



KfK 4932
September 1991

Diodenlaserphotometer im Nahen Infrarot für die Prozeßgasanalyse

K. Cerff
Koordinationsstelle Technologietransfer

Kernforschungszentrum Karlsruhe

K E R N F O R S C H U N G S Z E N T R U M K A R L S R U H E

Koordinationsstelle Technologietransfer

KfK 4932

**DIODENLASERPHOTOMETER IM NAHEN INFRAROT FÜR DIE
PROZESSGASANALYSE *)**

Karlheinz Cerff

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

***) Von der Fakultät für Elektrotechnik der Universität
Fridericiana (TH) Karlsruhe genehmigte Dissertation**

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Kurzfassung

Die Konzeption eines gegenüber herkömmlichen Systemen hochselektiven Prozeßphotometers für den spektralen Bereich des Nahen Infrarot wird in Abhängigkeit von den spektralen Eigenschaften der in Frage kommenden heteropolaren Molekülverbindungen sowie den Eigenschaften der kommerziell verfügbaren Diodenlaser der Nachrichtentechnik bei 1.3 und 1.5 μm erarbeitet.

Zwei Frequenzabstimmverfahren werden untersucht, anhand von Messungen wird das für die InGaAs(P)-Diodenlaser geeignete Verfahren ermittelt und gegenüber demjenigen für gekühlte Bleisalz-Diodenlaser abgegrenzt.

Die zur digitalen Auswertung herangezogenen Signalmodelle werden von kausalen Absorptionsmodellen der Spektroskopie abgeleitet. Ein spezielles Verfahren zur aufwandreduzierten Berechnung der Fluorwasserstoff-Konzentration, mit dem bereits in der analogen Geräteversion eingebauten Rechner, wird für den Fall des Auftretens einer zusätzlichen Wasserabsorptionslinie untersucht. Zur Handhabung der kleinen Geräteextinktionen im Bereich 10^{-4} Extinktionseinheiten wird ein in der Spektroskopie neuartiges Verfahren der Signalnormierung durch Bezug des Absorptionssignals auf die Referenzintensität $I_0=0$ eingeführt (Nullziehungsverfahren). Es folgt die Systembeschreibung der am Kamin des industriellen Kooperationspartners im Einsatz von zwei Jahren erprobten, analogen Geräteversion. Die Fehlerabschätzung ergibt für diese Version eine 1σ -Standardabweichung von 0.066 mg HF/Ncbm für die Einhundert-Stunden-Messung, die untere Nachweisempfindlichkeit erniedrigt sich von 36 mg HF/Ncbm bei Photometersystemen mit thermischen Strahlern auf 0.5 mg HF/Ncbm beim hier vorgestellten Diodenlaserphotometer.

Diode Laser Photometer for Process Gas Analysis in the Near Infrared

Abstract

A process photometer for the near infrared is designed taking into account the spectral properties of eligible heteropolar molecular compounds as well as the properties exhibited by commercially available diode lasers for communication engineering at 1.3 and 1.5 μm , respectively. Compared with the conventional systems, this new process photometer has a high selectivity.

Two frequency tuning methods are investigated. On the basis of the values measured, the method suitable for the InGaAs(P) diode lasers is determined. This method is then compared with that used for cooled lead salt diode lasers.

The signal models applied for digital evaluation are derived from the causal absorption models of spectroscopy. A special method for the calculation of the hydrogen fluoride concentration with a reduced expenditure is examined for the occurrence of an additional water absorption line. This method is based on the use of the computer already incorporated in the analog device version.

A novel signal scaling technique is introduced with a view to handle the small device extinctions in the range of 10^{-4} extinction units. Here, signal scaling is carried out by referring the absorption signal to the reference intensity of $I_0=0$ (zero reference technique). Subsequently, the analog device unit tested under operating conditions in the stack of our industrial cooperation partner is described.

By means of error assessment, a 1σ standard deviation of 0.066 mg HF/Ncbm is obtained for this version in case of a 100-h measurement. The lower limit of detection of photometer systems with thermal optical sources is 36 mg HF/Ncbm. When using the diode laser photometer presented in this report, this value is reduced to 0.5 mg/Ncbm.

Inhalt

	Seite
1.0 Einleitung	1
2.0 Aufbau der Infrarotspektrometer	3
2.1 Unterscheidungsmerkmale	4
2.2 Gütekriterien zur Auswahl des spektroskopischen Verfahrens	7
3.0 Spektroskopie im Bereich des Nahen und Mittleren In- frarot	10
3.1 Linienspektren im Nahen Infrarot	11
4.0 Der Einsatz von Diodenlasern in der NIR-Spektroskopie	14
4.1 Grundlagen der Laserfrequenzabstimmung	15
4.2 Bestimmung des Laserabstimmverhaltens mit dem Fabry- Perot Interferometer	23
4.3 Einfluß der Lichtrückkopplung auf das Diodenlaser- spektrum	26
4.4 Absorptionsmodelle der Laserspektroskopie	29
5.0 Grundlagen des Signalmodells	48
5.1 Der Meßeffect	50
5.2 Analoges Signalmodell	53
5.3 Ermittlung der Modellparameter	61
5.4 Ergebnisse der Modellrechnungen	62
5.5 Übertragungseigenschaften des optischen Systems	79
6.0 Konzeption des Prozeßphotometers	83
6.1 Signalaufbereitung durch 'Nullziehung'	84
6.2 Die Kontrolle der Gerätefunktionen	88
6.3 Meßergebnisse	111
7.0 Entwicklungsmöglichkeiten	117
Literaturverzeichnis	121
Anhang	130

1.0 Einleitung

Die steigende Anforderung der Behörde an die Emissionskontrolle von Fluorwasserstoff (HF) führt 1986 zur Neufestlegung der 'TA-Luft'. Die zu messenden Emissionswerte liegen nun in dem Konzentrationsbereich von 0.1 - 5 mg HF/Normal-Kubikmeter Abluft.

Die bis zu diesem Zeitpunkt eingesetzten IR-Spektrometer arbeiten mit thermischen Strahlern, aufgrund der Überlagerung von HF- und Wasserbanden liegt die kleinste Auflösung bei ca. 36 mg HF/N cbm.

Zur Erfassung des kleineren Konzentrationsbereichs ist die Entwicklung eines hochselektiven Diodenlaserphotometers notwendig.

Das Photometer arbeitet im Bereich der ersten Oberschwingung des HF-Schwingungs-Rotationsübergangs bei 1.3µm im Bereich der Emissionsfrequenz nachrichtentechnischer Diodenlaser, im Gegensatz zu den bisher eingesetzten Photometern, die die gesamte Absorptionsbande der Grundschiwingung bei 2.5 µm erfassen.

Das Meßprinzip besteht in der Frequenzmodulation der Laseremission über dem spektralen Bereich einer einzelnen HF-Absorptionslinie und entspricht der Faltung aus Lasermode und Absorptionslinie im Frequenzbereich. Die Detektion am Empfänger liefert ein Zeitsignal der Absorptionsfunktion, deren Integral proportional zur Stoffkonzentration im Meßsignal ist.

Es wird gezeigt, daß Signalauswerteverfahren, die bei der Verwendung von Bleisalz-Diodenlasern arbeiten, nicht ohne weiteres auf die InGaAs-Diodenlaser übertragbar sind.

Dies ist eine Konsequenz der Laserentwicklung für die Nachrichtentechnik, die zur Vermeidung der Wellenlängendispersion in faseroptischen Systemen eine immer höhere Frequenzstabilität der Diodenlaser auch im Pulsbetrieb anstrebt.

Realisiert wird ein Pulsstrom-Frequenzabstimmverfahren, mit dem eine Abstimmung über der stoffspezifischen Absorptionslinie möglich ist sowie ein Verfahren zur Signalaufbereitung (Nullziehung), mit dem kleinste Absorptionssignale im Bereich 10^{-4} Extinktionseinheiten auswertbar sind.

Die Betrachtung einiger für die Spektroskopie mit Diodenlasern wichtiger Aspekte (Sättigung, Fabry-Perot-Interferenzen) zeigt die Bedeutung der Selektion der spektralen Eigenschaften der Diodenlaser. Von gleicher Bedeutung ist die lasergerechte Auslegung des optischen Systems der Langwegküvette, die ursprünglich zum Einsatz mit thermischen Strahlern entwickelt wurde.

Die Betrachtung der Absorptionsmodelle führt zu einem Signalauswerteverfahren, das eine schnelle Konzentrationsberechnung mit dem integrierten Prozeßrechner, auch für den Fall des Auftretens einer zweiten Absorptionslinie (Wasser) im Signal gestattet.

Es folgt die Systembeschreibung der analogen Geräteversion, die gemeinsam mit dem Auftragnehmer Ingenieurbüro BROSI, Rheinstetten-2 und dem Lizenznehmer Fa. MOOSER, Reutlingen ab 1988 aus dem 1986 vorgestellten Meßsystem zur Serienreife entwickelt wird.

Die Ergebnisse einer Meßkampagne an der Müllverbrennungsanlage TAMARA des KfK mit der von 1284nm auf 1304nm geänderten Laserwellenlänge zeigen die erreichte Langzeitstabilität und das Auflösungsvermögen des Diodenlaserphotometers unter Berücksichtigung der 'TA-Luft'.

Zielsetzung

Zielsetzung der Arbeit ist die Entwicklung eines Laserdiodenspektrophotometers [1.1] zur vollautomatisierten Überwachung der Konzentrationen von Spurengasemissionen und für die Prozeßkontrolle in der chemischen Industrie.

Als Applikationsbeispiel wird die Messung von gasförmigem Fluorwasserstoff (HF) in Prozeßemissionen betrachtet. Dieses Problem wurde vom industriellen Kooperationspartner, der Firma Riedel de Haen Ag, Seelze, bei dem auch die Felderprobung durchgeführt wird, an uns herangetragen [1.2].

Die Randbedingungen für die Entwicklung des Spektrometers lassen sich in folgenden Punkten zusammenfassen:

1. Nachweisempfindlichkeit des Meßverfahrens zum Nachweis von Fluorwasserstoff unter den Anforderungen der aktuellen TA-Luft
2. Reproduzierbarkeit der Messungen
3. Selektivität des Meßverfahrens gegenüber den anderen in der Emission enthaltenen Spurengaskomponenten
4. vollautomatisierter Gerätebetrieb
5. tolerierbare Gerätekosten.

2.0 Aufbau der Infrarotspektrometer

Die Anforderungen bestimmen die Wahl des spektroskopischen Verfahrens und den Aufbau des Photometers.

Der Aufbau des Photometers besteht aus den Einheiten

1. Strahler
2. Gefäß zur Aufnahme des Meßmediums (Küvette)
3. Empfänger

mit den Untersystemen

4. wellenlängendispersives Element

5. Transferoptik
6. kontinuierlich arbeitende Probenahme
7. Elektronikeinheit zur Überwachung, Steuerung und Auswertung der Gerätefunktionen.

2.1 Unterscheidungsmerkmale

Die Klassifizierung der Spektrophotometer erfolgt im allgemeinen nach den Eigenschaften des Strahlers, bzw. des Empfängers bei nichtdispersiven Verfahren und / oder des wellenlängendispersiven Elements bei den dispersiven Verfahren.

Art des Strahlers	Wellenlängenselektion	Empfänger	Bezeichnung
breitbandig, therm. Strahler	Prisma, Filter, Gitter, Interferometer	thermisch oder photoelektrisch	Dispersionsphotometer
Emissionsspektrum der zu untersuchenden Substanz	Gitter, Keil, Interferometer	thermisch oder photoelektrisch	passives Interferometer
breitbandig oder schmalbandig	mit opt. Filter oder nichtdispersiv	Mikrophon, Strömungsmesser	photoakustisches Photometer
schmalbandig, Laser	Wellenlängenmodulation	thermisch oder photoelektrisch	Laserphotometer

Tabelle 1 Unterscheidungsmerkmale

Vom Standpunkt der Informationsverarbeitung besteht ein prinzipieller Unterschied zwischen dispersiven und nichtdispersiven Verfahren.

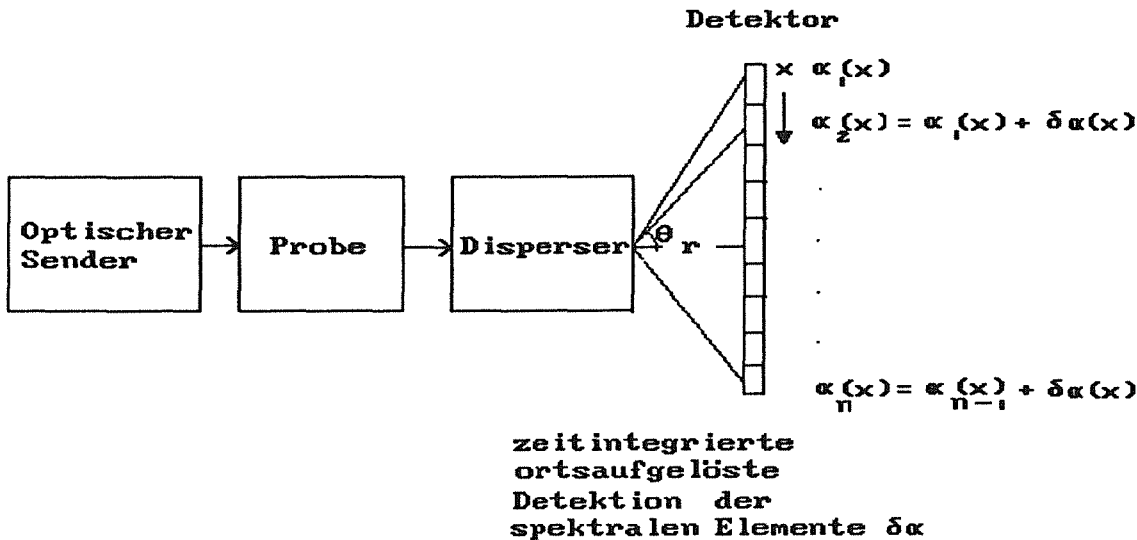


Bild 2.1.1 Prinzip wellenlängendispersiver Verfahren.

Die spektrale Information des Senders, bzw. Emissionsspektrums bei passiven Verfahren, wird in die ortsabhängige Intensitätsverteilung in der Bildebene umgewandelt, die gleichzeitig mit Hilfe eines ortsaufauflösenden Detektors (Film, neuerdings Detektorarray) registriert wird und somit eine Momentaufnahme der spektralen Elemente des Strahlers liefert.

Aus der an der Pupillenöffnung des Dispersers auftretenden Beugung und Interferenz folgt der mathematische Zusammenhang zwischen Objekt und Bildebene, er wird durch die Fouriertransformationen der spektralen Amplitudenverteilung der Quelle aus dem Frequenz- in den Ortsbereich beschrieben [2.1].

Wie aus Bild 2.1.1 ersichtlich, ist zur Erzielung eines hohen räumlichen Auflösungsvermögens ein großer Bildabstand r bzw. ein großer Bildwinkel θ zu realisieren. Dies erfordert aufwendige optomechanische Stabilisierungsmaßnahmen zur Verringerung störender Vibrationseinflüsse, die Ortsunschärfe der abgebeugten Strahlung und damit Rauschen bei der Messung der Intensitätsverteilung am Detektor verursachen.

Geräte, die mit Monochromatoren oder Interferometern arbeiten, sind für Anwendungen unter stabilen Umweltbedingungen entwickelt und erfordern hohen Personal- und Wartungsaufwand.

Unter den extremen, wechselnden Umweltbedingungen industrieller Prozesse finden die vom gerätetechnischen Aufbau einfacheren nichtdispersiven Absorptionsphotometer Anwendung.

Vertreter dieser Verfahren sind die Geräte SPECTRAN (PERKIN ELMER) [2.2], ULTRAMAT (SIEMENS) und URAS (HARTMANN U. BRAUN), sowie das von KfK entwickelte und hier beschriebene Diodenlaserphotometer [2.3].

Der Vorteil dieser Spektrometeregattung besteht im Verzicht auf Monochromatoren oder Interferometer, dadurch entfallen teure und optomechanisch kritische Bauteile. Einige nichtdispersive Verfahren arbeiten jedoch mit Interferenzfiltern zur Einengung des spektralen Bereichs des thermischen Strahlers auf denjenigen der stärksten stoffspezifischen Absorptionsbande [2.4].

Eine andere Methode eines nichtdispersiven Verfahrens besteht in der Verstimmung der Molekülabsorptionsfrequenz bei festgehaltener Sendefrequenz durch den Stark-Effekt, er findet Anwendung in der Mikrowellenspektroskopie. Gerätevertreter ist das Mikrowellenspektrometer MIPAN, eine Gemeinschaftsentwicklung des KfK/Technologie-Transfer-Labors-Meßverfahren (TTL) und SIEMENS [2.5].

Das konträre, beim Diodenlaserphotometer angewandte Verfahren ist die kontinuierliche Frequenzmodulation einer schmalbandigen optischen Laserquelle im spektralen Bereich der interessierenden Molekülabsorption.

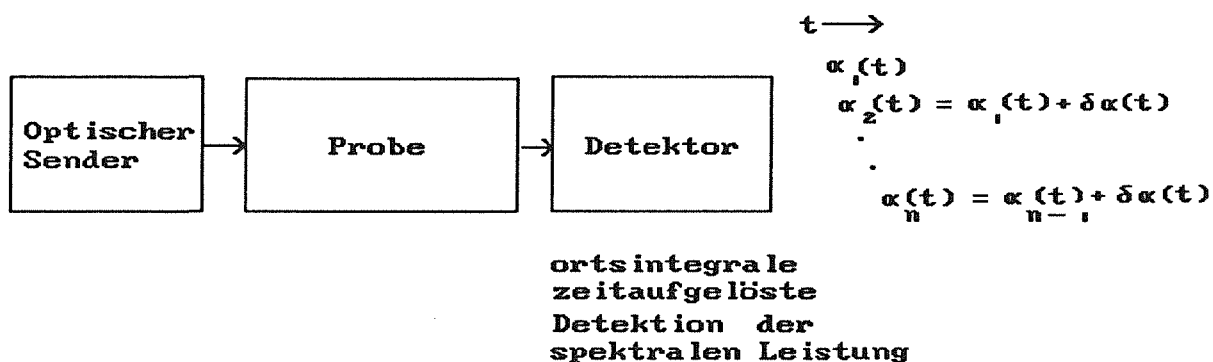


Bild 2.1.2 Prinzip nichtdispersiver Verfahren mit schmalbandigem optischen Sender.

Das Prinzip der selektiven Messung einzelner Absorptionslinien ist im nächsten Bild dargestellt

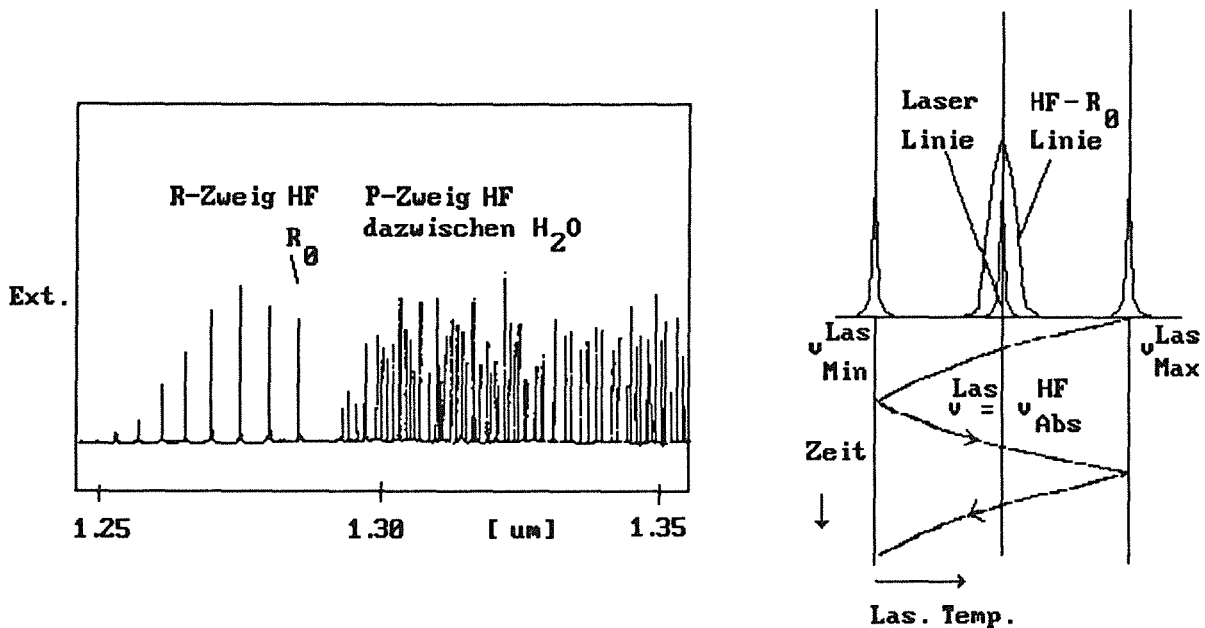


Bild 2.1.3

- Überlappung von Wasser- und Fluorwasserstofflinien im Nahen Infrarot, Grundschwingung des HF Schwingungs-Rotationsübergangs.
- Wellenlängenmodulation einer schmalbandigen Quelle über der HF-Absorptionslinie R_0 aus a).

Das Meßsignal ist das Faltungsintegral aus Laserspektrum und Absorptionslinienprofil im betrachteten spektralen Modulationsbereich $\Delta\lambda$ des Strahlers.

Während einer Abtastung werden in zeitlicher Abfolge alle spektralen Elemente von einem quadratischen, d.h. auf Intensität reagierenden Empfänger erfaßt.

Die Integration und Mittelung erfolgt zeitaufgelöst über die gesamte räumliche Ausdehnung des Detektors, im Gegensatz zu den dispersiven Verfahren, die wie erwähnt ortsauflösend und zeitintegrierend arbeiten.

2.2 Gütekriterien zur Auswahl des spektroskopischen Verfahrens

Die Auswahl des für die Prozeßmessung von Fluorwasserstoff geeig-

neten Spektrophotometertyps wird anhand des Anforderungsprofils und der in Tab.1 dargestellten Kombinationsmöglichkeiten diskutiert.

Die Nachweisempfindlichkeit ist dabei wichtigstes Kriterium, sie wird durch die Größen

1. spektraler Abstimmbereich des Lasers pro Stromimpuls $\Delta\alpha$
2. Absorptionslinienstärken S
3. Grenze der optischen Auflösung $\delta\alpha$ aufgrund endlicher Laserbandbreite
4. Lichtstärke L
5. Gesamtmeßdauer T zur Erfassung einer Absorptionslinie

charakterisiert.

Der spektrale Bereich der Messung ist durch die Eigenschaften des ausgewählten Strahlers und der zu untersuchenden Komponente in diesem Bereich festgelegt.

Bei Verwendung thermischer Strahler geringer Energiedichte, bezogen auf ein mit der Halbwertsbreite einer Absorptionslinie vergleichbares spektrales Intervall, wird ein Bereich großer Linienstärke ausgewählt, meist wird der Bereich einer ganzen Absorptionsbande erfaßt.

Der Vorteil besteht in der Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit durch die gleichzeitige Erfassung mehrerer Absorptionslinien der zu messenden Substanz.

Der Nachteil, wie aus Bild 2.3 ersichtlich, liegt in der Überlappung von Absorptionsbanden verschiedener Substanzen, hier H_2O und HF, die zur Konzentrationsbestimmung eine eindeutige und in der Praxis nur schwer realisierbare Zuordnung der integral gemessenen Intensität zu den einzelnen Substanzen bei der Auswertung des Gesamtsignals erfordern, s. Kap.5,6.

Die gleiche Einschränkung bezüglich der Selektivität gilt auch für die photoakustischen Verfahren, die mit breitbandigem Strahler arbeiten [2.6].

Von Vorteil ist ein selektives Verfahren, das die Messung einer einzelnen stoffspezifischen Spektrallinie erlaubt, dies ist durch die Begrenzung des spektralen Bereichs $\Delta\alpha$, der Modulation auf wenig mehr als eine Absorptionslinienbreite zu realisieren.

Die Verwendung thermischer Quellen zur selektiven Messung würde den Einsatz von Interferometern als wellenlängenselektivem Element erfordern, dieser geht jedoch unzumutbar auf Kosten der am Detektor zur Verfügung stehenden Lichtstärke L und damit der Verlängerung der Gesamtmeßdauer T für ein gegebenes spektroskopisches Meßproblem.

Als einzige Lichtquelle steht aufgrund der spektralen Schmalbandigkeit und der um den Faktor $10^6 - 10^9$ gegenüber thermischen Strahlern höheren, auf gleiches spektrales Intervall bezogenen Energiedichte der Laser zur Verfügung.

Die Verwendung des Lasers in der Prozeßmeßtechnik ist jedoch auch von der spektralen Stabilität und den Kosten abhängig, daher wird die Verwendung der in großer Stückzahl gefertigten und kostengünstigen Diodenlaser der Nachrichtentechnik angestrebt [2.7].

Die für den Einsatz in der Nachrichtentechnik entwickelten Bauteile weisen eine bezüglich der Stabilität der spektralen Eigenschaften garantierte Lebensdauer von durchschnittlich mehr als einhunderttausend Betriebsstunden auf, im Gegensatz zu den für spektroskopische Anwendungen entwickelten Bleisalz-Diodenlasern, die Lebensdauern von einigen hundert Betriebsstunden haben.

Die Bleisalzlaser erfordern die Kühlung auf die Arbeitstemperatur des flüssigen Stickstoffs oder sogar Heliums.

Die In-Ga-As-In/PH Diodenlaser arbeiten im Gegensatz zu thermischen Strahlern, die vorwiegend im Bereich des Mittleren Infrarot (4-11 μm) emittieren, im Wellenlängenbereich des Nahen Infrarot, in den für optische Fasern durchlässigen Fenstern bei 0.8, 1.3 und 1.5 μm .

3.0 Spektroskopie im Bereich des Nahen und Mittleren Infrarot

Ein durch die Quantenmechanik definiertes Maß der Absorption ist durch die Übergangswahrscheinlichkeit aus dem energetischen Grundzustand in einen angeregten Energiezustand gegeben, wobei die für den Übergang benötigte Energiedifferenz

$$E_{2>} - E_{1>} = w_{2>1>} \cdot h$$

der einfallenden Feldenergie in Form eines Lichtquants entzogen wird.

Für den Energieaustausch mit dem Feld gelten Auswahlregeln für die erlaubten Übergangsfrequenzen w .

Beim betrachteten Schwingungs-Rotationsübergang lautet die Vorschrift, bei Vernachlässigung der Wechselwirkung zwischen Schwingung und Rotation

$$w_{1>2>} \approx w_{2>}^{\text{osz}} - w_{1>}^{\text{osz}} + w_{2>}^{\text{rot}} - w_{1>}^{\text{rot}}$$

mit

$$w_{1(2)>}^{\text{osz}} \approx w \left(n_{1(2)>} + \frac{1}{2} \right) \quad w_{1(2)>}^{\text{rot}} \approx B \cdot j_{1(2)} \cdot (j_{1(2)} + 1)$$

wobei n die Schwingungsquantenzahl und j die Rotationsquantenzahl des energetischen Grundzustands $1>$ und des angeregten Zustands $2>$ beschreibt [3.1].

Die Auswahlregeln definieren die Lage der Schwerpunktsfrequenzen im Termschema der Absorptionslinien im folgenden Bild, sie beschreiben jedoch nicht die funktionale Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der optischen Frequenz.

Diese Abhängigkeit ist von grundlegender Bedeutung für die Ausprägung des Meßsignals sowie die Datenanalyse zur Berechnung der stoffspezifischen Konzentration, siehe Kapitel 5,6.

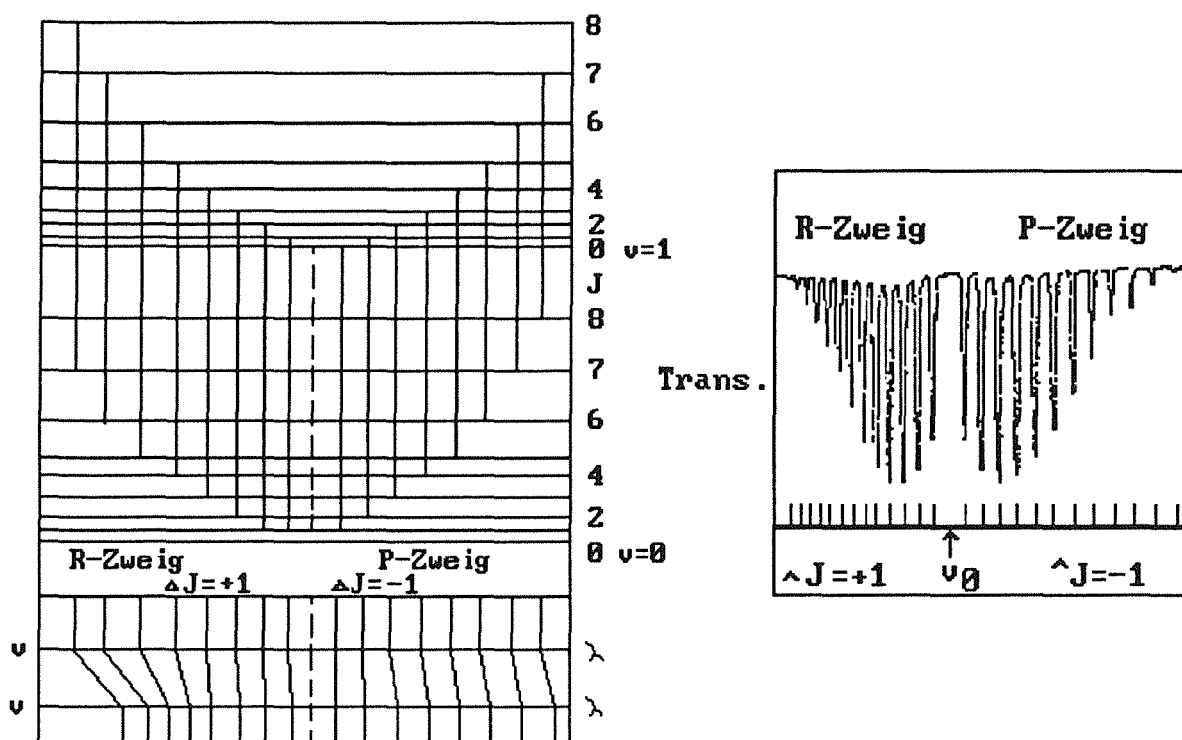


Bild 3.4 Termschema des Schwingungsrotationsübergangs eines zweiatomigen Moleküls [3.1].

3.1 Linienspektren im Nahen Infrarot

Zur Abschätzung des Meßeffekts gelten im NIR folgende Randbedingungen für die spektralen Eigenschaften des Fluorwasserstoffs

- die betrachteten Absorptionsübergänge liegen im Bereich der ersten Oberschwingung von Schwingungs-Rotationsübergängen [3.2]
- die Linienabstände der HF-Absorptionslinien (einige nm) sind groß gegenüber den Linienhalbwertsbreiten ($1 \cdot 10^{-3}$ nm), selbst im Grenzfall starker Fremdgas-Druckverbreiterung
- die Linienstärken sind, da Oberschwingungen, klein; ihre Erfassung war daher aus der Sicht der Spektroskopie bisher von geringem Interesse, da bis zur Entwicklung von Lasern keine Lichtquelle mit genügend hoher spektraler Leuchtdichte im Absorptionsbereich des Nahen Infrarot zur Verfügung stand, um den kleinen Meßeffekt selektiv zu erfassen.

Die zur Zeit verfügbaren Daten wurden durch Messungen auf Gitterspektrometern bei hoher Spurengaskonzentration ermittelt und auf die in der Prozeßmeßtechnik relevanten Konzentrationen linear extrapoliert. Aufgrund der höheren Empfindlichkeit des Lasermeßverfahrens gegenüber gitterspektroskopischen Verfahren zeigt sich eine deutliche Abweichung von den linear extrapolierten Werten des Gitterspektrometers.

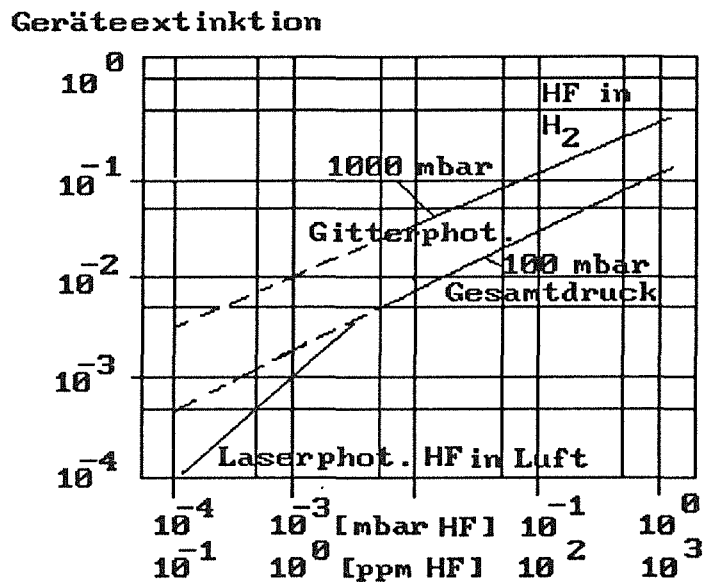
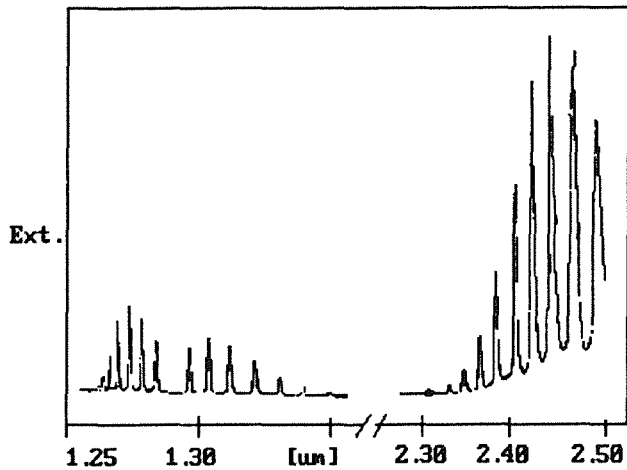


Bild 3.5

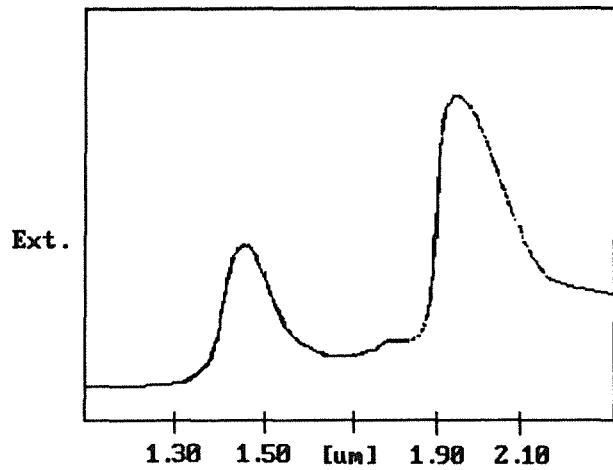
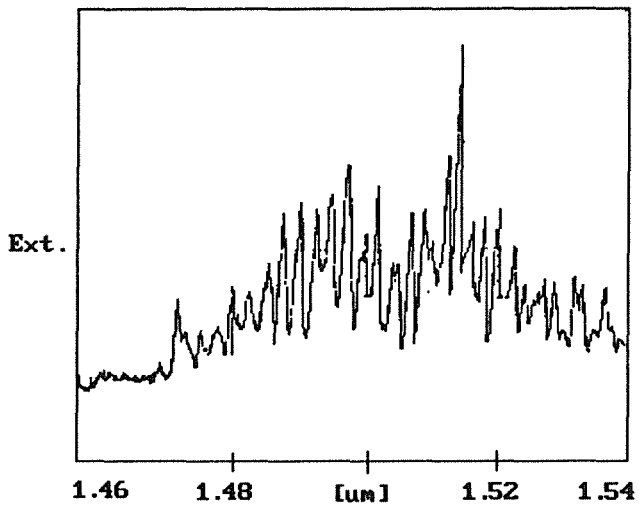
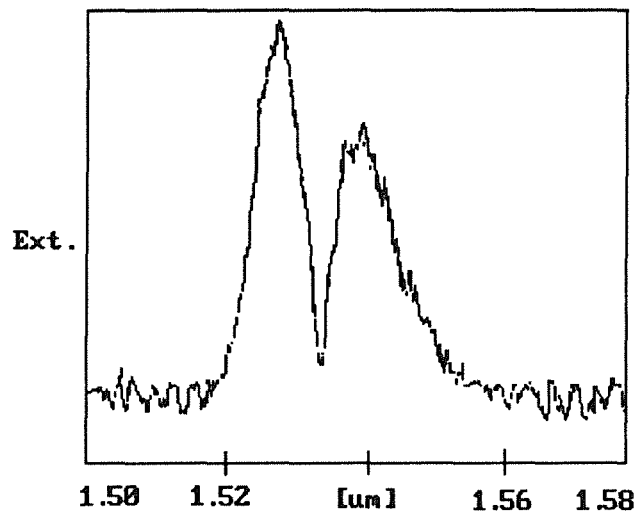
Vergleich der aus Gitterspektrometerdaten linear extrapolierten Extinktion (unterbrochene Linien), vgl. [3.3], mit dem auf dem Diodenlaserphotometer gemessenen Verlauf.

Die in spektroskopischen Datenbanken enthaltenen Daten über Spurengase sind wegen der kleinen Absorptionskoeffizienten im allgemeinen auf den spektralen Bereich der Grundschwingungen des Schwingungs-Rotationsübergangs $>2 \mu\text{m}$ beschränkt [3.4]. Daher wurden zunächst Orientierungsmessungen auf einem NIR-Gitterspektrometer für die auf den folgenden Bildern gezeigten Applikationen im Bereich der ersten Oberschwingung durchgeführt.

Die spektralen Bereiche aller vier Applikationen liegen bei 1.3 und $1.5 \mu\text{m}$.



a) Fluorwasserstoff HF

b) Wasserdampf H₂Oc) Ammoniak NH₃

d) Cyanwasserstoff HCN

Bild 3.6 Spektren der vier zur Zeit realisierten Applikationen des Diodenlaserphotometers im Bereich der ersten Oberschwingung des Schwingungs-Rotationsübergangs [3.5].

Die Erfassung der schwachen Linienstärken ist im Bereich des Nahen Infrarot nur mit Lasern möglich, dabei beeinflussen der hohe Kohärenzgrad und die große spektrale Helligkeit des Lasers die Form des Übergangs selbst.

In 4.4 werden einige einfache Modelle des Absorptionsprozesses betrachtet, die für den spezifischen Anregungsmechanismus durch intensive, kohärente Laserstrahlung maßgebend sind. Die Form des anregenden Laserspektrums wird als longitudinal und transversal einmodig zugrunde gelegt. Diese Einschränkung gegenüber den beim realen Diodenlaser vorliegenden mehrmodigen Spektren ist gerechtfertigt, da die nicht am Absorptionsprozeß teilhabenden spektralen Anteile der Laseremission das Absorptionssignal nicht direkt beeinflussen, s. Kap. 4, Bild 4.2.1.

Die in 4.4 beschriebenen Linienmodelle sind Ausgangspunkt der in Kap. 5-6 durchgeführten analytischen Berechnungen des zeit- und frequenzabhängigen Intensitätsverlaufs.

4.0 Der Einsatz von Diodenlasern in der NIR-Spektroskopie

Die zunächst zur Verfügung* stehenden Laser sind auf einer Wärmesenke befestigt und werden von uns mit einer zweistufigen Peltierthermostatisierung sowie der Sensorik zur optischen Leistungsregelung und Temperaturüberwachung ausgestattet.

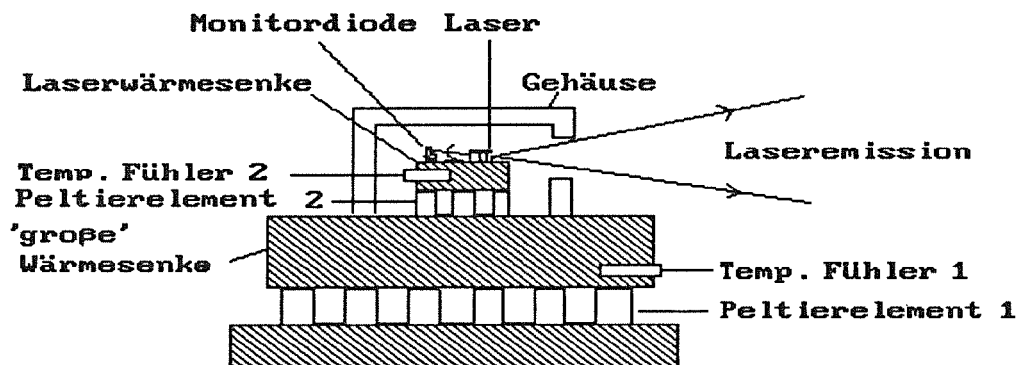


Bild 4.0.1 Aufbau der zweistufigen Peltierthermostatisierung und Sensorik des Diodenlasers.

* Von H. Dr. Burkhardt, FIZ, Fernmeldetechnisches Zentralinstitut der Bundespost, beim Fernmeldetechnischen Zentralamt (FTZ) in Darmstadt [4.1].

4.1 Grundlagen der Laserfrequenzabstimmung

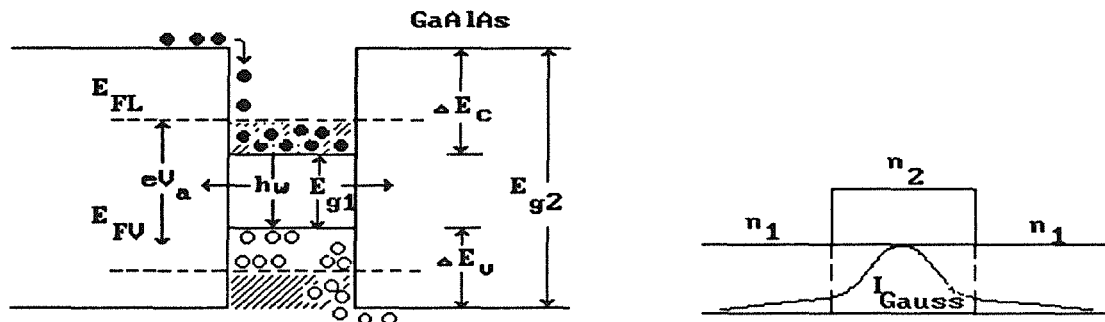
Maßgebend für die Abstimbarkeit sind

- das Verhältnis der Linienbreiten von Laser- und Absorptionslinie
- das dynamische Abstimmverhalten dv/dt in Abhängigkeit von der Dauer des abstimmenden Stromimpulses, insbesondere die Linearität der Frequenzabstimmung
- die Breite des bei gegebener Pulsstromdauer vom Lasermode überstrichenen Frequenzintervalls.

Zum Verständnis der Frequenzabstimmung eines Diodenlasers sei zunächst an das Funktionsprinzip erinnert [4.2]:

ein Elektronenstrom wird in Durchlaßrichtung des PN-Übergangs angelegt.

Der große Feldstärkeunterschied führt, da zunächst kein Ladungsausgleich erfolgt, zur Verbiegung der Energiebänder in den Halbleiterzonen, sodaß die Rekombination von Elektronen-Lochpaaren unter Aussendung von Licht erfolgen kann.



- a) E_{FL} : Fermikante Leitungsband
 E_{FV} : Fermikante Valenzband
 ● Elektronen
 ○ Löcher

- b) Querschnittsprofil
 Brechungsindex

Bild 4.1.1

- a) Prinzip der Lichterzeugung im PN-Übergang.
 b) Gaußverteilung der Lichtintensität über dem Querschnitt einer indexgeführten Laserdiode.

Die spontane Emission besitzt eine Bandbreite im Bereich einiger zehn Nanometer.

Bei Überschreiten eines vom Diodenaufbau abhängigen Schwellstroms wird die Intensität der Strahlung unter Mitwirkung des als Laserresonator arbeitenden Halbleiterkristalls in der aktiven Zone hinreichend hoch, um die induzierte Laseremission groß gegenüber der spontanen Emissionsrate und den strahlungslosen Rekombinationsverlusten zu machen.

Die Emissionswellenlänge des Lasers ist sowohl von der Breite des Abstandes zwischen der Fermikante im Leitungsband und der Bandkante im Valenzband, als auch von den Abmessungen und den resultierenden Eigenfrequenzen des Laserresonators abhängig.

Zur Laserabstimmung können alle Parameter herangezogen werden, die den Bandabstand beeinflussen, dazu gehören

- die Änderung des Bandabstands durch die Verwendung unterschiedlicher Halbleitermaterialien bzw. eine Veränderung der Dotierung

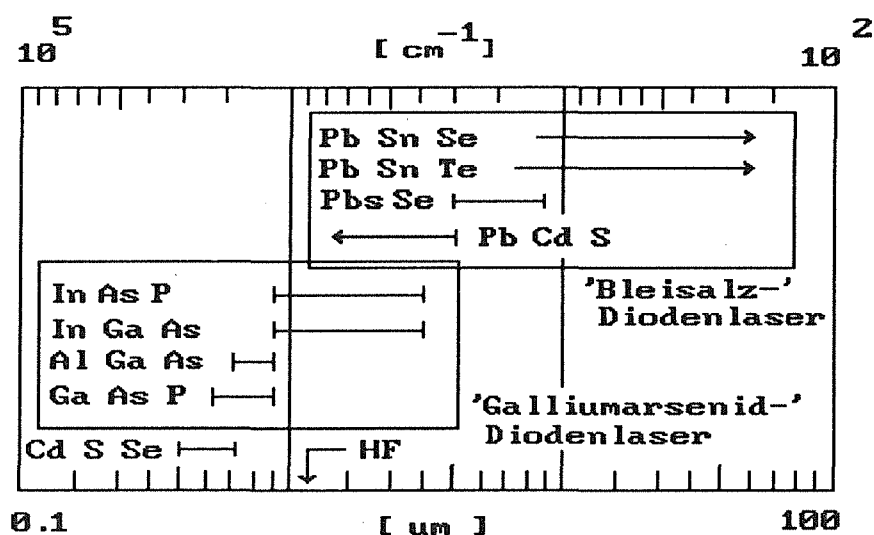


Bild 4.1.2

Einfluß der Dotierung auf den Bandabstand und die resultierende Emissionswellenlänge.

- die Erhöhung der Ladungsträgerdichte in der aktiven Zone durch entsprechenden Aufbau der Halbleiterschichten, wie z.B. der Doppelheterostruktur. Die Erhöhung der Ladungsträgerdichte bewirkt die Änderung der Besetzungsinversion und damit die Änderung der Lage der Fermikante im Leitungsband somit eine Änderung der emittierten Lichtwellenlänge
- die Variation des Laserstroms, sie führt zur Änderung der Dielektrizitätskonstanten im Bereich der aktiven Zone und damit der des Brechungsindex. Die resultierende Verschiebung der optischen Weglänge bewirkt die Änderung der Eigenfrequenzen in der als Laserresonator wirkenden aktiven Zone
- die Änderung der Temperatur, sie führt zur Variation des Bandabstands und damit der des Brechungsindex

$$\Delta n = (dn/dT) * \Delta T$$

woraus die Änderung der Eigenfrequenz im Intervall

$$\Delta v = v/n * (dn/dT) * \Delta T$$

folgt.

Nach [4.3] beträgt die Verschiebung der Resonatoreigenfrequenzen nur 10-20% derjenigen, die durch Verlagerung der Fermikante im Leitungsband verursacht wird.

Dies führt zur Einschränkung des kontinuierlichen Abstimmbereichs durch das Auftreten von Modensprüngen, da das frequenzabhängige Maximum der Verstärkung im Lasermedium in Abhängigkeit von den Laserbetriebsparametern zur nächsten Eigenfrequenz im Modenvolumen des Resonators wandert.

Die Wahl des abstimmdenden Parameters legt die Eckdaten des anzuwendenden Signalauswerteverfahrens und damit die technische Ausprägung des Meßsystems fest, experimentell wird sowohl die Temperaturabstimmung über die Laserwärmesenke bei konstantem Laserstrom, wie auch die Pulsstromabstimmung bei konstanter Lasertemperatur untersucht.

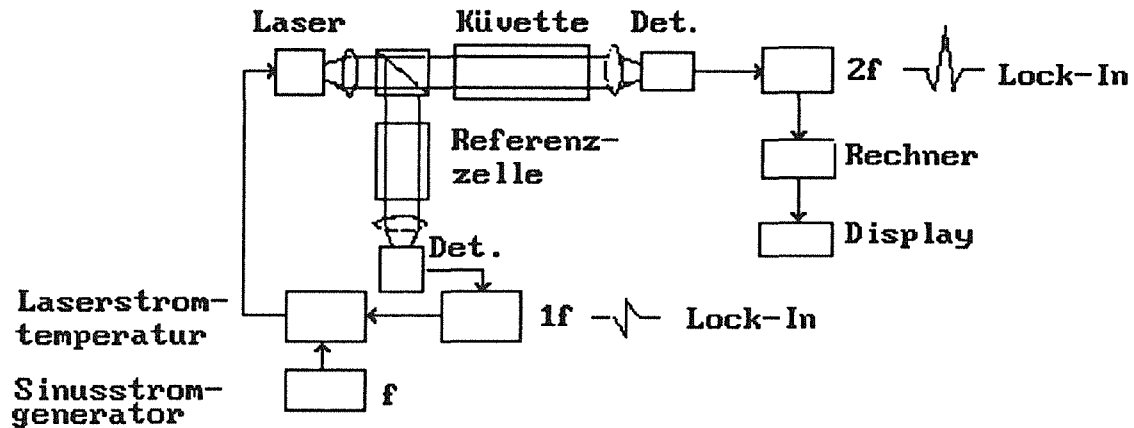


Bild 4.1.3

Versuchsaufbau zur Frequenzabstimmung durch Temperaturänderung der Laserwärmesenke, Anwendung der Wechselstrommeßtechnik [4.4], Referenzgaszelle zur Regelung der Laserfrequenz auf Linienmitte.

Die Temperaturabstimmversuche des Lasers führen zu folgendem Ergebnis

- Wiederholraten im Bereich einiger Sekunden aufgrund der hohen Wärmekapazität von Wärmesenke und Peltierelement
- schlechte Reproduzierbarkeit der Abstimmrate dv/dt und damit der Signalform der betrachteten 1. ($1f$) und 2. ($2f$) Signalableitung
- Modulation der Signalbasislinie durch die Verschiebung des Laserarbeitspunktes im Kennlinienfeld I_{opt} über dem Laserstrom.

Bezüglich der Reproduzierbarkeit der Signalform und Geschwindigkeit ergeben sich eindeutige Vorteile für die Pulsstromabstimmung bei konstanter Lasertemperatur, ein Nachteil ist das gegenüber der Temperaturabstimmung kleinere Frequenzabstimmintervall, dies führt zu Problemen bei der Messung breiter Absorptionslinien. Aufgrund des Laseraufbaus in Doppelheterostruktur [4.5] und des damit verbundenen höheren optischen Wirkungsgrades, sowie der Reduktion der ohmschen Wärmezeugung in der aktiven Zone, ist die Frequenzdrift (=Abstimmrate!) eines InGaAs/InP Lasers wesentlich kleiner als die eines Bleisalzdiolenlasers.

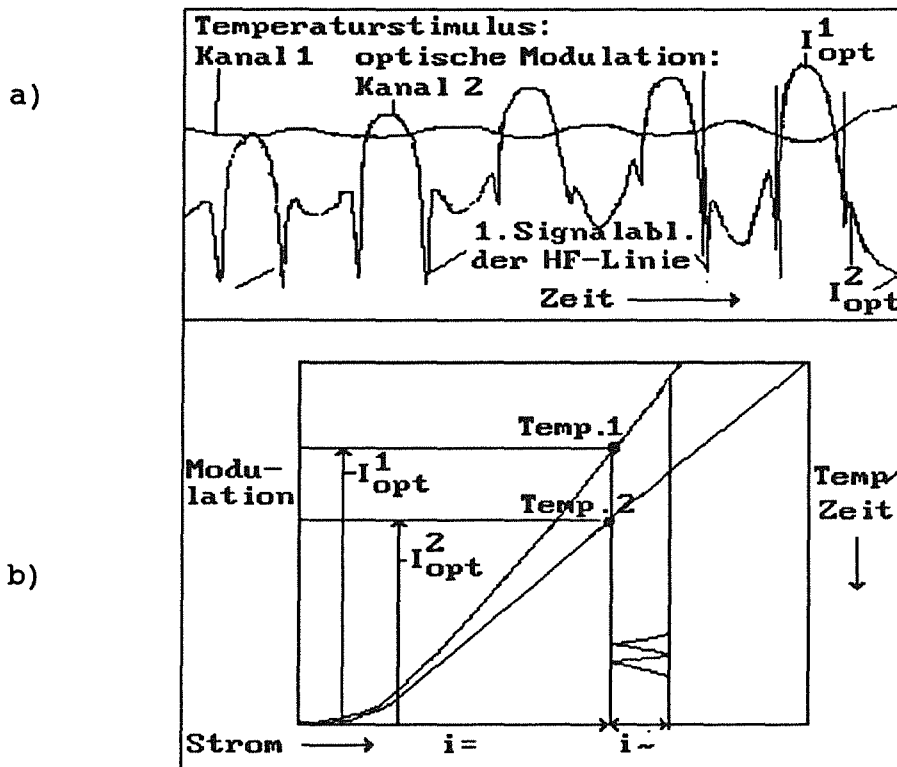


Bild 4.1.4

- a) 1. Kanal: gedämpfte Schwingung der Laser-Abstimmtemperatur,
 2. Kanal: Messung der 1. Signalableitung ($1f$) der HF-Absorption bei Temperaturabstimmung der Laseremissionswellenlänge.
- b) Änderung des Laserarbeitspunktes im Kennlinienfeld durch Temperaturabstimmung in Verbindung mit der Wechselstrommeßtechnik und resultierende Modulation der Lichtintensität am Detektor.

Daraus folgen Konsequenzen für das anzuwendende Lasermodulations- und Signalverarbeitungsverfahren

- die Wechselstrommeßtechnik [4.6,7] und damit die derivative Signalverarbeitung ist aufgrund des zu geringen Frequenzmodulationshubes bei InGaAs/InP Lasern nicht anwendbar
- die Anwendung der Pulsstromabstimmung in Verbindung mit der Wechselstrommeßtechnik führt zu nicht reproduzierbaren und kaum zu interpretierenden Meßsignalen, vgl. Bild 4.1.4 Kanal 2.

Die Versuche werden daher unter Anwendung der integrativen Signalauswertung weitergeführt, deren Prinzip in der Erfassung der Lichtintensitäten mit/ohne stoffspezifischer Absorption in den Zeitfenstern A/B besteht. Die Laserfrequenz wird durch einen rechteckförmigen, periodischen Pulsstrom moduliert.

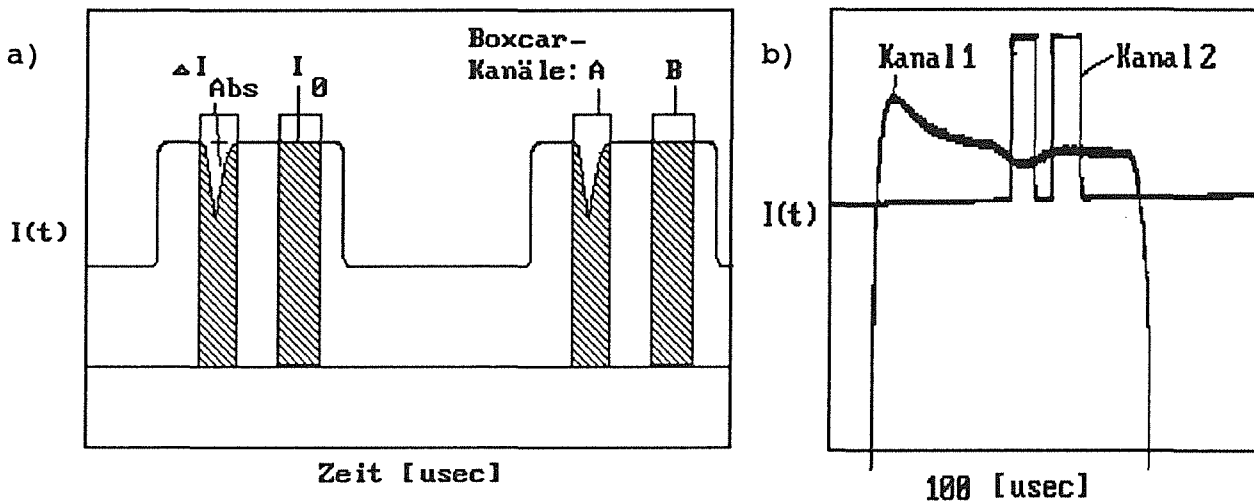


Bild 4.1.5

- a) zeitintegrale Erfassung der Intensitäten A/B mit dem Boxcar-Integrator.
 b) Oszillogramm mit Signal, Kanal 1 und Boxcarfenstern A/B, Kanal 2.

Es folgt die Abschätzung der typischen Linienbreite eines Diodenlasers.

Die Linienbreite ist abhängig von Schwankungen der Amplitude und Phase der im Laserresonator verstärkten Lichtwelle.

Die Ursachen sind zum einen quantenmechanischer Natur [4.8], wie

- die Emission von Photonen aufgrund spontaner Übergänge aus dem angeregten Energiezustand (Fluoreszenz)
- die stochastischen Schwankungen der pro Zeiteinheit durch die Laserspiegel austretenden Photonen
- die Einstreuung und Verstärkung von Fluoreszenzlicht aus spontaner Emission in die stimulierten Lasermoden.

Das Streulicht wird verstärkt und der durch stimulierte Emission erzeugten, stehenden Lichtwelle im Resonator überlagert. Die auftretende Sättigung der Besetzungsinversion reguliert die mittlere emittierte Photonenzahl, die Intensität bleibt im zeitlichen Mittel konstant.

Das aus spontaner Emission stammende Streulicht besitzt aufgrund seiner geringen Kohärenz (Dauer eines Elementarereignisses 10^{-8} sec, Kohärenzlänge einige cm) eine zufällige Phasenlage relativ zur durch die stimulierte Emission im Resonator erzeugten Welle. Aufgrund der stochastischen Phasenlagen und Polarisationsrichtungen ergeben sich Überlagerungen im Modenvolumen, die zu Summen- und Differenzfrequenzen und damit zur Aufweitung der Emissionsbandbreite des Lasers führen.

Die Form der verbreiterten Spektrallinie wird im klassischen Modell durch das Lorentzprofil beschrieben.

Die Halbwertsbreite der Linie $\Delta\nu_L$ nimmt mit wachsender Laserleistung ab, da sich die Zahl der durch stimulierte Emission erzeugten Photonen relativ zur spontanen Emissionsrate erhöht.

Die Halbwertsbreite der Resonatoreigenfrequenzen $\Delta\nu_R$ bestimmt den Bereich der wirksamen Verstärkung des aktiven Lasermediums.

Mit der Schawlow-Townes Beziehung [4.9] folgt für die untere Grenze der Emissionsbandbreite an der Laserschwelle

$$\Delta\nu_L = \pi \cdot h \cdot \nu_L \cdot \Delta\nu_R^2 / P$$

Für einen Diodenlaser ergibt sich mit der Beziehung für die Halbwertsbreite der Resonatoreigenfrequenz

$$\Delta\nu_R = c / 2d \cdot (1-R) / \pi \cdot \nu R$$

unter Einsetzen typischer Größen:

$\nu_L = 2.3 \cdot 10^5$ GHz (= 1.3 μ m), $P = 0.1$ mW, $2d = 100$ μ m, Reflexionsvermögen $R = 0.98$ folgt

$$\Delta \nu_R = 1.93 \text{ GHz}$$

Die Emissionshalbwertsbreite ergibt somit $\Delta \nu_L = 1.8$ MHz oder in Wellenlängeneinheiten ca. 10^{-5} nm.

Die Bandbreite des Diodenlasers ist jedoch noch groß gegenüber derjenigen eines Gaslasers (He-Ne Laser ca 100 KHz).

Die nach Schawlow-Townes berechnete untere Grenze der Halbwertsbreite wird von realen Diodenlasern um mindestens eine Größenordnung überschritten. Dies ist durch 'technische' Ursachen wie

- die Änderung der Güte des optischen Resonators aufgrund thermischen Rauschens, das zur zeitlichen Fluktuation der Länge und damit der Eigenfrequenzen führt
- den Einfluß der Rückkopplung von Licht aus der optischen Peripherie auf die spektralen Eigenschaften

bedingt.

Die Laserhersteller geben Halbwertsbreiten im Bereich eines Nanometers für indexgeführte Laser an, für 'distributed feed back' Laser [4.10] liegt sie bei ca 0.1nm.

Die Diskrepanz zwischen Herstellerangaben und dem nach Schawlow-Townes berechneten Wert der Halbwertsbreite läßt einerseits ernsthafte Probleme bei der Realisierung des Bifrequenz-Meßprinzips erwarten, andererseits zeigen Messungen im Zeitbereich eine akzeptable Auflösung auch bei druckverbreiterten Absorptionslinien, bei entsprechender Spezifikation der spektralen Daten und Betriebsparameter der Diodenlaser. Die weitere Verringerung der Laserhalbwertsbreite und des Abstimmbereichs lassen allerdings einen deutlichen Nutzsignalgewinn erwarten, und damit die optische Weglänge und die damit verbundenen optomechanischen Probleme reduzieren s. Kap. 7.0.

4.2 Bestimmung des Laserabstimmverhaltens mit dem Fabry-Perot Interferometer

Das dynamische Abstimmverhalten wurde für mehrere Dioden mit einem Fabry-Perot Interferometer ermittelt, wobei die vom Hersteller angegebenen annähernden Laserdaten zur Vorausberechnung des Laserarbeitspunktes im zeitlich stationären CW-Betrieb herangezogen werden.

Der Laser wird auf das Spektrometer gesetzt und mit einer kleinen Spurengaskonzentration in der Meßküvette über einer bekannten Absorptionslinie des zu messenden Spurengases abgestimmt.

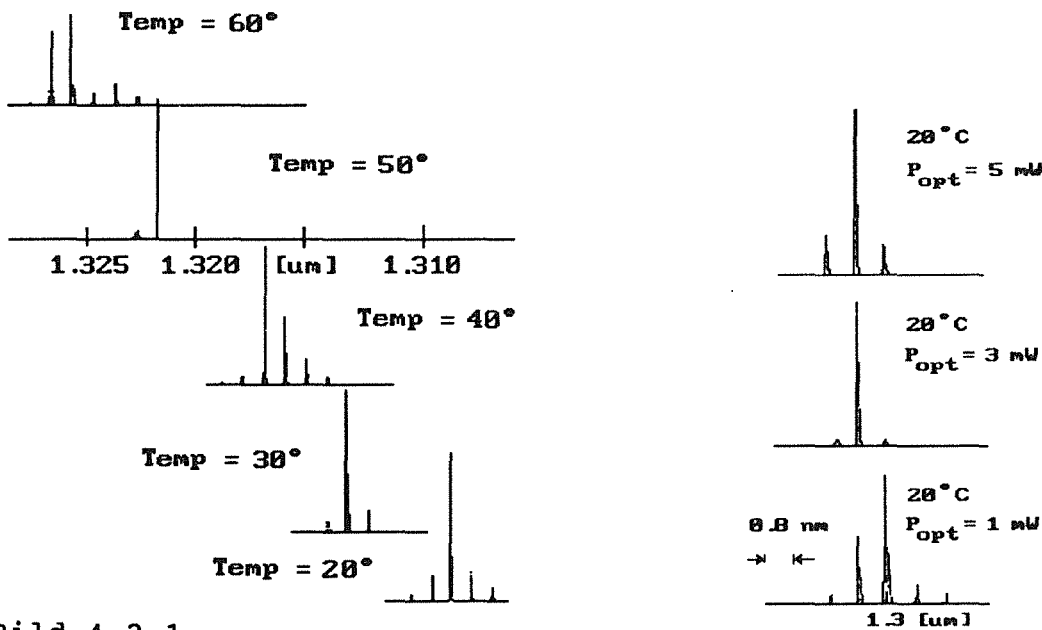


Bild 4.2.1

longitudinales Modenspektrum eines typischen indexgeführten Diodenlasers bei unterschiedlichen Treiberströmen und Abstimmtemperaturen [4.11].

Nach Verifikation der Laserdaten erfolgt das Umsetzen des Laserkopfs auf ein Fabry-Perot Interferometer zur Messung des Spektrums.

Der generelle Nachteil der F.P. Messung liegt in der Notwendigkeit, mit einem anderen Verfahren (hier: Fourierspektrometer) zunächst eine Absolutbestimmung der Wellenlänge durchführen zu müssen [4.12].

Im vorliegenden Fall wurde die HF-Absorptionslinie bei 1284nm vermessen und damit die Laserbetriebsparameter für die F.P.-Messung ermittelt.

Die Absolutmessung der Intensität zur Bewertung des Falschlichtanteils wird ebenfalls auf dem Fourierspektrometer durchgeführt, da die Messung auf dem Fabry-Perot nur eine Aussage bezüglich der Intensität im Bereich einiger FSR liefert und die breiten Intensitätsflanken am Fußpunkt des Modes, die einen konstanten Beitrag zur Gesamtintensität liefern, nicht erfaßt werden.

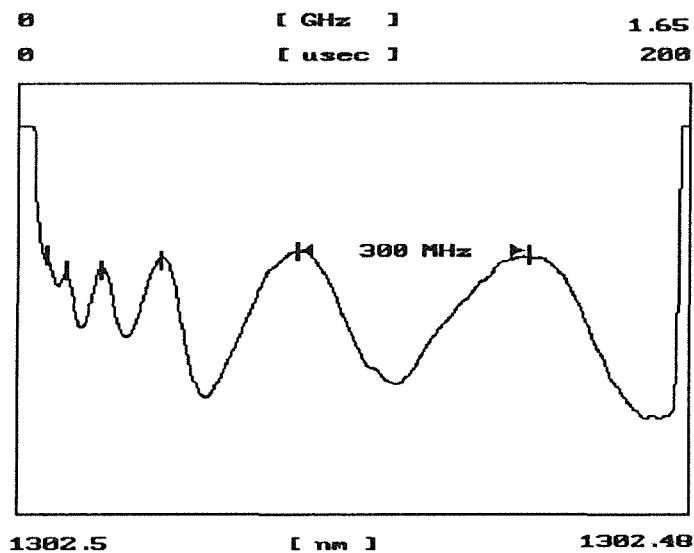


Bild 4.2.2

digitalisiertes Oszillogramm des Abstimmverhaltens eines stromgepulsten InGa/As Diodenlasers.

Der Abstand der Spiegel des F.P. ist konstant. Der Abstand zwischen zwei Maxima wird als der 'Freie Spektrale Bereich' (FSR) bezeichnet und liegt bei ca. $300 \text{ MHz} = 10^{-04} \text{ nm}$. Der Gesamtstimmbereich liegt bei 5.5 FSR.

Ergebnis der F.P.-Messung

Die Abstimmgeschwindigkeit dv/dt nimmt mit wachsender Pulsdauer exponentiell ab, ihre absolute Größe ist von der Größe der Flußspannung der jeweiligen Laserdiode abhängig, kleine Flußspannun-

gen führen zu langsamer Abstimmung und eingeschränktem Frequenzabstimmbereich, einem in der faseroptischen Nachrichtenübertragung zur Verringerung der Wellenlängendispersion auf langen Übertragungstrecken erwünschten Verhalten. Im Laufe der Entwicklung des Diodenlaserphotometers mußte die Pulswiederholrate von 10kHz (1985) auf 2.5kHz (1989) zur Beibehaltung des Abstimmbereichs bei Verlängerung der Pulsdauer zurückgenommen werden.

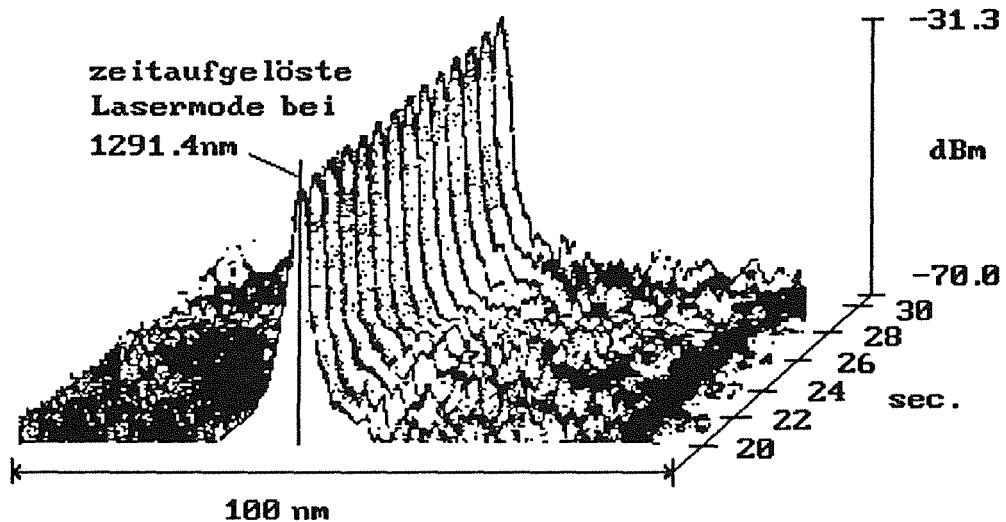


Bild 4.2.3 zeitaufgelöstes CW-Spektrum einer Lasermode, vermessen auf einem Advantest-Fourierspektrometer im Bereich -30dB bis -70dB, Laser: CIT-ALCATEL Laser mit Faserpigtail, 50 cm lang.

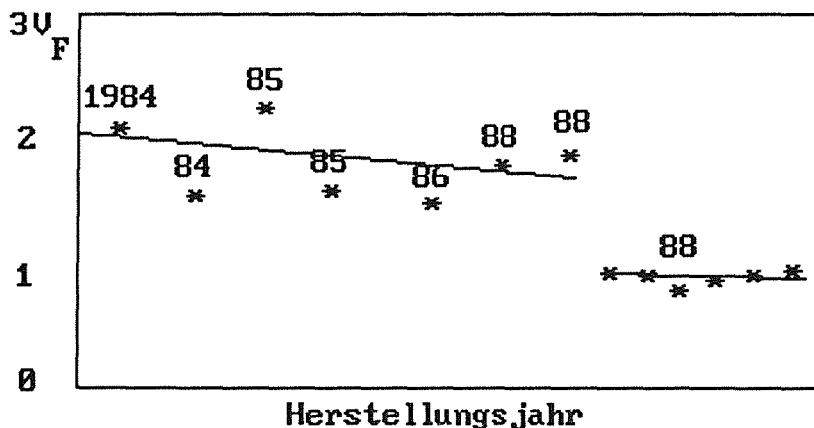


Bild 4.2.4 Verringerung der Diodenflußspannung bei Diodenlasern des Herstellers, CIT-ALCATEL im Zeitraum 1984-1988, durch Änderung des Herstellungsprozesses [4.13].

Bei der spektroskopischen Anwendung ergibt sich aufgrund der Verringerung der Abstimmrate eine Zeitdehnung des Absorptionssignals bei der Messung druckverbreiteter Linien, dies zwingt zur Durchführung der Messungen im Unterdruckbereich.

Die zeitliche Verbreiterung des Signals führt zu Fehlern bei der Bestimmung der Referenzintensität I_0 im benachbarten Frequenzintervall, da Absorptionssignalanteile bei der Bestimmung miteingehen, dieses Verhalten ist einer der Gründe für die in Kap.6 beschriebene Digitalisierung der Datenauswertung.

4.3 Einfluß der Lichtrückkopplung auf das Diodenlaserspektrum

Die Messungen beim Kooperationspartner Riedel de Haen wurden zunächst unter Einsatz eines faseroptischen Systems durchgeführt.



Bild 4.3.1

Photometeraufbau mit faseroptischem System und Boxcar-Integrator in der Flußsäureproduktionsanlage 'A-01' der Fa. Riedel de Haen Ag, Hannover-Seelze, 1985.

Die durchgeführten Messungen zeigten, daß sich aufgrund thermischer Driften die geometrischen Bedingungen und somit die optische Kopplung zwischen Laserdiode und angeschlossener Faser ändert.

Der Effekt bewirkt eine Änderung der Lichtrückkopplung aus der Faser in den Laserresonator und eine Vergrößerung der Emissionsbandbreite des Lasers.

Bei den Messungen wurde beobachtet, daß ein Verbiegen der Faser zur Veränderung der Breite des HF spezifischen Absorptionssignals bei gleichbleibender Referenzintensität I_0 führt; vergleichbare Effekte zeigten sich im Verlauf von Stunden bei Änderungen der Umgebungstemperatur aufgrund der thermischen Drift.

Mit der Konstanz der Laserbetriebsparameter sowie der gaskinetischen Parameter folgt daraus eine Änderung der Bandbreite des Modenspektrums.

Vergleichbare Änderungen der Laserbandbreite wurden bei der Entwicklung von Laserinterferometern bzw. Faserkreisel beobachtet:

die Kohärenzlänge des Laserlichts lag nicht bei den aufgrund der Laserbandbreite im ungestörten Betrieb zu erwartenden Werten von 30-60m, sondern nur bei einigen cm.

Die Verkürzung der Kohärenzlänge wird durch die spektrale Verbreiterung bzw. das Auftreten und Zusammenwachsen von Satellitenmoden mit dem Grundmode bewirkt. Die in [4.14,15,16] durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß bereits bei Rückkopplungswirkungsgraden von 0.1% eine Verbreiterung der spektralen Bandbreite um den Faktor 40 auftritt.

Die spektrumsverbreiternde Wirkung der Rückkopplung konnte im Intensitätsbereich bis zu -80 dBm nachgewiesen werden [4.12], wobei der relativen Phasenverschiebung der emittierten und rückgekoppelten Welle eine entscheidende Bedeutung zukommt.

Die hohe Empfindlichkeit gegenüber optischer Rückkopplung macht den Einsatz der für Zwecke der Nachrichtentechnik gebräuchlichen Isolatoren, die bis -30 dBm wirksam sind [4.17], hinfällig.

Die Hintereinanderschaltung mehrerer Isolatoren führt zu einer nicht mehr akzeptablen Intensitätsabschwächung der Laseremission. Die phasenkontrollierte, zeitlich stabile optische Rückkopplung kann jedoch zur Frequenzabstimmung eines Diodenlasers über einen

gegenüber der Stromabstimmung großen Abstimmbereich herangezogen werden, eine Erläuterung des Verfahrens erfolgt in 7.0.

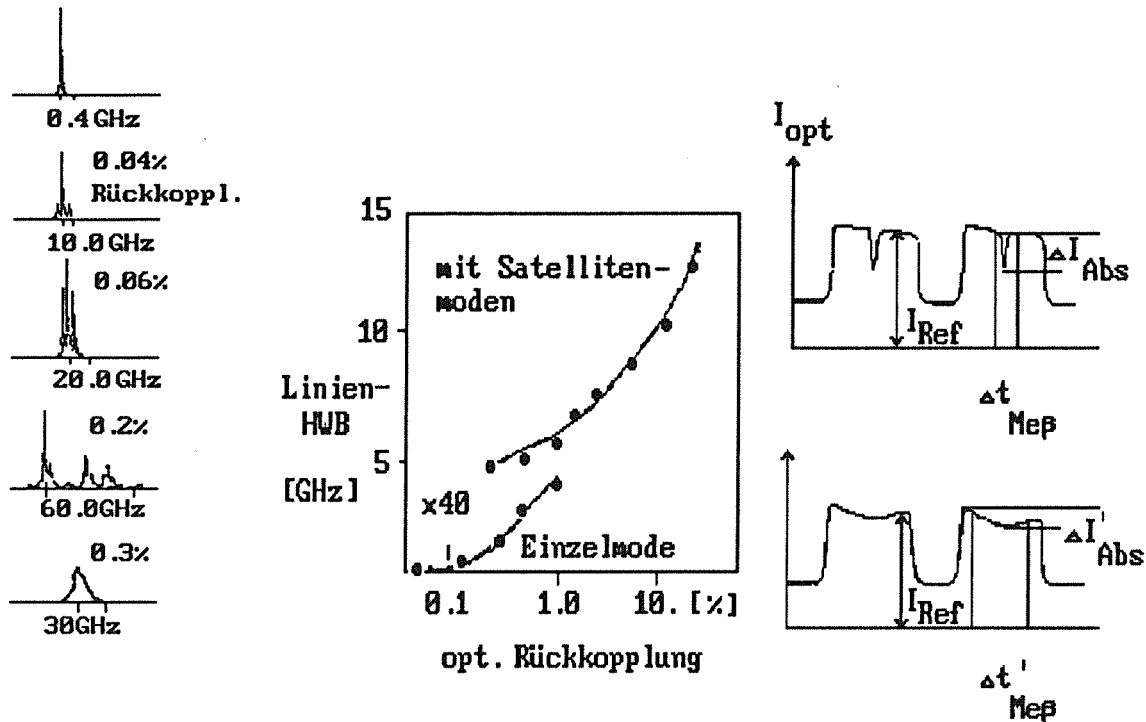


Bild 4.3.2

- Verbreiterung einer Lasermode bei Lichtrückkopplung in den Resonator, nach [4.14].
- Änderung von I_{abs} im Zeitbereich bei konstanter Spurengaskonzentration und Rückkopplung, analog zum Meßeffect durch Druckverbreiterung.

Ein anderer Autor [4.14] berichtet von Verbreiterungen der Mode auf das bis zu 2000-fache der ungestörten Laseremission bei Lichtrückkopplung von einigen Prozent.

Es folgt eine Abschätzung der Auswirkung der spektralen Modenverbreiterung auf das Meßsignal bei endlicher Meßdauer T , entsprechend der zeitlichen Länge eines Stromimpulses.

Auf dem Wegstück l durch das Meßgas wird die optische Leistungsänderung

$$\Delta P = P_0 \cdot l \cdot \alpha(\omega)$$

aufgrund der spezifischen Gasabsorption bewirkt. Die Leistungsänderung ist proportional zur einfallenden Leistung P_0 und zum Absorptionskoeffizienten $\alpha(\omega)$.

Unter Berücksichtigung der eingestrahlten endlichen Laserbandbreite folgt

$$\Delta P \sim 1/(\tau_{1>2>} + \tau_L)$$

Die vom Meßgas absorbierte Strahlungsleistung ist umgekehrt proportional zur Halbwertsbreite von Absorptions- und Laserlinie. Bei einer Linienverbreiterung auf das Vierzigfache und einem Rückkopplungswirkungsgrad von 0.1% folgt ein Abfall auf 5% der maximal absorbierbaren Leistung ΔP im vorgegebenen Meßzeitintervall T , ausgehend vom idealen Fall einer diskreten Laserfrequenz (optische δ -Funktion).

4.4 Absorptionsmodelle der Laserspektroskopie

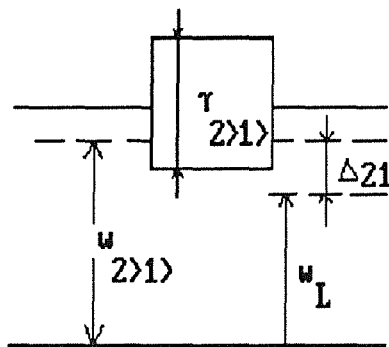


Bild 4.4.1 Modell eines Zwei-Zustands-Systems in Wechselwirkung mit einem einfallenden elektromagnetischen Feld der Absorptionsfrequenz $\omega_{1>2>}$, bei Energieaufspaltung des angeregten Zustands und endlicher spektraler Bandbreite der Laserlinie.

Der Absorptionsprozeß ist von der jeweils vor Ort herrschenden Feldstärke und der spektralen Energieverteilung im Feld abhängig. Für einen thermischen Strahler gilt aufgrund der Frequenzunschär-

fe ΔW eines Ensembles stochastisch strahlender Atome

$$t \gg \tau = \frac{1}{\Delta W}$$

Die Einwirkdauer τ des kohärenten Feldes eines thermischen Strahlers ist sehr klein (Dauer eines Elementarereignisses = 10^{-08} sec. = Kohärenzzeit) gegenüber der Zeit, die erforderlich ist, um wegen der zeitabhängigen Übergangswahrscheinlichkeit im Resonanzfall eine Änderung der Besetzungsdichte des angeregten Energiezustands zu erreichen.

Mit der endlichen Lebensdauer angeregter Zustände folgt, daß sich das System im zeitlichen Mittel überwiegend im energetischen Grundzustand befindet, dies entspricht dem Fall des thermischen Strahlers. Das Absorptionslinienprofil und damit das Meßsignal ist nur vom externen Druck und Temperatureinfluß abhängig, nicht jedoch von einer Änderung der Besetzungsdichte des Zustands $2 \rightarrow$ durch das Feld. Im Fall der Einstrahlung kohärenten Laserlichts hoher Intensität führt die Wechselwirkung zur Änderung der Zustandsdichte im angeregten Niveau und damit zur Form des Linienprofils der Absorption [4.14].

Quelle	Wellenvektoren	Absorptionsmodell
	\rightarrow	
therm. Strahler	k	ruhender Dipol
	\rightarrow	
Laser starkes Feld	k	ruhender Dipol, endliche Laserbandbreite, zeitliche Änderung der Besetzungsdichte (Rabi-Freq.)
	\rightarrow	
Laser homogene- inhomogene Sättigung	k_s $\rightarrow \rightarrow$ k_s, k_p	dopplerverschobene Absorptionsfrequenz thermisch bewegter Absorber; Maxwell'sche Geschwindigkeitsvert.

Tabelle 2 die betrachteten Absorptionsmodelle.

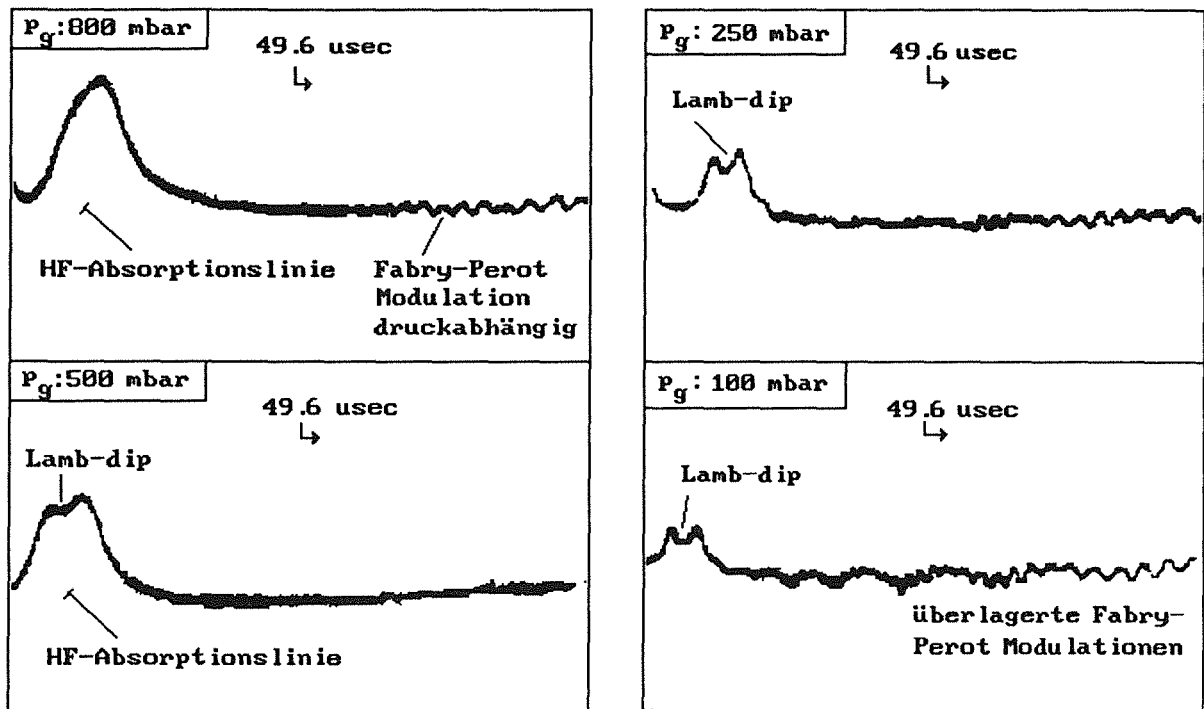


Bild 4.4.2

Linienprofile im Zeitbereich gemessen mit dem Diodenlaser hoher Intensität, bei unterschiedlichen Gesamtdrücken, absorbierendes Molekül Fluorwasserstoff (HF). Die hohe Laserintensität in einem schmalen Frequenzintervall führt zur inhomogenen Sättigung des angeregten Niveaus, die sich im Absorptionssignal als Signaleinbuchtung um die zentrale Absorptionsfrequenz ω_0 manifestiert [4.18].

Die überlagerten, periodischen Signalanteile sind auf optische Interferenzen, verursacht durch die druckabhängige Verformung der Küvettenfenster, zurückzuführen. Die Bildfolge zeigt die vom Druck abhängige Überlagerung mehrerer Fabry-Perots unterschiedlicher Frequenz.

Eine quantitative Abschätzung des Intensitätsverlaufs läßt sich durch Modellbetrachtungen in der in Tabelle 2 angegebenen Reihenfolge durchführen.

Dazu ist zunächst die Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit in den angeregten Zustand erforderlich. Diese entspricht der Absorptionswahrscheinlichkeit eines Lichtquantens der Energie $\omega_{1>2} \cdot h$ aus dem anregenden elektromagnetischen Feld.

Mit der Normierungsbedingung (2) für die Übergangswahrscheinlichkeit und der orthonormalen Reihenentwicklung nach Eigenfunktionen u_n des ungestörten Systems

$$1) \quad H_0 \cdot u_n = E_n \cdot u_n$$

$$2) \quad |\phi(t)|^2 = \left| \sum_{n>} c_{n>}(t) \cdot u_{n>} \cdot e^{-iE_{n>}t/\hbar} \right|^2 \leq 1$$

folgt nach Einsetzen in die zeit- und ortsabhängige Schrödingergleichung (3) des für den Beobachtungszeitpunkt $t \geq 0$ gestörten Systems

$$3) \quad \delta \phi / \delta t = i/\hbar \cdot H \cdot \phi$$

für die Koeffizienten $c_{k>}$

$$4) \quad \dot{c} = \frac{i}{\hbar} \cdot c_{n>} \cdot V_{1>2>} \cdot e^{i \cdot \omega_{1>2>} \cdot t}$$

Die Koeffizienten beschreiben die zeitabhängigen Wahrscheinlichkeitsamplituden als Lösungsmenge der ungestörten, zeitabhängigen Schrödingergleichung.

Zum Beobachtungszeitpunkt $t \geq 0$ (Kausalität!) wird ein externes Feld angelegt, der Hamilton-Operator H um den Störterm V erweitert

$$5) \quad H = H_0 + \alpha \cdot V \quad \begin{array}{l} \alpha = 0 \text{ für } t < 0 \\ \alpha = 1 \text{ für } t \geq 0 \end{array}$$

Die Potenzreihenentwicklung der Funktionen $c_{k>}$ führt durch Umordnung nach gleichen Potenzen l auf

$$6) \quad \dot{c}_{k>}^l = -\frac{i}{\hbar} \cdot \sum_{n>} c_{n>}^{l-1} \cdot V_{1>2>} \cdot e^{i\omega t}$$

Eberly führt eine Rechnung unter Annahme einer harmonischen Störung durch das externe Feld und der Hermitizität des Operators V

$$7) \quad V(t) = V \cdot e^{i\omega t} + (V) \cdot e^{-i\omega t}$$

für die zeitliche Änderung der Zustandswahrscheinlichkeiten $c_{k>m}^1$ durch - vgl.[4.19], Gleichungen (1a,b)- und berücksichtigt die endliche Breite des angeregten Zustands $2>$.

Zur Berechnung der Gesamtübergangswahrscheinlichkeit ist über alle die Energieaufspaltung beschreibenden k Zustandswahrscheinlichkeiten in $2>$ zu summieren

$$8) \quad \sum |c_{k>m}^1|^2 = \frac{4}{h} \cdot 2 \int_{-\infty}^{\infty} |V_{k>m}|^2 \cdot \left\{ \frac{e^{i(\omega_{k>m} - \omega)t} - 1}{i(\omega_{k>m} - \omega)} \right\} \cdot \sigma_w^2 \cdot d\omega_{k>m}$$

Der Term in $\{ \}$ ist ein Maß für die Verteilung der Fourierkomponenten in Abhängigkeit von der Dauer der anregenden elektromagnetischen Welle und charakterisiert den zeitlichen Kohärenzgrad der anregenden Strahlungsquelle.

Die Kohärenzeigenschaften werden von Eberly durch den Erwartungswert der (Auto)-Korrelationsfunktion zweiter Ordnung für die Laserintensität charakterisiert [4.19, Gl.5,6].

Für den Fall kohärenter Laserstrahlung gilt für die Wechselwirkungsdauer $\tau \rightarrow \infty$

$$9) \quad \{ \} \rightarrow \frac{\pi \cdot \tau}{2} \cdot \delta(\omega_{k>m} - \omega)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit und damit die spektrale Intensitätsverteilung ist somit nur noch von der Zustandsdichtefunktion σ in 8) abhängig.

Die Wahrscheinlichkeit einer Absorption in einem Energieintervall endlicher Breite um den Zustand $2>$ wird durch die auf die Gesamt-

energie 1 normierte Energieverteilung

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(E_k) \cdot dE_k = 1$$

charakterisiert.

Die Gesamtübergangswahrscheinlichkeit berechnet sich nach der Variablensubstitution $E_n = h\nu_n$ und Einsetzen in 9)

10)

$$P_{k>}(t) = \sum_{m>} |c_{k>}^1|^2 \cdot \frac{2\pi}{h} |V_{k> m>}|^2 \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E_{k>} - E_{m>} - h\nu) \cdot f(E_k) \cdot dE_k$$

oder

$$P_{k> m>}(t) = |V_{k> m>}|^2 \cdot f(E_{k>}) \cdot dE_{k>}$$

Das Faltungsintegral 10) beschreibt die spektrale Intensitätsverteilung eines absorbierenden Einzelsystems mit endlicher Zustandsbreite in 2>.

Andererseits gilt für die Übergangswahrscheinlichkeit Proportionalität zum Einstein-B-Koeffizienten der Absorption.

$$P_{k> m>}(t) = b_{k> m>}$$

Die Relation zwischen Brechungsindex n , dem frequenzabhängigen Absorptionskoeffizienten $\alpha(\omega)$ und dem Einsteinkoeffizienten $b_{k> m>}$ lautet

$$11) \quad \int_{-\infty}^{\infty} (\alpha(\omega) \cdot c \cdot n(\omega) / h \cdot \omega) d\omega = N \cdot b_{1> 2>} / V \cdot \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) \cdot d\omega$$

Das rechtsseitige Integral besitzt den Wert 1. Die Einsteinsche Theorie gibt keine Auskunft über die gesuchte funktionale Abhängigkeit der Absorptionslinie von der Frequenz der einfallenden Strahlung.

Zur Ermittlung der Linienfunktion $F(\omega)$ ist die Bewegungsgleichung des absorbierenden Dipols unter dem Einfluß der wirksamen Dämpfungsmechanismen zu lösen.

Dazu werden zunächst unterschiedliche Fälle unter Einfluß eines externen Feldes betrachtet.

Die Ursachen einer homogenen Linienverbreiterung sind

- spontane Emission aufgrund des Zerfalls angeregter Energiezustände
- die Flugzeitverbreiterung in Abhängigkeit von der temperaturabhängigen Geschwindigkeitsverteilung der absorbierenden Moleküle beim Durchqueren des Laserstrahls.
- Stoßprozesse mit Fremdgasmolekülen, die die mittlere Lebensdauer angeregter Zustände herabsetzen.

Die Ursachen der inhomogenen Verbreiterung liegen in der unterschiedlich starken Wechselwirkung von Atom- oder Molekülgruppen mit dem externen Feld.

Die Dämpfungsmechanismen werden in den Koeffizienten c der zeitabhängigen Übergangswahrscheinlichkeit in Gl.4 des energetisch nicht entarteten Systems durch additive Terme τ berücksichtigt.

$$12) \quad \dot{c}_{k>} = -\frac{1}{2} \tau_{n>} \cdot c_{n>} + \frac{i}{2} V_{n>k>} \cdot e^{-i(\omega_{k>n>} - \omega)t} \cdot c_{n>}$$

Die Aufgabe besteht in der Formulierung der Zeit- und Frequenzabhängigkeit des Dipolmoments des Absorbers von der eingestrahlten elektromagnetischen Welle.

elektromagnetischen Welle.

Der räumliche Erwartungswert des Dipolmoments in Richtung des polarisierten E-Felds über das Raumvolumen V lautet

$$D = -e \cdot \int_V \phi^* \cdot r_E \cdot \phi \cdot dV$$

Unter Berücksichtigung der Reihenentwicklung Gl.2 für ein energetisch nicht entartetes Zweizustandssystem folgt

$$\begin{aligned} D &= -e \cdot \int_V \left\{ c_{1>1>}^* \cdot u_{1>}^* \cdot e^{iE_1 t/h} + c_{2>2>}^* \cdot u_{2>}^* \cdot e^{iE_2 t/h} \right\} \cdot r_E \\ &\quad \cdot \left\{ c_{1>1>} \cdot u_{1>} \cdot e^{-iE_1 t/h} + c_{2>2>} \cdot u_{2>} \cdot e^{-iE_2 t/h} \right\} \cdot dV \\ &= -e \cdot \left\{ c_{1>1>}^* \cdot u_{1>}^* \cdot r_E \cdot u_{1>} \cdot c_{1>1>} + c_{2>2>}^* \cdot u_{2>}^* \cdot r_E \cdot u_{1>} \cdot c_{1>1>} \cdot e^{i\omega_{2>1>} t} + c_{2>2>}^* \cdot u_{2>}^* \cdot r_E \cdot u_{2>} \cdot c_{2>2>} \cdot e^{-i\omega_{2>1>} t} \right. \\ &\quad \left. + c_{2>2>}^* \cdot u_{2>}^* \cdot r_E \cdot c_{2>2>} \cdot u_{2>} \right\} \end{aligned}$$

Aufgrund der ungeraden Funktion r_E verschwinden alle $R_{i>i>}$ bei Integration über den gesamten Raumbereich

$$R_{i>k>} = R_{k>i>} = \int_V u_{i>}^* \cdot r_E \cdot u_{k>} dV = 0 \quad \text{für } i \neq k$$

Es folgt für den zeitlichen Erwartungswert des über die räumliche Ausdehnung des Absorbers gemittelten Dipolmoments

$$\hat{D} = -e \cdot R_{1>2>} \cdot \left\{ c_{1>2>}^* \cdot c_{1>2>} \cdot e^{-i\omega_{2>1>} t} + c_{1>2>} \cdot c_{1>2>}^* \cdot e^{i\omega_{2>1>} t} \right\}$$

Nach zweimaliger Differentiation nach der Zeit und Einsetzen der Koeffizienten Gl. 12) folgt

$$\dot{D} = -\frac{1}{2} \tau \dot{D} + e \cdot R \cdot i \cdot \omega \cdot \left(c_{1>2>}^* \cdot c_{2>1>} e^{-i\omega t} - c_{1>2>} \cdot c_{2>1>}^* e^{i\omega t} \right)$$

und

$$\ddot{D} = -\frac{1}{2} \ddot{D} + i\omega \cdot e \cdot R \cdot \left\{ -\frac{1}{2} \tau \cdot \left(c_{1>2>}^* \cdot c_{2>1>} e^{-i\omega t} - c_{1>2>} \cdot c_{2>1>}^* e^{i\omega t} \right) \right\}$$

$$+ i R' \cdot e \cdot 2>1> \cdot \left(c_{1>1>}^* \cdot c_{2>2>} - c_{1>1>} \cdot c_{2>2>}^* \right)$$

Übergangswahrscheinlichkeit in den angeregten Zustand ist zeitunabhängig. Mit der Relation

$$R'_{1>2>} = -e R_{1>2>} \cdot A / h$$

folgt die inhomogene Differentialgleichung des schwach gedämpften Oszillators im elektrischen Feld geringer Stärke

$$\ddot{D}_{1>2>} + \tau \dot{D}_{1>2>} + \left(\omega_{1>2>}^2 + \frac{1}{4} \tau_{1>2>}^2 \right) \cdot D_{1>2>} = e \cdot R_{1>2>}^2 \cdot A \cdot \left[(\omega_{1>2>} + \omega) \cos \omega t + (\tau_{1>2>}/2) \sin \omega t \right]$$

Die Lösungen lauten

$$D(t) = \left(D_1 + i D_2 \right) \cdot e^{-i\omega \cdot t}_{1>2>}$$

$$13) \quad D_1 = R_{1>2>}^2 \cdot h \cdot (\omega_{2>1>} - \omega) / \left[(\omega_{2>1>} - \omega)^2 + (\tau_{1>2>} / 2)^2 \right]$$

$$D_2 = R_{1>2>}^2 \cdot h \cdot \tau_{1>2>} / \left[(\omega_{2>1>} - \omega)^2 + (\tau_{1>2>} / 2)^2 \right]$$

mit

$$\tau_{1>2>} = \tau_{1>} + \tau_{2>}$$

Die Lösungen D_1 und D_2 beschreiben Dispersions- und Absorptionsrelationen in Abhängigkeit von der Frequenz der anregenden Strahlung und der Dämpfung des absorbierenden Systems.

Die Lorentzfunktion aus D_2 beschreibt die funktionale Form der Absorptionslinie im Fall homogener Verbreiterungsmechanismen.

Die Laseremission unterliegt gleichfalls Dämpfungsmechanismen, die eine endliche Linienbreite bewirken.

Die resultierende Signalfunktion bei der Abstimmung der Laserlinie über einer Absorptionslinie entspricht der Faltung von Laseremissions- und Absorptionslinienfunktion im Frequenzbereich.

Für homogene Verbreiterungsmechanismen besitzt das Signal Lorentzform mit der Gesamtlinienbreite

$$\tau_{1>2>} = \tau_{\text{Abs}} + \tau_{\text{Laser}}$$

Die Ableitung soll für den Fall hoher Feldintensität und den speziellen Fall inhomogener Absorption durch eine Untergruppe absorbierender Moleküle verallgemeinert werden.

Dazu ist die Zeitabhängigkeit der Besetzungsdichten c aufgrund der Wechselwirkung mit dem intensiven E-Feld zu ermitteln.

Ausgangspunkt ist Gl.11 für ein Zweizustandssystem mit Dämpfung

14)

$$\text{a) } \dot{c}_{1>} = -\frac{1}{2} \cdot \tau_{1>} \cdot c_{1>} + i \cdot V_{1>2>} \cdot e^{-i(\omega_{2>1>} - \omega)t} \cdot c_{2>}$$

$$\text{b) } \dot{c}_{2>} = -\frac{1}{2} \cdot \tau_{2>} \cdot c_{2>} + i \cdot V_{1>2>} \cdot e^{i(\omega_{2>1>} - \omega)t} \cdot c_{1>}$$

Die Bewegungsgleichung für die zeitliche Besetzungsänderung aufgrund der Feldeinwirkung lautet nach Auflösung von b) nach $c_{1>}$, der Bildung der Ableitung und Einsetzen in a)

$$\ddot{c}_{2>} + \{(\omega_{2>1>} - \omega_{1>2>}) - \tau\} \cdot \dot{c}_{2>} + \left\{ \frac{1}{4} \tau \cdot \tau - \frac{V^2}{4} + \tau \cdot i \cdot (\omega_{2>1>} - \omega_{1>2>}) \right\} \cdot c_{2>} = 0$$

nach üblicher Vorgehensweise erfolgt der Lösungsansatz für die homogene Differentialgleichung 2. Ordnung mit

$$c_{2>} = e^{i\mu t}$$

daraus folgt die quadratische Form

$$\mu^2 + \{(\omega_{2>1>} - \omega_{1>2>}) \cdot \mu + \frac{1}{4} \tau \cdot \tau - \frac{V^2}{4} + \tau \cdot i \cdot (\omega_{2>1>} - \omega_{1>2>})\} = 0$$

und als Lösung für die Rabi-Frequenz μ

$$\mu_{1>2>} = -\frac{1}{2} \{(\omega_{2>1>} - \omega_{1>2>}) - i\tau\} \pm \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\left\{ (\omega_{2>1>} - \omega_{1>2>}) - \frac{i}{2} \tau \right\}^2 + \frac{V^2}{4}}$$

μ charakterisiert die Oszillation der Besetzungsdichten im Fall intensiver, kohärenter Lasereinstrahlung im Gegensatz zur stationären Besetzungsdichte bei schwach anregendem Feld.

Die allgemeine Lösung der Bewegungsgleichung mit beiden Rabi-Frequenzen lautet [4.3]

$$15) \quad c_{1>} = A \cdot e^{i\mu_1 t} + B \cdot e^{i\mu_2 t}$$

mit den Anfangsbedingungen (Grundniveau voll besetzt, angeregtes Niveau leer)

$$c_{1>} (t=0) = 1 \quad c_{2>} (t=0) = 0$$

folgt

$$A + B = 1 \quad \text{und} \quad (\mu_1 \cdot A + \mu_2 \cdot B)i = 0$$

$$A = -\frac{\mu_2}{\mu_1 - \mu_2} \quad B = \frac{\mu_1}{\mu_1 - \mu_2}$$

Berechnet wird die Übergangswahrscheinlichkeit $|c_{2>}|^2$ aus 14) durch Einsetzen von 15) unter Rückführung auf den Fall ohne Dämpfung mit den Transformationen

$$c'_{1>} = c_{1>} \cdot \exp [(\tau_1 + \tau_2)t/2]$$

$$c'_{2>} = c_{2>} \cdot \exp [(\tau_1 + \tau_2)t/2]$$

$$|c'_{2>}|^2 = |c_{2>} \cdot e^{\tau_{1>2>}/2 \cdot t}|^2 = -4 \cdot (AB)^2 \cdot (V_{1>2>}/h)^2 \cdot \sin^2[(u_1 - u_2)t/2]$$

Der zeitliche Erwartungswert für die Übergangswahrscheinlichkeit folgt durch Integration über das Quadrat der Wahrscheinlichkeitsamplitude

$$16) \quad P_{1>2>} = \tau_{1>2>} \cdot \int_0^{\infty} |c'_{2>}|^2 dt = \frac{\tau_{1>2>} \cdot V_{1>2>}/h}{[(\omega_{1>2>} - \omega_{1>2>} - \frac{i}{2} \cdot \tau_{1>2>})^2 + (V_{1>2>}/h)^2]}$$

$$\int_0^{\infty} \sin^2 \left[\left\{ (\omega_{1>2>} - \omega_{1>2>} - \frac{i}{2} \cdot \tau_{1>2>})^2 + (V_{1>2>}/h)^2 \right\}^{1/2} t/2 \right] \cdot e^{-\tau_{1>2>} \cdot t} \cdot dt =$$

$$\frac{2 \cdot \tau_{1>2>} \cdot (V_{1>2>}/h)^2}{[(\omega_{1>2>} - \omega_{1>2>} - \frac{i}{2} \cdot \tau_{1>2>})^2 + (V_{1>2>}/h)^2] + 1/4 \cdot \tau_{1>2>}^2}$$

2

Der Wechselwirkungsterm (V/h) beschreibt die Sättigungsverbreiterung der Linie aufgrund des einwirkenden starken E-Feldes eines Lasers.

Die Frequenzabhängigkeit der Verbreiterung wird durch einen Sättigungsterm S beschrieben, der Lorentzform hat, vgl. Gl. 17.

Die Absorptionsfunktion der homogen verbreiterten Linie ergibt sich aus dem Produkt beider Lorentzfunktionen und besitzt ebenfalls Lorentzcharakteristik.

Das Modell der homogen, sättigungsverbreiterten Linie erklärt jedoch noch nicht den beobachteten Signalverlauf der Einbuchtung um die Mittenfrequenz ω_0 in Bild 4.4.2.

Diese charakterisiert die Abnahme des frequenzabhängigen Absorptionskoeffizienten, d.h. steigende Transparenz im Bereich hoher spektraler Energiedichte der anregenden elektromagnetischen Welle [4.20].

Die auftretende Linienform ist auf die inhomogene Absorption bestimmter Molekülgruppen aufgrund ihrer thermischen Geschwindigkeitsverteilung und der daraus resultierenden Dopplerverschiebung der Absorptionsfrequenzen zurückzuführen.

Die Erzeugung inhomogener Absorption erfordert einen speziellen experimentellen Aufbau, der in Bild 4.4.5 dargestellt ist.

Zur Detektion ist die Erzeugung einer stehenden elektromagnetischen Welle aus einer Überlagerung mit den Wellenvektoren k_s und k_p der sättigenden Welle und der Probenwelle notwendig.

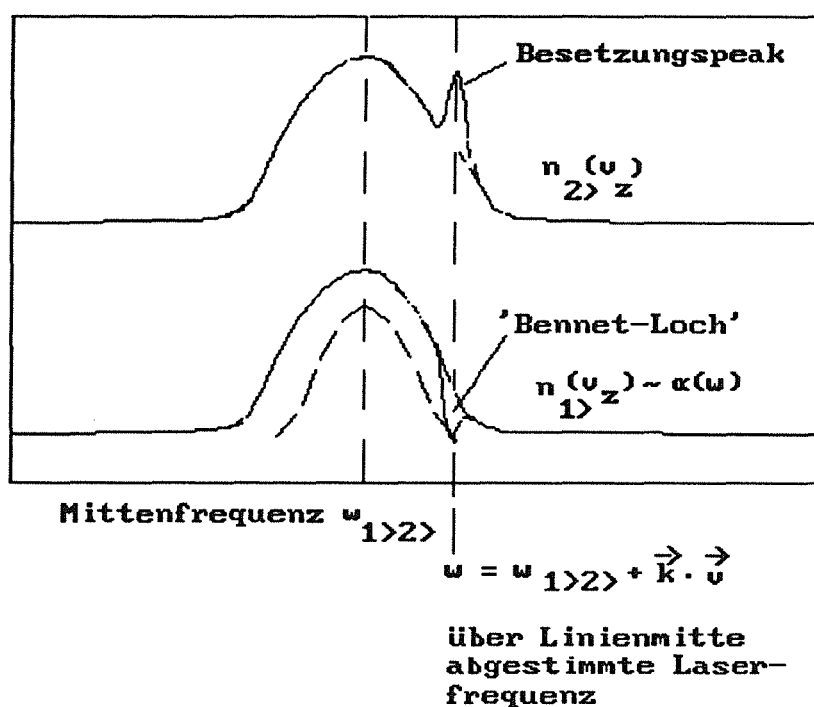


Bild 4.4.3

Verschiebung der sättigungsinduzierten Inhomogenität der Besetzungsdichten bei Laserfrequenzabstimmung über dem dopplerverbreiterten Linienprofil [4.3].

Die Form der Absorptionskurve für die Probenwelle folgt aus der Produktbildung der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle und des aus Ps bestimmten Wechselwirkungsquerschnitts

$\sigma_{1>2>}$

$$17) \quad \alpha(\omega, \nu) = \int_{-\infty}^{\infty} \sigma_{1>2>}(\omega, \nu) \cdot n(\nu) \cdot d\nu$$

Die Form des Wechselwirkungsquerschnitts bei hoher eingestrahelter Energiedichte folgt aus 16). Es gilt

$$P_s = \sigma_{1>2>}(\omega, \nu) \cdot I_0$$

und wegen der Geschwindigkeitsabhängigkeit der Absorptionsfrequenz in Richtung z der eingestrahlten Lichtwelle aufgrund des Dopplereffekts

$$\omega_{1>2>} = \omega'_{1>2>} - v_z \cdot k_z$$

damit läßt sich der geschwindigkeitsabhängige Absorptionsquerschnitt des Einzelmoleküls

$$\sigma_{1>2>}(\omega, v_z) = \frac{\tau_{1>2>}}{(\omega'_{1>2>} - \omega - v_z \cdot k_z)^2 + 1/4 \tau_{1>2>}^2}$$

angeben, mit der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung aller Moleküle

$$-n_z(v_z) = -n_0(v_z) \cdot \left\{ 1 - \frac{S_0 \cdot (\tau/2)^2}{(\omega_{1>2>} - \omega - v_z \cdot k_z)^2 + 1/4 \tau^2} \right\}$$

und 17), sowie $\tau = \tau_{1>2>} \cdot (1 + S_0)^{1/2}$, folgt

Sättigungsterm

$$\alpha_s(\omega, \omega_s) = \tau_0 \cdot \sigma_0 / 4\sqrt{\pi} v_z \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ 1 - \frac{S_0}{(\omega_{1>2>} - \omega - k_z \cdot v_z)^2 + 1/4 \tau_s^2} \right\}$$

Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung

$$\cdot \frac{e^{-(v_z/v_p)^2}}{(\omega_{1>2>} - \omega - k_z \cdot v_z)^2 + 1/4 \tau^2} \cdot dv_z$$

Für die Einwirkung einer stehenden sättigenden Welle gilt weiter

$$\begin{array}{ccc} & \rightarrow & \rightarrow \\ \text{a) } \omega & = & \omega \\ & \text{p} & \text{s} \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{ccc} & \rightarrow & \rightarrow \\ \text{b) } k & = & k \\ & \text{s} & \text{p} \end{array}$$

a) kennzeichnet die Übereinstimmung der Frequenz der sättigenden Welle mit der der Referenzwelle, die Frequenz wird über dem Dopplerprofil der Linie abgestimmt, aufgrund der resultierenden Frequenzverschiebung absorbieren zwei symmetrisch zur Mittenfrequenz $\omega_{1>2>}$ gelegene Molekülgruppen mit entgegengesetztem Vorzeichen des Geschwindigkeitsvektors in Richtung der Wellennormalen.

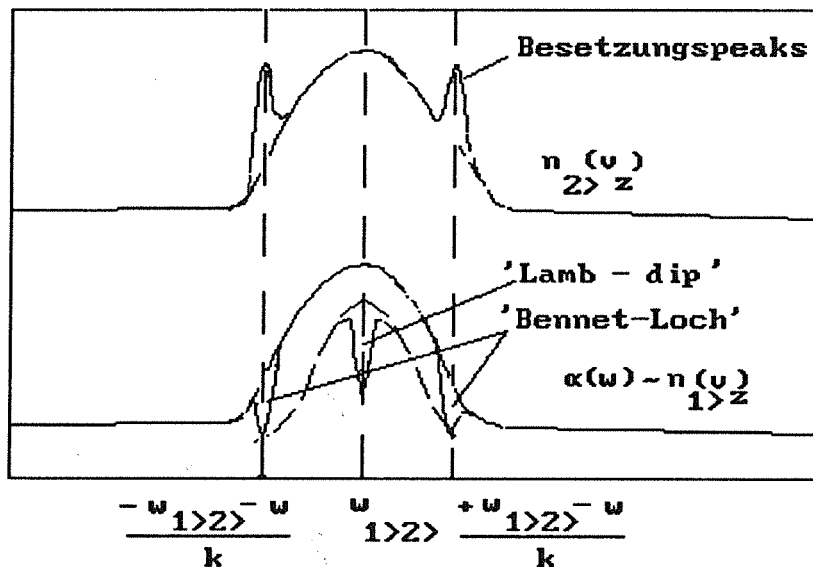


Bild 4.4.4 a) Besetzungsdichten für inhomogene Sättigung im Fall $k_s = -k_p \neq 0$. Das Absorptionsprofil entspricht dem der homogenen Sättigung (gestrichelte Kurve) bis zum Eintreten von $k_s = k_p = 0$.

Da in diesem Fall die beiden absorbierenden Molekülgruppen identisch sind, erfolgt eine zur Gesamtintensität beider Wellen proportionale Sättigung des angeregten Energiezustands symmetrisch zu $\omega_{1>2>}$, dem Lamb-dip, s.Bild 4.4.2.

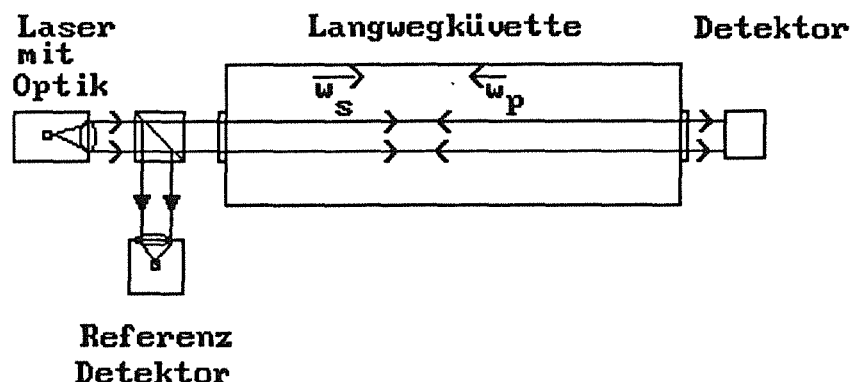


Bild 4.4.5

Versuchsanordnung zur Erzeugung und Detektion inhomogener Sättigung im Meßgas Fluorwasserstoff.

Die inhomogene Sättigung und der damit auftretende Signalverlust durch zunehmende Transparenz des Meßmediums zeigen die Bedeutung einer lasergerechten Auslegung des optischen Systems zur Vermeidung hoher Energiedichten im Strahlquerschnitt.

Das Auftreten von Sättigungseffekten zeigt auch die Grenzen der Verbesserung der Signalauflösung durch Verringerung der spektralen Emissionsbandbreite des Lasers: die Anwendung einer optischen δ -Funktion zur Abtastung der Absorptionslinie ergibt vom Standpunkt der Systemanalyse die ungestörte Impulsantwort des absorbierenden Systems. Die Wechselwirkung zwischen den Absorbieren und einer monochromatischen Welle verändert jedoch die Form der Impulsantwort. Ein linearer Zusammenhang zwischen Extinktionssignal und spezifischer Stoffkonzentration ist in diesem Fall nicht mehr gegeben.

Die Versuche zur inhomogenen Sättigung erfolgen unter Verwendung einer einzigen Gradientenindex-Linse [4.21,22], deren Stirnfläche direkt auf den Laserkristall unter Indexanpassung aufgesetzt wird.

Die Linse kollimiert den divergenten Strahlaustritt des Lasers auf einen Durchmesser ≈ 2 mm.

Die auftretende Energiedichte berechnet sich für den Austrittsspalt eines In-Ga-As-Diodenlasers aus dem elliptischen Gaus-schen Strahlprofil, das in einem Wellenleiter mit quadratischer Abhängigkeit des Brechungsindex in radialer Richtung auftritt [4.20]. Die Maxima der Bestrahlungsstärken verhalten sich proportional zu den Strahlquerschnitten.

Daß Sättigungseffekte in Verbindung mit Diodenlasern der Nachrichtentechnik auftreten können, wird in dieser experimentellen Anordnung erstmals nachgewiesen.

Die bisherigen Betrachtungen berücksichtigen unterschiedliche Linienmodelle für Einzelabsorber, wie

- die endliche Breite der Energieniveaus (Linienverbreiterung aufgrund von Dämpfung)
- die endliche Bandbreite der anregenden Lichtquelle (Laserspektrum)
- die starke Wechselwirkung zwischen externem Feld und Absorber (homogene Sättigung)
- die geschwindigkeitsabhängige Absorptionsfrequenzverschiebung aufgrund des Dopplereffekts (inhomogene Sättigung).

Die Linienmodelle gelten bisher nur für den Einzelabsorber, bzw. spezielle Absorberuntergruppen, wie im Fall inhomogener Sättigung.

Zur Verallgemeinerung auf ein Meßgas ist festzuhalten:

einerseits ist zur Beurteilung des Meßeffekts das makroskopische Verhalten aller im Meßmedium befindlichen N Absorber der untersuchten Komponente im Volumen V zu berücksichtigen, andererseits gilt für die lineare Polarisation P_1 eines dielektrischen Mediums

$$P_1 = N/V \cdot D(t, \omega) = D_0 \cdot \{ [n(\omega) + i \cdot \alpha(\omega)]^2 - 1 \}$$

{ } charakterisiert die komplexe elektrische Suszeptibilität X , deren Imaginärteil

$$X'' = \alpha(\omega) \cdot c \cdot n(\omega) / \omega$$

direkt proportional zum Absorptionskoeffizienten $\alpha(\omega)$ ist. $X''(\omega)$ ist Teil allgemeiner Dispersionsrelationen, d.h. Rechenvorschriften, die Real- und Imaginärteil, in der Optik den frequenzabhängigen Brechungsindex $n(\omega)$ und Absorptionskoeffizient $\alpha(\omega)$ verknüpfen, sie werden im Bereich der Optik als Kramers-Kronig Relationen bezeichnet.

Die Relationen beschreiben unabhängig vom zugrundeliegenden physikalischen Sachverhalt die Impulsantwort eines kausalen Systems auf eine externe Anregung [4.21].

Der mathematische Formalismus der betrachteten Absorptionsmodelle kann somit für die folgende Signalbetrachtung im Zeit- und Frequenzbereich der Nachrichtentechnik herangezogen werden, da er äquivalent die am Detektor auftretenden kausalen Signale beschreibt.

5.0 Grundlagen des Signalmodells

Die Vielzahl technischer Realisationsmöglichkeiten von Transmissionsspektrometern läßt sich unter dem Gesichtspunkt der Systemanalyse auf folgende einfache Beschreibung zurückführen

Sender	Übertragungsfunktion des Systems absorbierender Moleküle	Empfänger
--------	--	-----------

Frequenz- Bereich	-- FT -- Wechselwirkung der Spektral- funktionen von Absorptions- linie und Laser	-- IFT -- Zeit- Bereich
----------------------	---	----------------------------

-----Übertragungsfunktion des -----
optischen Systems

Frequenz- Bereich	-- OFT -- räumliche Intensitäts- verteilung	-- IOFT -- Zeit- Bereich
----------------------	--	-----------------------------

Tabelle 3

Der Zusammenhang zwischen Sendesignal, Systemantwort und dem Meßsignal am optoelektronischen Aufnehmer wird durch die in der Nachrichtentechnik übliche Form der Fourier-Transformation (FT), bzw. Inversen (IFT), beschrieben [5.1,2,3].

Die Übertragungseigenschaften des abbildenden optischen Systems finden ebenfalls ihren Niederschlag im Meßsignal, das am Detektor vorliegt.

Sie werden durch die optischen Fouriertransformationen (OFT/IOFT) des abbildenden Systems beschrieben.

Im Gegensatz zur skalaren (w, t) Transformation der Elektronik

sind die optischen FT's mehrdimensionale Funktionen, im allgemeinen Fall abhängig von den drei Ortskoordinaten und der Zeit [5.4]. Die Zahl der Ortskoordinaten reduziert sich aufgrund der zentro-symmetrischen Auslegung optischer Systeme auf zwei unabhängige Koordinaten.

Die Intensitätsmessung am Detektor reduziert die Signalbetrachtung auf den Zeitbereich, bzw. den elektronischen Frequenzbereich f , zur Unterscheidung gegenüber den optischen Frequenzen w .

Das Meßprinzip des Laserdiodenphotometers besteht in einer durch den Einfluß der optischen Übertragungsfunktion möglichst ungestörten Abtastung der Absorptionslinie, die die Impulsantwort des Systems spezifisch absorbierender Moleküle auf die Anregung durch den Lichtsender charakterisiert.

Die Linienform ist durch die molekularen Eigenschaften der untersuchten Substanz festgelegt. Als Kenngröße dient der stoffspezifische, von der Wellenlänge abhängige Absorptionskoeffizient.

Die Linienform wird zusätzlich durch Druckverbreiterungseffekte (Eigen- und Fremdgasdruckverbreiterung) und die Temperatur beeinflusst. Die Fläche des Integrals ist unter der Voraussetzung schwacher Absorption direkt proportional zur Konzentration der Meßgaskomponente und unabhängig vom Gesamtdruck des Meßgasgemisches.

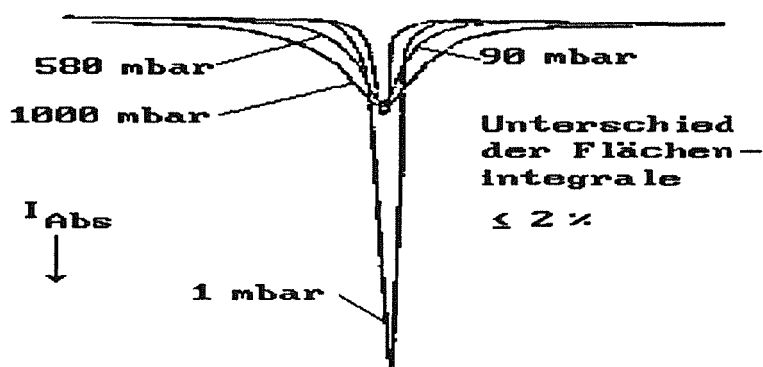


Bild 5.1

gemessene Abhängigkeit der Linienform und Unabhängigkeit des Linienintegrals einer Fluorwasserstofflinie bei unterschiedlichem Gesamtdruck.

Die Anregung der Absorption erfolgt durch die Einstrahlung eines im entsprechenden Frequenzband modulierten schmalbandigen Senders. Das resultierende Meßsignal ergibt sich aus der Faltung der Signale von Absorptions- und Laserlinien in periodisch fortgesetzten Zeitintervallen.

Instationäre spektrale Eigenschaften der Lichtquelle, Schwankungen der gaskinetischen Betriebsparameter und Störungen an Sender und Übertragungssystem führen zu Fehlern bei der Konzentrationsbestimmung.

5.1 Der Meßeffect

Die Meßaufgabe besteht in der Ermittlung der konzentrationsproportionalen mittleren Signalenergie in einem vorgegebenen Zeitintervall T .

Zunächst wird ein typisches Meßsignal im Zeitbereich betrachtet. Die Reduktion des Streubereichs der Wellenlänge bei der Fertigung von Diodenlasern der Nachrichtentechnik auf 10% des ursprünglichen Werts erfordert den Übergang von der Messung der Fluorwasserstoffabsorptionslinie bei 1284 nm zu 1302 nm, der Schwerpunktwellenlänge der zur Zeit gefertigten kommerziellen Diodenlaser. Dies bedeutet den Übergang von der Linie R0 zur Linie P1 des Schwingungsrotationsübergangs in einen Bereich, in dem auch Absorptionslinien des Wassers liegen.

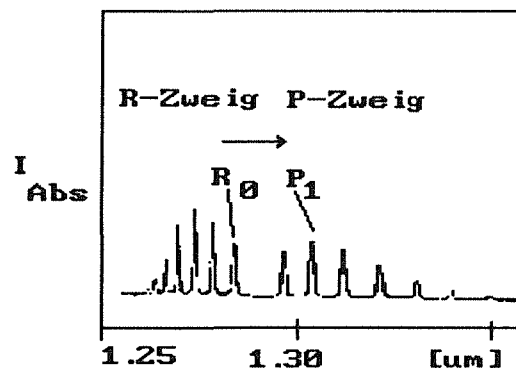


Bild 5.1.1 Schwingungsrotationsübergang, Wechsel des spektralen Bereichs der Messung von R0 zu P1.

Die Überlappung von HF und H₂O Absorptionsbanden führt im spektralen Bereich, in dem die stoffspezifische Intensitätsmessung erfolgt, zum Problem der Signalzuordnung und damit dem der Konzentrationsbestimmung bei höheren Gasdrücken und Wasserkonzentrationen.

Physikalische Grundlagen des betrachteten Signalmodells

Die integral absorbierte Intensität in einem Gasgemisch wird im Fall schwacher Absorption und einfallender monochromatischer Strahlung durch

$$18) \quad I_{\text{abs}}(-w/2, w/2) = I_0 \int_{-w/2}^{w/2} e^{-x \sum_i \alpha_i(w) \cdot c_i} dw$$

beschrieben, $\alpha(w)$ ist der frequenzabhängige Absorptionskoeffizient der i-ten Komponente im Meßgasgemisch, die im spektralen Bereich der Messung vorliegt, c_i die Konzentration dieser Komponente.

Die Absorptionsweglänge x ist für alle Komponenten identisch, dadurch kann x vor das Summenzeichen gezogen werden.

Die funktionale Form von $\alpha(w)$ wird durch folgende physikalischen Randbedingungen des ausgeführten Photometers bestimmt

- die Konstanz des Gesamtdrucks im Bereich 200-400 mbar
- die Konstanz der Gastemperatur bei 200° Celsius
- die endliche Bandbreite des Diodenlasers im Bereich 10^{-3} nm.

Die gewählten gaskinetischen Parameter bestimmen die Linienform insofern, als im betrachteten Druckbereich die Druckverbreiterungseffekte dominieren, dadurch ist der Grenzfall schwacher Absorption gegeben, für den die Potenzreihenentwicklung des Exponentialausdrucks Gl.10 in der folgenden Relation möglich ist.

Die endliche Bandbreite des Diodenlasers, dessen Emission über dem spektralen Bereich einer Absorptionslinie frequenzmoduliert

wird, entspricht der Strahler/Monochromator Anordnung eines herkömmlichen Spektrometers.

Die Breite des frequenzmodulierten Emissionsspektrums bestimmt analog zur Spaltfunktion dispersiver Spektrometer die am Detektor auftretende Lichtstärke und Nachweisempfindlichkeit.

Dies hat Konsequenzen für die funktionale Form von $\alpha(\omega)$:

die für Druckverbreiterung charakteristische Lorentzform des stoffspezifischen Absorptionskoeffizienten gilt streng nur für verschwindende Laserbandbreite, d.h. monochromatische Strahlung.

Unter dem Aspekt der Signalverarbeitung der Nachrichtentechnik entspricht dies der Abtastung der Absorptionslinie mit einer optischen δ -Funktion.

Die resultierende Abhängigkeit des Meßsignals von den spektralen Eigenschaften des Lasers wird im Signalmodell durch einen additiven Term für die endliche Laserbandbreite $d\omega_{\text{Las}}$ berücksichtigt

$$19) I_{\text{abs}}(-\omega/2, \omega/2) = c_1 \cdot x \cdot I_0 \int_{-\omega/2}^{\omega/2} \frac{d\omega_{\text{Abs}} + d\omega_{\text{Las}}}{(\omega_0 - \omega)^2 + \frac{1}{4} (d\omega_{\text{Abs}} + d\omega_{\text{Las}})^2} d\omega$$

Die modifizierte Form gilt auch für die Einstrahlung sehr hoher Energiedichten, die zur Wechselwirkung zwischen externem Feld und der Besetzung der Energiezustände (homogene Sättigung) der Absorber führt, wobei allerdings der Integrand aus Gl.18 zu berücksichtigen ist.

Das Signalmodell ist zu ergänzen durch den Einfluß der optischen Komponenten (Transferoptik, White-Langwegzelle) auf die optische Übertragung, die auch vom Kohärenzgrad des Strahlers abhängig ist (Fabry-Perot-Modulation).

Einen zusätzlichen Einfluß übt die Regelung der Laserleistung bei hohen HF-Konzentrationen auf die Form des Signalverlaufs aus, sie wird durch den Rampenanteil m.t berücksichtigt.

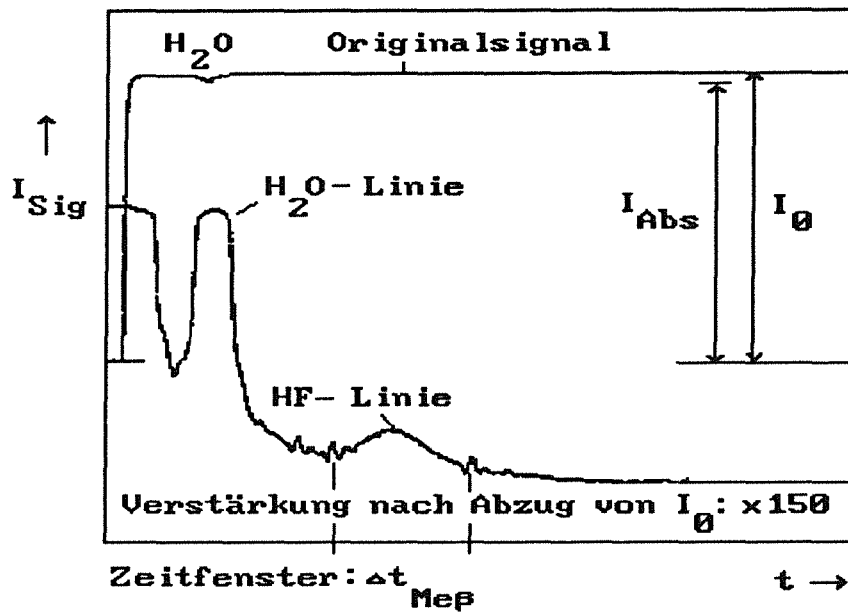


Bild 5.1.2

Oszillogramm eines gemessenen Laserpulses, der Dauer 200 usec, gemittelt über 256 Messungen.

Kanal 1, Originalsignal.

Kanal 2, invertiertes Signal nach Abzug des Rechteckanteils I_0 .

5.2 Analoges Signalmodell

Die am Germanium-Detektor einfallende, frequenzabhängige optische Leistung spiegelt sich in der Zeitabhängigkeit des elektrischen Signals wider.

Ohne Einschränkung anderer möglicher Signalfunktionen liegt daher mit der Variablenersetzung $v \rightarrow t$ folgende Signalfunktion für das über 256 Perioden gemittelte Modellsignal nahe

20)

$$s(t) = \begin{cases} \sum_{l=1}^{n=3} \frac{I_1 \cdot \Gamma_1/2}{\Gamma_1^2/4 + 4\pi^2(t_0 - t)^2} + mt + FP(t), & \text{für } -\frac{T}{2} \leq t \leq \frac{T}{2} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Die Lorentzformen $l=1..3$ beschreiben

- den Absorptionsanteil einer benachbarten, im spektralen Abstimmbereich des Diodenlasers gelegenen Wasserabsorptionslinie
- den Anteil des gesuchten HF-Nettosignals
- die Anstiegsfunktion des optischen Laserpulses.

Der Rampenanteil m ist charakterisiert durch einen Nullziehungsfehler bei höherer HF-Konzentration, der durch die Berücksichtigung der abfallenden HF-Signalflanke bei der Festlegung des abzuziehenden I_0 Anteils auftritt, er wird in der folgenden Simulation für kleine HF Konzentrationen vernachlässigt.

Der Fabry-Perot Anteil $FP(t)$ wird bei der folgenden Simulation ebenfalls zu Null gesetzt, da durch die Anordnung der Küvettenfenster unter dem wellenlängenspezifischen Brewsterwinkel die interferenzbedingten Intensitätsmodulationen nicht mehr auftreten.

Beschreibung der mathematischen Vorgehensweise

Die Zeitfunktion des einzelnen Laserpulses sei periodisch unbegrenzt fortgesetzt ($T \rightarrow \infty$), für das periodische Signal $s(t)$ folgt mit dem Impulszug P

$$i = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \delta\left(f - \frac{k}{T}\right)$$

die Faltung

$$s_P(t) = s(t) * i(t)$$

daraus folgen im Frequenzbereich die Abtastwerte an den Stellen k/T der kontinuierlichen FT des einmaligen Zeitsignals

$$S_P(f) = S(f) \sum_{k=-\infty}^{\infty} \delta\left(f - \frac{k}{T}\right)$$

Da Faltungen nach dem Parseval'schen Theorem [5.3] im Zeitbereich als einfache Produkte der spektralen Dichten der einzelnen Signalanteile auftreten, wird zunächst Fourier-transformiert.

Die Fouriertransformierte der Lorentzform läßt sich mit den Symmetrierelationen der Tabelle 3 durch einfaches Vertauschen der Zeit- und Frequenzvariablen aus der IFT des gedämpften Oszillatorproblems gewinnen, es gilt

$$s(t) = \begin{cases} 0 & \text{für } |t| > T/2 \\ Ae^{(2\pi if - \Gamma/2)t} & \text{für } |t| \leq T/2 \end{cases} \rightarrow S(f) = \int_0^{\infty} e^{\{2\pi i(f'-f) + \Gamma/2\}t} dt$$

$$S(f) = \frac{A}{2\pi i(f'-f) + \Gamma/2} \left| \frac{e^{2\pi i(f'-f)t}}{e^{-\Gamma t/2}} \right|_0^{\infty} = \frac{A}{\Gamma/2 - 2\pi i(f'-f)}$$

$$\rightarrow S(f)^2 = \frac{A^2}{4\pi^2(f'-f)^2 + \Gamma^2/4}$$

Mit der Symmetrierelation der Tabelle 3 ergibt sich die IFT der geraden Lorentzfunktion in den Frequenzbereich f des elektronischen Signals.

Die Fouriertransformation der Fabry-Perot-Modulation aus dem Zeitbereich der am Detektor erfaßten Intensität folgt aus der Reihenentwicklung der Airy'schen Formel für die Impulsantwort des Interferometers [5.4].

Durch Potenzreihenentwicklung folgt für die beiden ersten Glieder

$$\frac{1}{1 + \frac{4R}{(1-R)^2} \sin^2(\pi t d)} \rightarrow \frac{4R}{(1-R)^2} \{1 + \sin^2(\pi t d)\}$$

Durch Betrachtung des rein periodischen Signalanteils folgt das in der Tabelle angegebene Zeitsignal mit der von der Transmission T und Reflexion R abhängigen Intensität.

Ursache	$s(t)$	$S(f)$	$S_p(f)$
Symmetriere- lationen (gerade Funktionen)	$s(t) \circ$	$\bullet S(f)$ $f \rightarrow t$	$\bullet s(-f) = s(f)$
Zeitverschiebung Verschiebeterm in T ausgedrückt	$s(t) \rightarrow s(t + \beta T)$ βT	$S(f) \rightarrow S(f) \cdot e^{-2\pi i \beta T f}$	$S_p(f) = \frac{1}{T} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \delta(f - \frac{k}{T}) S(\frac{k}{T}) e^{-2\pi i \beta k}$ $k \neq 0$
Wasserabsorp- tion			
Fluorwasser- stoff- absorption	$\frac{1 \cdot \Gamma}{\Gamma^2 + 4\pi^2 (t - t_0)^2}$	$\tau = \frac{1}{\Gamma}, \quad I \cdot e^{-\frac{\tau}{2} f }$	$\frac{1}{T} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \delta(f - \frac{k}{T}) \cdot I \cdot e^{-\frac{\tau}{2} f - \frac{k}{T} }$ $k \neq 0$
Laser- Pulsanstieg			
Fabry-Perot- Modulation	$\begin{cases} \text{für } t \leq \frac{T}{2} \\ \frac{4RB}{(1-R)^2} \sin(\pi t d) \\ 0 \text{ sonst} \end{cases}$	$\frac{8RB}{(1-R)^2} \left\{ \frac{\pi i f}{(2\pi d)^2 - (2\pi f)^2} - \frac{1}{4\pi i f} \right\}$	$\frac{1}{T} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \delta(f - \frac{k}{T}) \frac{8RB}{(1-R)^2}$ $k \neq 0$ $\left\{ \frac{\pi i k / T}{(2\pi d)^2 - (2\pi \frac{k}{T})^2} - \frac{T}{4\pi i k} \right\}$
Nullziehungs- Rampe	πt	$\frac{i\pi}{\pi f} \{ T \cos(\pi f T) + \frac{1}{\pi f} \sin(\pi f t) \}$	$\frac{i\pi T}{2\pi} \sum_{k=-\infty}^{\infty} (-1)^k \frac{1}{k} \delta(f - \frac{k}{T})$ $k \neq 0$
stochastisches- Rauschen	$r(t)$ ee	$R(f) = \begin{cases} \frac{n}{2} & \text{für } f < f_g \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$	

Tabelle 3, Zeit- Frequenzdarstellung des Modellsignals [5.1,2].

Das folgende Bild zeigt die einzelnen Signalanteile im Meßinter-
vall $-T/2 \leq t \leq T/2$ als Ergebnis der diskreten, inversen Fou-
riertransformationen der in Tabelle 2 angegebenen spektralen Zer-
legungen $S(f)$ des Zeitsignals $s(t)$.

Das Gesamtsignal im Frequenzbereich ergibt sich nach dem Additi-
onstheorem der Fourieranalyse als Summe der einzelnen spektralen
Anteile $F(f)_1$.

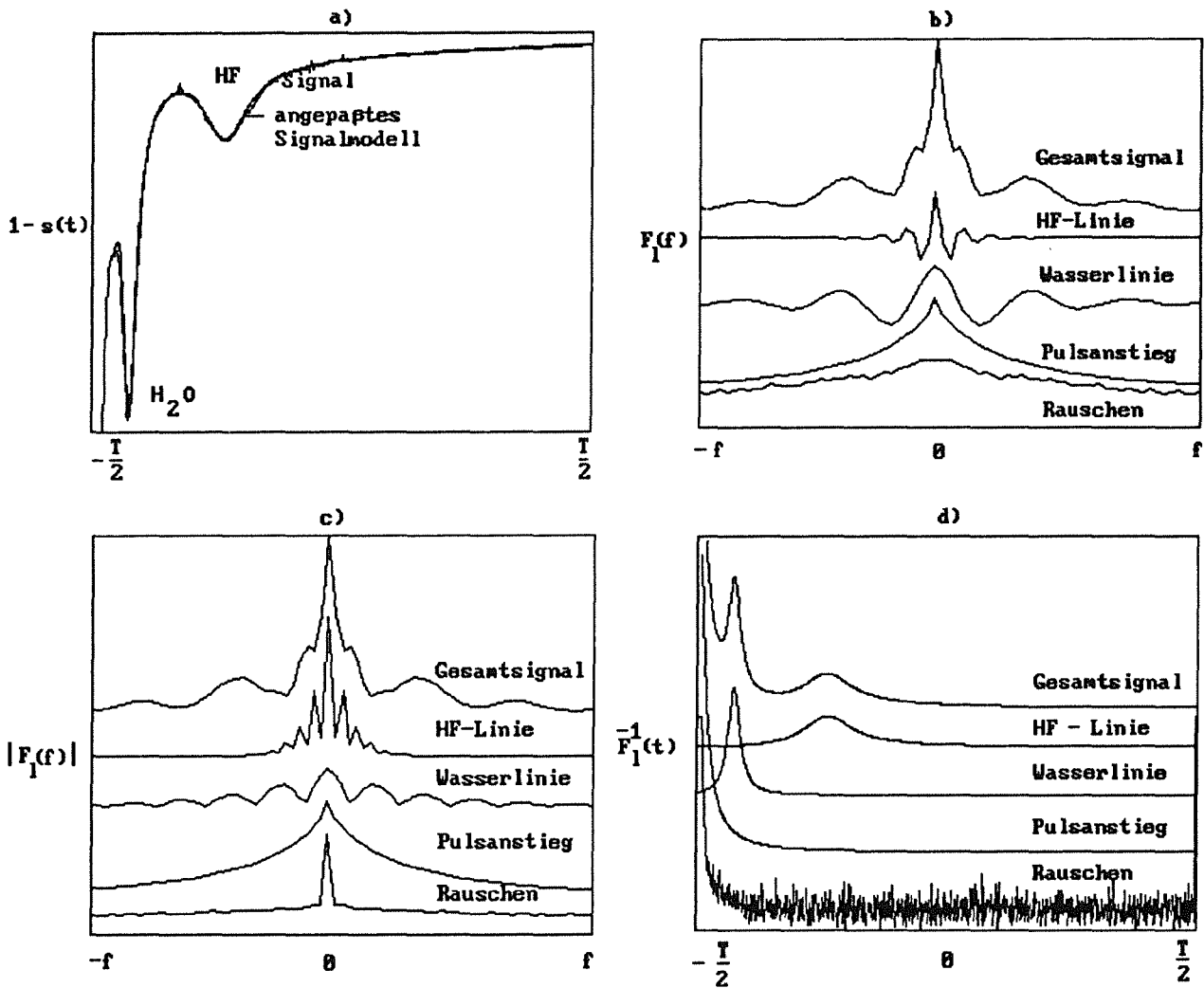


Bild 5.2.1 a,b

Signalanteile im Zeit- und Frequenzbereich

a) zeigt ein digitalisiertes Meßsignal, sowie das simulierte Modellsignal, aus der Summe dreier frequenzverschobener Lorentzkurven im Zeitbereich berechnet.

b) Fourierkoeffizienten, berechnet aus den simulierten Zeitsignalen, entsprechend a).

c) zeigt die entsprechenden Leistungsdichten des elektrischen Signals.

d) Simulation der Zeitsignalanteile, zur Kontrolle als inverse Fouriertransformation aus den spektralen Anteilen b) berechnet.

Die FT der Lorentzform entspricht einer mit der Konstanten $\tau=1/\Gamma$ abklingenden, geraden Rampenfunktion im Frequenzbereich.

Die überlagerten Cosinusterme werden durch die Ursprungsverschiebung $\beta T \neq 0$ verursacht, von deren Betrag auch die Phasenlage abhängt, vgl. Tabelle 3.

Zunächst wird folgendes Signalauswerteverfahren realisiert:

- nach dem Abzug des Signalanteils I_0 erfolgt die Effektivwertbildung durch Gleichrichten des periodischen Signals $s(t)$ und Mittelung im Beobachtungszeitraum T

$$s = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} |s(t)| dt$$

Die Realisierung erfolgt durch eine Präzisionsgleichrichtung der 2.5 KHz Pulsfolge mit nachgeschalteter Tiefpaßfilterung zur Abtrennung des konzentrationsproportionalen Gleichanteils.

Der durch geänderte Laserspezifikationen des Herstellers notwendige Übergang vom Absorptionsbereich $R(0)$ zu $P(1)$, vgl. Bild 5.1.1, und die im Abstimmintervall überlagerte Linienabsorption des Wassers erfordern zusätzliche Maßnahmen zur Signalaufbereitung.

Untersucht wird zunächst der Einfluß

- der Filterung mit einem Bandpaß
- der Signalquadratur mit anschließender Tiefpaßfilterung

sowie die Güte des Verfahrens durch Betrachtung des relativen Fehlers, der durch die Verarbeitung des realen Meßsignals gegenüber dem idealen HF-Absorptionssignal entsteht.

Die Mittenfrequenzen des Bandpasses $H(f)$ mit der verschwindenden Bandbreite Δf sind: $\pm f_B = \pm k_B/T$; rect kennzeichnet die Rechteckfunktion der Breite Δf .

$$H(f) = \lim_{\Delta f \rightarrow 0} \text{rect}\left(\frac{f}{\Delta f}\right) \cdot \left\{ \delta\left(f - \frac{k_B}{T}\right) + \delta\left(f + \frac{k_B}{T}\right) \right\}$$

Das Ausgangssignal folgt durch Multiplikation

$$S_B(f) = H(f) \cdot S_p(f)$$

21)

$$S_B(f) = \frac{2}{T} \sum_{l=1}^{l=3} \sum_{\substack{k=-\infty \\ k \neq 0}}^{k=\infty} I_l e^{-\tau_l \left| \frac{k}{T} \right|} \cdot \cos\left(\frac{k}{T} \beta_l\right) \cdot \left\{ \delta\left(f - \frac{k_B}{T}\right) + \delta\left(f + \frac{k_B}{T}\right) \right\}$$

nach Quadratur, Tiefpaßfilterung und Radizieren

$$\sqrt{S_{BT}}(f) = \left\{ \frac{2}{T} \sum_{l=1}^{l=3} I_l e^{-\tau_l/2 \left| \frac{k}{T} \right|} \right\}^{1/2}$$

folgt der relative Fehler Q des Meßsignals im Vergleich zum idealen HF-Absorptionssignal

$$Q = \left(\sqrt{S_{BT}} - \sqrt{S_{HF}} \right) / \sqrt{S_{HF}}$$

Das stochastische Rauschen $e(t)$ mit dem Erwartungswert Null wird im Zeitbereich durch die Autokorrelationsfunktion

$$r_{ee} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} e(t)e(t'+t)$$

definiert, im Frequenzbereich folgt durch Fouriertransformation die spektrale Leistungsdichte $R_{ee}(f)$, bzw. bei Bandbegrenzung $S_{ee}(f)$ aus Tabelle 3.

Der stochastische Fehler wird im Signalmodell additiv berücksichtigt.

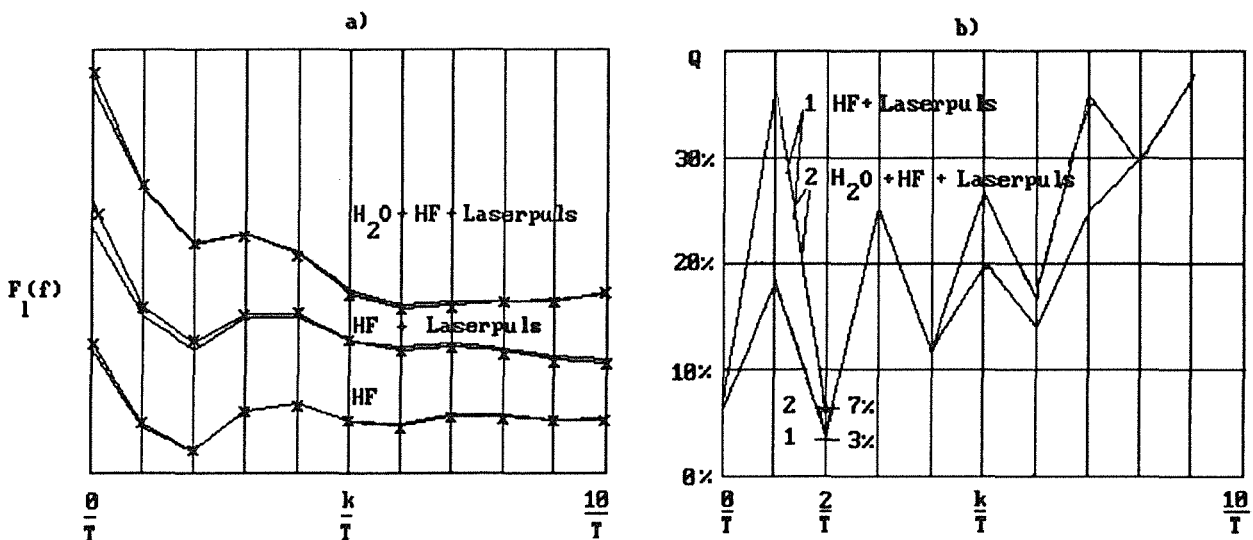


Bild 5.2.2 a,b

a)x: Spektren aus dem analytischen Modell Gl.21 berechnet, durchgezogene Kurve: numerische Rechnung mit FFT-Transformation der Daten des Zeitbereichs, entsprechend Bild 5.2.1 a).

b)relativer Fehler Q des Meßsignals gegenüber dem idealen HF-Absorptionssignal als Funktion der Bandpaßfrequenz, für: $HF + \text{Laserpuls}$ (1), $H_2O + HF + \text{Laserpuls}$ (2), sowohl analytisch nach Gl.21, als auch mit FFT-Datensatz numerisch berechnet. Der relative Fehler liegt zwischen 3% ohne Wasserlinie und ca 7% unter dem Einfluß der Wasserabsorption bei einer Mittenfrequenz $f_0 = 2/T$ des Bandpaßfilters, s. Bild 5.2.2 b).

Zur Frequenzanalyse und Berechnung der Filtergüte können die Lorentzformen durch eine das Absorptionsintegral äquivalent beschreibende Rechteckfunktion angenähert werden.

Das Verfahren ist in der Spektroskopie als Näherung der 'äquivalenten Breite' eingeführt, vgl.[5.5] S.125ff. Die Berechnung der Filtergüte führt mit Rechteckfunktionen zum gleichen Ergebnis [5.6].

Aufgrund der 1990 verschärften Emissionsgrenzwerte der TA-Luft für Fluorwasserstoff von 5 mg/Ncbm auf 2 mg/Ncbm und der damit geforderten Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit einerseits, sowie der verschärften Lieferproblematik spektral 'passender' Diodenlaser andererseits, wird auf die Anwendung analoger Filtertechniken verzichtet und der Übergang zur digitalen Datenverarbeitung vollzogen.

Eine wichtige Randbedingung ist durch die Weiterverwendung der seit 1987 integrierten Rechnerbaugruppe, auch für die digitale Geräteausführung, unter weitestgehender Beibehaltung der bereits entwickelten Systemsoftware vorgegeben.

Vor der Modellbildung wird die Identifikation und Abschätzung der erforderlichen Eingabeparameter durchgeführt.

5.3 Ermittlung der Modellparameter

Die Eingabeparameter des Modells müssen für die Anpassung bezüglich ihrer Absolutgröße festgelegt werden, dazu dienen

- die vom Laserhersteller bereitgestellten spektralen und elektrischen Daten des eingesetzten Diodenlasers
- eigene Messungen mit einem Fabry-Perot Interferometer hoher Auflösung
- Signalmessungen der 200 usec Laserpulse am Ge-Detektor des Diodenlaserphotometers mit 8-Bit Auflösung und Mittelung.

5.4 Ergebnisse der Modellrechnungen

Die explizite Berechnung der Gl.20 S.53, führt zum analytischen Signalmodell des gemittelten, 200 usec dauernden Laserpulses.

Die Modellbildung erfolgt in den Schritten

- Anpassung der Modellparameter an die aktuelle Messung
- Definition eines Gütemaßes der Anpassung
- Bewertung des gefundenen Modells anhand des linearen Regressions-schätzers R für die Differenz aus Meß-und Modelldaten.

Die Definition der Güte des Modells erfolgt unter den folgenden Voraussetzungen

- die Meßdaten y sind nicht mit systematischen Fehlern behaftet
- die Fehler der Meßdaten y sind normalverteilt, die unabhängige Variable t ist determiniert.

Für eine gegebene Fehlerverteilung sei die beste Anpassung eines Modells an die Messung y durch diejenigen \hat{y} definiert, die die Differenz zwischen Signal und Modell bzw. die Norm

$$22) \quad \hat{D} \equiv || y - \hat{y} ||$$

minimalisieren.

Das geschieht durch solche Funktionen \hat{y} , die mit größter Wahrscheinlichkeit die Meßdaten y unter Berücksichtigung der zugrundeliegenden Fehlerverteilung reproduzieren.

Die resultierenden Modellfunktionen sind in diesem Fall erwartungstreue Schätzungen kleinster Varianz der 'wahren' Größen y [5.7].

Für normalverteilte Fehler und N Messungen gilt

$$p_{\hat{y}/y} = \frac{1}{2\pi^{N/2} \prod \sigma_i} e^{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N [(y_i - \hat{y})/\sigma_i]^2}$$

Die Maximierung der bedingten Wahrscheinlichkeit ist gleichbedeutend mit der Minimierung des Exponentialausdrucks.

Unter Ansatz der Modellfunktion als Linearkombination aus m linear unabhängigen Kalibrierfunktionen x

$$\hat{y} = \sum_{j=1}^m \hat{a}_j \cdot x_{i,j}$$

folgen die mit $\sigma_i^2 = y_i$ gewichteten Differenzen

$$D = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} \cdot (y_i - \sum_{j=1}^m \hat{a}_j \cdot x_{i,j})^2$$

Durch partielle Differentiation nach den Koeffizienten \hat{a}_k und Nullsetzung folgt die Bedingung für die kleinsten Fehlerquadrate

$$\frac{\delta D}{\delta \hat{a}_k} = 2 \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} \cdot (y_i - \sum_{j=1}^m \hat{a}_j \cdot x_{i,j}) \cdot x_{i,k} = 0$$

es folgt mit dem Projektionstheorem der Vektoralgebra

$$\hat{y}^T (y - \hat{y}) = 0 \quad \text{oder} \quad \hat{a}^T x^T y = \hat{a}^T x^T x \hat{a}$$

somit für die gesuchten a die Gauß'sche Normalengleichung, [5.8]

$$23) \quad \hat{a} = (x^T x)^{-1} x^T y \quad \text{bzw.} \quad \hat{a} = F^{-1} \cdot d$$

nach entsprechender Definition der Meßmatrix $F = (x^T x)^{-1}$ und des Datenvektors $d = x^T \cdot y$

Der Hauptrechenaufwand erstreckt sich auf die Matrixinversion der Systemmatrix F^{-1} .

Aufwandreduziertes Verfahren für den vorhandenen Prozessor

Im Folgenden wird ein vereinfachtes Rechenverfahren zur Schätzung der Koeffizienten \hat{a} mit variabler Zahl von Kalibrierfunktionen untersucht, wobei die Einhaltung der Bedingungen

- positive Wertigkeit aller gemessenen spektralen Anteile
- Abzug des unspezifischen Pulssockels durch das in 6.1 beschriebene Verfahren der Signalnullziehung

vorausgesetzt wird.

Der zweite Punkt entspricht der Orthogonalisierung der aufgrund des Signalsockels zunächst linear abhängigen Kalibrierfunktionen.

Die ermittelten \hat{a} sind positiv definite Multiplikatoren, die eine Abweichung der aktuellen Stoffkonzentrationen, die sich im Meßsignal manifestieren, von denjenigen der Kalibrierspektren angeben. Die Konzentrationsbestimmung der gesuchten n-ten Komponente (hier: Fluorwasserstoff) reduziert sich auf die Multiplikation, vgl. [5.9-11]

$$c_{\text{HF}}^{\text{Mess}} = c_{\text{HF}}^{\text{Kal}} \cdot \hat{a}_n$$

Dies gilt unter der Randbedingung der Gültigkeit des Beer-Lambertschen Gesetzes und der resultierenden linearen Abhängigkeit des Extinktionssignals von der Stoffkonzentration.

Für die Nennerdeterminante C gilt im Fall vier vorgegebener Kalibrierfunktionen $K_{i,j}$

$$C = \begin{bmatrix} \sum_i \frac{K_{1,1}^2}{y_i} & \sum_i \frac{K_{1,1} \cdot K_{1,2}}{y_i} & \sum_i \frac{K_{1,1} \cdot K_{1,3}}{y_i} & \sum_i \frac{K_{1,1} \cdot K_{1,4}}{y_i} \\ \sum_i \frac{K_{1,2} \cdot K_{1,1}}{y_i} & \sum_i \frac{K_{1,2}^2}{y_i} & \sum_i \frac{K_{1,2} \cdot K_{1,3}}{y_i} & \sum_i \frac{K_{1,2} \cdot K_{1,4}}{y_i} \\ \sum_i \frac{K_{1,3} \cdot K_{1,1}}{y_i} & \sum_i \frac{K_{1,3} \cdot K_{1,2}}{y_i} & \sum_i \frac{K_{1,3}^2}{y_i} & \sum_i \frac{K_{1,3} \cdot K_{1,4}}{y_i} \\ \sum_i \frac{K_{1,4} \cdot K_{1,1}}{y_i} & \sum_i \frac{K_{1,4} \cdot K_{1,2}}{y_i} & \sum_i \frac{K_{1,4} \cdot K_{1,3}}{y_i} & \sum_i \frac{K_{1,4}^2}{y_i} \end{bmatrix}$$

Der zyklische Austausch der Spaltenvektoren $j=1..4$ durch den Lösungsvektor führt zu den Zählerdeterminanten $Z_{j=1..4}$.

$$Z_j = \begin{bmatrix} \cdot & \sum_i K_{i,1} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \sum_i K_{i,4} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \sum_i K_{1,4} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \sum_i K_{1,4} & \cdot & \cdot \end{bmatrix}$$

Die Berechnung der Normalengleichung 23) wird für $j=1..4$ linear unabhängige, positiv definite Kalibrierfunktionen durchgeführt. Die Kalibrierfunktionen beschreiben die Anteile

- Laserpulsanstieg
- Rampenfunktion
- Wasserabsorptionslinie
- Fluorwasserstoffabsorptionslinie

Zur vereinfachten Lösungsberechnung der \hat{a} wird das Determinantenverfahren herangezogen. Die Konzentrationsmultiplikatoren der Kalibrierspektren berechnen sich aus den Quotienten

$$\hat{a}_j = \frac{z_j}{c} \quad \text{für } j = 1..n \text{ linear unabhängige Kalibrierspektren}$$

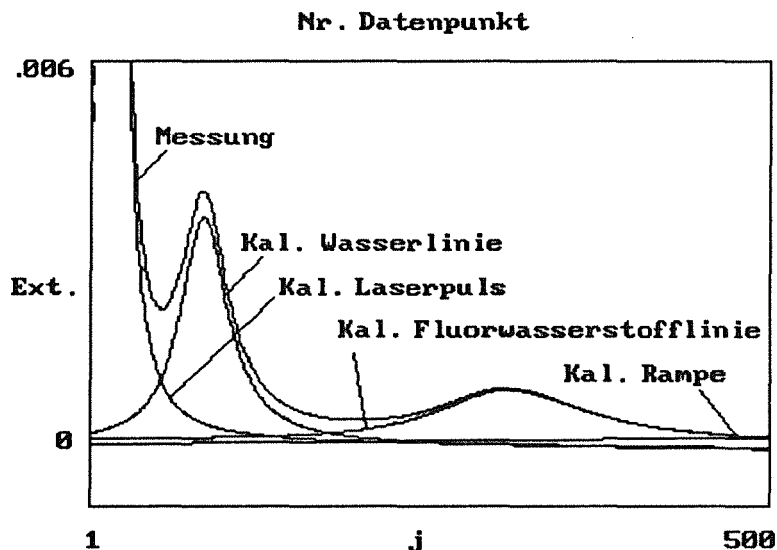


Bild 5.4.1

es zeigt die vier zur Anpassung der \hat{a} verwendeten, linear unabhängigen Kalibrierspektren und ein Meßsignal.

Die berechneten Konzentrationsmultiplikatoren der Kalibrierspektren ergeben für den Fall der Übereinstimmung von Kalibration und

Messung für die linear unabhängigen Signalanteile die Werte:

Rampe Laserpuls Wasserlinie Fluorwasserstofflinie

$a_1 = 4.8420111$ $a_2 = 1.01417873$ $a_3 = 1.07584153$ $a_4 = 0.89554252$

Die Wahl der Basisfunktionen wird im Beispiel anhand der spektroskopischen Vorkenntnis getroffen, die sich in Gl.20 manifestiert, es bleibt anzumerken, daß es beliebig viele orthogonale Basissysteme gibt, mit denen die zeitkontinuierlichen Signalfunktionen darstellbar sind, vgl.[5.12].

Aus der Linearkombination

$$24) \quad \hat{Y}_i = \hat{a}_1 \cdot K_{i,1} + \hat{a}_2 \cdot K_{i,2} + \hat{a}_3 \cdot K_{i,3} + \hat{a}_4 \cdot K_{i,4}$$

folgt die L.Q. Schätzung der Signalfunktion im Sinne der Gl.22.

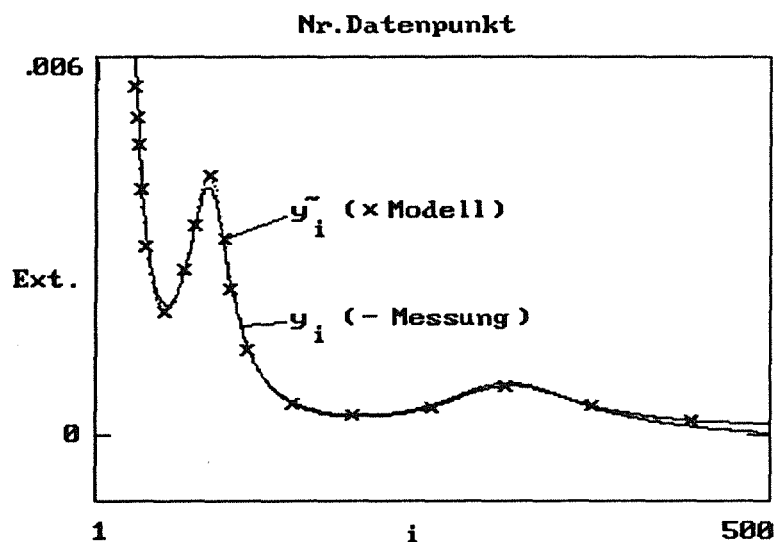


Bild 5.4.2

Messung y_i und Schätzer \hat{y}_i des Gesamtspektrums.

Aufgrund der fehlerbehafteten Messungen y_i sind die \hat{a}_i Schätzgrößen der 'wahren' a_j , eine Bewertung der Multiplikatoren erfordert somit die Angabe der Varianz bzw. Kovarianz bei korrelierten Messungen. Vom Standpunkt der Modellanpassung interessiert der Gesamtfehler, der aus der Summe der Meßfehler und der Fehlerfortpflanzung aufgrund der numerischen Bestimmung der \hat{a}_j resultiert.

Für die Differenzen D folgt die im Sinne der Norm Gl.22) beste Schätzung \hat{R} , \hat{R} ist die Regressionsgerade mit der Steigung \hat{m} und dem Ordinatenabschnitt \hat{b} , \hat{t} der (determinierte) Meßzeitvektor [5.13]

$$\hat{R} = \hat{m}t + \hat{b}$$

wobei: Steigung

Schätzvarianz (zwei Freiheitsgrade fehlen, deshalb N-2 !)

$$\hat{m} = \frac{N \sum_{i=1}^N \hat{t}_i \hat{D}_i - \sum_{i=1}^N \hat{t}_i \sum_{i=1}^N \hat{D}_i}{N \sum_{i=1}^N \hat{t}_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N \hat{t}_i \right)^2} \quad \text{Var}(\hat{R}) = \frac{\sum_{i=1}^N \hat{D}_i^2}{(N-2)}$$

Regressionskoeffizient

Korrelationskoeffizient

$$\hat{b} = \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N \hat{D}_i - \hat{m} \sum_{i=1}^N \hat{t}_i \right) \quad \hat{c} = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{t}_i - \bar{t})(\hat{D}_i - \bar{D}) / (N-1)}{\left(\sum_{i=1}^N (\hat{t}_i - \bar{t}) / (n-1) \right)^{1/2} \left(\sum_{i=1}^N (\hat{D}_i - \bar{D}) / (N-1) \right)^{1/2}}$$

definiert sind.

Für das ideal angepaßte Modell muß \hat{R} verschwinden, dabei gelten die Kriterien:

$$\hat{m} = 0, \quad \text{var}(\hat{R}) = \text{var}(y), \quad \hat{b} = 0, \quad \hat{c} = 0$$

Steigung m und Abszissenabschnitt b verschwinden, der Korrelationskoeffizient \hat{c} besitzt im Idealfall einer zur Abszisse parallelen Geraden den Wert Null. Die Schätzvarianz entspricht der Varianz der Differenzen D.

Zur Untersuchung des Regressionsverhaltens werden einige Beispiele betrachtet, dazu erfolgt zunächst die Anpassung des Modells an Referenzdatensätze, die folgende Signalformen enthalten:

- Nullmessung mit Stickstoff
- Messung mit 120g/Ncbm Wasser, HF-Konzentration ca. 3mg/Ncbm
- Messung mit 120g/Ncbm Wasser, HF-Konzentration ca. 20mg/Ncbm

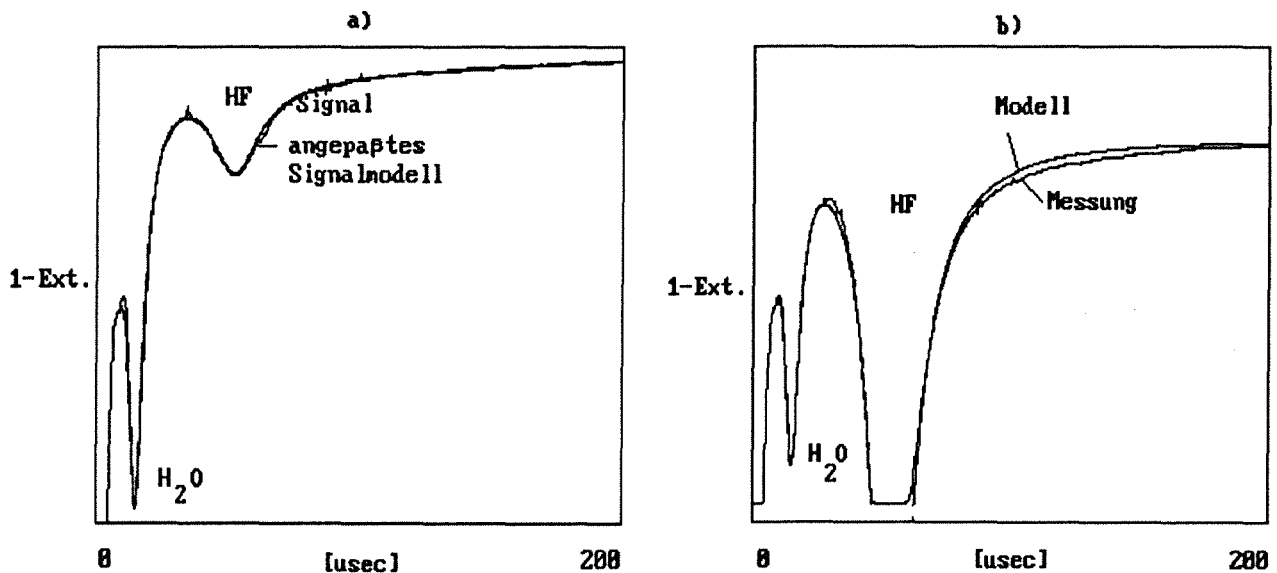


Bild 5.4.1

a) HF 3mg/Ncbm

b) HF 20mg/Ncbm berechnete Modelldaten und Meßdaten, Wasserkonzentration 120g/Ncbm, HF-Konzentration

Jeder Datensatz enthält 1024 äquidistante Datenpunkte von 256 gemittelten, 200 usec dauernden Laserpulsen.

Berechnet wird R für die Fälle:

- Nullmessung mit Stickstoff
- Messung mit 120g /N cbm Wasser, HF ca. 3 mg/N cbm.

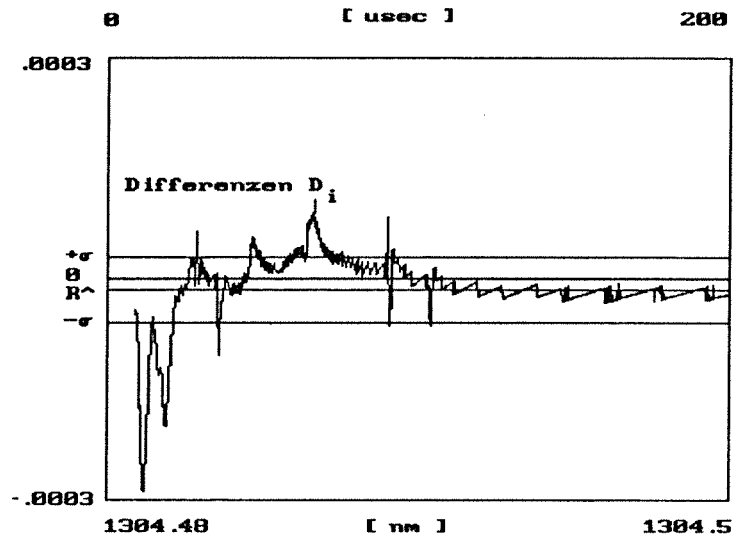


Bild 5.4.2 Differenz zwischen Modell- und Meßdatensatz für einen Laserpuls, kleine HF-Konzentration, \hat{R} berechnete Regressionsgerade.

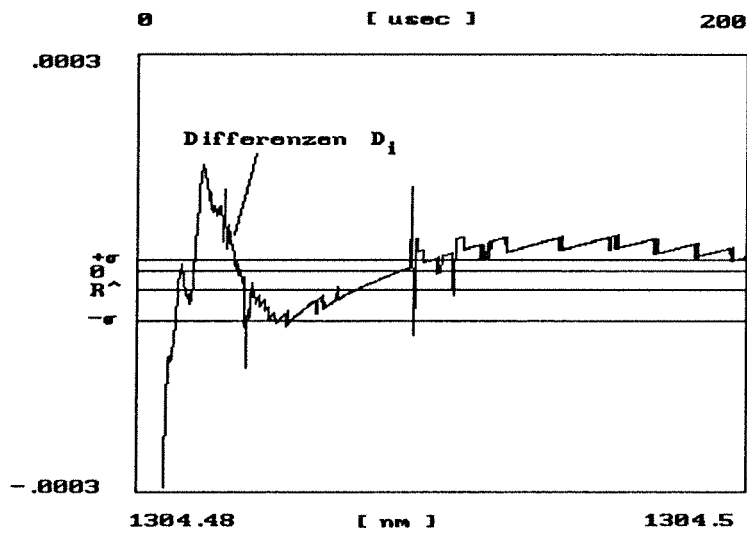


Bild 5.4.3

Differenz aus Modell- und Meßdaten, Nullpunktmessung mit Stickstoff, \hat{R} berechnete Regressionsgerade, berechnete Standardabweichungen des Regressionsschätzers.

Die berechneten Standardabweichungen betragen, angegeben in Extinktion für den Fall kleiner HF-Konzentration und dem Mittelwert

aus 256, jeweils 200 usec dauernden Laserpulsen:

$$s = 4.4 \cdot 10^{-5}$$

für Stickstoff

$$s = 4.1 \cdot 10^{-5}$$

Die entsprechenden Abweichungen der Regressionsgeraden R vom Nullpunkt betragen in beiden Fällen

$$R = 1.1 \cdot 10^{-5}$$

Extinktionseinheiten.

Der Fehler des Signalmodells liegt somit um mindestens eine Größenordnung unter der Extinktion des kleinsten erfaßbaren Meßwerts. Die Modellanpassung von Fall 1 an Fall 2 erfolgt durch Nullsetzen der HF-Linienstärke im Modell, bei sonst identischem Parametersatz. Die Stabilität des Modells ist somit für unterschiedliche HF-Konzentrationen nachgewiesen.

Im nächsten Schritt erfolgt die Simulation des Einflusses unterschiedlichen Wassergehalts auf die Bestimmung der HF-Konzentration im Bereich 3 mg/Ncbm.

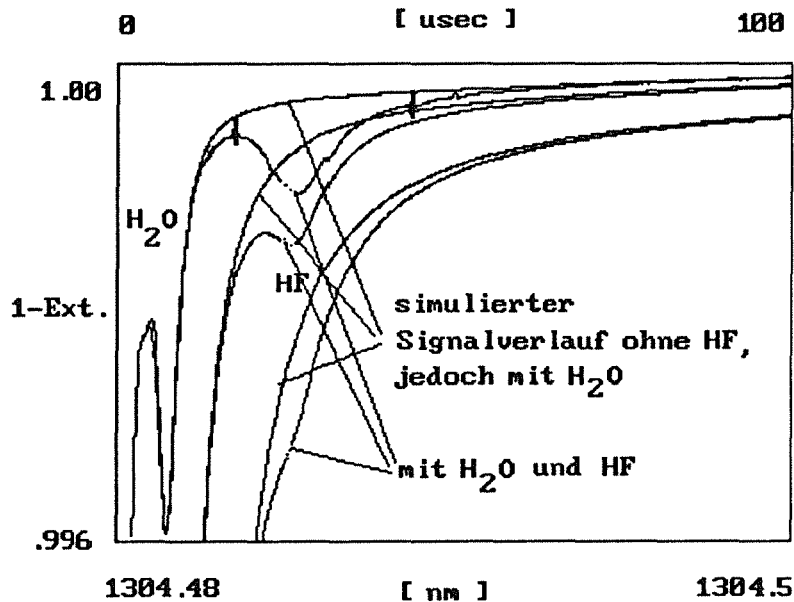


Bild 5.4.4

Simulation des Einflusses von Wasserkonzentrationen im Bereich 0-2000g/N cbm auf das Absorptionssignal.

Die Aufgabe liegt in der Ermittlung des HF-Anteils am Gesamtab-sorptionssignal, dies ist bei hohem Wassergehalt und kleinem HF-Anteil nur durch den Abzug des Wasseruntergrundes zu erreichen, da kein Unterscheidungsmerkmal für die überlappenden Absorptions-bereiche vorhanden ist.

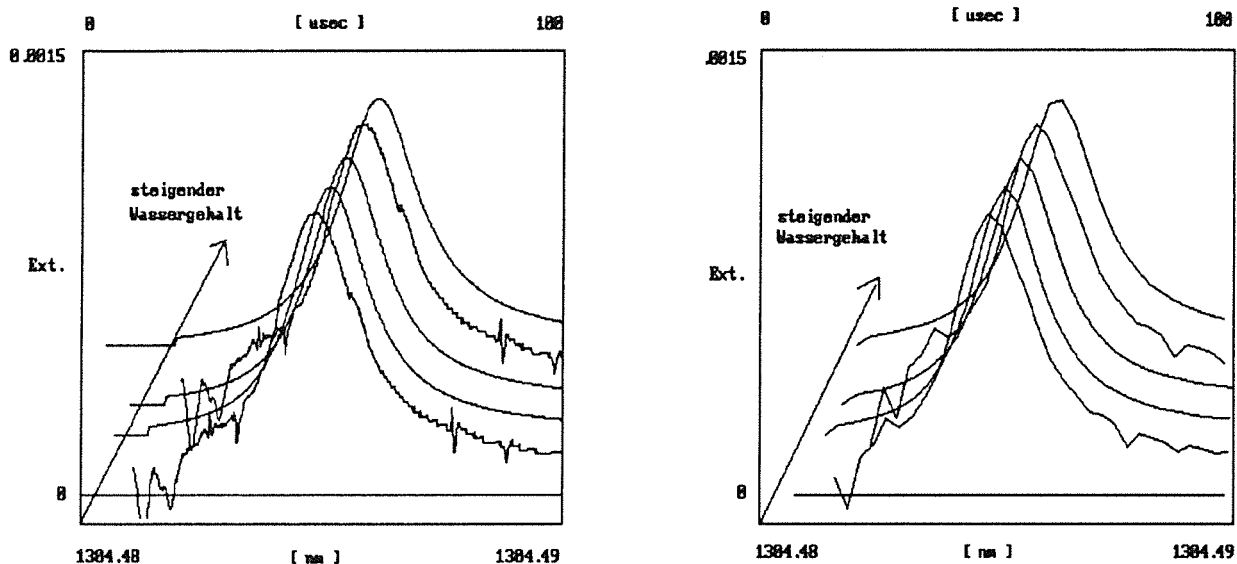


Bild 5.4.5 a,b

- a) HF-Nettoabsorptionssignal, ca.3mg/ Ncbm HF, nach Abzug des simulierten Untergrundsignals für unterschiedlichen Wasseranteil im Bereich 0-2000g/N cbm.
- b) Mit 10, anstelle von 1024 Stützstellen, bzw. Subtraktionen berechnet.

Die Rechnung zeigt die Unabhängigkeit der HF-Nettoabsorption vom Wassergehalt, sie wurde zunächst mit dem vollen Datensatz von 1024 Stützstellen durchgeführt. Da die Berechnung im Hinblick auf die Digitalisierung zeitkritisch ist, wird untersucht, inwieweit eine Datenreduktion für die Berechnung des Nettoabsorptionssignals erreicht werden kann. Die Rechnungen mit dem reduzierten Datensatz zeigen bezüglich der Nettosignalform gute Übereinstimmung mit dem um den Faktor 100 größeren Datensatz.

Die Subtraktion des simulierten Wasseruntergrundes funktioniert somit auch bei schwach ausgeprägter HF-Absorptionslinie, bei der Minimaxkriterien zur Unterscheidung der Linien nicht mehr arbei-

ten. Die Subtraktion erfordert die Wahl der passenden Kennlinie aus der Schar des im Speicher des Geräterechners dokumentierten Kennlinienfeldes, dazu sind Auswahlkriterien zu definieren.

Zur Bewertung wird zunächst eine Parameterstudie durchgeführt, die Auswirkung unterschiedlichen Wasser- und HF-Gehalts zeigt die folgende Simulation des nullgezogenen Meßsignals:

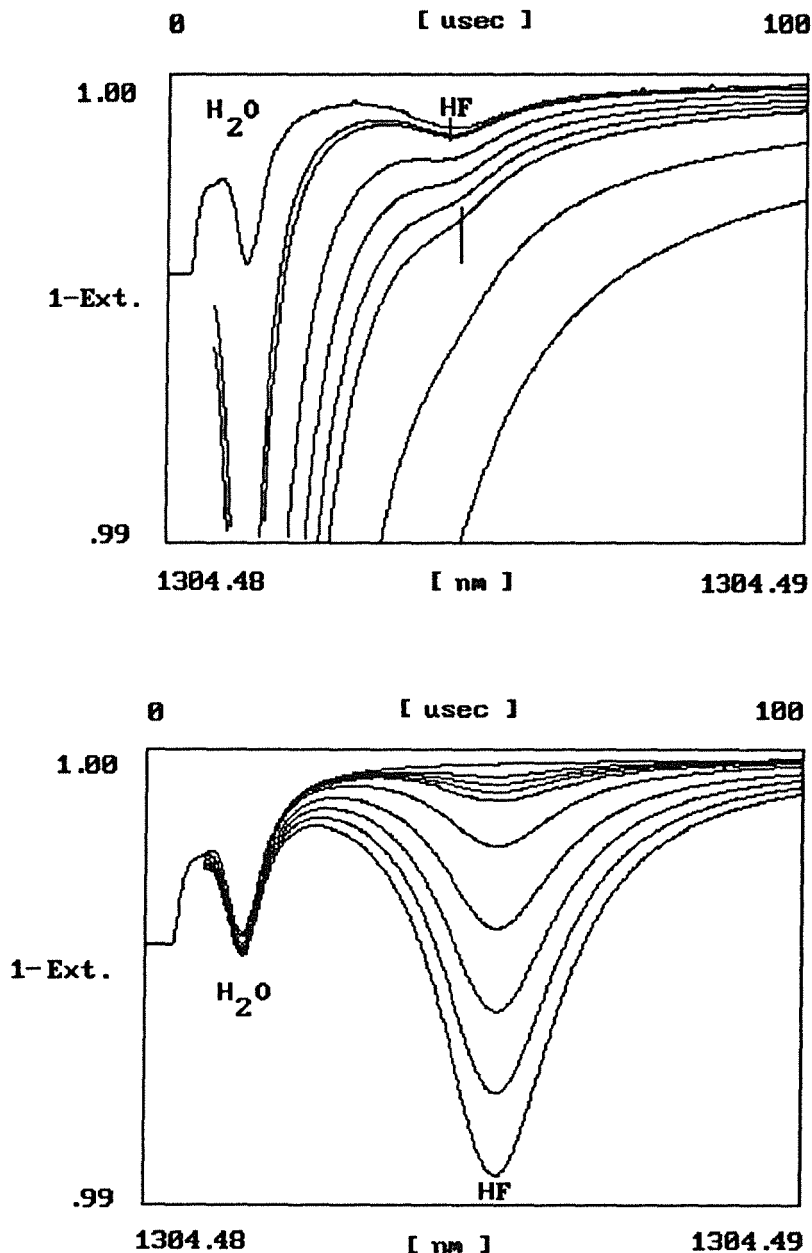


Bild 5.4.6 a,b

a) ca. 3mg/Ncbm HF, Wasserkonzentration 0 - 2000g/Ncbm.

b) Wasserkonzentration 120g/Ncbm, HF 1 - 50 mg/Ncbm.

Die Simulation zeigt, daß in Abhängigkeit vom Wassergehalt der Bereich der HF-Absorption von der Wasserabsorption fast vollständig überlappt wird, während bei kleinerer Wasserkonzentration die Überlappung durch die zeitlich folgende HF-Linie nur minimal ist, vgl. 5.4.6 b.

Dieses Verhalten ist auf die zeitlich nichtlineare Abstimmung der Laserwellenlänge über der Dauer des Strompulses zurückzuführen, sie führt zur Signaldehnung der Wasserabsorptionslinie in den HF-Absorptionsbereich hinein

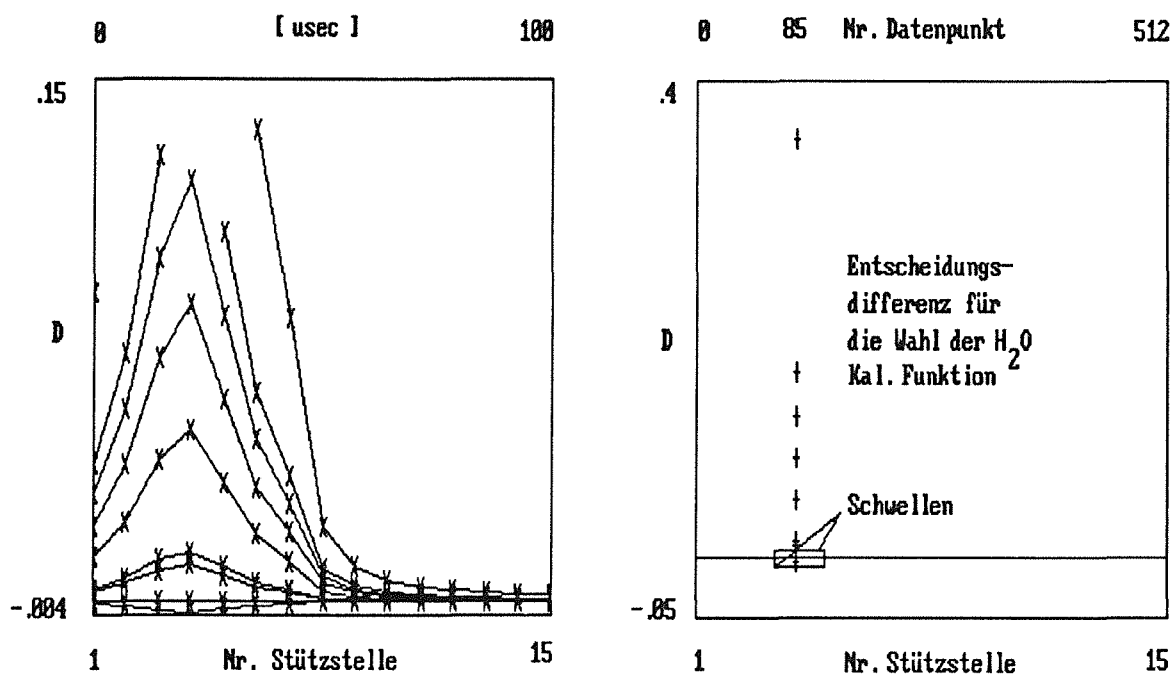


Bild 5.4.7

Differenzen D aus Modell- und Meßdaten für unterschiedliche Modellkennlinien und 15 Stützstellen.

Das Entscheidungskriterium zur Wahl der Kennlinie folgt aus der Größe der Differenz der vierten Stützstelle (Maximalwert der Wasserabsorption, zeitlich definiert) zu Null, aus dem Vorzeichen ergibt sich die Korrekturrichtung zur Auswahl der Kennlinie und damit das gesuchte Entscheidungskriterium.

Die folgenden Bilder zeigen den Effekt unterschiedlich guter Anpassung des HF-Absorptionssignals an einen realen Meßdatensatz, analog zum Verfahren der Anpassung der Wasserlinie, die bereits im Sinne der Norm Gl. 22 berücksichtigt ist.

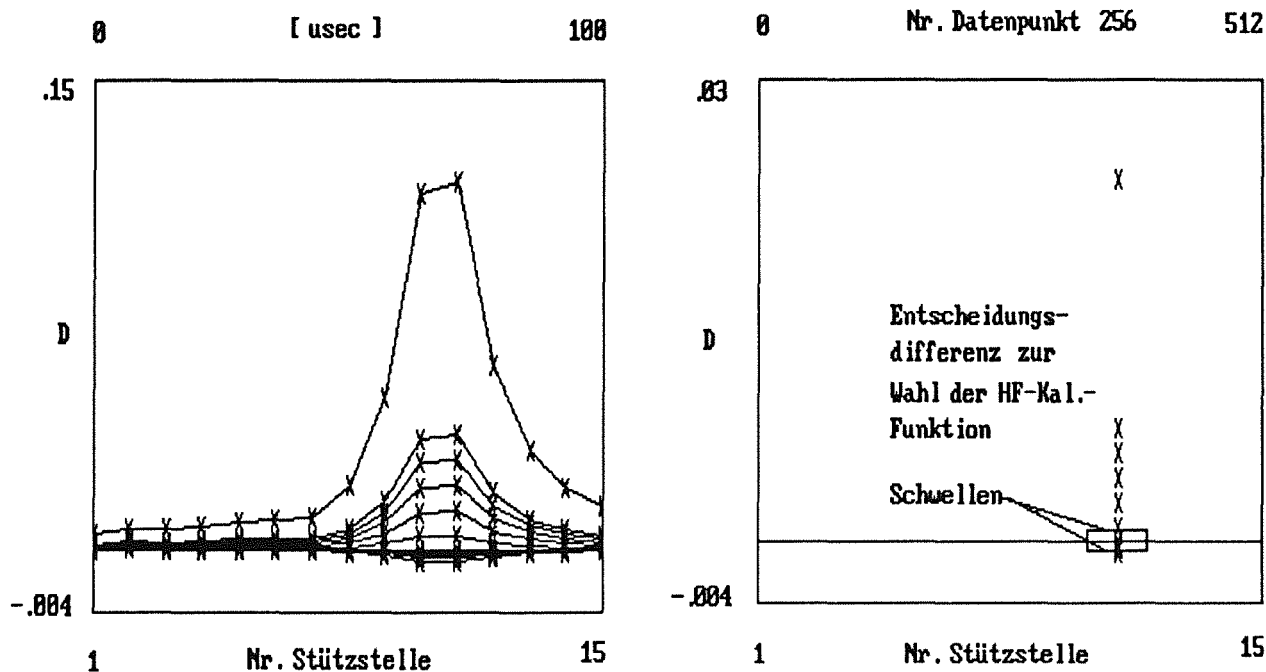


Bild 5.4.8

Anpassung des HF-Modells an Meßdaten durch Differenzbildung D.

Nach Wahl der passenden HF-Kennlinie, die durch einen eindeutigen Konzentrationswert gekennzeichnet ist, verschwinden alle Differenzen D, die im folgenden Bild gezeigte Regressionsgerade R verläuft durch Null, die Standardabweichung ist minimal.

Bei einer Fehlanpassung der Kalibrierspektren sind Vorzeichen und Betrag der Steigung davon abhängig und geben einen Hinweis zur Korrektur.

Das gesamte Kennlinienfeld wird a priori berechnet und durch reale Messungen mit der angegebenen Regressionsmethode für verschiedene Wasser- und HF-Konzentrationen verifiziert, dadurch entfällt dieser Rechenaufwand am Geräteprozessor.

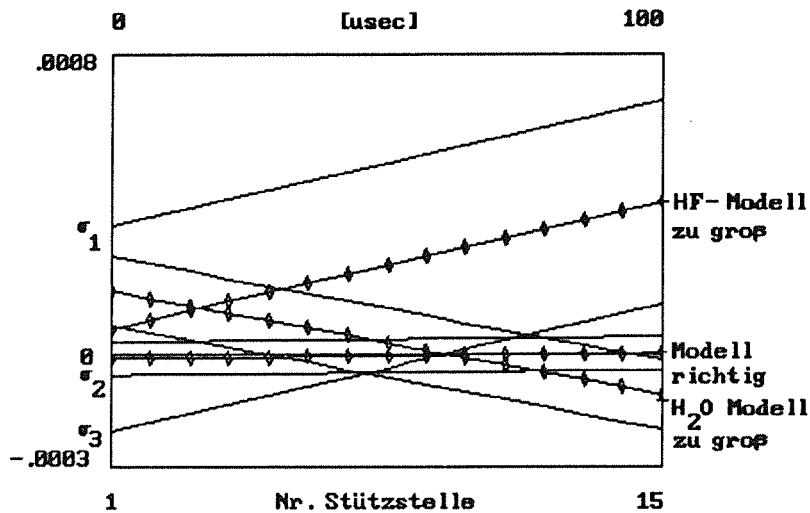


Bild 5.4.9

Regression aus 15 nichtäquidistanten Datenpunkten der Differenzen aus Meß- und Modelldaten, Einfluß fehlangepaßter Modelle auf die Regressionsschätzung R .

Die Signalanalyse ist durch folgendes Verfahren möglich

- die Ermittlung der im Sinne der Norm Gl.22 besten Schätzwerte der Multiplikatoren a_j
- die Berechnung des Modellschätzers y
- die Berechnung des Residualspektrums D
- die Bewertung der Wahl der Kalibrierspektren anhand D , gegebenenfalls andere Auswahl aus dem im Rechner abgespeicherten Feld
- die Berechnung des linearen Regressionsschätzers R aus D
- die Bewertung nach den angegebenen Kriterien für die beste Anpassung an die Gerade $y=0$.

Die Vorteile des Verfahrens sind

- die lineare Zuordnung von Extinktionssignal und Konzentrationswert ist auch bei hohen Konzentrationen möglich
- die Ermittlung der Güte der Anpassung erlaubt anhand der für definierte Signalzustände abgeleiteten Bedingungen für die D , R , c und $\text{var}(R)$ -Werte eine selektive Berechnung der a_j .

Der Rechenaufwand verringert sich dadurch erheblich, die Multiplikatoren müssen jeweils nur im nichtstationären Fall für den Teil der spektralen Anteile neu berechnet werden, die sich ändern. Bei reiner Änderung der Wasser- bzw. HF-Konzentration reduziert sich die Berechnung von der angegebenen 4x4 auf eine 2x2 Modelldeterminante, bei stationärem Betrieb ist nur die zweite Stufe des in Bild 5.4.10 skizzierten Verfahrens aktiv.

Die Wahlmöglichkeit der Kalibrierspektren aus einem vorgegebenen Feld begrenzt die Größe der F-Modellmatrix auf maximal 4.Ordnung bei der Anwendung der Signalnullziehung zur Ausblendung linear abhängiger Signalanteile.

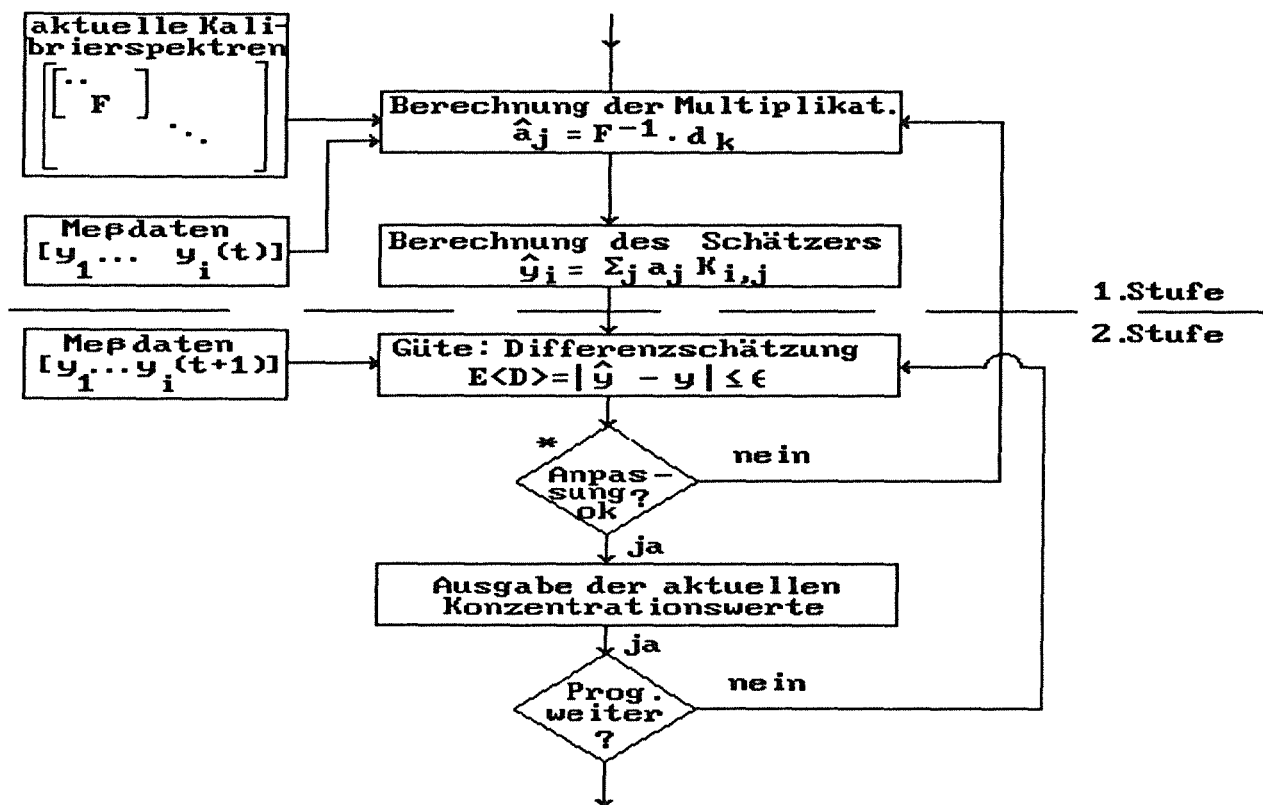


Bild 5.4.10

Flußdiagramm der Signalauswerteroutine für das Diodenlaserphotometer. * Kriterien, s.S.70.

Die Stabilität des Rechenverfahrens ist ein wichtiges Kriterium für die Güte der Konzentrationsbestimmung; in den folgenden Bildern wird der Einfluß

- der Änderung der Laserabstimmrate durch Alterung auf das Nettoabsorptionssignal [5.14]
- der Nichtlinearität von Extinktionswert und Konzentration bei großen Fluorwasserstoffkonzentrationen

untersucht.

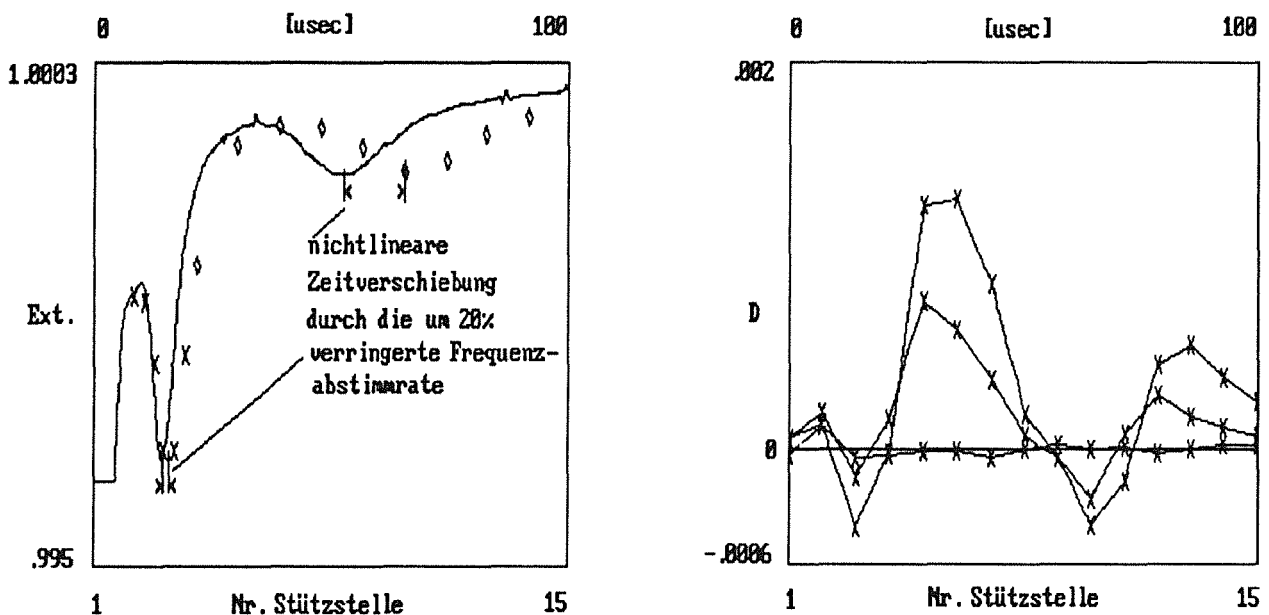


Bild 5.4.11

Einfluß der Verlangsamung der Abstimmrate auf das Signal und die Differenzen D aus Meß- Modelldaten unter Berücksichtigung von 15 Stützstellen.

Die Stabilität des Verfahrens wird untersucht, indem eine bis zu 20%-ige Abnahme der Laserabstimmrate im Lauf der Betriebsdauer vorgegeben wird.

Die Regressionsgerade zeigt eine deutliche Abweichung vom Wert Null und eine um den Faktor 10 größere Standardabweichung gegenüber der optimalen Anpassung des Modells an die Meßdaten.

Aus der zeitlichen Verzögerung des HF-Signals gegenüber dem

ausgewählten Kalibrierspektrum resultiert eine Signalform, die einer Differentiation entspricht; aus der Signalform kann auf das Ausmaß der Änderung der Abstimmrate geschlossen werden (Möglichkeit zur Kontrolle der Alterung des Lasers).

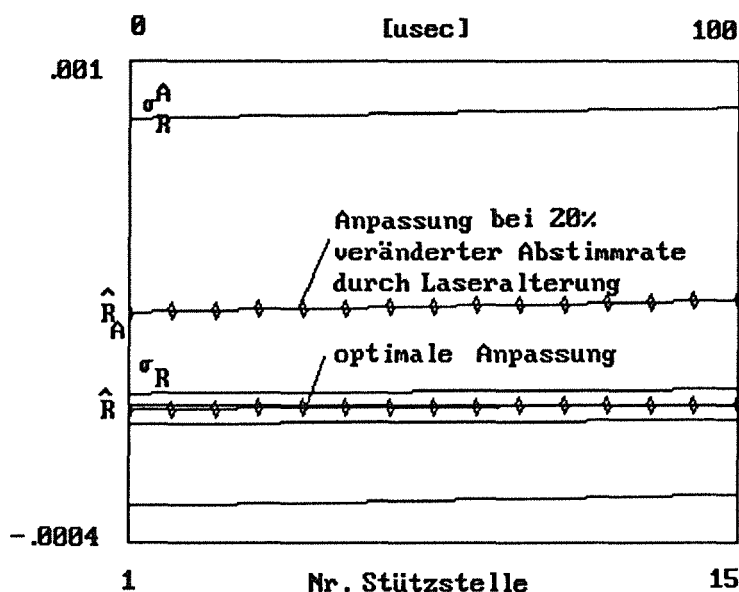


Bild 5.4.12

Einfluß der um 20% vergrößerten Abstimmrate auf die Anpassung von Meß- und Modelldaten.

Das Multiplikatorenverfahren benötigt keine explizite Integration der Nettosignalkurven, vgl. Bild 5.4.5 zur Konzentrationsbestimmung. Da das Verfahren alle durch Kalibrierung berücksichtigten Komponenten erfaßt, läßt sich auch die aktuelle Wasserkonzentration im Meßgas angeben.

Diese Zweikomponentenmessung ist wichtig im Hinblick auf die Bewertung des Einflusses des Wassergehaltes auf den Fluorwasserstofftransport durch das Probenahmesystem [7.3].

5.5 Übertragungseigenschaften des optischen Systems

Im Gegensatz zu thermischen Strahlern mit geringer zeitlicher und räumlicher Kohärenz [5.9] ergeben sich bei Diodenlasern im Bereich der für die Absorptionsmessungen relevanten Bandbreite von

10^{-3} nm, die durch Fabry-Perot Messung ermittelt wurde, Kohärenzlängen zwischen 30-60 m.

Diese übertreffen die optische Weglänge der eingesetzten Langwegzelle von 20m deutlich, dies ist aber Voraussetzung für die optimale Sichtbarkeit von Interferenzen aufgrund des Verhaltens der Modulations-Transfer-Funktion (MTF), deren Betrag den Kontrast charakterisiert.

Für die Auslegung des optischen Systems folgt daraus die größtmögliche Reduktion der Anzahl von Materialgrenzschichten zur Vermeidung von Reflexionen, die zur Überlagerung des Meßsignals mit Fabry-Perot Modulationen führen.

Bei Einstellung der optischen Weglänge wird am Küvettenausgang mit dem auf 'unendlich' eingestellten Infrarot-Sichtgerät eine granulare Struktur des letzten Spiegelbildes mit heller 0-ter Ordnung des Lasermaximums beobachtet.

Die konzentrische Ringstruktur des Beugungsbildes ist nur noch schwach zu erkennen.

Die granulare Struktur verändert im Beobachtungszeitraum ständig ihre Intensitätsverteilung. Die Ursache dieses Effekts liegt im Zusammenwirken der kohärenten Beleuchtung, der zeitlich veränderlichen Schlierenbildung [5.15] und den Oberflächenfehlern der Küvetten Spiegel.

Oberflächenunebenheiten in der Größenordnung der eingesetzten Lichtwellenlänge (beispielsweise durch Anätzen der ungeschützten Goldschicht durch HF und Wasserdampf) bewirken diesen Speckle-Effekt [5.16], der unter anderem in der Oberflächenmeßtechnik zur Rauigkeits-Bestimmung Anwendung findet.

Die Oberflächenrauigkeiten führen zu Streulicht, das bei Bestrahlung im sichtbaren Bereich mit einem He-Ne-Justierlaser bei kollimiertem Auftreffen zur Ausleuchtung der gesamten Spiegelfläche führt.

Das Streulicht gelangt teilweise auf kürzerem Weg als dem der eingestellten optischen Weglänge in den Detektor und führt zur zeitlichen Änderung des Extinktionswerts E bei konstanter, spezifischer Stoffkonzentration in der Meßküvette.

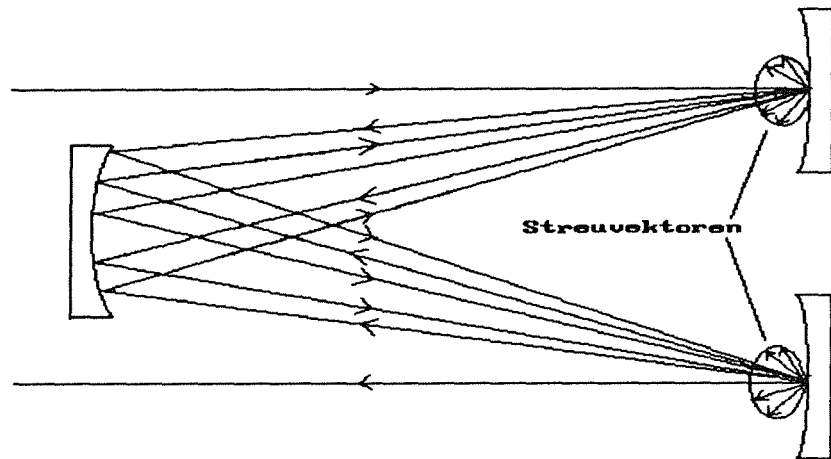


Bild 5.4.13

Optisches 'Übersprechen' beim mehrfach gefalteten Strahlengang einer White-Zelle durch Streuzentrenbildung und Störung der räumlichen Kohärenz aufgrund der Korrosion der Spiegelschichten und dadurch verursachte räumlich variierende Phasenverschiebungen über dem Querschnitt der reflektierenden Schicht.

Ein weiterer Effekt nachlassender Spiegelschichten ist das Auftreten starker Absorption bei jedem Reflexionsdurchgang, dies führt zur Einschränkung der Gültigkeit des Beer-Lambertschen Gesetzes, das einen linearen Zusammenhang von Extinktion und Konzentration nur für den Fall schwacher Absorption auf der gesamten optischen Übertragungstrecke garantiert!

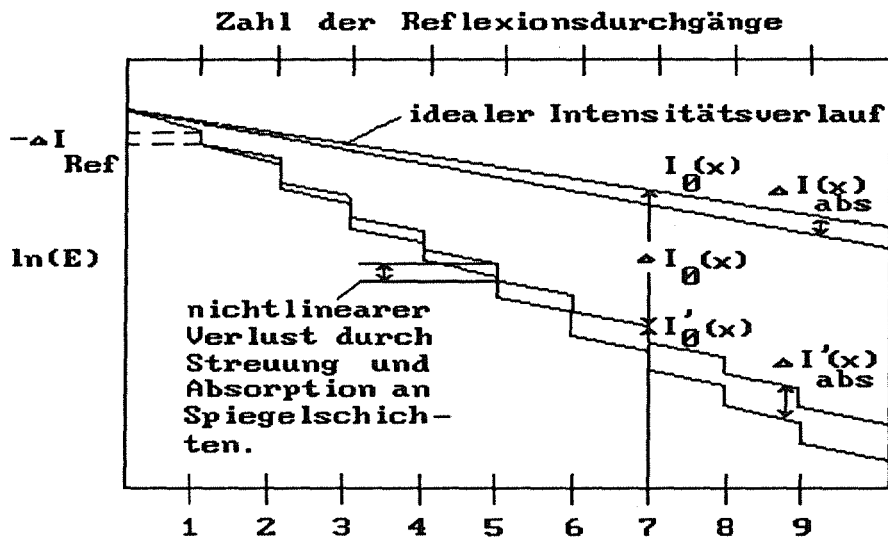


Bild 5.4.14

Einschränkung der Gültigkeit des Beer-Lambertschen Gesetzes aufgrund starker Lichtabsorption an korrodierten Spiegelschichten.

Die stufenweise Verringerung der Intensität $I^0 = I_0 - \Delta I_n$ durch Absorption und Streuung an der Spiegelschicht führt aufgrund der proportionalen Abhängigkeit der stoffspezifischen Absorptionsbeiträge ΔI_{abs} auf den Wegstrecken zwischen zwei Reflexionen (hier gilt jedoch Beer-Lambert!) zu einem im Mittel unterlinearen Zuwachs an Extinktion, es gilt nach der Wegstrecke x

$$E(x) = \ln(I_0(x)/I_{\text{abs}}(x)) = \ln(I'_0(x)/I'_{\text{abs}}(x))$$

somit für

$$I_0(x) \gg I'_0(x) \quad \text{auch} \quad I_{\text{abs}}(x) \gg I'_{\text{abs}}(x)$$

Der Einsatz optischer Langwegsysteme führt unter den Bedingungen durch Streuung stark geschwächter Intensität I_0 zu keiner Verbesserung des Signal-Rauschverhältnisses, da der inkrementelle Zuwachs an Nettoabsorptionssignal bei großer Ordnung der Faltung des Strahlengangs sehr klein ist.

Die Kompensation erfordert eine zum Intensitätsverlust proportionale Vergrößerung des elektronischen Signal-Verstärkungsfaktors, aufgrund der Zunahme des Streulichtanteils und der damit verbundenen Zunahme des optischen Rauschens bestehen hier jedoch Grenzen.

Beim Einsatz einwandfreier Spiegelschichten wird eine Verringerung des Rauschens um den Faktor 10 unter sonst identischen Meßbedingungen beobachtet.

Die eingeführten Prüf- und Schutzmaßnahmen zur Verhinderung von Spiegelkorrosion

- Kontrolle der zeitlichen Konstanz des Referenzsignals I_0
- automatische Spülung der Küvette mit Stickstoff
beim Ausfall eines Probenahmeuntersystems, vgl. 6.3.3.

dienen somit nicht nur der Verlängerung der Wartungsintervalle des Photometersystems, sondern auch der Gewährleistung der gleichbleibenden Güte der Messungen.

6.0 Konzeption des Prozeßphotometers

Das Ziel der Signalverarbeitung ist die Erfassung kleiner absorptionspezifischer Signalintensitäten, dazu wird Beer-Lambert betrachtet

$$E = \ln (I_0 / I_{Abs})$$

I_0 und I_{Abs} kennzeichnen die optischen Intensitäten ohne bzw. mit gasspezifischer Absorption.

Die nichtspezifischen Schwächungen, wie sie beispielsweise durch Verschmutzung auftreten, beeinflussen gleichermaßen I_0 und I_{Abs} und werden durch die Verhältnisbildung eliminiert. Die Nachweisempfindlichkeit liegt bei 0.01% I_0 .

Somit stehen nach dem Detektor, welcher die Lichtintensität nach dem Durchgang durch die Küvette mißt, zeitlich getrennt zwei Informationen

- die Intensität des durch die spezifische Absorption der Meßkomponente gedämpften Lichtes
- zu nachfolgenden Zeitpunkten die Intensität des durch die unspezifische Absorption gedämpften Lichtes

zur Verfügung.

Damit kann mit dem Beer-Lambertschen Gesetz die Extinktion und somit auch die Konzentration der zu messenden Komponente errechnet werden, ohne daß die unspezifische Absorption oder der Einfluß einer anderen Gaskomponente das Ergebnis verfälschen.

Beim Einstrahl-Bifrequenzprinzip ist keine Aufteilung oder Umschaltung des Lichtstrahls notwendig, um den Einfluß unspezifischer Lichtschwächung zu eliminieren.

Da die Lichtintensität bei Anwendung des Bifrequenzprinzips nur mit einem Detektor erfaßt wird, werden Normierungsprobleme der Nachweisempfindlichkeiten mehrerer Detektoren vermieden [6.1].

Zur Verbesserung der Signaldynamik und Vereinfachung der Elektronik werden beide Signalanteile getrennt aufbereitet [6.2].

6.1 Signalaufbereitung durch 'Nullziehung'

Die Konzentration der spezifischen Stoffkomponente Fluorwasserstoff ist unter der Annahme der Gültigkeit des Beer-Lambert'schen Gesetzes proportional zur Extinktion

$$E = \ln(I_0/I_{\text{Abs}})$$

wobei die Intensitäten der Definition des Bildes 5.1.2 a), S.53 entsprechen. Aufgrund des kleinen Intensitätsunterschieds gilt auch für große HF-Konzentrationen

$$E \approx 0$$

Mit der Definition des Differenzsignals $\hat{I} = I_0 - I_{\text{Abs}}$ folgt

$$E = \ln(I_0 / (I_0 - \hat{I}))$$

nach Division von Zähler und Nenner durch I_0 und Potenzreihenentwicklung des Ausdrucks

$$E = -\ln(1 - \hat{I}/I_0)$$

folgt mit guter Näherung für $\hat{I}/I_0 \ll 1$

$$E \approx \hat{I}/I_0$$

da I_0 im störungsfreien Gerätebetrieb konstant bleibt, gilt mit der Definition $E' = E \cdot I_0$ und dem Konzentrations-Kalibrationsfaktor A

$$C = A \cdot E' = \hat{I}$$

Der Vorteil der Signalgröße I liegt in der Möglichkeit zur sehr hohen linearen Nachverstärkung, die die weitere Signalverarbeitung wesentlich vereinfacht, dieses als Signal-'Nullziehung' bezeichnete elektronische Verfahren wird S.96 beschrieben.

Abweichungen der zeitlichen Konstanz von I_0 zeigen sich in I im entsprechenden Verhältnis und werden korrigiert.

Die zeitliche Konstanz des nichtspezifischen Signalanteils I_0 ist das Gütekriterium für die Reproduzierbarkeit des Meßverfahrens.

Es enthält alle Informationen bezüglich der im optischen Übertragungsweg auftretenden Störungen.

Die in äquidistanten Zeiträumen $T = T_{n+1} - T_n$ gemittelten und digitalisierten Signalgrößen

$$I_0^n = \frac{1}{T} \int_{T_0}^{T_{n+1}} I(t) dt$$

stellen eine Folge von stochastischen Größen dar. Durch Anwendung eines zeitlichen Bilanzierungsmodells für das Referenzsignal läßt sich die Signaldrift des Referenzsignals I_0 des elektrischen Nullpunktes im betrachteten n -ten 'Bilanzzeitraum' ermitteln.

Aufgrund der mit Meßfehlern behafteten Signalintensitäten I ist der Schätzer der Signaldrift

$$SD = I_0^{n-1} + I_0^{n-1} - I_0^n$$

I_0 bezeichnet eine bekannte
Signaländerung in der Periode $n-1$

eine normalverteilte Zufallsvariable mit dem Erwartungswert

$$E \langle SD(n) \rangle = 0 \quad \text{für alle } n$$

falls in der Periode n keine Signaldrift auftritt. Die Signaldrift entsteht durch folgende Ursachen

- Kurzzeitschwankungen durch mechanische Erschütterungen oder akustische Anregung der Küvettenspiegel (Turbulenz im Meßgas)
- thermische Einflüsse, die sich periodisch im Zeitraum von Stunden ändern.

Die Varianz der Schätzung wird - sieht man von Signaländerungen I_T durch bewußte Veränderung des Laserarbeitspunktes und damit der Intensität ab - alleine durch die Varianzen dieser Messungen beeinflußt.

Die Idee liegt nahe, nach einem Schätzer mit minimaler Varianz zu suchen, 'Minimaler Signaldrift Schätzer', der die Vorinformation der vergangenen Bilanzierungsperioden bei der Schätzung der Signalintensität I_0 in der n-ten Periode berücksichtigt, sodaß gilt

$$\text{Var}(\text{MSD}) \leq \text{Var}(\text{SD})$$

wobei

$$\text{MSD}(n) = \hat{I}_0^{n-1} + I_T^{n-1} - I_0^n$$

anstelle des Meßwerts I^{n-1} den Schätzwert \hat{I}^{n-1} mit der Vorinformation der n-1 vorangegangenen Bilanzierungsperioden enthält. Der MSD-Schätzer besitzt im Fall verschwindender Signaldrift den Erwartungswert Null und ist eine normalverteilte Zufallsvariable.

Für die Varianz der Intensitätsschätzung zum Zeitpunkt n gilt

$$\text{Var}(\hat{I}_0^n) = \frac{\text{Var}(I_0)^n}{n+1} \quad \text{mit } \text{Var}(I_T^n) = 0 \quad \text{für alle } n$$

Die Varianz reduziert sich aufgrund der vorangegangenen n Intensitätsschätzungen auf den n+1-ten Teil der Varianz des Intensitätsmeßwerts der 0-ten Periode.

Zu beachten ist jedoch, daß bis zum Zeitraum n keine unbekannte Änderung von I_T auftritt, da in diesem Fall die Schätzvarianz derjenigen des aktuellen Meßwerts der Signalintensität der n-ten Periode entspricht [6.3].

Unter Betrachtung normalverteilter, unkorrelierter Zufallsfehler der Intensitätsmessungen sowie dem Fehlen einer Signaländerung bis zur Periode $n+1$ ist dies einfach zu zeigen:

der Intensitätsschätzer hat die Form

$$I_0^n = (X^T C^{-1} X)^{-1} X^T C^{-1} I_0 \quad \text{mit}$$

dem Einsvektor X und der Kovarianzmatrix C . Mit der Annahme über die Fehler gilt im stationären Fall

$$C = \text{Var}(I) \cdot ID \quad \text{mit der Einismatrix } ID$$

somit folgt als beste Schätzung der Intensität nach n Perioden im stationären Betrieb

$$\hat{I}_0^n = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N I_0^i \quad \text{der Mittelwert aller ge-}$$

messenen Intensitäten mit der Schätzvarianz

$$\text{Var}(\hat{I}_0^n) = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \sigma^2$$

der MSD-Schätzer hat nun die einfache Form

$$\text{MSD}(n+1) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_0^i + I_T^n - I_0^{n+1}$$

Im Fall großer $n \approx 10^4$ (alle 10sec eine Messung der Referenz-Intensität, Bilanzperiode ca.täglich) entspricht die Abweichung der MSD-Schätzung vom Erwartungswert Null der Gerätedrift mit der Varianz der Intensitätsmessung der Periode $n+1$.

Durch fortgesetzte tägliche Signalbilanzen läßt sich auf den Zustand der Spiegelschichten oder bei kürzeren Bilanzperioden auf mechanisch oder thermische bedingte Dejustierung des optischen Systems schließen.

Die Schätzgröße <MSD> läßt sich in vorgegebenen Zeitintervallen durch Anwendung statistischer Tests bezüglich der Nullhypothese (keine Gerätedrift) überprüfen. Zur Überprüfung von <MSD> läßt sich ein 'Vertrauensbereich' angeben, in dem der Schätzwert und der (unbekannte) 'wahre' Wert liegen.

Ziel des Testverfahrens ist es, auf einem vorgegebenen Signifikanzniveau (Irrtumswahrscheinlichkeit) die Nullhypothese (keine Gerätedrift vorhanden) zu verwerfen, da statistische Tests nur Unterschiede, jedoch keine Gleichheit zwischen den verglichenen Grundgesamtheiten feststellen können.

Ähnliche Verfahren wurden bereits für Materialbilanzierungsprobleme entwickelt [6.4], der prinzipielle Unterschied liegt in der Größe der Stichprobenumfänge, die bei den Signalbilanzen zur Erkennung von Gerätedriften, bezogen auf gleiche Bilanzperioden um den Faktor 10^4 größer sind. Die auf dem großen Datensatz beruhende bessere Kenntnis der Verteilungsfunktionen gestattet die Anwendung einfach strukturierter Tests.

6.2 Die Kontrolle der Gerätefunktionen

Die Elektronikeinheit des Laserdiodenprozeßphotometers ist für die Messung im Bereich 10^{-4} Extinktionseinheiten ausgelegt [6.5]. Um dieses Ziel zu erreichen, werden hardwaremäßig vier spezielle Verfahren angewandt

- die Wellenlängenabstimmung des Laserlichtes durch Stromimpulse
- die Regelung der emittierten optischen Leistung
- die Abtrennung nicht absorptionsrelevanter Signalanteile
- die übergeordnete Absorptionszeitlageregelung.

Abstimmung der Wellenlänge durch Stromimpulse

Die Wellenlänge eines Halbleiterdiodenlasers läßt sich, wie bereits in 4.1 ausgeführt, durch Änderung der Sperrschichttemperatur des Lasers beeinflussen, der Effekt wird in zweifacher Weise benutzt

- mit Hilfe einer zweistufigen Peltierthermostatisierung wird die Temperatur der Wärmesenke des Lasers und damit auch die der Sperrschicht eingestellt und geregelt. Durch die Wahl dieser Temperatur wird die emittierte Wellenlänge so abgestimmt, daß sie etwas kürzer als die spezifische Absorptionswellenlänge der zu messenden Komponente ist.
- beaufschlagt man den Laser mit einem Gleichstrom, so wird in der Sperrschicht Wärme erzeugt, die von dem fließenden Strom und dem Ohm'schen Widerstand des Lasers abhängig ist. Diese Wärmeerzeugung beeinflußt die Wellenlänge des emittierten Lichtes ebenso wie eine Änderung der Grundtemperatur. Nach genügend langer Zeit stellt sich ein konstantes Wärmegleichgewicht ein, die Emissionswellenlänge bleibt konstant.

Beaufschlagt man den Laser mit kurzen periodischen Stromimpulsen, so stellt sich zwar ein mittleres Wärmegleichgewicht ein, aber die Sperrschichttemperatur und damit die Lichtwellenlänge ändern sich innerhalb jedes Impulses.

Diese Änderung hängt von dem Wärmeaustausch mit der Umgebung ab und wird durch eine Exponentialfunktion beschrieben. Da die Stromimpulse periodisch erfolgen, ist der Abstimmbereich der Wellenlänge innerhalb eines Impulses konstant, aber keine lineare Funktion der Zeit.

Befindet sich die spezifische Absorptionswellenlänge der zu messenden Komponente innerhalb des durchgestimmten Bereiches, so tritt jeweils die spezifische Abschwächung des Lichtes zu dem Zeitpunkt ein, an dem die emittierte Lichtwellenlänge mit der spezifischen Absorptionswellenlänge übereinstimmt.

Da die Abstimmgeschwindigkeit innerhalb eines Impulses nicht linear verläuft, ändert sich die Zeitfunktion der absorptions-spezifischen Lichtschwächung je nach der Zeitlage des Absorptionseinbruchs relativ zum Pulsbeginn.

Die Abstimmung des Lasers erfolgt nun derart, daß die spezifische Absorption immer in einem festgelegten Zeitfenster während eines Impulses erfolgt. Dies wird bei gegebenem Laserstrom durch die Veränderung der Lasergrundtemperatur durch die Peltierthermostatisierung erreicht.

Regelung der optischen Leistung

Die emittierte optische Leistung eines Halbleiterdiodenlasers ist unter anderem von der Sperrschichttemperatur des Lasers abhängig, vgl. Bild 4.1.4. Da sich diese innerhalb der Impulsdauer ändert, variiert die emittierte optische Leistung ebenfalls.

Zur Anwendung des Beer- Lambertschen Gesetzes muß die emittierte Lichtintensität bekannt sein. Sie kann entweder gemessen und verrechnet oder konstant gehalten werden. Aufgrund der späteren Vereinfachung wird hier die Lichtintensität durch die Regelung der optischen Leistung während jedes Impulses konstant gehalten.

Dies wird durch die Messung der Intensität des an der Laserrückseite austretenden Lichtes mit einer Monitordiode, sowie die Konstantregelung durch eine schnelle elektronische Schaltung erreicht.

Da das Verhältnis der an der Rückseite zu der an der Vorderseite abgestrahlten Lichtintensität hinreichend konstant ist, bleibt auch die in die Küvette abgestrahlte Lichtleistung ebenfalls konstant.

Abtrennung nichtabsorptionsrelevanter Signalanteile

Die stoffspezifische Lichtschwächung erfolgt in einem definierten Zeitfenster, das in der Pulsdauer des Laserpulses liegt; ist zu-

sätzlich die Intensität in einem durch die Stoffkomponente unbeeinflussten Referenz-Zeitintervall bekannt (Bifrequenzprinzip), genügt eine einfache Verhältnisbildung der Intensitäten zur Ermittlung der Extinktion.

Die absorptionsrelevante Schwächung kann extrem klein sein, deshalb muß eine hohe Verstärkung des Signales erfolgen, sie findet ihre praktikable Grenze in der Aussteuerbarkeit der Verstärkerstufen. Da diese Verstärkung bei weitem nicht ausreicht, wird zuvor der nicht absorptionsrelevante Signalanteil I_0 abgetrennt.

Da die emittierte optische Leistung sowie die nichtspezifische Lichtschwächung während eines Impulses annähernd konstant sind, wird in einem Zeitraum, in welchem keine spezifische Absorption stattfindet, die Lichtintensität ermittelt und eine proportionale Gegenspannung vom Signal abgezogen.

Die Differenzbildung ergibt im Idealfall das Nettoabsorptionssignal der gesuchten Stoffkomponente.

Das Signal ist jetzt auf Nullpotential bezogen, wird hoch verstärkt und nach dem in 5.4 beschriebenen Verfahren ausgewertet.

Übergeordnete Absorptionszeitlagerung

Durch Alterungserscheinungen des Lasers verändert sich die emittierte Wellenlänge trotz absolut konstanten Betriebsbedingungen. Diese Änderungen sind klein und erfolgen langsam. Sie bewirken, daß das spezifische HF-Absorptionssignal aus dem Meßzeitfenster herausdriftet. Der Effekt ist im Zeitraum von Tagen zu erkennen und verändert den Signalnullpunkt.

Zur Nachregelung wird der Zeitpunkt der maximalen HF-Absorption detektiert und mit dem Sollzeitpunkt verglichen. Bei einer erkannten Abweichung wird die Grundtemperatur des Lasers über die Peltierthermostatisierung so verändert, daß die Absorption auf den vorgegebenen Soll-Zeitpunkt im Meßzeitfenster fällt.

Für das Funktionieren der übergeordneten Absorptionszeitlage-

regelung muß ein bestimmtes Absorptionssignal vorhanden sein, somit muß sich auch eine gewisse Konzentration der zu messenden Komponente (Fluorwasserstoff) in der Küvette befinden; sinkt die Konzentration unter diese Grenze, wird das Gerät mit den Parametern des letzten eingeregelterten Zustandes betrieben, bis die Konzentration wieder über die vorgegebene Schwelle ansteigt.

Aufbau des Meßsystems

Das vollständige System besteht aus den Einheiten

- Laserdiodenphotometer-Elektronikeinheit
- Probenahme-Elektronikeinheit
- externe Regler für Heizung und Spülgas
- Meßgasküvette mit optischem System
- Probenahmesonde.

Wie das Blockschaltbild A1 zeigt, besteht die Elektronikeinheit aus den drei getrennten Baugruppen

- Strahlerkopf
- Empfängerkopf
- Hauptgerät.

Strahlereinheit

Der Senderkopf enthält auf der Platine die Schaltungsteile Monitordiodenverstärker, optische Leistungsregelung und Laserdiodentreiber sowie direkt in den Kopf eingebaut die beiden Peltierelemente mit den dazugehörigen Temperaturfühlern.

Die Monitordiode ist eine im entsprechenden Wellenlängenbereich empfindliche Germaniumphotodiode, auf die der rückwärtige Lichtstrahl des Lasers gerichtet ist.

Zur Erzielung einer hohen Genauigkeit und großen Regelgeschwindigkeit müssen hohe Frequenzanteile übertragen werden. Zur Übertragung eines breiten Frequenzbandes muß der Einfluß der hohen

Kapazität der Detektordiode eliminiert werden. Dies geschieht, indem sie als Stromtreiber an einem Stromeingang betrieben wird, dadurch wird der Millereffekt vermieden.

Der Strom/Spannungswandler ist mit hoher Verstärkung beschaltet. Durch die Schaltung wird ein hoher Gegenkopplungsgrad mit niedrigen Widerstandswerten erzielt. Durch diese Maßnahme erweitert sich der Frequenzbereich der stabilen Verstärkung, wodurch eine größere Bandbreite übertragbar wird.

Da die Monitordiode (wie auch die Detektordiode) einen nicht bekannten und sich verändernden Dunkelstrom liefert, ergibt sich ein Offset auf dem Monitordiodensignal. Dieser Offset wird automatisch korrigiert, indem die Ausgangsspannung zu denjenigen Zeitpunkten gemessen wird, bei denen der Laser kein Licht emittiert. Es wird eine Gegenspannung erzeugt, die die Ausgangsspannung zu diesen Zeitpunkten auf Null korrigiert.

Die benötigte Zeitinformation wird aus dem Lasersteuerimpuls gewonnen und weitergegeben.

Die optische Leistungsregelung empfängt vom Hauptgerät ein Lasersteuersignal, welches verstärkt wird. Die folgende Stufe ist ein PI-Regler, welcher das über die Buchse 'Laserimpulse' vom Hauptgerät empfangene Steuersignal (Sollwert) mit dem Monitordiodensignal (Istwert) vergleicht und ein Stellsignal ausgibt. Ein nachgeschalteter Verstärker liefert den Strom für die Laserdiode.

Die Regelschaltung hält die emittierte optische Leistung während der Pulsdauer konstant. Die Lichtintensität wird durch das Lasersteuersignal bestimmt.

Bei Störungen oder unzulässigen Betriebszuständen wird der Laser vom Hauptgerät über einen Halbleiterschalter abgeschaltet.

An der Buchse 'Laserstrom' kann der Laserstrom direkt überprüft werden, wobei die Relation 10 mA pro 100 mV besteht.

Empfängereinheit

Die Elektronik des Detektorkopfes besteht aus der Detektordiode, sowie dem Vorverstärker und dem Leistungstreiber.

Die spezifische Absorption stellt eine Modulation des Lichtsignals mit hohen Frequenzanteilen dar. Um ein möglichst breites Frequenzband übertragen zu können, wird die Detektordiode ebenso wie die Monitordiode als Stromtreiber an einem Stromeingang betrieben.

Die Detektordiode ist eine im entsprechenden Wellenlängenbereich empfindliche Germaniumphotodiode, auf die der aus der Küvette austretende parallele Laserstrahl fokussiert wird.

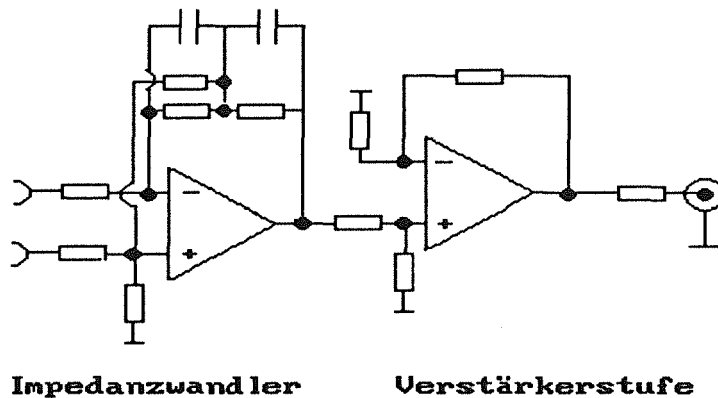


Bild 6.2.1

Prinzipschaltbild: Detektor/Vorverstärkereinheit.

Der Eingangs-IC ist als Impedanzwandler mit hoher Verstärkung beschaltet. Durch die Spannungsteilerschaltung im Rückkopplungspfad wird ein hoher Gegenkopplungsgrad mit niedrigen Widerstandswerten erzielt. Dadurch erweitert sich der Frequenzbereich der stabilen Verstärkung, somit die Übertragungsbandbreite der Schaltung. Die nachfolgende Stufe dient der weiteren Verstärkung und als 50 Ohm-Treiber für das Ausgangssignal. Mit der Anordnung wird bei der benötigten Verstärkung eine Leistungsbandbreite von ca 4 MHz - bezogen auf 3dB Leistungsabfall - erreicht.

Hauptgerät

Das Hauptgerät besitzt die vier Funktionsgruppen

- Impuls- und Takterzeugung
- Geräteüberwachung und Bedienung
- Signalaufbereitung
- Rechneinheit.

Impuls- und Takterzeugung

Die Impuls- und Takterzeugung setzt sich aus den Schaltungseinheiten 'Takterzeugung/ Zeitbasis' und 'Impulserzeugung' zusammen.

Die Takterzeugung leitet aus einer gemeinsamen Zeitbasis die erforderlichen Impulse zur Synchronisierung der einzelnen Schaltungseinheiten ab.

Mit einem Frequenzoszillator wird ein 10 MHz-Takt erzeugt und auf einen 2.5-KHz-Takt heruntergeteilt, in Verbindung mit einem Impulsgenerator werden zusätzlich verschiedene Impulsformen erzeugt, deren Anstiegs/Abfallflanken teilweise variabel sind. Die Impulserzeugung generiert die an den Senderkopf weitergereichten Lasersteuerimpulse. Die Amplitude der Impulse, und damit auch die Intensität des emittierten Laserlichtes, wird vom Rechnersystem gesteuert.

Dazu gibt der Rechner eine variable Analogspannung ab, die gesiebt und gepuffert wird. Die Ausgangsspannung wird dann im 2,5-KHz-Takt durch die nachfolgenden Stufen moduliert.

Dadurch ergibt sich ein rechteckförmiger, um Masse symmetrischer 2,5-KHz-Taktimpuls, dessen Amplitude gleich der vom Rechner vorgegebenen Analog-Gleichspannung ist.

Der Ausgang ist auf die Übertragung der Impulse per abgeschlossenem 50-Ohm-Kabel an den Strahlerkopf angepaßt.

Signalaufbereitung

Die Signalauswertung besteht aus den Schaltungseinheiten 'Signal-konditionierung', 'Abtrennung nicht absorptionsrelevanter Signal-anteile' und 'Konditionierung/Integration/Zeitlagebestimmung' des Absorptionssignales.

Die Elektronik befindet sich zum größten Teil auf der Platine 'Signalauswertung'. Ein kleiner Teil der Zeitlagenbestimmung befindet sich auf der Platine 'Impulserzeugung digital und Laser-steuerimpulse',

Die Signalkonditionierung empfängt das Ausgangssignal des Detektorkopfes über die Buchse 'Empfängersignal' und verstärkt es mit einem um den Spannungsabfall durch die Übertragung über die abgeschlossene Leitung zu kompensieren. Das so aufbereitete Signal steht über die Buchse an der Frontplatte zur Verfügung.

Der durch den Detektordiodendunkelstrom entstandene Offset und der elektronische Offset werden beseitigt. Dies geschieht ebenso wie es bei dem Monitordiodenverstärker beschrieben wurde, wobei die Zeitinformation durch das Signal 'Offset-Takt' von der digitalen Impulserzeugung gestellt wird.

Die Abtrennung nicht absorptionsrelevanter Signalanteile einschließlich der weiteren Verstärkung des Absorptionssignales erfolgt in den folgenden Stufen, in denen die Differenz zwischen dem offsetbereinigten Detektorsignal und einem ebenfalls erzeugten Korrektursignal gebildet wird. Die nachfolgende Stufe dient im wesentlichen zur Pufferung und Verstärkung des Differenzsignals.

Während der zweiten Hälfte eines 200 usec. dauernden Laserpulses, in welchem der Laser emittiert, jedoch keine spezifische Absorption stattfindet, wird ein Korrektursignal generiert und gepuffert. Dieses Korrektursignal wird in seiner Größe dem Differenzsignal im zeitlichen Verlauf angepaßt, es entspricht dem offsetbereinigten Detektorsignal und damit dem durch unspezifische Absorption geschwächten Laserlicht.

Die Information des Korrektursignales wird als 'Integral I0' zusammen mit der Information der spezifischen Absorption an den

Rechner weitergeleitet, um die Extinktion berechnen zu können. Zu Kontrollmessungen steht das Signal an der Frontplatte zur Verfügung.

Das ausgegebene Signal enthält nur noch die Signalanteile der spezifischen Absorption und ist damit auf die Intensität Null bezogen, das Signal kann nun ohne große Schwierigkeiten verstärkt werden, vgl. Bild 5.1.2.

Das beschriebene analoge Verfahren entspricht dem in 6.0 beschriebenen mathematischen Konzept des Nullziehungsverfahrens und der Trennung der absorptionsspezifischen Intensität I_{abs} und Referenzintensität I_0 .

Die Weiterverarbeitung erfolgt in der Schaltungseinheit 'Konditionierung/Integration/Zeitlagebestimmung'.

Mit einer Torschaltung werden aus dem Signal die Zeitanteile während der spezifischen Absorption herausgeschnitten. Die Ansteuerung geschieht durch die digitale Impulserzeugung über ein Fenster-Taktsignal.

Das herausgeschnittene Signal wird aufintegriert und als Signal 'Integral I_{abs} ' über die Buchse an den Rechner zur Extinktionsberechnung weitergeleitet sowie an die Frontplatte geführt.

Damit stehen dem Rechner alle zur Extinktionsberechnung notwendigen Informationen zur Verfügung.

Zur Bestimmung der Absorptionszeitlage wird das verstärkte Signal der spezifischen Absorption mit Hilfe eines Differenziergliedes weiterverarbeitet.

Zum Zeitpunkt der maximalen spezifischen Absorption liefert dieses Differenzierglied einen Nulldurchgang, der detektiert und gespeichert wird

Die Zeitinformation der maximalen spezifischen Absorption wird als Signal 'Absorptionsimpuls' an den sich auf der Platine 'Impulserzeugung digital und Lasersteuerimpulse' befindenden Schaltungsteil der Zeitlagenbestimmung weitergeleitet.

Dort befindet sich ein 8-bit-Zähler, welcher die μ -Sekunden vom Beginn des Laserimpulses bis zum Zeitpunkt der maximalen spezifischen Absorption zählt. Die Zeitinformation wird jeweils ge-

speichert und an einen D/A-Wandler weitergegeben. Dabei wird gleichzeitig noch eine Integration durchgeführt. Das so generierte Spannungssignal wird an den Rechner weitergeleitet.

Dieser vergleicht die als analoge Spannung ausgedrückte Zeitinformation mit der Sollzeit und regelt durch Änderung der Lasergrundtemperatur den Zeitpunkt der spezifischen Absorption auf den Sollzeitpunkt aus, sofern nicht durch das Signal 'Regelungsfehler' Unstimmigkeiten gemeldet worden sind.

Jeder Ausfall eines Absorptionszeitimpulses wird detektiert und für etwa eine Sekunde als Signal 'Regelungsfehler' an den Rechner gemeldet.

Peltierthermostatisierung

Die Peltierregelungskarte enthält zwei getrennte Peltierregelungen für den zweistufigen Thermostaten. Das große Element wird auf einer festgelegten Temperatur gehalten, die Temperatur des kleinen Elements wird durch den Rechner vorgegeben, bzw. manuell eingestellt.

Mit einer Konstantspannungsquelle wird der Widerstandswert des PT-1000-Fühlers, der die Temperatur des großen Peltiers mißt, in eine Spannung von 100 mV/°C umgewandelt.

Die temperaturproportionale Spannung steht am Ausgang zur Verfügung und wird dem Rechner zur Verfügung gestellt, der sie mit der Sollspannung vergleicht.

Mit einem Widerstand wird die Sollspannung des großen Peltiers vorgegeben. Es gilt $1\text{K}\Omega = 10\text{ }^\circ\text{C}$.

Die Regelung erfolgt durch einen PI-Regler.

Die Regelspannung wird im Fehlerfall vom Rechner abgeschaltet. Das große Peltierelement wird von einem Leistungs-OP strombegrenzt auf 2 Ampere betrieben.

Bei Peltier-Temperaturen unter 5°C wird der Laser aufgrund der Gefahr der Zerstörung bei der Unterschreitung des Taupunktes abgeschaltet. Der Sollwert wird über die Rechnersoftware vorgegeben. Um die Schaltung an den jeweiligen NTC anzupassen, sind die Widerstände der Brückenschaltung zu ändern.

Dazu werden aus der mitgelieferten Kennlinie des NTC bzw. aus der mitgelieferten Kennlinienfunktion die Widerstandswerte für 0°C, 10°C, 20°C und 30°C abgelesen bzw. errechnet.

Die Regelspannung wird im Fehlerfall wie bei Peltier 1 abgeschaltet, die Strombegrenzung hat einen Grenzwert von 1 Ampere.

Die temperaturproportionale Spannung wird überprüft, ob sie über 5V, entsprechend 50°C, liegt. Ist dies der Fall, so wird die Endstufe abgeschaltet. Liegt ein Fühlerbruch vor, so wird dies ebenfalls als Fehler erkannt, LED 3 leuchtet, s. A5.

Bei allen Fehlern, d.h. bei Fühlerbruch (oder wenn die Kabelverbindung zum Senderkopf unterbrochen ist), bei Verlassen des zulässigen Temperaturbereiches und bei Fehlen der Peltierplatte meldet der Rechner 'Alarm Hardwarefehler !' und schaltet den Laser ab. Nach etwa 4 Sekunden schaltet 'watchdog' den Rechner ab, der nur mit Hardware-Reset neu gestartet werden kann.

Schutzschaltungen/Geräteüberwachung

Die Schutzschaltungen und die Geräteüberwachung bestehen aus der im Blockschaltbild eingezeichneten Schaltungseinheit 'Geräteüberwachungen/Schutzschaltungen'.

Die Elektronik dazu befindet sich auf der Peltierplatte sowie bei den digitalen Ein/Ausgängen des Rechners.

Die Schutzschaltungen erkennen und verhindern unzulässige Laserbetriebszustände wie

- Über/Unterschreitung der zulässigen Lasertemperatur
- unzulässige Laserströme und Spannungstransienten

und schalten den Laser im Störfall ab.

Die Einhaltung der zulässigen Lasertemperaturen sowie ein Bruch der Temperaturfühlerleitungen werden auf der Peltierplatte überprüft.

Bei Erkennen eines Fehlers werden sowohl die Endstufen der Peltierstromtreiber, als auch über den Optokoppler sämtliche digita-

le Ausgänge des Rechners abgeschaltet und der Kontrolleingang auf 'low' gelegt.

Dadurch wird sowohl hardwaremäßig der Laserstrom abgeschaltet, als auch der Rechnersoftware der Fehler handhabbar gemacht.

Unzulässige Ströme und Spannungstransienten werden an der hierfür äußerst empfindlichen Laserdiode verhindert, indem der maximal durch den Laser fließende Strom begrenzt wird.

Da der Stromtreiber eine begrenzte Anstiegsgeschwindigkeit besitzt (auch beim Einschalten der Betriebsspannung), wird die Strom-Spannungsanstiegsgeschwindigkeit begrenzt. Der maximal erreichbare Wert liegt weit unterhalb der für einen Diodenlaser zulässigen Grenze.

Die Geräteüberwachung erfolgt softwaremäßig durch die Abfrage aller wichtigen Geräteparameter und entsprechende Reaktion bei erkannten Fehlern. Damit auch die Erkennung von Programmablauf Fehlern sichergestellt ist, wird die rechnerinterne 'watchdog' eingesetzt, die das Zeitverhalten des Programms anhand von Zeitmarken überprüft und bei Zeitüberschreitung den Laser abschaltet, den Rechner in einen definierten Zustand bringt und diesen Zustand über die Rechner-Anzeigeeinheit nach außen meldet.

Die Kommunikation mit externen Systemen ist variabel, Geräte- und Störungsmeldungen sowie Meßwerte werden über 20mA Stromschleifen und eine serielle Schnittstelle abgesetzt.

Geräterechner

Die Gerätebedienung erfolgt auf einer rechnergestützten Benutzeroberfläche. Das Rechnersystem wird neben der Gerätesteuerung auch für die Konzentrationsberechnung, zu Korrekturrechnungen und zur Verifikation der Güte des Systems, sowie zur Kommunikation mit externen Rechnern eingesetzt.

Durch die Verwendung eines eigenständigen Geräterechners sind Adaptionen an unterschiedliche Meßaufgaben und Benutzeranforderungen einfacher durchzuführen.

Der Rechner wird als Fertiggerät bezogen und besteht aus den Komponenten

- Prozessorplatine
- Interfaceplatine mit A/D-Wandlern und seriellen Schnittstellen
- LCD-Ausgabeeinheit, LED-Anzeigeeinheit für den Betriebszustand sowie einer Tastatur
- Netzteil.

Technische Einzelheiten von hard - und firmware sind in den Beschreibungen des Herstellers [6.6] enthalten, als Programmiergerät wird ein IBM-kompatibler Laptop-PC mit Monitor- und Prozeß-BASIC Software eingesetzt [6.7].

Probenahme

Der 19'' Einschub der Probenahmeeinheit enthält folgende Module

- +/- 15V Spannungsversorgung
- 12V Spannungsversorgung
- 24V Spannungsversorgung
- Regelmodul zur Thermostatisierung der Küvette
- Modul zur Druckregelung des Meßgases
- Heizungsregelung der Küvette.

Die Thermostatisierungseinheit der Küvette besteht aus

- Temperaturfühler (Pt 100)
- Meßumformer
- P-Regler
- elektronischem Lastrelais (wird auf Klemmleiste montiert)
- Untertemperatur- und Fühlerbruchüberwachung.

Ein Pt-100 Temperaturfühler dient der Küvettentemperaturerfassung. Er besitzt eine gute thermische Verbindung mit der Küvette. Die an ihm auftretende Widerstandsänderung wird vom Meß-

umformer in eine temperaturproportionale Spannung von 10 mV/°C gewandelt.

Die Spannung kann an der Frontseite des Reglermoduls über eine eingebaute LEMO-Buchse zur Kontrolle abgegriffen werden.

Die Solltemperaturvorgabe ist vom Meßproblem abhängig und wird fest eingestellt.

Der P-Anteil der Temperaturregelung wird an die unterschiedliche Wärmekapazität der jeweils verwendeten Küvettenbauart (z.B. Langwegzelle, Meter-Rohr) angepaßt.

Die Ausgangsspannung des Regelverstärkers dient der Erzeugung von Impulsen mit variablem Tastverhältnis, die ein elektronisches Lastrelais ansteuern. Der Schaltzustand des Lastrelais wird durch eine LED (grün) angezeigt, das Modul verfügt zusätzlich über eine Untertemperatur- und Fühlerbrucherkennung.

Dieser Schaltungsteil steuert ein Relais mit vier getrennten Kontaktpaaren an. Hiermit kann man verschiedene Schutzfunktionen und Meldungen realisieren, wie zum Beispiel die Umschaltung von Meßgas auf Spülgas bei Unterschreiten der Küvettenbetriebstemperatur oder bei Fühlerbruch. Der Betriebszustand der Untertemperatur- und Fühlerbrucherkennung wird auf der Frontseite des Moduls mit LED's (grün : Untertemp., rot : Fühlerbruch) angezeigt.

Meßumformer

- das Meßsignal
- das Nullgezogenes und invertierte Signal
- Das Referenzsignal

können zu Prüfzwecken an der Frontseite der Karte über Lemobuchsen abgegriffen werden.

Die Kalibrierung des Meßumformers erfolgt durch eine Vergleichsmessung bei höheren Temperaturen, ein Abgleich des Nullpunktes ist nicht erforderlich.

Regelverstärker für Peltierelement

Die Sollwert-Spannungseinstellung erfolgt im Gegenkopplungszweig des vorgeschalteten Verstärkers. Der Wert des Kopplungswiderstands ergibt sich zu $10 \text{ Ohm}/^\circ\text{C}$, d.h. bei einer Betriebstemperatur von 200°C beträgt der Widerstandswert 2KOhm .

Die Ausgangsspannung beträgt in diesem Fall 2V .

Die nachfolgende Stufe bildet den eigentlichen Regelverstärker. Soll- und Istwert werden subtrahiert und die Regelabweichung verstärkt (P-Regelung).

Ein Komparator vergleicht die beiden Spannungen und generiert bei kleinen Regelabweichungen Rechteckimpulse mit einer Frequenz von ca. 0.5 Hz . Das Puls- Pausenverhältnis wird entsprechend der Regelabweichung variiert. Das Signal gelangt auf ein elektronisches Halbleiterrelais. Der Takt bewirkt bei kleinen Abweichungen einen Pulsbetrieb der Küvettenheizung. Der Reglerzustand wird über eine LED angezeigt (blinkend - eingeregelt).

Untertemperatur- und Fühlerbruchüberwachung

Die Untertemperaturerkennung wird ebenfalls mit einem Komparator realisiert, das Meßsignal gelangt auf den nichtinvertierenden Eingang, der invertierende Eingang erhält sein Signal von dem Spannungsteiler.

Die Schaltschwelle des Komparators kann eingestellt werden. Durch die Wahl der entsprechenden Widerstände ist eine Hysterese von ca. 20°C vorgegeben.

Ein IC schaltet das Relais, wenn die eingestellte Schwelle erreicht ist. Der Betriebszustand wird mit LD2 auf der Frontseite der Karte angezeigt (Temp. erreicht - grüne LED leuchtet).

Für die Fühlerbruchererkennung ist der Komparator zuständig, auch hier kann die Ansprechschwelle durch einen Spannungsteiler eingestellt werden, die eingestellte Hysterese liegt ebenfalls bei ca. 20°C . Bei Überschreitung der Schwelle wird das Relais geschaltet. Die Anzeige erfolgt über die LED LD3 (Fühlerbruch - rote LED leuchtet).

Druck/Durchflußüberwachung

Die Druckregereinheit besteht aus folgenden Untersystemen

- Druckmeßdose
- elektronische Regeleinheit zur Druckerfassung und Schrittmotoransteuerung
- Stelleinheit bestehend aus Nadelventil, Schrittmotor mit Kupplung und Positionsgeber.

Druckaufnehmer und Stelleinheit sind auf einer Konsole montiert, die am Küvettenrahmen befestigt ist.

Der Regelverstärker vergleicht eine fest vorgegebene Sollspannung mit der Istspannung. Die gewonnene Regelspannung wird nach Ermittlung der Polarität gleichgerichtet.

Über einen Spannungs-Frequenz-Wandler (VCO) wird ein Takt generiert, der proportional zum Betrag der Regelabweichung ist. Mit dieser Frequenz wird über eine Ansteuerschaltung der Schrittmotor betrieben, wobei sich die Drehrichtung des Schrittmotors aus der Polarität der Regelspannung ergibt.

Eine einstellbare Hysterese verhindert ein ständiges Schalten des Stellmotors bei kleinen Abweichungen vom Sollwert, Regelelektronik und Schrittmotoransteuerung sind durch Optokoppler galvanisch getrennt.

Die Stellung des Nadelventils wird mit einem Präzisionspotentiometer erfaßt und vom Geräterechner ausgewertet, zusätzlich erfolgt mit Hilfe des Positionsgebers eine Überwachung der Endstellung des Nadelventils, um Beschädigungen des Ventilsitzes zu vermeiden.

Die Endstellungen werden durch zwei LED's auf der Frontseite angezeigt. Die Auflösung des Schrittmotors (400 Schritte) ergibt mit dem Regelbereich des Regelventils eine Konstanz des Küvetten-drucks bei 10 l Küvettenvolumen von +/- 1 mbar, bei einem Durchsatz von 2-4 Normallitern/min.

Beschreibung der Elektronik

Der Regelverstärker besteht aus mehreren Operationsverstärkern. Die Einstellung des Sollwertes wird an einem Widerstand vorgenommen. Der Wert ergibt sich zu 10 Ohm/mbar.

Die Ausgangsspannung (Regelabweichung) gelangt auf einen Vollweggleichrichter und auf einen Komparator, dieser erkennt die Polarität der Regelspannung und damit die Richtung in die zu regeln ist.

Die gleichgerichtete Regelspannung wird in eine proportionale Frequenz gewandelt. Durch Vorgabe eines Offsetstromes, wird die Ansprechschwelle des Spannungs-Frequenzwandlers verschoben. Damit wird erreicht, daß das Nadelventil bei kleinen Regelabweichungen nicht ständig in Betrieb ist.

Optisches System

Die Strahler- und Empfängereinheit kann in Verbindung mit unterschiedlichen Küvettensystemen eingesetzt werden.

Die Auskopplung des kollimierten Laserstrahls erfolgt aus Gründen eines einfachen optischen Aufbaus und der Kostenersparnis über eine antireflexbeschichtete Bikonvexlinse mit großem Verhältnis von Öffnung zu Brennweite. Die Justierung des Lasers erfolgt bezüglich der Brennweite (z-Richtung) mit Hilfe der Mikrometerschraube des Verstell Schlittens, die Zentrierung der optischen Achse erfolgt am Linsenhalter in x,y-Richtung.

Rohrküvette

Die einfachste zur Verfügung stehende Küvette ist ein Rohr mit Gasein- und -auslaß an der Mantelfläche und zwei, unter dem Brewsterwinkel angebrachten, druckdichten optischen Fenstern an den Stirnflächen. Die erzielbare optische Weglänge dieser Anordnung ist aus Gründen der optomechanischen Stabilität auf wenige Meter begrenzt.

BGS-Langwegküvette mit 20m optischer Weglänge

Als Alternative kann eine auf maximal 250 Grad Celsius beheizbare 20 Meter-Langwegküvette des Herstellers PERKIN-ELMER, Bodensee-werk GmbH eingesetzt werden. Die Abmessungen und Spezifikationen sind dem Handbuch des Herstellers zu entnehmen.

Der vielfach gefaltete Strahlengang wird durch ein Spiegelsystem erzielt.

Zur Anwendung kohärenter Strahler wird eine neukonstruierte Fensterhalterung eingesetzt, welche die Fabry-Perot-Interferenzen, verursacht durch Reflexionen an den Fenstern, auf ein Minimum herabsetzt, indem die Fensterflächen unter dem der eingestrahnten Wellenlänge entsprechenden Brewsterwinkel relativ zur optischen Achse orientiert sind.

Die Fensterhalterungen sind thermisch gegenüber der 200°C heißen Küvette entkoppelt und gewährleisten die Ausbildung eines stationären Temperaturgradienten in Bezug zum wassergekühlten Sender- und Empfängerkopf.

Der stationäre Temperaturgradient reduziert Schlierenbildung im kohärenten Strahlengang und trägt zur Reduktion des optischen Signalrauschens am Detektor bei.

Die optische Weglänge der Küvette ist voreingestellt und kann je nach geforderter Nachweisempfindlichkeit in 2.5 m Schritten verändert werden.

Systemsoftware

Die Systemsoftware besitzt folgenden Aufbau (A3)

- Benutzeroberfläche mit Haupt- und Untermenüs
- Automatische Systemüberwachung mit Ein-/Ausschalt-Routinen
- Stellroutinen zur manuellen Kontrolle von Lasertemperatur und Strom über die Rechnertastatur
- Routinen zur Berechnung der Extinktion und Konzentration der Meßgaskomponente
- Datenausgaberoutine für Drucker

- Überwachung der Sollwerte von Küvettentemperatur und -druckregelung
- automatische Regelung der Laserfrequenz auf die Mittenfrequenz der Absorptionslinie
- Fehlerdiagnose und Güteüberwachungsroutinen.

Benutzeroberfläche/Menüstruktur

Dem Benutzer stehen nach Inbetriebnahme in der Programmversion 1.0 fünf Hauptmenüs mit insgesamt sechs Untermenüs zur Konfiguration und Optimierung seiner Anwendung zur Verfügung (A4).

Rechnerinbetriebnahme

Die Betriebssoftware des Photometersystems beinhaltet spezielle Ein-/Ausschalt-Sequenzen zum Schutz des Diodenlasers bei Systemstörungen und -ausfällen.

Zur Aufrechterhaltung eines stationären Arbeitspunkts der Diode erfolgt das Einschalten der Thermostatisierung und des Betriebsstroms unter definierten und vom Rechner überwachten Bedingungen. Die Ausschaltsequenz schaltet den Laser automatisch ab, wenn Gerätestörungen auftreten, beispielsweise bei fehlerhafter oder fehlender Kabelverbindung von Hauptgerät und Strahlereinheit.

Im Fall einer Hardwarestörung erscheint auf der LCD eine Meldung. Der aktuelle Systemstatus beim Auftreten des Fehlers ist an der grünen LED-Matrix der Rechereinheit abzulesen (A5).

Die für eine spezifische Meßkomponente erforderlichen Laserbetriebsparameter von Betriebsstrom und -temperatur sind aufgrund der vom Laserhersteller gelieferten individuellen Laserbetriebsdaten im ROM-Programm vorgegeben, die Inbetriebnahme des Gerätes erfordert keine externe Programmeingabe des Betreibers, das Gerät wird lediglich eingeschaltet.

Auf der Flüssigkristall-Anzeige (LCD) am Rechnerteil erscheint kurzzeitig eine Initialisierungsmeldung.

Gleichzeitig wird über die acht grünen Leuchtdioden (LED's) am Rechnermodul der aktuelle Systemstatus angezeigt (A2).

Die rote LED wird nur über die Watchdogschaltung beim Auftreten eines Soft/Hardwarefehlers am Rechner aktiviert, nach Beseitigung des Fehlers ist ein Kaltstart notwendig, der durch Betätigung der RESET-Taste erreicht wird.

Überwachung der Betriebszustände

Im Fall eines Kaltstarts, der zum Quittieren eines Watchdogalarms durch System-Reset notwendig ist, wird die aktuelle Einstellung der Laserbetriebsparameter im RAM gelöscht. In Fall des Neustarts greift das System auf die im ROM gespeicherten Festwerte zurück, auf der Anzeige erscheint kurzzeitig eine entsprechende Meldung.

Der Benutzer kann die Übernahme der ROM-Festwerte auch durch Drücken der Taste F1[^] bei der Wiederinbetriebnahme nach einem Warmstart, beispielsweise zum Testen der Drift des Laserarbeitspunkts nach längerer Betriebsdauer, veranlassen.

Die durch die übergeordnete Regelung der Absorptionszeitlage-Regelung aktualisierten Temperatur- und Strombetriebsparameter des Lasers, die sich im batteriegepufferten RAM befinden, werden durch die ROM-Parameter ersetzt.

Die Übernahme der ROM-Parameter ist während eines kurzen, auf der Anzeige ersichtlichen Zeitraums während der Geräteinitialisierung durch Drücken von F1[^] möglich.

Datensicherung bei Stromausfall

Das Abschalten des Rechners bzw. ein Stromausfall führt aufgrund der Batteriepufferung des RAM's nicht zum Verlust der aktuellen Laserbetriebsdaten, diese dienen als Startwerte für die vollautomatische Nachregelung der Laserwellenlänge auf die Absorptionswellenlänge der spezifischen Meßgaskomponente nach einem Systemneustart, dadurch wird auch der Effekt der Laseralterung kompensiert. Auf der LCD erscheinen kurzzeitige Meldungen beim Erreichen der Sollwerte des jeweiligen Diodenlasers.

Datenausgabe

Nach diesen Meldungen steht die Basisanzeige

Uhrzeit KKK Konz.

Datum XXX mg

an der LCD an, dabei ist KKK die chemische Bezeichnung der gemessenen Komponente, XXX ist die aktuelle Konzentration in mg/Ncbm.

Abnormale Betriebszustände

Als Schutzmaßnahme vor Systemschäden, verursacht durch eine Fehlfunktion des Rechners, wird eine 'Watchdog' Schaltung vom Anwenderprogramm aktiviert, die beim Ausbleiben oder der zeitlichen Verzögerung eines zum regulären Betrieb erforderlichen Quittungssignals einen externen Alarm ausgibt und das System abschaltet.

Der Neustart erfolgt nach Beseitigung des Fehlers durch Drücken der RESET-Taste, s. A2.

Stellgrößen

Zur Durchführung von Systemtests ist es im Menü F2[^] möglich, die Laserleistung und die Lasertemperatur über Softkeys (F3[^] und F4[^]) manuell und unabhängig voneinander zu variieren.

Die softkey-Tasten wirken progressiv, kleine Änderungen sind durch jeweils kurze Betätigung der Tasten zu erreichen, während längere Betätigung zur schnellen Änderung des zu stellenden Laserparameters führt. Der aktuelle Wert wird jeweils angezeigt. Die Möglichkeit der manuellen Laserfrequenzeinstellung über die Tastatur des Rechners kann vom Betreiber genutzt werden, um seine spezifische Messung auf eventuelle Querempfindlichkeiten gegenüber anderen im Meßgasgemisch vorhandenen Komponenten hin zu überprüfen.

Automatische Laserregelung

Die dem Rechner zur Verfügung stehenden Informationen über

- den Sollzeitpunkt
- die aktuelle Zeitlage des Nulldurchgangs der ersten Ableitung des Absorptionssignals
- die aktuellen Laserbetriebsparameter
- sowie die Differenz samt Vorzeichen der Abweichung

werden zur Frequenzregelung des Lasers auf die Mittenfrequenz der Absorptionslinie eingesetzt.

Eine spezielle Schaltung verhindert Vieldeutigkeit bei der Bestimmung der Zeitlage des aktuellen Nulldurchgangs beim Auftreten von Fabry-Perot-Interferenzen und der Messung kleiner Konzentrationen.

Der Abschaltzeitpunkt der automatischen Laserregelung liegt bei Verwendung von 20 mtr. optischer Weglänge im Bereich von etwa 0.5 ppm, bei kürzeren Weglängen entsprechend höher.

Die Betriebsparameter werden laufend abgespeichert, sodaß nach einem Stromausfall bzw. dem Abschalten des Gerätes für die Wiedereinschaltung die letzten aktuellen Parameter zur Verfügung stehen. Wird kein Kaltstart mit den Werten aus dem ROM durchgeführt, werden automatisch die letzten aktuellen Betriebsparameter übernommen.

6.3 Meßergebnisse

Demonstration des Betriebs eines Fluorwasserstoff-Diodenlasermeßsystems an der Müllverbrennungsanlage LIT/TAMARA des KfK.

In der 45. Kalenderwoche 1989 erfolgt die Kalibrierung des vom Lizenznehmer und Kooperationspartner Fa. Mooser, Reutlingen gebauten Meßsystems sowie die Optimierung des Probenahmesystems und der Probenahmeparameter.

Die kontinuierliche HF-Messung erfolgt während der 46. Kalenderwoche 1989 bei der wechselseitigen Umschaltung von Roh- auf Reingasseite und in der 20.-21. Kalenderwoche 1990 auf der Rohgasseite der TAMARA-Müllverbrennungsanlage der KfK.

Die Konzentrationswerte werden kontinuierlich erfaßt und ausgewertet und mit naßchemisch ermittelten Konzentrationswerten in den entsprechenden Zeitintervallen verglichen.

Aufbau des TAMARA-Meßsystems

Probenahme mit den Unterkomponenten

- Meßgassonden roh/reingasseitig
- auf 200 Grad thermostatisierte Probenahmeleitungen aus Teflon, ca. 12m lang
- Umschaltmimik für roh/reingasseitigen Betriebszustand
- auf 200 Grad beheizte Membranpumpen.

Meßsystem bestehend aus

- Meßgasküvette mit 20m optischer Weglänge sowie Strahler und Detektoreinheiten
- Hauptgeräteeinheit mit Extinktionsrechner
- Elektronikeinheit zur Steuerung der Küvettenheizung und Druckregelung.

Die Probenahmeparameter sind

- Küvettentemperatur 200 Grad Celsius
- Küvettendruck 200 mbar
- Gasdurchsatz ca. 200 NL/h.

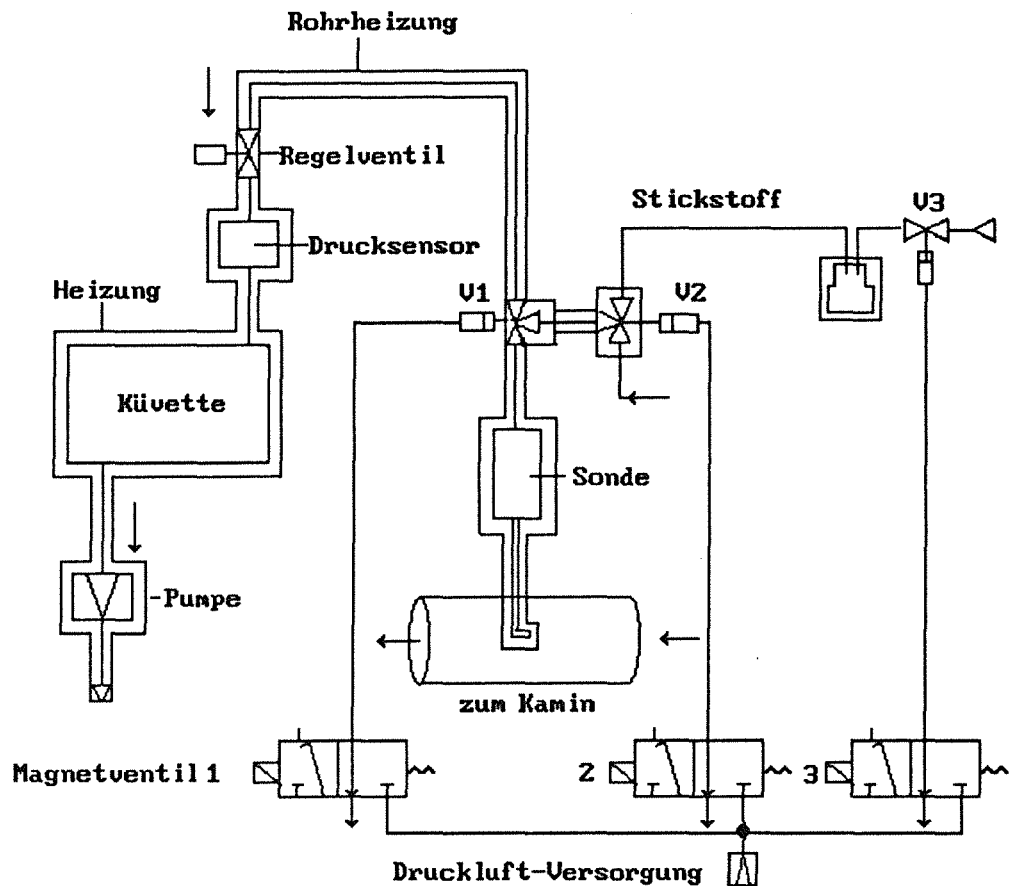


Bild 6.3.1

Aufbau des HF-Meßsystems an der TAMARA KfK/LIT.
Kalibriermessung

Das von Fa.MOOSER angelieferte Meßsystem wurde zunächst bezüglich der Zuordnung von Extinktions- zu Konzentrationswerten kalibriert.

Die Neukalibration wurde durch Verwendung einer anderen Laserwellenlänge aufgrund der in der Produktion weiter verringerten Wellenlängenstrebene kommerzieller Diodenlaser der Nachrichtentechnik notwendig.

Zur Kalibration wird ein Permeationssystem eingesetzt, das die Einstellung verschiedener HF-Konzentrationen durch Vorgabe unterschiedlicher Permeationstemperaturen und Mischung mit einem Trägergas gestattet [6.8].

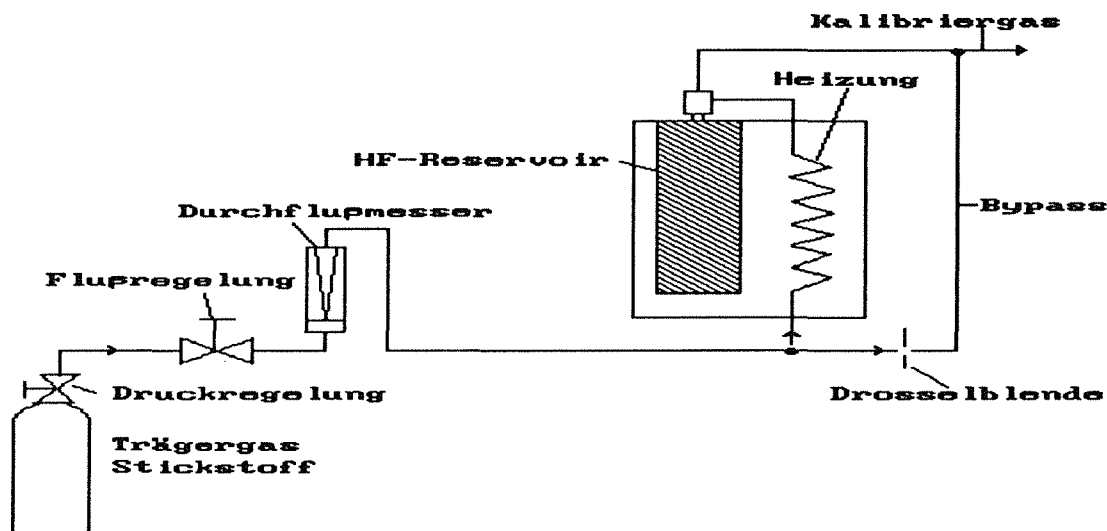


Bild 6.3.2 Aufbau des Permeationssystems.

Die Erzeugung von HF-Kalibriergas kleiner Konzentration ist aufgrund der starken Polarität des HF-Moleküls und der daraus resultierenden Adsorption an Oberflächen mit großen Schwierigkeiten verbunden [6.8].

Zur Erzeugung stabiler Konzentrationen im Durchfluß werden folgende Systemparameter des Permeationssystems kontrolliert

- der Feuchtegehalt des Trägergases
- die Temperatur des Permeationsgefäßes
- der Massedurchfluß durch das Permeationssystem
- die Einstelldauer bei vorgegebenen Parametern.

Zur Verkürzung der Einstelldauer wurde das Permeationssystem vor Beginn der eigentlichen Kalibrationsmessung bei 60 Grad Permeationstemperatur kontinuierlich belüftet.

Aufgrund der alterungsbedingten Änderung der Permeationsrate wird die Konzentration unter stabilen Bedingungen naßchemisch ermittelt.

Die naßchemischen Konzentrationsbestimmungen des Kalibriergases wurden für zwei Permeationstemperaturen sowohl bei KfK/IRCH, als auch dem industriellen Kooperationspartner, dem Flußsäure-Hersteller Fa. Riedel de Haen Ag in Seelze, durchgeführt.

Es ergeben sich folgende Mittelwerte und Streubereiche

	30 Grad C mg/cbm	60 Grad C mg/cbm	Trägergas (Luft)
R.d.Haen	3.0 ± 0.2	13.7 ± 1.8	gedrückt
R.d.Haen	2.2 ± 0.8	-	gesaugt
KfK/IRCH	3.0 ± 0.15	14.7 ± .75	gedrückt

Der systematische Fehler der Labors liegt innerhalb des Streubereichs der zufälligen Fehler der Meßreihen, auch zeigt die Art der Zuführung des Trägergases keinen signifikanten Einfluß auf die Konzentrationswerte. Die Einstelldauer des Permeationsgleichgewichtes liegt beim Zurückfahren der Temperatur von 60°C auf 30°C bei ca.40 Stunden.

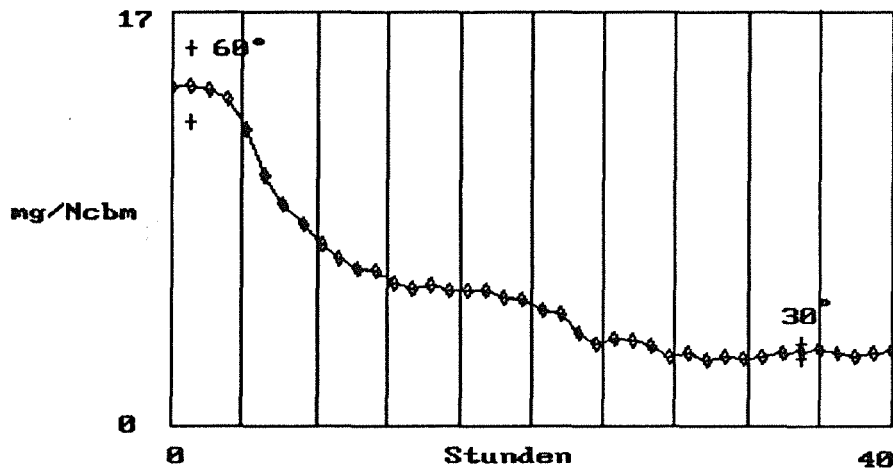


Bild 6.3.3

Einstelldauer des HF-Permeationsgleichgewichts des Kalibriersystems, Ordinate angezeigte HF-Konzentration in mg/Ncbm, Abszisse Einstelldauer in Stunden.

Die Standardabweichungen der naßchemisch ermittelten Analysewerte sind bei 30 und 60 Grad angegeben

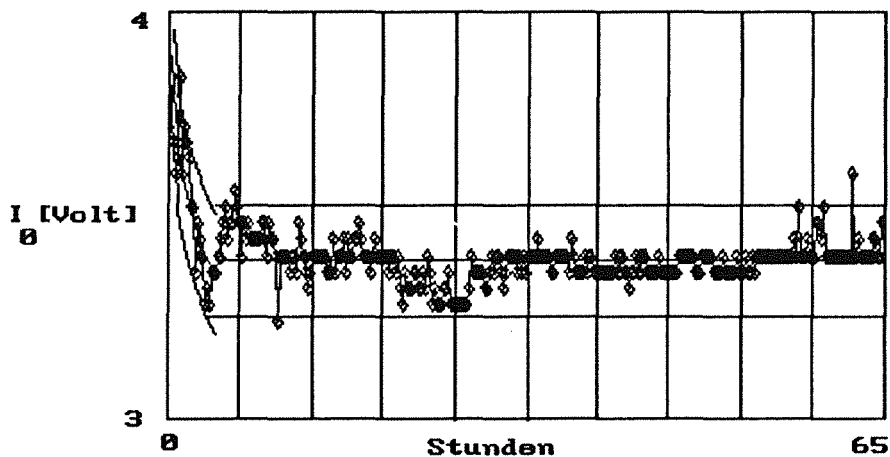


Bild 6.3.4

zeigt die I_0 entsprechende Signalspannung, die exponentielle Anpassungskurve in der Gerätewarmlauf-Phase, die Regressionsgerade im stabilen Meßbetrieb sowie die nach der Schätztheorie berechneten Standardabweichung s , bezogen auf die Regressionskurven.

Zur Beurteilung der Güte wird das Verhalten der nichtabsorptions-spezifischen Referenzintensität I_0 betrachtet.

Das Verhalten der Signalspannung I_0 kennzeichnet die Stabilität des optomechanischen Systems

$$s = 0.146 \text{ V} \quad \text{EXP.}$$

$$s = 0.088 \text{ V} \quad \text{GERADE}$$

Die Anpassung durch die Exponentialfunktion ist im linearen Teil nicht optimal, um jedoch einen einzigen Wert für die Konzentrationsabweichung angeben zu können, wird auf die Verwendung unterschiedlicher Regressionsmodelle verzichtet.

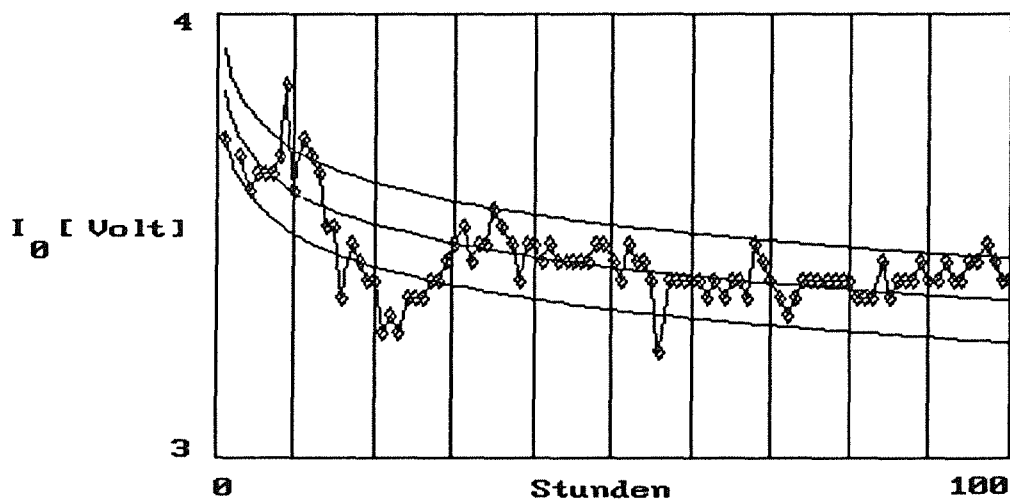


Bild 6.3.5

zeigt den Verlauf der Absorptionsintensität I_{abs} , die exponentielle Anpassung und Standardabweichung in mg/N cbm.

Die Standardabweichung der Konzentration (1σ - Wert) beträgt, bezogen auf die exponentielle Regressionskurve, bei einer 100-stündigen Meßdauer

$$s = 0.066 \text{ mg/ N cbm}$$

$$\text{EXP.}$$

Seit einiger Zeit ist HF-Prüfgas in Flaschen von der Fa. MESSER-GRIESSHEIM erhältlich, mit solchem Prüfgas wird zur Zeit der Kon-

zentrationbereich 20 ppm untersucht, um Erfahrung mit Konzentrationsverdünnungen im Bereich < 1 ppm und feuchtem Trägergas zu sammeln, die Einführung bedeutet eine wesentliche Vereinfachung des HF-Kalibrierverfahrens.

Der Einfluß des Feuchtgehaltes des Trägergases wird untersucht, die Verwendung vorgetrockneter Luft führt, aufgrund von Memory-Effekten an der Küvettenwand, zur Abnahme der HF-Konzentration im Meßvolumen. Der gleiche Effekt zeigt sich bei Verwendung von trockenem Stickstoff als Trägergas.

Die Umschaltung auf Raumluft führt zur Zunahme der Konzentration, die mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Affinität des HF-Moleküls gegenüber Wasser sowie auf Desorptionseffekte von den Wänden zurückzuführen ist.

Bei der Kalibrierung ist deshalb auf

- die Einstellung eines definierten Mindestfeuchtegehalts des Trägergases
- die Aufrechterhaltung einer Mindestdurchflußrate durch Probenahmeleitungen und Küvette

zu achten.

7.0 Entwicklungsmöglichkeiten

Die Entwicklung von Diodenlasern mit großem Konversionswirkungsgrad führt zu einem im Hinblick auf Verwendbarkeit für die Spektroskopie negativen Ergebnis: einer Abnahme der erzielbaren Durchstimmrate dv/dt pro Pulsstromintervall bedingt durch eine geringere ohm'sche Erwärmung der aktiven Zone und der resultierenden eingeschränkten Abstimmbarkeit der Eigenfrequenzen des Laserresonators.

Eine Kompensation ist durch Erhöhung des Pulsstroms nur bedingt möglich, da die optische Leistung an den Halbleitergrenzflächen steil ansteigt und meist zur sofortigen Zerstörung des Bauteils führt.

Die Alternative besteht in der Anwendung eines vom Laserstrom unabhängigen Abstimmverfahrens, beispielsweise durch Veränderung der Resonatorgüte auf optischem Weg.

Zur Beschreibung eines möglichen Verfahrens sei an den Einfluß der optischen Rückkopplung auf die Bandbreite der emittierten Laserstrahlung erinnert [7.1], dieser Effekt kann bei kontrollierter Anwendung zur Frequenzabstimmung über einer Absorptionslinie dienen:

im Gegensatz zur zyklischen Verschiebung der Schwerpunktsfrequenz durch Strommodulation erfolgt hier die Abstimmung durch periodische Veränderung der Leistungsbandbreite des Laserresonators bei stationärer Lage der Frequenz des Lasers über der Mittenfrequenz der Absorptionslinie.

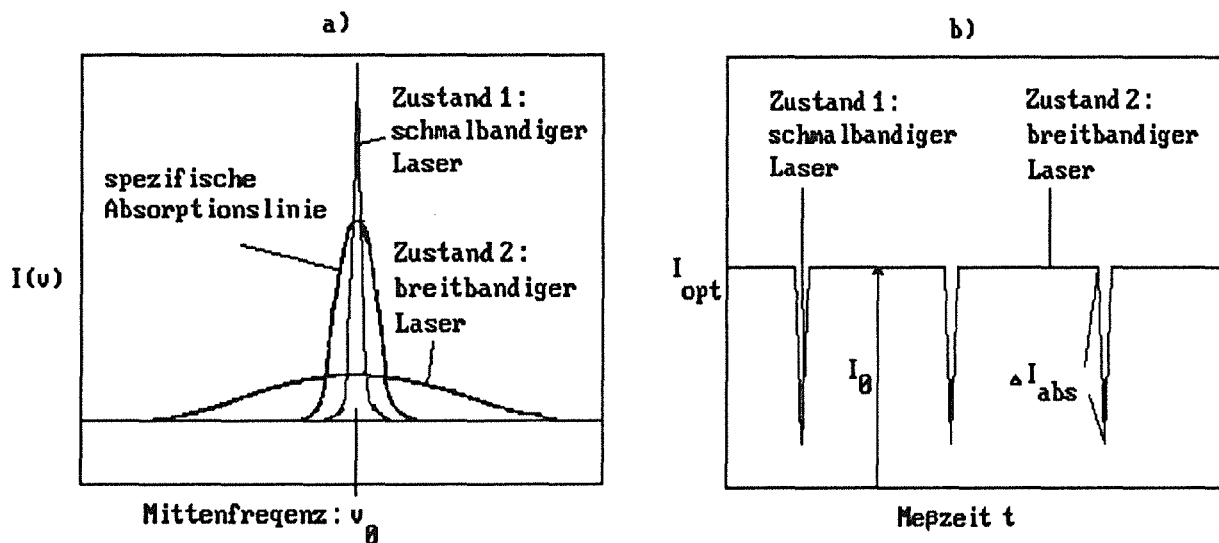


Bild 7.1

- a) Prinzip der Bandbreitenmodulation bei stationärer Schwerpunktsfrequenz ν_0 der Lasermode.
 b) resultierendes Signal im Zeitbereich bei periodischem Umschalten der spektralen Verteilung zwischen Zustand 1 und 2.

Die spektrale Intensitätsverteilung des Diodenlasers wird durch die periodische Änderung der Lichtrückkopplung aus einem externen Resonator [7.2], wie beispielsweise einer angeschlossenen optischen Faser oder Gradientenindexlinse, zwischen

breit- und schmalbandiger Charakteristik ständig umgeschaltet.

Im Fall schmalbandiger Emission ist die gesamte Laserintensität im Absorptions-Frequenzintervall konzentriert, es gilt bezüglich der Linienhalbwertsbreiten, aufgrund der erfüllten Resonanzbedingungen, daß \hat{I} maximal wird.

Im Fall der breitbandigen Laseremission macht die spektrale Intensität über der Absorptionslinie nur einen Bruchteil der eingestrahlten Intensität I_0 aus.

Die Absorptionsleistung \hat{I} verschwindet und das Meßsignal entspricht dem Referenzsignal des Bifrequenzprinzips, ohne stoffspezifische Absorption.

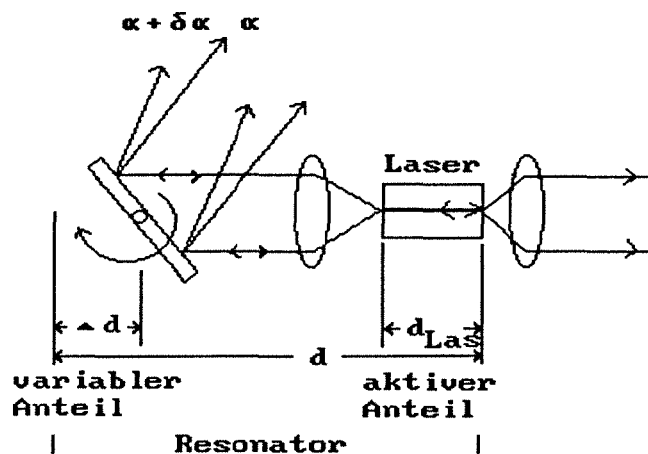


Bild 7.2

Aufbau des externen Resonators zur optischen Abstimmung.

Externe Resonatoren werden im allgemeinen zur Verkleinerung der Verstärkungsbandbreite von Lasersystemen eingesetzt.

Sie können jedoch auch zur Bandbreitenvergrößerung und damit der Abstimmung über einer Absorptionslinie durch Umschalten zwischen den Zuständen 1 und 2 eingesetzt werden.

Schwankungen im Rückkopplungswirkungsgrad in der Größenordnung von 0.1% bis zu einigen Prozent ergeben einen Fehler von maximal 5% im Absorptionssignal.

Die Abschätzung basiert auf der im absorptionsspezifischen Frequenzintervall verbleibenden relativen Intensität bei einer Modenverbreiterung vom 40 bis zum 2000-fachen der ursprünglichen Bandbreite.

Die Vorteile der optischen Abstimmung sind

- die Unabhängigkeit der Wellenlängenabstimmrate vom injizierten Laserstrom
- die gegenüber der Stromabstimmung wesentlich schnellere Abstimmung, da die Änderung nicht über die Erwärmung der aktiven Zone erfolgt und durch die Trägheit ihrer Wärmekapazität bestimmt wird
- das größere Abstimmintervall und damit die Möglichkeit der Messung von Linien mit großer Breite die z.B. in der Flüssigphase vorliegen oder in Meßgasen unter Normaldruck
- die Vereinfachung der Signalauswertung aufgrund der geänderten Signalcharakteristik.

Bei der optischen Abstimmung wird der Laser mit konstantem Strom betrieben, die integrale Lichtintensität bleibt ebenfalls konstant. Die Abtrennung des absorptionsspezifischen Signalanteils reduziert sich auf eine Hochpaßfilterung.

Neue Möglichkeiten ergeben sich durch die Vergrößerung des verfügbaren Wellenlängenbereichs von In Ga AS Diodenlasern bis 2.5 um, vgl. Bild 4.1.2.

Damit wird die Messung im Bereich der Grundschiwingung des Schwingungs-Rotationsübergangs des Fluorwasserstoffmoleküls möglich. Die Erhöhung der spezifischen Absorption um ca. zwei Größenordnungen ermöglicht die Verwendung einfacher Rohrküvetten ohne Faltung des Strahlengangs und eine weitgehende Vereinfachung des Probenahmesystems.

Literaturverzeichnis

- [1.1] Cerff, K.H., Krieg, G.
Development of a Diode Laser Photometer for Hydrogen Fluoride (HF) Emission Monitoring
CEC Air Pollution Research Reports, Symposium in Freiburg
13-14.11.1986, S.145f
- [1.2] Cerff, K.H., Döring, W.*
Entwicklung eines Diodenlaser-Prozeßphotometers zur kontinuierlichen physikalischen Messung und Steuerung der Fluorwasserstoffkonzentration in wasserdampfhaltigen Prozeßgasen und Emissionen
BMFT-Forschungsbericht 13N 53213, Lasermeßtechnik, Bericht Nr.6, 1-1988.

Kap.2

- [2.1] Iizuka, K.
Engineering Optics
Springer Series in Optical Sciences, Vol.35, 1985
- [2.2] Breton, H., Krieg, G.
Die Produktlinie SPEKTRAN zur hochempfindlichen Messung von Gas- u. Flüssigkeitskomponenten in der Umwelt- und Prozeßmeßtechnik.
KfK-Nachrichten, 16. Jahrgang, 4/1984, S.214f
- [2.3] Brosi, J., Cerff, K.H., Krieg, G., Burkhard, H.,**,
Döring, W.*
Einsatz von Laserdioden am Beispiel der kontinuierlichen Messung von gasförmiger Flußsäure.
KfK-Nachrichten, 21. Jahrgang, 2/1989, S.32f

* Fa. RIEDEL DE HAEN Ag., Wunstorferstr.40, Hannover-Seelze

** Forschungsinstitut der Deutschen Bundespost beim FTZ-Darmstadt

- [2.4] Krieg, G., Schmitt, G.
Entwicklung und Anwendungsmöglichkeiten von Mikrowellen-
spektrometern
s.Quellenangabe 2.3, S.27f
- [2.5] Van Heel, A.C.S.
Advanced Optical Techniques
Wiley and Sons, N.Y., 1967
- [2.6] Hess, P.
Photoacoustic, Photothermal and Photochemical Processes in
Gases
Topics in Current Physics, Vol.46, 1989, Springer N.Y.
- [2.7] Breton, H., Krieg, G.
Verfahren und Prozeßphotometer zur kontinuierlichen Mes-
sung von Konzentrationen
Patent DE-OS 3510052, 25.09.1986

Kap.3

- [3.1] Günzler, H., Böck, H.
IR-Spektroskopie
Verlag Chemie, Weinheim, 2. Auflage 1983
- [3.2] Guelachivili, G.
Absolute Wavenumber Measurements of 1-0, 2-0 HF and 2-0
 $H^{35}Cl$, $H^{37}Cl$ Absorption Bands
Optics Communications, Vol.19, No.1, 11-1976, S.150f.
- [3.3] Hanebeck, N., Wilms, W.
Die Messung von Kennfeldern für Infrarot- Gasanalysatoren
zur HF- Spurendetektion
Technischer Bericht, Fa. INTERATOM, Bensberg, 1981

[3.4] McClatchey, R.A. et al
AFCRL Atmospheric Absorption Line Parameters Compilation
NTIS-Bericht AD-762 904, 1-1973, (berechnete Daten).

[3.5] Private Kommunikation mit Dr.H.Breton, BGS-PERKIN ELMER,
Überlingen

Kap. 4

[4.1] Burkhard, H., Kuphal, E.
Three and Four Layer LPE InGa AS(P) Mushroom Stripe Lasers
for $\lambda = 1.30$ and $1.66 \mu\text{m}$
IEEE Journal of Quantum Electronics, QE-21, 1985, S.655f

[4.2] Yariv, A.
Quantumelectronics
Wiley, N.Y. 3rd ed. 1989

[4.3] Demtröder, W.
Laserspektroskopie
Springer Series in Chemical Physics, Bd.5, Springer 1981

[4.4] Wiesmann, W., Diehl, W.
Long Path CO-Monitor : Calibration and Linearity of System
Response
Applied Optics, Vol.20, No.13, 7-1981, S.2230f

[4.5] Botez, D.
Laser Diodes are Power Packed
IEEE Spectrum, 6-1985

[4.6] Rowell, L.R.
Signal Averagers
Topics in Chemical Instrumentation, Vol.51, No.2, 2-1974,
A71

- [4.7] Zeil, W., Bodenseh, K.
Der phasenempfindliche Gleichrichter in der Hochfrequenz-
spektroskopie
Z.Instr. 68, Heft 4, 1960, S.76f.
- [4.8] Loudon, R.
The Quantum Theory of Light
Clarendon Press, Oxford 1973
- [4.9] Schawlow, A.L., Townes, C.H.
Infrared and Optical Masers
Physical Review, Vol.112, No.6, 12-1958, S.1940f.
- [4.10] Nakamura, M. et al
CW-Operation of Distributed-Feedback Ga As-GaAl As Diode
Lasers at Temperatures up to 300 K
Applied Physics Letters, Vol.27, No.7, 10-1975, S.403f
- [4.11] CIT-ALCATEL Firmenschrift
Industrial Development of 1.3 um Burried Heterostructure
In Gn As P/In P Lasers
CIT-ALCATEL, 1984, Centre de Villarceaux, La Ville du Bois,
France
- [4.12] Hercher, M.
The Spherical Mirror Fabry-Perot Interferometer
Applied Optics, Vol.7, No.5, 5-1968, S.951f
- [4.13] CIT-ALCATEL Firmenschrift
Datenblätter zu den Lasern Nr.:2180-55E, 2226-75, 2370-12,
2840-57, 2516-10, (1984-1988); 3151-D, 9,21,56,71,100.
- [4.14] Dandridge, A., Miles, R.O.
Spectral Characteristics of Semiconductor Laser Diodes
coupled to Optical Fibres
Electronics Letters, Vol.17, No.7, 4-1981, S.273f

- [4.15] Miles, R.O.
Feedback-induced Line broadening in CW Channel-Substrate
planar Laser Diodes
Appl. Phys. Letters, Vol.37, No.11, 12-1980, S.990f
- [4.16] Kanada, T., Nawata, K.
Injection Laser Characteristics due to reflected Optical
Power
Journal of Quantum Electronics, Vol.QE-15, No.7, 7-1979,
S.559f
- [4.17] Temkin, H. et al
Reflection Noise in Index-Guided InGaAsP Lasers
IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol.QE-22, 2-1986,
S.286f.
- [4.18] Agarwal, G.S.
Quantum Statistical Theory of Optical-Resonance Phenomena
in fluctuating Laser Fields
Physical Review A, Vol.18, No.1, 11-1978, S.1490f
- [4.19] Eberly, J.H.
Theories of Laser Bandwidth Effect in Spectroscopy
Laser Spectroscopy IV, Springer Series in Optical Scien-
ces, Springer 1979, S.80f.
- [4.20] Hall J.C
The Lineshape Problem in Laser Saturated Molecular Absorp-
tion
Lectures on Theoretical Physics, Vol.12A, Summer School,
Gordon and Breach N.Y., 1978, S.161f.
- [4.21] Marchand, E.W.
Gradient Index Optics
Academic Press, N.Y., 1978

- [4.22] Nicia, A.
Lens coupling in Fiber Optic Devices: Efficiency Limits
Applied Optics, Vol.20, No.18, 9-1981, S.3136f
- [4.23] Toll, J.S.
Causality and the Dispersion Relation: Logical Foundations
Physical Review, Vol.104, No.6, S.1760f

Kap.5

- [5.1] Papoulis, A.
The Fourier Integral and its Applications
Mc.Graw Hill, 1962
- [5.2] Titchmarsh, E.C.
Theory of Fourier Integrals
Clarendon Press, Oxford 1948
- [5.3] Shea, T.E.
Transmission Network and Wave Filters
Van Nostrand, 1959
- [5.4] s. [2.1]
- [5.5] Goody, R.M.
Atmospheric Radiation, Theoretical Basis, Bd.I,
Clarendon Press, Oxford 1964, S.125f
- [5.6] Institut für Prozeßmeßtechnik und Prozeßleittechnik, Uni
(TH) Karlsruhe, Prof.Dr.H.Kronmüller
Projekt Signalverarbeitung kleinster Absorptionssignale,
Bericht II, 7-1990
- [5.7] Nahi, N.E.
Estimation Theory and Applications
Krieger Publishing Company, Huntington N.Y., 1976, S.150f.

- [5.8] Gass, S.I.
Linear Programming, Methods and Applications
Mc. Graw Hill N.Y., 1964
- [5.9] Ferraro, J.R., Basile, L.J.
Fourier Transform Infrared Spectroscopy
Applications to Chemical Systems, Vol.4,
Academic Press N.Y., 1985
- [5.10] Salmon, L.
Computer Analysis of Gamma-Ray Spectra from Mixtures of
known Nuclides by the Method of Least Squares
NAS-NS 3107 Report, 1962, S.165
- [5.11] Chester, R.O., Burrus, W.R.
Unscrambling of Scintillation Spectra
O.R.N.L.-Report No.3016, UC-34- Physics and Mathematics-
TID-4500 (15th ed.), Neutron Physics Division, Annual
Progress Report, 9-1960
- [5.12] s. 5.6
Projekt Signalverarbeitung kleinster Absorptionssignale,
Bericht I, 3-1990
- [5.13] Edwards, A.L.
Linear Regression and the Analysis of Variance and Covari-
ance
Freeman and Company, S.Francisco, 1979
- [5.14] Channin, D.J.
Self-Oscillations and dynamic behavior of aged In GaAsP
Laser Diodes
IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol.QE-17, No.2,
2-1981, S.207f.

[5.15] Ostrovsky, Y.I.
Interferometry by Holography
Series in Optical Sciences, Vol.20, Springer N.Y., 1980,
S.142f

[5.16] Dainty, J.C.
Laser Speckle and related Phenomena
Topics in Applied Physics, Vol.9, 11-1976, Springer N.Y.

Kap. 6

[6.1] Riedel, W.
Optoelektronisches Gasanalysegerät
BMFT-Forschungsbericht, BMFT-FBT 81-209, 12-1981, S.46f

[6.2] Cerff, K.H., Giraud, H., Krieg, G.
Verfahren und Einrichtung zur kontinuierlichen Messung der
Konzentration eines Gasbestandteils
Patent DE-OS 3633931 07.04.1988

[6.3] Sellinschegg, D.
Übersicht über Ansätze zur mehrperiodigen Materialbilanzie-
rung
Entwicklungsabteilung Kernmaterialsicherung, Projekt Spalt-
stoffflußkontrolle, KfK-Bericht 2401, 8-1980

[6.4] Wincek, M.A., Stewart, K.B., Piepel, G.F.
Statistical Methods for Evaluating Sequential Material Bal-
ance Data
Bericht PNL-2920, NUREG/CR-0683, 1979

[6.5] Brosi, J., Cerff, K.H., Krieg, G.
Verfahren zur Ermittlung der Konzentration gasförmiger
Komponenten in einem Gasgemisch
KfK-Patentanmeldung 6-1989

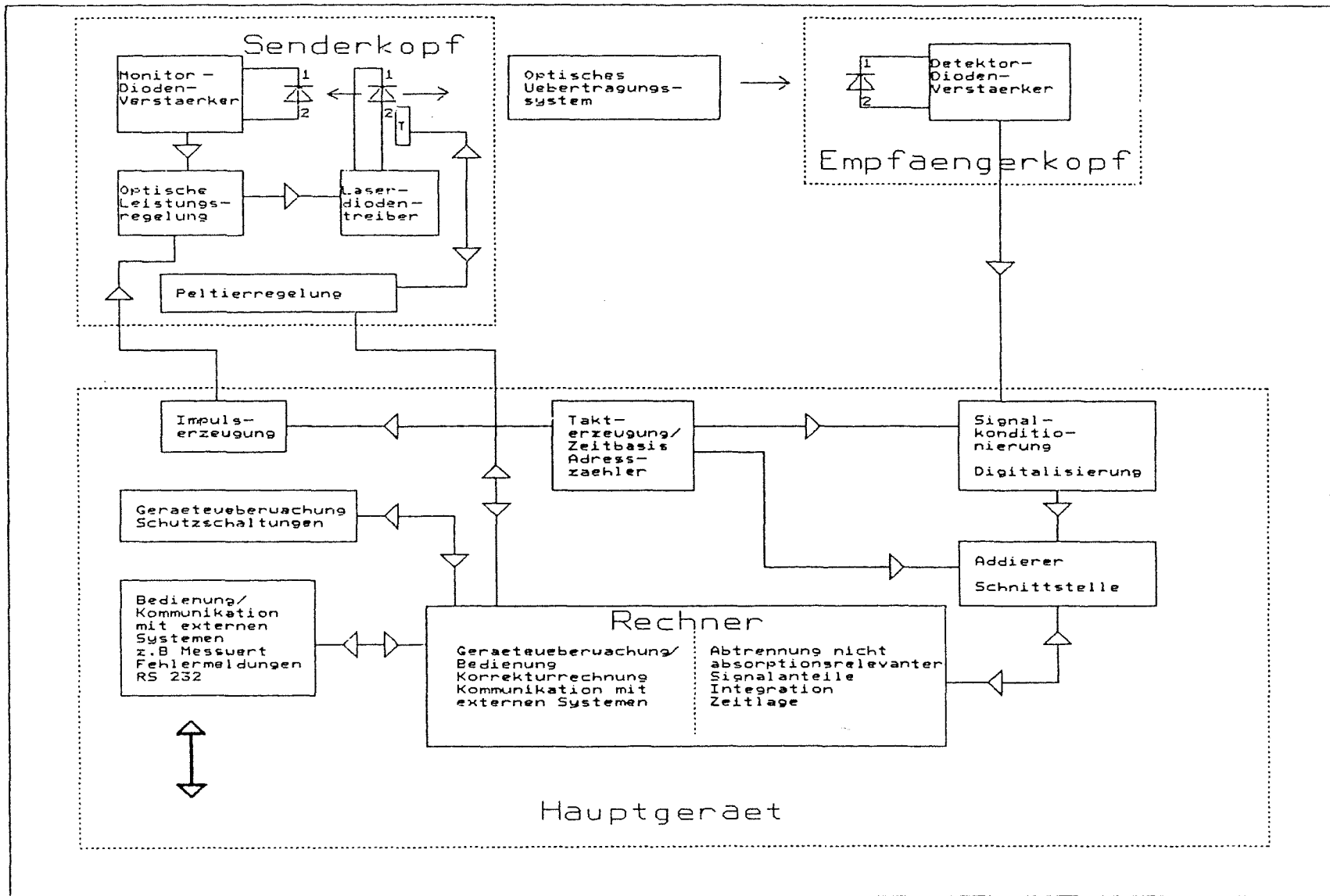
- [6.6] SMA-Regelsysteme Firmenschrift
Technische Beschreibung MKS 52 BASIC Mikroprozessor Kompakt
System (Single Board Computer), 3-1987
- [6.7] INTEL Firmenschrift
MCS^R BASIC-52 Users Manual
INTEL Corp., 1986
- [6.8] KIN-TEK Firmenschrift
Trace-Source TM Series 57 Permeation Source: Trace Gas
Hydrogen Fluoride
KIN-TEK Laboratories Inc., Texas City

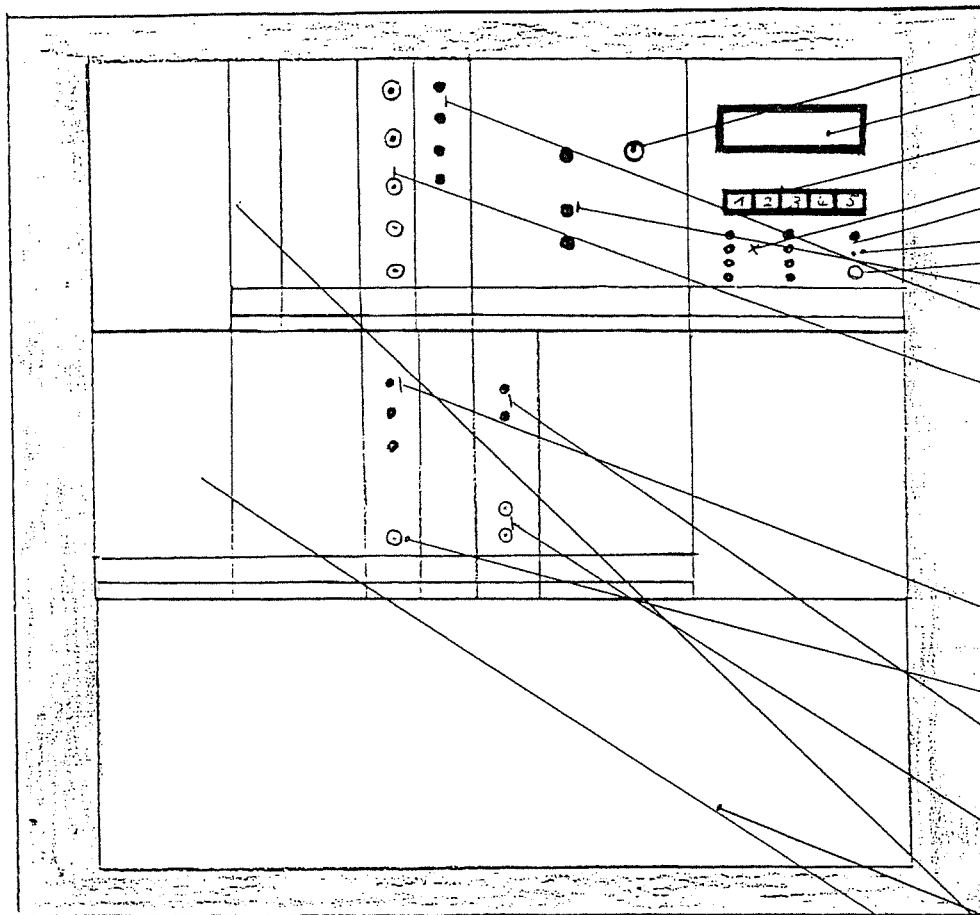
Kap.7

- [7.1] Flemming, M.W., Mooradian, A.
Spectral Characteristics of External-Cavity Controlled
Semiconductor Lasers
IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol.QE-17, 1-1981
- [7.2] Salathé, R.D.
Diode Lasers coupled to External Resonators
Applied Physics, Vol.20, 1979, S.1f
- [7.3] Breton, H.
Einfluß von Schwankungen der H₂O Konzentration auf die HCL-
Messung bei Kalibrierung des HCL-Meßgerätes auf Anzeige:
HCL- Konzentration bezogen auf trockenes Rauchgas
BGS-PERKIN ELMER Laborbericht, 5-1987

Anhang

- A1 Blockschaltbild LD-Prozeßphotometer
- A2 Geräteaufbau
- A3 Programmstruktur
- A4 Gerätesteuerung - Menüstruktur
- A5 LED - Matrix
- A6 Kanal 1 HF-Signal nach Nullziehung im Auswertzeitfenster
Kanal 2 Untergrundsignal ohne Fluorwasserstoff (HF)
- A7 System-Kalibration
- A8 Systementwicklung: KFK/Ingenieurbüro BROSI und Lizenzpartner
Fa.MOOSER, Reutlingen





Hauptgeräte-Elektronik

- Hauptschalter Ein/Aus
- LCD-Anzeige 16-stellig, 2-zeilig.
- Funktionstasten F1-F5 zur Gerätesteuerung über Softwaremenü
- LED-Anzeigenmatrix (grün) für Funktionskontrolle.
- LED, unbelegt (grün).
- RESET-Taste für Geräte 'Kaltstart'.
- 'Watchdog'-Alarm (Rot), nach Fehlerbeseitigung durch RESET zu quittieren.
- Spannungsversorgungskontrolleuchten Rechnereinheit.

LED-Anzeige Sonderfunktionen (Option), kann über Rechnersoftware angesteuert werden.

LEMO-Buchsen zur Funktionskontrolle mit Oszillographen.

1. Isig
2. Io
3. Ip
4. If
5. \int Iabs.

Probenahme-Elektronik

- LED-Anzeige, Temperaturregelung Küvette
- 1. Schaltzustand Halbleiterrelais, (grün)
- 2. Solltemperaturkontrolle, (grün).
- 3. Fühlerbruchanzeige, (rot).
- LEMO-Buchse Ausgang 10mV/Grad Celsius

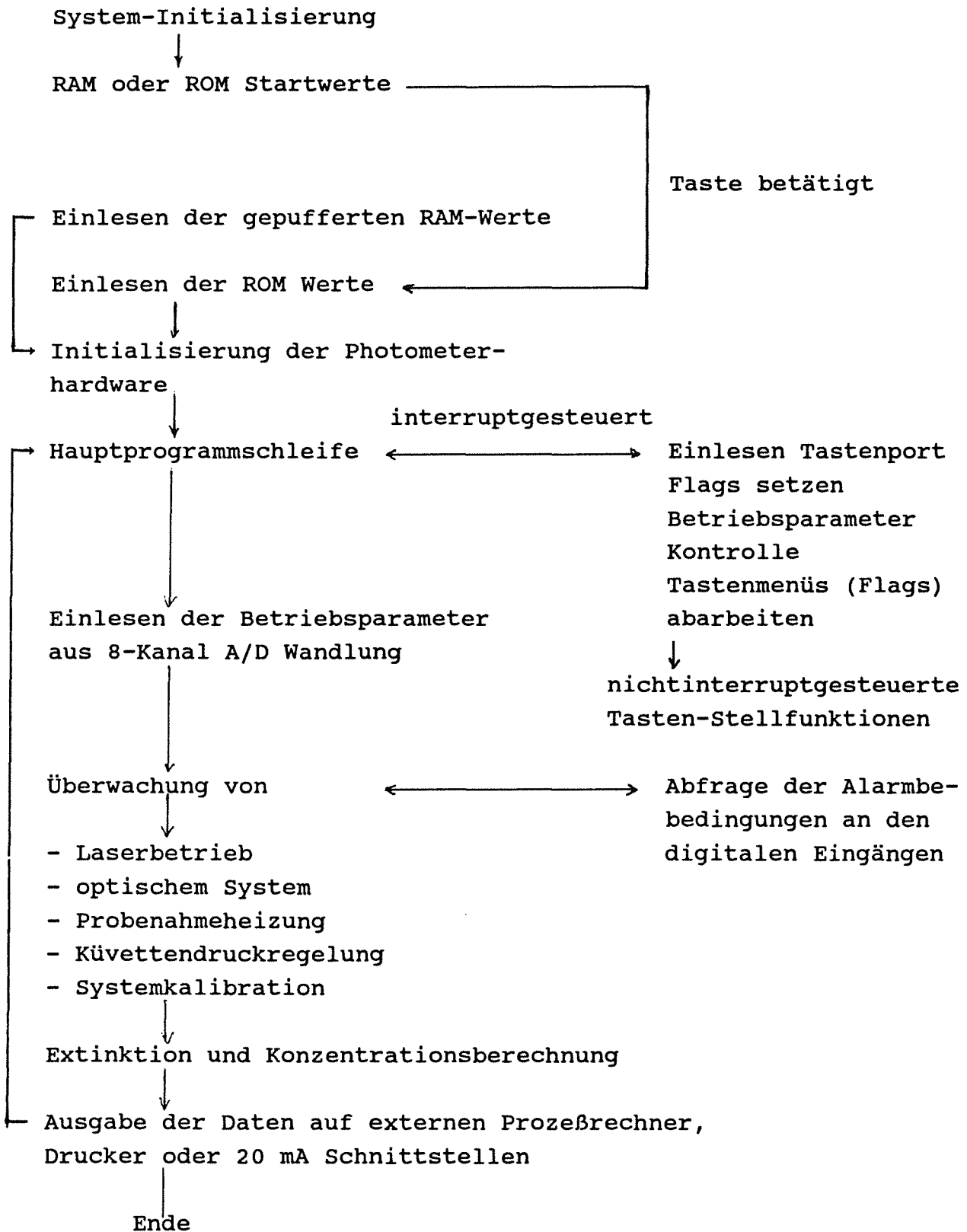
- LED-Anzeige, Druckregelung Küvette.
- 1. Regelventil zu.
- 2. Regelventil offen.

- LEMO-Buchsen
- 1. Druck 0-10V=0-1000 mbar.
- 2. Ventilstellung -10-+10V.

Anschlußleiste für Netz, Wandler, für externe Anschaltungen, RS-232-druckerschnittstelle.

Netzteile

Diodenlaserphotometer Betriebsprogramm



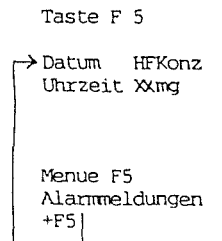
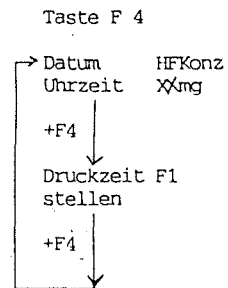
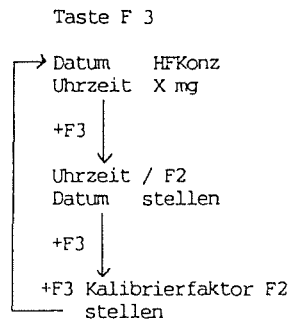
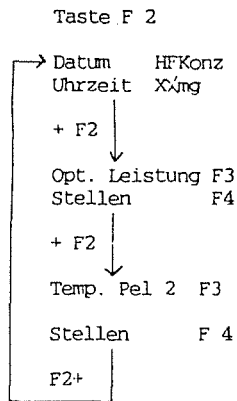
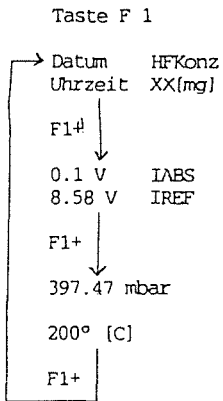
Menue F1
Meßgrößen

Menue F2
Laserparameter

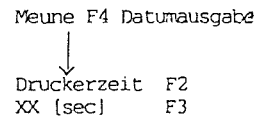
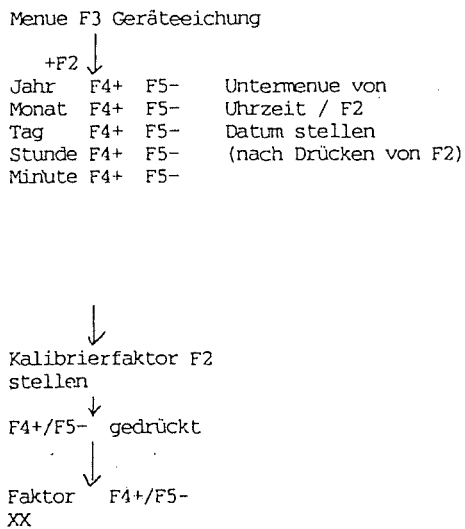
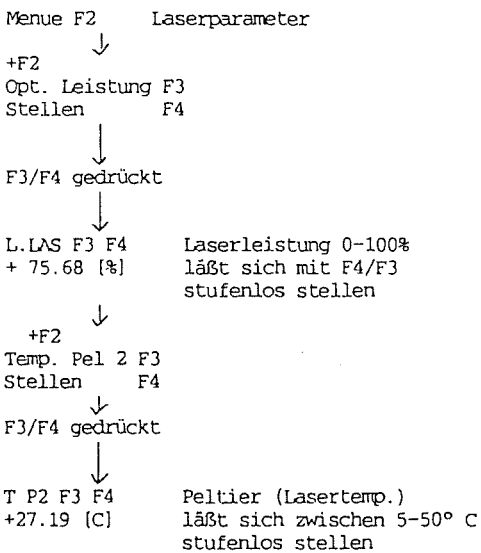
Menue F3
Geräteeeichung

Menue F4
Datenausgabe

Menue F5
Alarmmeldungen



Untermenuestruktur



LED Matrix am Rechnereinschub

Fu\LED	1	2	3	4
	+			
		+		
			+	
				+

Peltier 1 geht in Betrieb

Peltier 2 geht in Betrieb

Laserleistung u.-Temp. ok

ausreichendes Abs. Signal zur
Regelung der Zeitlage der La-
serfrequenz vorhanden

Fu\LED	5	6	7	8
	+	+	+	+
	+			+
	+	+		
			+	+
	+	+	+	

Die Laserfrequenz ist eingeregelt

Istwert knapp neben Sollwert

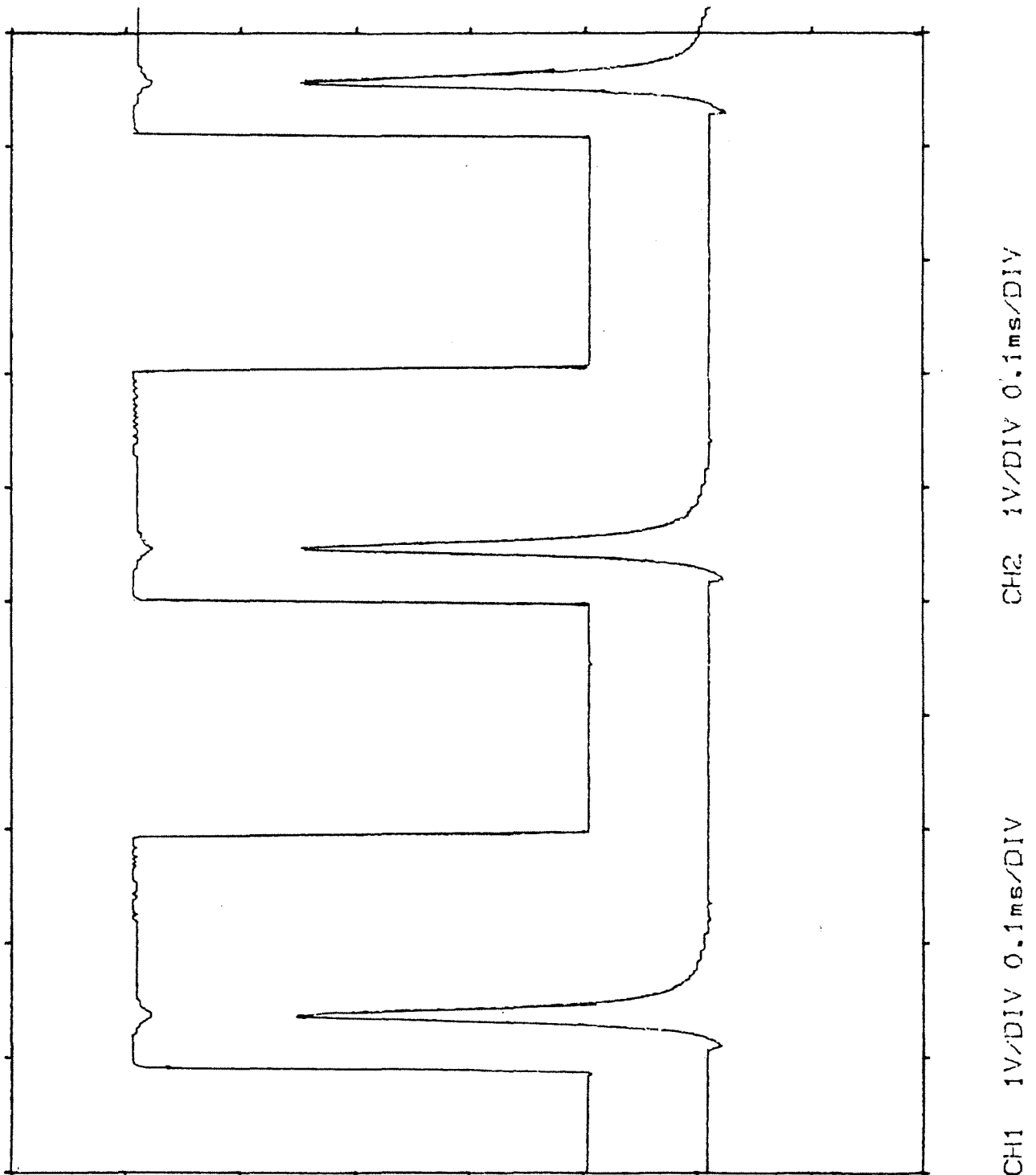
Regelung einen Schritt höher

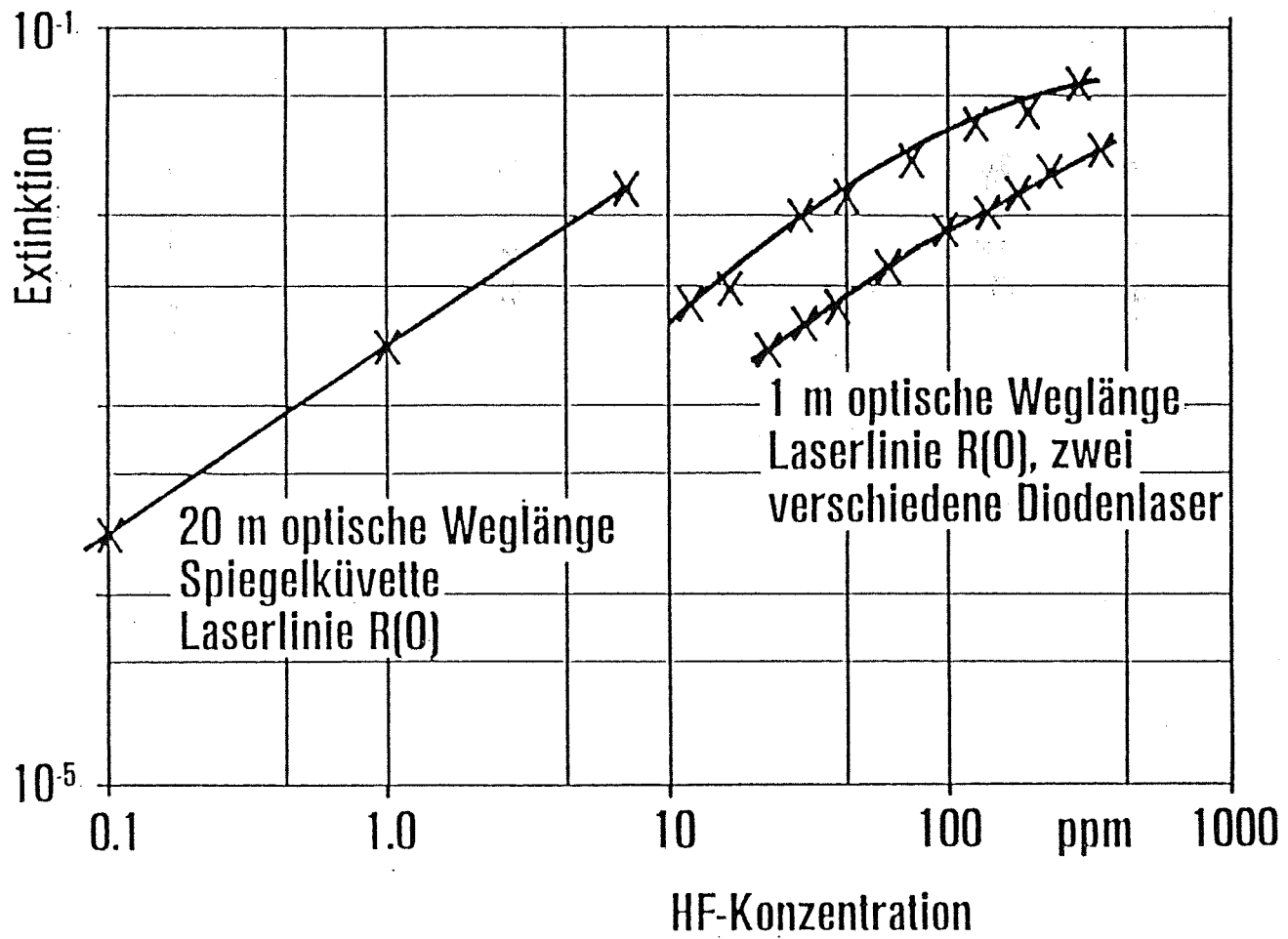
Regelung einen Schritt niedriger

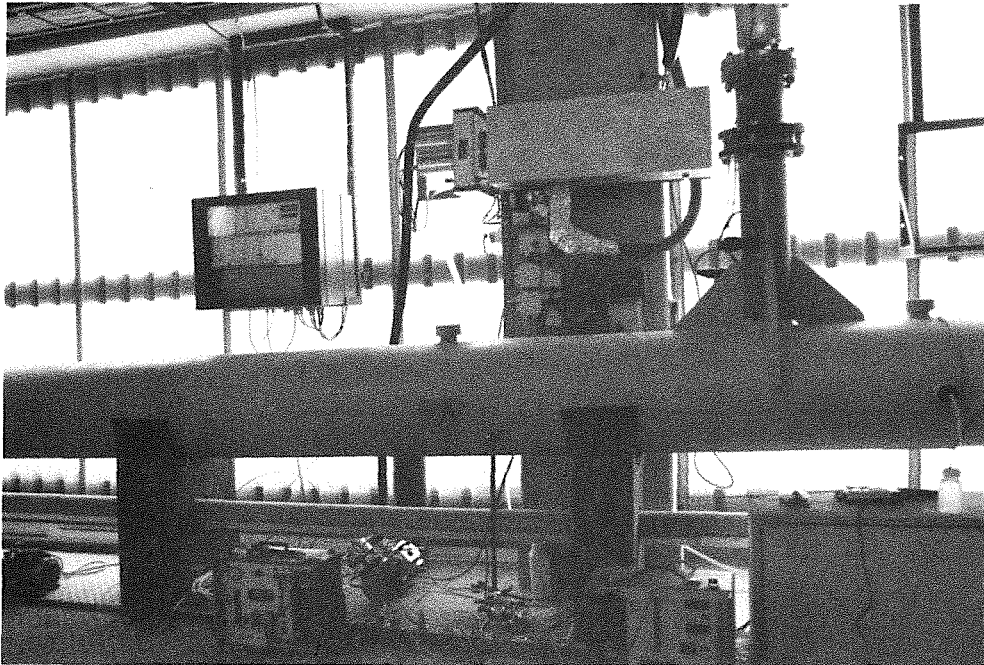
Absorberkonz. zu niedrig, automa-
tische Laserfrequenznachführung
auf Linienmitte ausgeschaltet

Oszillogramm: 1. Kanal: Detektorsignal, der Fluorwasserstoffabsorptionseinbruch ist schwach zu erkennen.
2. Kanal: invertiertes und verstärktes HF-Absorptionssignal im Meßzeitfenster Δt .

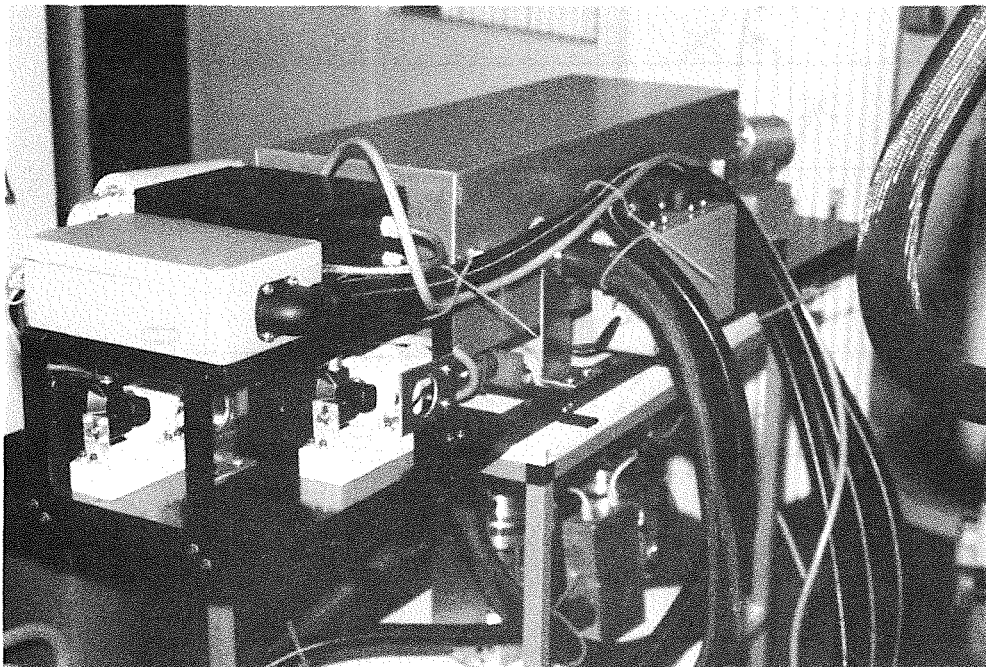
Die Messung erfolgt im Gegensatz zu Bild 5.1.2 bei 1284 nm (R0) und enthält somit keine Wasserabsorptionslinie !



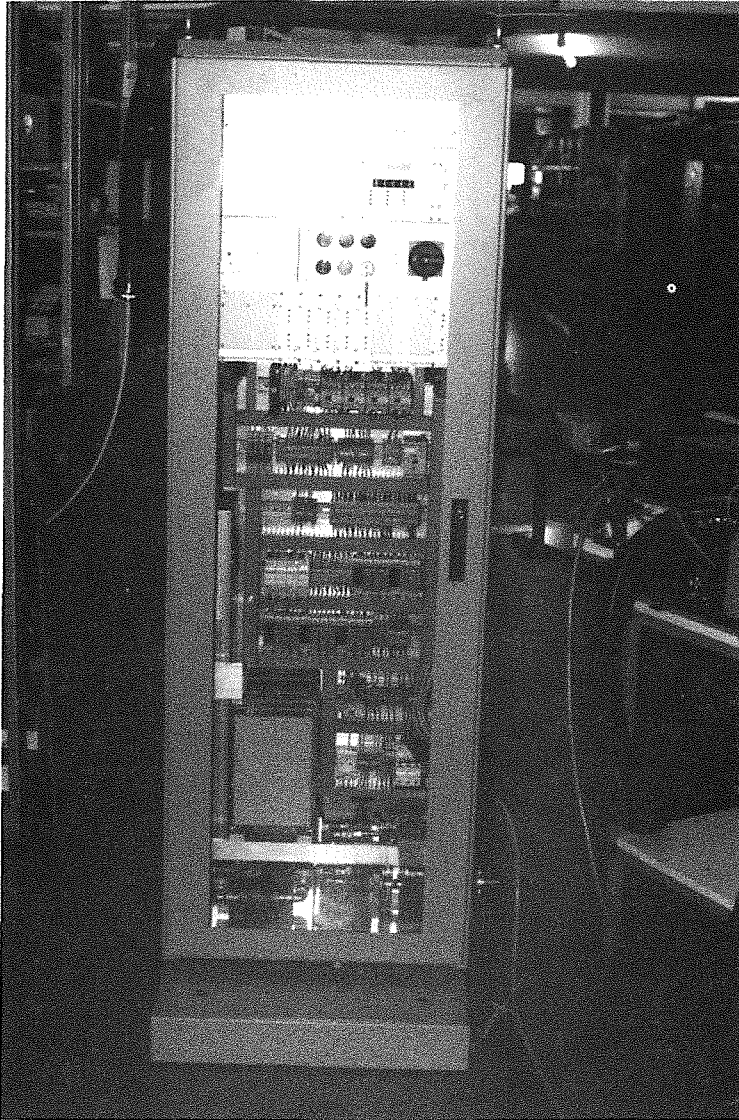




- a) Aufbau am Kamin der Flußsäureproduktionsanlage A11 des industriellen Kooperationspartners RIEDEL DE HAEN Ag., Hannover-Seelze. Systementwickler: KfK/Ingenieurbüro BROSI, Rheinstetten-2



- b) Das Bild zeigt die thermostatisierte Küvette mit Probenahmeinrichtungen: beheizte Zuführungen, Pumpe, Druckregelventil. Systementwicklung: KfK/Ingenieurbüro Brosi, Lizenznehmer Fa. MOOSER ELEKTRONIK, Reutlingen



- b) Das Bild zeigt die Elektronikeinheit mit den integrierten Versorgungs- und Überwachungs-Subsystemen. Systemausführung Fa.MOOSER ELEKTRONIK, Reutlingen