



# Cavity Ring-Down Spektroskopie

Tobias Krähling

Ruhr-Universität Bochum

Vortrag zur Vorlesung  
»**Plasmadiagnostik**«

22. Januar 2009



# Übersicht

Einführung

Grundprinzip

CRDS-Typen

Fazit

Literatur

- 1 Einführung
- 2 Grundprinzip CRDS
- 3 Typen der Cavity Ring-Down Spektroskopie
  - Pulsed Cavity Ring-Down Spektroskopie
  - Polarization-Dependent Cavity Ring-Down Spektroskopie
  - Continuous-Wave Cavity Ring-Down Spektroskopie
- 4 Fazit



# Absorptionsspektroskopie

## Einführung

Einführung

Grundprinzip

CRDS-Typen

Fazit

Literatur

**Grundprinzip:** Messung des transmittierten Lichts durch eine Probe

**Problem:** Änderung der Intensität durch Absorption klein

⇒ schlechtes S/BG-Verhältnis

### Lambert-Beer'sches Gesetz

$$I_{\nu}(x) = I_0 \exp \left\{ - \sigma_{\nu} n x \right\} \quad ; \quad \kappa_{\nu} = n \sigma_{\nu} = c \epsilon_{\nu}$$

$\sigma_{\nu}$ : frequenzabhängiger Absorptionsquerschnitt

$n$ : Teilchendichte

$\kappa_{\nu}$ : Absorptionskoeffizient

$\epsilon_{\nu}$ : molarer Extinktionskoeffizient

$c$ : molare Konzentration der Probe

$x$ : Probenlänge



# Absorptionsspektroskopie

## Alternative Methoden

Einführung

Grundprinzip

CRDS-Typen

Fazit

Literatur

### Alternative Methoden:

⇒ Messung von Parametern, die durch Absorption induziert werden, z. B.

- Fluoreszenz  
(LIF, Laser-Induced Fluorescence)
- Ionisation  
(REMPI, Resonance Enhanced Multiphoton Ionization)

**Vorteil:** Methoden sind Hintergrundfrei

**Nachteil:** Kalibrierung für Absolutmessungen nötig



# Absorptionsspektroskopie

## Idee der Cavity Ring-Down Spektroskopie

Einführung

Grundprinzip

CRDS-Typen

Fazit

Literatur

### Alternative Idee für Meßprinzip

Statt Messung der Absorptionsintensität wird die Absorptionsrate gemessen



# Absorptionsspektroskopie

## Idee der Cavity Ring-Down Spektroskopie

Einführung

Grundprinzip

CRDS-Typen

Fazit

Literatur

### Alternative Idee für Meßprinzip

Statt Messung der Absorptionsintensität wird die Absorptionsrate gemessen

- Laserimpuls wird in einer Cavity zwischen zwei hochreflektierenden Spiegeln eingekoppelt (optischer Resonator)
- Messung der Intensitätsänderung des auskoppelnden Lichts in Abhängigkeit der Zeit
- Bestimmung des Absorptionskoeffizienten aus Abklingzeiten
- Eingeführt von O'KEEFE und DEACON 1988



# Cavity Ring-Down Spektroskopie (CRDS)

## Grundprinzip

Einführung

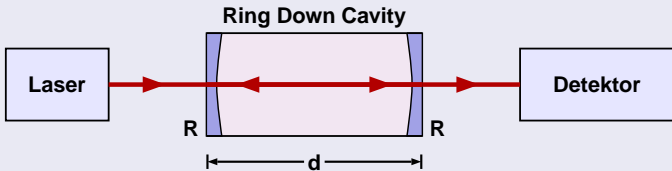
Grundprinzip

CRDS-Typen

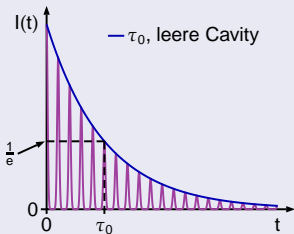
Fazit

Literatur

### Schematischer Aufbau



### Intensitätsverlauf



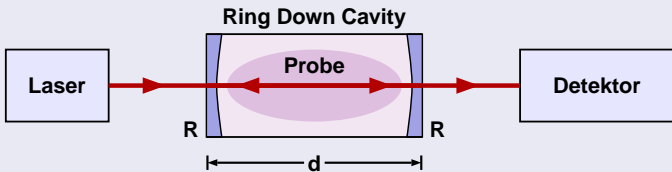


# Cavity Ring-Down Spektroskopie (CRDS)

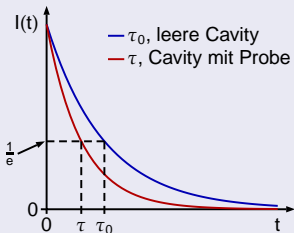
## Grundprinzip

- Einführung
- Grundprinzip
- CRDS-Typen
- Fazit
- Literatur

### Schematischer Aufbau



### Intensitätsverlauf



Höhere Absorption in Cavity  
 $\Rightarrow$  kleinere Abklingzeit

$$\Rightarrow \kappa_V \propto \frac{1}{\tau_V}$$



# Grundprinzip der CRDS

## Optische Resonatoren

- Einführung
- Grundprinzip
- CRDS-Typen
- Fazit
- Literatur

Umlaufzeit eines Laserpuls im leeren Resonator der Länge  $d$ :

$$t_u = \frac{2d}{c}$$

Intensität nach einem Umlauf ( $R$ : Spiegelreflektivität):

$$I(t_u) = R^2 I_0$$

und nach  $n$  Umläufen:

$$I(n \cdot t_u) = I_0 \cdot R^{2n} = I_0 \cdot \exp\{2n \ln R\}$$



# Grundprinzip der CRDS

Optische Resonatoren (forts.)

Einführung

Grundprinzip

CRDS-Typen

Fazit

Literatur

Durch Einsatz von hochreflektierenden Spiegeln kann die Näherung:

$$R \simeq 1 \quad \Rightarrow \quad \ln R = -(1 - R)$$

verwendet werden und es folgt:

$$I(n \cdot t_u) = I_0 \cdot \exp \left\{ -2n(1 - R) \right\}$$

Mit der Substitution der Umlaufanzahl durch Zeiten

$$n = \frac{t}{t_u} = t \frac{c}{2d}$$

folgt:

$$I(t) = I_0 \cdot \exp \left\{ -t \frac{c(1 - R)}{d} \right\} \equiv I_0 \cdot \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_0} \right\}$$



# Grundprinzip der CRDS

Optische Resonatoren (forts.)

Einführung

Grundprinzip

CRDS-Typen

Fazit

Literatur

Einbringen eines (schwach) absorbierenden Mediums der Länge  $\ell$  in den Resonator führt zu einer zusätzlichen Dämpfung pro Umlauf:

$$1 - \exp\{-2\kappa\ell\} \simeq 2\kappa\ell$$

Damit:

$$2(1 - R) \rightsquigarrow 2[(1 - R) + \kappa\ell]$$

und somit:

$$\begin{aligned} I(t) &= I_0 \exp\left\{-t \frac{c(1 - R)}{d}\right\} &= I_0 \exp\left\{-\frac{t}{\tau_0}\right\} \\ \rightsquigarrow I(t) &= I_0 \exp\left\{-t \frac{c[(1 - R) + \kappa\ell]}{d}\right\} &= I_0 \exp\left\{-\frac{t}{\tau}\right\} \end{aligned}$$



# Grundprinzip der CRDS

Optische Resonatoren (forts.)

Einführung

Grundprinzip

CRDS-Typen

Fazit

Literatur

Aber: Absorptionskoeffizient abhängig von Frequenz

$$\tau_\nu = \frac{d}{c[(1-R) + \kappa_\nu \ell]}$$

- CRDS: Messung von  $\tau$  als Funktion von  $\nu$
  - Absorptionsspektrum: Plotten von  $\frac{1}{c\tau_\nu}$  über  $\nu$
- ⇒ Hintergrund im Spektrum:  $\frac{1}{c\tau_0} = \frac{1-R}{d}$
- ⇒ Absolutspektrum: Plotten von  $\left(\frac{1}{c\tau_\nu} - \frac{1}{c\tau_0}\right)$  über  $\nu$

Bestimmung des Absorptionskoeffizienten

$$\kappa_\nu = \frac{1}{c} \frac{d}{\ell} \left( \frac{1}{\tau_\nu} - \frac{1}{\tau_0} \right)$$



# Grundprinzip der CRDS

Transformation Abklingkurven  $\rightarrow$  Absorptionsspektrum

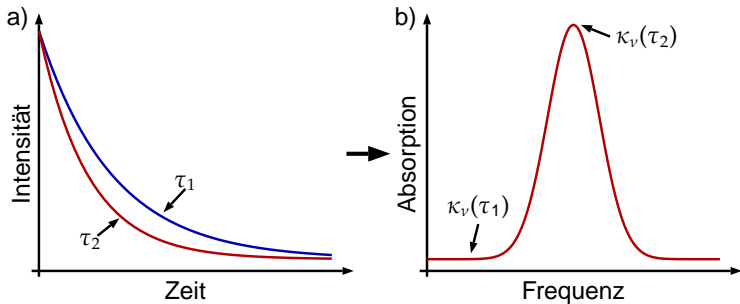
Einführung

Grundprinzip

CRDS-Typen

Fazit

Literatur



- Abklingsignale für zwei verschiedene Wellenlängen.
- Spektrum eines Wellenlängenscans nach Signalverarbeitung der Abklingzeiten.



# Cavity Ring-Down Spektroskopie

## Eigenschaften

Einführung

Grundprinzip

CRDS-Typen

Fazit

Literatur

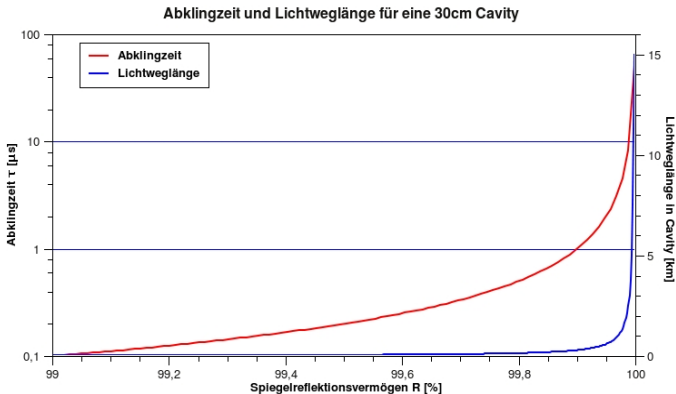
- einfacher experimenteller Aufbau
- unabhängig von Laserfluktuationen
- kleine Gehäuseabmessungen (3cm - 270cm)
- große effektive Pfadlänge  $\sim km$
- große Sensitivität  
(Nachweisgrenze  $\kappa$ :  $10^{-6} - 10^{-9} cm^{-1}$ )
- Spektralbereich: IR – UV
  - ⇒ Limitiert durch Verfügbarkeit von optischen Komponenten



# Cavity Ring-Down Spektroskopie

## Abklingzeit und effektive Pfadlänge

- Einführung
- Grundprinzip
- CRDS-Typen
- Fazit
- Literatur



$$\tau = \frac{d}{c(1 - R)}$$

$$L_{\text{eff}} = \tau c = \frac{d}{1 - R}$$



# Cavity Ring-Down Spektroskopie

## Sensitivität

Einführung  
Grundprinzip  
CRDS-Typen  
Fazit  
Literatur

Nachweisgrenze für Absorption hängt ab von

- Spiegelreflektivität
- Genauigkeit der Abklingzeitbestimmung

Nachweisgrenze für die Absorption

$$[\kappa(\nu)\ell]_{min} = (1 - R) \left( \frac{\Delta\tau}{\tau} \right)$$



# Cavity Ring-Down Spektroskopie

## Sensitivität

Einführung

Grundprinzip

CRDS-Typen

Fazit

Literatur

Nachweisgrenze für Absorption hängt ab von

- Spiegelreflektivität
- Genauigkeit der Abklingzeitbestimmung

Nachweisgrenze für die Absorption

$$[\kappa(\nu)\ell]_{min} = (1 - R) \left( \frac{\Delta\tau}{\tau} \right)$$

Beispiel

Mit  $\Delta\tau = 1\%$ , Cavity-Länge  $d = 10\text{cm}$  und  $R = 99,999\%$  erhält man als Nachweisgrenze für die Absorption:

$$10^{-8}\text{cm}^{-1}$$



# Typen der Cavity Ring-Down Spektroskopie

Einführung

Grundprinzip

CRDS-Typen

Pulsed CRDS

PD-CRDS

CW-CRDS

Fazit

Literatur

## Unterscheidung in

- Pulsed CRDS
- Polarization-Dependent CRDS (PD-CRDS)
- Continuous-Wave CRDS (CW-CRDS),  
auch Cavity Leak-Out Spektroskopie (CALOS)
- Phase-Shift CRDS (PS-CRDS)
- Fourier Transform CRDS (FT-CRDS)
- Cavity-Enhanced Absorption Spektroskopie (CEA)
- ...



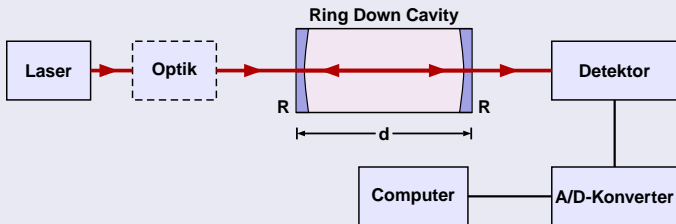
# Pulsed Cavity Ring-Down Spektroskopie

## Prinzip

Einführung  
Grundprinzip  
CRDS-Typen  
Pulsed CRDS  
PD-CRDS  
CW-CRDS  
Fazit  
Literatur

- durchstimmbarer, gepulster Laser
- Pulsdauer sollte kleiner als Cavity-Umlaufzeit sein (Vermeidung von Interferenzeffekten)
- Plan-konkave Spiegel (Radien:  $-25\text{ cm} \dots -100\text{ cm}$ )
  - Nicht-Konfokaler Aufbau ( $0 < d < r$  oder  $r < d < 2r$ )

### schematischer Aufbau





# Pulsed Cavity Ring-Down Spektroskopie

Experimentelle Aufbauten, Spektralbereiche

Einführung

Grundprinzip

CRDS-Typen

Pulsed CRDS

PD-CRDS

CW-CRDS

Fazit

Literatur

## sichtbaren Bereich:

- Farbstofflaser ( $T_{Puls} = 5 - 15 \text{ ns}$ ,  $E_{Puls} \sim 1 \text{ mJ}$ )
- verfügbare Spiegel:  $(1 - R) = 10^{-3} \dots 10^{-6}$
- Detektor: Photomultiplier

## UV-Bereich:

- UV-Laser: über Frequenzverdopplung oder Raman-Shifting von sichtbarem Laser-Licht
- verfügbare Spiegel:  $(1 - R) = 10^{-2} \dots 10^{-3}$
- Detektor: Photomultiplier



# Pulsed Cavity Ring-Down Spektroskopie

Experimentelle Aufbauten, Spektralbereiche (forts.)

Einführung

Grundprinzip

CRDS-Typen

Pulsed CRDS

PD-CRDS

CW-CRDS

Fazit

Literatur

## IR-Bereich:

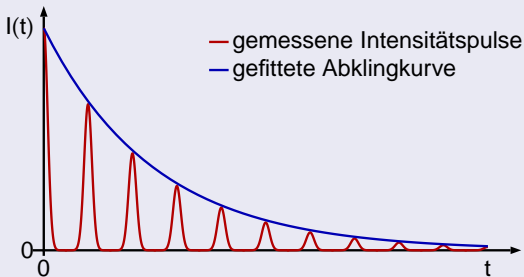
- IR-Laser: über Raman-Shifting oder Frequenzmischung von sichtbarem Laser-Licht, CO<sub>2</sub>-Laser, Freier-Elektronen-Laser
- verfügbare Spiegel Nah-IR:  $(1 - R) = 10^{-3} \dots 10^{-6}$
- verfügbare Spiegel Fern-IR:  $(1 - R) < 10^{-3}$
- Detektor: Flüssig-N<sub>2</sub>-gekühlte HgCdTe-Detektoren



# Pulsed Cavity Ring-Down Spektroskopie

## Aufnahme eines Spektrums

- 1 Abklingkurve für  $\nu$  über  $3 \dots 4\tau_0$  aufnehmen
- 2 Mittelung der Abklingkurve über 20-50 Laserpulse
- 3 Abzug der Basislinie
- 4 Logarithmieren und Geradenanpassung  
⇒ Steigung der Gerade entspricht Absorption
- 5 Wiederholung für  $\nu + n\Delta\nu$   
⇒ Plotten von Absorption über Frequenz





# Pulsed Cavity Ring-Down Spektroskopie

## Cavity Moden

Einführung

Grundprinzip

CRDS-Typen

Pulsed CRDS

PD-CRDS

CW-CRDS

Fazit

Literatur

Reflektion in Cavity ist Abhängig von Frequenz des eingekoppelten Lichts

- ⇒ Moden-Struktur der Cavity berücksichtigen
- ⇒ 1 longitudinale, 2 transversale Moden

Cavity Moden haben Einfluß auf die Sensitivität der CRDS

- kleine Molekülabsorptionen können zw. Moden fallen
  - ⇒ werden nicht mehr detektiert
- Oszillationen in Abklingkurve
  - ⇒ Bestimmung von  $\tau$  schwieriger



# Pulsed Cavity Ring-Down Spektroskopie

## Verhinderung/Verminderung der Frequenzabhängigkeit

Einführung  
Grundprinzip  
CRDS-Typen  
Pulsed CRDS  
PD-CRDS  
CW-CRDS  
Fazit  
Literatur

Arbeitspunkt nahe der Kontinuum Moden-Struktur!

Kontinuum kann erreicht werden durch:

- keine Verwendung von »mode-matching« Optiken
- optisch stabiler Aufbau ( $0 < d < r$  oder  $r < d < 2r$ )
- $r/d$  sollte nicht zu klein sein  
(transversale Moden bleiben in der Cavity)
- Detektion aller Moden sollten mit gleicher Effizienz



# Pulsed Cavity Ring-Down Spektroskopie

## Verhinderung/Verminderung der Frequenzabhängigkeit

- Einführung
- Grundprinzip
- CRDS-Typen
  - Pulsed CRDS
  - PD-CRDS
  - CW-CRDS
- Fazit
- Literatur

### Arbeitspunkt nahe der Kontinuum Moden-Struktur!

Kontinuum kann erreicht werden durch:

- keine Verwendung von »mode-matching« Optiken
- optisch stabiler Aufbau ( $0 < d < r$  oder  $r < d < 2r$ )
- $r/d$  sollte nicht zu klein sein  
(transversale Moden bleiben in der Cavity)
- Detektion aller Moden sollten mit gleicher Effizienz

Für große räumliche Auflösung oder sehr hohe Sensitivität:

- Anregung nur longitudinaler Moden  
(» $TEM_{00}$  mode matching«)
- ⇒ »mode-matching« Optiken müssen verwendet werden

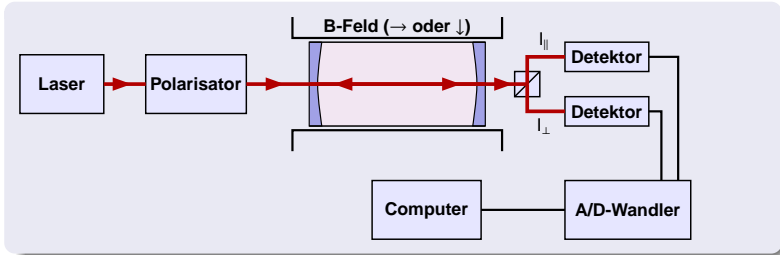


# Polarization-Dependent CRDS (PD-CRDS)

## Überblick

Einführung  
Grundprinzip  
CRDS-Typen  
Pulsed CRDS  
PD-CRDS  
CW-CRDS  
Fazit  
Literatur

- Polarisation normalerweise nicht berücksichtigt
  - ⇒ Verwendung von zirkular-polarisiertem Licht (polarisationsabhängige Absorption)
  - ⇒ Messung der Rotation der Schwingungsebene unter Magnetfeldeinfluß (magnetisch-optische Absorption)
  - ⇒ Messung der Rotation der Schwingungsebene von linear polarisiertem Licht (absolute Skala)
    - Spektroskopie von chiralen Molekülen



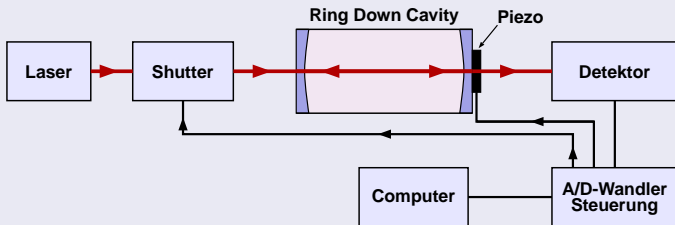


# Continuous-Wave CRDS

## Prinzip

- Verwendung eines kontinuierlichen, schmalbandigen Lasers
- Unterbrechung des Laserstrahls zur Messung der Abklingzeit
- Anpassung Cavity-Mode  $\Leftrightarrow$  Laser notwendig

## Experimenteller Aufbau





# Continuous-Wave CRDS

## Phasen der Messung

Einführung

Grundprinzip

CRDS-Typen

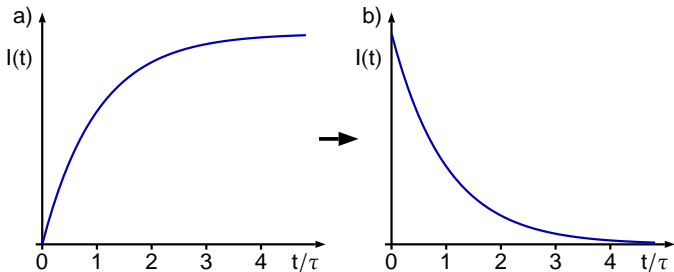
Pulsed CRDS

PD-CRDS

CW-CRDS

Fazit

Literatur



- Einkoppeln von Licht in die Cavity (a)
- Intensität am Detektor steigt bis zur Sättigung  
⇒ eingekoppelte Intensität = ausgekoppelte Intensität
- Unterbrechung des Laserstrahls
- Messung der Abklingzeit (b)



# Continuous-Wave CRDS

## Vor- und Nachteile gegenüber Pulsed CRDS

Einführung

Grundprinzip

CRDS-Typen

Pulsed CRDS

PD-CRDS

CW-CRDS

Fazit

Literatur

### ● Vorteile

- höhere Wiederholungsrate der Messung (abhängig von Abklingzeit)
- höhere Energieeinkopplung  $\Rightarrow$  höheres Detektorsignal
- Verwendung von CW-Diodenlasern möglich
  - $\Rightarrow$  kompakt, günstig
  - $\Rightarrow$  geringer Energieverbrauch
  - $\Rightarrow$  keine Kühlung notwendig
- höhere spektrale Auflösung

### ● Nachteile

- komplexerer Aufbau
- Laser nur über kleinen Bereich durchstimmbar
- Laser nicht für alle Wellenlängenbereiche verfügbar
- Modenanpassung notwendig (Interferenz)



# Zusammenfassung

## Fazit

Einführung

Grundprinzip

CRDS-Typen

Fazit

Literatur

- CRDS wertvolle Ergänzung zu direkten absorptionspektroskopischen Techniken
- einfacher experimenteller Aufbau
- hohe Sensitivität
- vielfältige Einsatzmöglichkeiten
- kompakter Aufbau möglich
  - ⇒ Mobile, spezifische Analytik für den Spurengasnachweis



Einführung

Grundprinzip

CRDS-Typen

Fazit

Literatur

Vielen Dank für Eure Aufmerksamkeit



# Literatur

Einführung

Grundprinzip

CRDS-Typen

Fazit

Literatur

- Berden et al., Physical Review A (1998), **58**, 3114-3123
- Berden et al., Int. Reviews in Physical Chemistry (2000), **19**, S. 565-607
- M. Berger. *Cavity-Ringdown-Spektroskopie an Wasserstoff-Niederdruckplasmen*. Dissertation. Universität Augsburg (2006)
- Ding et al., J. of Molecular Spectroscopy (2004), **226**, S. 146-160
- Jongma et al., Review of Scientific Instruments (1995), **66**, S. 2821-2828
- D. Kleine. *Hochempfindlicher Spurengasnachweis mit Cavity Ring-Down Spektroskopie im sichtbaren und infraroten Spektralbereich*. Dissertation. Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (2001).
- J. Lauterbach. *Gepulste UV-VIS Cavity-Ring-Down Spektroskopie in der Gasphase und kondensierten Phase*. Dissertation. Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (2002).
- Müller et al., J. of Physical Chemistry A (2000), **104**, S. 5959-5968
- Spaanjaars et al., J. of Chemical Physics (1997), **107** S. 2242-2248