

Laserdiodenspektroskopie zum selektiven Nachweis von Spurengasen

Der Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg

zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Bastian Lins

Erlangen 2012

Als Dissertation genehmigt von
der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung :	09. Mai 2012
Tag der Promotion :	07. September 2012
Dekanin :	Prof. Dr.-Ing. habil. Marion Merklein
Berichterstatter :	Prof. Dr.-Ing. B. Schmauß Prof. Dr.-Ing. C. G. Schäffer

Optische Hochfrequenztechnik und Photonik

Bastian Lins

**Laserdiodenspektroskopie
zum selektiven Nachweis von Spurengasen**

D 29 (Diss. Universität Erlangen-Nürnberg)

Shaker Verlag
Aachen 2012

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Erlangen-Nürnberg, Univ., Diss., 2012

Copyright Shaker Verlag 2012

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-1380-1

ISSN 1866-6043

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Absorptionsspektroskopie zur Gasanalyse	5
2.1	Vorbemerkung zu Größen und Einheiten	5
2.2	Lichtabsorption durch Moleküle	6
2.2.1	Rotationsübergänge	8
2.2.2	Vibrationsübergänge	12
2.2.3	Rotations-Vibrations-Übergänge	16
2.2.4	Anharmonizität und Obertöne, Kombinationsschwin- gungen und Inversionsschwingungen	17
2.2.5	Elektronische Übergänge	21
2.2.6	Isotopeneffekte	21
2.3	Form und Stärke von Absorptionslinien	22
2.3.1	Linienverbreiterung und Linienprofile	22
2.3.2	Beobachtbare Linienintensität	25
2.4	Absorptionsspektroskopie und Lambert-Beer-Gesetz	28
2.5	Spektroskopie mit abstimmbaren Lasern	29
3	Geeignete Laserdioden und ihre Eigenschaften	31
3.1	Funktionsprinzip eines Diodenlasers	32
3.2	Geeignete Laserdiodentypen	32
3.2.1	Distributed Feedback-Laser (DFB-Laser)	33
3.2.2	Vertical Cavity Surface Emitting Laser (VCSEL)	35
3.2.3	Diodenlaser mit externem Resonator	36
3.3	Modulation und Frequenzabstimmung von DFB-Lasern	37
3.3.1	Strom-Leistungs-Kennlinie	38
3.3.2	Statische Abstimmung der Wellenzahl	39
3.3.3	Dynamisches Abstimmverhalten	40

4	Störeinflüsse und Grenzen der Laserdiodenspektroskopie	49
4.1	Rauschen	49
4.1.1	Detektorrauschen	49
4.1.2	Intensitätsrauschen der Laserdiode	56
4.1.3	Verfahren zur quantitativen Rauschmessung	58
4.1.4	Ausgewählte Messergebnisse	62
4.2	Etalons, Drift und Stabilität	67
4.2.1	Etalons als parasitäre Resonatoren	67
4.2.2	Charakterisierung der Stabilität durch die Allan-Varianz	69
5	Detektionsverfahren	73
5.1	Überblick über verfügbare Detektionsverfahren	73
5.2	Direkte Absorptionsspektroskopie (DAS)	75
5.2.1	Grundprinzip	75
5.2.2	Verwendeter Messaufbau	78
5.2.3	Datenverarbeitung und Konzentrationsbestimmung . .	79
5.3	Wellenlängenmodulationsspektroskopie (WMS)	86
5.3.1	Grundprinzip	86
5.3.2	Verwendeter Messaufbau	92
5.3.3	Digitale Lock-in-Detektion	94
5.3.4	Konzentrationsbestimmung durch lineare Regression .	104
6	Filterung und Umgang mit Rauschen	107
6.1	Äquivalente Rauschbandbreite und Signal-Rausch-Verhältnis .	107
6.2	Filterung bei der direkten Absorptionsspektroskopie	109
6.2.1	Spektrale Darstellung des Detektorsignals	109
6.2.2	Filterung durch Mittelung mehrerer Rampenperioden .	110
6.2.3	Zusätzliche Tiefpassfilterung	112
6.2.4	Rampenfrequenz, Rauschspektrum und SNR	113
6.3	Filterung bei der Wellenlängenmodulationsspektroskopie . . .	118
6.3.1	Spektrale Darstellung des Detektorsignals	118
6.3.2	Schmalbandige Tiefpassfilterung bei der Lock-in- Detektion	119
6.3.3	Rauschspektrum und Modulationsfrequenz	120
6.3.4	Filterwirkung der linearen Regression	122

7	Messdatenquantisierung in Beispielmessungen mit DAS und WMS	125
7.1	Einfluss der Quantisierung auf das SNR	125
7.1.1	Simulierte Spektrometersysteme	125
7.1.2	Ergebnisse	126
7.2	Direkter Vergleich von DAS und WMS im Messeinsatz	129
7.2.1	Spektrometeraufbau und durchgeführte Messungen . .	129
7.2.2	Verwendete Datenverarbeitung	132
7.2.3	Ergebnisse der Messungen	134
7.2.4	Folgerungen für den Einsatz von Messkarten	142
8	Isotopenaufgelöste Messung von Ammoniak	145
8.1	Vermessung und Auswahl geeigneter Absorptionslinien	146
8.1.1	Aufbau zur Untersuchung des Ammoniakspektrums .	148
8.1.2	Verfügbare Proben	149
8.1.3	Das Absorptionsspektrum von $^{14}\text{NH}_3$ und $^{15}\text{NH}_3$ in der Übersicht	150
8.1.4	Identifikation geeigneter Absorptionslinien	154
8.1.5	Reinheit der verwendeten Ammoniak-Proben	157
8.1.6	Bestimmung einzelner Linienparameter	159
8.2	Messungen an isotopengemischten Proben	168
8.2.1	Die Delta-Notation	168
8.2.2	Spektrometeraufbau	169
8.2.3	Ergebnisse der Messungen	175
8.3	Ausblick zur isotopenaufgelösten Messung	180
9	Zusammenfassung	183
	Literaturverzeichnis	187
	Summary	197
	Danksagung	201