential der

photoakustischen Spektroskopie wurde noch nicht voll ausgeschöpft. Die durchgeführten Messungen machen jedoch noch andere Vorteile dieser spektroskopischen Methode deutlich: Die Extrapolation der Ergebnisse zeigt, daß trotz der Verwendung eines eher einfachen experimentellen Aufbaus sowohl für den Vielmoden-Lasers als auch für die photoakustische Zelle der dynamische Bereich der Konzentrationsmessung von Joddampf insgesamt gut 10 Größenordnungen umfaßt ( $10^{-13}$  bis  $10^{-3}$  relativer Konzentration). Bei fester Absorptionsweglänge war der dynamische Bereich der Konzentrationsmessung bei der Verwendung des photoakustischen Nachweises 100-mal größer als bei der Verwendung eines hochauflösenden Spektrographen und einer Diodenzeile. Zusätzlich ist die PA-Zelle einfacher in der Handhabung, erheblich preiswerter und auch im infraroten Spektralbereich einsetzbar, in dem die Aufnahme von Emissionsspektren eines Lasers deutlich schwieriger wird.

Aus den experimentellen Ergebnissen lassen sich für weitergehende Untersuchungen noch zwei Empfehlungen ableiten: Die Verwendung von Absorbern mit weniger und spektral weniger dicht liegenden Absorptionslinien und die spektrale Analyse der Laser-Emission mit spektraler Auflösung, die deutlich höher ist als die Linienbreite der Absorption. Für die gleichzeitige Berücksichtigung beider Empfehlungen ist es notwendig, Laser im nahen infraroten Spektralbereich, z. B. Ti:Saphir-Laser oder Nd-dotierte Glas- und Faser-Laser, einzusetzen. In diesem Spektralbereich absorbieren erheblich mehr Gase als im sichtbaren, vor allem organische Substanzen, und die Laser-Emission kann weiterhin zusätzlich mit Gitterspektrograph und Diodenzeile spektral analysiert werden, um so z. B die Bestimmung der absoluten Absorberkonzentration mit dem photoakustischen Nachweis zu eichen und deren Genauigkeit zu prüfen.



## *Kapitel 4*

### **Simulation von Rayleigh-Streuung in einem Vielmoden-Farbstoff-Laser durch frequenzverschoben rückgekoppeltes Licht**

Die Absorptionsspektroskopie im Resonator von Vielmoden-Lasern wird durch Störungen ihrer spektralen Dynamik, wie in Kap. 1.6 beschrieben, behindert. Die Störungen mindern den durch resonatorinterne Absorption verursachten spektralen Kontrast im Emissionsspektrum des Lasers. Bei der Beschreibung der spektralen Dynamik und den experimentellen Untersuchungen wurden deshalb in der Vergangenheit vor allem jene Störungen berücksichtigt, welche die Lichtstärke in einzelnen Moden vergrößern, wie die Spontanemission, oder Licht zwischen den Moden umverteilen, wie beispielsweise SBS oder PP durch Vier-Wellen-Mischung. Prozesse hingegen, die die Frequenz eines Teils des Lichtes in den Moden um einen Betrag verschieben, der erheblich größer als die spektrale Bandbreite der Laser-Emission (z. B. Raman-Streuung) oder kleiner als der Frequenzabstand zwischen den Moden (z. B. Rayleigh-Streuung) ist, wurden vernachlässigt. Als Begründung wird angegeben, daß diese Prozesse in den breitbandigen Resonatorverlusten  $\gamma$  bereits berücksichtigt sind oder die Stärke des Lichtfeldes in den Moden nicht verändern (Rayleigh-Streuung mit kleiner Frequenzverschiebung). Einerseits rechtfertigten die experimentellen Beobachtungen bei Dioden- und Farbstoff-Lasern dieses Vorgehen, andererseits kann die Unabhängigkeit der spektralen Empfindlichkeit von der Pumprate beim Ti:Saphir-Laser und bei Faser-Lasern (siehe Abb. 1.9) nicht zufriedenstellend erklärt werden. Eine naheliegende Ursache, der Einfluß von Rayleigh-Streuung auf die spektrale Dynamik von Vielmoden-Lasern, ist deshalb Gegenstand des in diesem Kapitel beschriebenen Experimentes.

#### **4.1 Experimenteller Aufbau**

Rayleigh-Streuung wird hier simuliert durch Rückkopplung frequenzverschobenen Lichtes in den Resonator eines Rh6G-Farbstoff-Lasers. Dieser Laser ist für das Experiment besonders geeignet, da seine spektrale Dynamik bereits gründlich untersucht wurde und intrinsische Rayleigh-Streuung aufgrund der geringen Dicke des Farbstoffstrahls tatsächlich vernachlässigt werden kann. Der experimentelle Aufbau ist in Abb. 4.1. dargestellt.

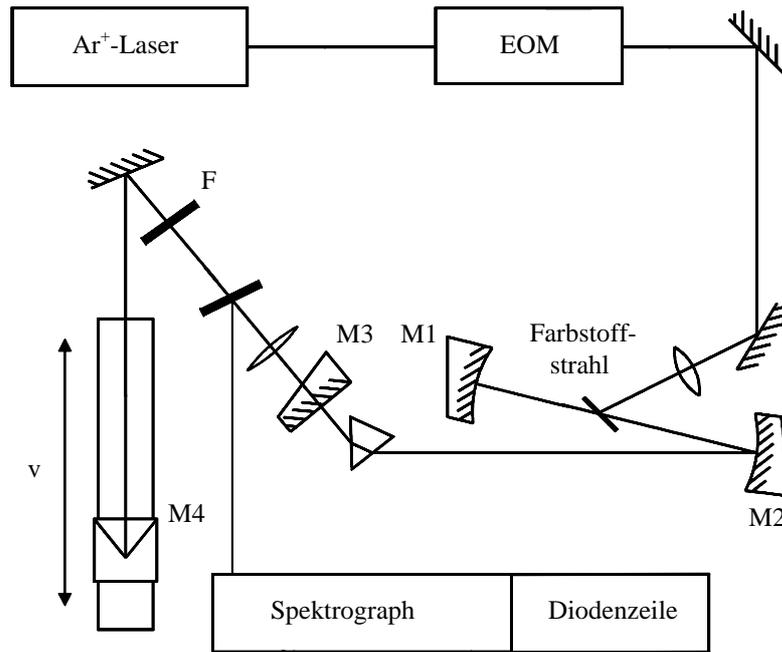


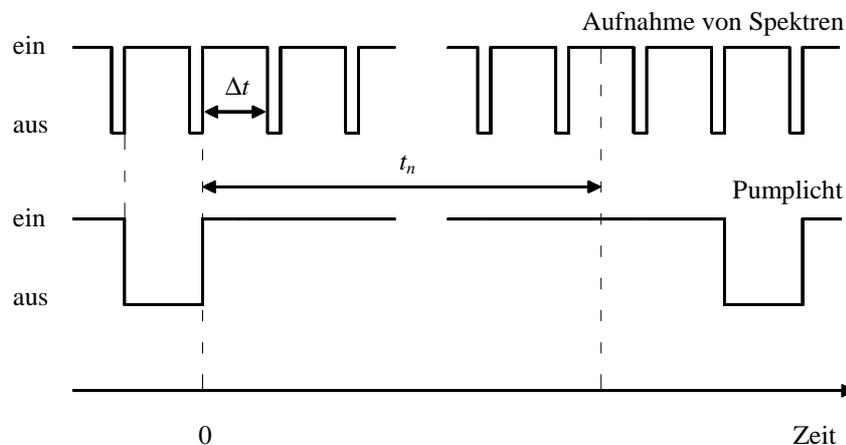
Abb. 4.1: Experimenteller Aufbau zur Simulation von Rayleigh-Streuung in einem Vielmoden-Farbstoff-Laser.

Der Farbstoff-Laser wird mit einem Ar<sup>+</sup>-Laser bei  $\lambda = 514 \text{ nm}$  angeregt. Die Spiegel M1 und M2 seines gefalteten und astigmatismus-kompensierten 3-Spiegel-Resonators haben Krümmungsradien von 15 cm bzw. 30 cm und sind hochreflektierend. Der ebene Auskoppelspiegel M3 hat die Transmission 2,4%. Die Rückseiten der Spiegel sind AR-beschichtet und gegen die optische Achse geneigt, um spektrale Modulation im Emissionsspektrum durch Vielstrahlinterferenz zu vermeiden. Das Prisma im Resonator dient der breitbandigen spektralen Selektion und Wellenlängenabstimmung der Laser-Emission. Seine Flächen stehen, wie auch der Farbstoffstrahl (Rhodamin 6G gelöst in Äthylenglycol), im Brewster-Winkel zur optischen Achse. Der Laser emittiert damit linear polarisiertes Licht in viele longitudinale Resonatormoden, transversal ist nur die Grundmode angeregt. Die Resonatorlänge beträgt  $L = 2,07 \text{ m}$ . Der elektro-optische Modulator (EOM) mit einer Anstiegszeit von  $1 \mu\text{s}$  wird zur Stabilisierung und zum Schalten der Amplitude des Pumplichtes eingesetzt.

Der kollimierte Ausgangsstrahl des Lasers wird mit einem Glas-Substrat geteilt. Der reflektierte Strahl, ca. 5% der gesamten Ausgangsleistung, wird mit einem 1,2 m-Gitterspektrographen spektral analysiert. Die Emissionsspektren des Lasers werden mit einer Diodenzeile mit 1024 photoelektrischen Elementen (Pixeln) aufgenommen und in einem Zweikanal-Digitaloszilloskop mit 10 Bit dynamischer und 20 MHz Frequenzauflösung gespeichert. Die Diodenzeile ist intern in zwei ineinander verschränkte Kanäle mit je 512

Elementen geteilt. Beide Kanäle werden voneinander unabhängig elektronisch verarbeitet. Die Breite der einzelnen Elemente von  $14\ \mu\text{m}$  entspricht zugleich ihrem geometrischen Abstand. Ihr spektraler Abstand in der Bildebene des Spektrographen beträgt  $650\ \text{MHz}$  bzw.  $0,02\ \text{cm}^{-1}$ , so daß jedes Element über ca. 9 benachbarte longitudinale Lasermoden spektral integriert.

Für die Eichung der ICA-Messungen werden transiente Spektren der Laser-Emission (vgl. Abb. 1.6) ohne optische Rückkopplung des Lichtes in den Laser aufgenommen. Das Schalten des  $\text{Ar}^+$ -Lasers wird dazu mit den Auslesezyklen der Diodenzeile so synchronisiert, daß das Pumplicht für genau einen Zyklus ausgeschaltet wird und für die folgenden 15 (oder 31) Zyklen einen konstanten Wert annimmt (vgl. Abb. 4.2). Das Untergrundsignal, aufgenommen von der Diodenzeile während das Pumplicht ausgeschaltet ist, wird von den folgenden 15 (31) Aufnahmen abgezogen. Die Auslesezyklen dauern hier jeweils  $\Delta t = 300\ \mu\text{s}$  (oder  $500\ \mu\text{s}$ ) an. Das während des n-ten Auslesezyklus aufgenommene Signal entspricht dem Emissionsspektrum des Lasers zur Zeit  $t_n$ , gemessen von Beginn der Laser-Oszillation bis zur Mitte des n-ten Auslesezyklus. Die Aufnahmen werden über 128 Serien solcher Schaltvorgänge des Pumplichtes gemittelt. Berücksichtigt man die zusätzliche spektrale Mittelung über neun longitudinale Moden, so erwartet man Rauschen von weniger als 3% [49].



**Abb. 4.2:** Zeitschema zur Aufnahme transienter Spektren der Laser-Emission. Das Schalten des Pumplichtes (unten) wird mit den Auslesezyklen der Diodenzeile (oben) synchronisiert.

Der zweite, am Glas-Substrat transmittierte, Teil des Ausgangsstrahls des Lasers wird durch einen Satz Neutralfilter F abgeschwächt und an einem Retroreflektor (Spiegel M4) in sich selbst reflektiert. Der Reflektor besteht aus 3 goldbeschichteten, in einem Winkel von  $90^\circ \pm 5''$  zueinander angeordneten, ebenen Spiegeln und ist auf einem Messingblock montiert. Der Messingblock gleitet auf einer 50 cm langen Luftkissenschiene und kann mit Hilfe eines Elektromotors mit konstanter Geschwindigkeit in jede der beiden Richtungen gezogen

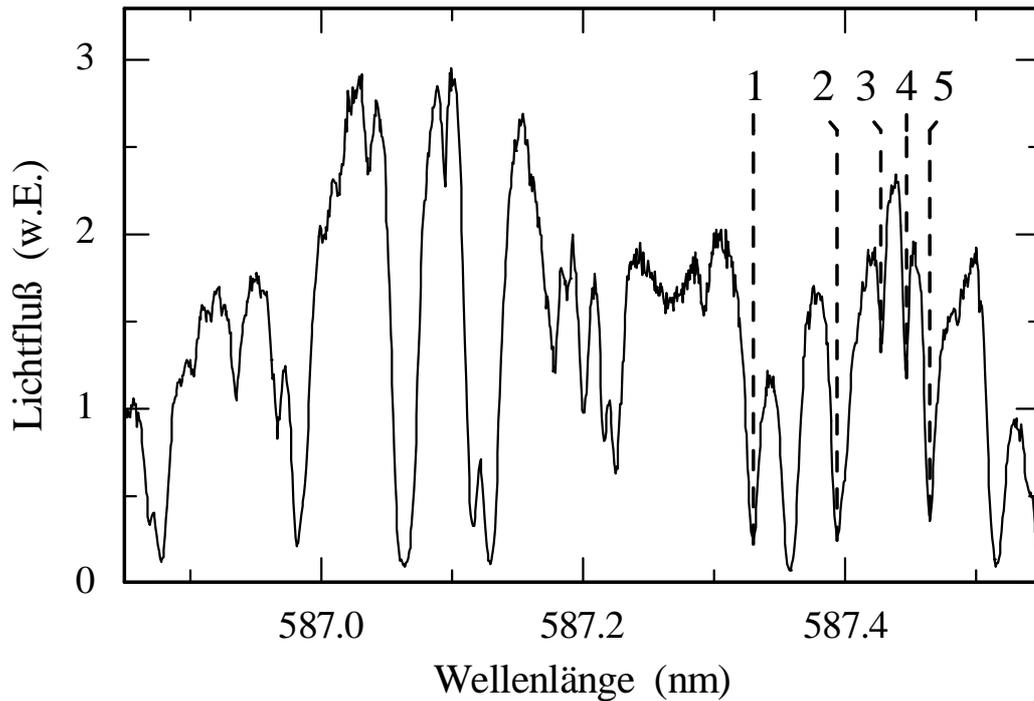
werden. Die Geschwindigkeit wird im Experiment von 0,23 mm/s bis 18,49 mm/s variiert, so daß die Frequenz  $\omega$  des reflektierten Lichtes um  $\delta\omega = 2,5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$  bis  $\delta\omega = 2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$  ( $\delta\nu = 0,39 \text{ kHz}$  bis  $\delta\nu = 31,5 \text{ kHz}$ ) doppler-verschoben wird. Für den Großteil der Messungen wird der Retroreflektor lediglich in einem 10 cm langen Teilabschnitt der Luftkissenschiene bewegt, um Änderungen des Strahlverlaufs durch die veränderte Position des Reflektors möglichst gering zu halten. Das in den Resonator rückgekoppelte und in seiner Frequenz doppler-verschobene Licht simuliert eine Frequenzkomponente von Rayleigh-Streuung. Die Stärke der Rückkopplung wird durch Neutralfilter mit entsprechender optischer Dichte (Transmission zwischen 0,39% und 46%) kontrolliert.

Die spektrale Empfindlichkeit des Lasers gegen Absorption im Resonator *mit* optischer Rückkopplung von Spiegel M4 wird durch die Aufnahme stationärer Emissionsspektren des Lasers bestimmt. Während der Spiegel M4 sich mit konstanter Geschwindigkeit bewegt, wird von 4096 aufeinanderfolgenden Auslesezyklen der Diodenzeile das Ergebnis jedes zweiten digitalisiert, gespeichert und zur anschließenden Mittelung verwendet. Die Dauer eines Auslesezyklus der Diodenzeile, gleichbedeutend mit der Integrationszeit, beträgt 2 ms bei großer und 5 ms bei geringer Spiegelgeschwindigkeit.

## 4.2 Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit

Im Experiment wird zuerst das Spektrum der atmosphärischen Absorption geeicht. Die Emission des Farbstoff-Lasers ohne optische Rückkopplung wurde im Wellenlängenbereich von 586,85 nm bis 587,55 nm schrittweise durchgestimmt und jeweils zum Zeitpunkt  $t_n = 1,25 \text{ ms}$  nach Einschalten des Pumplichtes aufgenommen. Das aus sieben einzelnen Aufnahmen konstruierte Gesamtspektrum des Lasers mit atmosphärischer Absorption ist in Abb. 4.3 dargestellt.

Die Wellenlängen und Absorptionskoeffizienten der Absorptionslinien 1 bis 5 sind in Tab. 4.1 zusammengefaßt; sie werden zur Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit aus den stationären Emissionsspektren des Farbstoff-Lasers im Dauerstrichbetrieb verwendet. Die Absorptionskoeffizienten  $\kappa_q$  der Linien wurden aus den Aufnahmen der transienten Spektren der Laser-Emission, gemäß der im Zusammenhang mit Abb. 1.7 in Kap. 1.5 erläuterten Vorgehensweise, bestimmt. Die Genauigkeit ihrer Messung beträgt 5%. Die Wellenlängen stimmen mit früheren Messungen der Absorption von Sonnenlicht in der Atmosphäre [65] und von ICA [69] überein.



**Abb. 4.3:** Spektrum des Farbstoff-Lasers mit atmosphärischer Absorption, konstruiert aus einzelnen Aufnahmen der Emission zum Zeitpunkt  $t_n = 1,25$  ms nach Einschalten des Pumplichtes. Die markierten Linien werden zur Auswertung weiterer experimenteller Daten verwendet.

Nr.	$\lambda$ (nm)	$\kappa$ ( $10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ )
1	587.330	37.1
2	587.396	36.5
3	587.425	9.7
4	587.444	12.8
5	587.465	33.2

Tab. 4.1: Wellenlänge  $\lambda$  und Absorptionskoeffizient  $\kappa_q$  der Absorptionslinien 1 bis 5 aus Abb. 4.3.

In diesem Experiment dient als Maß für die spektrale Empfindlichkeit des Farbstoff-Lasers die spektrale Sättigungszeit  $t_s$ . Sie wird unter den verschiedenen experimentellen Bedingungen, veränderte Pumprate und Stärke der optischen Rückkopplung, aus den stationären Emissionsspektren im Dauerstrichbetrieb bestimmt. Aus den Gl. 1.28 und 1.29 erhält man

$$t_s = \frac{K_q^{st}}{c\kappa_q} \quad (4.1)$$

mit dem stationären Absorptionssignal  $K_q^{st}$  und dem Absorptionskoeffizienten  $\kappa_q$ .

### 4.3 Einfluß vorhandener Vier-Wellen-Mischung auf die spektrale Empfindlichkeit

Die spektrale Empfindlichkeit von Farbstoff-Lasern gegen Absorption im Resonator ist durch nichtlineare Wechselwirkungen dritter Ordnung, in diesem Fall durch Vier-Wellen-Mischung aufgrund von Besetzungsoszillationen des oberen Laser-Niveaus, begrenzt. In der Näherung aus Kap. 1.6 wird diese Wechselwirkung in der Ratengleichung 1.27 durch die Störungsrate  $X_q = D(M_q^{st})^2$  beschrieben, und die spektrale Sättigungszeit fällt wie

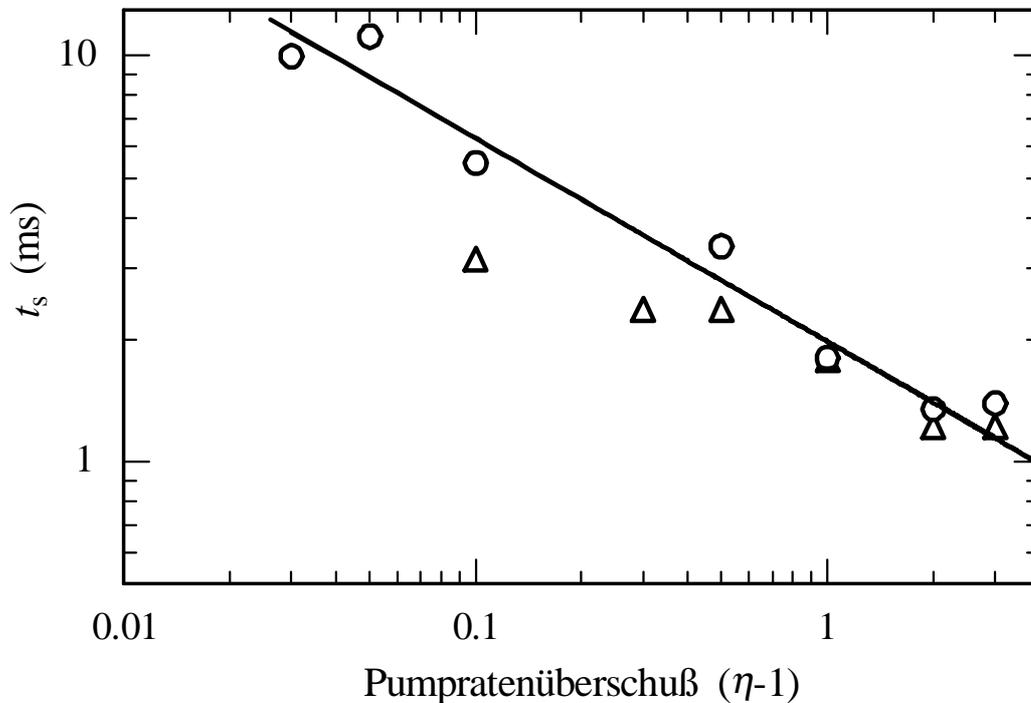
$$t_s = \frac{L_{eff}}{c} = \left( \frac{\pi^2 B_0^2 Q^2}{A^2 D^2 \gamma} \right)^{1/3} \frac{1}{(\eta - 1)^{2/3}} \quad (1.31)$$

in Abhängigkeit von der Pumprate  $\eta$ . Für den hier gegebenen experimentellen Aufbau wurden stationäre Emissionsspektren des Lasers im Dauerstrichbetrieb sowohl *mit* als auch *ohne* optische Rückkopplung für verschiedene Pumpraten aufgenommen. Der Einfluß der Vier-Wellen-Mischung auf die spektrale Dynamik läßt sich so von dem der optischen Rückkopplung unterscheiden. In Abb. 4.4 ist die spektrale Sättigungszeit  $t_s$  gegen den Pumpratenüberschuß im Intervall  $0,02 \leq (\eta - 1) \leq 2$  aufgetragen. Die Meßdaten wurden jeweils über die drei starken Absorptionslinien (1, 2, 5) und die zwei schwachen (3, 4) gemittelt. Die Anpassung der Funktion  $t_s = 1/a(\eta - 1)^p$  an die Meßdaten liefert für den Exponenten  $p = 0,5 \pm 0,1$ . Die Abhängigkeit der spektralen Sättigungszeit  $t_s$  von der Pumprate ist etwas schwächer als mit der Näherung für Gl. 1.31 vorhergesagt, reproduziert jedoch das Ergebnis der Messungen mit ähnlichen Aufbau aus Kap. 2.2, Abb. 2.6 und von Simulationsrechnungen mit Bewegungsgleichungen für die Feldamplituden [32]. Der Einfluß von nichtlinearen Wechselwirkungen wird deshalb in diesem Experiment durch

$$t_s = \frac{1}{a(\eta - 1)^{1/2}} \quad (4.2)$$

mit  $a = 505 \text{ s}^{-1}$  bei der Datenauswertung berücksichtigt. Zwei Datenpunkte in Abb. 4.4, gemessen für die starken Absorptionslinien bei kleiner Pumprate, weichen von der Anpassung

nach Gl. 4.2 etwas ab. Unter den gegebenen experimentellen Bedingungen ist das zugehörige Absorptionssignal so groß, daß das Licht im Zentrum der Absorptionslinie nicht vom Rauschen unterschieden werden kann. Die Datenpunkte mit sehr starkem Absorptionssignal wurden deshalb bei der Anpassung nach Gl. 4.2 nicht berücksichtigt.



**Abb. 4.4:** Gemessene spektrale Sättigungszeit  $t_s$  des Farbstoff-Lasers und die Anpassung nach Gl. 4.2 aufgetragen gegen den Pumpratenüberschuß. Die Meßdaten wurden jeweils über die drei starken Absorptionslinien 1, 2, 5 ( $\Delta$ ) und die zwei schwachen 3, 4 (O) gemittelt.

#### 4.4 Einfluß von Rayleigh-Streuung auf die spektrale Empfindlichkeit

Rayleigh-Streuung, simuliert durch Rückkopplung frequenzverschobenen Lichtes oder verursacht durch lokale Fluktuationen der Dichte und Temperatur im aktiven Medium, verschiebt Frequenz und Phase eines Teils der Lichtfelder in den Resonatormoden. Die Frequenzverschiebung ist gering, das gestreute Licht bleibt in der Resonatormode und wirkt als Kohärenzstörung, deren Stärke in der Näherung aus Kap. 1.6 in der Ratengleichung 1.27 bei Vernachlässigung spontaner Emission durch die Störungsrate  $X_q = RM_q^{st}$  beschrieben wird. Ist der Einfluß von Rayleigh-Streuung und nichtlinearer Wechselwirkungen dritter Ordnung auf die spektrale Laser-Dynamik von gleicher Größenordnung, wird die Störungsrate durch  $X_q = RM_q^{st} + D(M_q^{st})^2$  beschrieben. Unter Berücksichtigung von Gl. 4.2 kann die spektrale Sättigungszeit in Abhängigkeit von der Pumprate durch

$$t_s = \frac{1}{a(\eta - 1)^{1/2} + R} \quad (4.3)$$

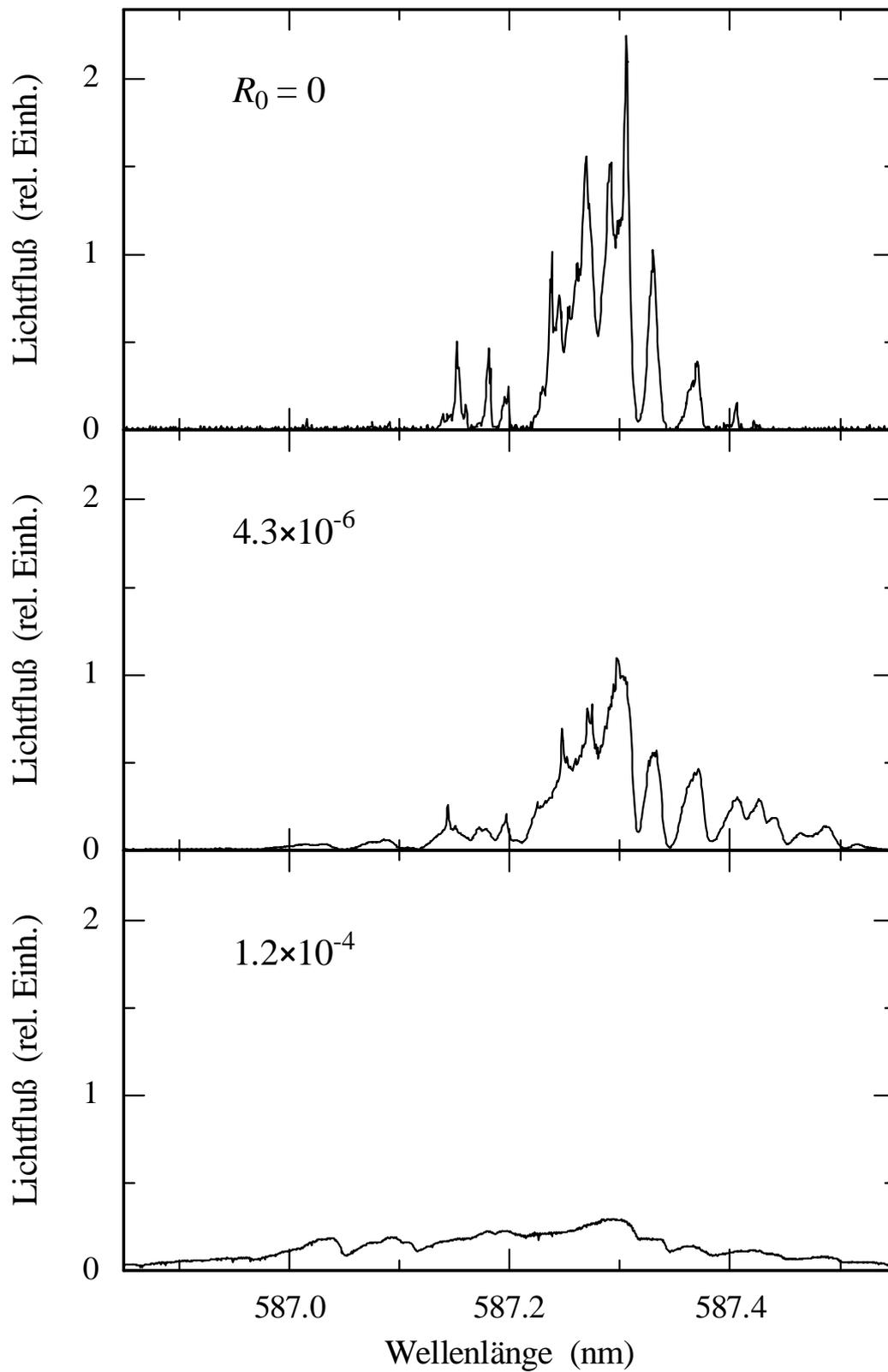
genähert werden. Im Experiment wird Rayleigh-Streuung in Gegenwart von Vier-Wellen-Mischung durch Besetzungszillationen des oberen Laser-Niveaus simuliert. Der Koeffizient für nichtlineare Wechselwirkung  $a$  wurde wie in Kap. 4.4 beschrieben bestimmt und wird bei allen Messungen als konstant vorausgesetzt. Die Rate für Rayleigh-Streuung  $R$  wird durch Neutralfilter unterschiedlicher optischer Dichte, d. h. durch die Stärke der optischen Rückkopplung, verändert.

#### 4.5 Spektrale Empfindlichkeit des Farbstoff-Lasers mit optischer Rückkopplung

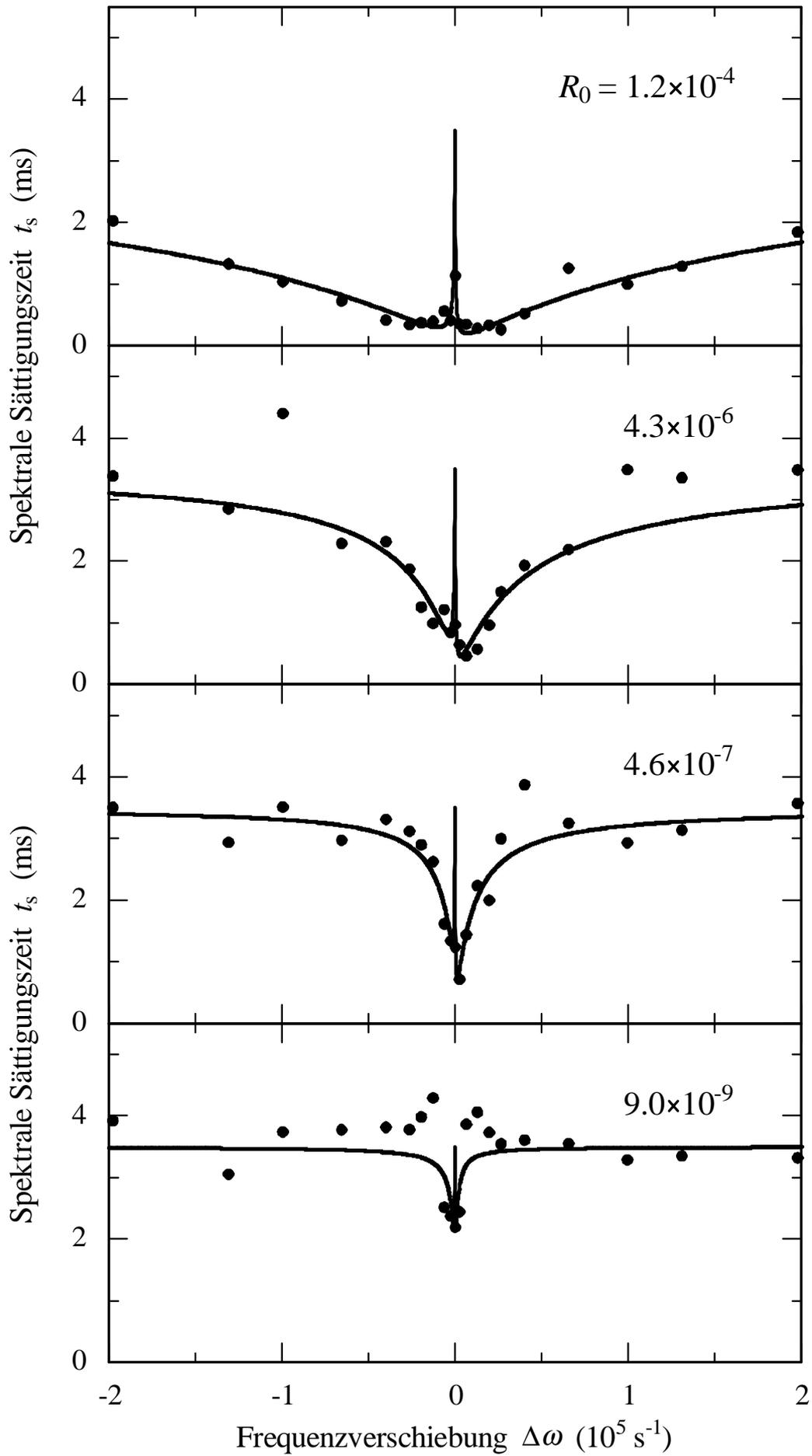
Der Einfluß von frequenzverschoben in den Resonator rückgekoppeltem Licht auf das Emissionsspektrum des Farbstoff-Lasers ist exemplarisch für drei verschiedene Stärken der optischen Rückkopplung in Abb. 4.5 gezeigt. Die Pumprate  $\eta = 1,1$  und die Frequenzverschiebung des rückgekoppelten Lichtes  $\Delta\omega = -2,6 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$  ist bei allen Messungen gleich. Das obere Spektrum wurde ohne optische Rückkopplung aufgenommen, das mittlere und untere Spektrum demonstrieren die Abnahme der spektralen Empfindlichkeit durch die Rückkopplung  $R_0$

$$R_0 = T_F^2 T_M^2. \quad (4.4)$$

Die Größen  $T_F$  und  $T_M$  bezeichnen jeweils die Transmission des Neutralfilters F (variabel) und des Spiegels M3 (in allen Messungen  $T_M = 0,024$ ). Die Abnahme der spektralen Empfindlichkeit geht einher mit der Zunahme der spektralen Bandbreite der Laser-Emission. Diese Beobachtungen unterstützen die Annahme, daß jegliche Kohärenzstörung des Lasers die Empfindlichkeit seines Emissionsspektrums gegen resonatorinterne Absorption vermindert.



**Abb. 4.5:** Emissionsspektren des Farbstoff-Lasers mit verschieden starker optischer Rückkopplung  $R_0$ . Die Frequenzverschiebung des Lichtes beträgt  $\Delta\omega = -2,6 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ , die Pumprate ist  $\eta = 1,1$ .



**Abb. 4.6:** Gemessene spektrale Sättigungszeit  $t_s$  des Lasers und Anpassung nach Gl. 4.9 als Funktion der Frequenzverschiebung  $\Delta\omega$  für verschiedene Stärken der optischen Rückkopplung  $R_0$ . Die Pumprate ist  $\eta = 1,1$ .

Um die Wirkung der optischen Rückkopplung auf die spektrale Dynamik des Farbstoff-Lasers quantitativ zu untersuchen, wurde die spektrale Sättigungszeit  $t_s$  als Funktion der Frequenzverschiebung für verschiedene Stärken der optischen Rückkopplung und verschiedene Pumpraten gemessen. Sie wird nach Gl. 4.1 aus dem Absorptionssignal in den stationären Emissionsspektren  $K_q^{st}$  der starken Absorptionslinien (1, 2 und 5) berechnet. Das Absorptionssignal der schwachen Linien ist für die Bestimmung der spektralen Sättigungszeit nicht geeignet, da hier die spektrale Empfindlichkeit gegen ICA durch optische Rückkopplung so stark vermindert wird, daß diese Linien im Emissionsspektrum nicht mehr sichtbar sind. Abbildung 4.6 zeigt die spektrale Sättigungszeit als Funktion der Frequenzverschiebung des rückgekoppelten Lichtes  $\Delta\omega$  für verschiedene Stärken der optischen Rückkopplung  $R_0$ . Die spektrale Sättigungszeit sinkt zunächst mit abnehmender Frequenzverschiebung, nimmt bei einer bestimmten Frequenzverschiebung  $\Delta\omega_{min}$  das Minimum  $t_{min}$  an und wächst wieder, wenn die Frequenzverschiebung gegen  $\Delta\omega = 0$  strebt. Bei großer Frequenzverschiebung  $\Delta\omega$  wird offensichtlich Licht in den Resonator, jedoch nicht resonant zu den jeweiligen Laser-Moden rückgekoppelt, so daß das Licht zerfällt, ohne die Moden zu stören. Bei optischer Rückkopplung von in der Frequenz nicht verschobenen Lichtes ( $\Delta\omega = 0$ ) wird möglicherweise ein passiver Resonator sehr schwach, aber stabil, an den Laser-Resonator gekoppelt und so nur der Resonatorverlust  $\gamma$  geringfügig modifiziert. Diese erste Erklärung wird durch die genauere Betrachtung der durch optische Rückkopplung im Laser verursachten Störung bestätigt.

Die optische Rückkopplung des um  $\Delta\omega$  frequenzverschobenen Lichtes in den Resonator verändert den Lichtfluß und damit die Photonenzahlen  $M_q$  in den einzelnen Laser-Moden. Diese Störung wird als Interferenz des elektrischen Feldes  $E_0$ , korrespondierend zum Lichtfluß  $M_q c/2L$  in der Mode  $q$ , und des elektrischen Feldes  $E_1 \ll E_0$ , korrespondierend zum rückgekoppelten Lichtfluß, betrachtet. Die beiden Felder werden als *monochromatisch* angenommen, ihr Interferenzterm wird durch  $2E_0 E_1 \sin(\Delta\omega t)$  beschrieben. Die Amplitude des rückgekoppelten Lichtfeldes  $E_1$  ist dabei proportional zu

$$E_1 \propto \sqrt{\alpha R_0} E_0 g(\Delta\omega, \beta) \frac{\pi c}{2L} = \sqrt{\alpha R_0} E_0 \frac{\beta / 2\pi}{(\beta / 2)^2 + (\Delta\omega)^2} \frac{\pi c}{2L} \quad (4.5)$$

mit der Frequenzverschiebung  $\Delta\omega$  von der spektralen Position der ungestörten Mode und ihrer Halbwertsbreite  $\beta$  (FWHM). Der Wirkungsgrad, mit dem das rückgekoppelte Licht in die Laser-Moden injiziert wird, ist mit  $\alpha$  bezeichnet. Er hängt von der Geometrie des Laser-Strahls und der Güte der optischen Elemente im Strahlengang ab. Die Auskopplung eines Teils des ungestörten elektrischen Feldes  $E_0$  durch den Spiegel M3, die zweimalige Transmission durch den Neutralfilter F und die Einkopplung in den Resonator wird durch  $R_0$  beschrieben. Die Funktion

$$g(\Delta\omega, \beta) = \frac{\beta / 2\pi}{(\beta / 2)^2 + (\Delta\omega)^2} \quad (4.6)$$

berücksichtigt den Einfluß der Frequenzverschiebung  $\Delta\omega$  und der Güte des Resonators, ausgedrückt durch die Halbwertsbreite  $\beta$  der ungestörten Mode, auf die Amplitude des Lichtfeldes  $E_I$ . Sie folgt aus der Betrachtung von Vielstrahlinterferenz zwischen den Endspiegeln des Resonators [2]. Die Photonenzahl  $M_q$  in den Moden ändert sich nun aufgrund der Interferenz der elektrischen Felder  $E_0$  und  $E_I$  periodisch um den Betrag  $\Delta M = 2E_0E_I$  mit

$$\Delta M(t) = \Delta M \sin(\Delta\omega t) = \sqrt{\alpha R_0} M_q^{st} g(\Delta\omega, \beta) \frac{\pi c}{L} \sin(\Delta\omega t) \quad (4.7)$$

Aus dieser Gleichung kann die mittlere Störungsrate  $X_q$  der Photonenzahl

$$X_q = \frac{d}{dt} \langle |\Delta M(t)| \rangle = \Delta M |\Delta\omega| \frac{2}{\pi} = \sqrt{\alpha R_0} M_q^{st} g(\Delta\omega, \beta) |\Delta\omega| \frac{2c}{L} \quad (4.8)$$

abgeschätzt werden, wobei sich zeigt, daß ihr Wert für sehr große und sehr kleine Frequenzverschiebungen gegen null strebt. Die spektrale Sättigungszeit  $t_s$  ist nach Gl. 4.3 und 4.8 durch

$$t_s = \frac{1}{a(\eta - 1)^{1/2} + (\alpha R_0)^{1/2} g(\Delta\omega, \beta) |\Delta\omega| 2c / L} \quad (4.9)$$

gegeben.

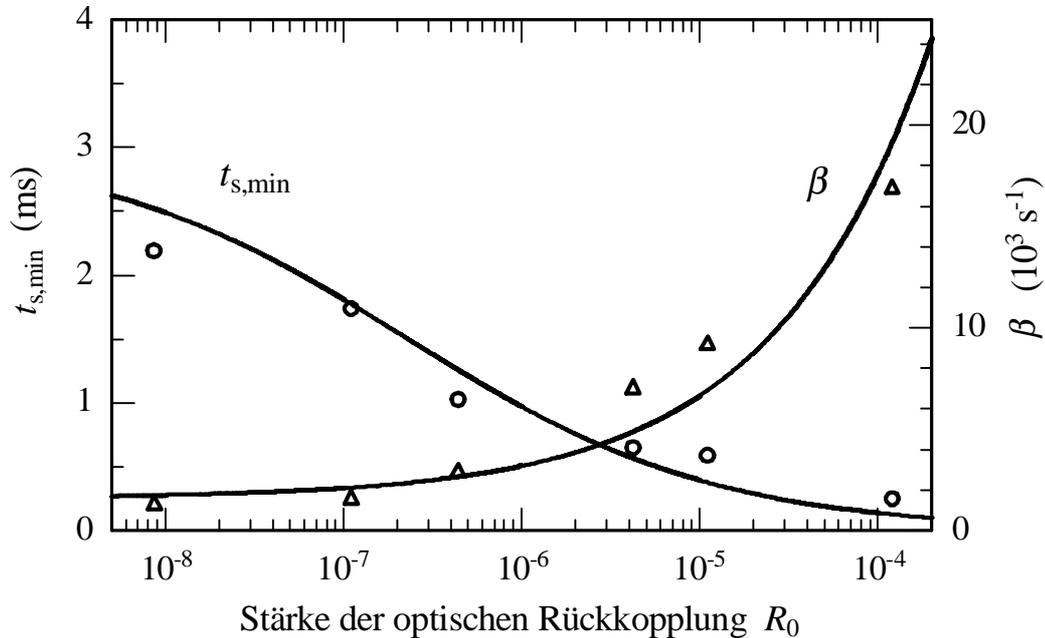
Die experimentellen Daten in Abb. 4.6 wurden mit Gl. 4.9 angepaßt. Die spektrale Sättigungszeit für große Frequenzverschiebungen wurde bei allen Kurven zu  $t_s = 3,5$  ms gewählt und entspricht der Empfindlichkeit des Lasers ohne Rückkopplung. Die experimentellen Daten zeigen spektrale Asymmetrie, sie wird möglicherweise durch ein spektral

asymmetrisches Profil der Emission in die Laser-Moden, z. B. aufgrund von Vier-Wellen-Mischung und Dispersion im Resonator [40], verursacht. Aus diesem Grund wurden die Daten in Abb. 4.6 für positive und negative Frequenzverschiebungen getrennt angepaßt. Die spektrale Sättigungszeit  $t_s$  nimmt ihren minimalen Wert

$$t_{s,\min} = \frac{1}{a(\eta - 1)^{1/2} + (\alpha R_0)^{1/2} c / L\pi} \quad (4.10)$$

jeweils bei der Frequenzverschiebung  $\Delta\omega_{\min} = \beta/2$  an. Die Störung durch Rückkopplung ist hier mit  $R_{\max} = (\alpha R_0)^{1/2} c / L\pi$  am größten.

Das Minimum der spektralen Sättigungszeit ist zusammen mit der Anpassung nach Gl. 4.10 in Abb. 4.7 gegen die Stärke der optischen Rückkopplung  $R_0$  aufgetragen. Die Datenpunkte geben den Mittelwert der Messungen mit positiver und negativer Frequenzverschiebung wieder. Die Anpassung reproduziert die Beobachtungen zufriedenstellend und liefert für den Wirkungsgrad  $\alpha$ , mit dem das rückgekoppelte Licht in die Laser-Moden injiziert wird, den Wert  $\alpha = 2,6 \cdot 10^{-3}$ .



**Abb. 4.7:** Minimum der spektralen Sättigungszeit  $t_{s,\min}$  (o) und der spektralen Bandbreite der Laser-Moden  $\beta$  ( $\Delta$ ) als Funktion der Stärke der optischen Rückkopplung  $R_0$  für  $\eta = 1,1$ .

Die spektralen Bandbreite der Laser-Moden  $\beta = 2\Delta\omega_{\min}$  ist in Abb. 4.7 ebenfalls als Funktion der Stärke der optischen Rückkopplung  $R_0$  dargestellt. Die Zunahme der spektralen

Bandbreite korreliert mit der Abnahme der spektralen Sättigungszeit. Die Anpassung erfolgte mit dem Kehrwert aus Gl. 4.10.

Der Zusammenhang zwischen spektraler Sättigungszeit und spektraler Bandbreite der Laser-Moden wird wieder aus der Betrachtung von Vielstrahlinterferenz von Lichtwellen, deren Amplitude aufgrund der Störungsrate  $X_q$  abgeschwächt wird, abgeleitet. Die spektrale Verteilung des Lichtflusses wird durch die Airy-Formel

$$I = I_0 \frac{1}{1 + F \sin^2(\Delta\varphi / 2)} \quad (4.11)$$

mit  $\Delta\varphi = 2L\Delta\omega/c$  und  $F = 4(1 - \delta) / \delta^2$  beschrieben [2]. Die Größe  $\Delta\varphi$  bezeichnet die Phasendifferenz der Lichtwellen mit dem Frequenzabstand  $\Delta\omega$  zur Eigenfrequenz der Resonatormoden nach einem Resonatorumlauf; die Größe  $\delta$  den relativen Verlust des Lichtflusses aufgrund der Störungsrate  $X_q$  bei einem Durchgang durch den Resonator (halber Resonatorumlauf). Dieser Verlust beträgt  $\delta = X_q L / M_q^{st} c$ . Für  $\delta \ll 1$  ist  $F = (2 / \delta)^2 = (2M_q^{st} c / LX_q)^2$  und die spektrale Verteilung des Lichtflusses  $I(\omega)$  hat das Lorentz-Profil

$$I(\omega) = I_0 \frac{1}{1 + (2M_q^{st} / X_q)^2 \Delta\omega^2} \quad (4.12)$$

mit der Halbwertsbreite  $\beta = X_q / M_q^{st}$  (FWHM). Zusammen mit Gl. 1.29 folgt hieraus für das Produkt aus spektraler Sättigungszeit und Bandbreite der Laser-Moden

$$\beta \cdot t_s = 1 \quad (4.13)$$

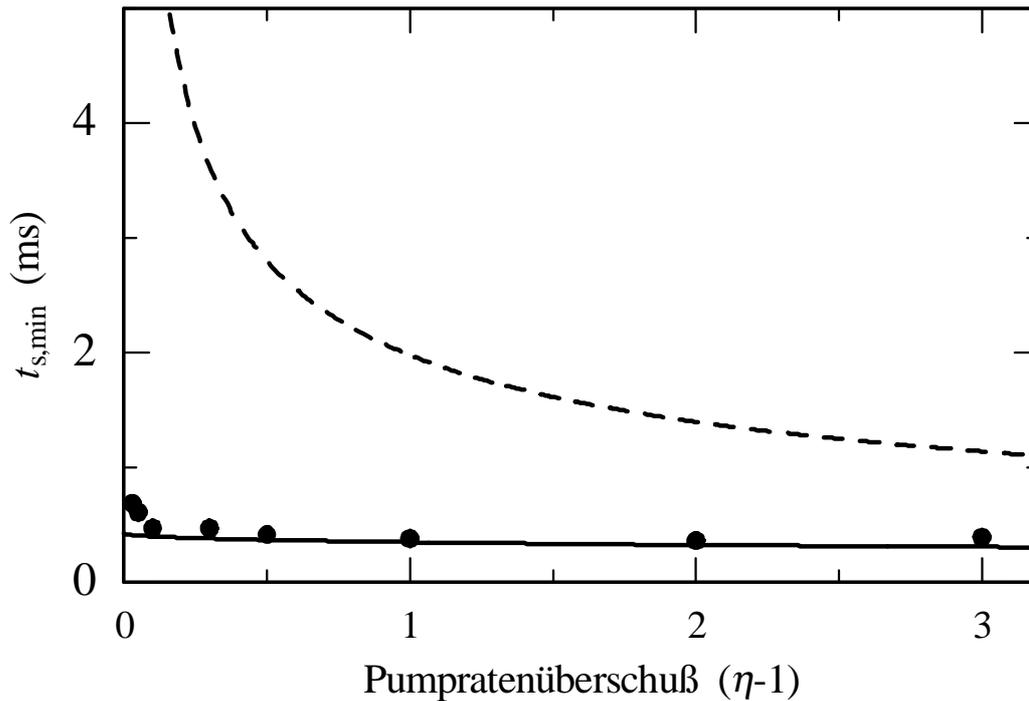
Das Ergebnis der Gl. 4.13 spiegelt den fundamentalen Zusammenhang zwischen der spektralen Bandbreite der Laser-Emission in einzelnen Laser-Moden und der spektralen Laser-Dynamik, charakterisiert durch die spektrale Sättigungszeit bzw. Empfindlichkeit gegen ICA, in Vielmoden-Lasern wieder. Dieser Zusammenhang wird im Experiment überprüft, denn die Bestimmung des Minimums der spektralen Sättigungszeit  $t_{s,min}$  in Abb. 4.6 geht einher mit der Bestimmung der Frequenzverschiebung  $\Delta\omega = \beta/2$ , bei der dieses Minimum angenommen wird. Gemittelt über alle Datenpunkte aus Abb. 4.7 ist das Produkt  $\beta \cdot t_{s,min} = 3,9 \pm 1$  anstelle von 1. Dieser Unterschied ist nicht unrealistisch, denn zum einen

handelt es sich um ein sehr einfaches Modell zur Beschreibung der optischen Rückkopplung und zum anderen gibt die angegebene Unsicherheit allein den statistischen Fehler wieder. Der systematische Fehler wird dominiert durch die sich zeitlich ändernde Fehlansrichtung der optischen Rückkopplung bei der Bewegung des Retroreflektors, wodurch die spektrale Sättigungszeit weniger stark reduziert wird. Zusätzlich tragen die spektral asymmetrische Emission in die einzelnen Laser-Moden und die begrenzte Anzahl von Datenpunkten zur Abweichung bei.

## 4.6 **Schlußfolgerungen aus den experimentellen Ergebnisse**

Die im vorangegangenen Abschnitt dargestellten Ergebnisse zur Simulation von Rayleigh-Streuung in einem Vielmoden-Farbstoff-Laser zeigen, das die Störung des resonatorinternen Lichtfeldes eines Lasers die spektrale Sättigungszeit der Laser-Dynamik vermindert und gleichzeitig die spektrale Bandbreite einzelner Laser-Moden erhöht. Daraus läßt sich ableiten, daß die spektrale Bandbreite von Laser-Moden, wie sie von Schawlow und Townes [70] unter der Annahme von Spontanemission als einziger Störung berechnet wurde, mit den meisten Lasern unerreichbar ist. Vielmehr wird die spektrale Bandbreite der Laser-Moden durch die dominante Störung der Laser-Dynamik, z. B. Rayleigh-Streuung oder nichtlineare Wechselwirkungen dritter Ordnung, bestimmt. Der in Gl. 4.13 aufgestellte Zusammenhang zwischen spektraler Sättigungszeit  $t_s$  und Bandbreite der Laser-Moden  $\beta$  ist fundamentale Natur und kann als Verallgemeinerung der Schawlow-Townes-Bedingung betrachtet werden. Die Anwendung *aller* Techniken der Laser-Spektroskopie ist bei Messungen, die hohe spektrale Auflösung und Präzision und/oder hohe Empfindlichkeit erfordern, hiervon betroffen.

Die spektrale Sättigungszeit  $t_s$  hängt nach Gl. 4.9 sowohl von der Pumprate  $\eta$  als auch von der Stärke der optischen Rückkopplung  $R_0$  ab. Die Anpassungen an die experimentellen Daten in Abb. 4.4 und 4.7 liefern die Werte für den Parameter  $a$ , der den Einfluß der Vier-Wellen-Mischung auf die spektrale Sättigungszeit wiedergibt, und den Wirkungsgrad  $\alpha$ , mit dem das rückgekoppelte Licht in die Laser-Moden injiziert wird. Diese Werte kann man verwenden, um die Abhängigkeit der minimalen spektralen Sättigungszeit  $t_{s,min}$  von der Pumprate *in Gegenwart optischer Rückstreuung* zu berechnen.



**Abb. 4.8:** Minimale spektrale Sättigungszeit  $t_{s,min}$  als Funktion des Pumpratenüberschusses  $\eta-1$  berechnet nach Gl. 4.10 ohne (gestrichelte Linie) und mit optischer Rückkopplung der Stärke  $R_0 = 1,14 \cdot 10^{-5}$  (durchgezogene Linie). Die Datenpunkte (●) sind Meßwerte bei  $R_0 = 1,14 \cdot 10^{-5}$ .

Diese Berechnung ist in Abb. 4.8 für die Stärke der optischen Rückkopplung  $R_0 = 1,14 \cdot 10^{-5}$  als durchgezogene Linie dargestellt. Die gestrichelte Linie gibt die Abhängigkeit der spektralen Sättigungszeit ohne optische Rückkopplung aus Abb. 4.4 wieder. Der Vergleich dieser beiden Kurven zeigt die starke Abnahme der spektralen Sättigungszeit und Empfindlichkeit durch optische Rückkopplung, insbesondere bei geringen Pumpraten. Darüber hinaus ist bei vorhandener optischer Rückkopplung die Änderung der spektralen Sättigungszeit mit zunehmender Pumprate vernachlässigbar. Die für die Stärke der optischen Rückkopplung  $R_0 = 1,14 \cdot 10^{-5}$  gemessenen Daten (●) bestätigen dieses Verhalten und unterstützen zusätzlich die Gültigkeit des zuvor dargestellten phänomenologischen Modells.

#### 4.7 Zusammenfassung der Ergebnisse der Simulation von Rayleigh-Streuung

In diesem Kapitel wurde eine einfache Methode für die experimentelle Simulation von Rayleigh-Streuung im Laser-Resonator vorgestellt: Emission von Laser-Licht, frequenzverschoben durch Reflexion an einem sich bewegenden Spiegel, wird in den Resonator rückgekoppelt und als eine Frequenzkomponente von Rayleigh-Streuung interpretiert. Variation

der Spiegelgeschwindigkeit ermöglicht die künstliche Herstellung von Pseudo-Rayleigh-Spektren. Auf diese Weise wurden Auswirkungen der Störung der spektralen Laser-Dynamik durch Rayleigh-Streuung untersucht: Die Abhängigkeit der spektralen Sättigungszeit und spektralen Bandbreite der Emission in einzelne longitudinale Moden des Lasers von der Stärke der optischen Rückkopplung, ihrer Frequenzverschiebung und der Pumprate. Erhebliche Verkürzung der spektralen Sättigungszeit und Verminderung der Empfindlichkeit gegen ICA wurde beobachtet.

Ein allgemeiner Zusammenhang zwischen der spektralen Sättigungszeit und spektralen Bandbreite einzelner Laser-Moden wurde hergeleitet. Dieser Zusammenhang hat grundlegende Bedeutung, denn er erlaubt die Abschätzung der Emissionsbandbreite der Laser-Moden, deren direkte Messung häufig durch den Mangel an Auflösungsvermögen oder Frequenzstabilität behindert wird. Die Ergebnisse zeigen, daß sowohl die fundamentale Grenze der spektralen Empfindlichkeit bei ICA-Messungen als auch die Schawlow-Townes Grenze der Emissionsbandbreite von Lasermoden – beide werden durch die Rate der Spontanemission begrenzt – mit nahezu allen Lasern nicht erreicht werden kann. Die Störung der Laser-Dynamik wird hier durch Rayleigh-Streuung oder nichtlineare Wechselwirkungen dominiert.

Nachdem ein Zusammenhang zwischen der spektralen Laser-Dynamik und Rayleigh-Streuung etabliert ist, können weitere Erkenntnisse über intrinsische Rayleigh-Streuung in Festkörper-Lasern z. B. durch Messung der spektralen Empfindlichkeit von Ti:Saphir-, Nd-Glas- und Nd-Faser-Lasern mit gleicher Resonatorlänge bei jeweiliger Variation der Länge des aktiven Mediums gewonnen werden. Der Einfluß unterschiedlicher Wirtsgitter (Kristall – Glasmatrix) und Stärken des Lichtfeldes aufgrund verschiedener geometrischer Querschnitte in der Glasmatrix und im Wellenleiter sollte so sichtbar werden. Interessant ist dann auch die Frage, ob die Stärke von Rayleigh-Streuung aktiv beeinflußt werden kann, z. B. durch sehr starke Kühlung des aktiven Mediums, um die spektrale Empfindlichkeit von Festkörper-Lasern gegen Absorption im Resonator zu steigern.



## Kapitel 5

### Messung von Absorption im Resonator mit höchster spektraler Auflösung

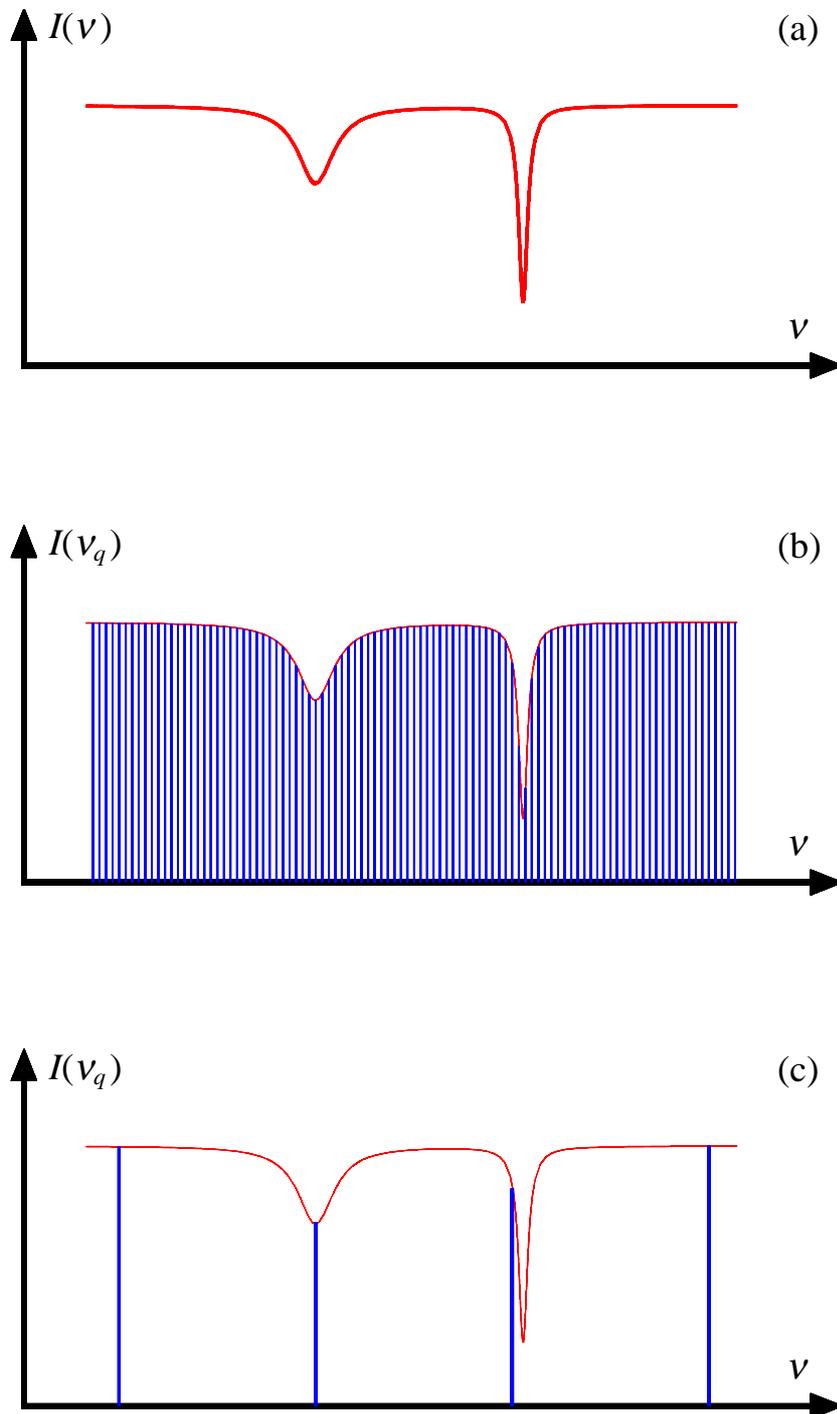
Mit dem für die Absorptionsspektroskopie im Resonator eines Vielmoden-Lasers typischen und in Abb. 1.1 schematisch dargestellten experimentellen Aufbau ist das spektrale Auflösungsvermögen der Absorptionsmessung letztlich durch den spektralen Abstand der Moden des resonatorinternen Lichtfeldes,  $c/2L$ , begrenzt. Für einen Laser mit der Resonatorlänge  $L = 1$  m beträgt dieser Abstand ca. 150 MHz. Im Prinzip sind jedoch Absorptionsmessungen im Laser-Resonator mit erheblich höherer spektraler Auflösung möglich. Die dafür notwendigen Änderungen am experimentellen Aufbau und der erstmalige Nachweis einer Absorptionslinie durch ICAS mit spektraler Auflösung, die nicht länger durch den spektralen Abstand der Laser-Moden begrenzt ist, sind Gegenstand dieses Kapitels.

#### 5.1 Spektrales Auflösungsvermögen in typischen ICAS-Experimenten

In konventionellen Absorptionsmessungen wird das spektrale Signal über das Auflösungsintervall integriert. In typischen ICAS-Experimenten (schematisch dargestellt in Abb. 1.1) wird das Signal dagegen nur über die Bandbreite individueller Laser-Moden  $\beta$  spektral integriert. Diese Bandbreite ist erheblich kleiner als der spektrale Abstand der Moden  $c/2L$ , der das Auflösungsintervall bestimmt. Das ICA-Spektrum entspricht deshalb nicht wie bei konventionellen Messungen der Faltung des Transmissionsspektrums der Probe mit einer entsprechenden Apparatfunktion des Spektrometers, sondern stellt vielmehr einen Satz von Werten der Transmission dar, die an den spektralen Positionen der Laser-Moden gemessen wurden.

Das ICA-Spektrum gibt die spektrale Struktur der Lichtabsorption einer Probe im Resonator gut wieder, wenn die spektrale Bandbreite der Absorption erheblich größer als der spektrale Abstand der Laser-Moden ist. Ist die Bandbreite der Absorption dagegen von gleicher Größenordnung wie der Abstand der Laser-Moden, so wird diese Struktur durch das ICA-Spektrum nur unzureichend reproduziert. Absorption wird im ICA-Spektrum gar nicht sichtbar, wenn die Absorptionslinie zwischen zwei Laser-Moden liegt und ihre Linienbreite

kleiner als der Abstand der Moden ist. Diese spezifische Eigenschaft der Absorptionsspektroskopie im Laser-Resonator ist in Abb. 5.1 schematisch dargestellt:



**Abb. 5.1:** Schematische Darstellung eines mit ICAS gemessenen Absorptionsspektrums  
 (a) Spektrum der Probe mit zwei Absorptionslinien unterschiedlicher Stärke und Breite  
 (b) Emissionsspektrum des Lasers mit ICA. Das Spektrum der Probe wird an den festen spektralen Positionen der Laser-Moden (senkrechte Linien) reproduziert. Die Linienbreite der Absorption ist erheblich größer als der Frequenzabstand der Laser-Moden.  
 (c) Emissionsspektrum des Lasers mit ICA. Die Linienbreite der Absorption ist erheblich kleiner als der Frequenzabstand der Laser-Moden.

Das Absorptionsspektrum der Probe bestehe aus zwei Absorptionslinien unterschiedlicher Stärke und Breite (Abb. 5.1a). Das Emissionsspektrum des Lasers mit ICA (Abb. 5.1b und 5.1c) reproduziert das Spektrum der Probe nur an den diskreten spektralen Positionen der Laser-Moden, dargestellt durch senkrechte Linien. Die Linienbreite der Absorption wurde dabei einmal erheblich größer und das andere Mal erheblich kleiner als der Frequenzabstand der Laser-Moden angenommen. Das Spektrum der Probe ist dem Emissionsspektrum des Lasers jeweils zum Vergleich überlagert (dünne Linie). In Abbildung 5.1b gibt die Einhüllende des Modenkamms das Absorptionsspektrum der Probe erwartungsgemäß sehr gut wieder. In Abbildung 5.1c hingegen stimmt die spektrale Position der schwachen Absorptionslinie zufällig mit der einer Laser-Mode exakt überein, und die starke Absorptionslinie liegt mit ihrem Absorptionsmaximum zwischen zwei Laser-Moden. Das Absorptionssignal der schwachen Linie ist deshalb größer als das der starken, so daß das Absorptionsspektrum der Probe durch das ICA-Spektrum fehlerhaft wiedergegeben wird.

In der Regel ist die Resonatorlänge der in ICAS-Experimenten verwendeten Laser von der Größenordnung  $L = 1$  m, der spektrale Abstand der Laser-Moden beträgt dann 150 MHz oder  $0,005 \text{ cm}^{-1}$ . Diese spektrale Auflösung erlaubt es im allgemeinen, die Absorption durch gasförmige Proben im Laser-Resonator sehr empfindlich und präzise zu messen, da auf Grund von Stößen die spektrale Breite molekularer Absorptionslinien bei Zimmertemperatur und atmosphärischem Druck einige GHz beträgt. Die durch den Abstand der Laser-Moden bedingte spektrale Auflösung wird bei der Aufnahme der Laser-Emission allerdings nur bei Verwendung von Spektrometern mit sehr hohem Auflösungsvermögen, d. h.  $\nu/\Delta\nu \geq 4 \cdot 10^6$ , auch tatsächlich ausgeschöpft. Da das Auflösungsvermögen guter bis sehr guter Gitterspektrographen  $10^4$  bis  $10^6$  beträgt, bestimmen diese die spektrale Auflösung in den meisten ICAS-Experimenten.

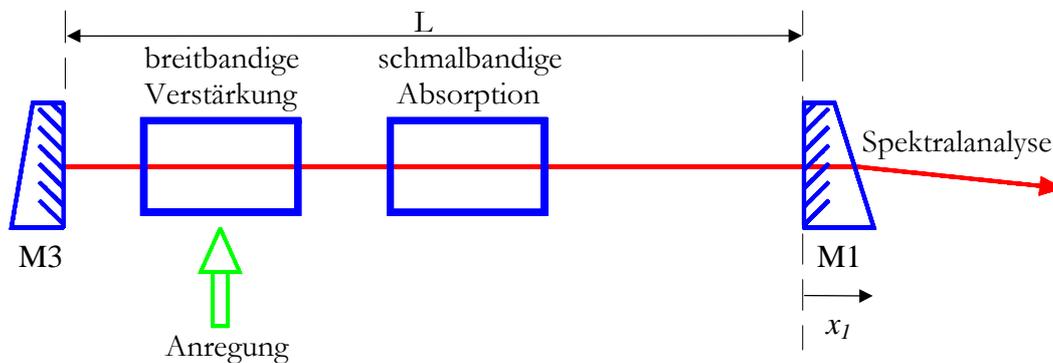
Es ist prinzipiell mit modifizierter Resonatorkonfiguration möglich, die durch den Abstand der Laser-Moden bedingte spektrale Auflösung auch mit Gitterspektrographen voll auszuschöpfen, die selbst diesen Abstand nicht auflösen können. Dazu wird ein spektral selektives Element (Etalon), dessen Basislänge  $d$  viel kürzer als die Resonatorlänge  $L$  ist, so in den Laser-Resonator eingebracht, daß der breitbandige Resonatorverlust  $\gamma$  moduliert wird und in jedem freien Spektralbereich des Etalons  $c/2d$  genau eine der Laser-Moden oszilliert. Bei der Aufnahme der Laser-Emission wird diese spektrale Modulation aufgelöst und somit der Lichtfluß in einzelnen Moden gemessen. Die Laser-Emission wird nun mehrfach aufgenommen, während die spektrale Modulation, z. B. durch Verkippen des Etalons, langsam über

einen freien Spektralbereich des Etalons so durchgestimmt wird, daß die Laser-Emission jeweils von einer der ursprünglichen Laser-Moden zur nächsten springt. Das Gesamtspektrum der Laser-Emission wird dann – mit der aus dem Abstand der Laser-Moden bedingten spektralen Auflösung – aus den einzelnen, spektral um jeweils  $c/2L$  verschobenen, Spektren rekonstruiert [71].

## 5.2 Versuchsprinzip von ICAS mit höchster spektraler Auflösung

Absorptionsspektroskopie im Resonator eines Vielmoden-Lasers mit spektraler Auflösung, die nicht länger durch den Abstand der Moden seines resonatorinternen Lichtfeldes begrenzt wird, kann durch Erweiterung des Versuchsaufbaus typischer ICAS-Experimente (vgl. Abb. 1.1) realisiert werden [72].

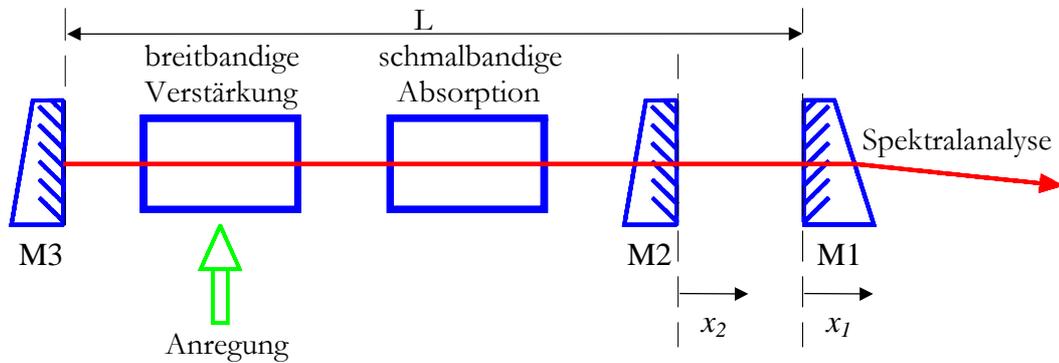
Der Versuchsaufbau für das Prinzip von ICAS mit höchster spektraler Auflösung ist in Abb. 5.2 zunächst schematisch dargestellt. Der Laser-Resonator wird durch die zwei mit M1 und M3 bezeichneten Spiegel begrenzt. Zusätzlich kann der Spiegel M1 kontrolliert über die Strecke  $x_1$  entlang der optischen Achse verschoben werden, um über die Änderung der Resonatorlänge  $L$  alle Laser-Moden gleichzeitig in ihrer Frequenz zu verschieben.



**Abb. 5.2:** Schematischer Versuchsaufbau von ICAS-Experimenten mit höchster spektraler Auflösung. Es wird angenommen, daß die Resonatormoden spektral aufgelöst werden können.

Zeitgleich mit der Frequenzverschiebung aller Laser-Moden wird – ausreichende spektrale Auflösung zunächst vorausgesetzt – der spektrale Lichtfluß in einzelnen ausgewählten Laser-Moden gemessen. Erfolgt die Frequenzverschiebung der Moden in genügend kleinen Schritten über einen freien Spektralbereich (FSR) des Resonators, so kann auch das Profil von Absorptionslinien vermessen werden, deren spektrale Position zwischen den ursprünglichen spektralen Positionen zweier Laser-Moden liegt.

Können einzelne Resonatormoden nicht spektral aufgelöst werden, z. B. weil die von der Absorptionzelle oder anderen experimentellen Bedingungen vorgegebene Resonatorlänge dieses nicht zuläßt, so muß der Versuchsaufbau aus Abb. 5.2 modifiziert werden. Der sich dann ergebende Aufbau ist in Abb. 5.3 wieder schematisch dargestellt.



**Abb. 5.3:** Schematischer Versuchsaufbau von ICAS-Experimenten mit höchster spektraler Auflösung. Es wird angenommen, daß die Resonatormoden spektral nicht aufgelöst werden können.

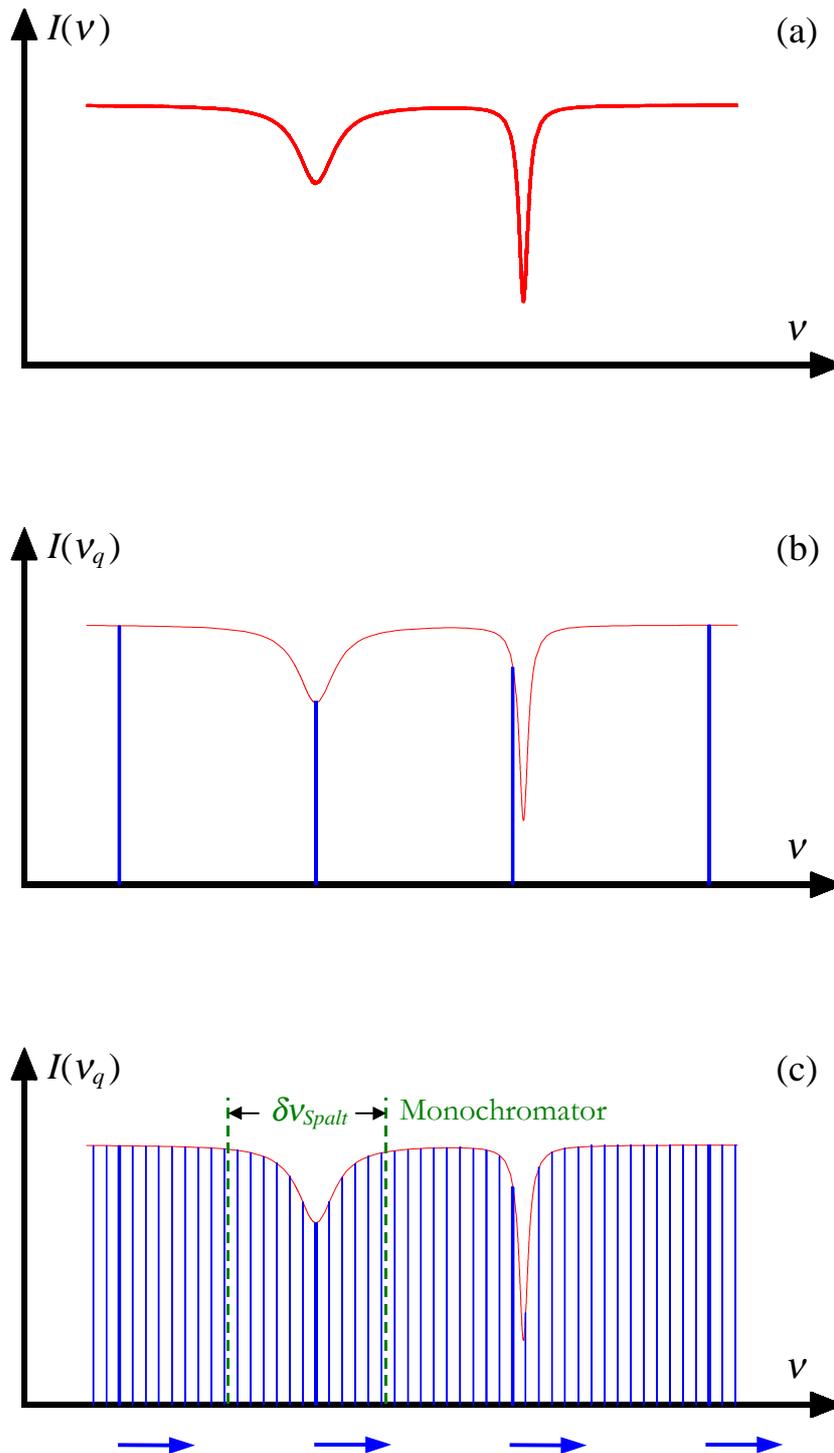
Im Laser-Resonator befindet sich zusätzlich zu dem Verstärker und dem Absorber der Spiegel M2, der zusammen mit dem Spiegel M1 ein Fabry-Perot-Interferometer (Etalon) der Länge  $d$  bildet. Dadurch wird die Oszillation aller Moden des Laser-Resonators bis auf jeweils eine einzige Mode je freien Spektralbereich des **Fabry-Perot-Interferometers** (FPI) unterdrückt. Durch Verschieben des Spiegels M2 über die Strecke  $x_2$  entlang der optischen Achse wird der freie Spektralbereich des FPI verändert, um auszuwählen, welche Laser-Mode in jedem freien Spektralbereich des FPI oszilliert. Der freie Spektralbereich wird so gewählt, daß er mit einem Gitterspektrographen aufgelöst werden kann. Die Messung des spektralen Lichtflusses in *einzelnen* Moden ist damit möglich.

Das Absorptionsspektrum der Probe im Resonator wird *jetzt* im Spektralbereich der Laser-Emission vollständig vermessen, wenn die Frequenz der ausgedünnten, verbleibenden Laser-Moden während der Datenaufnahme über einen freien Spektralbereich des **FPI** verstimmt wird. Der Spiegel M1 muß dazu um  $x_1 = \lambda L / 2d$  verschoben werden. Gleichzeitig muß die Länge  $d$  des FPI um  $x_1 - x_2 = \lambda / 2$  verändert bzw. der Spiegel M2 um  $x_2 = x_1 - \lambda / 2$  verschoben werden, damit immer die *gleiche* Gruppe von Laser-Moden durch das FPI ausgewählt bleibt. Die Geschwindigkeit der Spiegel M1 und M2 hängt dabei über die Beziehung  $\dot{x}_2 / \dot{x}_1 = 1 - d / L$  zusammen. Wird bei diesem Versuchsaufbau allein Spiegel M2 verschoben, so springt die Laser-Emission von einer Gruppe selektierter Moden zur nächsten, deren Frequenzen um  $\Delta\nu$  verschoben sind, und das Absorptionsspektrum wird sukzessive an

den diskreten Positionen der ursprünglichen Laser-Moden mit der durch den FSR des Resonators gegebenen spektralen Auflösung abgetastet (vgl. Kap. 5.1 und [71]). Wird dagegen allein die Resonatorlänge  $L$  geändert, so werden durch das FPI zwar auch fortlaufend andere der ursprünglichen Laser-Moden ausgewählt, jedoch immer an derselben, durch das FPI vorgegebenen, spektralen Position. Die spektrale Auflösung ist in diesem Fall durch den freien Spektralbereich des FPI vorgegeben

In Abbildung 5.4 ist skizziert, wie das Absorptionsspektrum der Probe mit dem in Abb. 5.3 dargestellten Versuchsaufbau mit höchster spektraler Auflösung gemessen wird. Zum besseren Vergleich mit einer in Abb. 5.1 skizzierten konventionellen ICA-Messung zeigt Abb. 5.4a noch einmal das Absorptionsspektrum der Probe mit den zwei Linien unterschiedlicher Stärke und Breite. Abbildung 5.4b zeigt deren Lage relativ zur spektralen Position der ursprünglichen bzw. der durch das FPI selektierten Laser-Moden. Das Emissionsspektrum mit höchster spektraler Auflösung zeigt Abb. 5.4c. Die Frequenz der Laser-Moden (dicke Linien) wird in vielen spektral äquidistanten Schritten (hier 15) über einen freien Spektralbereich des FPI verstimmt. Bei jedem Schritt wird der spektrale Lichtfluß jeweils in einzelnen, z. B. mit einem Monochromator ausgewählten, Laser-Moden gemessen. Das Absorptionsspektrum der Probe wird so zusätzlich an den durch dünne Linien gekennzeichneten Positionen und dadurch mit höherer als der durch den Abstand der Laser-Moden gegebenen spektralen Auflösung abgetastet.

Die hohe spektrale Empfindlichkeit der Absorptionsspektroskopie im Resonator von Vielmoden-Lasern bleibt bei diesen Messungen mit höchster spektraler Auflösung erhalten, da der Laser weiterhin vielmodig oszilliert. Zusätzlich kann die spektrale Auflösung bei ausreichend kleiner Schrittweite der Frequenzverschiebung und entsprechend der Spektroskopie mit Einmoden-Lasern, bis auf die spektrale Bandbreite  $\beta$  der einzelnen Laser-Moden, d. h. um viele Größenordnungen, gesteigert werden. Ist der fundamentale Prozeß der Spontanemission die dominierende Störung der spektralen Laser-Dynamik, kann die Bandbreite  $\beta$  der Laser-Moden die Schawlow-Townes-Linienbreite erreichen und weniger als 1 Hz betragen [70]. Im allgemeinen dominieren allerdings Streuprozesse wie z. B. Rayleigh-Streuung oder nichtlineare Wechselwirkungen dritter Ordnung. Nach den Überlegungen aus Kap. 4.5 ist die spektrale Bandbreite der Moden von der Größenordnung des Kehrwertes der spektralen Sättigungszeit  $t_s$  und beträgt dann z. B. bei  $t_s \approx 1$  ms entsprechend  $\beta \approx 10^3$  s<sup>-1</sup> (oder  $\Delta\nu = \beta/2\pi \approx 160$  Hz). Gegenüber typischen ICAS-Experimenten sind damit noch immer Absorptionmessungen mit um den Faktor  $10^4$  verbesserter spektraler Auflösung möglich.



**Abb. 5.4:** Schematische Darstellung eines nach dem Versuchsprinzip von ICAS mit höchster spektraler Auflösung gemessenen Absorptionsspektrums (vgl. auch Abb. 5.1)

(a) Absorptionsspektrum der Probe mit zwei Linien unterschiedlicher Stärke und Breite

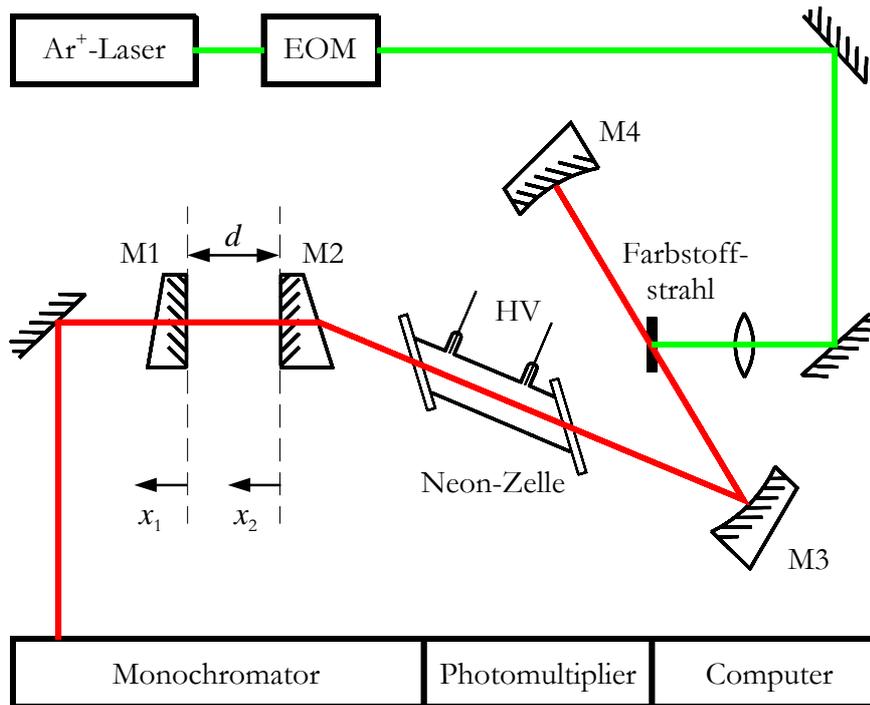
(b) Emissionsspektrum des Lasers nach dem ursprünglichen Versuchsprinzip von ICAS

(c) Emissionsspektrum des Lasers nach dem Versuchsprinzip von ICAS mit höchster spektraler Auflösung. Die Laser-Moden (starke Linien) werden in vielen Schritten (dünne Linien) über einen FSR des FPI verstimmt.

### 5.3 Aufbau und Durchführung des Experimentes

Das Versuchsprinzip von ICAS mit höchster spektraler Auflösung wird mit einem Rh6G-Farbstoff-Laser an einer Absorptionslinie von Neon bei  $\lambda = 576.442$  nm demonstriert.

*Die Konfiguration des Laser-Resonators*



**Abb. 5.5:** Experimenteller Aufbau zur Demonstration von ICAS mit höchster spektraler Auflösung.

Der experimentelle Aufbau ist in Abb. 5.5 dargestellt. Ein  $\text{Ar}^+$ -Laser mit der Emissionswellenlänge  $\lambda = 514$  nm regt den Farbstoff-Laser kontinuierlich an. Fluktuationen der Pumpleistung werden mit Hilfe des elektro-optischen Modulators (EOM) unterdrückt. Der Farbstoff-Laser hat einen 1,08 m langen, gefalteten und astigmatismus-kompensierten 3-Spiegel Resonator. Die hochreflektierenden Spiegel M3 und M4 haben Krümmungsradien von 7,5 cm bzw. 15 cm und bilden mit ihrem Abstand von ca. 15 cm zueinander den kurzen Arm des Laser-Resonators. Im langen Arm befindet sich eine mit Neon befüllte Gasentladungszelle als Absorber und der Spiegel M2, der zusammen mit dem Auskoppelspiegel M1 ein **Fabry-Pérot-Interferometer** (FPI bzw. Etalon) bildet. Die Entladungszelle und das FPI werden später näher beschrieben. Die Rückseiten der Spiegel M1, M3 und M4 sind um den Winkel  $6^\circ$  gegen die optische Achse des Resonators geneigt, um zusätzliche spektrale Modulation im Emissionsspektrum durch Vielstrahlinterferenz zu vermeiden. Die Rückseite

von M2, die optischen Fenster der Entladungszelle sowie der Farbstoffstrahl stehen im Brewster-Winkel zur optischen Achse um zusätzliche Resonatorverluste durch Reflexion zu minimieren. Der Laser emittiert damit linear polarisiertes Licht, welches mit einem Gitterspektrographen als Monochromator, d. h. mit einem Spalt am Ein- und Ausgang, spektral analysiert und mit einem Photomultiplier nachgewiesen wird. Der Spalt am Ausgang des Spektrographen kann horizontal verschoben und in seiner Breite von 0-400  $\mu\text{m}$  variiert werden. Damit läßt sich bei fester Gitterstellung der mit dem Spalt ausgewählte Spektralbereich genau auf die zu untersuchende Neon-Absorption abstimmen. Im Experiment ist der ausgewählte Spektralbereich kleiner als der freie Spektralbereich des FPI, so daß der hinter dem Spalt mit einem Photomultiplier gemessene Lichtfluß dem Lichtfluß in einer Mode proportional ist.

### *Die Neon-Gasentladung als Absorber*

Für die Demonstration von ICAS mit höchster spektraler Auflösung ist eine Neon-Gasentladung als Absorber besonders gut geeignet. Die Stärke der Absorption kann über den Ne-Druck in der Entladungszelle in einem weiten Bereich variiert und sogar über die angelegte Hochspannung einfach an- und ausgeschaltet werden. Darüber hinaus ist im Spektralbereich der ausgewählten Absorptionslinie von Neon bei  $\lambda = 576,442 \text{ nm}$  atmosphärische Absorption nicht nachweisbar, so daß der Resonator insgesamt nicht evakuiert oder mit z. B. Stickstoff gespült werden muß.

Der in den Laser-Resonator eingebrachte Teil der Entladungszelle besteht aus einem Glasrohr mit der Länge 20 cm und dem Durchmesser 0,8 cm, das an den Enden durch zwei unter Brewster-Winkel zur optischen Achse stehende Fenster abgeschlossen ist. Die Zelle enthält reines Neon bei 1 mbar Druck. Für die Gasentladung wird die Spannung 700 V angelegt und der Strom über einen Vorwiderstand auf ca. 3 mA eingestellt, so daß die Temperatur im Plasma etwa 470 K beträgt [73]. Aufgrund der hohen Reinheit der Gasfüllung ist die Entladung gleichmäßig über die Länge des Glasrohres. Bei dem geringen Ne-Druck treten auch keine Plasmainstabilitäten auf, wie sie bei höherem Druck beobachtet werden können [74, 75].

Das Linienprofil der Ne-Absorption wird durch den Doppler-Effekt dominiert. Aus der Masse des Ne-Atoms  $M = 20,18 \text{ AME}$ , der Temperatur des Plasmas  $T = 470 \text{ K}$  der Übergangsfrequenz  $\nu_0 = c/\lambda$  und der Boltzmannkonstanten  $k$  kann die Doppler-Breite (FWHM) zu

$$\Delta v_D = 2v_0 \sqrt{\frac{2kT}{Mc^2} \ln 2} = 1,76 \text{ GHz} \quad (5.1)$$

abgeschätzt werden [76]. Die natürliche Linienbreite (FWHM) beträgt nur  $\Delta v_{nat} \approx 19 \text{ MHz}$  und die Verbreiterung durch Stöße ist bei den gegebenen experimentellen Bedingungen mit  $\Delta v_{st} \approx 0,6 \text{ MHz}$  vernachlässigbar klein.

### *Das Fabry-Perot-Interferometer*

Das Fabry-Perot-Interferometer, bestehend aus den Spiegeln M1 und M2 im Abstand  $d \approx 4,5 \text{ cm}$ , wirkt als Ganzes wie ein frequenzabhängiger Auskoppelspiegel. Es dient dazu, in Abhängigkeit seiner Länge, aus den durch die Resonatorlänge  $L$  bzw. den entsprechenden Frequenzabstand  $c/2L$  definierten Resonatormoden für die Laser-Emission einen Satz Moden zu selektieren, deren Frequenzabstand zueinander dem freien Spektralbereich (FSR) des FPI von  $c/2d$  entspricht. Ausgewählt werden dabei jene Moden, deren Frequenzen denen der Minima in der Transmission des FPI entsprechen, da für diese die Resonatorverluste des Lichtfeldes minimal sind.

Das Fabry-Perot-Interferometer ist ein kommerziell hergestelltes, mechanisch stabiles und durch seine Konstruktion aus Invar-Stahl gegen Temperaturänderungen unempfindliches Gerät [77]. Seine Länge kann stufenlos von  $d = 0 - 100 \text{ mm}$  eingestellt werden. Mit den Originalspiegeln hoher Reflektivität und optischer Güte kann dauerhaft die Finesse 50 erreicht werden; sie ist für ein FPI mit plan-parallelen Spiegeln beachtlich. Für die notwendige präzise Ausrichtung der beiden Spiegelflächen gegeneinander wird erst die Neigung von M2 mit drei Differentialschrauben vor- und dann M1 mit drei piezo-elektrischen Keramiken feinjustiert. Der Spiegel M1 kann davon unabhängig mit drei weiteren piezo-elektrischen Keramiken entlang der optischen Achse verschoben werden. Damit wird die Länge  $d$  des FPI verändert. Die für den Betrieb aller Keramiken notwendigen sechs Spannungen werden von einem zum FPI gehörenden Steuergerät erzeugt. Weiterhin stellt dieses Steuergerät Spannungsrampen vorwählbarer Steigung und Länge zum Verschieben von M1 zur Verfügung und lässt sich sowohl extern ansteuern als auch über Monitorsignale überwachen.

Das FPI ist auf einer Basisplatte mit Verschiebeeinheit montiert und kann als ganzes sowohl entlang der optischen Achse des Resonators verschoben, um diese rotiert oder gegen sie geneigt werden. Die Bewegung entlang der optischen Achse erfolgt entweder über eine Mikrometer-Schraube oder über eine piezo-elektrische Keramik. Mit dieser Bewegung lässt

sich, bei konstanter Länge  $d$  des FPI, die Gesamtlänge des Resonators verändern und damit die Frequenz seiner Moden über den freien Spektralbereich  $c/2L$  verstimmen. Die zentrale Wellenlänge der Laser-Emission kann im Spektralbereich von ca. 570 - 580 nm durch Änderung des Einfallswinkels des resonatorinternen Lichtfeldes auf die Rückseite von M2 verstimmt werden.

Für den Einsatz des FPI in diesem Experiment wurden die Originalspiegel durch zwei Spiegel ersetzt, die auf den modifizierten Versuchsaufbau von ICAS zum Erreichen höchster spektraler Auflösung abgestimmt sind. Der Spiegel M1 ist dielektrisch, seine Reflektivität beträgt  $R_1 = 0.985$ . Der Spiegel M2 ist ein einfaches Glas-Substrat, seine Reflektivität beträgt  $R_2 = 0,04$  für die senkrecht und  $R = 0$  für die unter Brewster-Winkel zur optischen Achse stehende Fläche. Mit diesen Werten für  $R_1$  und  $R_2$  kann die Finesse  $F$  des FPI für ideale planparallele Flächen zu

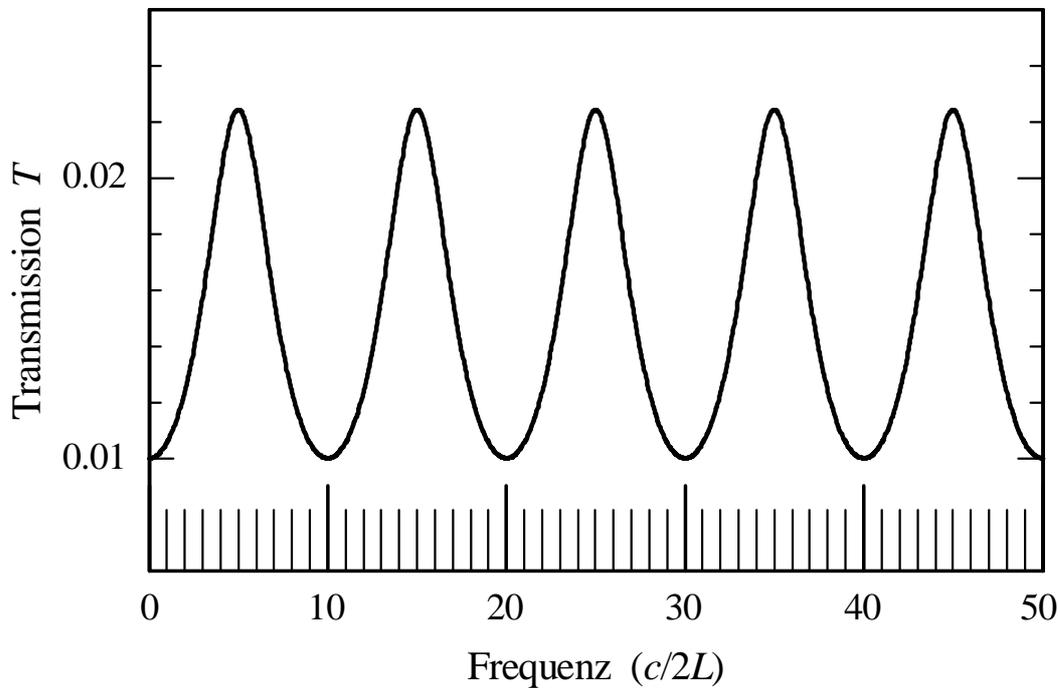
$$F = \frac{\pi^4 \sqrt{R_1 R_2}}{1 - \sqrt{R_1 R_2}} = 1,75 \quad (5.2)$$

abgeschätzt und dessen Transmission als Funktion der Frequenz bzw. Wellenlänge nach

$$T = \frac{(1 - R_1)(1 - R_2)}{(1 - \sqrt{R_1 R_2})^2 + 4\sqrt{R_1 R_2} \sin^2(2\pi d / \lambda)} \quad (5.3)$$

berechnet werden [76]. Abbildung 5.6 zeigt die Modulation der Transmission und die damit verbundene Selektion von Resonatormoden für die Laser-Emission grafisch. Die Transmission nimmt periodisch Werte zwischen 1% und 2,24% an. Die Frequenz ist in Einheiten des Frequenzabstandes der Resonatormoden  $c/2L$  dargestellt. Für das Verhältnis der Längen von Resonator und FPI wurde 10 gewählt, so daß von den Frequenzen der Resonatormoden, symbolisiert durch senkrechte Linien, jede zehnte mit der des Minimums in der Transmission des FPI übereinstimmt. Aufgrund der hohen spektralen Empfindlichkeit von Vielmoden-Lasern gegen spektral selektive Verluste reicht der periodisch erhöhte Transmissionsverlust aus, nur jene Moden für die Laser-Emission auszuwählen, deren Frequenz derjenigen der Minima in der Transmission des FPI am nächsten ist. Um dieses experimentell zu prüfen, wurde mit einer schnellen Photodiode das gesamte Signal der Laser-Emission gemessen und mit einem Spektrum-Analysator in das Spektrum der Schwebungsfrequenzen des elektrischen Feldes zerlegt. Dabei konnte der einfache Frequenzabstand der Resonatormoden von ca.

150 MHz nicht, der des freien Spektralbereiches des FPI von ca. 3,4 GHz hingegen eindeutig nachgewiesen werden.



**Abb. 5.6:** Frequenzabhängigkeit der Transmission eines Fabry-Perot-Interferometers mit Finesse 1,75 und Selektion von Resonatormoden für die Laser-Emission. Für das Längenverhältnis von Resonator und FPI gleich 10 stimmt von den Frequenzen der Resonatormoden (senkrechte Linien) jede 10te mit der des Minimums in der Transmission überein.

Das Versuchsprinzip von ICAS mit höchster spektraler Auflösung ist nicht auf den Einsatz eines Fabry-Perot-Interferometers als spektral selektives Element beschränkt. Andere Interferometer, z. B. in Fox-Smith-Konfiguration, stellen sogar eine stärkere Bedingung für die Auswahl der Resonatormoden dar. Im Vergleich zu einem FPI mit hoher Finesse sind in ihrer Transmissionskurve die Minima spektral erheblich schmalere und die Maxima breitere [78]. Beim FPI überwiegen jedoch die Vorteile der linearen Anordnung der optischen Elemente. Diese Anordnung erlaubt einen mechanisch extrem stabilen, kompakten, einfach zu justierenden und zu bedienenden Aufbau.

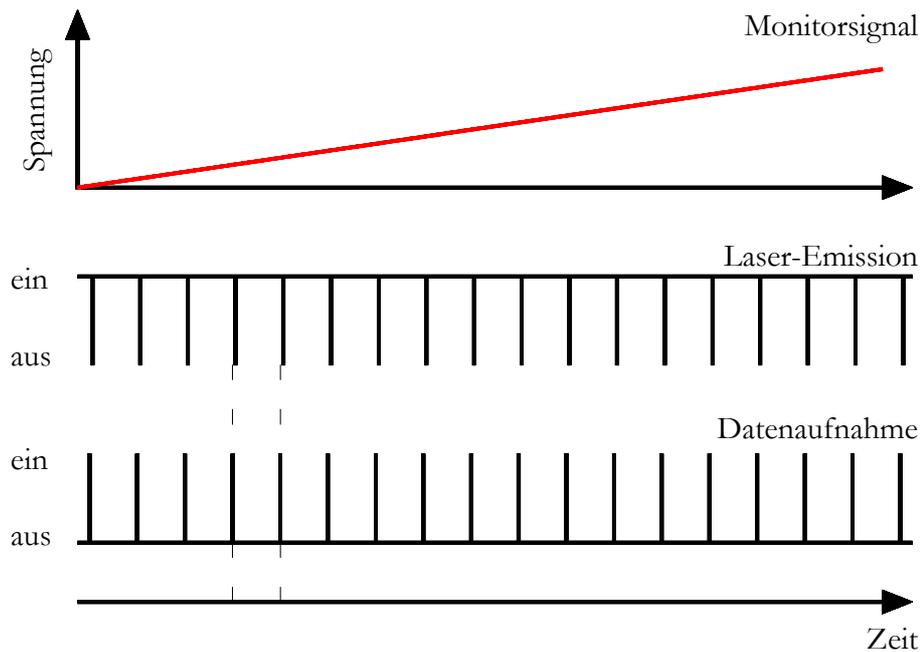
### *Zeitlicher Ablauf der Datenaufnahme*

Die Frequenz der Laser-Moden wird über einen freien Spektralbereich des Fabry-Perot-Interferometers verstimmt, damit die ausgewählte Absorptionslinie der Neon-Gasentladung mit höchster spektraler Auflösung abgetastet werden kann. Die Längen des Laser-Resonators und des FPI werden dafür synchron um  $\Delta L = x_1 = (\delta v_{FPI} / \delta v_{Res}) \lambda / 2 \approx 7,041 \mu\text{m}$

und um  $\Delta d = x_1 - x_2 = \lambda/2 \approx 0,288 \mu\text{m}$  verändert, wobei der FSR des Resonators  $\delta\nu_{Res} \approx 139,3 \text{ MHz}$  und der des FPI  $\delta\nu_{FPI} \approx 3,406 \text{ GHz}$  beträgt (d. h.  $L = 107,6 \text{ cm}$  und  $d = 4,401 \text{ cm}$ ).

Die Änderung der Länge des Resonators bzw. FPI ist der Änderung der an den entsprechenden piezo-elektrischen Keramiken angelegten Spannungen proportional. Mit dem Steuergerät des FPI wird eine Spannungsrampe mit der Steigung  $14 \text{ V/ms}$  an die Keramiken angelegt, die den Spiegel M1 um  $x_1 - x_2$  verschieben. Das Monitorsignal der Spannungsrampe (Steigung  $0,14 \text{ mV/ms}$ ) wird sowohl mit einem Digitaloszilloskop aufgezeichnet als auch mit einem zweiten Steuergerät verstärkt und an die piezo-elektrische Keramik angelegt, die das FPI als Ganzes verschiebt. Damit ist die Längenänderung von Resonator und FPI zueinander synchron, und das aufgezeichnete Monitorsignal spiegelt die Frequenzverschiebung der Moden wider. Parallel zum Monitorsignal wird mit dem zweiten Kanal des Digitaloszilloskops das Signal des Photomultipliers (PM), d. h. der Lichtfluß in der beobachteten Laser-Mode, aufgenommen

Die Absorptionsmessung wird mit der definierten spektralen Empfindlichkeit des Farbstoff-Lasers  $L_{eff} = 300 \text{ km}$  durchgeführt. Während der Längenänderung von Laser-Resonator und FPI wird deshalb mit dem elektro-optischen Modulator (EOM) die Pumpleistung so geschaltet, daß sie periodisch für  $1 \text{ ms}$  einen konstanten Wert über- und für  $50 \mu\text{s}$  einen unterhalb der Pumpleistung der Laser-Schwelle annimmt. Am Ende jedes Impulses hoher Pumpleistung wird dann gleichzeitig das Signal des Photomultipliers und das Monitorsignal der am FPI angelegten Spannungsrampe mit den beiden Kanälen des Digitaloszilloskops aufgenommen. Für die externe Steuerung des EOM und des Oszilloskops wird ein Impulsgenerator verwendet, der periodisch mit ca.  $1 \text{ ms}$  zwei Spannungsimpulse mit festem Zeitabstand von einigen Mikrosekunden zueinander erzeugt. Beim ersten Impuls werden die Meßwerte aufgezeichnet und beim zweiten der Laser kurzzeitig ausgeschaltet. Das Zeitschema der Datenaufnahme zeigt Abb. 5.7 grafisch. Das die Frequenzverschiebung der Laser-Moden widerspiegelnde Monitorsignal der Spannungsrampe am FPI ist in Abb. 5.7 oben dargestellt, das periodische An- und Ausschalten der Laser-Emission in der Mitte und die Datenaufnahme unten.

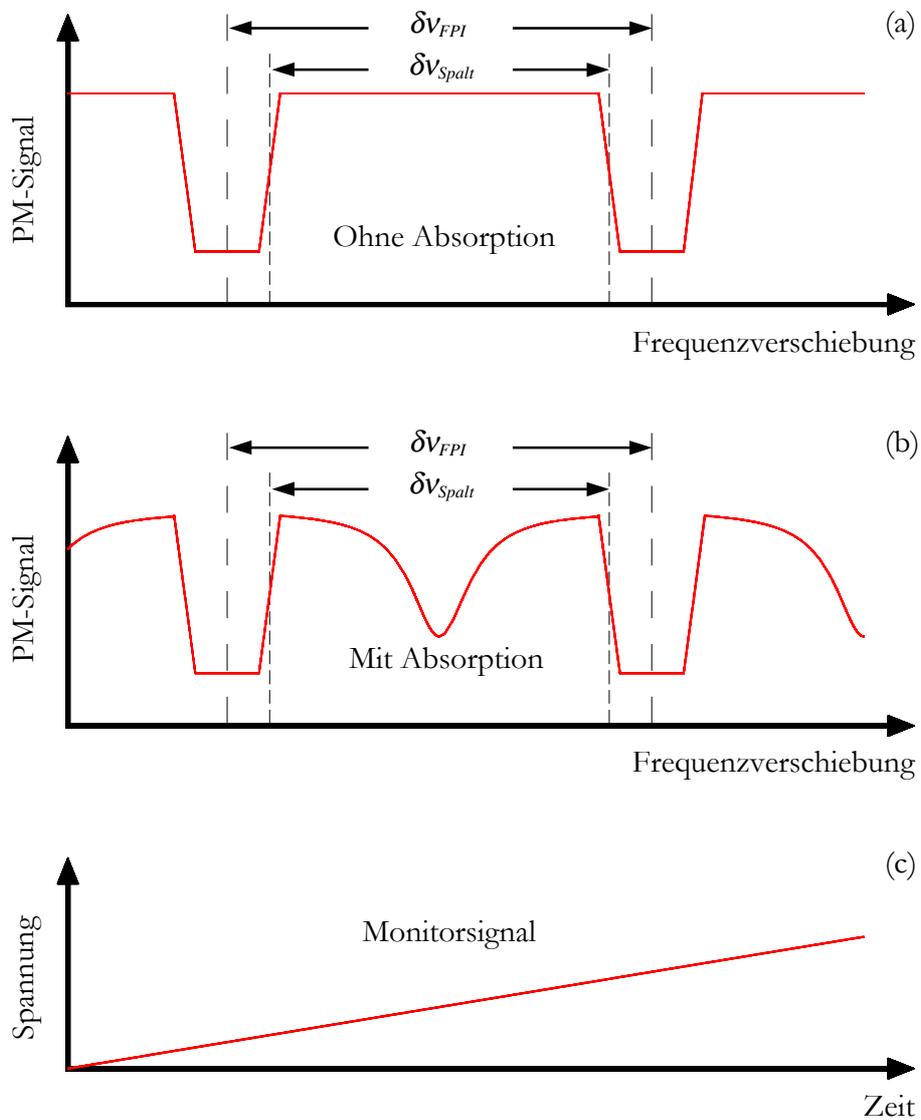


**Abb. 5.7:** Zeitschema der Datenaufnahme: Das Monitorsignal der Spannungsrampe am FPI (oben) spiegelt die Frequenzverschiebung der Laser-Moden wider. Die Laser-Emission wird periodisch für 1 ms an- und für 50  $\mu$ s ausgeschaltet (Mitte). Die Daten werden am Ende jedes Laser-Impulses aufgenommen (unten).

Die Spannungsrampe am FPI nimmt Werte von 0-280 V an mit der Steigung 14 V/s, so daß während eines Durchfahrens der Rampe ca. 20.000 Datenpunkte aufgenommen werden. Für die Verstimmung der Frequenz der Laser-Moden um einen freien Spektralbereich des FPI muß die Rampenspannung um  $\Delta U_{FPI} \approx (149 \pm 6)$  V verändert werden. Aus der Anzahl der Datenpunkte, die während dieser Änderung der Rampenspannung aufgenommen werden, berechnet sich deren spektraler Abstand und die damit erreichbare spektrale Auflösung der Absorptionsmessung,  $(328 \pm 6)$  kHz.

Trägt man das gemessene Signal des Photomultipliers (PM-Signal) gegen die Zeit bzw. die Frequenzverschiebung einer Mode auf, so erwartet man im Idealfall den in Abb. 5.8 dargestellten Verlauf. Ohne Absorption im Resonator (Abb. 5.8a) ist das PM-Signal konstant, so lange eine Laser-Mode in dem durch den Spalt des Monochromators ausgewählten Spektralbereich  $\delta v_{Spalt}$  oszilliert (senkrechte, kurz gestrichelte Linien). Wird die Frequenz der Mode aus diesem Spektralbereich heraus verstimmt, fällt das PM-Signal erst auf null und steigt wieder an, sobald die Frequenz der nächsten Mode diesen Spektralbereich erreicht. Der Verlauf des PM-Signals wiederholt sich mit der Periode des freien Spektralbereiches des FPI (senkrechte, lang gestrichelte Linien). Mit Absorption im Resonator ergibt sich der in

Abb. 5.8b skizzierte Verlauf des PM-Signals. Während die Frequenz einer Laser-Mode über den durch den Spalt ausgewählten Spektralbereich verstimmt wird, hängt das PM-Signal von der Stärke der Absorption im Resonator ab und gibt deren Linienprofil wider. Abbildung 5.8c zeigt das Monitorsignal der Spannungsrampe am FPI.



**Abb. 5.8:** Signal des Photomultipliers (PM) in Abhängigkeit der Frequenzverschiebung der Laser-Moden im Idealfall ohne (a) und mit (b) Absorption im Resonator. Parallel ist das Monitorsignal der Spannungsrampe am FPI dargestellt (c).

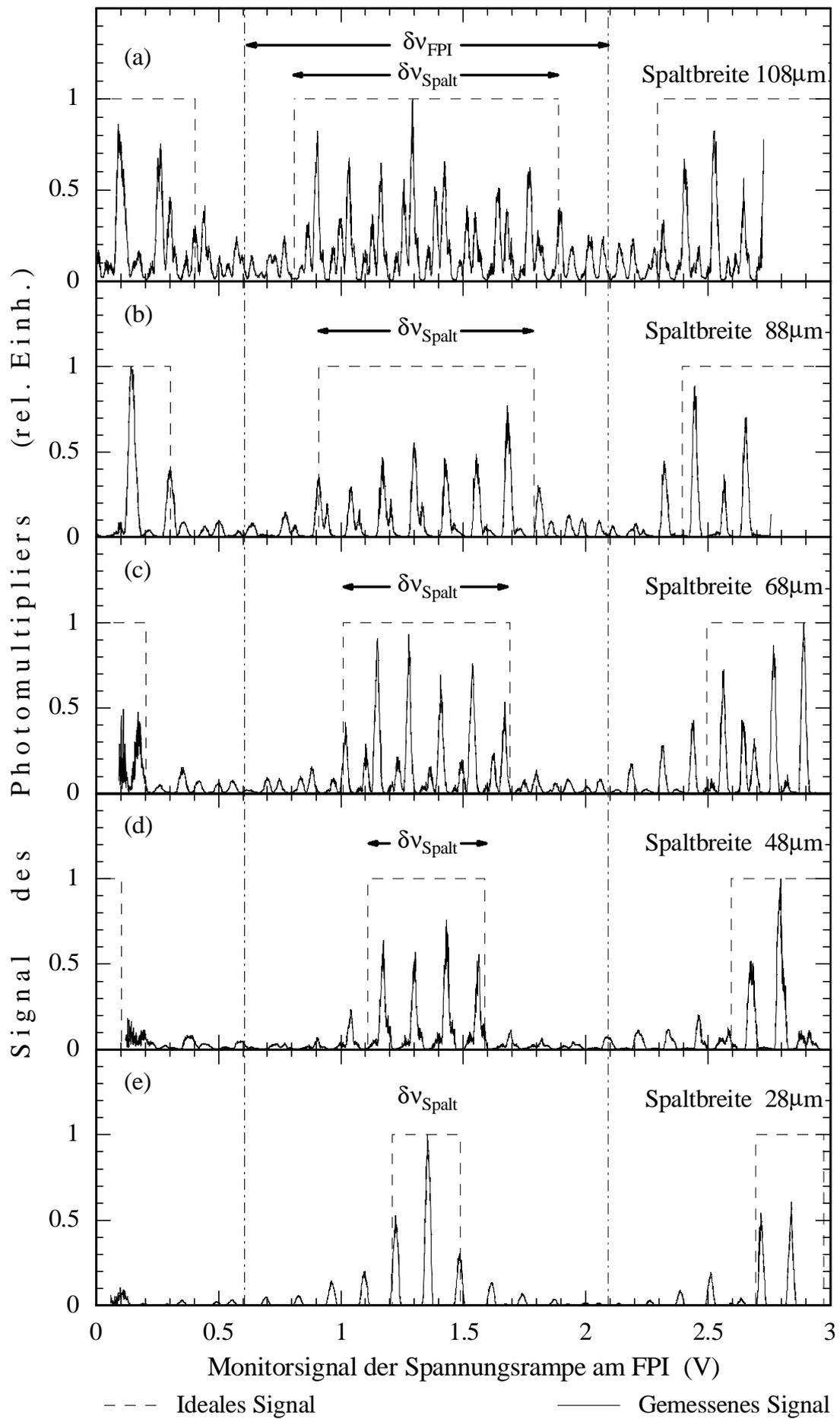
## 5.4 Ergebnisse der Messung mit höchster spektraler Auflösung

Als erster Test der oben beschriebenen Vorgehensweise zur Messung mit höchster spektraler Auflösung wurde die Laser-Emission zunächst bei *abgeschalteter* Neon-Gasentladung aufgenommen und das in Abhängigkeit der Frequenzverschiebung der Laser-Moden gemessene PM-Signal mit dem idealen Verlauf (s. Abb. 5.8a) verglichen.

Die Frequenzverschiebung der Laser-Moden ist der Änderung des Monitorsignals der Spannungsrampe am FPI proportional. Abbildung 5.9a-e zeigt das PM-Signal als Funktion dieses Monitorsignals für fünf verschiedene Spaltbreiten am Ausgang des Monochromators. Die am FPI angelegte Spannung wurde insgesamt um ca. 280 V (Monitorsignal 2,8 V) verändert und damit die Frequenz der Laser-Moden um fast zwei freie Spektralbereiche des FPI ( $\delta v_{FPI} = 3,4$  GHz) verstimmt. Der vollständig vermessene FSR ist durch die senkrechten, strichpunktieren Linien markiert. Die Spaltbreite wurde von Abb. 5.9a nach 5.9e in 20  $\mu\text{m}$  großen Schritten von 108  $\mu\text{m}$  auf 28  $\mu\text{m}$  verringert. Das Spannungsintervall, welches der Frequenzverschiebung der Moden über den durch den Spalt ausgewählten Spektralbereich  $\delta v_{Spalt}$  entspricht, ist durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet, die zugleich auch das ideale Signal wiedergibt. Das gemessene PM-Signal – die durchgezogenen Linien – wurde jeweils auf gleiche Höhe normiert und relativ zur Spannungsachse so verschoben, daß der Spektralbereich  $\delta v_{Spalt}$  symmetrisch zum Wert 1,35 V des Monitorsignals liegt.

In Übereinstimmung mit dem idealen Verlauf aus Abb. 5.8a nimmt das PM-Signal hohe Werte an, solange eine Laser-Mode in dem durch den Spalt des Monochromators ausgewählten Spektralbereich  $\delta v_{Spalt}$  oszilliert und geringe, wenn die Frequenz der Mode aus diesem Spektralbereich heraus verstimmt wird. Auch zeigt es die erwartete Periodizität von einem freien Spektralbereich des FPI. Das PM-Signal ist jedoch nicht konstant 1 bzw. 0, solange die entsprechende Laser-Mode innerhalb bzw. außerhalb des Spektralbereiches  $\delta v_{Spalt}$  oszilliert, sondern zeigt zahlreiche spektrale Strukturen, die die dem skizzierten idealen Verlauf entsprechende Einhüllende jedoch erschließen lassen. Parasitäre Verluste des Resonators, wie sie z. B. durch schwache Reflexion oder Streuung an den resonatorinternen optischen Elementen (Fenster der Absorptionszelle, Oberfläche des Farbstoffstrahls, rückwärtige Fläche

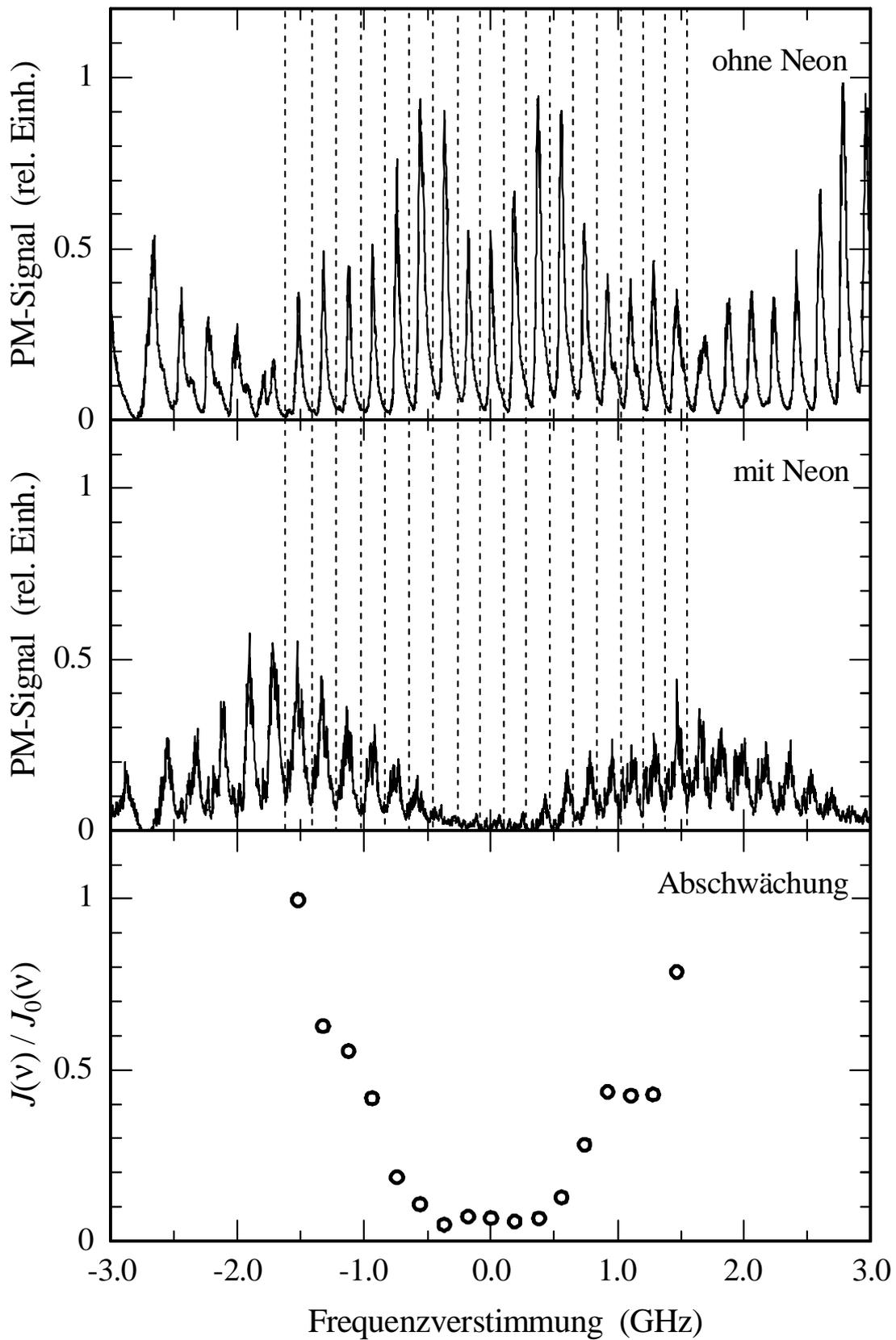
**Abb. 5.9:** Normiertes PM-Signal als Funktion des Monitorsignals der Spannungsrampe am FPI für fünf verschiedene Spaltbreiten. Ein freier Spektralbereich des FPI ist durch strichpunktieren und der durch den Spalt ausgewählte durch gestrichelte Linien markiert.



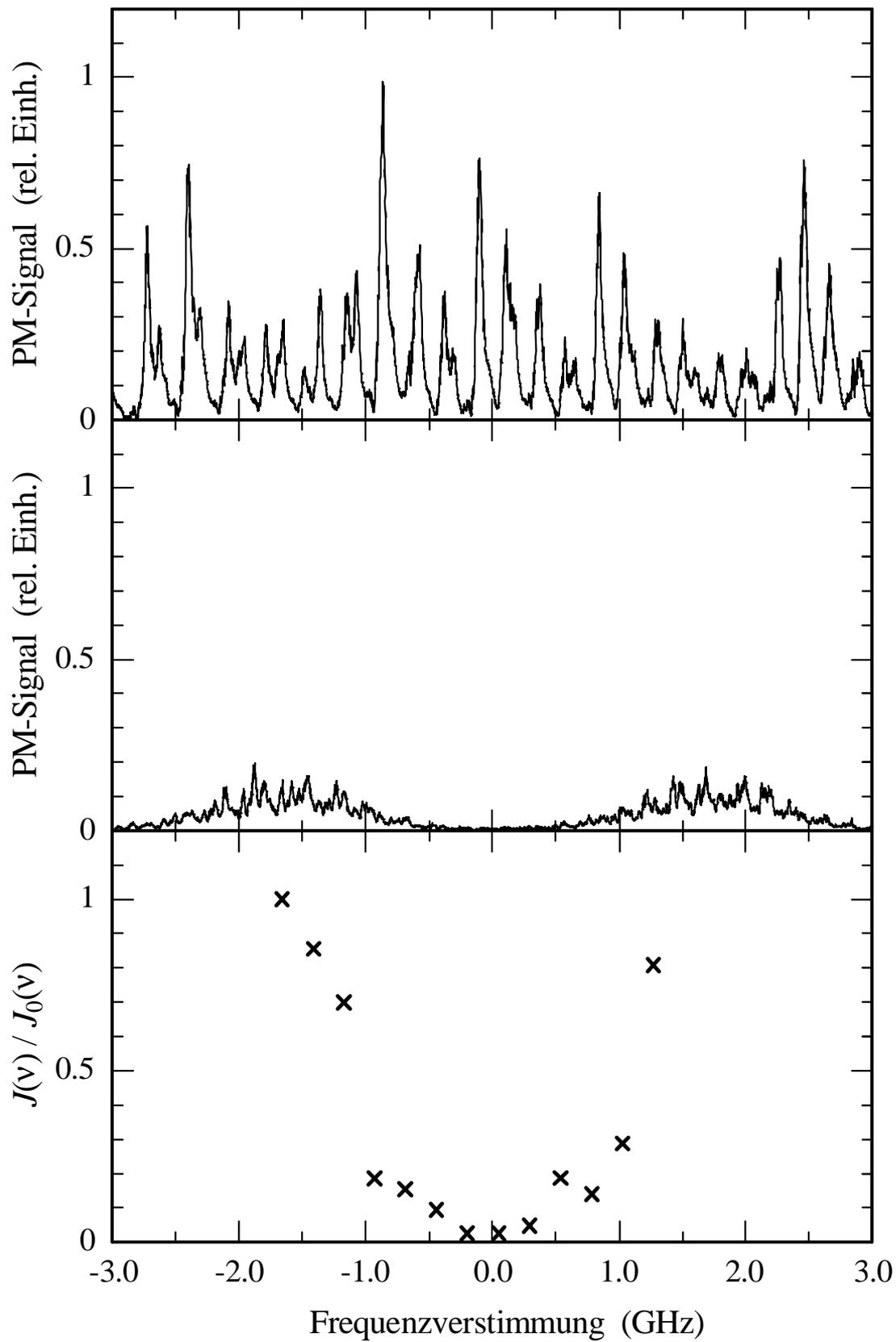
der Spiegelsubstrate) entstehen, erklären diese Strukturen [79]. Sie konnten in der in Abb. 5.9 dargestellten Messung erstmals spektral aufgelöst werden. Von diesen Messungen ausgehend, können die parasitären Verluste gezielt untersucht und minimiert werden.

Die Messung zusätzlicher Absorption im Resonator ist selbst dann möglich, wenn spektrale Strukturen vorhanden sind. Zur Demonstration wird die Laser-Emission sowohl bei *aus-* als auch bei *eingeschalteter* Neon-Gasentladung aufgenommen und miteinander verglichen. Das PM-Signal ist in Abhängigkeit der Frequenzverschiebung der Laser-Moden relativ zur Zentralfrequenz der zu untersuchenden Neonabsorption in Abb. 5.10 oben bei aus- und in Abb. 5.10 Mitte bei eingeschalteter Gasentladung dargestellt. Die Änderung des PM-Signals durch die Neon-Absorption ist leicht zu erkennen: Die Einhüllende des PM-Signals gibt das Linienprofil der Absorption wieder und fällt bei der Zentralfrequenz fast auf null ab. Für die weitere Auswertung werden die Meßdaten aufgrund der spektralen Struktur durch parasitäre Verluste in Intervalle gleicher Frequenzbreite (ca. 180 MHz, senkrechte gestrichelte Linien) zusammengefaßt. Abbildung 5.10 unten zeigt den Quotienten aus dem PM-Signal mit und ohne Neon-Absorption  $J(\nu)/J_0(\nu)$  berechnet jeweils aus den Werten mit dem größten Signal-Rauschen-Verhältnis im Intervall (d. h. aus den Werten im Maximum) und auf den größten Wert normiert. Diese Darstellung entspricht im Prinzip der eines Transmissionsspektrums, allerdings wird hier das Linienprofil der Absorption in den Flügeln nicht vollständig abgetastet, sondern durch die Breite des Spaltes begrenzt.

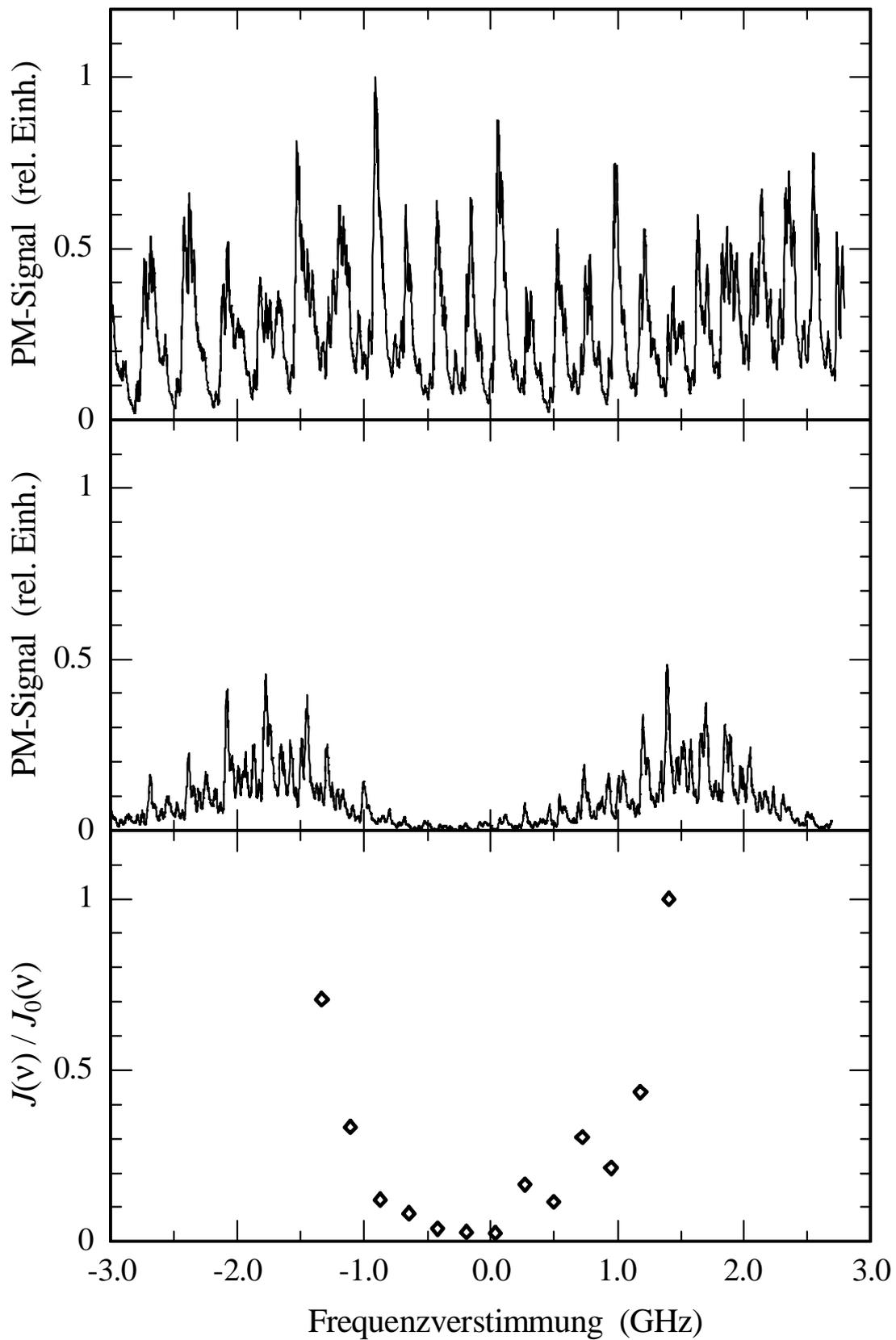
Die Abbildungen 5.11 und 5.12 zeigen zwei weitere Messungen der Neon-Absorption bei  $\lambda = 576,442$  nm. Sie wurden bei größerer Spaltbreite  $\delta\nu_{Spalt}$ , jedoch sonst unter gleichen experimentellen Bedingungen durchgeführt, wie die Messung aus Abb. 5.10.



**Abb. 5.10:** 1. Messung der Neon-Absorption bei  $\lambda = 576,442$  nm mit höchster spektraler Auflösung. Dargestellt ist als Funktion der Frequenzverschiebung der Laser-Moden das PM-Signal ohne (oben) und mit (Mitte) Gasentladung sowie die entsprechende Auswertung (unten).

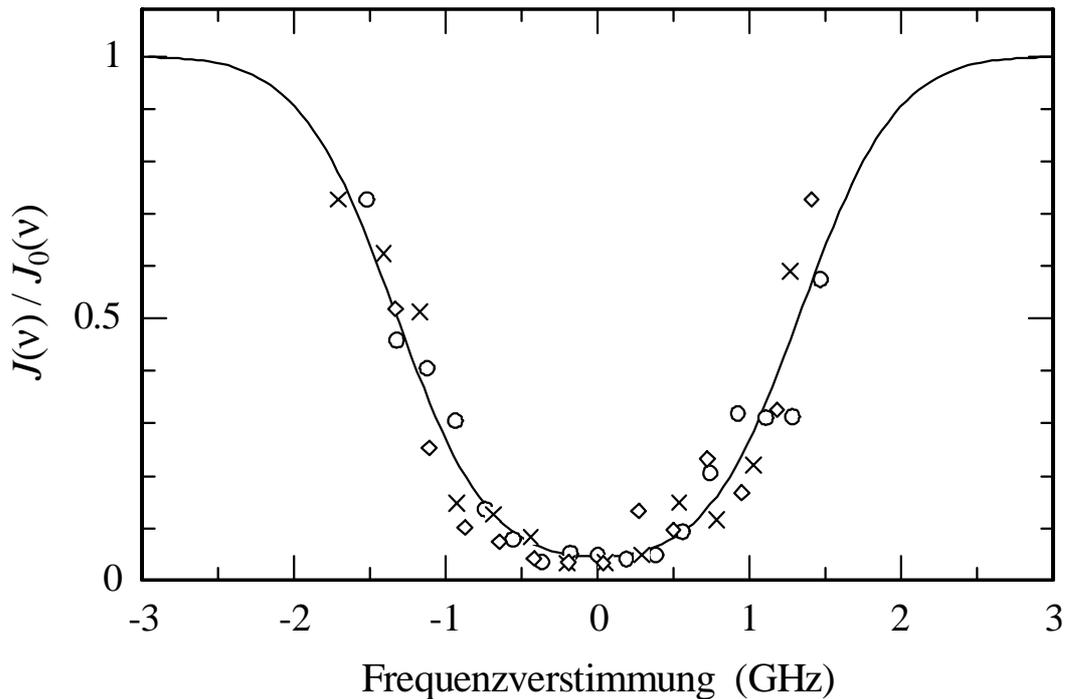


**Abb. 5.11:** 2. Messung der Neon-Absorption bei  $\lambda = 576,442$  nm mit höchster spektraler Auflösung. Dargestellt ist als Funktion der Frequenzverschiebung der Laser-Moden das PM-Signal ohne (oben) und mit (Mitte) Gasentladung sowie die entsprechende Auswertung (unten).



**Abb. 5.12:** 3. Messung der Neon-Absorption bei  $\lambda = 576,442$  nm mit höchster spektraler Auflösung. Dargestellt ist als Funktion der Frequenzverschiebung der Laser-Moden das PM-Signal ohne (oben) und mit (Mitte) Gasentladung sowie die entsprechende Auswertung (unten).

Die in Abbildung 5.10-12 jeweils dargestellten PM-Signale ohne bzw. mit Neon-Absorption unterscheiden sich lediglich geringfügig in der Form der spektralen Strukturen, aber nicht grundsätzlich. Die entsprechenden Messungen wurden in zeitlich kurzer Folge und ohne Änderung der Laser- und Absorptionsparameter durchgeführt. Man erwartet deshalb, daß die Linienprofile der Absorption aus Abb. 5.10-12 unten hinsichtlich ihrer Tiefe und spektralen Breite (FWHM) vergleichbar sind. In Abbildung 5.13 sind die Quotienten aus dem PM-Signal mit und ohne Neon-Absorption  $J(\nu)/J_0(\nu)$  als Funktion der Frequenzverschiebung der Laser-Moden aller drei Messungen zusammengefaßt.



**Abb. 5.13:** Zusammenfassung der Linienprofile der Neon-Absorption aus Abb. 5.10-12 (Symbole) und Anpassung mit einem Gauß-Profil aufgrund von Doppler-Verbreiterung (Linie).

Die Datenpunkte sind entsprechend der Symbole aus Abb. 5.10-12 gekennzeichnet. Die Linienform der Neon-Absorption in der Gasentladung wird bei dem Gasdruck von 1 mbar durch ein Gauß-Profil  $g(\nu)$  für Doppler-Verbreiterung beschrieben [76]. An die Datenpunkte wurde dem entsprechend eine Funktion der Form

$$J(\nu) = C J_0(\nu) e^{-g(\nu)kL} \quad (5.4)$$

mit

$$g(\nu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{\nu^2}{2\sigma^2}} \quad (5.5)$$

angepaßt (durchgezogenen Linie). Der Faktor  $C$  spiegelt wider, daß der mit dem Spalt gewählte spektrale Ausschnitt  $\delta v_{\text{spalt}}$  schmäler als die Neonlinie ist und somit der spektrale Lichtfluß mit Absorption in diesem Bereich immer geringer ist als der Lichtfluß ohne Absorption. Die Datenpunkte in Abb. 5.13 wurden gegenüber der Darstellung in Abb. 5.10-12 mit  $C = 0,725$  multipliziert. Die spektrale Empfindlichkeit beträgt  $L_{\text{eff}} \approx 300$  km (Dauer des Laser-Impulses  $t = 1$  ms), so daß sich für den Absorptionskoeffizienten der Neonlinie  $\kappa \approx 2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$  ergibt. Der für die Doppler-Breite der Neon-Absorption angepaßte Wert  $\Delta v_D = \sqrt{2 \ln(2)} \sigma = 1,80 \text{ GHz}$ , stimmt mit dem aus den Parametern der Gasentladung berechneten Wert  $\Delta v_D = 1,76 \text{ GHz}$  (FWHM) überein. Die Anpassung nach Gl. 5.4 gibt damit zum einen die Verteilung der Datenpunkte korrekt wieder und liefert zum anderen realistische Werte für die angepaßten Größen Linienbreite  $\Delta v_D$  und Absorptionskoeffizient  $\kappa$ .

Aufgrund des zeitlichen Ablaufs der Datenaufnahme (vgl. Kap. 5.3) entspricht der Abstand benachbarter Datenpunkte des PM-Signals aus Abb. 5.9-12 der Frequenzverschiebung der Laser-Moden um 330 kHz. Das Spektrum der parasitären Verluste des Laser-Resonators und das Absorptionsprofil der Neonlinie wurde demnach mit der technisch vorgegebenen spektralen Auflösung  $\nu/\Delta\nu = 1,6 \cdot 10^9$  gemessen. Das entspricht der Steigerung um den Faktor  $10^4$  gegenüber der durch den Frequenzabstand der Laser-Moden vorgegebenen spektralen Auflösung. Damit ist das Potential für die Verbesserung jedoch noch bei weitem nicht ausgeschöpft, da der Abstand benachbarter Datenpunkte des PM-Signals von 330 kHz weder eine prinzipielle noch eine technische Grenze darstellt. Der Abstand der Datenpunkte kann zum Beispiel erheblich vermindert werden, indem am FPI eine Spannungsrampe mit geringerer Steigung angelegt wird. Bei perfekter Umsetzung des Versuchsprinzips von ICAS mit höchster spektraler Auflösung ist die spektrale Auflösung nur durch die spektrale Breite der einzelnen Laser-Moden  $\beta$  begrenzt. Diese kann nach Kap. 4. aus der spektralen Sättigungszeit  $t_s$ , d. h. der Dauer des Laser-Impulses, mit  $\beta = 1/t_s \approx 10^3 \text{ s}^{-1}$  (oder  $\Delta\nu = \beta/2\pi \approx 160 \text{ Hz}$ ) abgeschätzt werden. Für die fundamentale Grenze der spektralen Auflösung ergibt sich dann  $\nu/\Delta\nu = 3,2 \cdot 10^{12}$ . Diese fundamentale Grenze ist, wie auch die spektrale Empfindlichkeit zum Nachweis schwächster Absorption, proportional zur spektralen Sättigungszeit  $t_s$ .

Die perfekte Umsetzung des Versuchsprinzips von ICAS mit höchster spektraler Auflösung ist Zielsetzung zukünftiger Experimente. Sie kann zum Beispiel demonstriert werden durch den Nachweis von Absorptionslinien, deren spektrale Form bekannt und deren Linienbreite von der Größenordnung der Schrittweite der Frequenzverschiebung der Laser-

Moden ist. In einem solchen Fall wird das durch die Schrittweite technisch vorgegebene Auflösungsvermögen ausgeschöpft. Für die Auswertung des in diesem Experiment gemessenen Absorptionsprofils der Nonlinearität wurden die Datenpunkte des PM-Signals hingegen mit dem Frequenzabstand 180 MHz – dieses entspricht dem Abstand der Maxima der spektralen Struktur aufgrund der parasitären Verluste des Laser-Resonators – ausgewertet. Die spektrale Auflösung ist dadurch noch immer um den Faktor 19 gegenüber der durch den Frequenzabstand der Laser-Moden gegebenen Auflösung erhöht. Der Nachweis, daß das spektrale Auflösungsvermögen bei Absorptionsmessungen im Resonator von Vielmoden-Lasern bei entsprechendem experimentellen Aufbau *nicht* durch den Frequenzabstand der Laser-Moden begrenzt wird, ist damit auch experimentell erbracht.

## 5.5 Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse

Für die Absorptionsspektroskopie im Resonator von Vielmoden-Lasern wurde in diesem Kapitel eine Erweiterung des experimentellen Aufbaus dargestellt, mit der es möglich ist, das spektrale Auflösungsvermögen der Messungen über das durch den Frequenzabstand der Laser-Moden gegebene Maß hinaus zu steigern. Dabei wird die Frequenz aller Laser-Moden über das Frequenzintervall, welches dem spektralen Abstand der Moden entspricht, verstimmt und gleichzeitig der spektrale Lichtfluß in einer *einzelnen* Mode nachgewiesen. Die spektrale Breite dieser Mode bestimmt jetzt die fundamentale Grenze der spektralen Auflösung. Auf diese Weise wird die hohe Empfindlichkeit für den Nachweis schwächster Absorption bei der Spektroskopie im Resonator von *Vielmoden*-Lasern kombiniert mit der hohen spektralen Auflösung bei der Spektroskopie mit *Einmoden*-Lasern.

Das Versuchsprinzip von ICAS mit höchster spektraler Auflösung wurde am Beispiel eines Rh6G-Farbstoff-Lasers mit der Messung des Absorptionsprofils einer Nonlinearität und des Spektrums der parasitären Verluste des Laser-Resonators demonstriert. Obwohl die Meßdaten für die Auswertung des Absorptionsprofils der Nonlinearität spektral gemittelt wurden, konnte hier die spektrale Auflösung um den Faktor 19 gegenüber der durch den Frequenzabstand der Laser-Moden gegebenen Auflösung gesteigert werden. Die durch den Ablauf der Datenaufnahme technisch gegebene spektrale Auflösung wurde bei den Messungen sogar um den Faktor  $10^4$  verbessert. Es gibt keinen Grund zu der Annahme, daß sich dieses Verfahren nicht auf andere Vielmoden-Laser übertragen läßt.

Für zukünftige Experimente ergeben sich aus den vorgestellten Überlegungen und Ergebnissen folgende Perspektiven:

- (i) Ausgehend von den Spektren der parasitären Verluste des Laser-Resonators können deren Ursachen gezielt untersucht und die frequenzabhängigen Verluste minimiert werden. Verschiedene Resonatorkonfigurationen können dann bezüglich ihrer Eignung für den Nachweis von Absorption im Resonator mit höchster spektraler Auflösung miteinander verglichen werden.
- (ii) Bei minimalen parasitären Verlusten ist die spektrale Mittelung der Daten bei der Messung von Absorptionsprofilen nicht mehr notwendig, so daß die durch die Schrittweite der Frequenzverschiebung der Laser-Moden technisch vorgegebenen spektralen Auflösung voll ausgeschöpft werden kann. Dieses kann durch den Nachweis von Absorptionslinien, deren Linienbreite von der Größenordnung dieser Schrittweite ist, bestätigt werden.
- (iii) Mit den gegenläufigen Lichtfeldern im Stehwellenresonator soll versucht werden, am Beispiel einer schwachen Absorptionslinie doppler-freie Sättigungsspektroskopie zu realisieren.



## *Kapitel 6*

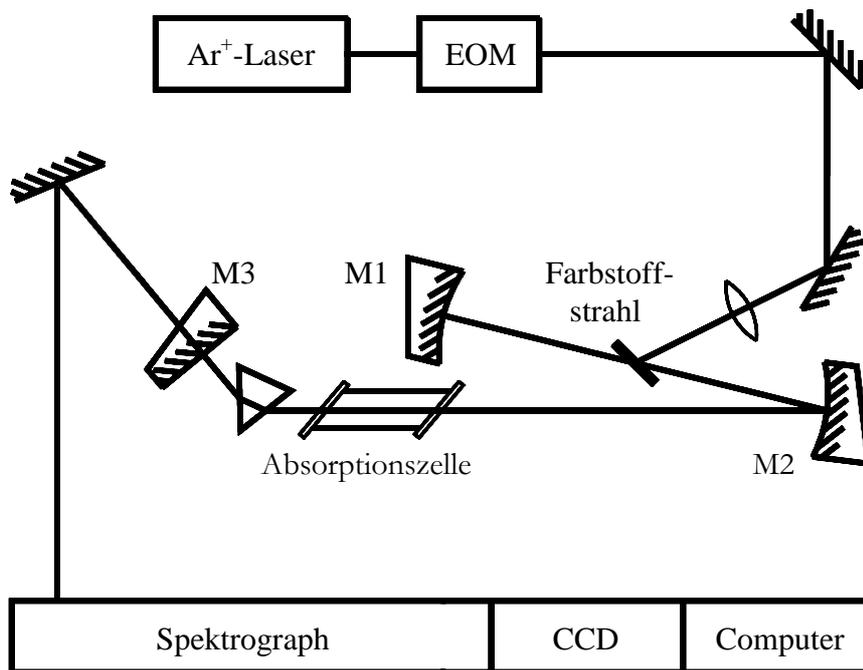
### **Messung atmosphärischer Wasserabsorption im Resonator mit der Absorptionsweglänge 330 km im Spektralbereich 571 nm bis 605 nm.**

Die spezifischen Merkmale der Absorptionsspektroskopie im Laser-Resonator – hohe Systemempfindlichkeit, paralleler Nachweis einer hohen Anzahl optischer Kanäle, hohe Zeitauflösung und Unempfindlichkeit gegenüber Streulicht aus der Probe – eröffnen äußerst vielfältige Anwendungsmöglichkeiten [7]. Zu diesen gehört die Messung bzw. experimentelle Simulation optischer Absorptionsspektren der Erdatmosphäre bzw. anderer planetarischer Atmosphären im Labor [80]. Von Vorteil ist hier die geringe Größe einer Absorptionzelle im Resonator, denn sie erlaubt die genaue Kontrolle der Temperatur, des Druckes und der Konzentration einzelner Bestandteile der Gasprobe [81, 82]. Die Untersuchung atmosphärischer Absorption, insbesondere die von Wasserdampf, ist seit jeher Gegenstand wissenschaftlicher Arbeiten mit denen wichtige Erkenntnisse über die Physik und Chemie der Atmosphäre und deren Auswirkung auf das globale Klima gewonnen werden. Das führte in den letzten 25 Jahren zum Aufbau einer umfangreichen Datenbank (HITRAN [83]) und zur Entwicklung theoretischer Modelle und Algorithmen zur Berechnung atmosphärischer Absorptionsspektren. Die Aufnahme atmosphärischer Wasserabsorption im Resonator über einen großen Spektralbereich und ihr Vergleich mit Ergebnissen anderer spektroskopischer Methoden und Modellrechnungen demonstriert, daß quantitative Messungen der spektralen Position, der Linienstärke und der Linienform schwacher Absorption mit ICAS in einem einfachen experimentellen Aufbau durchführbar sind. Darüber hinaus zeigt sich darin das Potential, mit ICAS schwache und hoch angeregte Molekülübergänge (sog. „hot bands“) [84], zu bestimmen und damit zu entsprechenden Datenbanken, z. B. HITEMP [83], und zur Weiterentwicklung theoretischer Modelle beizutragen.

#### **6.1 Aufbau und Durchführung des Experimentes**

Das Absorptionsspektrum von atmosphärischem Wasserdampf wurde mit der gleichen Resonatorkonfiguration des Rh6G-Farbstoff-Lasers wie das Absorptionsspektrum von Jod in Kap. 3.3 gemessen. Es wurde lediglich auf die Komponenten zum photoakustischen Nachweis von Absorption verzichtet und das Zeitschema für die Datenaufnahme der veränderten Meßaufgabe angepaßt.

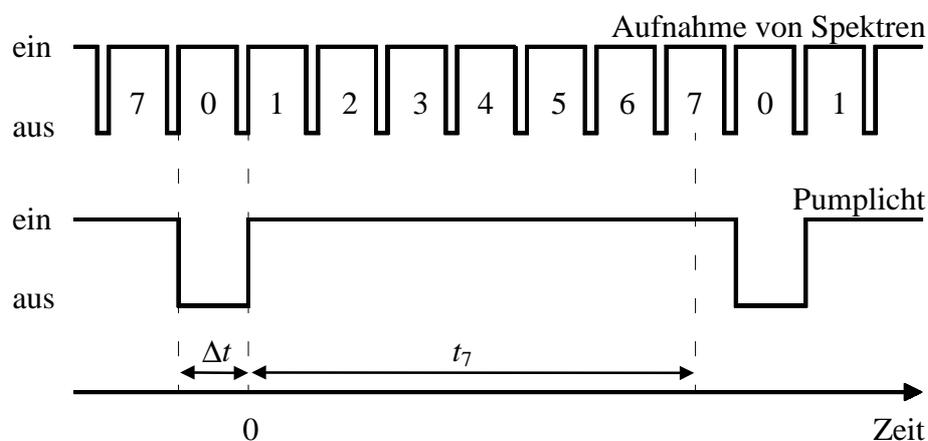
### Experimenteller Aufbau und Zeitschema der Datenaufnahme



**Abb. 6.1:** Experimenteller Aufbau zur Messung atmosphärischer Wasserabsorption im Resonator.

Der experimentelle Aufbau und das Zeitschema der Datenaufnahme sind in Abb. 6.1 und 6.2 dargestellt. Der  $\text{Ar}^+$ -Laser regt den Vielmoden-Farbstoff-Laser bei der Wellenlänge  $\lambda = 514 \text{ nm}$  kontinuierlich an, Fluktuationen der Pumpleistung werden mit Hilfe des elektrooptischen Modulators (EOM) unterdrückt. Der Farbstoff-Laser besteht aus einem 2,4 m langen, gefalteten 3-Spiegel-Resonator mit einer Absorptionszelle und einem Prisma im langen Arm und einem Farbstoffstrahl (Rhodamin 6G gelöst in Äthylenglycol) am Ort der Strahltaile des kurzen Arms. Die hochreflektierenden Spiegel M1 und M2 haben Krümmungsradien von 15 cm bzw. 30 cm. Der ebene Auskoppelspiegel M3 hat die Transmission 2,4%. Die Rückseiten der Spiegel sind AR-beschichtet und gegen die optische Achse geneigt, um spektrale Modulation im Emissionsspektrum durch Vielstrahlinterferenz zu vermeiden. Das Prisma im Resonator dient der breitbandigen spektralen Selektion und der Wellenlängenabstimmung der Laser-Emission. Seine Flächen stehen, wie auch der Farbstoffstrahl und die Fenster der Absorptionszelle, im Brewster-Winkel zur optischen Achse. Der Laser emittiert damit linear polarisiertes Licht. Die Absorptionszelle ist 30 cm lang, ihre Fenster sind 1 cm dick und sie kann *in situ* durch ein Vakuumsystem evakuiert oder mit einem Probegas befüllt werden. Auf diese Weise werden Absorptionsspektren von Probegasen bei vorhandener atmosphärischer Absorption gemessen. Der offene Teil des Resonators und die Absorptionszelle enthalten während der Messung atmosphärischer Wasserabsorption Umgebungsluft

unter Normaldruck. Der Farbstoff-Laser wurde mit der Pumprate zwischen 10% und 100% oberhalb der Oszillationsschwelle angeregt. Seine Ausgangsleistung betrug einige Milliwatt.



**Abb. 6.2:** Zeitschema für die Datenaufnahme bei der Messung atmosphärischer Wasserabsorption im Resonator.

Die Laser-Emission wird mit einem Gitterspektrographen spektral analysiert und mit einer Diodenzeile aufgenommen. Die Diodenzeile besteht aus 1024 photoelektrischen Elementen (Pixeln) der Größe  $14 \times 14 \mu\text{m}^2$ , die in zwei ineinander verschränkte Kanäle mit jeweils 512 Elementen zusammengefaßt sind. Die Meßsignale beider Kanäle werden unabhängig voneinander zuerst von der Steuerelektronik der Diodenzeile und dann von einem Zweikanal-Digitaloszilloskop mit 10 Bit dynamischer und 20 MHz Frequenzauflösung elektronisch verarbeitet. Das Zeitschema der Datenaufnahme (Abb. 6.2) ist auf die Steuerelektronik der Diodenzeile abgestimmt. Das Pumplicht wird mit dem EOM für genau einen Auslesezyklus der Diodenzeile aus- und für die darauf folgenden sieben Auslesezyklen eingeschaltet. Im Gegensatz zu der in Kap. 4.1 beschriebenen Aufnahme transienter Spektren der Laser-Emission wird hier nur das Signal des siebten und letzten Auslesezyklus mit dem Digitaloszilloskop verarbeitet und gespeichert. Die Auslesezyklen dauern jeweils  $\Delta t = 170 \mu\text{s}$  an. Das während des siebten Auslesezyklus aufgenommene Signal entspricht dem Emissionsspektrum des Lasers zur Zeit  $t_7 = 1,1 \text{ ms}$ , gemessen von Beginn der Laser-Oszillation bis zur Mitte des siebten Auslesezyklus. Die effektive Absorptionsweglänge beträgt damit  $L_{\text{eff}} = ct = 330 \text{ km}$ , da der Absorber den gesamten Resonator ausfüllt.

Der am Ausgang des Gitterspektrographen auf der Diodenzeile abgebildete Spektralbereich umfaßt ca. 1,7 nm. Das Wellenlängenintervall von 571 nm bis 605 nm wird deshalb in 30 Ausschnitte, die sukzessive durch Drehen des Gitters mit einem Schrittmotor ausgewählt werden, unterteilt. Die Überlappung spektral benachbarter Ausschnitte beträgt ca. 0,3 nm. Die

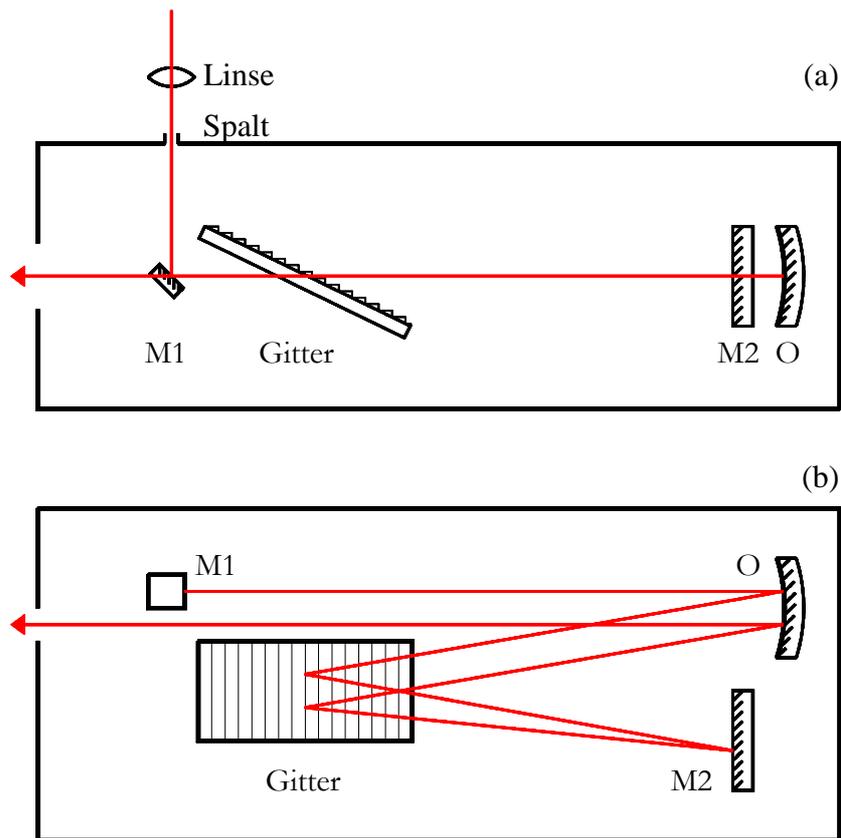
Bandbreite der Laser-Emission 1,1 ms nach Beginn der Laser-Oszillation beträgt ebenfalls ca. 0,3 nm (FWHM). Um das Emissionsspektrum des Lasers im gesamten Wellenlängenintervall aufzunehmen, wird die Laser-Emission durch Verkippen des Endspiegels durchgestimmt (die Stellung des Prismas bleibt gleich). Dieses erfolgt sowohl mechanisch mit einer Mikrometerschraube als auch elektronisch zur Feinabstimmung mit einer piezo-elektrischen Keramik. Bei jeder Einstellung des Gitterspektrographen werden durchschnittlich fünf Spektren der Laser-Emission mit unterschiedlicher Zentralwellenlänge aufgenommen. Die Zentralwellenlängen werden mit der Mikrometerschraube und der piezo-elektrischen Keramik so gewählt, daß ihr Abstand ungefähr der Bandbreite der Laser-Emission entspricht. Jedes gemessene Spektrum entsteht aus der Mittelung über 2048 einzelne Aufnahmen der Laser-Emission 1,1 ms nach Beginn der Laser-Oszillation (Auslesezyklus Nr. 7 der Diodenzeile in Abb. 6.2).

### *Details zur Messung von Spektren mit Gitterspektrograph und Diodenzeile*

Um die Vorgehensweise bei der Messung und Bearbeitung der Emissionsspektren des Lasers und bei ihrem Vergleich mit einem aus der HITRAN-Datenbank erzeugten Referenzspektrum darstellen zu können, sollen zunächst die wichtigsten technischen und optischen Eigenschaften des Gitterspektrographen und der Diodenzeile erläutert werden.

Der schematische Aufbau des Spektrographen sowie die vertikalen Wege der Lichtstrahlen sind in Abb. 6.3 in Draufsicht (a) und Seitenansicht (b) dargestellt. Der durch den Spalt S eintretende Lichtstrahl wird vom Umlenkspiegel M1 auf den sphärischen Spiegel O reflektiert und fällt dann auf das Beugungsgitter G. Vom Gitter wird das Licht auf den ebenen Spiegel M2 reflektiert, fällt ein zweites Mal auf das Gitter, dann wieder auf den sphärischen Spiegel O und wird von diesem unter M1 hindurch auf die Bildebene des Spektrographen fokussiert.

Der Spiegel O arbeitet als Objektiv mit Durchmesser  $D = 80$  mm und Brennweite 1200 mm, letztere ist zugleich der Abstand Spalt – Spiegel M1 – Spiegel O bzw. Spiegel O – Bildebene (konfokale Abbildung). Der Spektrograph kann ebenso gut mit einer, drei oder vier Reflexionen am Gitter arbeiten. Es gibt dann entsprechend keine, zwei oder drei Reflexionen am Spiegel M2. Das Gitter ist vom Echelette-Typ mit  $N = 15750$  Furchen auf der Breite von  $B = 210$  mm (d. h. 75 Furchen/mm bzw. Gitterkonstante  $g = 13.3$   $\mu\text{m}$ ). Die Furchen haben Dreieckprofil und der Blaze-Winkel beträgt  $\theta_{\text{Blaze}} = 64^\circ$ . Abgeleitet aus der geometrischen Optik ergeben sich die in Tab. 6.1 zusammengefaßten Eigenschaften des Spektrographen für  $\lambda = 600$  nm und  $i = 1, 2, 3$ , oder 4 Reflexionen am Gitter [85].



**Abb. 6.3:** Schematischer Aufbau des Gitterspektrographen sowie der vertikalen Wege der Lichtstrahlen für zwei Reflexionen am Gitter in Draufsicht (a) und Seitenansicht (b).

Die Spaltbreite  $b_s$  des Eingangsspalt es wird so gewählt, daß vom durchtretenden Licht das jeweils erste Beugungsminimum zu beiden Seiten des 0-ten Beugungsmaximums auf dem Rand der Kollimationsoptik (Spiegel O) liegt, d. h.  $b_s = 2\lambda f/D = 18 \mu\text{m}$ . Für diese Spaltbreite beträgt das reale Auflösungsvermögen ca. 52% des theoretischen [86]. Nach dem Rayleigh-Kriterium kann Licht der Wellenlänge  $\lambda_1$  von dem der Wellenlänge  $\lambda_2$  noch unterschieden werden, wenn das erste Minimum des zur Wellenlänge  $\lambda_1$  gehörenden Beugungsbildes des Spaltes mit dem 0-ten Beugungsmaximum des zur Wellenlänge  $\lambda_2$  gehörenden Bildes zusammenfällt. Der sich aus dem Rayleigh-Kriterium ergebende geometrische Abstand der beiden Beugungsbilder in der Bildebene des Spektrographen beträgt knapp  $17 \mu\text{m}$ , bzw. die Fußpunktsbreite eines Beugungsbildes (Abstand der beiden ersten Minima) beträgt gut  $33 \mu\text{m}$ .

Spektrographen-Eigenschaft	Beschreibung bzw. Formel	Ergebnis
Winkeldispersion	$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{2 \tan \theta_{Blaze}}{\lambda} i$	$i = 1: 6,8 \cdot 10^{-3} \text{ rad/nm}$ $i = 2: 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ rad/nm}$ $i = 3: 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ rad/nm}$ $i = 4: 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ rad/nm}$
Reziproke lineare Dispersion (plate factor)	$\frac{d\lambda}{dl} = \frac{1}{f} \frac{d\lambda}{d\theta} = \frac{1}{f} \frac{\lambda}{2 \tan \theta_{Blaze}} \frac{1}{i}$	$i = 1: 0,12 \text{ nm/mm}$ $i = 2: 0,06 \text{ nm/mm}$ $i = 3: 0,04 \text{ nm/mm}$ $i = 4: 0,03 \text{ nm/mm}$
Auflösungsvermögen (theoretisch)	$\frac{\lambda}{\delta\lambda} = \frac{2B \sin \theta_{Blaze}}{\lambda} i = N m i$	$i = 1: 630.000$ $i = 2: 1.300.000$ $i = 3: 1.900.000$ $i = 4: 2.500.000$
Auflösungsvermögen (real, Herstellerangabe)	Reduziert durch Beugung aufgrund endlicher Breite von Eintrittsspalt und Kollimationsoptik.	$i = 1: 300.000$ $i = 2: 600.000$ $i = 3: 900.000$ $i = 4: 1.200.000$
Optimale Beugungsordnung	$m = \frac{2 \sin \theta_{Blaze}}{\lambda} g$	$m: 40$

**Tab. 6.1:** Eigenschaften des Gitterspektrographen nach der geometrischen Optik für  $i = 1$  bis 4 Reflexionen am Gitter und  $\lambda = 600 \text{ nm}$ . Spezifikationen: Blaze-Winkel  $\theta_{Blaze} = 64^\circ$ , Brennweite des Objektivs  $f = 1200 \text{ mm}$ , Breite des Gitters  $B = 210 \text{ mm}$ , Anzahl der Gitterstriche  $N = 15750$ .

Das reale Auflösungsvermögen des Spektrographen wird im Experiment nur dann voll ausgeschöpft, wenn sich die zum Lichtnachweis verwendete Diodenzeile exakt in der Bildebene befindet und ihr räumliches Auflösungsvermögen ausreicht, zwei nach dem Rayleigh-Kriterium getrennte Beugungsbilder zu unterscheiden. Letzteres ist im Experiment nicht gegeben, da die Größe der photoelektrischen Elemente der Diodenzeile  $14 \times 14 \mu\text{m}^2$  beträgt und der geometrische Abstand zweier aufzulösender spektraler Strukturen damit mindestens  $28 \mu\text{m}$  betragen sollte. Dieser Abstand entspricht bei der Verwendung des Spektrographen mit einer Reflexion am Gitter dem spektralen Abstand  $3,4 \times 10^{-3} \text{ nm}$  ( $2,8 \text{ GHz}$  bzw.  $0,09 \text{ cm}^{-1}$  mit  $\lambda = 600 \text{ nm}$ ). Darüber hinaus führt der Nachweis spektraler Strukturen, Emissions- oder Absorptionslinien, mit einem Spektralapparat mit begrenzter Auflösung zu einer Verbreiterung dieser Strukturen. Das gemessene Spektrum ist die Faltung des tatsächlichen Spektrums mit der Apparatfunktion des kombinierten Nachweisgerätes Spektrograph und Diodenzeile. Die Apparatfunktion wird experimentell durch die Aufnahme des Spektrums eines quasi monochromatischen HeNe-Lasers bestimmt. Die experimentelle Bestimmung der Apparate-

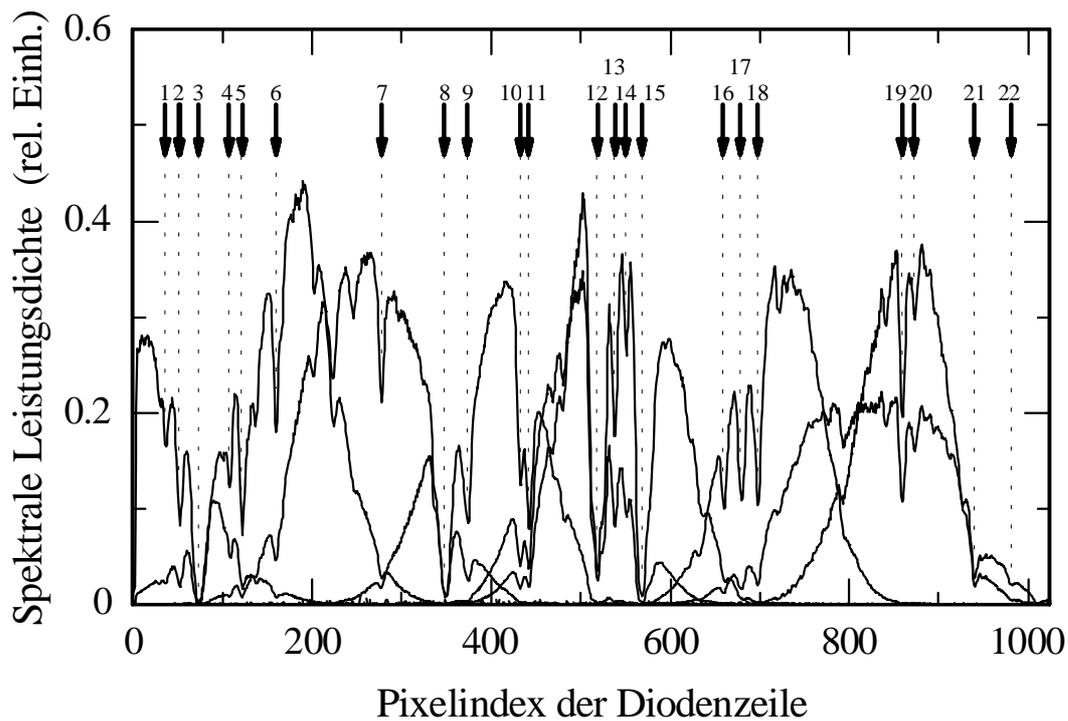
funktion hat den Vorteil, daß Fehler des Gitters und Abweichung der Diodenzeile von ihrer optimalen Lage berücksichtigt werden.

Für die Bearbeitung der mit der Diodenzeile gemessenen Spektren ist es notwendig, auch das Signal der unbeleuchteten Zeile, das sogenannte Dunkelspektrum, aufzunehmen. Das Signal der unbeleuchteten Pixel ist nicht für jeden Pixel gleich, es bildet ein festes Muster (FPN: **F**ixed **P**attern **N**oise). Das mittlere Dunkelsignal von ca. 2 V ändert sich schwach mit der Betriebstemperatur der Diodenzeile um wenige mV. Bei der Datenauswertung wird das Signal der unbeleuchteten Zeile zunächst von dem der beleuchteten abgezogen, die FPN-Störung wird damit korrigiert. Unterscheidet sich das mittlere Dunkelsignal der unbeleuchteten Zeile von dem mittleren Dunkelsignal des unbeleuchteten Teils einer teilweise beleuchteten Zeile, so wird diese Differenz der mittleren Dunkelsignale zusätzlich vom Signal aller Pixel der teilweise beleuchteten Zeile abgezogen (Offset-Korrektur der mit der Diodenzeile gemessenen Spektren). Das möglicherweise unterschiedliche Ansprechen verschiedener Pixel bei der gleichen Menge einfallenden Lichtes (PRNU: **P**ixel **R**esponse **N**on-**U**niformity) wird bei der Bearbeitung der Meßdaten nicht berücksichtigt. Für homogene Beleuchtung der gesamten Zeile wird vom Hersteller die Differenz des größten und des kleinsten Signals aller Pixel mit maximal 5% des Sättigungssignals angegeben [87].

## 6.2 Bearbeitung der gemessenen Spektren

Von den gemessene Spektren der Laser-Emission wird, wie oben beschrieben, zunächst das Dunkelspektrum der Diodenzeile und ein eventuell verbleibender Offset subtrahiert. Insgesamt neun bei einer festen Gitterstellung des Spektrographen aufgenommene und so bearbeitete Spektren sind beispielhaft in Abb. 6.4 dargestellt.

Die spektrale Leistungsdichte ist in relativen Einheiten als Funktion des Pixelindex der Diodenzeile dargestellt. Die Wellenlänge nimmt mit dem Pixelindex zu. Einzelne Absorptionslinien können an Hand von Spektraltafeln [65, 69] oder der HITRAN-Datenbank [83] identifiziert und der jeweilige Pixelindex einer Wellenlänge zugeordnet werden. Dieses wurde für die mit Pfeilen gekennzeichnete Absorptionslinien durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 6.2 zusammengefaßt.



**Abb. 6.4:** Spektren der Laser-Emission bei fester Gitterstellung des Spektrographen. Mit Pfeilen gekennzeichnete Absorptionslinien wurden identifiziert (s. Tab. 6.2).

Linie	Pixel	$\lambda_{\text{vac}}$ (nm)	Molekül
1	25	573,866	H <sub>2</sub> O
2	40	573,891	H <sub>2</sub> O
3	62	573,927	H <sub>2</sub> O
4	96	573,982	H <sub>2</sub> O
5	110	574,006	H <sub>2</sub> O
6	148	574,067	H <sub>2</sub> O
7	266	574,260	H <sub>2</sub> O
8	337	574,379	H <sub>2</sub> O
9	362	574,420	H <sub>2</sub> O
10	420	574,515	H <sub>2</sub> O
11	430	574,532	H <sub>2</sub> O
12	507	574,656	H <sub>2</sub> O
13	526	574,687	H <sub>2</sub> O
14	539	574,708	H <sub>2</sub> O
15	550	574,737	H <sub>2</sub> O
16	649	574,889	H <sub>2</sub> O
17	668	574,920	H <sub>2</sub> O
18	686	574,948	H <sub>2</sub> O
19	847	575,209	H <sub>2</sub> O
20	861	575,232	H <sub>2</sub> O
21	928	575,340	H <sub>2</sub> O
22	964	575,406	H <sub>2</sub> O

**Tab. 6.2:** Pixelindex, Wellenlänge im Vakuum  $\lambda_{\text{vac}}$  und absorbierendes Molekül der in Abb. 6.4 gekennzeichneten Absorptionslinien.

Der in Abb. 6.4 dargestellte Spektralbereich umfaßt ca. 1,7 nm. Für einen Ausschnitt dieser Größe kann die Dispersion des Spektrographen, angegeben in nm je Pixel, in guter Näherung als konstant angenommen werden. Dieses zeigt die lineare Regression über die Wertepaare in den Spalten 2 und 3 der Tab. 6.2. (s. Abb. 6.5). Die Steigung der gezeigten Geraden beträgt  $(1,636 \cdot 10^{-3} \pm 0,002)$  nm je Pixel.

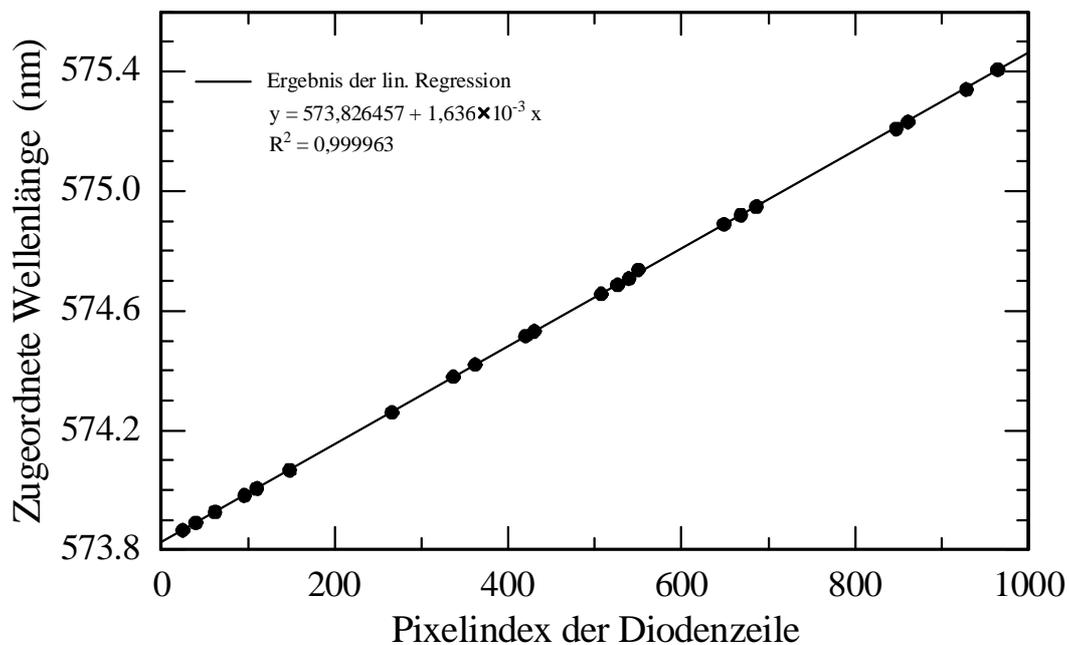
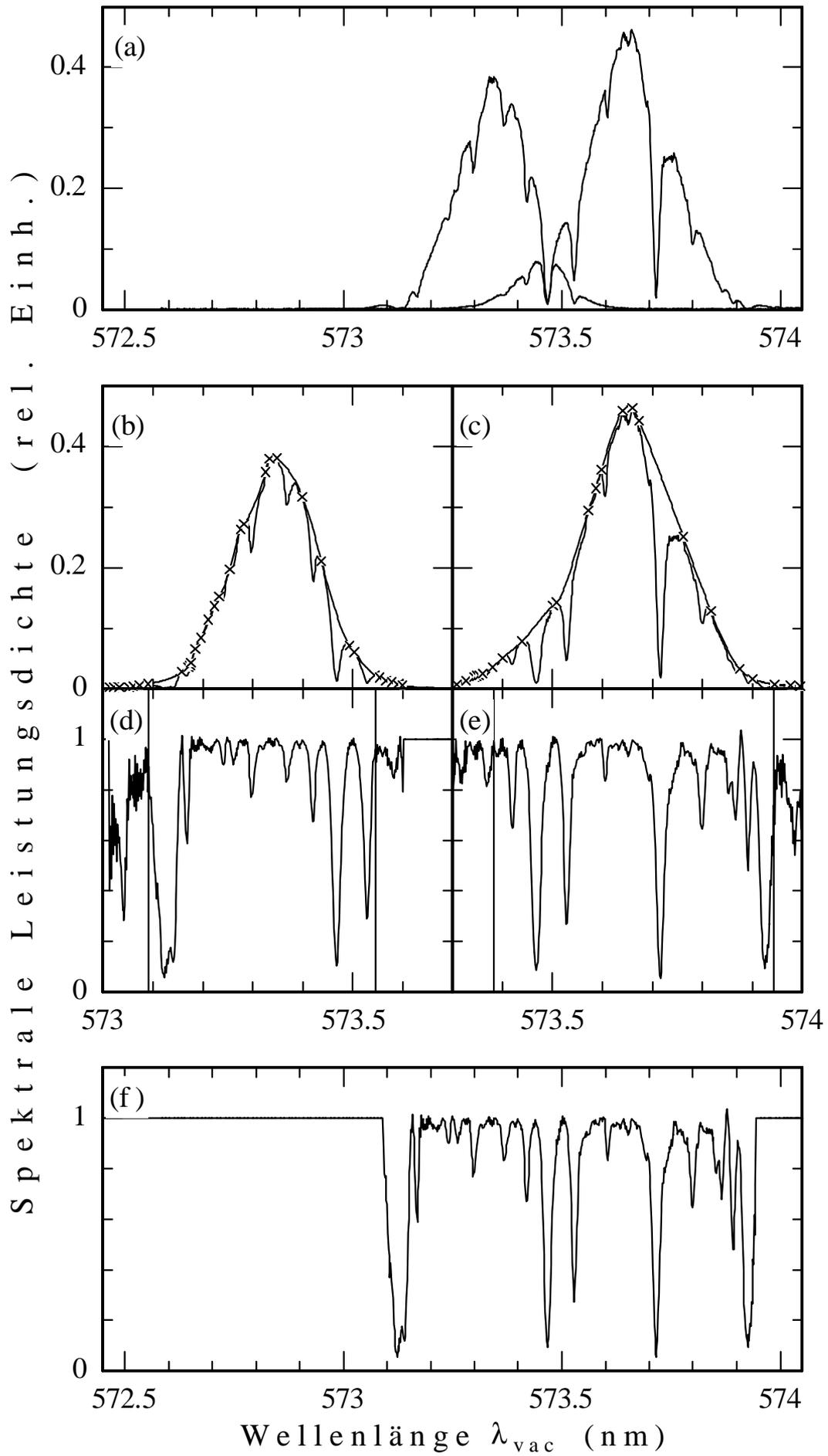


Abb. 6.5: Wellenlänge als Funktion des Pixelindexes für den in Abb. 6.4 dargestellten Spektralbereich. Die Punkte repräsentieren die Wertepaare aus den Spalten 2 und 3 der Tab. 6.2, die Gerade die lineare Regression.

Die Einhüllende der einzelnen Spektren der Laser-Emission zeigt aufgrund der spektralen Kondensation annähernd Gauß-Form (s. Kap. 1.3 und Abb. 6.4). Die spektrale Leistungsdichte im Zentrum einer Absorptionslinie ist von ihrer Lage relativ zur Einhüllenden des Spektrums abhängig. Sie ist bei Lage der Absorptionslinie am Rand des Emissionsspektrums geringer als bei Lage der Absorptionslinie in der Mitte. Für den Vergleich einzelner Absorptionslinien untereinander oder mit denen in einem Referenzspektrum ist es daher notwendig, die gemessenen Spektren der Laser-Emission weiter zu bearbeiten und dann in veränderter Form darzustellen. Die nächsten Schritte der Datenbearbeitung zeigt Abb. 6.6a-f.



- Abb. 6.6:** Vorgehensweise bei der Bearbeitung gemessener Spektren der Laser-Emission.
- (a) Emissionsspektren mit ca. 0,3 nm gegeneinander verschobener Zentralwellenlänge
  - (b-c) Spektren aus (a), jeweils rekonstruierte Einhüllende und zur Berechnung verwendete Stützstellen (durch Kreuze gekennzeichnet)
  - (d-e) Auf die Einhüllende normierte Spektren, zur Konstruktion des Gesamtspektrums verwendete Ausschnitte sind durch senkrechte Linien gekennzeichnet
  - (f) Gesamtspektrum, konstruiert aus den Emissionsspektren und den Einhüllenden

In Abbildung 6.6a sind zwei Spektren der Laser-Emission dargestellt, deren Zentralwellenlänge ca. 0,3 nm gegeneinander verschoben ist. Die Laser-Emission wurde durch Verkippen des Auskoppelspiegels mit Hilfe des Piezo-Elementes verstimmt. Alle anderen experimentellen Bedingungen bei der Datenaufnahme unterscheiden sich nicht. Im Bereich der spektralen Überlappung sind drei Absorptionslinien deutlich sichtbar. Sie unterscheiden sich durch ihre Absorptionskoeffizienten und ihre Lage relativ zum Emissionsmaximum.

Die Spektren werden getrennt bearbeitet. Als erstes wird versucht, das Spektrum der Laser-Emission ohne Absorption im Resonator aus dem gemessenen Spektrum zu rekonstruieren. Zu diesem Zweck wird eine stetige Kurve, zusammengesetzt aus Polynomen dritter Ordnung (Spline-Funktion), an die äußere Form des Spektrums angelegt. Abbildung 6.6b-c zeigt jeweils die beiden Spektren aus Abb. 6.6a, die rekonstruierte Einhüllende und die zur Berechnung verwendeten Stützstellen (durch Kreuze gekennzeichnet).

Abbildung 6.6d-e zeigt im Vergleich dazu die rekonstruierte Einhüllende dividiert durch das gemessene Spektrum, das sogenannte normierte Spektrum. In dieser Darstellung, sie entspricht der von Transmissionsspektren, lassen sich die beiden Spektren gut vergleichen. Die Form und Tiefe der Absorptionskerben der drei Absorptionslinien im Bereich der spektralen Überlappung, die sich in den Spektren in Abb. 6.6a scheinbar unterscheiden, gleichen sich jetzt wie erwartet. Die beiden senkrechten Linien geben die jeweils linke und rechte Grenze des spektralen Ausschnittes an, der zur Konstruktion des Gesamtspektrums verwendet wird. Die äußersten Flügel der gemessenen Spektren sind aufgrund des geringen absoluten Signals nicht geeignet, zuverlässig die Einhüllende und das normierte Spektrum zu bestimmen. Dieses zeigen die starken Fluktuationen im Signal in den abgeschnittenen Randbereichen der normierten Spektren.

Das sich aus den beiden gemessenen Spektren und den jeweils rekonstruierten Einhüllenden ergebene Gesamtspektrum ist in Abb. 6.6f dargestellt. Es wird berechnet aus der Summe der gemessenen Spektren (Spektrum b + Spektrum c) dividiert durch die Summe der

rekonstruierten Einhüllenden (glatte Kurve b + glatte Kurve c). In dem Bereich der spektralen Überlappung werden dadurch die Meßdaten, nach ihrer absoluten Größe gewichtet, gemittelt.

Das gesamte atmosphärische Absorptionsspektrum von 571 bis 605 nm wird aus insgesamt 140 einzelnen Spektren konstruiert, die in 30 verschiedenen, am Ausgang des Gitterspektrographen auf der Diodenzeile abgebildeten, spektralen Ausschnitten aufgenommen wurden. Dieses geschieht in drei Schritten:

- (i) Im ersten Schritt wird jedem Datenpunkt der 140 Spektren die korrekte Wellenlänge zugeordnet. Der Pixelindex der Diodenzeile gibt dabei die relative spektrale Lage aller bei *einem* festen Ausschnitt aufgenommenen Spektren der Laser-Emission korrekt wieder. Deshalb wird zunächst für jeden der 30 Ausschnitte dem Pixelindex der Diodenzeile die entsprechende Wellenlänge zugeordnet (s. Abb. 6.4 und 6.5). In den Bereichen, in denen benachbarte Ausschnitte spektral überlappen, wird den jeweiligen Pixelindizes der Ausschnitte die selbe Wellenlänge zugeordnet. Damit läßt sich nun der spektrale Abstand von Spektren aus verschiedenen spektralen Ausschnitten aus den Wellenlängen bestimmen, die dem jeweiligen Pixelindex des Ausschnittes zugeordnet wurden.
- (ii) Im zweiten Schritt wird zu jedem der 140 einzelnen Spektren – wie bei Abb. 6.6a-c beschrieben – die Einhüllende rekonstruiert.
- (iii) Im dritten Schritt wird das Gesamtspektrum berechnet. Die Summe aller Spektren wird – wie bei Abb. 6.6f beschrieben – durch die Summe aller Einhüllenden dividiert.

Das nach dem oben beschriebenen Verfahren konstruierte Spektrum atmosphärischer Absorption kann als Vergleichsspektrum für weitere Messungen mit dem in Abb. 6.1 dargestellten Aufbau verwendet werden. Beispielsweise kann man prüfen, unter welchen experimentellen Bedingungen (spektraler Ausschnitt,  $L_{eff}$ , etc.) Absorptionsspektren verschiedener Gasgemische in der resonatorinternen Absorptionszelle vor dem Hintergrund atmosphärischer Absorption des Luftgemisches im übrigen Resonator gemessen werden können. Für quantitative Aussagen, etwa den Vergleich mit Absorptionsspektren, die mit anderen spektroskopischen Methoden gemessen wurden, oder um die Güte des gewählten Auswerteverfahrens der gemessenen Spektren, z. B. die Rekonstruktion der Einhüllenden, zu beurteilen, ist jedoch der Vergleich des Gesamtspektrums mit einer geeigneten Referenz notwendig. Diese Referenz stellt die HITRAN-Datenbank dar.

### 6.3 Berechnung des Referenzspektrums aus der HITRAN-Datenbank

Die HITRAN-Datenbank (HITRAN steht für „**h**igh resolution **tran**smission molecular absorption database“) ist eine Sammlung fundamentaler spektroskopischer Daten über molekulare Absorption in der Atmosphäre [83]. Seit ihrer ersten Veröffentlichung 1973 ist sie als Datengrundlage internationaler Standard in einer Vielzahl von Computermodellen, welche die Transmission und Emission von Licht in der Atmosphäre vorhersagen. Die Datenbank wurde als Dauerprojekt in den späten 60er Jahren vom Air Force Geophysics Laboratory (AFGL), USA, gegründet, um detaillierte Kenntnisse der Eigenschaften der Atmosphäre im infraroten Spektralbereich zu sammeln. Über die vergangenen Jahrzehnte wurde sie in regelmäßigen Abständen erweitert und verbessert in Bezug auf die berücksichtigten Moleküle, den abgedeckten Spektralbereich, die Anzahl der aufgenommenen spektroskopischen Parameter und deren Genauigkeit.

#### *Umfang der Datenbank HITRAN-96*

Für die Berechnung des Referenzspektrums von atmosphärischer Absorption zwischen 571 und 605 nm wird in dieser Arbeit die Ausgabe der HITRAN-Datenbank von 1996 verwendet. Den bei weitem größten Anteil an HITRAN-96 machen die, überwiegend experimentell bestimmten, spektroskopischen Parameter für mehr als 1.000.000 molekulare Übergänge vom Mikrowellen- bis in den sichtbaren (440 nm) Spektralbereich aus. Von den 37 für die Atmosphäre wichtigsten Molekülen, Radikalen sowie deren Isotopomeren sind Linie für Linie im wesentlichen folgende Angaben parametrisiert: die Übergangsfrequenz, die Linienstärke bei  $T = 296$  K, die Übergangswahrscheinlichkeit, die Verbreiterung der Linie in Luft, die Eigenverbreiterung, die Energie des unteren sowie die Quantenzahlen beider am Übergang beteiligter Niveaus, die Genauigkeit der Angaben zur Frequenz, zur Linienstärke und zur Linienbreite und die Literaturreferenz zu den entsprechenden Angaben.

Zahlreiche Moleküle, unter ihnen chlorierte oder fluorierte Kohlenstoffe (CFC), weisen im IR- aber auch UV-Bereich spektrale Besonderheiten auf, die bislang nicht durch Parameter für einzelne Linien beschrieben werden können. Hier enthält HITRAN-96 Angaben über gemessene Absorptionswirkungsquerschnitte in ausgewählten Spektralbereichen für verschiedene Drücke und Temperaturen. Darüber hinaus werden noch Brechungsindizes verschiedener Aerosole angegeben und einige Software-Werkzeuge zum Auslesen und Bearbeiten der verschiedenen Daten zur Verfügung gestellt.

### Theorie zur Berechnung von Transmissionsspektren in HITRAN-96

Der Berechnung von Transmissionsspektren mit den in HITRAN-96 zur Verfügung gestellten Software-Werkzeugen liegen die im folgenden skizzierten Annahmen zugrunde.

Die Transmission von Licht durch ein Medium wird durch das Lambert-Beer'sche Absorptionsgesetz

$$I = I_0 \exp(-OD) \quad (6.1)$$

beschrieben, wobei  $I_0$  den einfallenden Lichtfluß,  $I$  den Lichtfluß nach Passieren des Mediums und  $OD$  die optische Tiefe (**O**ptical **D**epth) bezeichnet. Bei Absorption monochromatischen Lichtes durch Gas einer Molekülsorte hat das Lambert-Beer'sche Gesetz die Form

$$I(\nu, L) = I_0 \exp(-OD) = I_0 \exp[-\alpha(\nu)P_a L] \quad (6.2)$$

mit den Bezeichnungen<sup>5</sup>  $\alpha(\nu)$  für den linearen Absorptionskoeffizienten (in  $\text{cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ ),  $\nu$  für die Lichtfrequenz (in  $\text{cm}^{-1}$ ),  $P_a$  für den Partialdruck des Gases (in atm) und  $L$  für die optische Weglänge (in cm);  $I(\nu, L)$  bezeichnet den Fluß des monochromatischen Lichtes der Frequenz  $\nu$  nach Durchlaufen der Weglänge  $L$ . Absorbieren verschiedene Gase, so ergibt sich die gesamte Abschwächung aus der Summe der einzelnen optischen Tiefen:

$$OD_{total} = (\alpha_1(\nu)P_{a1} + \alpha_2(\nu)P_{a2} + \alpha_3(\nu)P_{a3} + \dots)L \quad (6.3)$$

Der Absorptionskoeffizient  $\alpha(\nu)$  hängt mit der Linienstärke  $S$  des molekularen Überganges über

$$\alpha(\nu) = S g(\nu - \nu_0) N \quad (6.4)$$

zusammen, wobei  $g(\nu - \nu_0)$  die normierte Funktion der Linienform (in cm) mit der Frequenz  $\nu_0$  in  $\text{cm}^{-1}$  im Linienzentrum und  $N$  die Gesamtzahl der Moleküle des absorbierenden Gases je Volumen und Atmosphäre bezeichnet. Letztere ergibt sich nach der idealen Gasgleichung aus der Loschmidt-Zahl  $N_L = 2,479 \cdot 10^{19}$  (Moleküle  $\text{cm}^{-3} \text{atm}^{-1}$ ) und der Temperatur zu  $N = N_L [296/T]$ . Die Linienstärke  $S$  wird in HITRAN-96 in  $\text{cm}^{-1}/(\text{Molekül} \cdot \text{cm}^{-2})$  bzw.  $\text{cm}/\text{Molekül}$

---

<sup>5</sup> Die hier gegebene Darstellung übernimmt der Einfachheit halber die Bezeichnungen aus der Dokumentation von HITRAN-96. Die Abweichung von den Bezeichnungen aus Kap. 1.1 ist gering und

angegeben, enthält den Boltzmann-Faktor für die Besetzungsdichte der einzelnen Energieniveaus und ist parametrisiert für die in der Natur vorliegende Isotopenverteilung. Weicht die Isotopenverteilung in der Gasprobe von der natürlichen ab, so kann dies durch entsprechende Änderung des Partialdrucks berücksichtigt werden.

Für die Transmission  $T$  monochromatischen Lichtes erhält man mit den angegebenen Relationen

$$T = I(\nu, L) / I_0 = \exp(-OD) = \exp[-Sg(\nu - \nu_0)NP_aL]. \quad (6.5)$$

Der in Gl. 1.1 eingeführte Wirkungsquerschnitt für Absorption  $\sigma(\nu)$  und die Anzahldichte der Moleküle  $n$  sind nach Gl. 6.5 durch  $Sg(\nu - \nu_0)$  bzw.  $NP_a$  gegeben. Bei der Berechnung der Transmission wird für die Linienform  $g(\nu - \nu_0)$  ein Lorentz-, Gauß- oder Voigt-Profil verwendet. In der unteren Atmosphäre, d. h. bei Normaldruck, dominiert die Druckverbreiterung die Linienform, welche durch das Lorentz-Profil

$$g(\nu - \nu_0) = f(\nu, \nu_0, T, P) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma(P, T)}{\gamma(P, T)^2 + [\nu - (\nu_0 - \delta P)]^2} \quad (6.6)$$

angenähert wird. Für ein Gas bei der Temperatur  $T$  (K), dem Gesamtdruck  $P$  (atm) und dem Partialdruck  $P_a$  (atm) wird die Druckverschiebung der Frequenz  $\nu_0$  im Linienzentrum durch  $\delta P$  berücksichtigt und die Linienbreite  $\gamma(P, T)$  (HWHM) nach

$$\gamma(P, T) = \left( \frac{296\text{K}}{T} \right)^n (\gamma_{air} \cdot (P - P_a) + \gamma_{self} P_a) \quad (6.7)$$

berechnet. Dabei ist  $\gamma_{air}$  die Verbreiterung in Luft und  $\gamma_{self}$  die Eigenverbreiterung (jeweils bei  $T_{ref} = 296$  K und  $P_{ref} = 1$  atm). Die Temperaturabhängigkeit dieser Koeffizienten wird für beide als gleich angenommen und durch den Exponenten  $n$  ausgedrückt.

### *Berechnung des Referenzspektrums*

In die Berechnung des Referenzspektrums geht die Absorptionsweglänge  $L$ , die Zusammensetzung der Atmosphäre hinsichtlich der vorhandenen Molekülsorten und der Häufigkeitsverteilung ihrer jeweiligen Isotopomere, der Gesamtgasdruck  $P$  (atm), der

---

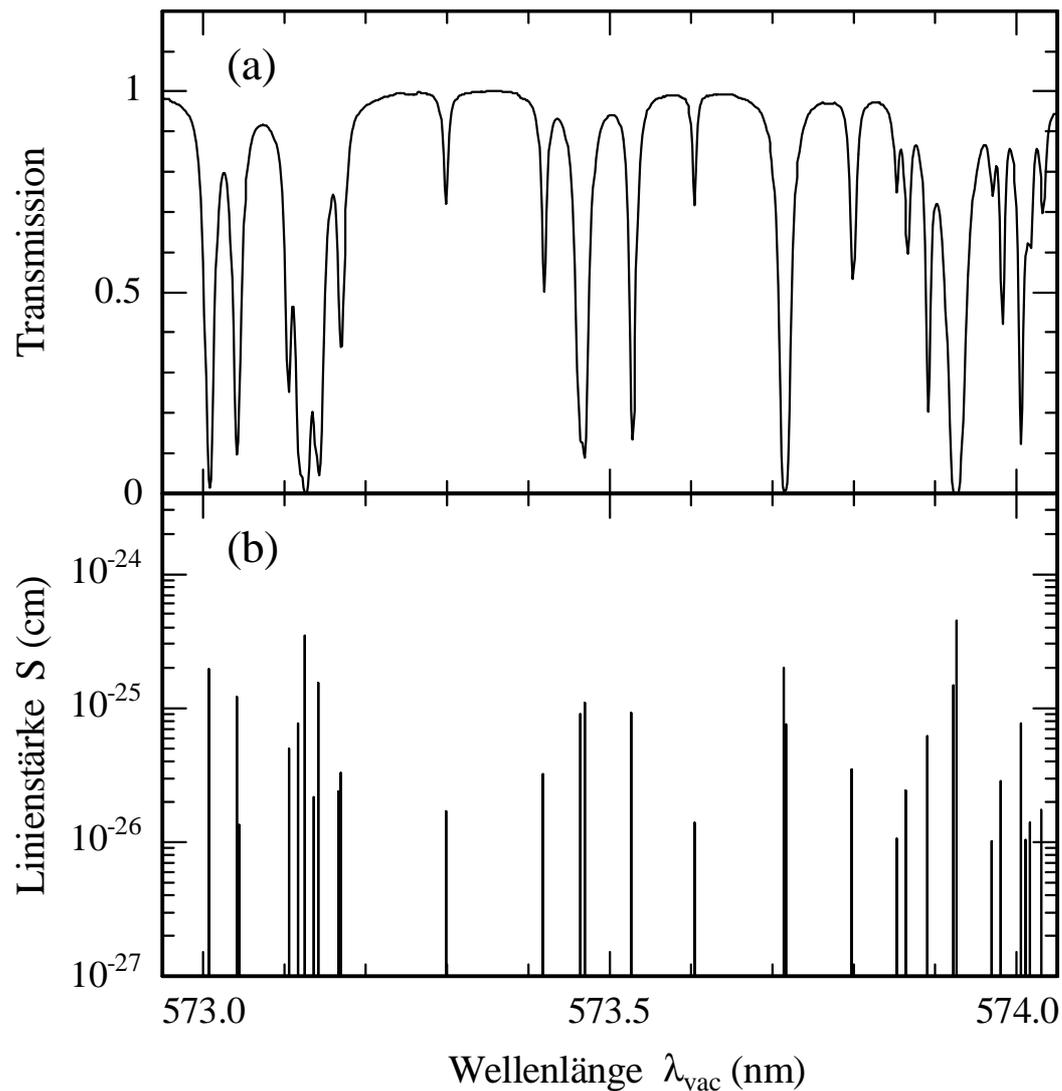
nicht grundlegend.

Die Einheit 1 atm bezeichnet eine Atmosphäre und entspricht 1013 mbar.

Partialdruck  $P_a$  (atm) der jeweiligen Molekülsorten und die Temperatur  $T$  (K) ein. Die entsprechenden Zahlenwerte für die vom Air Force Geophysics Laboratory (AFGL) definierte Standardatmosphäre sind in die zur Berechnung des Referenzspektrums verwendeten Programme als Voreinstellungen implementiert und können individuell verändert werden. Für den Spektralbereich 571 bis 605 nm sind in HITRAN-96 ausschließlich Spektrallinien von Wasserdampf katalogisiert. Die relevanten Voreinstellungen reduzieren sich damit auf das Verhältnis von  $\text{H}_2^{16}\text{O} : \text{H}_2^{18}\text{O} : \text{H}_2^{17}\text{O} : \text{HD}^{16}\text{O} = 99,732 : 0,200 : 0,037 : 0,031$ , den Gesamtdruck  $P = 1$  atm, den Partialdruck von Wasserdampf  $P_a(\text{H}_2\text{O}) = 7,75 \cdot 10^{-3}$  atm, und die Temperatur  $T = 296$  K.

Das Referenzspektrum wird zunächst als Transmissionsspektrum im Spektralbereich 571 bis 605 nm mit dem Programm Trans. f. Windows Ver. 2.51 unter Beibehaltung der Voreinstellungen und für die Absorptionsweglänge  $L = 330$  km (vgl. Kap. 6.1) berechnet [88]. Die Parameter der Standardatmosphäre geben die experimentellen Bedingungen bei der Messung der atmosphärischen Wasserabsorption sehr gut wieder, denn die natürliche Häufigkeitsverteilung der Wasser- und Sauerstoff-Isotope wurde nicht verändert, der Luftdruck betrug während der Messung  $1015 \pm 5$  mbar [89] und die Raumtemperatur lag im Labor zwischen 294 und 297 K. Die geringen Schwankungen der experimentellen Parameter um die der Standardatmosphäre beeinflussen die Breite und die Stärke der Absorptionslinien in einem nicht meßbaren Maß. Einzig die relative Luftfeuchtigkeit und damit der Partialdruck von Wasserdampf konnten während des Experimentes nicht mit ausreichender Genauigkeit überwacht werden. Der Wert der Standardatmosphäre  $P_a(\text{H}_2\text{O}) = 7,75 \cdot 10^{-3}$  atm ist jedoch eine gute erste Näherung, ein verbesserter Wert wird in Kap. 6.4 durch geeigneten Vergleich des berechneten mit dem gemessenen Spektrum bestimmt. Dort wird auch das im Experiment begrenzte spektrale Auflösungsmaß des Spektrographen geeignet berücksichtigt

Zusätzlich zu der Darstellung als Transmissionsspektrum wird das Referenzspektrum in Form der Linienstärke  $S$  als Funktion der Wellenlänge  $\lambda_0$  oder der Frequenz  $\nu_0$  im Linienzentrum bestimmt. Die Daten werden mit dem Programm HAWKS (**HITRAN Workstation**) für alle Spektrallinien von Wasserdampf im gewählten Wellenlängen- bzw. Frequenzintervall aus der Datenbank ausgelesen. Abbildung 6.7a-b zeigt beispielhaft einen kleinen Ausschnitt des Referenzspektrums als Transmissionsspektrum (Abb. 6.7a) und in der Darstellung der Linienstärke  $S$  als Funktion der Wellenlänge  $\lambda_0$  im Linienzentrum (Abb. 6.7b). Letztere zeigt vor allem, ob die Abnahme der Transmission durch einen einzelnen starken Übergang oder durch mehrere schwächere und spektral nicht aufgelöste Übergänge verursacht wird.



**Abb. 6.7:** Vergleich der Darstellungsformen des Referenzspektrums im Spektralbereich 573 - 574 nm  
 (a) Darstellung der Transmission als Funktion der Wellenlänge  $\lambda_{vac}$   
 (b) Darstellung der Linienstärke  $S$  als Funktion der Wellenlänge  $\lambda_{0,vac}$  im Linienzentrum

#### 6.4 Vergleich des gemessenen Spektrums mit dem Referenzspektrum

Der Vergleich des gemessenen Spektrums atmosphärischer Wasserabsorption mit dem aus HITRAN-96 erzeugten Referenzspektrum erfolgt in mehreren Schritten:

- (i) Der für die Berechnung des Referenzspektrums beste Wert des Partialdrucks von Wasserdampf  $P_a(\text{H}_2\text{O})$  wird an Hand ausgewählter Absorptionslinien aus den Meßdaten bestimmt. Dabei wird das im Experiment begrenzte spektrale Auflösungsvermögen des Spektrographen berücksichtigt.

- (ii) Die in Kap. 6.2 bestimmte Wellenlängenchse des gemessenen Spektrums wird an die Wellenlängenchse des Referenzspektrums angepaßt.
- (iii) Die Spektren werden miteinander verglichen um zu erkennen, ob sie hinsichtlich der Form bzw. der Stärke spektraler Strukturen voneinander abweichen.

### ***Bestimmung des Partialdrucks von Wasserdampf $P_a(H_2O)$ zur Berechnung des Referenzspektrums***

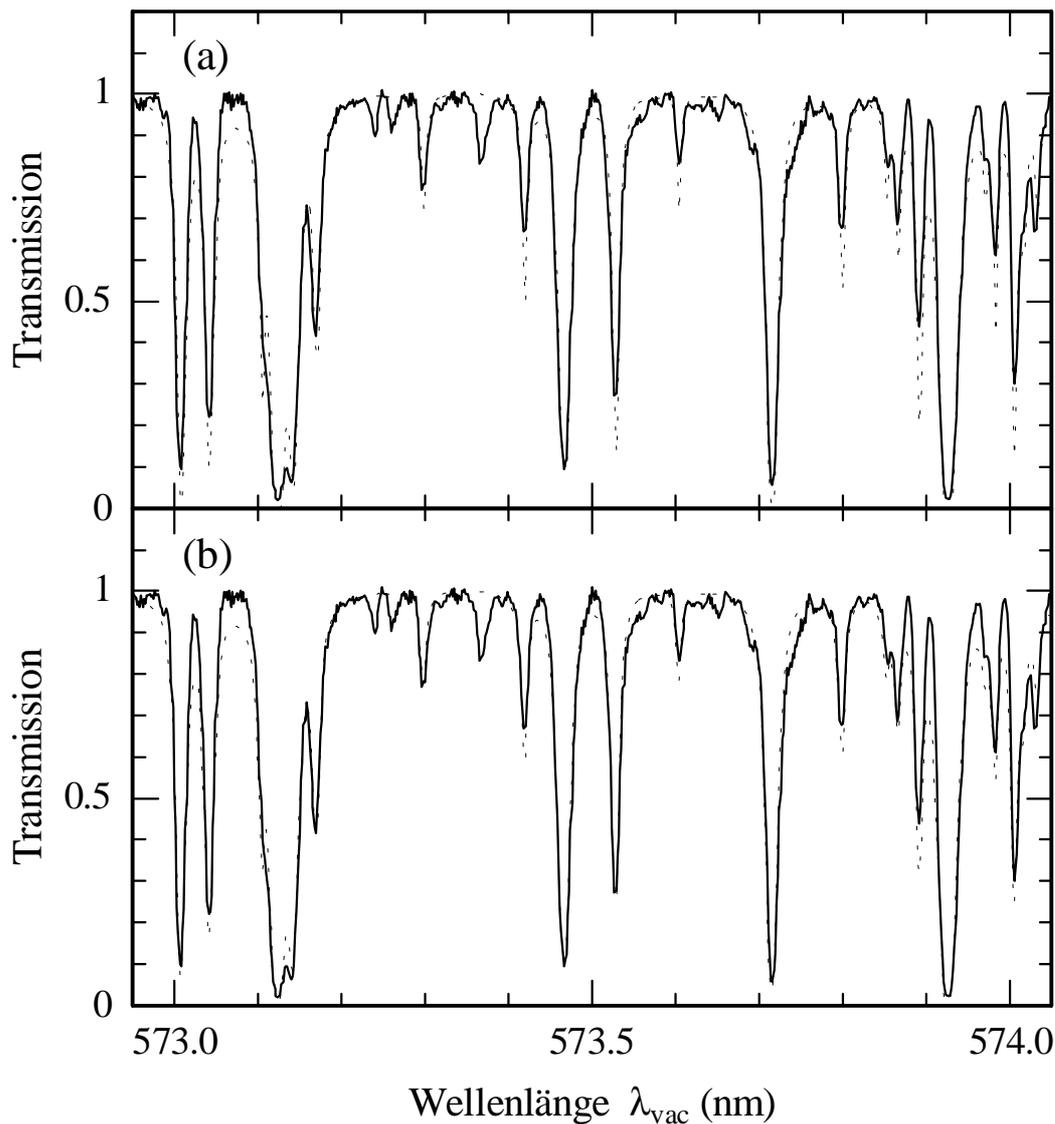
Der für die Berechnung des Referenzspektrums geeignete Wert für den Partialdrucks von Wasserdampf  $P_a(H_2O)$  wird durch Vergleich von Absorptionssignalen im gemessenen und berechneten Spektrum bestimmt. Abhängig von den experimentellen Gegebenheiten bei der Messung des Spektrums können zwei verschiedene Vorgehensweisen gewählt werden. Für die Wahl der Vorgehensweise ist dabei das spektrale Auflösungsvermögen der Meßapparatur im Vergleich zur spektralen Breite der Absorptionslinien entscheidend, da sich das gemessene Spektrum durch Faltung des tatsächlichen Spektrums mit der Apparatefunktion der Meßapparatur ergibt.

Ist die Breite der Apparatefunktion erheblich schmaler als die spektrale Breite der Absorptionslinien, so wird die Form und Stärke spektraler Strukturen durch die Messung nicht verändert (d. h. bei der Faltung wird die Apparatefunktion durch die  $\delta$ -Funktion genähert). Aus dem gemessenen Transmissionsspektrum kann dann durch Logarithmieren die optische Tiefe  $OD$  berechnet werden (vgl. Gl. 6.3 und 6.5). Wird die optische Tiefe spektral über die Linienform integriert, so ist das Ergebnis u. a. direkt proportional zum Partialdruck  $P_a$  des absorbierenden Gases. Die genaue Kenntnis der Linienform und ihrer Verbreiterung und damit des Gesamtdrucks ist nicht erforderlich. Die Differenz der sich aus dem gemessenen und dem berechneten Spektrum ergebenden und spektral integrierten optischen Tiefen kann als Funktion des Partialdrucks von Wasserdampf  $P_a(H_2O)$  für eine Vielzahl von Absorptionslinien minimiert werden. Anschließende Mittelung über die Werte des Partialdrucks, bei denen das Minimum angenommen wird, liefert den für die Berechnung des Referenzspektrums besten Wert.

Ist die Breite der Apparatefunktion nicht erheblich schmaler als die spektrale Breite der Absorptionslinien, so ändert sich die Form und die Stärke spektraler Strukturen aufgrund der Messung. Auf den Partialdruck  $P_a$  des absorbierenden Gases kann nicht länger über die Berechnung der optischen Tiefe geschlossen werden. Auf das Integral über spektrale Strukturen im Transmissionsspektrum hat die Messung jedoch keinen Einfluß, da das Integral über die Apparatefunktion auf eins normiert ist. Daher ist bei gegebenem Gesamtdruck und

damit gegebener Linienform und -verbreiterung das Integral über spektrale Strukturen im Transmissionsspektrum eine monotone (aber nicht lineare) Funktion des Partialdrucks des absorbierenden Gases. Bestimmt man nun für eine Absorptionslinie sowohl das Integral über diese Linie im gemessenen als auch im berechneten Transmissionsspektrum, so ergibt sich der Partialdruck von Wasserdampf  $P_a(\text{H}_2\text{O})$  als der Wert, für den die Differenz dieser beiden Integrale als Funktion des Partialdrucks gleich null wird. Wiederholt man dieses Vorgehen für eine Vielzahl von Absorptionslinien und mittelt anschließend über die berechneten Werte für  $P_a(\text{H}_2\text{O})$ , so ergibt sich der für die Berechnung des Referenzspektrums beste Wert des Partialdrucks von Wasserdampf. Unter Berücksichtigung von insgesamt sieben Absorptionslinien im vorliegenden gemessenen Spektrum wurde der Partialdruck von Wasserdampf  $P_a(\text{H}_2\text{O}) = (7,39 \pm 0,45) \cdot 10^{-3}$  atm bestimmt. Den zur Auswertung herangezogenen Absorptionslinien ist gemeinsam, daß ihr Linienprofil im Spektrum der Transmission gut zu identifizieren und nicht durch Absorption in den Flügeln spektral benachbarter Linien verändert ist. Die Transmission im Minimum beträgt jeweils 0,4 bis 0,6.

Der Einfluß der Apparatefunktion im vorliegenden Experiment auf die Form und die Stärke spektraler Strukturen im Spektrum zeigt sich in Abb. 6.8a-b. Beispielhaft ist in Abb. 6.8a der Spektralbereich von 573 bis 574 nm dargestellt für das gemessene (durchgezogene) und das mit  $P_a(\text{H}_2\text{O}) = (7,39 \pm 0,45) \cdot 10^{-3}$  atm berechnete Spektrum atmosphärischer Absorption (gestrichelte Linie). Die spektralen Strukturen im berechneten Spektrum sind schmaler und die Transmission nimmt im Minimum zum Teil deutlich geringere Werte an als im gemessenen Spektrum. Demgegenüber zeigt Abb. 6.8b das gemessene im Vergleich zum berechneten und zusätzlich mit der experimentell bestimmten Apparatefunktion gefalteten Spektrum. Die Übereinstimmung beider Spektren, vor allem hinsichtlich der Werte für die Minima der Transmission, hat sich erheblich verbessert. Im folgenden wird deshalb das berechnete und mit der experimentell bestimmten Apparatefunktion gefaltete Spektrum der Transmission als Referenzspektrum verwendet. Weiterhin macht der Vergleich der Abbildungen 6.8a und 6.8b deutlich, daß der wesentliche Beitrag zur spektralen Breite der Strukturen im Transmissionsspektrum die Stoßverbreiterung bei Normaldruck ist.



**Abb. 6.8:** Vergleich des gemessenen Spektrums (durchgezogene Linie) mit dem berechneten (gestrichelt) in (a) und mit dem berechneten und zusätzlich mit der Apparatefunktion gefalteten Spektrum in (b)

### *Anpassung der Wellenlängenchse des gemessenen Spektrums an die des Referenzspektrums*

Das gesamte gemessene Spektrum atmosphärischer Absorption wurde, wie in Kap. 6.2 beschrieben, aus insgesamt 30 am Ausgang des Gitterspektrographen auf der Diodenzeile abgebildeten spektralen Ausschnitten zusammengesetzt. Die Zuordnung der Wellenlänge zu dem Pixelindex der Diodenzeile geschah für jeden Ausschnitt separat und unter der Annahme, daß die Änderung der Wellenlänge von einem Datenpunkt (Pixel) zum nächsten für den jeweiligen Ausschnitt konstant ist. Die Abhängigkeit der Dispersion des Spektrographen von der Änderung der Wellenlänge innerhalb eines Ausschnittes wurde damit vernachlässigt. Diese Abhängigkeit wird bei der Anpassung der Wellenlängenchse des gemessenen Spektrums an

die Wellenlängenachse des Referenzspektrums berücksichtigt. Die Angaben in HITRAN-96 sind als absolute Wellenlängenreferenz sehr gut geeignet, denn die spektrale Position der atmosphärischen Wasserabsorption ist in HITRAN-96 im Spektralbereich von 571 bis 605 nm mit der relativen Genauigkeit  $10^{-7}$  für isolierte und nicht zu schwache Linien angegeben und damit 10mal genauer als der relative spektrale Abstand zweier benachbarter Datenpunkte im gemessenen Spektrum von ca.  $2,5 \cdot 10^{-6}$ .

Die Wellenlängenachse des gemessenen Spektrums wird – ausgehend von der in Kap. 6.2 vorläufig bestimmten – in vier Schritten mit für diesen Zweck erstellten Software-Werkzeugen angepaßt.

- (i) Aus dem Referenzspektrum werden geeignete Minima der Transmission als Stützstellen für die Berechnung der Wellenlängenachse ausgewählt.
- (ii) Aus dem gemessenen Spektrum werden die Minima der Transmission herausgesucht, die den im ersten Schritt gewählten Minima im Referenzspektrum entsprechen.
- (iii) Die Wellenlängenachse des gemessenen Spektrums wird zwischen jeweils zwei der gewählten Stützstellen abschnittsweise neu berechnet (Zwischenschritt für (iv))
- (iv) Die Wellenlängenachse des gemessenen Spektrums wird abschließend für den gesamten Spektralbereich von 571 bis 605 nm von den gewählten Stützstellen unabhängig berechnet.

Die im ersten Schritt aus dem Referenzspektrum als Stützstellen für die Berechnung der Wellenlängenachse ausgewählten Minima in der Transmission müssen zwei Kriterien erfüllen:

Das Minimum der Transmission muß eindeutig auf eine einzige katalogisierte Absorptionslinie zurückgeführt werden können, damit sowohl dem Minimum im Referenz- als auch im gemessenen Spektrum die Wellenlänge dieser Absorptionslinie zweifelsfrei zugeordnet werden kann. Deshalb darf in dem spektralen Abstand um das Minimum, der dem Abstand von plus/minus drei Datenpunkten im gemessenen Spektrum entspricht, keine zweite Absorptionslinie katalogisiert sein.

Das Minimum in der Transmission muß im Referenzspektrum so stark ausgeprägt sein, daß es auch im gemessenen Spektrum eindeutig identifiziert werden kann. Daher muß die Abnahme der Transmission im Referenzspektrum erheblich größer sein als das mittlere Rauschen im gemessenen Spektrum und hauptsächlich durch die entsprechende Absorptionslinie und nicht durch Absorption in den Flügeln benachbarter, sehr starker Linien verursacht werden.

Die im zweiten Schritt aus dem gemessenen Spektrum herausgesuchten Minima der Transmission müssen den aus dem Referenzspektrum ausgewählten Minima eindeutig zugeordnet werden können. Bei dieser Zuordnung müssen drei Bedingungen erfüllt sein:

In HITRAN-96 nicht katalogisierte Absorption durch atmosphärischen Wasserdampf oder ein anderes Gas führt zu einem Minimum der Transmission im gemessenen Spektrum, welches keine Entsprechung im Referenzspektrum hat. Um die fehlerhafte Zuordnung eines solchen Minimums zu einem aus dem Referenzspektrum ausgewählten Minimum zu vermeiden, wird ein Minimum aus dem gemessenen Spektrum nur dann zugeordnet, wenn es isoliert im Spektrum liegt, d. h. der spektrale Abstand zum nächsten benachbarten Minimum ähnlicher Stärke und spektraler Form mindestens zehn Datenpunkte beträgt.

Bei der Zuordnung eines Minimums aus dem gemessenen Spektrum zu einem aus dem Referenzspektrum darf die Wellenlänge, die in Kap. 6.2 vorläufig für das Minimum im gemessenen Spektrum bestimmt wurde, nur geringfügig von der Wellenlänge abweichen, die in Schritt (i) dem Minimum im Referenzspektrum zugeordnet wurde. Die Differenz dieser beiden Wellenlängen muß kleiner sein als der Wellenlängenabstand vom  $n$ -ten zum  $n+4$ -ten Datenpunkt im gemessenen Spektrum. Fehler in der Wellenlängenzuordnung, z. B. auf Grund eines fehlenden oder nicht korrekten Eintrages in HITRAN-96, werden so vermieden.

Die dritte Bedingung ist, daß die Wellenlänge, die in Schritt (i) dem Minimum im Referenzspektrum zugeordnet wurde, eindeutig einem einzigen Datenpunkt aus dem Minimum des gemessenen Spektrums zugeordnet werden kann. Das Minimum im gemessenen Spektrum darf deshalb weder so stark ausgeprägt sein, daß der Wert mehrere benachbarter Datenpunkte null ist, noch so im Spektrum liegen, daß es bei der Messung gleichzeitig auf zwei benachbarte Pixel der Diodenzeile fiel und diese so ein Signal gleicher Stärke gemessen haben.

Mit den angegebenen Eigenschaften wurden insgesamt 84 Stützstellen zur Berechnung der Wellenlängenchse im Spektralbereich von 571 bis 605 nm ausgewählt.

Im dritten Schritt wird an Hand der gewählten Stützstellen die Wellenlängenchse des gemessenen Spektrums abschnittsweise berechnet. Zwischen zwei spektral benachbarten Stützstellen  $S_1$  und  $S_2$  ist die Wellenlänge der Datenpunkte formal durch

$$\lambda(i) = \lambda_{S_1} + d_{S_1} i \quad (6.8)$$

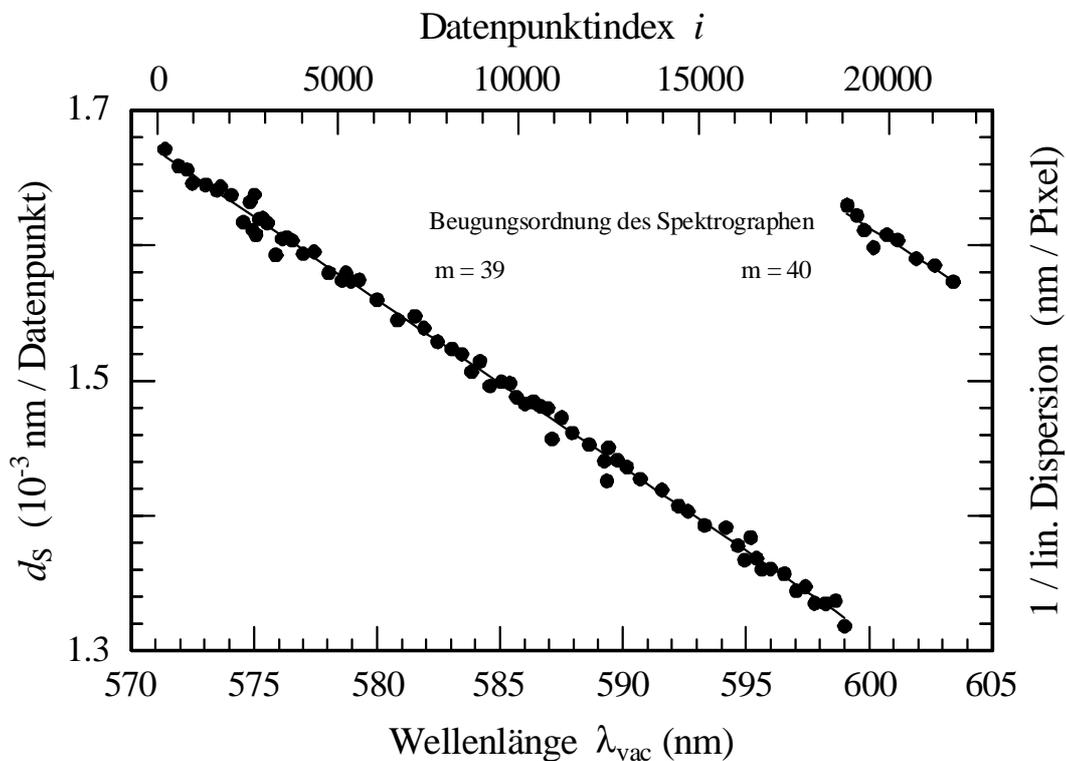
gegeben, wobei  $\lambda_{S_1}$  bzw.  $\lambda(i)$  die Wellenlänge der Stützstelle  $S_1$  bzw. die des  $i$ -ten Datenpunktes (gezählt von  $S_1$  aus) bezeichnet. Die Änderung der Wellenlänge je Datenpunkt  $d_{S_1}$  (bzw. die lineare Dispersion des Spektrographen in nm je Pixel) wird als konstant angenommen und aus dem spektralen Abstand der Stützstellen und der Anzahl zwischen

ihnen liegender Datenpunkte bestimmt. Die Wellenlängenachse des gemessenen Spektrums hängt zunächst noch ab von der konkreten Wahl der Stützstellen.

Im vierten Schritt wird die Wellenlängenachse des gemessenen Spektrums abschließend für den gesamten Spektralbereich von 571 bis 605 nm unabhängig von den gewählten Stützstellen berechnet. Die Wellenlängenachse wird jetzt formal durch

$$\lambda(i) = \lambda_0 + (d_0 + d_1(i+1)/2)i \quad (6.9)$$

beschrieben, wobei jetzt  $\lambda(i)$  bzw.  $\lambda_0$  die Wellenlänge des Datenpunktes mit Index  $i$  bzw. 0 im gesamten gemessenen Spektrum bezeichnet. Die Koeffizienten  $d_0$  und  $d_1$  beschreiben die Änderung der Wellenlänge von einem Datenpunkt zum nächsten und werden durch lineare Regression über die Koeffizienten  $d_{s_j}$  aus Schritt (iii) berechnet (vgl. Abb. 6.9).



**Abb. 6.9:** Änderung der Wellenlänge je Datenpunkt  $d_s$  zwischen zwei benachbarten Stützstellen als Funktion des Datenpunktindex  $i$  bzw. der Wellenlänge.

Abbildung 6.9 zeigt die Änderung der Wellenlänge je Datenpunkt  $d_s$  zwischen zwei benachbarten Stützstellen als Funktion des Datenpunktindex  $i$  im gemessenen Spektrum bzw. als Funktion der Wellenlänge. Da der Abstand zweier Datenpunkte dem geometrischen Abstand benachbarter Pixel der Diodenzeile in der Bildebene des Spektrographen entspricht, zeigt Abb. 6.9 zugleich die reziproke lineare Dispersion des Spektrographen als Funktion der mittleren am Ausgang auf der Diodenzeile abgebildeten Wellenlänge und der verwendeten

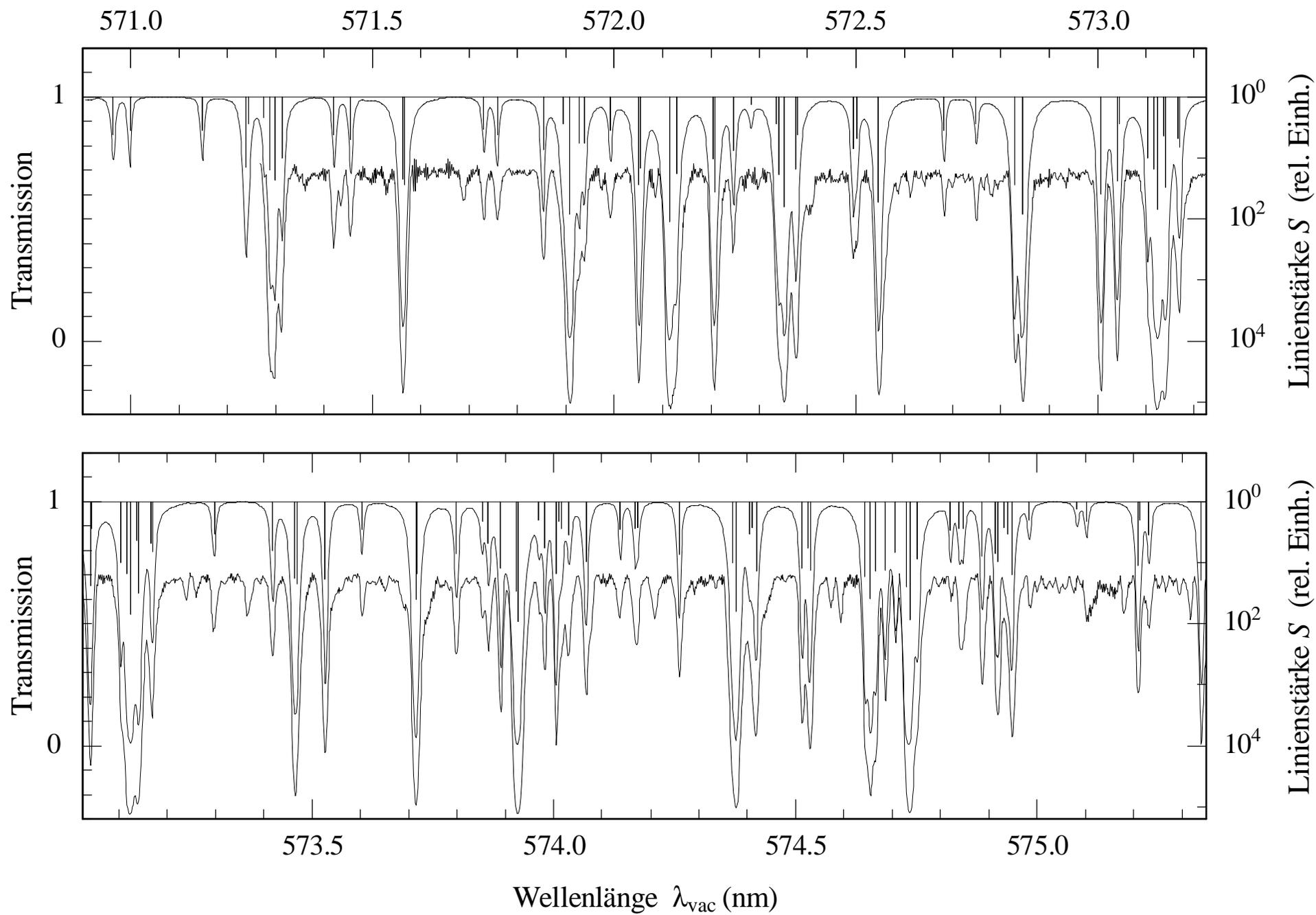
Beugungsordnung (vgl. auch Tab. 6.1). Die Wellenlängenachse wurde für die zwei Bereiche des Spektrums, die in der 39-ten und 40-ten Beugungsordnung des Spektrographen gemessen wurden, getrennt berechnet.

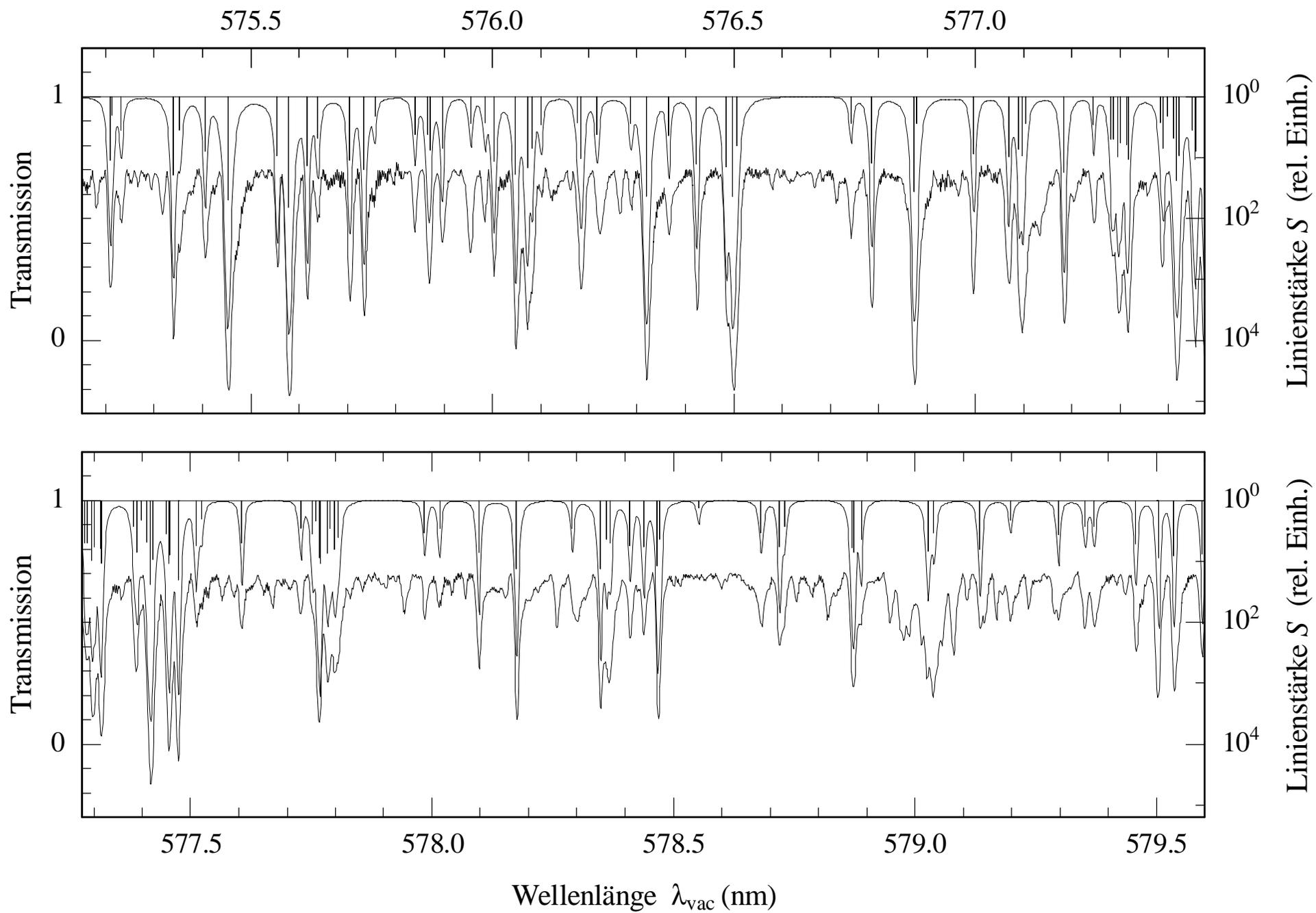
### *Vergleich des gemessenen Spektrums mit dem Referenzspektrum*

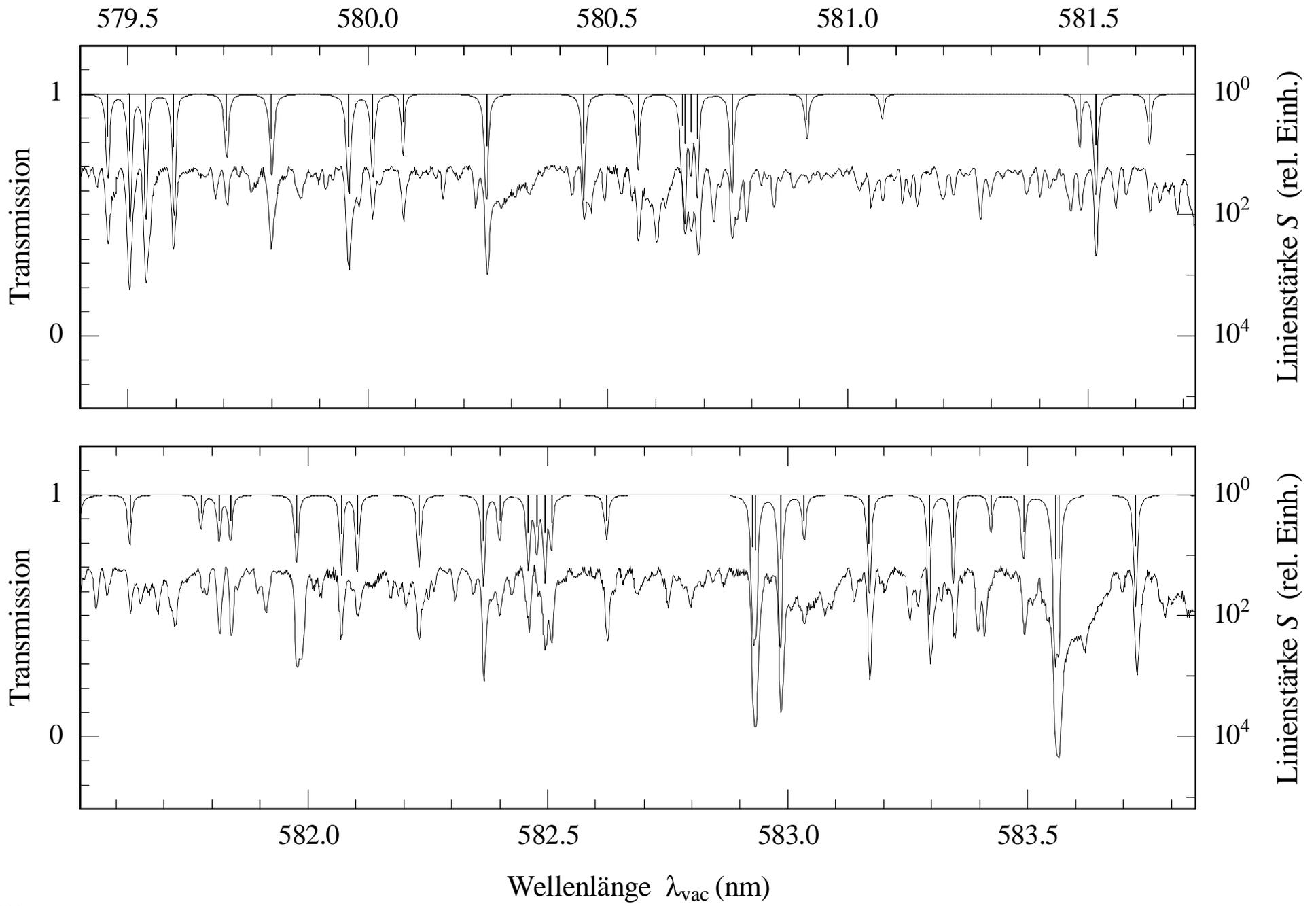
Für den Vergleich des gemessenen Spektrums atmosphärischer Absorption mit dem Referenzspektrum hinsichtlich erkennbarer spektraler Strukturen und deren Stärke werden beide zunächst im Spektralbereich von 571 bis 605 nm dargestellt.

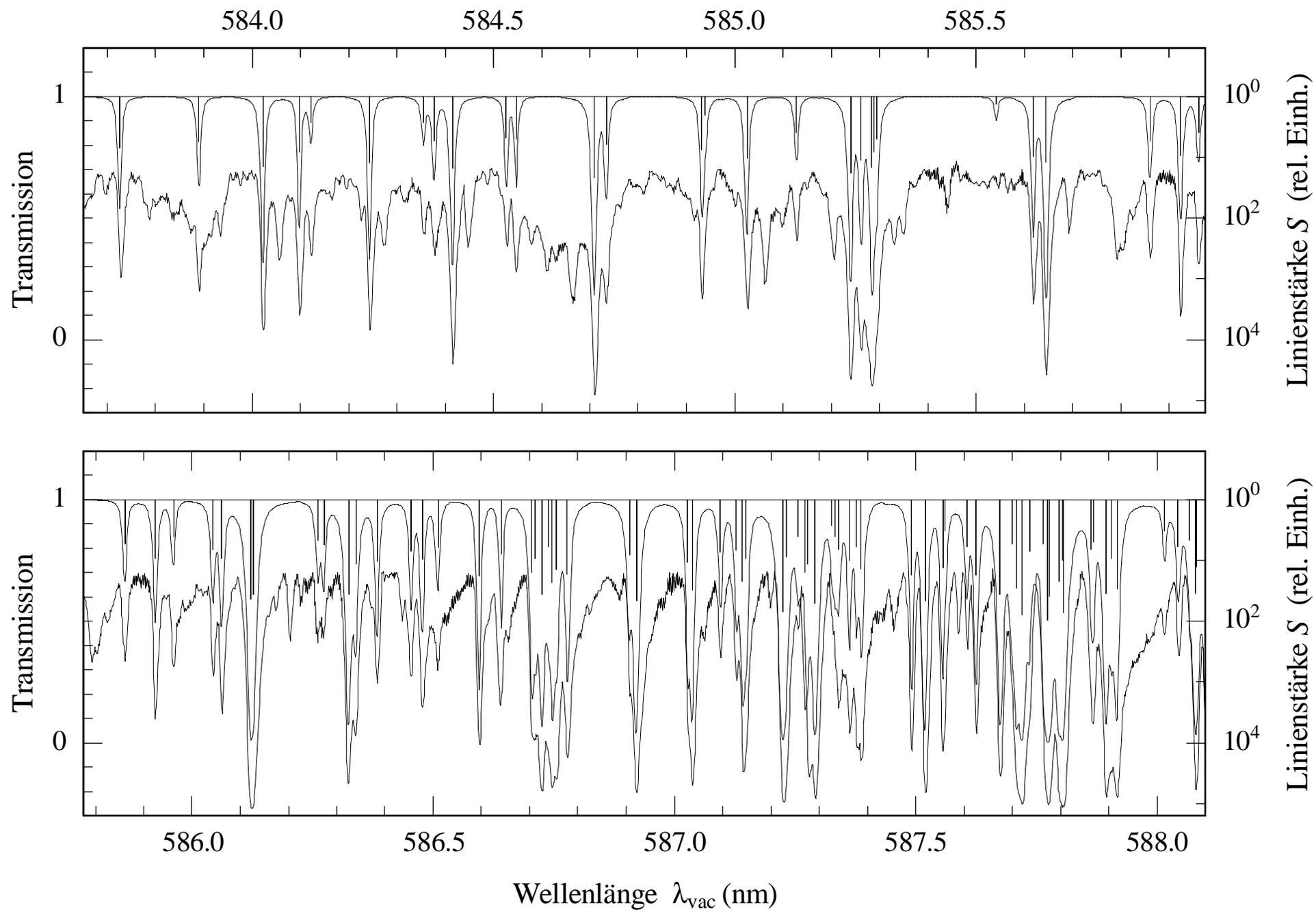
Abbildung 6.10 zeigt in 16 Ausschnitten das gemessene und das Referenzspektrum atmosphärischer Absorption von 571 bis 605 nm. Das gemessene Transmissionsspektrum (untere Kurve) ist gegen das berechnete (obere Kurve) um 0,3 versetzt (vgl. linke Skala). Zusätzlich ist das Referenzspektrum als Linienspektrum dargestellt (vgl. logarithmische Skala rechts). Ergänzend dazu zeigt Abb. 6.11 die Gesamtansicht des gemessenen (oben) und des Referenzspektrums (unten).

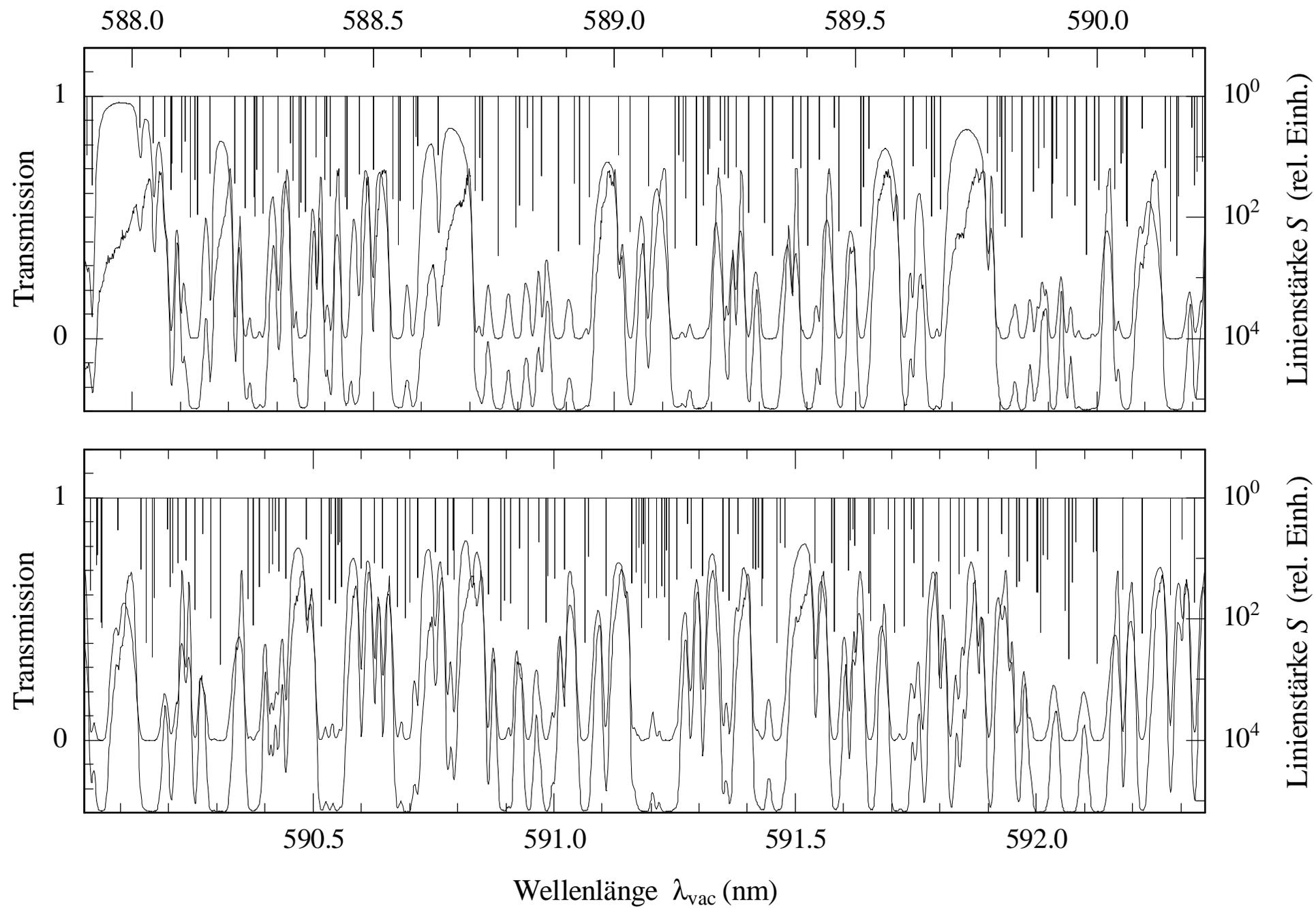
**Abb. 6.10:** Darstellung des gemessenen und des Referenzspektrums atmosphärischer Absorption von 571 bis 605 nm in 16 Ausschnitten. Das gemessene Transmissionsspektrum (untere Kurve) ist gegen das berechnete (obere Kurve) um 0,3 versetzt (vgl. linke Skala). Zusätzlich ist das Referenzspektrum als Linienspektrum dargestellt (vgl. logarithmische Skala rechts).

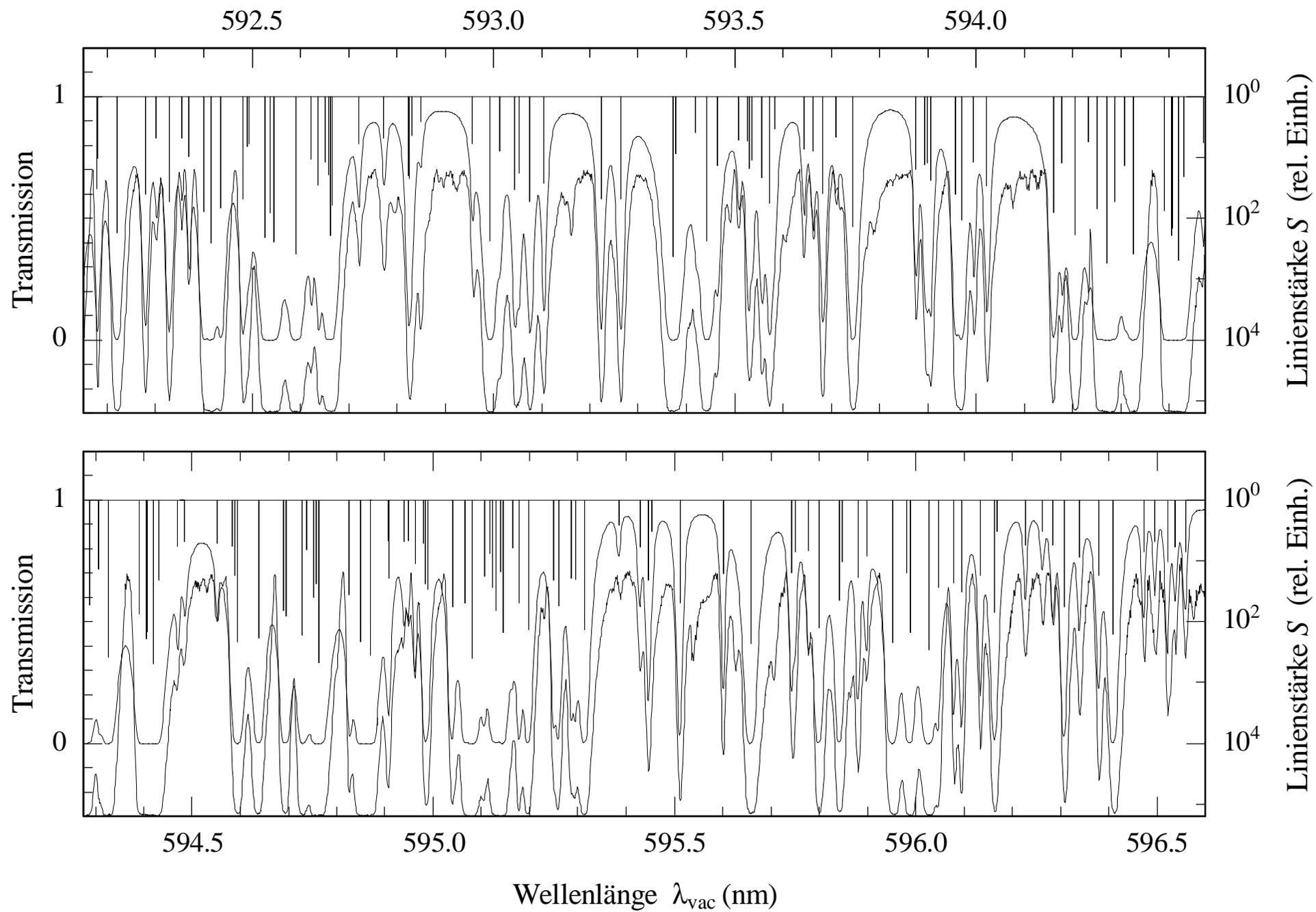


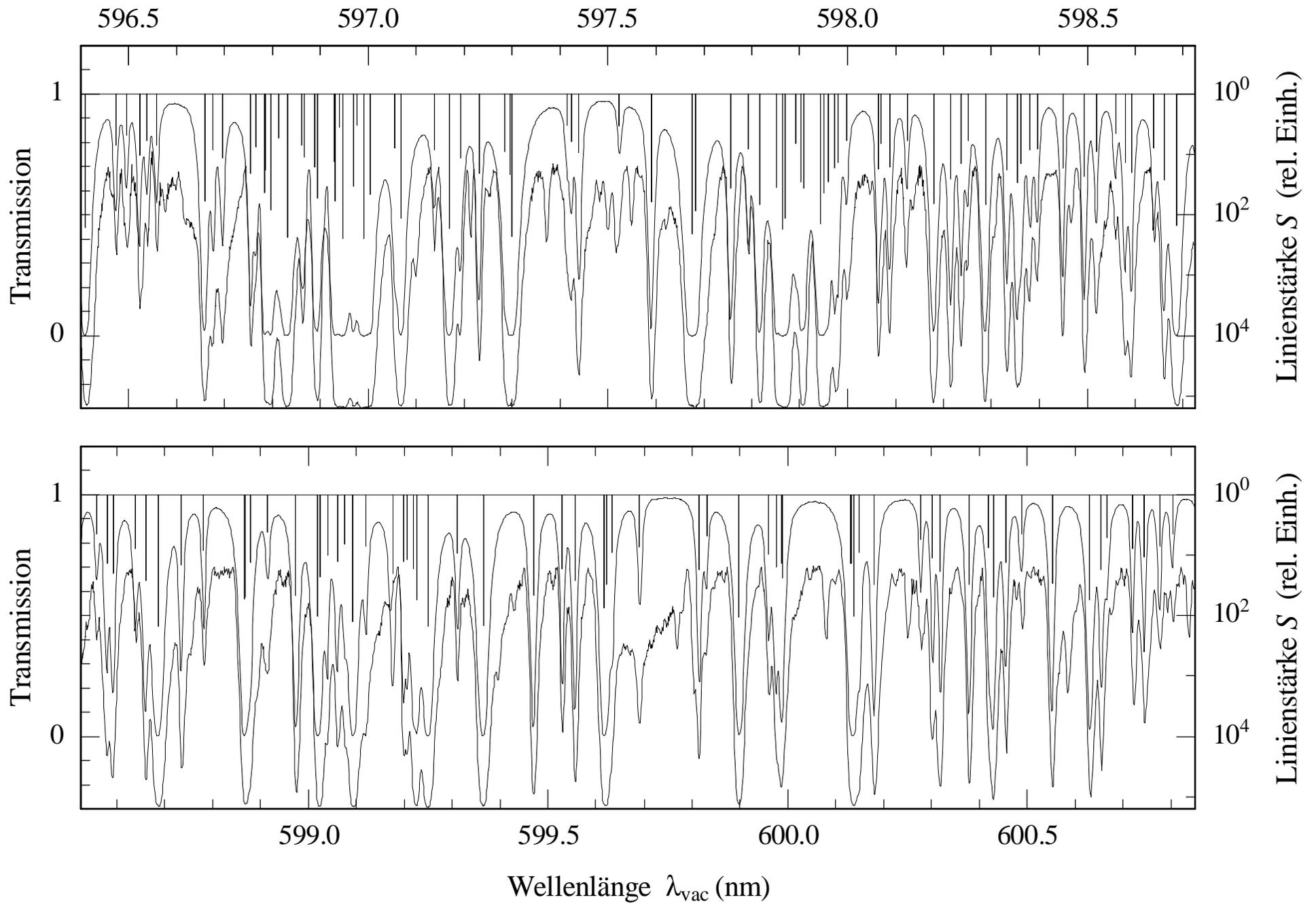


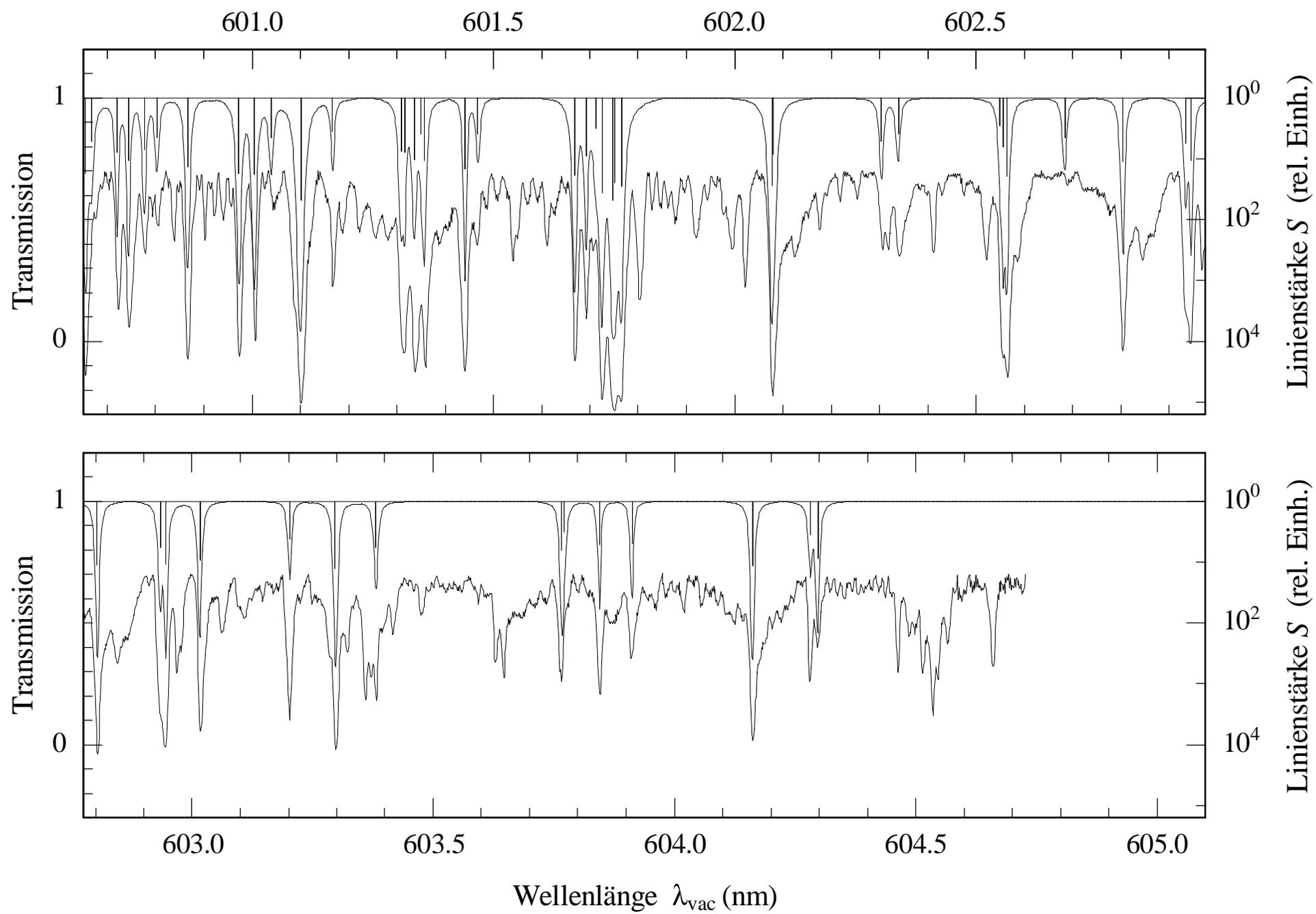


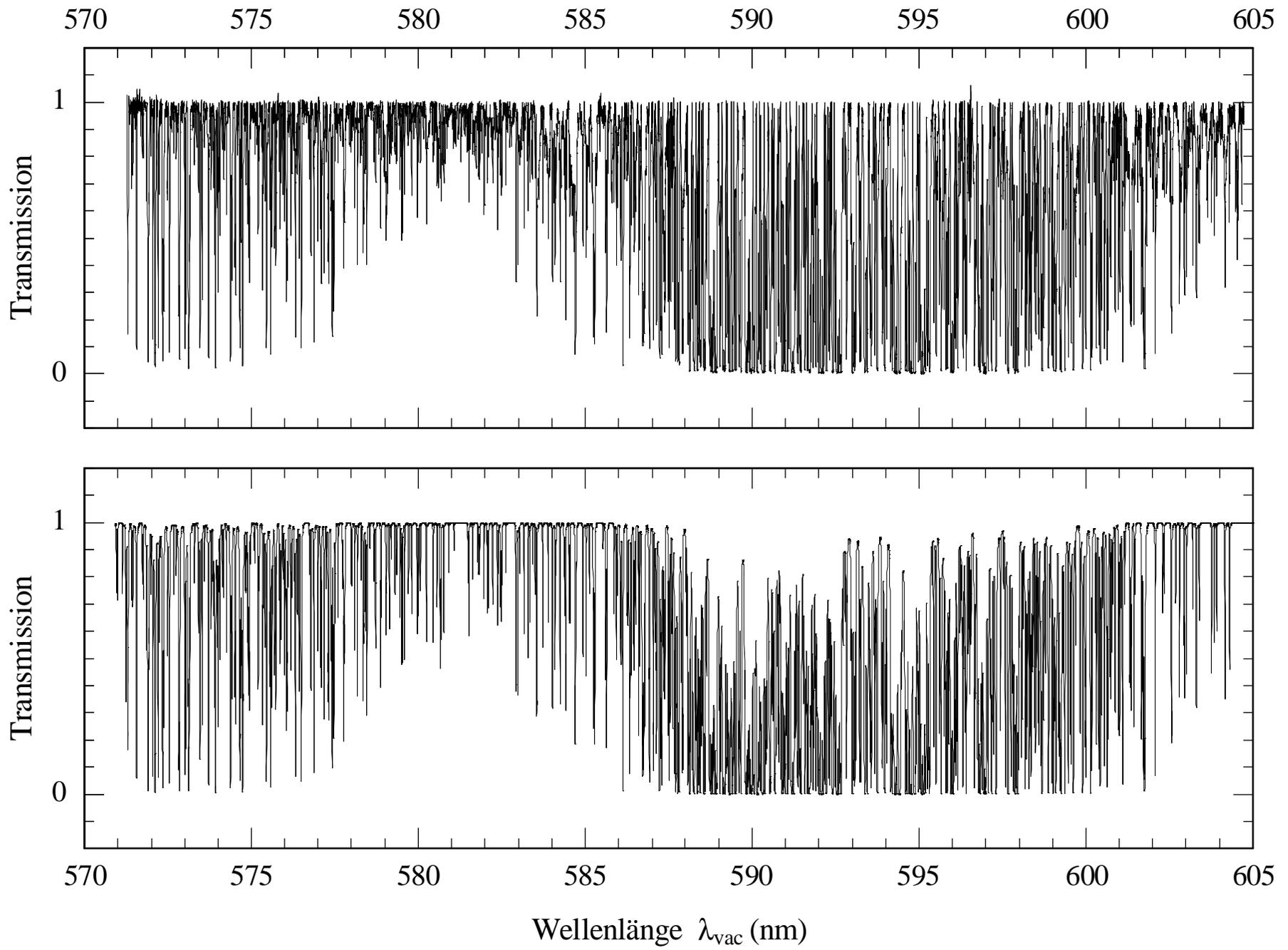












**Abb. 6.11:** Darstellung des gemessenen Spektrums atmosphärischer Absorption (oben) und des Referenzspektrums (unten) von 571 bis 605 nm als Transmissionsspektrum.

Im Spektralbereich von 571 bis 605 nm sind 907 Absorptionslinien in der Datenbank HITRAN-96 verzeichnet. Aufgrund der Linienverbreiterung durch Stöße bei 1 atm sind diese jedoch im Referenzspektrum nicht alle getrennt sichtbar, vielmehr werden ca. 500 erkennbare spektrale Strukturen durch Gruppen von zumeist zwei bis fünf Linien verursacht. Das gemessene Spektrum gibt diese Strukturen sowohl in ihrer Stärke als auch spektralen Position insgesamt sehr gut wieder. Darüber hinaus weist das gemessene Spektrum 171 bislang nicht in HITRAN-96 verzeichnete Linien atmosphärischer Absorption auf, bei denen die Transmission um mindestens 10% abnimmt. Diese Abnahme entspricht dem Absorptionssignal  $K \approx 0,11$  bzw. dem Absorptionskoeffizienten  $\kappa \approx 3,2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$  und ist damit 3mal größer als das spektrale Rauschen von ca. 3%. Bei insgesamt 11 Linien unterscheidet sich in beiden Spektren entweder die spektrale Position um mehr als 10 GHz oder das Absorptionssignal um mehr als den Faktor 2. Das Absorptionssignal von 7 Linien aus dem Referenzspektrum ist im gemessenen Spektrum gar nicht zu erkennen. Die zusätzlichen Absorptionslinien im gemessenen Spektrum und Abweichungen in den Absorptionssignalen einzelner Linien zwischen beiden Spektren sind erwartungsgemäß am häufigsten in Bereichen schwacher atmosphärischer Absorption (z. B. 578 bis 586 nm und 600 bis 605 nm) zu erkennen. In anderen Spektralbereichen werden weitere Absorptionslinien und Abweichungen in den Absorptionssignalen möglicherweise durch starke Absorption von Wasserdampf verdeckt.

Alle 907 im Spektralbereich von 571 bis 605 nm in HITRAN-96 verzeichneten Absorptionslinien sind allein atmosphärischem Wasserdampf zugeordnet. Die 171 zusätzlichen Linien atmosphärischer Absorption im gemessenen Spektrum können neben Wasserdampf möglicherweise auch anderen Bestandteilen der Luft, z. B. Methan [90, 91], Ammoniak [91], Sauerstoff [92], oder Stickstoffdioxid [93], zugeordnet werden. Die eindeutige Zuordnung dieser Linien zu bestimmten Absorbern erfordert jedoch weitergehende Messungen. Die insgesamt sehr gute Übereinstimmung des gemessenen Spektrums mit dem Referenzspektrum sowohl bei schwachen als auch bei starken Absorptionslinien legt die Schlußfolgerung nahe, daß das Fehlen einzelner Absorptionssignale im gemessenen Spektrum bzw. die Abweichung ihrer Stärke oder spektralen Position im Vergleich zu der im Referenzspektrum überwiegend auf fehlende oder fehlerhafte Einträge in HITRAN-96 zurückzuführen ist.

Obwohl die Stärke der Absorptionslinien durch das gemessene Spektrum sehr gut wiedergegeben wird, weicht der Wert der Transmission zwischen vor allem starken und spektral dicht benachbarten Absorptionslinien im gemessenen Spektrum von dem im Referenzspektrum zum Teil erheblich ab. Dieses ist sehr gut in der Gesamtansicht beider Spektren in Abb. 6.11 zu erkennen. Im Spektralbereich starker Absorption, z. B. von 588 bis 593 nm, beträgt die Transmission zwischen Absorptionslinien lediglich 0,5 bis 0,8 im Referenzspektrum und 1 im gemessenen Spektrum.

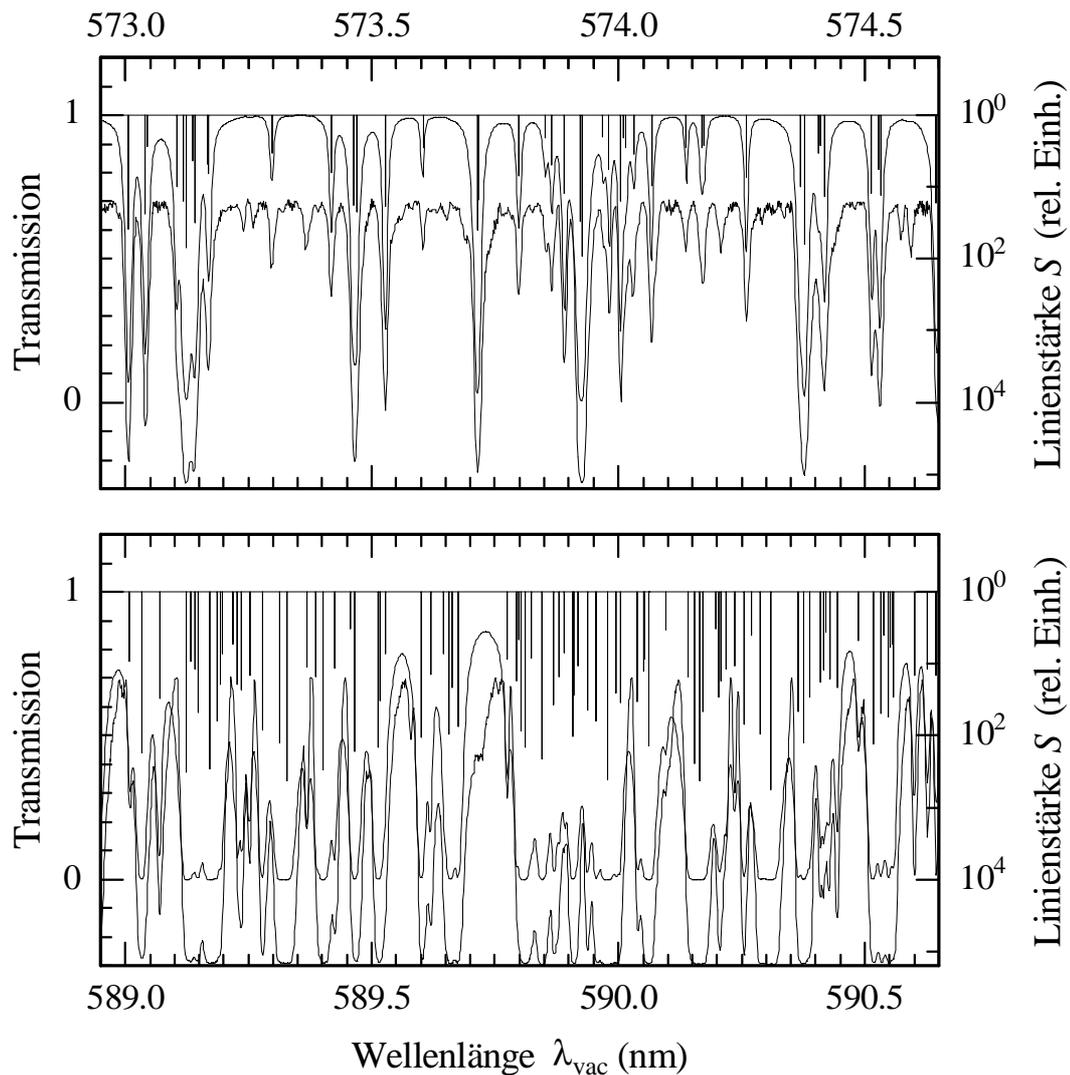


Abb. 6.12: Vergleich zweier Ausschnitte des Spektrums atmosphärischer Absorption (s. Abb. 6.10) mit vorwiegend schwachen (oben) bzw. starken (unten) Absorptionslinien.

Der Unterschied in der Transmission zwischen Absorptionslinien in Bereichen schwacher bzw. starker atmosphärischer Absorption ist in Abb. 6.12 oben bzw. unten noch einmal mit höherer spektraler Auflösung dargestellt. In dem ausgewählten Spektralbereich schwacher atmosphärischer Absorption (Abb. 6.12 oben) ist der spektrale Abstand zwischen

einzelnen Absorptionslinien bzw. Gruppen von Absorptionslinien so groß, daß die spektrale Überlappung benachbarter Linienprofile und damit die Absorption zwischen den Linien bzw. Gruppen von Linien vernachlässigbar klein bleibt und die Transmission hier den Wert 1 annimmt. Dieser Sachverhalt wird durch das gemessene Spektrum korrekt wiedergegeben. Ist die spektrale Überlappung benachbarter Linienprofile dagegen nicht vernachlässigbar und nimmt damit die Transmission zwischen den Linien bzw. Gruppen von Linien im Referenzspektrum Werte deutlich kleiner 1 an, so wird dieses vom gemessenen Spektrum nicht immer korrekt wiedergegeben (Abb. 6.12 unten). Dieser Unterschied zwischen beiden Spektren in Spektralbereichen mit starker Absorption kann auf die spezifischen Eigenschaften der Absorptionsspektroskopie im Laser-Resonator sowie die Bearbeitung der gemessenen Spektren der Laser-Emission zurückgeführt werden:

Wesentliches Merkmal von ICAS ist die hohe Empfindlichkeit des Emissionsspektrums des Lasers gegenüber Verlust- oder Verstärkungsunterschieden, deren spektrale Breite geringer ist als die Bandbreite der Laser-Emission. Licht wird während des dritten Zeitabschnitts der spektralen Laser-Dynamik (Kap. 1.3) in Spektralbereiche umverteilt, in denen die Verstärkung am größten bzw. der Verlust durch Absorption am geringsten ist. Die Absorption ist in diesen Bereichen jedoch nicht notwendigerweise gleich null. Große Überlappung von Profilen benachbarter Absorptionslinien oder Gruppen von Absorptionslinien über einen im Vergleich zur Emissionsbandbreite des Lasers weiten Spektralbereich ist, wie auch Absorption durch ein Kontinuum, breitbandigen Resonatorverlusten äquivalent. Diese Verluste werden vollständig ausgeglichen und sind mit ICAS nicht direkt meßbar. Es steigt lediglich die Schwellenpumprate geringfügig an.

Bei der Bearbeitung der gemessenen Spektren der Laser-Emission (Kap. 6.2) wird deren Einhüllende in *allen* Spektralbereichen durch eine an die äußere Form des Spektrums angelegte stetige Kurve rekonstruiert. Bei der Normierung für die Darstellung als Transmissionspektrum werden so auch in Spektralbereichen mit vielen starken und eng benachbarten atmosphärischen Absorptionslinien Werte von 1 für die Transmission berechnet. Um auch in diesen Spektralbereichen vollständige Übereinstimmung zwischen einem mit ICAS gemessenen Spektrum und dem entsprechenden Referenzspektrum zu erzielen, muß entweder die spektrale Empfindlichkeit bei der Messung vermindert oder die Methode zur Bestimmung des Spektrums der Laser-Emission ohne Absorption im Resonator verbessert werden. Das Erste ist technisch einfach und bei ohnehin sehr starker Absorption auch nicht von Nachteil. Das Zweite ist z. B. möglich mit einem Laser-System, dessen Resonator vollständig evakuiert werden kann, so daß das Spektrum der Laser-Emission sowohl mit als auch ohne Absorption im Resonator meßbar wird.

## 6.5 Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse

Das Spektrum atmosphärischer Wasserabsorption wurde im Resonator eines Farbstoff-Lasers mit hoher spektraler Empfindlichkeit ( $L_{eff} = 330$  km) über einen Spektralbereich von fast 35 nm gemessen und mit einem aus der HITRAN-Datenbank berechneten Referenzspektrum verglichen. Dieser Vergleich ist der erste, der über einen so großen Spektralbereich sowohl die spektrale Position als auch die Stärke und Form von Absorptionslinien berücksichtigt.

Spezifische Merkmale und Vorteile der Absorptionsspektroskopie im Laser-Resonator – hohe Systemempfindlichkeit bei einem sehr einfachen experimentellen Aufbau und die einfache und schnelle Datenaufnahme aufgrund des parallelen Nachweises einer hohen Anzahl optischer Kanäle – kamen bei der Messung zum Tragen. So betrug z. B. die Meßzeit eines Spektrums der Laser-Emission mit 1000 Datenpunkten und 2000-facher Mittelung nur 2,8 s, so daß bei Optimierung des Auslesens und Speicherns der Daten sowie der Vorbereitung zur Messung des nächsten Spektrums das gesamte Experiment in weniger als 2 Stunden durchgeführt werden kann.

Die experimentellen Ergebnisse können auf andere Vielmoden-Laser und Spektralbereiche, z. B. einen Ti:Saphir-Laser mit Durchstimmbereich der Emission von 780 - 980 nm, übertragen werden. Darüber hinaus kann problemlos mit höherer spektraler Auflösung sowie höhere Empfindlichkeit oder Zeitauflösung gemessen werden.

Der Vergleich des gemessenen Spektrums mit dem Referenzspektrum zeigt, daß die ICA-Messungen insbesondere bei schwacher Absorption die spektrale Position, die Linienstärke und die Linienform sehr gut reproduzieren und sogar zahlreiche bislang nicht in der Datenbank verzeichnete Absorptionslinien nachweisen. Da im sichtbaren und nahen infraroten Spektralbereich vor allem Wasserdampf als Absorber verzeichnet ist, wird hier das enorme Potential deutlich, mit dem ICAS zur Erweiterung von HITRAN und ähnlichen Datenbanken beitragen kann. Mit der Absorptionzelle im Resonator können dabei verschiedene atmosphärische Bedingungen, wie z. B. Druck, Temperatur und Schadstoffkonzentration, simuliert werden.



## *Zusammenfassung und Ausblick*

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Absorptionsspektroskopie im Resonator von Vielmoden-Farbstoff-Lasern hinsichtlich der Realisierung kleinster Nachweisgrenzen und höchster spektraler Auflösung experimentell untersucht und zur quantitativen Messung der spektralen Position und Stärke schwacher atmosphärischer Absorption im Spektralbereich von 571 nm bis 605 nm eingesetzt. Da zur Nachweisgrenze die spektrale Empfindlichkeit und die Nachweisempfindlichkeit beitragen, wurden Experimente zur Steigerung *beider* Größen durchgeführt.

Die Steigerung der spektralen Empfindlichkeit erfordert Kenntnisse über die Störung des resonatorinternen Lichtfeldes, welche die spektrale Dynamik des zur ICA-Messung verwendeten Laser-Typs dominiert. Für Rh6G-Farbstoff-Laser wurde deshalb die Abhängigkeit der spektralen Empfindlichkeit von den Parametern relative Pumprate  $\eta$ , Resonatorlänge  $L$  und Auskoppelverlust  $T$  experimentell bestimmt. Die gemessene Abnahme der Empfindlichkeit mit steigender Pumprate und steigendem Resonatorverlust zeigt, daß Vier-Wellen-Mischung durch Besetzungszillationen des oberen Laser-Niveaus (PP) als nichtlineare Wechselwirkung 3. Ordnung hier die dominierende Störung der spektralen Laser-Dynamik ist. Durch Wahl kleiner Pumpraten und Resonatorverluste konnte der Einfluß von PP stark gemindert werden. Die spektrale Empfindlichkeit wurde so bis nahe an die durch Spontanemission gegebene fundamentale Grenze gesteigert und erreicht mit der Absorptionslänge von fast 70.000 km den bislang höchsten Wert für Absorptionsmessungen überhaupt. In Lasern mit langem Verstärkungsmedium, z. B. Ti:Saphir- oder dotierte Faser-Laser, ist hingegen Rayleigh-Streuung als Störung der Kohärenz des Lichtfeldes in einzelnen Moden von größerer Bedeutung. Experimentelle Simulation dieser Störung im Farbstoff-Laser durch Rückkopplung von in der Frequenz verschobenem Laser-Licht in den Resonator legt den Zusammenhang zwischen Rayleigh-Streuung und Minderung der spektralen Empfindlichkeit von ICA-Messungen nahe. Weitere Erkenntnisse über intrinsische Rayleigh-Streuung in Festkörper-Lasern, gewonnen z. B. durch Messung der spektralen Empfindlichkeit von Ti:Saphir-, Nd-Glas- und Nd-Faser-Lasern mit gleicher Resonatorlänge bei jeweiliger Variation der Länge des aktiven Mediums, lassen auch für diese Laser-Typen erhebliche Verbesserung der Empfindlichkeit von ICA-Messungen erwarten.

Die Steigerung der Nachweisempfindlichkeit bei Absorptionsmessungen erfordert vor allem Minderung von Rauschen im Meßsignal, um kleinste Unterschiede im Lichtfluß infolge der Absorption nachweisen zu können. Zu diesem Zweck wurde der Einsatz einer externen photoakustischen Zelle zum nicht-dispersiven Nachweis resonatorinterner Jod-Absorption untersucht. Im Vergleich zur Messung mit einem hochauflösenden Gitterspektrographen und einer Diodenzeile konnte die Nachweisempfindlichkeit um den Faktor 2 bis 3 verbessert werden, wobei das Potential der photoakustischen Spektroskopie aufgrund geringfügiger spektraler Fluktuationen der Laser-Emission jedoch noch nicht voll ausgeschöpft wurde. Zusätzlich wurde der dynamische Bereich der Konzentrationsmessung bei Verwendung des photoakustischen Nachweises um den Faktor 100 gesteigert. Damit erscheint, auch aufgrund der einfachen Handhabung und der möglichen Verwendung im infraroten Spektralbereich, der Einsatz einer PA-Zelle bei der Realisierung eines kompakten Gas-Sensors auf Grundlage von ICAS, beispielsweise in Kombination mit einem Faser-Laser im infraroten Spektralbereich, erfolgversprechend.

Für die Steigerung der spektralen Auflösung bei ICA-Messungen über das durch den Frequenzabstand der Laser-Moden gegebene Maß hinaus, wurde erstmals eine Erweiterung des experimentellen Aufbaus vorgeschlagen und umgesetzt. Die Frequenz aller Laser-Moden wird hier über das Frequenzintervall, welches dem Frequenzabstand der Moden entspricht, verstimmt und gleichzeitig der spektrale Lichtfluß in einer einzelnen Mode nachgewiesen. Beim Nachweis einer Neon-Absorptionslinie konnte so die spektrale Auflösung um den Faktor 19 gegenüber der durch den Frequenzabstand der Laser-Moden gegebenen Auflösung gesteigert werden. Bei Unterdrückung von parasitären Strukturen im gemessenen Spektrum ist mit dem vorhandenen experimentellen Aufbau sogar die Steigerung um den Faktor  $10^4$  auf die durch die Schrittweite der Frequenzverschiebung der Laser-Moden technisch vorgegebene Auflösung möglich. Das Experiment zeigt weiterhin, daß die spektrale Auflösung bei Absorptionsmessungen im Resonator von Vielmoden-Lasern, analog zu Messungen mit Einmoden-Lasern, fundamental nur durch die Bandbreite der einzelnen Laser-Moden begrenzt ist. Aus den Ergebnissen zur experimentellen Simulation von Rayleigh-Streuung konnte der allgemeine Zusammenhang zwischen der spektralen Bandbreite einzelner Laser-Moden und der spektralen Sättigungszeit verifiziert werden: Das Produkt beider Größen ist eins. Von dieser Verallgemeinerung der Schawlow-Townes-Bedingung sind alle Techniken der Laser-Spektroskopie betroffen, die hohe spektrale Auflösung und/oder hohe Empfindlichkeit erfordern. Weder die fundamentale Grenze der spektralen Empfindlichkeit von ICA-Messungen noch der Emissionsbandbreite von Laser-Moden kann mit den meisten Lasern

erreicht werden, da die Störung ihrer spektrale Laser-Dynamik durch Rayleigh-Streuung oder nichtlineare Wechselwirkung und nicht durch die Rate der Spontanemission dominiert wird.

Abschließend demonstriert der Vergleich des im Spektralbereich von 571 nm bis 605 nm gemessenen Spektrums atmosphärischer Absorption mit einem auf Basis der HITRAN-Datenbank berechneten Referenzspektrum die Möglichkeit, mit ICAS die spektrale Position, die Stärke und die Form schwacher Absorptionslinien zuverlässig zu bestimmen. Aufgrund der hohen spektralen Empfindlichkeit der Messung ( $L_{eff} = 330$  km) konnten vor allem in Bereichen mit schwacher atmosphärischer Absorption über 150 spektrale Strukturen nachgewiesen werden, die bislang nicht in HITRAN verzeichnet sind. Diese Messungen können einfach mit höherer spektraler Auflösung und höherer Empfindlichkeit oder Zeitauflösung sowie mit anderen Laser-Typen in weiteren Spektralbereichen wiederholt werden. Darüber hinaus lassen sich mit einer Absorptionszelle im Resonator veränderte atmosphärische Bedingungen, z. B. Druck, Temperatur oder Schadstoffbelastung, simulieren. Hier wird das Potential deutlich, mit ICAS zur Erweiterung von HITRAN und ähnlicher spektroskopischer Datenbanken beizutragen.

Bezüglich der Absorptionsspektroskopie im Laser-Resonator ist die Kenntnis der spektralen Laser-Dynamik und deren Störungen zusammen mit der experimentellen Erfahrung bei Rh6G-Farbstoff-Lasern am weitesten fortgeschritten. Nicht zuletzt deshalb wurden die hier dargestellten Experimente mit diesem Laser-Typ und jeweils angepaßter Resonatorconfiguration durchgeführt. Die Versuchsanordnung und -durchführung ist jedoch grundsätzlich auf andere Laser-Typen übertragbar, so daß die Verbesserungen der Nachweisempfindlichkeit und der spektralen Auflösung, die in dieser Arbeit erzielt werden konnten, auch mit jenen Laser-Typen erreichbar sein sollten.



## Literaturhinweise

- 1 T. H. Maiman, "Stimulated optical radiation in ruby", Nature **187**, 493 (1960)
- 2 W. Demtröder, *Laser Spectroscopy*, 3<sup>rd</sup> printing, Springer Ser. Chem. Phys., Vol. 5, Springer, Berlin, Heidelberg, (1988).
- 3 T. Udem, A. Huber, B. Gross, J. Reichert, M. Prevedelli, M. Weitz, and T. W. Hänsch, "Phase-coherent measurement of the hydrogen  $1S-2S$  transition frequency with an optical frequency interval divider chain", Phys. Rev. Lett. **79**, 2646-2649 (1997)
- 4 L. A. Pakhomycheva, E. A. Sviridenkov, A. F. Suchkov, L. V. Titova, and S. S. Churilov, "Line structure of generation spectra of lasers with inhomogeneous broadening of the amplification line", Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. **12**, 60-63 (1970) [JETP Lett. **12**, 43-45 (1970)].
- 5 N. C. Peterson, M. J. Kurylo, W. Braun, A. M. Bass, and R. A. Keller, "Enhancement of absorption spectra by dye-laser quenching", J. Opt. Soc. Amer., **61**, 746-750 (1971).
- 6 T. W. Hänsch, A. L. Schawlow, and P. E. Toschek, "Ultrasensitive response of a cw dye laser to selective extinction", IEEE J. Quantum Electron. **QE-8**, 802-804 (1972).
- 7 V. M. Baev, T. Latz, P. E. Toschek, "Laser intracavity absorption spectroscopy", Appl. Physics **B69**, 171-202 (1999).
- 8 J. Sierks, T. Latz, V. M. Baev, and P. E. Toschek, "Spectral dynamics of multi-mode dye lasers and single-atom absorption", Proceedings of the 1996 European Quantum Electronics Conference, (EQEC'96), 8-13 September 1996, Hamburg, p.100, QWB6.
- 9 S. Mukamel, *Principles of nonlinear optical spectroscopy*, Oxford University Press, New York, 1995.
- 10 A. C. Tam, "Photoacoustics: spectroscopy and other applications" in *Ultrasensitive laser spectroscopy* D. S. Kliger ed. Academic Press, New York, 1983, p.15.
- 11 M. W. Sigrist (Ed.), *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques*, Wiley, New York (1994).
- 12 J. A. Silver, "Frequency-modulation spectroscopy for trace species detection: theory and comparison among experimental methods", Appl. Opt. **31**, 707-717 (1992).

- 
- 13 J. Ye, L.-S. Ma, and J. L. Hall, "Ultra sensitive detection in atomic and molecular physics: demonstration in molecular overtone spectroscopy", *J. Opt. Soc. Am.* **B15**, 6-15 (1998).
  - 14 J. A. Curcio, L. F. Drummer, and G. L. Knestrick, "An Atlas of the Absorption Spectrum of the Lower Atmosphere from 5400Å to 8520Å", *Appl. Opt.* **3**, 1401-1409 (1964).
  - 15 H. Edner, P. Ragnarson, S. Spännare, and S. Svanberg, "Differential optical absorption spectroscopy (DOAS) system for urban atmospheric pollution monitoring", *Appl. Opt.* **32**, 327-333 (1993).
  - 16 J. U. White, "Long optical paths of large aperture", *J. Opt. Soc. Am.* **32**, 285-288 (1942).
  - 17 J. Ballard, K. Strong, J. J. Remedios, M. Page, and W. B. Jonston, "A coolable long path absorption cell for laboratory spectroscopic studies of gases", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **52**, 677-691 (1994).
  - 18 C. Camy-Peyret, J. M. Flaud, J. Y. Mandin, J. -P. Chevillard, J. W. Brault, D. A. Ramsay, M. Vervolet, and J. Chauville, "The high-resolution spectrum of water vapor between 16500 and 25250  $\text{cm}^{-1}$ ", *J. Mol. Spectrosc.*, **113**, 208-228 (1985).
  - 19 M. Carleer, A. Jenouvrier, A.-C. Vandaele, P. F. Bernath, M. F. Merienne, R. Colin, N. F. Zobov, O. L. Polyansky, J. Tennyson, A. V. Savin, "The near infrared, visible and near ultraviolet overtone spectrum of water", submitted to *J. Chem. Phys.* (1999).
  - 20 A. D. Bykov, L. N. Sinitsa, "Study of highly excited states of water isotopomers at the Institute of Atmospheric Optics in Tomsk, Russia", International Conference *Water in the Gas Phase – WPG 98*, 21-24 June 1998, University of Marne la Vallée, Paris, France
  - 21 New Focus Inc., 1997/98 Catalog, **8**, 34-35 (1997), Internet: [www.NewFocus.com](http://www.NewFocus.com), New Focus Inc., 2630 Walsh Avenue, Santa Clara, CA 95051-0905, USA.
  - 22 A. O'Keefe and D. A. G. Deacon, "Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources", *Rev. Sci. Instrum.*, **57**, 2544-2551 (1988).
  - 23 D. Romanini, and K. K. Lehmann, "Ring-down cavity absorption spectroscopy of the very weak HCN overtone bands with six, seven, and eight stretching quanta", *J. Chem. Phys.* **99**, 6287-6301 (1993).
  - 24 P. E. Toschek and V. M. Baev, "One is not enough: Intracavity spectroscopy with multimode lasers" in "Lasers, Spectroscopy and New Ideas" eds W. M. Yen and M. D. Levenson, Springer, Berlin, Heidelberg 1987, pp. 89-111.

- 
- 25 V. M. Baev and P. E. Toschek, "Sensitivity limits of intracavity laser spectroscopy" in *Optical Methods in Atmospheric Chemistry*, edited by H. I. Schiff and U. Platt, Proc. SPIE **1715**, 381-392 (1992).
- 26 E. A. Sviridenkov, "Intracavity laser spectroscopy" in *Current Russian Research in Optics and Photonics: Intracavity Laser Spectroscopy*, E. A. Sviridenkov and L. N. Sinitsa, eds, Proceedings of SPIE Vol. 3342, 1-21 (1998).
- 27 A. E. Siegman, *Lasers*, University Science Books, Mill Valley, CA (1986).
- 28 F. Stoeckel, G. H. Atkinson, "Time evolution of a broadband quasi-cw dye laser: limitations of sensitivity in intracavity laser spectroscopy", *Appl. Opt.* **24**, 3591-3597 (1985).
- 29 V. M. Baev, T. P. Belikova, S. A. Kovalenko, E. A. Sviridenkov, A. F. Suchkov, "Transient processes manifested in the emission spectra of CW wide band dye lasers used for intracavity laser spectroscopy", *Kvant. Elektron.* **7**, 903-905 (1980) [*Sov. J. Quant. Elektron.* **10**, 517-519 (1980)].
- 30 H. Haken, *Laser Light Dynamics*, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam (1985).
- 31 T. Latz, F. Aupers, V. M. Baev, and P. E. Toschek, "Emission spectrum of a multimode dye laser with frequency-shifted feedback for simulation of Rayleigh scattering", *Opt. Commun.* **156**, 210-218 (1998).
- 32 J. Sierks, *Über die Vier-Wellen-Mischung im Vielmoden-Farbstofflaser*, PhD thesis, Hamburg, 1995.
- 33 E. N. Antonov, V. S. Koloshnikov, V. R. Mironenko, "Quantitative measurement of small absorption coefficients in intracavity absorption using a cw dye laser", *Opt. Commun.* **15**, 99-103 (1975).
- 34 V. M. Baev, J. Sierks, T. Latz, J. Hünkemeier, and P. E. Toschek, "Nonlinear mode coupling - does it spoil the sensitivity of laser intracavity spectroscopy?", in *Laser Spectroscopy, XIII International Conference*, edited by Z.Wang, Z.Zhang, and Y.Wang, World Scientific, Singapur (1998), pp. 349-351.
- 35 V. M. Baev, J. Eschner, E. Paeth, R. Schüler, and P. E. Toschek, "Intra-cavity spectroscopy with diode lasers" *Appl. Phys.* **B55**, 463-477, (1992).  
J. Eschner, *Dynamik und Absorptionsempfindlichkeit eines Vielmoden-Lasers*, PhD thesis Hamburg, 1993.

- 
- 36 D. A. Gilmore, P. Vujkovic Cvijin, G. H. Atkinson, "Intracavity absorption spectroscopy with a Titanium:sapphire laser", *Opt. Commun.* **77**, 385-389 (1990).
- 37 J. Sierks, J. Eschner, V. M. Baev, and P. E. Toschek, "Sensitivity of intracavity absorption measurements with Ti:sapphire laser", *Opt. Commun.* **102**, 265-270 (1993).
- 38 R. Böhm, A. Stephani, V. M. Baev, and P. E. Toschek, "Intracavity absorption spectroscopy with Nd<sup>3+</sup>-doped fibre laser", *Opt. Lett.* **18**, 1955-1957 (1993).  
J. Hünkemeier, R. Böhm, V. M. Baev, and P. E. Toschek, "Spectral dynamics of Nd<sup>3+</sup>- and Yb<sup>3+</sup>-doped fibre lasers", to be published.
- 39 S. J. Harris, and A. M. Weiner "Continuous wave intracavity dye laser spectroscopy. II A parametric study", *J. Chem. Phys.* **74**, 3673-3679 (1981).  
S. J. Harris, "Power dependence of continuous-wave intracavity spectroscopy", *Optics Lett.* **7**, 497-499 (1982);  
S. J. Harris, "Intracavity laser spectroscopy: an old field with new prospects for combustion diagnostics", *Appl. Opt.* **23**, 1311-1318 (1984).
- 40 Yu. M. Aivazyan, V. M. Baev, V. V. Ivanov, S. A. Kovalenko, and E. A. Sviridenkov, "Kinetics of emission spectra of multimode lasers and its influence on the sensitivity on intracavity absorption spectroscopy" *Kvant. Elektron.* **14**, 279-287 (1987) [*Sov. J. Quantum Electron.* **17**, 168-173 (1987)].
- 41 S. Wu, A. Yariv, H. Blauvelt, and N. Kwong, "Theoretical and experimental investigation of conversion of phase noise to intensity noise by Rayleigh scattering in optical fibers", *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1156-1158 (1991).
- 42 M. N. Zervas, and R. I. Laming, "Rayleigh scattering effect on the gain efficiency and noise of erbium-doped fiber amplifiers", *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-31**, 468-471 (1995).
- 43 H. Atmanspacher, H. Scheingraber, and V. M. Baev, "Stimulated Brillouin scattering and dynamical instabilities in a multimode cw dye laser" *Phys. Rev.* **A35**, 142 (1987).
- 44 J. Sierks, T. Latz, V. M. Baev, and P. E. Toschek, "Dynamics of a cw multimode dye laser" *Phys. Rev.* **A57**, 2186-2203 (1998).

- 
- 45 M. Sargent III, M. O. Scully, and W. E. Lamb, Jr., *Laser Physics*, Addison-Wesley, Reading, MA, 1974.
- I. McMackin, C. Radzewicz, M. Beck, and M. G. Raymer, "Instabilities and chaos in multimode, standing-wave, cw dye laser", Phys. Rev. **A38**, 820-832 (1988).
- S. A. Kovalenko, S. P. Semin, and D. D. Toptygin, "Influence of the Raman mode interaction on the lasing kinetics of a wide-band ring laser", Kvant. Elektron. **18**, 451-455 (1991) [Sov. J. Quantum Electron. **21**, 407-411 (1991)].
- D. L. Hart, A. Judy, T. A. B. Kennedy, R. Roy, and K. Stoev, "Conservation law for multiple four-wave mixing processes in a nonlinear medium", Phys. Rev. **A50**, 1807-1813 (1994).
- S. E. Hodges, M. Munroe, J. Cooper, and M. G. Raymer, "Multimode laser model with coupled cavities and quantum noise", J. Opt. Soc. Am. **B14**, 191-199 (1997).
- 46 T. Latz, *Messung schwächster Absorption in einem Farbstoff-Laser*, Diplomarbeit, Hamburg, 1993.
- 47 T. Latz, J. Sierks, V. M. Baev, and P. E. Toschek, "Loss of sensitivity to intracavity absorption in multimode dye lasers by four-wave mixing" to be published.
- 48 T. Latz, J. Sierks, V.M. Baev, P.E. Toschek, "Fundamentale Empfindlichkeitsbegrenzung von Absorptionsmessungen im Resonator eines Rh6G-Farbstofflasers", Frühjahrstagung der AG Quantenoptik der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Hamburg, 14.3.-18.3. 1994; Verhandl. DPG (VI) 29, 669, Q5C.4 (1994).
- 49 V. M. Baev, G. Gaida, H. Schröder, and P. E. Toschek, "Quantum fluctuations of a multimode laser oscillator", Opt. Commun. **38**, 309-313 (1981).
- 50 O. G. Peterson, J. P. Webb, W. C. McOlgin, and J. H. Eberly, "Organic dye laser threshold", J. Appl. Phys. **42**, 1917 (1971).
- 51 Yoh-Han Pao (Ed), *Optoacoustic Spectroscopy and Detection*, Academic Press, 1977.
- 52 A. Rosencwaig, *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*, Chem. Anal. Vol. 57, Wiley (Interscience), New York, 1980.
- 53 P. Hess (Ed.), *Photoacoustic, Photothermal and Photochemical Processes in Gases*, Top. Curr. Phys., Vol. 46, Springer, Berlin, 1989.
- 54 M. W. Sigrist, "Air monitoring by laser photoacoustic spectroscopy", in *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques*. Chemical Analysis Series Vol. 127, ed. by M. W. Sigrist, Wiley, New York, 1994.

- 
- 55 L. B. Kreuzer, "The physics of signal generation and detection", in *Photoacoustic Spectroscopy and Detection*, ed. by Yoh-Han Pao, Academic Press, 1977.
- 56 M. Fiedler and P. Hess, "Laser excitation of acoustic modes in cylindrical and spherical resonators: Theory and applications", chap. 5, p. 85-121, in *Photoacoustic, Photothermal and Photochemical Processes in Gases*, ed. by P. Hess, Springer, Berlin, 1989.
- 57 T. Latz, G. Weirauch, V. M. Baev, P. E. Toschek, "External photoacoustic detection of a trace vapour inside a multimode laser", *Appl. Opt.* **38**, 2625-2629 (1999)
- 58 R. A. Keller, N. S. Nogan, and D. S. Bomse, "Photoacoustic detection of intracavity absorption", *Appl. Opt.* **22**, 3331-3334 (1983).
- 59 V. M. Baev, H. Schröder, and P. E. Toschek, "LiF:F<sub>2</sub><sup>+</sup> - centre laser for intracavity spectroscopy", *Opt. Commun.* **36**, 57-62 (1981).
- 60 E. F. Zalewski, R. A. Keller, and C. T. Apel, "Optogalvanic effect as a detector for intracavity atomic absorption in a cw dye laser", *Appl. Opt.* **20**, 1584-1587 (1981).
- 61 F. G.C. Bijnen, *Refined CO-Laser Photoacoustic Trace Gas Detection: Observation of Anaerobic Processes in Insects, Soil and Fruit*, PhD thesis, University of Nijmegen, Toernnooiveld, 6525 Nijmegen, Netherlands, 1995, ISBN 90-9008120-8.
- 62 G. Weirauch, *Photoakustischer Nachweis von Absorption im Laser-Resonator*, Diplomarbeit Hamburg, 1998.
- 63 Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik*, 6. Aufl., II. Band, 2. Teil, Kap. 22, S. 1-5, Springer, Berlin, 1960.
- 64 J. Sierks, V. M. Baev, and P. E. Toschek, "Enhancement of the sensitivity of a multimode dye laser to intracavity absorption", *Optics Comm.* **96**, 81-86 (1993).
- 65 C. E. Moore, M. G. J. Minnaert, and J. Hautgast, *The solar spectrum from 2935 to 8770 Å*, National Bureau of Standards, Monograph 61, 1966.
- 66 S. Gerstenkorn and P. Luc, *Atlas du Spectre d'Absorption de la Molécule d'Iode 14800-20000 cm<sup>-1</sup>*, Éditions du CNRS, Paris, 1978.
- 67 R. S. Mulliken, "Iodine revisited", *J. Chem. Phys.* **55**, 288-309 (1971).

- 
- 68 A. Karbach, P. Hess, "High precision acoustic spectroscopy by laser excitation of resonator modes", J. Chem. Phys. **83** (3), 1075-1084 (1985).  
M. Fiedler, P. Hess, , "High precision study of chemical relaxation in the system  $N_2O_4 = 2N_2O$  by photoacoustic resonance spectroscopy ", J. Chem. Phys. **93** (12), 8693-8702 (1990).
- 69 V. M. Baev, T. P. Belikova, M. P. Ippolitov, E. A. Sviridenkov, A. F. Suchkov, "Absorption spectrum of the atmosphere in the 583-605 nm range as obtained by intracavity laser spectroscopy" Opt. Spektrosk., **45**, 58-63 (1978) [Opt. Spectrosc. (USSR) **45**, 31-33 (1978)].
- 70 A. L. Schawlow, and C. H. Townes, "Infrared and optical masers", Phys. Rev. **112**, 1940-1949 (1958).
- 71 S. A. Kachanov, F. Stoeckel, A. Charvat, and J. O'Brien, "Intracavity laser absorption measurements at ultrahigh spectral resolution", Appl. Opt. **36**, 4062-4068 (1997).
- 72 D.Ong, T.Latz, V.M.Baev, P.E.Toschek, "Höchste Auflösung bei der Absorptionsspektroskopie im Laser-Resonator", Frühjahrstagung der AG Quantenoptik der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Heidelberg, 15.3.-19.3. 1999; Verhandl. DPG (VI) 34, 382, Fachvortrag Q5.1 (1999).
- 73 T. W. Hänsch, *Zur Wechselwirkung zweier Laser-Lichtfelder mit angeregten Neonatomen*, PhD thesis, Ruprecht-Karl-Universität, Heidelberg, 1969.
- 74 G. Francis, "The glow discharge at low preassure", in *Handbuch der Physik Band XXII*, Springer, S. Flügge (ed.), Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1956, pp. 53-208.
- 75 A. Garscadden, "Moving striations and cathoretic effects in a He-Ne Laser ", Appl. Phys. Letters **8**, 85-87, (1966).
- 76 O. Svelto, *Principles of Lasers*, 3<sup>rd</sup> Ed., Plenum Press, New York and London, (1989).
- 77 TecOptics, *FPI-25 Fabry-Perot-Interferometer Instruction Manual*, Technical Optics Ltd., Second Avenue, Onchan, Isle of Man, British Isles.
- 78 P. W. Smith, "Mode Selection in Lasers", Proceedings IEEE, Vol. 60 (**4**), 422-440, (1972)
- 79 D. Ong, *Hochauflösende Absorptionsspektroskopie im Resonator eines Faser-Lasers*, Diplomarbeit Hamburg, 1998.

- 
- 80 K. Singh, and J. J. O'Brien, "Laboratory measurements of absorption coefficients for the 727 nm band of methane at 77 K and comparison with results derived from spectra of the giant planets", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **54**, 607-619 (1995);  
K. Singh, and J. J. O'Brien, "Absorption coefficients for the 727 nm band of methane at 77 K determined by intracavity laser spectroscopy", *Astrophysics and space science* **236**, 97-109 (1996).
- 81 P. V. Cvijin, W. K. Wells, I. Mendas, J. K. Delaney, J. I. Lunine, D. M. Hunten, and G. H. Atkinson, "Determination of line intensity and pressure broadening of the 619.68 nm methane overtone absorption line at low temperatures using intracavity laser spectroscopy", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **49**, 639-650 (1993).
- 82 B. B. Radak, J. I. Lunine, D. M. Hunten, and G. H. Atkinson, "The intensity and pressure broadening of the 681.884 nm methane absorption line at low temperatures determined by intracavity laser spectroscopy", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **52**, 809-818 (1994);  
K. Singh, and J. J. O'Brien, "Measurements of pressure-broadening and lineshift coefficients at 77 and 296 K of methane lines in the 727 nm band using intracavity laser spectroscopy", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **52**, 75-87 (1994).
- 83 L. S. Rothman, C. P. Rinsland, A. Goldman, S. T. Massie, D. P. Edwards, J.-M. Flaud, A. Perrin, C. Camy-Peyret, V. Dana, J.-Y. Mandin, J. Schroeder, A. McCann, R. R. Gamache, R. B. Wattson, K. Yoshino, K. V. Chance, K. W. Jucks, L. R. Brown, V. Nemtchinov, and P. Varanasi, "The HITRAN Molecular Spectroscopic Database and HAWKS (HITRAN Atmospheric Workstation): 1996 Edition", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **60**, 665-710 (1998),  
Zusätzliche Informationen zu den Datenbanken HITRAN ("High Resolution Transmission Molecular Absorption Database") und HITEMP ("High-temperature spectroscopic absorption parameters") sowie Hinweise auf weitere Datenbanken im Internet unter: [www.hitran.com](http://www.hitran.com)
- 84 L. N. Sinitsa, "Intracavity laser spectroscopy of highly excited molecular states", in *Current Russian Research in Optics and Photonics: Intracavity Laser Spectroscopy*, E. A. Sviridenkov and L. N. Sinitsa, eds, Proceedings of SPIE Vol. 3342, 93-147 (1998);  
L. N. Sinitsa, "High sensitive laser spectroscopy of highly excited molecular states", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **48**, 721-723 (1992).

- 
- 85 *User manual high resolution spectrograph MPP – 1*, Aero-Laser GmbH, Hauptstraße 44, D-82467 Garmisch-Partenkirchen, Germany.
- 86 S. P. Davis, *Diffraction Grating Spectrographs*, Holt, Rinehart and Winston, New York 1970
- 87 *CCD Image Sensors and Cameras*, 1994 DALSA Databook, DALSA Inc., 605 McMurray Road, Waterloo, Ontario, CANADA N2V 2E9.
- 88 Trans. f. Windows Ver. 2.51, Ontar Corp., 9 Village Way, North Andover, MA 01845
- 89 Deutsches Klimarechenzentrum GmbH, Bundesstraße 55, D-21146 Hamburg, Germany. Intenet: [www.dkrz.de/cgi-bin/weatherstation](http://www.dkrz.de/cgi-bin/weatherstation), Wetterstation auf dem Dach des Gebäudes (Geomatikum) in 1500 m Entfernung zum Meßlabor.
- 90 D. Permogorov, A. Campargue, M. Chenevier, and H. B. Kraiem, "Rotational analysis of weak overtone transitions of CHD<sub>3</sub> between 10800 and 17500 cm<sup>-1</sup>", J. Mol. Spectrosc. **170**, 10-26 (1995).
- 91 E. N. Antonov, E. B. Berik, and V. G. Koloshnikov, "intracavity laser detection of ammonia and methane absorption spectra in the region 6000-6500 Å", J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **22**, 45-54 (1979).
- 92 W. T. Hill III, T. W. Hänsch, and A. L. Schawlow, "Intracavity absorption line profiles: a comment on the observed symmetry" Appl. Opt. **24**, 3718-3724 (1985).
- 93 T. C. Corcoran, E. J. Beiting, M. O. Mitchell, "High-resolution absolute absorption cross sections of NO<sub>2</sub> at 295, 573, and 673 K at visible wavelength", J. Mol. Spectrosc. **154**, 119-128 (1992);  
D. K. Hsu, D. L. Monts, R. N. Zare, *Spectral Atlas of Nitrogen Dioxide 5530 to 6480 Å*, Academic Press, New York, 1978;  
K. Uehara, H. Sasada, *High Resolution Spectral Atlas of Nitrogen Dioxide 559-597 nm*, Springer Ser. Chem. Phys, No. 41, Springer, Berlin, 1985.



## Liste der verwendeten Geräte und Materialien

### In mehreren Experimenten verwendet

#### Pumplichtquelle

- Argon-Ionen-Laser, Modell 2040, Fa. Spectra Physics
- Elektro-optischer Modulator, Modell LM 0202 in Sonderausführung, Fa. Gsänger
- Elektronische Regelschaltung der Amplitudenstabilisierung, Grenzfrequenz  $f = 500$  kHz, Dipl. Ing. H. Biedermann, Universität Hamburg

#### Farbstoff-Laser

- Farbstoff Rhodamin 6G, MW479, Fa. Radiant Dyes Chemie, gelöst in Äthylenglycol, Reinheit „zur Analyse“, Fa. Merck;
- Düse für Farbstoffstrahl, Eigenbau;  
Kupfer-Rohlinge und Halterung, mechanische Werkstatt, Universität Hamburg
- Zahnradpumpe, Modell 1049/141 LS-MF, Fa. Eberhard Bauer
- Farbstofffilter, Modell RDF 11, Fa. Radiant Dyes Chemie;  
Filtergehäuse, mechanische Werkstatt, Universität Hamburg
- Kühlschlange, Glasbläser T. Roth, Universität Hamburg
- Windkessel, mechanische Werkstatt, Universität Hamburg
- Spiegelsubstrate, Sonderanfertigung, Fa. Franke & Co.;  
Bedampfung dielektrischer Schichtsysteme, Dipl. Ing. E. Paeth, Universität Hamburg;  
Justierhalter, mechanische Werkstatt, Universität Hamburg;  
Verschiebeeinheiten, mechanische Werkstatt, Universität Hamburg, mit Kugellagerführungen, Modelle R3075 und R3050, Fa. Schneeberger und Mikrometer-Schrauben, Fa. Mitutoya  
Verschiebeeinheiten, Modelle M-421, M-423 und M-436, Fa. Newport
- Prisma, Fa. Spindler & Hoyer  
Justierhalter, mechanische Werkstatt, Universität Hamburg

#### Gitterspektrograph

- Gerät 1, hergestellt am VNIIFTRI, Mendeleev, Rußland
- Gerät 2, MPP-1, AeroLaser GmbH

#### Steuerelektronik Datenaufnahme

- Impulsgenerator, Modell PG 5222, Fa. Farnell
- Impulsgenerator, Modelle PG71N und PG73N, Fa. Lyons Instruments
- Impulsgenerator, Modell HM 8053, Fa. Hameg
- TTL-Signalgenerator PCK-100, PC-Einsteckkarte mit Software, Fa. Fast
- Elektronische Logik-Schaltung, Eigenbau Torsten Latz, Universität Hamburg

#### Diodenzeile

- Gerät 1, Modell IIC3-0128/0512/1024, mit Treiber-Platine PB-Cl-L110, Fa. DALSA
- Gerät 2, Modell Ilc6-2048, mit Treiber-Platinen CL-C6, Fa. DALSA

#### Zweikanal-Digitaloszilloskop

- Gerät 1, Modell SMR II, Fa. Scientific Instruments
- Gerät 2, Modell TRB 4000 mit Software TRS, Fa. Krenz Qualitätssicherungssysteme  
Zusätzliche Steuerungssoftware TRB, Arnold Stark, Universität Hamburg

#### Piezomechanische Stellglieder in Stapelbauweise

- Modellreihe PSt, Modelle 150/5/25 und 500/5/15, Fa. Dr. Lutz Pickelmann GmbH
- Spannungsverstärker, Modell 500V, 3 Kanäle, Fa. Dr. Lutz Pickelmann GmbH

Leistungsmeßgerät, Modell Fieldmaster, Konsole mit Meßkopf LM-2 und Abschwächer 1:1000, Fa. Coherent

IBM-kompatible Rechner, verschiedene Modell mit Prozessor Intel 80x86

#### HeNe-Laser als Justierhilfen

- Gerät 1, RSK 20, Fa. Rofin-Sinar
- Gerät 2, Modell 1500 P, Optlectra GmbH

#### Standard-Laborgeräte und Materialien

- Oszilloskope, Modellreihe HM 20x-x, Fa. Hameg
- Digitalmultimeter, verschiedene Modelle, Fa. Hameg, Fa. H.G.L. und Fa. Voltcraft
- Frequenzgenerator, Modell HM 8040, Fa. Hameg
- Photodioden, Modelle BPX 66 bzw. S3072, Fa. Siemens bzw. Fa. Hamamatsu;  
Verstärker, Dipl. Ing. H. Biedermann, Universität Hamburg
- Optische Elemente, Fa. Melles Griot, Fa. Newport und Fa. Spindler & Hoyer

### **In einzelnen Experimenten zusätzlich oder abweichend verwendet**

#### *Kapitel 2*

Akusto-optischer Deflektor, Modell IMD 80 H776, Fa. ISOMET

Hochspannungsquelle, Modell 245 High Voltage Supply, Fa. Keithly Instruments

#### *Kapitel 3*

Lichtunterbrecher, Modell 651E inkl. Steuereinheit 650, Fa. EG&G

#### Photoakustische Zelle

- Glaskörper, Glasbläser D. Barlösius, Universität Hamburg
- Mechanische Elemente, mechanische Werkstatt, Universität Hamburg
- Mikrophon, EK 3024, Fa. Knowles
- Verstärker, Eigenbau nach Schaltplan von Stefan Büscher, Universität Bonn

Lock-In-Verstärker, Modell SR 850, Fa. Scientific Research

Absorptionszelle, Glasbläser D. Barlösius, Universität Hamburg

Druckmeßgerät

- Konsole LPC 501, Fa. CCM Instruments
- Druckmeßkopf, Modelle CCMT-10 und CCMT-1000, Fa. CCM Instrument

Mobiler Vakuumpumpstand, Eigenbau, Dipl. Ing. E. Paeth und J. Gesche, Universität Hamburg

#### *Kapitel 4*

Luftkissenschiene und Schlitten, mechanische Werkstatt, Universität Hamburg

Retroreflektor, Modell 02CCH003 – „broadband hollow retroreflector“, Melles Griot

Farbfilter, verschiedene Neutral-/Graustufen, aus Glasfiltersatz 40/40, Fa. Laser-Vision

Elektromotor mit Untersetzungsgetriebe, Modell MB10 – 4179, Fa. Multur, E.Halstrup

#### *Kapitel 5*

Farbstoffkreislauf, Fa. Radiant Dyes Laser Accessories

Laser-Spiegel, Sonderanfertigung, OKB FIAN, Lebedev Institute, Troizk, Russland

Neon-Gasentladung

- Entladungszelle, Glasbläser D. Barlösius, Universität Hamburg
- Technische Gase, Neon, „reinst“, Fa. Linde
- Hochspannungsquelle, Elektronikwerkstatt, Universität Hamburg
- Widerstandskaskade 6x68 k $\Omega$ , Elektronikwerkstatt, Universität Hamburg

Fabry-Perot-Interferometer

- Grundgerät, FPI-25, Fa. TecOptics
- Spiegelsatz 1, MS 25, 95% R, 400 – 700 nm, Fa. TecOptics
- Spiegelsatz 2, Sonderanfertigung, OKB FIAN, Lebedev Institut, Troizk, Rußland  
Invarstahlfassungen, mechanische Werkstatt, Universität Hamburg
- Bodenplatte, dreh- und verkipptbar, mechanische Werkstatt, Universität Hamburg
- Rampengenerator, FP-3, Fa. TecOptics

Hochspannungsverstärker, Modell V75, Elektronikwerkstatt, Universität Hamburg

Hochspannungsquelle, Modell 415B, Fa. Fluke

Photomultiplier, Kathode S1, Fa. EMI Industrial Electronics Limited

Verschiebeeinheit, Modell Lineartisch TB 80-25, Spindler&Hoyer

Avalanche-Photodiode mit Vorverstärker, Modell OC 3002, Fa. B&H Electronics

Spektrumanalysator

- Gerät 1, Modell 853 A mit Einschub 8558 B, Fa. Hewlett Packard
- Gerät 2, Modell 8592, Fa. Hewlett Packard

Optische Diode, Modell FR500/1100/5, Fa. Gsänger



## **Danksagung**

Herrn Prof. Dr. Peter E. Toschek danke ich sehr für die Möglichkeit, diese Arbeit in seiner Forschungsgruppe durchzuführen, sowie für das große Vertrauen und die Förderung, die ich von ihm erfahren habe.

Herrn Priv. Doz. Dr. Valery M. Baev gilt mein herzlicher Dank für die interessante Aufgabenstellung sowie für die vielen Anregungen und Diskussionen im Beruflichen wie im Privaten.

Für die fruchtbare Zusammenarbeit in freundschaftlicher Atmosphäre danke ich Gabriele Weihrauch, Falk Aupers, David Ong, Björn Peters und Dr. Jörg Sierks

Für die Unterstützung in zahlreichen organisatorischen und administrativen Angelegenheiten danke ich Frau Ochlich, für die Unterstützung in technischen Fragen Herrn Barlösius, Herrn Biedermann, Herrn Gesche, Herrn Mielk und Herrn Paeth.

Bei allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe, insbesondere bei Dr. Bernd Appasamy, Dr. Joachim Bolle, Jörg Hünkemeier, Prof. Dr. Werner Neuhauser, Dirk Reiss und Arnold Stark, bedanke ich mich für ihre Hilfsbereitschaft, das gute Arbeitsklima und die vielen heiteren Momente.