

Aufbau und Anwendung eines
NIR-*ew-cw*-Cavity-Ringdown-Spektrometers
zur Untersuchung von Prozessen an der
Gas-Quarz-Grenzfläche

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Inga Piller

Kiel 2016

1. Gutachter:	Prof. Dr. Gernot Friedrichs
2. Gutachter:	Prof. Dr. Friedrich Temps
Tag der mündlichen Prüfung:	17.06.2016
Zum Druck genehmigt:	17.06.2016

gez. Prof. Dr. Wolfgang J. Duschl, Dekan

Kurzbeschreibung

Oberflächenspezifische spektroskopische Methoden erlauben es, Grenzflächenprozesse detailliert zu untersuchen und auf molekularem Niveau zu verstehen. In dieser Arbeit wird der Aufbau eines neuartigen Nahinfrarot (NIR) *evanescent wave (ew) continuous wave (cw)* Cavity-Ringdown-Spektrometers zur Untersuchung der Gas-Quarz-Grenzfläche beschrieben. Die Ergebnisse der Charakterisierung, die Optimierung des Messverfahrens und die erste Anwendung des Spektrometers werden vorgestellt. Die Spektren der leeren Cavity zeigten ausgeprägte Schwebungsstrukturen, deren Ursache Cavity-interne Resonanzeffekte sind. Diese konnten mittels Fourier-Transformation eindeutig unterschiedlichen internen Etalons zugeordnet werden. Die Einstellungen des Spektrometers während der Messungen sowie die anschließende Auswertung der Messdaten wurden daraufhin optimiert.

Neben Trichlorethylen (TCE), das als Testsubstanz zur Evaluierung der Empfindlichkeit des *ew*-CRD-Spektrometers diente, wurden Grenzflächenadsorptionsexperimente auch mit Methyljodid (MeI) und Fluorbenzol durchgeführt. Basierend auf einer Ringdownzeit von etwa $\tau = 3.7 \mu\text{s}$, was etwa 2100 effektiven Totalreflexionen an der Grenzfläche entspricht, konnten kleinste Absorptionen von $A_{\text{min,e}} = 2.19 \times 10^{-6}$ (25 Mittelungen) nachgewiesen werden. Von allen drei Substanzen konnten somit Grenzflächenabsorptionsbanden im Bereich von $1630 \text{ nm} < \lambda < 1690 \text{ nm}$ ($6135 \text{ cm}^{-1} > \tilde{\nu} > 5917 \text{ cm}^{-1}$) aufgenommen werden. Die Nachweisgrenze liegt in der Größenordnung einer Monolagen-Bedeckung. Die Auswertung von optisch aufgenommenen Adsorptionsisothermen lieferte Informationen zur Oberflächenbedeckung des Prismas in Abhängigkeit vom Druck. Des Weiteren wurde das dichroitische Verhältnis, das mittels polarisationsabhängiger Messungen ermittelt wurde, zur Ermittlung der mittleren Ausrichtung der Moleküle auf der Oberfläche herangezogen. Daraus ließ sich wiederum die Oberflächenbedeckung berechnen. Die zwei Methoden liefern konsistente Werte. Alle drei Testsubstanzen lieferten Typ-III-Adsorptionsisothermen, es wurde also bei keiner der eingesetzten polaren Substanzen eine bevorzugte Monolagenbildung auf Quarz beobachtet. Abschließend wurden druckabhängige Messungen des dichroitischen Verhältnisses durchgeführt. Bei Drücken nahe des Sättigungsdampfdruckes mit 5-13 Monolagen weisen die Messungen auf isotrope Molekülverteilungen hin. Der für geordnete Monolagen zu erwartende Anstieg des dichroitischen Verhältnisses in Richtung niedriger Drücke konnte im Rahmen der Messgenauigkeit nicht nachgewiesen werden.

Abstract

Surface specific spectroscopic methods allow one to study and understand interfacial processes in molecular detail. In this work, the setup of a novel near infrared (NIR) evanescent wave (ew) continuous wave (cw) cavity ringdown spectrometer for the investigation of the gas-quartz-interface is described. The results of a detailed characterization, the optimization of the measurement scheme, and first applications of the spectrometer are presented. Measurements with an empty cavity revealed internal beating structures resulting from intra-cavity resonance effects. Beating frequencies could be clearly assigned to different internal etalons by means of Fourier transform analysis. Facing these strong beating effects, the spectrometer settings and data measurement procedures have been optimized. Next to Trichloroethylene (TCE) which was used as a reference substance, interfacial spectra of Methyl iodide (MeI) and Fluorobenzene have been measured as well. Based on a ringdown time of $\tau = 3.7 \mu\text{s}$ (corresponding to 2100 total internal reflections at the interface), a minimum absorption of $A_{\text{min,e}} = 2.19 \times 10^{-6}$ (25 averages) can be detected. Consequently, the interfacial absorption bands in the spectral region of $1620 \text{ nm} < \lambda < 1690 \text{ nm}$ ($6135 \text{ cm}^{-1} > \tilde{\nu} > 5917 \text{ cm}^{-1}$) could be measured. The limit of detection was about one monolayer coverage. The evaluation of optically measured adsorption isotherms as well as the determination of the dichroic ratio, which has been obtained by polarization dependent measurements, yielded a consistent information about the total coverage. For all three substances, Type-III adsorption isotherms were obtained showing that monolayer formation is not preferred at the quartz interface. Finally, the pressure-dependences of the dichroic ratios have been investigated. At pressures close to the vapor pressure of the substances, multilayers with 5-13 layers and an isotropic distribution of the molecules have been detected. Within the uncertainty of the data, an increase of the dichroic ratios, as expected for a well-ordered first monolayer, could not be detected.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	V
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Grundlagen der CRDS.....	3
2.2 Grundlagen der <i>ew</i> -CRDS	7
2.3 Dichroitische Messungen	10
2.3.1 Molekulare Ausrichtung	10
2.3.2 Oberflächenbedeckung	14
2.4 BET-Methode	16
3 Literaturüberblick zu <i>ew</i> -CRDS-Anwendungen	18
3.1 Monolithische Cavities.....	19
3.2 Spiegel-Prisma-Spiegel-Cavities	19
3.3 Fiber-Loop-Cavities	22
4 Experimentelle Methoden	24
4.1. NIR- <i>ew-cw</i> -CRD-Spektrometer.....	24
4.2 Signalerzeugung und Datenverarbeitung	27
4.3 Probenvorbereitung und verwendete Substanzen	29
4.4 Ergänzende Gasphasenmessungen.....	30
5 Ergebnisse und Diskussion.....	31
5.1 Charakterisierung des NIR- <i>ew-cw</i> -CRD-Spektrometers.....	31
5.1.1 Optimierung und Evaluierung der Ringdownzeit	31
5.1.2 Resonanzeffekte	33
5.1.3 Durchstimmverhalten des ECDLs.....	39
5.1.4 Langzeitstabilität der Laserwellenlänge	40
5.1.5 Abhängigkeit der Abklingzeit von der Wellenlänge	41
5.1.6 Polarisationsabhängige Messungen.....	42
5.2 Optimierung des <i>ew-cw</i> -CRD-Spektrometers	45
5.2.1 Experimentelle Ansätze zur Minderung der Resonanzeffekte..	45
5.2.2 Anpassen der Schwebungsstruktur.....	46
5.2.3 Messung und Nachbearbeitung von Molekülspektren	48
5.2.4 Festfrequenzmessungen	51
5.2.6 Weitere Rauschquellen	53
5.3 Trichlorethylen (TCE).....	56
5.3.1 Adsorptions- / Desorptionsverhalten von TCE	56
5.3.2 Empfindlichkeit des Spektrometers.....	57
5.3.3 Vergleich der Spektren	62

5.3.5	Oberflächenbedeckung und molekulare Ausrichtungseffekte ..	65
5.3.4	Ergebnis der Evaluierung.....	74
5.4	Methyliodid (MeI).....	76
5.4.1	MeI-Spektren.....	76
5.4.2	Oberflächenbedeckung und molekulare Ausrichtungseffekte ..	79
5.5	Fluorbenzol.....	83
5.5.1	Fluorbenzol-Spektren	83
5.5.2	Oberflächenbedeckung und molekulare Ausrichtungseffekte ..	86
5.6	Übergeordnete Diskussion & Ausblick	90
5.6.1	Spektrometer	90
5.6.2	Absorptionsmessungen von TCE, MeI und Fluorbenzol.....	92
5.6.3	Weiterentwicklung des Spektrometers	93
6	Zusammenfassung	96
Anhang	98
A	Korrekturfaktoren Berechnung Oberflächenbelegung	98
	Mittlung über C_{∞} -Verteilung.....	98
	Mittlung über isotrope Verteilung	98
	Flächenkorrektur	99
B	BET-Isothermen gemessen mit s- und p-polarisierter Strahlung.....	100
Literaturverzeichnis	101
Eidesstattliche Erklärung.....	112
Danksagungen	113
Wissenschaftlicher Werdegang	114
	Persönliche Daten	114
	Ausbildung	114
Veröffentlichungen	115
	Artikel in Fachzeitschriften	115
	Konferenzbeiträge.....	115

Abkürzungsverzeichnis

<i>A</i>	Absorbanz, Amplitude
AOM	akustisch optischer Modulator
APD	Avalanche Photodiode
ATR	<i>attenuated total reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)
BET	Brunauer-Emmett-Teller
<i>c</i>	Lichtgeschwindigkeit, Konzentration
C	BET-Parameter
CEAS	<i>cavity enhanced absorption spectroscopy</i> (Cavity-verstärkte Absorptionsspektroskopie)
CRDS	Cavity Ringdown Spektroskopie
CV ⁺	Kristallviolett-Kation
<i>cw</i>	<i>continuous wave</i>
<i>d</i>	Strahlversatz, Goos-Hänchen Verschiebung
DFB	<i>distributed feedback</i> (verteilte Rückkopplung)
DNS	Desoxyribonucleinsäure
<i>d</i>	Strahlversatz
<i>d_p</i>	Eindringtiefe der evaneszenten Welle
DTGS	deuteriertes Triglycinsulfat
<i>E</i>	elektrisches Feld
<i>ew</i>	evaneszente Welle (<i>evanescent wave</i>)
<i>F</i>	Finesse
<i>f</i>	Brennweite, Frequenz
FSR	<i>free spectral range</i> (Freier Spektralbereich)
FT-IR	Fourier-Transform Infrarot
FWHM	<i>full width half maximum</i> (Halbwertsbreite)
<i>g</i>	Resonatorparameter
<i>I</i>	Intensität
IR	Infrarot
<i>L, l</i>	Länge
LED	<i>light emitting diode</i> (lichtemittierende Diode)
<i>m, n</i>	hermitesche Modenindizes
MCT	<i>mercury cadmium telluride</i>
MeI	Methyliodid
MIR	mittleres Infrarot
<i>n</i>	Brechungsindex
<i>N_{Ads}</i>	Anzahl der adsorbierten Moleküle auf der Oberfläche
NIR	Nahes Infrarot
OPO	optisch parametrischer Oszillator

p	Druck, Longitudinalmodenindex
PMT	<i>photomultiplier tube</i> (Sekundärelektronenvervielfacher, SEV)
QCL	Quantenkaskadenlaser
R	Reflexionsgrad / allgemeine Gaskonstante
r	Radius
SNR	Signal-zu-Rausch-Verhältnis
T	Transmissionsgrad / Temperatur
TCE:	Trichlorethylen
TE	transversal-elektrisch
TEM	Transversalelektrische Mode
TIRF	<i>total internal reflection fluorescence</i>
TIRR	<i>total internal reflection raman</i>
TM	transversal-magnetisch
t_r	Umlaufzeit innerhalb der Cavity
U	Spannung
UV	Ultraviolett
VIS	sichtbarer Bereich
VSCSEL	<i>vertical cavity surface emitting laser</i> (Oberflächenemitter)
α	Absorptionskoeffizient
θ	Einfallswinkel
Θ	Neigungswinkel (Polarwinkel)
λ	Wellenlänge
ν	Frequenz
ρ	dichroitisches Verhältnis
τ	Abklingzeit
φ	Phasenwinkel, Azimuthwinkel
ω	Kreisfrequenz
μ_r	Permeabilitätszahl
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl

1 Einleitung

Grenzflächen, die Fläche zwischen zwei Phasen, und Grenzflächenprozesse sind allgegenwärtig. Moleküle können sich an Grenzflächen anlagern (adsorbieren). Es kommt dabei entweder zur Physisorption (vermittelt von van-der-Waals Kräften zwischen Teilchen und Oberfläche, reversibel) oder Chemisorption (Anhaftung unter Ausbildung kovalenter Bindungen). In der Chemie spielen Grenzflächen eine wichtige Rolle, z. B. bei der Katalyse von chemischen Reaktionen [1]. Es gibt zahlreiche unterschiedliche Methoden, um Grenzflächen und daran stattfindende heterogene Prozesse zu untersuchen. Die Wahl der Methode ist davon abhängig, um was für eine Grenzfläche es sich handelt (porig oder glatt; pulverförmig oder größerer Festkörper; lichtdurchlässig oder lichtundurchlässig, etc.) und welche Fragestellung untersucht werden soll.

Im Folgenden soll näher auf die Grenzfläche zwischen Quarz und Gasphase bzw. Luft eingegangen werden, da sie in dieser Arbeit eine bedeutende Rolle spielt. Quarzglas (Siliziumdioxid, SiO_2) zeichnet sich dadurch aus, dass es lichtdurchlässig ist und in großer optischer Reinheit hergestellt werden kann. Quarz eignet sich als Substrat für verschiedene Beschichtungen und bietet so die Möglichkeit, die Oberflächeneigenschaften zu modifizieren. Somit werden viele verschiedene Grenzflächen für Analysen zugänglich, die auf Quarzglas als Plattform basieren. Zur Untersuchung von Oberflächenprozessen an der Quarz-Gas (bzw. Luft) -Grenzfläche kann beispielsweise die Totalreflexion von Strahlung an der Grenzfläche ausgenutzt werden. Dabei entstehen an der Grenzfläche Oberflächenwellen, die parallel zur Grenzfläche ausgerichtet sind [2]. Sind an der Grenzfläche Moleküle adsorbiert, können diese einen Teil der Strahlungsenergie aufnehmen. Diese Abschwächung kann gemessen und daraus verschiedene Informationen über das an der Grenzfläche anhaftende Teilchen erhalten werden. Dazu gehören beispielsweise die Art des Moleküls, die Anzahl und Ausrichtung der Moleküle, Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeiten und Abläufe chemischer Reaktionen. Die Abschwächung von Licht durch Materie wird als Absorption bezeichnet und kann mittels spektroskopischer Methoden quantifiziert werden. Die erwähnten Oberflächenwellen, die sich bei einer Totalreflexion an einer Grenzfläche ausbilden, werden in mehreren Methoden der sogenannten *total internal reflection* (TIR) Spektroskopie ausgenutzt, um Moleküle an der Grenzfläche zu untersuchen [3]–[5]. Ein Beispiel für ein solches *evanescent wave* (*ew*)-Verfahren ist die *attenuated total reflection* (ATR, abgeschwächte Totalreflexion) Spektroskopie.

Auch die sogenannte Cavity-Ringdown-Spektroskopie (CRDS), eine hochempfindliche Methode für Absorptionsmessungen [6], [7] (siehe Kapitel 2.1), wurde für die Untersuchung von Grenzflächen weiterentwickelt [5]. In dieser Arbeit wurde ein neuartiges *ew*-CRD-Spektrometer in Betrieb genommen, um eine Möglichkeit zu schaffen, hochempfindlich heterogene Prozesse an der Quarz-Gas-Grenzfläche zu untersuchen.

Die eigentliche Motivation der hier vorgestellten Arbeit beruht darauf, Prozesse an Quarzoberflächen im Bereich der Atmosphärenchemie untersuchen zu können. Aus den großen Wüstengebieten, wie z. B. der Sahara und der Wüste Gobi, werden bei Stürmen große Mengen an Mineralstaub, der aus ungefähr 60 % SiO_2 besteht, in die Luft getragen und mit dem Wind über mehrere 1000 km durch die Troposphäre transportiert [8], [9]. An diesen Partikeln können (organische) Substanzen anhaften und dort mit anderen Substanzen reagieren [8]–[10]. Viele Oberflächenprozesse laufen katalysiert ab, d. h. die Reaktion ist um einiges schneller als in der Gasphase. Ein atmosphärenrelevantes Beispiel stellt die beschleunigte Bildung von gasförmiger Salpetriger Säure (HONO) in der Troposphäre mittels Quarzoberflächen-katalysierten Reaktionen dar ($2 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HONO} + \text{HNO}_3$) [10]–[12]. HONO zerfällt dann durch Photolyse unter anderem zu OH-Radikalen, die eine zentrale Rolle bei atmosphärischen Oxidationen spielen [13]. Um detailliertere Erkenntnisse über chemische Reaktionen auf Quarzpartikeln zu erlangen, werden Messgeräte benötigt, die es erlauben, die grundlegenden chemischen Grenzflächenprozesse zu untersuchen.

Das Ziel dieser Doktorarbeit war der Aufbau, die Charakterisierung und Optimierung eines neuen NIR *evanescent-wave continuous-wave* Cavity-Ringdown-Spektrometers (NIR-*ew-cw*-CRDS). Es sollte insbesondere evaluiert werden, inwieweit die häufig für Gasphasenmessungen angewandte hochempfindliche Absorptionsmethode der Cavity-Ringdown-Spektroskopie für Absorptionsmessungen von an einer Quarzoberfläche adsorbierten Substanzen geeignet ist. Dazu wurden systematisch unterschiedliche gasförmige Substanzen an der Grenzfläche adsorbiert und insbesondere der Frage nachgegangen, ob eine Submonolagen-Empfindlichkeit erreicht wird.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen zur Cavity-Ringdown-Spektroskopie (CRDS), zu evaneszenten Wellen (*ew*) und der Anwendung der CRDS zur Untersuchung von an Grenzflächen adsorbierten Substanzen näher erläutert. Des Weiteren wird ein Überblick über das Forschungsfeld der *ew*-CRD-Spektroskopie gegeben und die Vorteile von laserspektroskopischen Absorptionsmethoden im Nahen Infrarot (NIR) Spektralbereich ausgeführt.

2.1 Grundlagen der CRDS

Bei der CRDS (Cavity-Ringdown-Spektroskopie), erstmals angewandt 1988 von O'Keefe und Deacon [14], handelt es sich um eine Methode zum Nachweis der Absorption elektromagnetischer Strahlung durch Materie. Der Unterschied zu den herkömmlichen Absorptionsmethoden liegt in der sehr großen Weglänge der Strahlung durch die Probe (zum Teil über mehrere Kilometer) und der damit verbundenen sehr hohen Messempfindlichkeit. Beispielsweise ist es Galli *et al.* mittels *saturated absorption* Cavity-Ringdown-Spektroskopie im Jahr 2011 gelungen, bei Messungen des Kohlendioxidisotopes $^{14}\text{C}^{16}\text{O}_2$ eine Messempfindlichkeit im ppq (*parts per quadrillion*)-Bereich zu erreichen. [15].

Es kommen sowohl *continuous wave* (*cw*) als auch gepulste, breite- und schmalbandige Lasersysteme als Strahlquelle zum Einsatz. Je nach Fragestellung des Experiments müssen die einzelnen Komponenten des Spektrometers genau überdacht und ausgewählt werden. In Abbildung 1 ist der schematische Aufbau eines *cw*-CRD-Spektrometers für Gasphasenmessungen gezeigt. Zwei parallel aufgestellte, hochreflektierende Spiegel bilden eine Cavity, in die eine *cw*-Strahlung eingekoppelt wird. Ein genaues Einstellen der Resonanzfrequenz (Überlagerung einer Lasermode mit einer Cavitymode) wird durch die Piezoverstellung eines Cavity-Spiegels ermöglicht. Nach erfolgtem Anschwingen des Lichtfeldes wird beim Erreichen eines Schwellenwertes die *cw*-Strahlung mittels eines schnellen optischen Schalters (akusto-optischer Modulator, AOM) unterbrochen und das Abklingen des aus der Cavity transmittierten Lichtfeldes, das sogenannte Ringdown-Signal, detektiert.

In der Praxis variieren die verschiedenen Komponenten wie Lichtquelle, Detektor und zusätzliche in den Strahlengang eingebaute Komponenten bis hin zur Verwendung stabiler Cavities [6]. Die anfänglich für Gasphasenmessungen entwickelten Spektrometer wurden mit der Zeit weiterentwickelt, so dass Messungen von flüssigen Proben sowie Messungen von an Oberflächen adsorbierten Substanzen möglich wurden (siehe Kapitel 3). Die im Folgenden beschriebenen grundlegenden mathematischen Beschreibungen, die auf den Büchern von Busch und Busch [7] und Gagliardi und Loock [16] und dem Übersichtsartikel von Friedrichs [17] basieren, gelten allgemein für die CRDS und müssen für die verschiedenen Anwendungen nur geringfügig ergänzt werden.

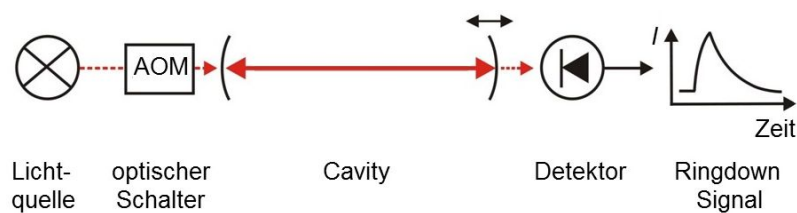


Abbildung 1 Schematischer Aufbau eines cw-CRD-Spektrometers für Gasphasenmessungen, AOM: akusto-optischer Modulator.

Im Folgenden soll von einer Zwei-Spiegel-Cavity (Fabry-Perot-Resonator) mit paralleler Ausrichtung der beiden Spiegel ausgegangen werden. Die Stabilität einer solchen Cavity hängt von den Krümmungsradien r_i der Spiegel ab, die den die Resonatorparameter (g -Parameter) bestimmen:

$$g_i = 1 - \left(\frac{L}{r_i}\right) \quad (1)$$

L entspricht dem Spiegelabstand. Ist der Ausdruck

$$0 \leq g_1 g_2 \leq 1 \quad (2)$$

erfüllt, gilt die Cavity als stabil. Stabil bedeutet in diesem Fall, dass ein Modenfeld zwischen den beiden Spiegeln entstehen kann, dass mit Longitudinal- und Transversalmoden beschrieben werden kann. Diese paraxialen Moden lassen sich anhand der Hermite-Gauß- bzw. Laguerre-Gauß-Moden beschreiben, die Lösungen der paraxialen Wellengleichung darstellen [18]. Die Frequenzabstände $\Delta\nu_{\text{long/trans}}$ zwischen diesen lassen sich für den Hermite-Gauß-Fall mit den Gleichungen 3 und 4 berechnen.

$$\Delta\nu_{\text{long}} = \nu_{p+1,mn} - \nu_{p,mn} = \frac{c}{2L} \quad (3)$$

$$\Delta\nu_{\text{trans}} = \nu_{p,m+n+1} - \nu_{p,m+n} = \frac{c}{2L} \left\{ \frac{\cos^{-1}(\pm\sqrt{g_1 g_2})}{\pi} \right\} \quad (4)$$

Hier ist p der Longitudinalmodenindex und m und n sind die hermiteschen Modenindizes. Bei bestmöglicher Justierung der Cavity sollte nur die (transversalelektrische) Grundmode TEM₀₀ (Gauß-Strahl) angeregt werden, um ein bestmögliches, Transversalmodenrauschfreies Signal zu erhalten. Das in die Cavity eingestrahlte Licht kann beim Überlapp der Lasermode mit einer der Cavitymoden in der Cavity gespeichert werden. Das bedeutet, die Lichtenergie wird in Form einer stehenden Welle in die Cavity eingekoppelt. Wird die Anregungsstrahlung ausgeschaltet (Verwendung eines gepulsten Lasers, Ablenken des Laserstrahls durch einen akustisch optischer Modulator (AOM)), „Rausfahren“ aus der Mode durch schnelles Durchstimmen des Lasers oder der Cavitylänge), wird ein typisches Abklingsignal, der sogenannte Ringdown, detektiert.

Im Idealfall (nur Anregung von TEM₀₀) kann die Abklingzeit (Ringdownzeit) aus dem monoexponentiellen Intensitätsabfall ermittelt werden. Bei der Anregung mehrerer Transversalmoden ist der Intensitätsabfall eine Überlagerung der Abklingzeiten aller angeregten Moden, die geringfügig unterschiedlich sind. Der Ringdown wird somit multiexponentiell, wodurch Ungenauigkeiten bei der Ermittlung der Abklingzeit entstehen. Wichtig ist, dass die Abklingzeit unabhängig von der ursprünglich eingekoppelten Intensität ist. Anders als für herkömmliche Absorptionsverfahren beeinträchtigen Intensitätsschwankungen der Lichtquelle die Empfindlichkeit der Methode nicht. Das ist der Grund, warum die CRDS anfänglich insbesondere zu Absorptionsmessungen mit gepulsten Lasern eingesetzt wurde, die typischerweise recht ausgeprägte Puls-zu-Puls-Intensitätsschwankungen aufweisen.

Die Transmissionsfunktion hinter dem Ausgangsspiegel lässt sich mit der Airy-Funktion beschreiben:

$$I_t = \frac{I_0 T^2}{(1-R)^2 + 4R^2 \sin^2\left(\frac{\omega t_r}{2}\right)} \quad (5)$$

Die einfallende und transmittierte Intensität werden durch I_0 und I_t beschrieben, T und R beschreiben die Transmission und den Reflexionsgrad der Spiegel, ω die Frequenz der

Strahlung t_r die Umlaufzeit (*round-trip time*) in der Cavity. Die Finesse F ist ein Maß für die Qualität einer Cavity und kann anhand des Reflexionsgrades R der Spiegel berechnet werden:

$$F = \pi \frac{\sqrt{R}}{1 - R} = \frac{FSR}{\Delta\nu_{1/2}} \quad (6)$$

Der Abstand zwischen den Transmissionsbanden wird als freier Spektralbereich (FSR) bezeichnet und lässt sich mit der Gleichung für den Abstand der Longitudinalmoden berechnen (Gleichung 3). Je höher die Finesse einer Cavity, desto schmaler und spitzer ist die Bandenstruktur im Transmissionsspektrum, wobei sich die Halbwertsbreite der Transmissionsbanden, $\Delta\nu_{1/2}$, mit folgender Gleichung berechnen lässt:

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{c}{2\pi n L \cos \theta} \left(\frac{1 - R}{\sqrt{R}} \right) \quad (7)$$

θ beschreibt den Einfallswinkel auf die Spiegel und n ist der Brechungsindex des Mediums zwischen den Spiegeln. Wenn $n = 1$ und $\theta = 0^\circ$, dann lässt sich Gleichung 7 wie folgt ausdrücken:

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi t_r} \frac{1 - R}{\sqrt{R}} \quad (8)$$

Der Zusammenhang zwischen der Ringdownzeit τ , $\Delta\nu_{1/2}$ und t_r ergibt sich mit:

$$\tau_0 = \frac{1}{2\pi\Delta\nu_{1/2}} = \frac{L}{c} \frac{\sqrt{R}}{1 - R} \approx \frac{L}{c(1 - R)} = \frac{t_r}{2(1 - R)} \quad (9)$$

Befindet sich ein Absorber innerhalb der Cavity, wird ein Teil der in den Moden gespeicherten Lichtenergie absorbiert und somit die transmittierte Intensität geschwächt. Entsprechend wird auch die Abklingzeit des Ringdown-Signals kürzer.

$$\tau = \frac{t_r}{2(1 - R) + \alpha L} \quad (10)$$

α steht für den Absorptionskoeffizienten des Absorbers. Um eine quantitative Aussage über die Absorption und somit über die Konzentration des Analyten machen zu können,

muss die Abklingzeit ohne (τ_0 , Gleichung 9) und mit Absorber (τ , Gleichung 10) gemessen werden und daraus die Differenz gebildet werden. Es kommt heraus, dass α sich mit folgender Formel ermitteln lässt:

$$\alpha = \frac{1}{c} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (11)$$

Bei der Berechnung des Absorptionskoeffizienten bei *ew*-CRDS Messungen entspricht die Absorptionslänge nicht mehr dem Spiegelabstand, sondern einem e-tel der Eindringtiefe der evaneszenten Welle, die aufgrund einer Totalreflexion an einem in die Cavity integrierten, optischen Element entsteht. Dieser Sachverhalt wird im folgenden Kapitel näher erläutert.

2.2 Grundlagen der *ew*-CRDS

Die Entstehung evaneszenter Wellen bei der Totalreflexion einer elektromagnetischen Welle an einer Grenzfläche wurde erstmals bereits 1704 von Isaac Newton [19] beschrieben. Die hier nur kurz skizzierten Grundlagen sind sehr gut untersucht und wurden vielfach in der Fachliteratur beschrieben [2], [4], [20], [21]. Abbildung 2 erklärt schematisch die Totalreflexion.

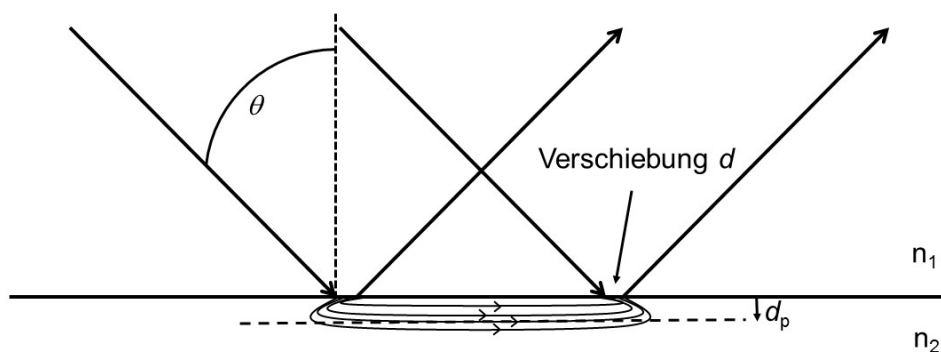


Abbildung 2 Grafische Darstellung der Totalreflexion, nach [21].

Zur Beschreibung der Totalreflexion mit ebenen Wellen können, genau wie bei der Beschreibung normaler Reflexionsprozesse, die Fresnel'schen Gleichungen herangezogen werden. Die Bedingung für eine Totalreflexion an einer Grenzfläche lässt sich mittels des Snellius'schen Brechungsgesetzes berechnen, bei dem der Brechungswinkel unter der Bedingung in Gleichung 12 größer als 90° werden würde. Damit wäre die Voraussetzung,

dass Strahlung in das optisch dünnere Medium übertritt, nicht mehr erfüllt und es kommt an der Grenzfläche zur Totalreflexion.

$$\theta > \sin^{-1}\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (12)$$

Der Brechungsindex n_2 ist dabei kleiner als der Brechungsindex n_1 . Der Einfallswinkel der elektromagnetischen Strahlung auf die Grenzfläche wird durch θ beschrieben. Aus den Maxwell'schen Gleichungen folgt jedoch, dass eine Welle nicht schlagartig ihre Richtung ändern kann und bedingt somit das Eindringen der Welle in einen sogenannten verbotenen Bereich. Als Konsequenz bildet sich im optisch dünneren Medium eine Oberflächenwelle aus. Diese Oberflächenwelle wird als evaneszente Welle bezeichnet, deren Intensität mit zunehmender Entfernung von der Grenzfläche exponentiell abnimmt. Die Eindringtiefe d_p der evaneszenten Welle entspricht dem Ort, an dem die Amplitude der evaneszenten Welle auf ein e-tel (37 %) ihres ursprünglichen Wertes abgeklungen ist (Gleichung 13).

$$d_p = \frac{\lambda}{2 \pi \sqrt{n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2}} \quad (13)$$

Bei der Totalreflexion geht keine Energie verloren. Der Nettofluss der durch die reflektierende Fläche transportierten Energie ist null. Mit der Hilfe von Poynting Vektoren lässt sich die Ausbreitung von evaneszenten Wellen beschreiben. Sie stellen den Energiefluss der elektromagnetischen Felder dar.

Befindet sich jedoch ein Absorber an der Grenzfläche im optisch dünneren Medium, wird die Totalreflexion geschwächt. Das lässt sich dadurch erklären, dass der Brechungsindex des Absorbers bei Absorptionsprozessen komplex wird, was dazu führt, dass ein Energietransfer ins optisch dünnere Medium stattfindet. Die Ausbreitungsrichtung der evaneszenten Welle ist nicht mehr parallel zur Oberfläche und die Energie der einfallenden Welle kann nicht vollständig wieder ins optisch dichtere Medium übergehen [4].

Bei Anwesenheit eines Absorbers ist die Eindringtiefe der evaneszenten Welle eine wichtige Größe, die bei einfachen Absorptionsexperimenten der Küvettenlänge im Spektrometer entspricht. Bei der Absorption evaneszenter Wellen ergibt sich jedoch eine Komplikation. In Gleichung 13 wurde die Eindringtiefe d_p einer evaneszenten Welle definiert. Diese Länge ist jedoch nur für nichtabsorbierende Medien korrekt. Bei absorbierenden

Stoffen an der Grenzfläche muss aufgrund des komplexen Brechungsindex des Absorbers die effektive Dicke d_{eff} betrachtet werden, die einer korrigierten Eindringtiefe d_p entspricht. d_{eff} unterscheidet sich bei der Verwendung von s- und p-polarisierter Strahlung:

$$d_{\text{eff}}^s = \frac{2nn_1 \cos \theta}{(n_1^2 - n^2)} d_p \quad (14)$$

$$d_{\text{eff}}^p = \frac{2nn_1(2n_1^2 \sin^2 \theta - n^2) \cos \theta}{(n_1^2 - n^2)(n_1^2 + n^2) \sin^2 \theta - n^2} d_p \quad (15)$$

n steht dabei für n_2/n_1 . Liegt der Absorber allerdings nur als sehr dünne Schicht auf der Grenzfläche vor, wie es zum Beispiel bei der Adsorption von Gasen der Fall ist, dann wird die Eindringtiefe d_p vernachlässigbar wenig beeinflusst, da die Schichtdicke der adsorbierten Phase wesentlich kleiner ist als d_p . Daher kann die Beprobungslänge näherungsweise mit d_p angegeben werden. Daraus folgt für die Berechnung des Absorptionskoeffizienten α für Gasphasenmessungen an der Grenzfläche folgende Gleichung, in die sowohl die Cavitylänge L als auch d_p mit eingehen:

$$\alpha = \frac{L}{c d_p} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (16)$$

Beschreibt man die Totalreflexion mit normaler Strahlenoptik, hat es den Anschein, dass diese an einer Ebene stattfindet, die nicht direkt der Grenzfläche entspricht, sondern etwas im optisch dünneren Medium liegt (siehe gestrichelte vertikale Linie in Abbildung 2). Die reflektierte Welle verlässt die Grenzfläche also nicht an der Stelle, an der die Welle eintritt, sondern leicht verschoben. Es entsteht ein Strahlversatz d (siehe Abbildung 2), welcher als Goos-Hänchen-Verschiebung bezeichnet wird [22]–[24]. Liegt der elektrische Feldvektor der einfallenden Welle senkrecht zur Einfallsebene, dann lässt sich diese mit folgender Gleichung berechnen [25]:

$$d = \frac{\lambda \mu_r \sin \theta \cos^3 \theta}{\sqrt{\sin^2 \theta - n^2} \pi (\mu_r^2 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta - n^2)} \quad (17)$$

Dabei gilt $n = n_2 / n_1 < 1$ und μ_r ist die Permeabilitätszahl. Die Messung von d findet senkrecht zur Strahlrichtung statt. Der Strahlversatz hat eine Größenordnung ähnlich der Wellenlänge der verwendeten Strahlung. Beim Auftreffen einer einfallenden, seitlich begrenzten Welle auf die Grenzfläche gibt diese durch Beugung an den Rändern Energie in

das optisch dünnere Medium ab. Die Reflexion ist somit nicht total und bewirkt eine Verkleinerung der Feldamplituden im optisch dünneren Medium. An der Stelle, an der die Energie aus dem optisch dünneren Medium in das optisch dichtere Medium zurück fließt, ist die Reflexion mehr als total und bewirkt eine Vergrößerung der Amplituden. Es findet somit eine Schwerpunktverschiebung des Strahlenbündels um den Wert d (siehe Gleichung 17) statt. In dem Bereich zwischen den Rändern der einfallenden Welle tritt keine Energie in das optisch dünnere Medium über, sondern wird totalreflektiert. Für weiterführende Betrachtungen der Goos-Hänchen-Verschiebung, die bei vielen Anwendungen eine untergeordnete Rolle spielt, sei auf die weiterführende Literatur verwiesen [22]–[24].

2.3 Dichroitische Messungen

Mittels dichroitischer Messungen an adsorbierten Molekülen mit evaneszenten Methoden können Rückschlüsse bzgl. der mittleren molekularen Ausrichtung und der Oberflächenbedeckung gezogen werden.

2.3.1 Molekulare Ausrichtung

Um Aussagen über die Ausrichtung von adsorbierten Molekülen treffen zu können, ist die Kenntnis über die Intensität der elektrischen Felder I_i ($i = x, y, z$) der evaneszenten Welle, die Brechungsindizes n_1 und n_2 , der Einfallswinkel θ der Strahlung und das Verhältnis der Absorbanzen (dichroitisches Verhältnis ρ) bei Absorption von s- und p-polarisierter Strahlung erforderlich. $i = x, y, z$ gibt die kartesischen Koordinaten des Feldes bezüglich der Grenzfläche an.

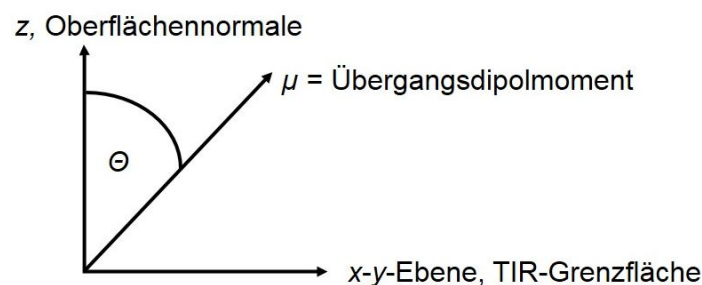


Abbildung 3 Lage des Übergangsdipolmoments eines an der Grenzfläche adsorbierten, ausgerichteten Moleküls im kartesischen Koordinatensystem, bei dem die TIR-Grenzfläche in der $z = 0$ –Ebene liegt.

z steht senkrecht zur Oberfläche, y ist die Projektion der Ausbreitungsrichtung relativ zur Grenzfläche. Ein s-polarisierter Strahl hat also die Komponente y und ein p-polarisierter Strahl die Komponenten x und z . Zusammen mit dem Wert des dichroitischen Verhältnisses kann der Polarwinkel (Neigungswinkel) θ zwischen dem mittleren Übergangsdipolmoment der adsorbierten Moleküle und der Oberflächennormalen (im optischen dünneren Medium) berechnet werden (Gleichung 18). Für den Azimutwinkel wird eine C_∞ -symmetrische Anordnung der Moleküle angenommen (siehe unten) [26]–[31].

$$\rho = \frac{A_s}{A_p} = \frac{I_y}{I_x + 2 I_z \cot^2 \theta} \quad (18)$$

Die elektrischen Felder E_i an der Grenzfläche (x - y -Ebene) werden je nach Polarisierung der einfallenden Strahlung unterschiedlich mittels der Fresnel-Gleichungen beschrieben. Die folgenden Betrachtungen gelten nur für optisch dünne Filme aus adsorbierten Molekülen. Des Weiteren wird bei den Betrachtungen zu den elektrischen Feldern die Phasenverschiebung zwischen der einfallenden und der evaneszenten Welle, die keine Rolle spielt, nicht mit eingeschlossen. Vielmehr werden die absoluten Ausdrücke verwendet. Wenn die einfallende Welle s-polarisiert ist, ist auch das Feld der evaneszenten Welle s-polarisiert, da sowohl reflektierte als auch transmittierte Welle die Polarisationsrichtung beibehalten. Die Intensität hängt nur von der y -Komponente E_y des elektrischen Feldes ab. Zu beachten ist, dass es bei der evaneszenten Welle im Vergleich zur einfallenden Welle zu einer Verstärkung bzw. Abschwächung der elektrischen Feldamplitude kommt. Das elektrische Feld der evaneszenten Welle lässt sich wie folgt beschreiben [4]:

$$E_x^s = 0 \quad (19)$$

$$E_y^s = \frac{2 n_1 \cos \theta}{\sqrt{n_1^2 - n_2^2}} E_0^s \quad (20)$$

$$E_z^s = 0 \quad (21)$$

Bei p-polarisierter, einfallender Strahlung wird das elektrische Feld der evaneszenten Welle durch E_x und E_z beschrieben.

$$E_x^p = \frac{2 n_1^2 \cos \theta \sqrt{n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2}}{\sqrt{n_1^2 - n_2^2} \sqrt{(n_1^2 + n_2^2) \sin^2 \theta - n_2^2}} E_0^p \quad (22)$$

$$E_y^p = 0 \quad (23)$$

$$E_z^p = \frac{2 n_1 \sin \theta \cos \theta}{\sqrt{n_1^2 - n_2^2} \sqrt{(n_1^2 + n_2^2) \sin^2 \theta - n_2^2}} E_0^p \quad (24)$$

Um die relative Intensität I_i der jeweiligen Feldkomponenten zu berechnen, wurde die folgende Gleichung verwendet [26], [32], [33].

$$I_i = \frac{|E_i|^2}{|E_0|^2} \quad (25)$$

Abbildung 4 zeigt die Abhängigkeit der Intensität des evaneszenten Feldes vom Einfallswinkel der Strahlung auf die TIR-Oberfläche. Die Verläufe von I_x , I_y und I_z hängen ebenfalls von den Brechungsindizes ab, die beispielhaft für eine Grenzfläche zwischen Quarz und Vakuum mit $n_1 = 1.44$ und $n_2 = 1$ angegeben sind. Werte mit $I < 1$ deuten auf eine Abschwächung, Werte mit $I > 1$ auf eine Verstärkung hin.

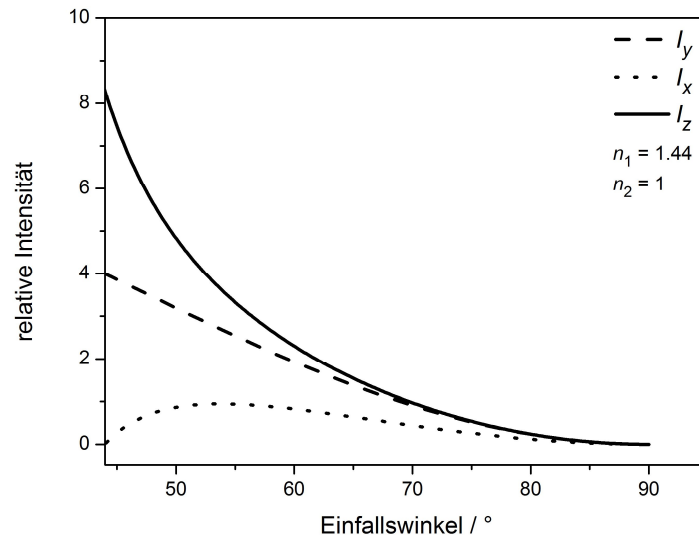


Abbildung 4 Relative Intensitäten der evaneszenten Welle, aufgeteilt in x -, y -, und z -Komponente in Abhängigkeit des Einfallswinkel der Strahlung auf die TIR-Oberfläche.

Mit der Kenntnis des dichroitischen Verhältnisses kann mit Gleichung 18 der Winkel Θ berechnet werden und unter Berücksichtigung der Symmetriegruppe des untersuchten Moleküls auf die mittlere Ausrichtung der Moleküle auf der Grenzfläche geschlossen

werden. Dazu wird meist vereinfachend angenommen, dass sich die molekulare Verteilung durch eine Delta-Verteilung darstellen lässt. Das heißt, alle Moleküle haben einen ähnlichen Polarwinkel Θ . Allerdings muss an dieser Stelle beachtet werden, dass die Genauigkeit der Bestimmung je nach Größe von Θ sehr unterschiedlich ist. So liefert die Berechnung des Mittelwertes von Θ bei einer isotropen Verteilung der Ausrichtung der Übergangsdipolmomente zwischen $\Theta = 0-90^\circ$ einen Winkel von $\Theta = 57.3^\circ$.¹ Das bedeutet, dass die ermittelten Werte für Θ in der Nähe von 57° an sich keine Information bezüglich der mittleren Ausrichtung eines Moleküls geben können, da sowohl eine isotrope als auch eine Delta-Verteilung den mittleren Winkel 57.3° liefern. Je weiter der Wert von Θ in Richtung 90° davon abweicht, desto mehr Aussagekraft hat der Wert bezüglich der molekularen Ausrichtung. In Abbildung 5 ist Θ für eine Delta-Verteilung in Abhängigkeit vom dichroitischen Verhältnis ρ aufgetragen. Der relativ steile Anstieg zu Beginn der Kurve deutet darauf hin, dass in diesem Bereich die aus ρ berechneten Winkel mit großen Unsicherheiten behaftet sind, da kleine Fehler in ρ große Änderungen von Θ bewirken. Bei einer isotropen Verteilung erhält man in diesem Fall ein dichroitisches Verhältnis von $\rho = 0.74$. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass nur Winkel mit $\Theta (0-90^\circ) > 57^\circ$ eine sichere Bewertung bezüglich der Orientierung der auf der Oberfläche adsorbierten Moleküle erlauben.

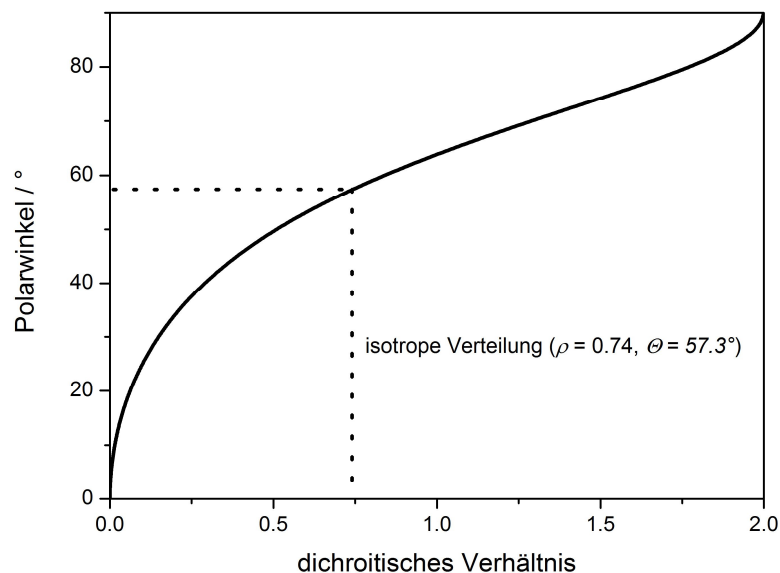


Abbildung 5 Abhängigkeit des Polarwinkels Θ (Winkel des molekularen Übergangsdipolmomentes zur TIR-Oberflächennormalen) vom dichroitischen Verhältnis ρ (Verhältnis der Absorbanz bei Verwendung s- und p-polarisierter Strahlung).

¹ $\langle \Theta \rangle = \int_0^{\pi/2} \Theta F(\Theta) d\Theta = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\pi/2} \Theta 2\pi \Theta \sin \Theta d\Theta = 1$; das entspricht $\Theta = 57.3^\circ$.

2.3.2 Oberflächenbedeckung

Des Weiteren kann eine Aussage über den Bedeckungsgrad der Grenzfläche gemacht werden. Hierzu muss N_{Ads} , die Anzahl der adsorbierten Teilchen pro cm^2 , berechnet werden. Mit N_{Ads} und der mittleren Fläche, die ein Molekül bedeckt, lässt sich dann der Bedeckungsgrad angeben.

Bei der Herleitung der Gleichung für N_{Ads} wird zunächst die Absorbanz A_e der Moleküle an der Grenzfläche zu der der Moleküle in der Gasphase ins Verhältnis gesetzt und dabei die Annahme gemacht, dass der Absorptionswirkungsquerschnitt σ der Teilchen in der Gasphase gleich dem der Teilchen an der Grenzfläche ist. Ausgegangen wird vom Lambert-Beer'schen Gesetz:

$$I(\tilde{\nu}) = I_0 e^{-\sigma(\tilde{\nu})lc} \quad (26)$$

$$\ln \frac{I(\tilde{\nu})}{I_0} = -\sigma(\tilde{\nu})cl = A_e(\tilde{\nu}) \quad (27)$$

l ist die Weglänge und c die Konzentration der Probe. Diese Gleichungen gelten sowohl für Absorptionsmessungen in der Gasphase als auch für welche an der Grenzfläche. Für den Ausdruck der Grenzfläche lässt sich $cl = N_{\text{Ads}}$ schreiben. Werden beide Ausdrücke ins Verhältnis gesetzt, ergibt sich Gleichung 28 und der daraus folgende Ausdruck, Gleichung 29, für N_{Ads} . Da Absorptionsbanden betrachtet werden, werden integrale Absorptionen verwendet.

$$\frac{\int A_{\text{Gasphase}}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{\int A_{\text{Grenzfläche}}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}} = \frac{\int \sigma(\tilde{\nu})_{\text{Gasphase}} c_{\text{Gasphase}} l_{\text{Gasphase}} d\tilde{\nu}}{\int \sigma(\tilde{\nu})_{\text{Grenzfläche}} N_{\text{Ads}} d\tilde{\nu}} \quad (28)$$

$$N_{\text{Ads}} = \frac{c_{\text{Gasphase}} l_{\text{Gasphase}} \int A_{\text{Grenzfläche}}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{\int A_{\text{Gasphase}}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}} \quad (29)$$

Diese Gleichung berücksichtigt noch nicht die effektiven Lichtintensitäten der evaneszenten Welle, Ausrichtungseffekte von Molekülen an der Grenzfläche und die Flächenkorrektur des einfallenden Strahls auf die TIR-Oberfläche. Wird von einer bevorzugten Ausrichtung ($\Theta = \text{konstant}$) der adsorbierten Moleküle ausgegangen, muss beachtet werden, dass die Winkelverteilung des Übergangsdipolmoments zur z -Achse des jeweiligen äußeren Koordinatensystems der Moleküle in der Gasphase und an der Grenzfläche un-

terschiedlich ist. Für einen Vergleich der beiden Absorptionen (Gasphase und Grenzfläche) ist es sinnvoll, die Absorbanzen jeweils relativ zum Maximalwert bei perfekter Ausrichtung der Übergangsdipolmomente zur Feldrichtung anzugeben. Im Folgenden werden die notwendigen Korrekturfaktoren erläutert. Es muss dabei beachtet werden, dass die betrachteten Intensitäten proportional zum Quadrat des Übergangsdipolmoments der Moleküle sind.

- Es werden die entsprechenden Korrekturen, die bei der Verwendung s-polarisierter Strahlung bezogen auf die TIR-Grenzfläche erforderlich sind, also für $\int A_{\text{Grenzfläche}}^s$ vorgestellt. Es wird zudem die Annahme gemacht, dass die adsorbierten Teilchen bei konstantem Polarwinkel θ eine C_∞ -Verteilung aufweisen oder gegebenenfalls über viele Domänen mit jeweils unterschiedlichen φ gemittelt wird. Die azimutale Verteilungsfunktion ergibt einen Korrekturfaktor von $K(\varphi) = (\sin^2 \theta)/2$.²
- Eine ähnliche Betrachtung muss auch bei der Korrektur von $\int A_{\text{Gasphase}}$ gemacht werden, für die eine isotrope Verteilung der Übergangsdipolmomente zugrunde gelegt wird³. Es ergibt sich ein Korrekturfaktor von $K(\theta) = 1/3$, wobei die Polarisationsrichtung der Strahlung hier keine Rolle spielt.
- Des Weiteren muss eine polarisationsabhängige Korrektur des Grenzflächenwertes aufgrund der evaneszenten Verstärkung oder Abschwächung der entsprechenden Komponente der Lichtintensität erfolgen (siehe Kapitel 2.2.1). Da hier der Fall mit s-polarisierter Strahlung betrachtet wird, muss $\int A_{\text{Grenzfläche}}$ mit dem Faktor I_y korrigiert werden.
- $\int A_{\text{Grenzfläche}}$ muss weitergehend einer vom Einfallswinkel abhängigen Flächenkorrektur um den Faktor $\cos \theta$ unterzogen werden. Je größer der Einfallswinkel der Strahlung, desto größer wird die vom Strahl beleuchtete und zugleich beprobte Fläche bei gleichbleibender Intensität. Damit korreliert die Zunahme der Anzahl der Moleküle, die absorbieren können, da die Chance eines Photons, auf ein Molekül zu treffen, mit schrägem Einfall wächst.⁴

² $K(\varphi) = \frac{\text{const.} \int_0^{2\pi} \sin^2 \theta \cos^2 \varphi \, d\varphi}{\text{const.} \int_0^{2\pi} d\varphi} = \frac{\sin^2 \theta}{2}$, siehe Anhang A.

³ $K(\theta) = \frac{\int_0^\pi \cos^2 \theta \sin^2 \theta \, d\theta}{\int_0^\pi \sin^2 \theta \, d\theta} = \frac{1}{3}$, siehe Anhang A.

⁴ $\cos \theta = \frac{l_1}{l_2}$, wobei l_1 dem Strahldurchmesser bei senkrechtem Einfall auf die Grenzfläche und l_2 dem langen Durchmesser der Ellipse entspricht, die bei schrägem Einfall der Strahlung auf der Grenzfläche entsteht, siehe Anhang A.

Unter Einbindung der eben genannten Korrekturen in Gleichung 29 wird folgender Ausdruck erhalten [32].

$$N_{\text{Ads}} = \frac{2 \cos \theta c_{\text{Gasphase}} l_{\text{Gasphase}} \int A_{\text{Grenzfläche}}^s(\tilde{v}) d\tilde{v}}{3 l_y \sin^2 \theta \int A_{\text{Gasphase}}(\tilde{v}) d\tilde{v}} \quad (30)$$

2.4 BET-Methode

Adsorptionsisothermen sollten sich prinzipiell auch mittels *eW*-CRDS aufnehmen lassen, da es sich hierbei um eine oberflächenspezifische Methode handelt. Die Auswertung von Adsorptionsisothermen kann dann ebenfalls zur Berechnung der Oberflächenbedeckung bei einem bestimmten Druck angewendet werden. Je nach Beschaffenheit des Adsorbens und des Adsorbats kommt es zu unterschiedlichen molekularen Wechselwirkungen. Daraus ergeben sich verschiedene Arten von Adsorptionsisothermen, die in sechs verschiedene Typen eingeteilt werden, die verschiedene Auswertungen erfordern [1], [34]. Es werden im Folgenden die Typ-II- und Typ-III-Isothermen (IUPAC Klassifizierung) erläutert, da diese für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme gültig sein sollten. Beide lassen sich mit der BET-Methode (Brunauer-Emmet-Teller) auswerten [35][36].

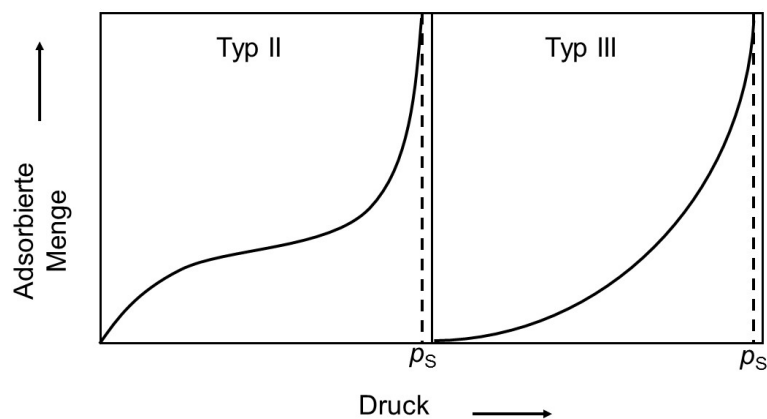


Abbildung 6 Adsorptionsisothermen des Typs II und des Typs III, p_s ist der Sättigungsdampfdruck.

Vorausgesetzt werden bei der Auswertung eine molekular glatte Oberfläche des Adsorbens und die Möglichkeit, dass Moleküle dort adsorbieren können oder diese sich an schon vorhandenes Adsorbat anhaften. Die Anzahl der Lagen ist nicht begrenzt. Die Adsorptionenthalpie der ersten Lage wird als konstant angenommen, es wird also letztendlich auch vorausgesetzt, dass die Moleküle des Adsorbats nicht wechselwirken. Ebenfalls

wird angenommen, dass es nur zwei verschiedene Adsorptionseenthalpien gibt, die der ersten Lage und die der zweiten und folgenden Lagen. Die BET-Isotherme lässt sich durch die folgende Gleichung beschreiben:

$$\text{Signal} = \frac{\text{Signal}_{\text{Monolage}} C \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left(1 - (1 - C) \frac{p}{p_s}\right)}. \quad (31)$$

In der Gleichung steht p für den Druck, p_s für den Sättigungsdampfdruck und C für den BET-Parameter. Dieser ist wie folgt definiert

$$C = e^{\frac{\Delta H_1 - \Delta H_2}{RT}}, \quad (32)$$

wobei ΔH_1 der Adsorptionseenthalpie der ersten Lage und ΔH_2 der Adsorptionseenthalpie der zweiten und höheren Lagen entsprechen. Beide Größen werden in diesem Fall positiv gerechnet. R ist die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur. Im Allgemeinen ist $|\Delta H_1| > |\Delta H_2|$ und $|\Delta H_2|$ entspricht der Verdampfungseenthalpie des Adsorbats.

Die Typ-II-Isotherme zeigt deutlich eine bevorzugte Monolagenbildung, erkennbar anhand des anfänglich starken Anstiegs bei geringen Drücken und des ausgeprägten Plateaus bei mittleren Drücken. Die Adsorptionseenthalpie der ersten Lage unterscheidet sich hier deutlich von der der folgenden Lagen. Eine ausgeprägte Monolagenbildung ergibt Werte für $C \approx 100$. Häufig zeigt sich dieses Adsorptionsverhalten bei grobporigen oder nicht porigen Substraten, da hier die Voraussetzungen der molekular glatten Oberfläche gut erfüllt sind.

Bei kleinen Werten für C (< 20) nehmen die Adsorptionseenthalpien ΔH_1 und ΔH_2 ähnliche Werte an, und die Isotherme ähnelt einer Typ-II-Isothermen. Das bedeutet, dass die Ausbildung einer Monolage gegenüber Multilagen nicht mehr bevorzugt ist. Der anfänglich deutliche Anstieg der Isotherme verschwindet. Ein solches Adsorptionsverhalten wird selten beobachtet. Ein typischer Wert von $C = 10$ bedeutet, dass bei einer Temperatur von $T = 298$ K die Differenz der Adsorptionseenthalpien ΔH_1 und ΔH_2 gerade einmal 5.7 kJ mol^{-1} beträgt.

3 Literaturüberblick zu ew-CRDS-Anwendungen

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über in der Literatur beschriebene ew-CRDS (*evanescent-wave* Cavity-Ringdown-Spektroskopie) Experimente, die im Gegensatz zu den üblichen CRDS / CEAS (*cavity enhanced absorption spectroscopy*) Experimenten (genau wie die Einbringung von Flusszellen oder Küvetten in die Cavity) die Möglichkeit bieten, adsorbierte, kondensierte und flüssige Substanzen zu beproben. Experimente, bei denen Quarzplättchen [37]–[47], Küvetten [48], Durchflusszellen [49]–[52], adsorbierte Filme auf Spiegeln [53], Flammen [54], Aerosole [55]–[58], Flüssigkeiten [59]–[61], Plasma [62] etc. in den Strahlengang eingebracht wurden, werden in diesem Kapitel nicht näher erläutert, da evaneszente Wellen bei diesen Aufbauten nicht auftreten. Die Übersichtsartikel von C. Vallance [63], Schnippering *et al.* [5] und Van der Sneppen *et al.* [64] geben einen guten Überblick sowohl über ew-CRDS-Methoden als auch über die oben genannten Cavity basierten Studien. In dieser Arbeit werden ausschließlich Experimente, die mit ew-CRD Spektrometern und ew-CEA-Spektrometern durchgeführt wurden, vorgestellt.

Das erste ew-CRDS-Experiment wurde im Jahr 1997 von Pipino *et al.* mit einer monolithischen polygonalen TIR-Minicavity durchgeführt [65]. Für die Charakterisierung des Spektrometers wurde das NO₃ Radikal in salpetriger Lösung bei $450 \text{ nm} < \lambda < 750 \text{ nm}$ vermessen. Die zweite Veröffentlichung folgte wenig später im Jahr 1997 ebenfalls von Pipino *et al.* mit der Beschreibung der Detektion von adsorbiertem Iod im sichtbaren Spektralbereich an einer TIR-Oberfläche eines Pellin-Broca Prismas aus Quarzglas in Submonolagenempfindlichkeit [66]. Um im Folgenden eine gewisse Übersicht zu gewährleisten, sind die veröffentlichten Arbeiten nach Art der Cavity sortiert: monolithische Cavities, Spiegel-Prisma-Cavities und Fiber-Loop-Cavities. Eine schematische Darstellung der drei Cavity-Arten ist in Abbildung 7 gezeigt. In a) ist ein Beispiel für eine monolithisch gefaltete Cavity, in b) ist nur die zugespitzte Messregion und nicht wie in Abbildung 8 die komplette Fiber-Loop-Cavity und in c) exemplarisch eine Spiegel-Prisma-Spiegel-Cavity mit einem Dove Prisma dargestellt. Weitere in diesem Kapitel erwähnte Experimente stellen Abwandlungen der drei in Abbildung 7 gezeigten Grundtypen von ew-CRDS-Cavities dar.

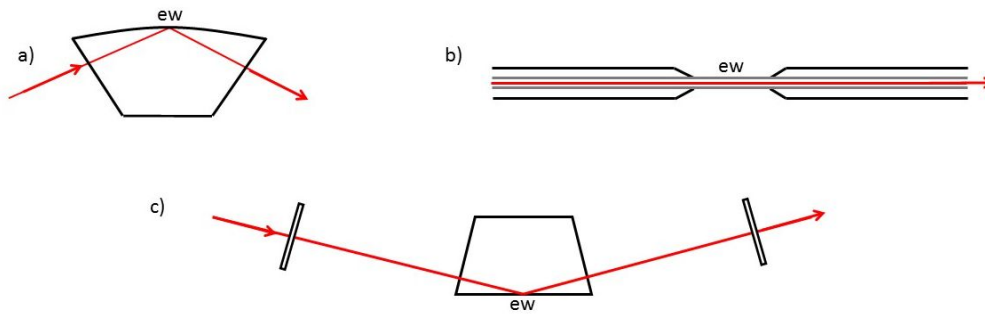


Abbildung 7 Schematische Darstellung a) einer monolithischen Cavity, b) einer Faser einer Fiber-Loop-Cavity mit der zugespitzten Messregion (*tapered sensing region*) und c) einer Spiegel-Prisma-Spiegel-Cavity.

3.1 Monolithische Cavities

Pipino *et al.* veröffentlichten 1999 ein weiteres Experiment mit einer neuen polygonen TIR-Ring-Minicavity, mit der Orientierungsstudien von adsorbiertem Iod durchgeführt worden sind [26], die im Jahr 2000 mit einer monolithisch gefalteten Cavity fortgesetzt wurden [31]. 2004 wurde mit dieser Minicavity die mittlere Orientierung der Moleküle und die Oberflächenbedeckung von TCE, *cis*- und *trans*-DCE anhand der Aufnahme von Schwingungsbanden im NIR bestimmt [32]. Es folgte 2005 die Messung von Quasi-Eis Monolagen an der TIR-Grenzfläche dieser Cavity, ebenfalls im NIR [67]. 2007 nutzen Pipino *et al.* erneut eine polygone Ring-Minicavity für die Messung der ersten und zweiten OH-Obertonschwingung von HNO_3 im Zusammenhang mit der Untersuchung der HONO Bildung (gasförmige salpetrige Säure) [28] sowie die monolithische gefaltete Minicavity für die Untersuchung des Wachstums von $\alpha\text{-Si:H}$ (hydrogeniertes amorphes Silizium) anhand von NIR Schwingungsbanden [68]. Eine ähnliche Cavity wurde 2005 von Schiwon *et al.* für die Untersuchung biologischer Proben im Spektralbereich um $\tilde{\nu} = 100 \text{ cm}^{-1}$ verwendet [69].

3.2 Spiegel-Prisma-Spiegel-Cavities

ew-CRD-Spektrometer mit einer Spiegel-Prisma-Spiegel Konfiguration werden zahlreich in der Literatur beschrieben. Dieses Kapitel soll einen grundlegenden Überblick zu den thematischen Bereichen geben, die mittels dieser Cavities untersucht worden sind. Atmosphärische oder für marine Prozesse relevante Studien lassen sich dabei im Gegensatz zu den Experimenten mit den monolithischen Resonatoren [28], [67] bisher nicht finden.

Das in dieser Arbeit verwendete Spektrometer wäre somit die erste Spiegel-Prisma-Spiegel Cavity mit einem Messbereich im NIR, das die CH-Obertondetektion organischer Substanzen ermöglicht und somit zur Aufklärung grundlegender Grenzflächenprozesse an häufig in der Atmosphäre vorkommenden Quarzoberflächen beitragen kann.

Die Komponenten der beschriebenen Aufbauten variieren hinsichtlich der Art der Lichtquelle und des damit verbundenen Spektralbereichs, der Konfiguration der Spiegel und des Prismas zueinander und der Detektoren sowie weiterer erforderlicher Komponenten.

Die Adsorption von Farbstoffen an der Grenzfläche zwischen Gas und Quarz sowie an der Grenzfläche zwischen der flüssigen Phase und Quarz wurde in der Literatur vielfach beschrieben. Die im Folgenden vorgestellten Messungen fanden ausschließlich im sichtbaren Spektralbereich statt. Mit Methylenblau wurde eine Studie über die konzentrationsabhängige molekulare Ausrichtung der Moleküle an der Luft-Quarz-Grenzfläche durchgeführt [70]. Das pH-empfindliche Nilblau wurde zur Untersuchung des lokalen pH-Wertes an der Quarz-Wasser-Grenzfläche verwendet, der von den zwei Silanolgruppen (Q2 mit $\text{SiO}_2\text{-Si}(\text{OH})_2$ -Struktur und Q3 mit $(\text{SiO})_3\text{-SiOH}$ -Struktur) der Quarzoberfläche abhängt [71]. Mittels polarisationsabhängiger Absorptionsmessungen an der Flüssig-Quarz-Grenzfläche wurde die relative Population der zwei isolierten Silanolgruppen unter Anbindung des Ions Kristallviolett (CV^+) charakterisiert [72]. Mit CV^+ und Malachitgrün wurde die pH-abhängige Adsorption an der Grenzfläche bei verschiedenen Ionenstärken der Lösung [73] und die pH-abhängigen Adsorption unter Betrachtung der Bindung an die zwei verschiedenen Silanolgruppen untersucht [74], [75]. Des Weiteren wurde CV^+ als Testsubstanz eingesetzt, um die Fähigkeit anionischer Tenside, Kationen von der Quarzoberfläche zu lösen, zu untersuchen [76]. CV^+ und Direct Red 10 wurden ebenfalls als Testsubstanzen für die Handhabung einer Durchflusszelle verwendet, die auf der TIR-Grenzfläche eines Prismas montiert wurde [77]. Mit Rhodamin B erfolgten kinetische und thermodynamische Untersuchungen der Adsorption an der Flüssig-Quarz Grenzfläche [78] sowie die Charakterisierung eines Spektrometers mit einem semizylindrischen Prisma, dass die Einstellung verschiedener Einfallswinkel auf die TIR-Grenzfläche und folglich Messungen mit Variation der Eindringtiefe der evaneszenten Welle ermöglichte (*angle-resolved ew-CRDS*) [79].

In der Arbeitsgruppe von Shaw wurde die Adsorptions- und Aggregationskinetik von Goldnanopartikeln an der Flüssig-Quarz-Grenzfläche untersucht [80], [81] und anschließend die pH-kontrollierte Bildungskinetik einer selbstorganisierenden Monoschicht

(SAM, *self-assembled monolayer*) aus Thioctsäure auf Nanopartikeln aus Gold, die in Lösung an die Grenzfläche gebracht wurden, analysiert [82]. Des Weiteren wurde die Adsorptionskinetik von kolloidem Gold auf funktionalisierten Quarzoberflächen beobachtet [81], [83].

Ein weiterer Bereich, in dem die ew-CRDS zum Einsatz kam, sind elektrochemische Fragestellungen. Dazu wurden elektrochemische Zellen in Kontakt mit der TIR-Grenzfläche gebracht. Das erste Experiment, bei dem diese beiden Methoden kombiniert angewendet wurden, beschreibt die Oxidation von Eisencyanid ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^-$) [84]. Des Weiteren wurde die Anhaftung von Silbernanopartikeln auf einer funktionalisierten Quarzoberfläche und anschließender oxidativer Ablösung analysiert [85]. Es wurden Untersuchungen zur Wechselwirkung von Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) mit reinen Quarzoberflächen und modifizierten Oberflächen (Polyelektrolyt Filme) gemacht, wobei die elektrochemische Zelle dabei zur gezielten Einstellung des pH Wertes innerhalb der Lösung verwendet wurde [86]. Die Detektion elektrogener Spezies wurde auch mit ew-Breitband-(BB)-CEAS (*cavity enhanced absorption spectroscopy*) untersucht [87], [88]. Im Gegensatz zur CRDS werden bei der CEAS die Informationen über die zu untersuchenden Spezies innerhalb der Cavity nicht durch Messung der Abklingkonstanten, sondern durch Messung der transmittierten Intensität gemittelt über die Zeit unter Verwendung kontinuierlicher Strahlung erhalten. Eine weitere Anwendung der ew-BB-CEAS, allerdings ohne elektrochemische Zelle, war die Untersuchung von adsorbierten Metalloporphyrinen [89].

Orientierungsstudien von adsorbiertem Hämoglobin wurden von Everest *et al.* beschrieben [29]. Weitere mit Farbstoffen markierte aktive Biomoleküle und Antigene wurden in femtomol Mengen auf einer mit transparentem aminopropylbeschichteten, aktiven Quarzoberfläche detektiert [90]. Die Detektion der Adsorption von Cytochrom c an verschiedenen modifizierten Quarzoberflächen wurde als wichtiger Schritt in Richtung der Herstellung eines Biosensors beschrieben [91]. Die Kinetik der Adsorption weiterer Makromoleküle an modifizierte Oberflächen [92], speziell die Kinetik der Adsorption von Porphyrin an der Grenzfläche mit anschließender gesteuerter Desorption mittels DNS (Desoxyribonucleinsäure) wurde von Zhang *et al.* beschrieben [93]. Die Bildung von gestützten Lipid-Doppelschichten auf der Quarzoberfläche und Wechselwirkung dieser Membran mit einem Porphyrin bewies, dass ew-CRDS auch zur Untersuchung von Biomembranen eingesetzt werden kann [94]. In einer Veröffentlichung aus dem Jahr 2014 wurde die Wechselwirkung / Hybridisierung eines an die Quarzoberfläche angebundenen

DNS-Stranges mit einem DNS-funktionalisierten Gold-Nanopartikel als Marker detektiert. Hintergrund dieser Untersuchungen war die Detektion von DNS-Mutationskrankheiten. Beispielsweise scheint *ew*-CRDS eine ausreichend empfindliche Methode für die Detektion eines mit Sichelzellenanämie erkrankten Gens zu sein [95].

Weiterhin wurden die Diffusionskoeffizienten von Wasser und Methanol in an der Grenzfläche adsorbierte Polydimethylsiloxane untersucht [96]. Ebenso waren die thermodynamischen Eigenschaften der Adsorption von neutralem *trans*-4-4-(Dibutylamino)styryl]-1-(3-sulfopropyl)pyridinium und geladenem *trans*-4-4-(Dibutylamino)styryl]-1-methylpyridiniumiodid an einer mit Acetonitril beschichteten Grenzfläche [97] und unter Wärmeeinwirkung entstandene Oxidschichten (SiO_x) auf der $\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ Grenzfläche [98] thematische Grundlagen für Untersuchungen mittels *ew*-CRDS.

3.3 Fiber-Loop-Cavities

Die im letzten Kapitel beschriebenen Experimente wurden mit Cavities durchgeführt, die aufgrund ihrer Größe und der Empfindlichkeit bezüglich Vibrationen meist stationär aufgebaut worden sind. Die Justierung der optischen Komponenten ist dabei ein kritischer Faktor bei der Vorbereitung der Experimente. Fiber-Loop-Cavities, die viel kleiner und einfacher aufgebaut sind als die meisten der beschriebenen Spiegel-Prisma-Spiegel-Cavities, stellen eine aussichtsreiche Alternative dar.

Cavities, die aus optischen Fasern bestehen, werden Fiber-Loop-Cavities genannt. Eine schematische Darstellung einer ähnlichen Fiber-Loop-Cavity in Abbildung 8 soll das Messprinzip verdeutlichen [99]. Die Ein- und Auskopplung des Lichtes wird in diesen Cavities von den Faserkopplern übernommen. Die Absorptionsmessung erfolgt ebenfalls anhand der Abschwächung evaneszenter Wellen, die sich an einem speziell präparierten Stück der Faser (*tapered region*, siehe Abbildung 7) ausbilden können. An dieser Stelle adsorbierte Substanzen können die sich dort ausbildenden evaneszenten Wellen abschwächen. Diese Methode eignet sich speziell für Untersuchung von Flüssigkeiten, da die Faser einfach nur in diese gehalten werden muss und die Messung beginnen kann. In den letzten Jahren wurden in der Literatur unterschiedlichste Messanordnungen vorgestellt [99]–[105]. Beispielsweise beschrieb die Arbeitsgruppe von Lehmann 2004 einen Aufbau mit einer Einmodenfaser, mit dem die Absorptionsbande von 1-Oktin im NIR untersucht wurde [99], [100].

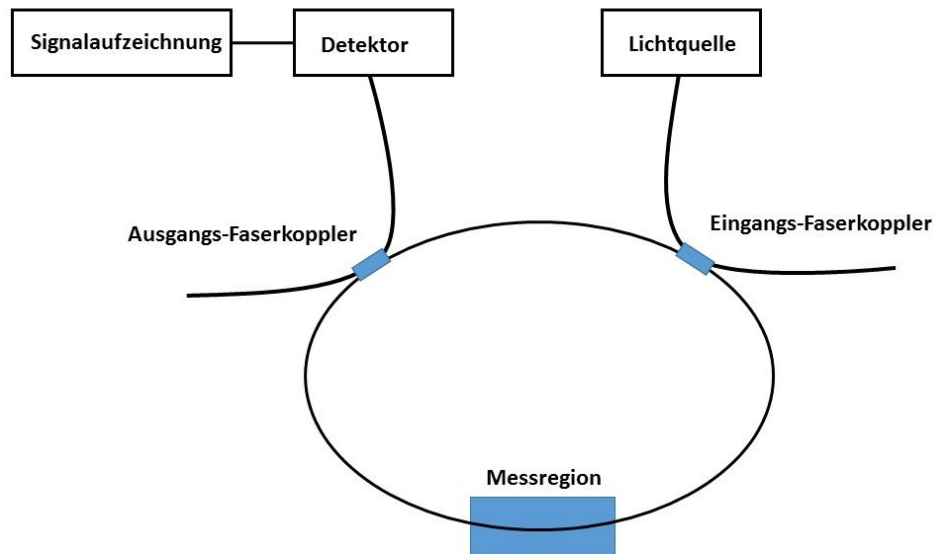


Abbildung 8 Schematische Darstellung einer Fiber-Loop Cavity .

Avino *et al.* beschreiben hingegen einen *ew*-fiber-CEAS-Aufbau, bei dem ein NIR-Frequenzkamms als Lichtquelle verwendet wurde und somit Breitbanddetektion ermöglicht wurde [102]. Einen ausführlichen Überblick über die Entwicklungen auf dem Gebiet der Fiber-Loop-Cavities geben die Veröffentlichungen von Look [106], Waechter *et al.* [107] und Lou *et al.* [108].

Insgesamt zeigt sich, dass die bisher mittels *ew*-CRDS durchgeführten Experimente meistens im VIS-Spektralbereich erfolgten; nur wenige Experimente wurden hingegen im NIR-Obertonbereich durchgeführt. Alle bisherigen NIR-Experimente erfolgten dabei mit monolithischen Resonatoren oder Fiber-Loop-Cavities. Die Detektion der CH-Obertonschwingungen ist sehr selektiv, jedoch aufgrund kleiner Absorptionsquerschnitte deutlich schwieriger. Das in dieser Arbeit verwendete Spektrometer wurde für die Detektion organischer Substanzen in Hinblick auf die Untersuchung von atmosphärischen Prozessen für Absorptionsmessungen im NIR konstruiert. Es sollte gezeigt werden, dass eine optimierte Spiegel-Prisma-Spiegel Cavity an die Empfindlichkeit der monolithischen Resonatoren anschließen kann.

4 Experimentelle Methoden

Alle Grenzflächenmessungen in dieser Arbeit wurden mit dem im Arbeitskreis Friedrichs neu entwickelten NIR *evanescent wave continuous wave* Cavity-Ringdown-Spektrometer durchgeführt. Bisher wurden in der Literatur keine Experimente mit einer Spiegel-Prisma-Spiegel-Cavity veröffentlicht, mit der CH-Obertonschwingungen im NIR untersucht worden sind. Der Arbeitsbereich des Spektrometers lag im Wellenlängenbereich $1620 \text{ nm} < \lambda < 1690 \text{ nm}$ ($6173 \text{ cm}^{-1} > \tilde{\nu} > 5917 \text{ cm}^{-1}$) und im Druckbereich $0 \text{ mbar} < p < 1000 \text{ mbar}$ (Umgebungsdruck) für gasförmige Proben. Prinzipiell ist es auch möglich, Untersuchungen an der Grenzfläche zwischen Quarz und Wasser durchzuführen, was aber nicht Gegenstand dieser Arbeit war.

Das verwendete Spektrometer wurde in dieser Arbeit für Messungen an der Grenzfläche weiterentwickelt. In bisherigen Untersuchungen von Fehling wurde das Spektrometer ausschließlich für Gasphasenmessungen eingesetzt [109], [110]. Das Spektrometer wurde modular entworfen, so dass ein einfacher Umbau zwischen Gasphasenspektrometer und Grenzflächenspektrometer möglich ist, konnte das Mittelstück der Cavity zwischen den Türmen (siehe Abbildung 10) ausgetauscht werden. Die permanent unter Vakuum stehenden Kammern wurden nur für Reinigungs- und Umbauarbeiten geöffnet, um Verschmutzungen und Adsorptionen an den Quarzoberflächen zu vermeiden.

4.1. NIR-*ew-cw*-CRD-Spektrometer

In Abbildung 9 und Abbildung 10 ist der Aufbau des Spektrometers dargestellt. Sämtliche Komponenten der Cavity (Cavity-Fenster, Spiegel, Prisma) wurden für den betreffenden NIR-Wellenlängenbereich optimiert. Das Kernstück des Spektrometers war die V-förmige Cavity. Sie bestand aus zwei Edeltahltürmen mit antireflexbeschichteten Eingangs- und Ausgangsfenstern mit einem Reflexionsgrad von $R < 0.2 \%$ (senkrechter Einfall der Strahlung (0°), $1620\text{--}1690 \text{ nm}$), die über ein Mittelstück, dem eigentlichen Reaktor, verbunden waren. Der Aufbau bestand aus zwei Kammern: Die Detektionskammer beinhaltete die beiden Spiegel und das Prisma, die Reaktionskammer lag unterhalb des Prismas. Dort wurden die an der Grenzfläche zu untersuchenden gasförmigen Substanzen eingeleitet. Beide Kammern waren vakuumdicht. Die Leckrate des Probenraumes betrug

$Q = 9.3 \times 10^{-7} \text{ mbar L s}^{-1}$. Werte von $Q < 10^{-6} \text{ mbar L s}^{-1}$ weisen auf eine sehr dichte Anlage hin [111]. Die Kammern besaßen jeweils Anschlüsse für Drucksensoren (MKS Baratron, 10 und 1000 mbar) und Öffnungen für Gasein- und -auslässe. Das Prisma selbst trennte die beiden Kammern voneinander. Es lag auf einem O-Ring, der zur Abdichtung diente. Bisher besteht keine Möglichkeit, den Reaktor als Ganzes zu temperieren. Alle Messungen wurden bei einer Umgebungstemperatur von $T = (21 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt.

Die V-förmig konfigurierte Cavity wurde von zwei Spiegeln (Layertec, $R_{\text{Eingangsspiegel}} > 99.97 \%$ bei senkrechtem Einfall der Strahlung (0°) und $1600 \text{ nm} < \lambda < 1700 \text{ nm}$), $R_{\text{Ausgangsspiegel}} > 99.99 \%$ (0° , $1600\text{--}1700 \text{ nm}$)) gebildet und besaß eine Länge von $L = 53.1 \text{ cm}$. Zentriert zwischen den beiden Spiegeln befand sich das hochtransparente und an den Seitenflächen antireflexbeschichtete 30° Dove-Infrasil Prisma (Layertec, $R_{\text{Seitenflächen}} < 0.1 \%$ bei senkrechtem Einfall der Strahlung (0°), $1620\text{--}1690 \text{ nm}$), Rauheit Grundfläche $rms < 0.2 \text{ nm}$). Der Einfallswinkel der Strahlung auf die TIR-Oberfläche im Prisma lag bei $\theta = 75^\circ$. Da dieser Wert größer als der Grenzwinkel der Totalreflexion $\theta_c = \arcsin(n_2 / n_1)$ [112] war, kam es an der Grundfläche des Prismas zur Totalreflexion. Für $n_2 = 1$ (Luft bzw. Vakuum), Brechungsindex des optisch dünneren, und $n_1 = 1.44$ (Infrasil bei $\lambda = 1650 \text{ nm}$) des optisch dichteren Mediums ergibt sich $\theta_c = 44^\circ$. Die Cavity wurde so konstruiert, dass sogar bei einem Wert von $n_2 = 1.33$ (Wasser) noch eine Totalreflexion stattfindet, da dort $\theta_c = 65.6^\circ$ gilt.

Die Strahlung trat in das Prisma im rechten Winkel ein und ebenfalls wieder aus diesem heraus. Die Durchgangslänge des Lichtstrahls durch das Prisma betrug $L = 3.007 \text{ cm}$.

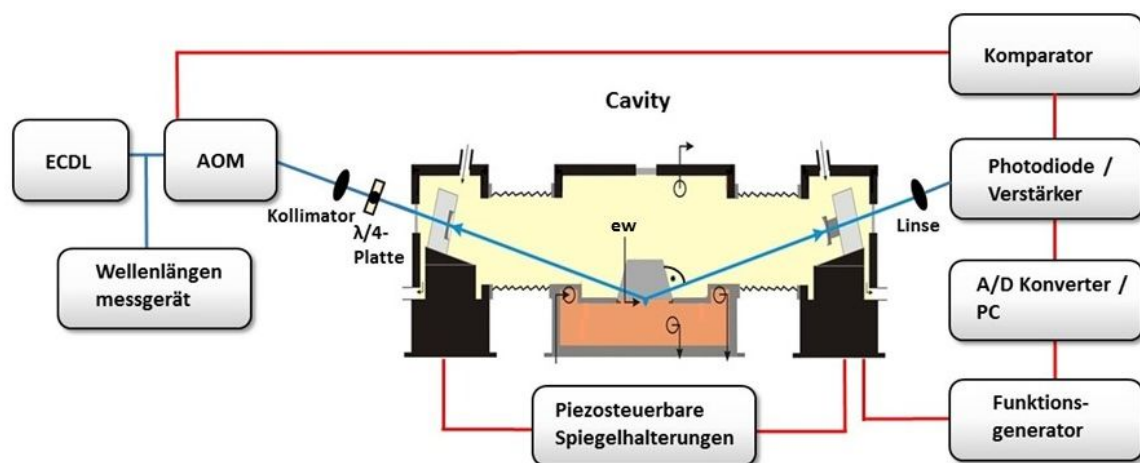


Abbildung 9 Schematischer Aufbau des NIR-ew-cw-CRD Spektrometers.

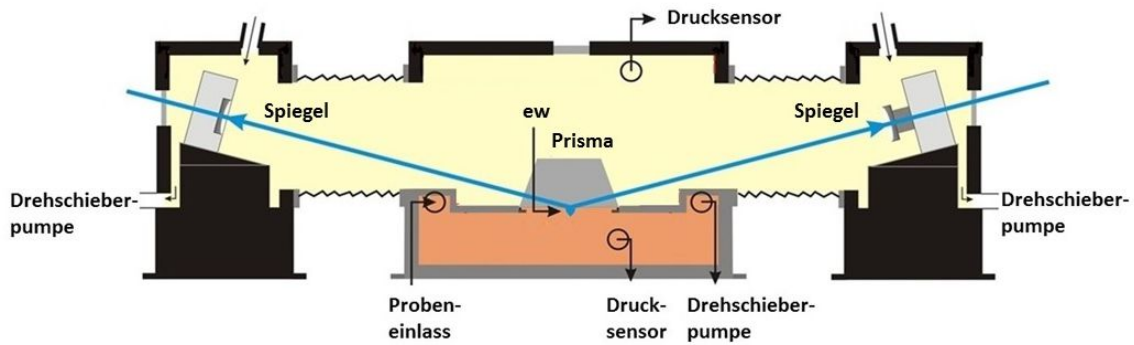


Abbildung 10 Cavity des NIR-ew-cw-CRD Spektrometers, nach Fehling [113].

Als Lichtquelle diente ein fasergekoppelter, kontinuierlicher (*cw*) Diodenlaser mit externer Cavity (ECDL) (Sacher Lasertechnik, LiON, abstimmbare Littman / Metcalf Konfiguration, 1597.5–1750.4 nm, Ausgangsleistung > 25 mW (1650 nm), 24 GHz Einmodenabstimmung (1650 nm)). Der Ausgangsstrahl wurde durch eine polarisationserhaltene Einmodenfaser geleitet und mittels eines Faserkopplers aufgespalten. 10 % der Gesamtleistung führten in ein Multiwellenlängenmessgerät (EXFO, WA-7100, 200 MHz Präzision), die anderen 90 % zu einem fasergekoppelten akustisch-optischen Modulator (AOM) (Neos, 80 MHz, 42 ns Ansprechzeit). Anschließend wurde die Strahlung mittels Kollimator aus der Faser ausgekoppelt, durch eine $\lambda/4$ -Platte, die zur Einstellung der Polarisationsrichtung der Strahlung diente, geleitet und auf die optische Achse der Cavity justiert. Die Feinjustierung des Laserstrahls auf die TEM₀₀ Mode wurde durch vakuumtaugliche, mittels Piezomotor verstellbare Spiegelhalterungen ermöglicht (Newport, Agilis AG-UC2). Der Ausgangsspiegel saß zusätzlich in einem Piezo-Ringaktor (Piezomechanik, HPSt 150/1410/12 VS22), der mittels eines Funktionsgenerators (ZTEC, ZT5211) angesteuert werden konnte und somit die Modulation der Cavitylänge ermöglichte (siehe Kapitel 3.1.2).

Das vom Ausgangsspiegel transmittierte Signal wurde mittels einer Linse (Brennweite $f = 4$ cm) fokussiert und von einer thermoelektrisch gekühlten InGaAs (Indiumgalliumarsenid) Fotodiode (Judson J23TE2-66C-R500U-1.9, 10 MHz) detektiert. Der Fotostrom wurde durch einen variablen Transimpedanzverstärker (FEMTO DHPA-100, 1.8 MHz, 10^6 V/A) verstärkt. Das Signal wurde durch einen Komparator geleitet, der beim Erreichen eines manuell vorgegebenen Schwellenwertes des Signals ein TTL-Signal (Transistor-Transistor-Logik) erzeugte, welches den AOM ausschaltete. Das tiefpassgefilterte Signal (15 MHz) wurde am PC mittels eines schnellen Analog-Digital-Wandlers digitalisiert (Z-TEC C-Class ZT410, 14 Bit, 200 MHz). Die Signalverarbeitung erfolgte mit einem in LabVIEW geschriebenen Programm (LabVIEW, NI, Version 8.51).

4.2 Signalerzeugung und Datenverarbeitung

Zur Erzeugung der Ringdown-Signale wurden zwei Methoden angewendet. Zum einen bot das Spektrometer die Möglichkeit der Modulation der Wellenlänge des Lasers, wobei eine Modulationsamplitude U_A zwischen 0.01 V ($\Delta\lambda_{\text{Modulation}} = 0.001$ nm) und 13 V ($\Delta\lambda_{\text{Modulation}} = 0.130$ nm) (siehe Abbildung 11) und eine Modulationsfrequenz $\nu_{\text{Modulation}}$ zwischen 0.01 Hz und 10 kHz einstellbar war. Zum anderen ließen sich Signale bei fester Laserfrequenz mittels Modulation der Cavitylänge (maximal ± 7 V Piezospannung entspricht ± 0.560 μm Piezoverschub, $5 \text{ Hz} < \nu_{\text{Modulation}} < 100 \text{ Hz}$) erzeugen. Bei beiden Modulationsarten wurde die Modulation mit einer Dreiecksspannung betrieben. Weitere Modulationsmöglichkeiten der Wellenlänge sind prinzipiell mittels Modulation des Diodenstromes und der Temperatur der Diode möglich. Die Einstellung der Modulationsparameter erfolgte je nach Fragestellung der Messung. Dabei musste beachtet werden, dass die Cavity bzw. die Laserfrequenz nicht zu schnell durchgestimmt wurde. Es muss genügend Zeit für die Einkopplung der Strahlung in die Cavitymoden gegeben sein um ausreichend intensive Signale zu erzeugen. Da der freie Spektralbereich (*FSR*) bzw. Longitudinalmodenabstand von $\Delta\lambda_{\text{FSR}} = 0.00155$ nm ($\Delta\nu_{\text{FSR}} = 282$ MHz) konstant ist, konnte die Anzahl der Longitudinalmoden berechnet werden, die bei einer Modulationsperiode überfahren wurden.

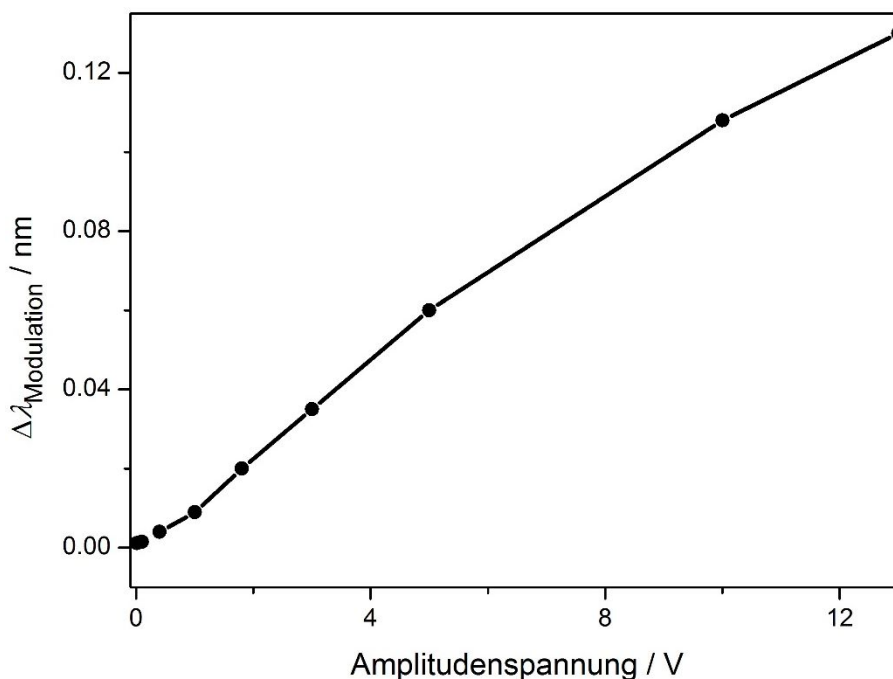


Abbildung 11 Größe der Wellenlängenmodulation $\Delta\lambda_{\text{Modulation}}$ als Funktion der Amplitudenspannung U_A des Piezos am reflektierenden Element der externen Cavity des Diodenlasers bei $\lambda = 1650$ nm.

Das mit dem digitalen Oszilloskop aufgenommene Signal wurde wie folgt verarbeitet. Je nach Fragestellung der Messung wurden zunächst bis zu acht Abkling-Signale gemittelt. Als nächstes wurde eine angepasste Basislinie vom Signal subtrahiert, die Abklingkurve logarithmiert und mittels einer gewichteten linearen Anpassung die Amplitude und Abklingkonstante abgeschätzt. Diese Werte dienten als Eingangswerte für eine Nachoptimierung der numerischen Anpassung mittels eines nichtlinearen Levenberg-Marquardt Algorithmus. Der Mittelwert aus einer vorgegebenen Anzahl von Ringdowns ergibt den vom Programm ausgegebenen Wert für die Abklingkonstante ($\tau^{-1} / \mu\text{s}^{-1}$). Anschließend wurden die Daten auf Ausreißer geprüft. Abweichungen der Abklingkonstante, die größer als ein angepasster Schwellenwert waren, wurden aus dem Datensatz gelöscht. Der Schwellenwert wurde definiert als der Mittelwert der Abklingkonstanten \pm zweimal die Standardabweichung.

Zu dem vom Programm ausgegebenen Mittelwert der Abklingkonstante wurde simultan die Wellenlänge der Strahlung aus dem Multiwellenlängenmessgerät ausgelesen. Es ergab sich so jeweils ein Wertepaar (τ^{-1}, λ).

Eine geeignete Einstellung der Modulationstiefe des Lasers sowie eine geeignete Anzahl von Abklingkonstanten für die Mittelwertbildung durch das Messprogramm wurden experimentell ermittelt. Für die meisten Messungen wurden zwei Standardeinstellungen verwendet, die in Tabelle 1 zusammengefasst sind. Davon abweichende Einstellungen bezüglich U_A , $\nu_{\text{Modulation}}$ und der verwendeten Anzahl der Messpunkte bei der Mittelwertbildung durch das Messprogramm werden gegebenenfalls im Ergebnisteil der Arbeit explizit genannt.

Tabelle 1 Standardeinstellungen für die Messwerterfassung. U_A : Modulationsamplitude, $\nu_{\text{Modulation}}$: Modulationsfrequenz und, n: Anzahl der vom Messprogramm gemittelten Abkling-Signale.

Standardeinstellung	U_A / V	$\nu_{\text{Modulation}} / \text{Hz}$	n (inkl. Vormittelung)
1	0.4	10	200
2	0.4	10	8

Das Spektrometer bot aufgrund des ECDLs für eine Aufnahme von Absorptionsspektren zwei Möglichkeiten zur Wellenlängendurchstimmung. Zum einen konnte das Gitter der externen Cavity des Lasersystems mittels eines Piezoelements, befestigt am reflektierenden Element, fein verstellt werden. Die minimale Schrittweite betrug in etwa $\Delta\lambda = 0.001 \text{ nm}$ ($\Delta U_{\text{Piezo}} = 0.2 \text{ V}$). Der maximale, modensprungfreie Durchstimmbereich betrug bei $\lambda = 1650 \text{ nm}$ mehr als 24 GHz ($\Delta\lambda = 0.215 \text{ nm}$, $-13 \text{ V} < U_{\text{Piezo}} < +13 \text{ V}$). Die

zweite Möglichkeit der Wellenlängendurchstimmung bot ein Schrittmotor, der durch die Verstellung des Winkels des Ausgangsspiegels der externen Cavity in minimale Schrittweite von $\Delta\lambda = 0.01$ nm eingestellt werden konnte. Damit war ein größerer Scanbereich, der den gesamten Durchstimmbereich der Laserdiode umfasst, möglich. Die Schrittweite und die Anzahl der Schritte konnte bei beiden Durchstimmöglichkeiten variabel vorgegeben werden. Das Messprogramm speicherte die ermittelten Wertepaare zur weiteren Auswertung in einem ASCII-Textfile ab.

4.3 Probenvorbereitung und verwendete Substanzen

Es wurde vor der Probenkammer ein Probeneinlasssystem installiert, das ebenfalls mit einer Drehschieberpumpe zur Evakuierung verbunden war. Es gab die Möglichkeit, kommerziell erhältliche Gasflaschen und, für flüssige Proben, einen Glaskolben mit der Reaktionskammer zu verbinden. Mittels eines Drucksensors (MKS, Baratron, 1000 mbar) konnte der Druck vor dem Eingang in die Reaktionskammer gemessen werden. Bei Zimmertemperatur flüssige Ausgangssubstanzen wurden zunächst mehrmals (3–4 Mal) durch *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und aufgereinigt. Mittels Dampfdruck wurde der gewünschte Gasdruck des Analyten in der Reaktionskammer eingestellt. Die drei in dieser Arbeit verwendeten Substanzen Trichlorethylen (TCE), Methyljodid (MeI) und Fluorbenzol wurden aufgrund vergleichsweise hoher Absorptionskoeffizienten im betreffenden Spektralbereich, relativ schmaler Absorptionsbanden und ihrer Polarität ausgewählt. In Tabelle 2 sind Angaben bezüglich des Herstellers, der Reinheit und zugesetzten Stabilisatoren für die Substanzen aufgelistet.

Tabelle 2 Verwendete Substanzen.

Substanz	Hersteller	Reinheit / %	Stabilisator	Dipolmoment / Debye
Trichlorethylen	Sigma-Aldrich	≥ 99	40 ppm Diisopropylamin	1.90 [114]
Methyljodid	Sigma-Aldrich	99	Kupfer	1.62 [115]
Fluorbenzol	Sigma-Aldrich	99	-	1.47 [116]

Die Substanzen Distickstoffoxid, Chloroform, Aceton, Dibrommethan, Chlormethan, Benzolsulfonylchlorid und Pentafluorbenzol wurden ebenfalls *ew*-CRD spektroskopisch untersucht, führten aber zu keinen sichtbaren Absorptionssignalen.

4.4 Ergänzende Gasphasenmessungen

Die in dieser Arbeit durchgeführten Absorptionsmessungen von gasförmigen Proben erfolgten mittels Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie [117]. Die erhaltenen Spektren dienten als Referenz für die Grenzflächenabsorptionsmessungen. Die Messungen wurden mittels eines evakuierbaren FT-IR-Spektrometers der Firma Bruker (Bruker, IFS 66v) durchgeführt. Es wurde ein DTGS-(deuterierter Triglycinsulfat)-Detektor für die Trichlorethylen-(TCE)- und Methyljodid-(MeI)-Messungen und ein MCT-(Mercury Cadmium Telluride)-Detektor für die Fluorbenzol-Messungen verwendet. Die Messzelle hatte eine Länge von $L = 10$ cm. Die Auflösung des Spektrometers betrug $\Delta\tilde{\nu} = 1$ cm⁻¹.

5 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Charakterisierung, die Optimierung und die Evaluierung des neuen NIR-*ew-cw*-Cavity-Ringdown-Spektrometers sowie Messergebnisse verschiedener Substanzen vorgestellt. Zuerst werden Referenzmessungen mit einer leeren Cavity (ohne Probe) vorgestellt (Kapitel 5.1 und 5.2), die zur detaillierten Charakterisierung und der Optimierung der Messwerterfassung dienten. Weitergehend werden erste Messungen mit Trichlorethylen (TCE), welches als Referenzsystem diente (Kapitel 5.3), und darauf basierend Messungen weiterer Substanzen (Methyliodid (MeI) und Fluorbenzol) ausgewertet und diskutiert (Kapitel 5.4 und 5.5).

5.1 Charakterisierung des NIR-*ew-cw*-CRD-Spektrometers

5.1.1 Optimierung und Evaluierung der Ringdownzeit

Die Ringdownzeit beträgt $\bar{\tau} \approx 3.7 \mu\text{s}$, was mit einer Umlaufzeit von $t_r = 3.54 \times 10^{-9} \text{ s}$ (Gleichung 9) zu 1045 Umläufen der Strahlung in der Cavity und somit rund 2100 Reflexionen an der TIR-Fläche des Prismas führt. In Abbildung 12 ist eine typische aufgezeichnete Abklingkurve dargestellt.

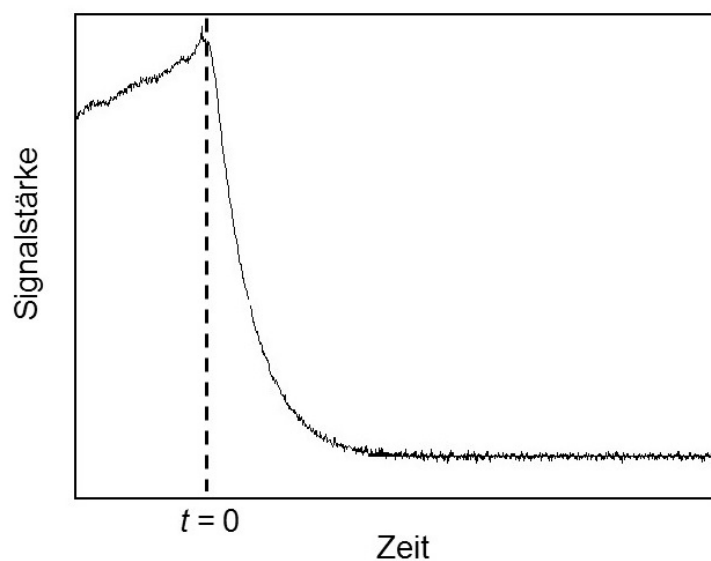


Abbildung 12 Gemessenes Ringdown-Signal.

Bei Zeiten $t < 0$ baut sich die Intensität in der Cavity auf, bei $t = 0$ erreicht das Signal den eingestellten Wert des Komparators und der AOM wird geschaltet. Nach einer kurzen Anlaufphase, die durch die Zeitauflösung des Detektors und die Schaltzeit des AOMs bedingt ist, wird bei $t > 0$ ein monoexponentielles Abklingverhalten beobachtet.

Mit den in Tabelle 3 gezeigten Werten für Verluste der Strahlung bei einem Durchlauf durch die Cavity ergibt sich ein abgeschätzter mittlerer Reflexionsgrad für alle optischen Komponenten von $R = 99.8 \%$.

Tabelle 3 Zusammenfassung der Strahlungsverluste während einer Weglänge durch die Cavity ($L = 53.1 \text{ cm}$) verursacht durch die Spiegel und das Prisma.

	Reflexion Spiegel / %	Reflexion Seitenfläche Prisma / %	Absorption Prisma / %	Transmission Prisma (bei Totalreflexion) / %	mittlerer Reflexionsgrad / %
Verlust (Umlauf)	99.995	< 0.1**	< 0.1***	> 99.8	99.8

* Errechnet aus Abklingzeit der Gasphasenmessungen.

** Angabe Hersteller.

*** Abgeschätzter Wert aus Angabe der Reflexions- und Transmissionseigenschaften des Prismas.

Daraus resultiert eine Abklingzeit von $\tau = 885 \text{ ns}$. Dass die tatsächlich ermittelte Abklingzeit mit $\tau = 3.7 \mu\text{s}$ um den Faktor 2.6 besser ist, weist zum einen auf eine sehr gute Qualität des Prismas (wenig Verluste durch Streuung, Brechung und Absorption) hin. Zum anderen wurde bei der Planung des ϵw -CRDS-Aufbaus ganz bewusst ausgenutzt, dass bei senkrechtem Einfall der Strahlung auf die Prisma-Seitenflächen die Reflexionsverluste wieder durch die Cavity-Spiegel eingefangen werden. Die daraus resultierenden Überlagerungseffekte innerhalb der Cavity sollten zu deutlich längeren Abklingzeiten führen [42]–[47]. So wurde beobachtet, dass beim Einbringen eines Plansubstrates senkrecht zum Strahlengang in die Mitte der Cavity sich die Ringdownzeit erhöhte. Nach dem Entfernen des Plansubstrates sank diese wieder auf den alten Wert zurück. Erklärt wurde dieses Phänomen damit, dass ein Teil der Strahlung nicht durch das Plansubstrat hindurchging, sondern zurück in die Cavitymoden reflektiert wurde. Diese reflektierte Welle hat insgesamt gesehen eine längere Laufzeit in der Cavity. Durch das Einbringen des Plansubstrates wurden aus einer Cavity drei Cavities: Jeweils zwischen dem Plansubstrat und den Spiegeln und das Plansubstrat selbst. Je nach Lage des Substrates wurde eine andere Abklingzeit beobachtet, was damit erklärt wurde, dass sich die Phasenbeziehung und die jeweiligen Längen der drei Cavities zueinander veränderten [42], [43]. Angenommen, die

Reflexionsverluste des Prismas fallen durch Wiedereinfang der Strahlung weg, würde sich für das verwendete Spektrometer ein Wert bei $\tau = 1.77 \mu\text{s}$ ergeben. Hinzu käme dann noch die eben diskutierte Verlängerung der Laufzeit des Lichtes in der Cavity.

5.1.2 Resonanzeffekte

Die Aufnahmen der Abklingzeiten τ_0 einer leeren Cavity bei einer festen Wellenlänge (nur leichte Variation aufgrund der Modulation des Lasers oder der Cavitylänge zur Signalerzeugung) zeigten eine unerwartet große Streuung. Des Weiteren waren deutlich Schwebungsstrukturen auf der Grundlinie der Spektren der leeren Cavity zu sehen. Abbildung 13 und Abbildung 14 zeigen exemplarisch zwei Spektren, die im Wellenlängenbereich um $\lambda \approx 1652.2 \text{ nm}$ aufgenommen wurden. Abbildung 13 stellt ein Spektrum über einen Wellenlängenbereich von $\Delta\lambda \approx 0.075 \text{ nm}$ dar. Die Schrittweite der Messung betrug $\Delta\lambda = 0.001 \text{ nm}$ (800 Mittelungen pro dargestelltem Messpunkt, Modulationsspannung $U_A = 1.8 \text{ V}$, Modulationsfrequenz $\nu_{\text{Modulation}} = 10 \text{ Hz}$). In Abbildung 14 ist das Spektrum der leeren Cavity über einen Bereich von $\Delta\lambda \approx 0.274 \text{ nm}$ gezeigt. Die Schrittweite betrug ebenfalls $\Delta\lambda = 0.001 \text{ nm}$ (800 Mittelungen pro dargestelltem Messpunkt, Modulationsspannung $U_A = 1.8 \text{ V}$, Modulationsfrequenz $\nu_{\text{Modulation}} = 10 \text{ Hz}$). Da die Wellenlängendurchstimmung mittels des Piezoelementes am Gitter des ECDLs diesen Bereich nicht abdecken konnte, wurden drei direkt in Folge durchgeführten Messungen zu einem Spektrum zusammengefügt. Aufgetragen ist jeweils die Abklingzeit gegen die Wellenlänge. Die verschiedenen Abklingzeiten beider Spektren (Abbildung 13: $\tau_0 \approx 2.675 \mu\text{s}$; Abbildung 14: $\tau_0 \approx 3.350 \mu\text{s}$) beruhen auf der Verwendung verschiedener Cavity-Eingangsspiegel. Für die in Abbildung 13 gezeigte Messung wurde ein Eingangsspiegel mit geringerem Reflexionsgrad verwendet (Abbildung 13: $R > 99.95 \%$, Abbildung 14: $R > 99.97 \%$ (siehe Kapitel 4.1). Zusätzlich ist im Spektrum in Abbildung 14 bei etwa $\lambda = 1652.15 \text{ nm}$ ein longitudinaler Modensprung sichtbar (siehe Kapitel 5.1.3).

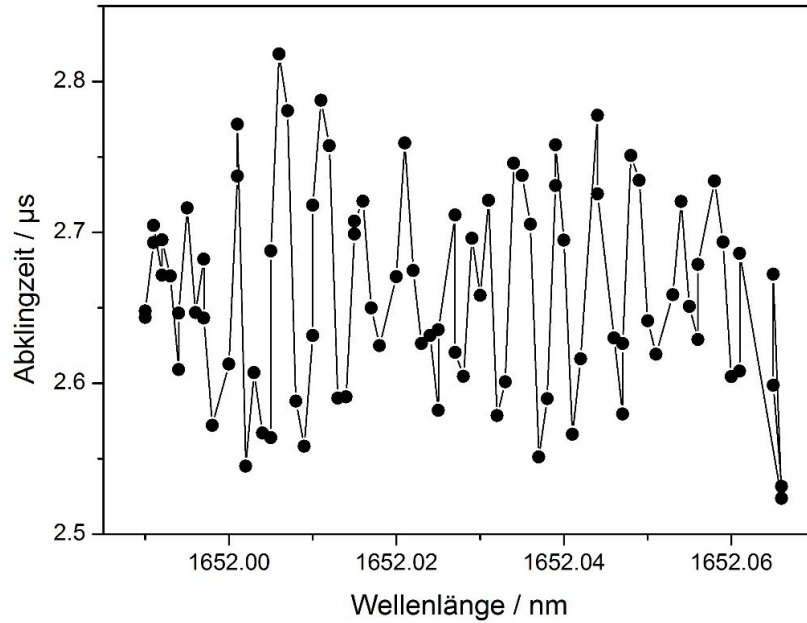


Abbildung 13 Resonanzeffekte einer leeren Cavity, $\Delta\lambda \approx 0.075$ nm.

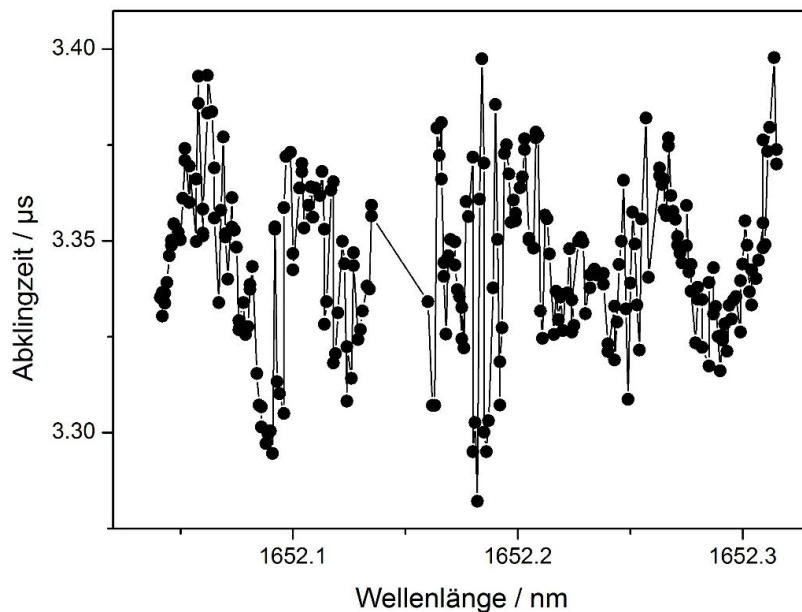


Abbildung 14 Resonanzeffekte einer leeren Cavity, $\Delta\lambda \approx 0.274$ nm.

Die in den beiden Abbildungen erkennbaren Schwebungsstrukturen deuten darauf hin, dass sich die Transmissionsfunktionen mehrerer Cavities überlagern, was durch den bereits erwähnten Einbau des Prismas im rechten Winkel zum Strahlengang auch zu erwarten war. Das Zustandekommen der Schwebungsstrukturen, sichtbar bei der Auftragung der Abklingzeit oder Abklingkonstanten gegen die Wellenlänge oder Wellenzahl, lässt sich mit der Überlagerung der Transmissionsspektren der einzelnen Cavities erklären [118]. Jede der internen Cavities besitzt ein eigenes Transmissionsspektrum, das bei optimaler Justierung der Cavity Transmissionsbanden im Abstand der jeweiligen *FSRs*

(freien Spektralbereiche) hat. Diese Transmissionsfunktionen können durch die Airy-Gleichung beschrieben werden (siehe Gleichung 5, Kapitel 2.1). Je nach Finesse F der Cavity sind die im Transmissionspektrum auftretenden Schwebungsstrukturen mehr oder weniger scharfe Banden [118]. Bei sehr hoher Finesse ergeben sich schmale Transmissionsbanden, bei sehr kleiner Finesse hat das Transmissionspektrum ein nahezu sinusförmiges Aussehen. Aus dem separierten Transmissionspektrum jeder internen Cavity würde sich eine auf diese Cavity bezogene Abklingzeit ableiten lassen. Eine Überlagerung der Transmissionspektren hat somit auch eine Überlagerung der Abklingzeiten zur Folge, die letztendlich bei den Messungen zu den erhaltenen Schwebungsstrukturen in den Spektren führt. Es zeigte sich, dass dieser Etaloning-Effekt vom Wellenlängenbereich des ECDLs unabhängig war; die Schwebungsstrukturen auf der Grundlinie traten über den gesamten Messbereich des Spektrometers auf.

In der Literatur wurden solche durch zusätzliche, interne Cavities verursachten Resonanzeffekte in CRDS-Aufbauten bereits beschrieben. So schildern Dharamsi *et al.* das Auftreten von Resonanzeffekten in Multipasszellen [119]. Weitere Veröffentlichungen erwähnen Resonanzeffekte auch für lineare CRDS- [120], [121] und CEAS-Anordnungen [122]. In Veröffentlichungen zur *ew*-CRDS, in denen ein zusätzliches Prisma als TIR- (*total internal reflection*)-Element verwendet wurde (speziell bei den Einbauten mit den Eintrittsflächen des Prismas rechtwinklig zum Strahlengang), wurden hingegen solche Resonanzeffekte nicht explizit erwähnt. Das ist erstaunlich, da gerade in diesen Aufbauten die Effekte aufgrund der zusätzlichen, internen Cavities eine große Rolle spielen sollten. Dafür kann es zwei mögliche Gründe geben. Erstens ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei Messungen im sichtbaren Bereich größer und das Rauschen der Grundlinie spielt eine eher untergeordnete Rolle und Schwebungen fallen kaum auf. Zweitens aufgrund der Verwendung gepulster und breitbandiger Laser, bei denen während der Messung über mehrere Moden gemittelt wird, werden die Resonanzstrukturen nicht so gut aufgelöst wie bei der Verwendung des in dieser Arbeit eingesetzten Einmodenlasers.

Mit Hilfe der Fourier-Transformation lässt sich die Schwebungsstruktur genauer analysieren. Das FT-Spektrum von Abbildung 15 enthält aufgrund des kleinen Wellenlängenbereiches nur die hohen Frequenzen der *FSRs*, die sich längeren Cavities (z. B. Prisma-Spiegel) zuordnen lassen. Kleine Cavities (z. B. Spiegel, Prisma, $\frac{1}{2}$ Prismalänge) werden erst bei Messungen über größere Wellenlängenbereiche sichtbar. Diese sind im FT Spektrum in Abbildung 16 aufgelöst. Für die Berechnung der FT-Leistungsspektren

wurde die Rechteckfensterung gewählt. Es spielte für die Lage der Werte im Frequenzbereich keine Rolle, ob die Abklingzeit oder die Abklingkonstante in Abhängigkeit von der Wellenlänge transformiert wurde. Da es sich bei den Schwebungsspektren um fast-periodische Signale im Zeitbereich handelt, folgen in den gezeigten Spektren diskrete und mehr oder weniger scharfe Signale.

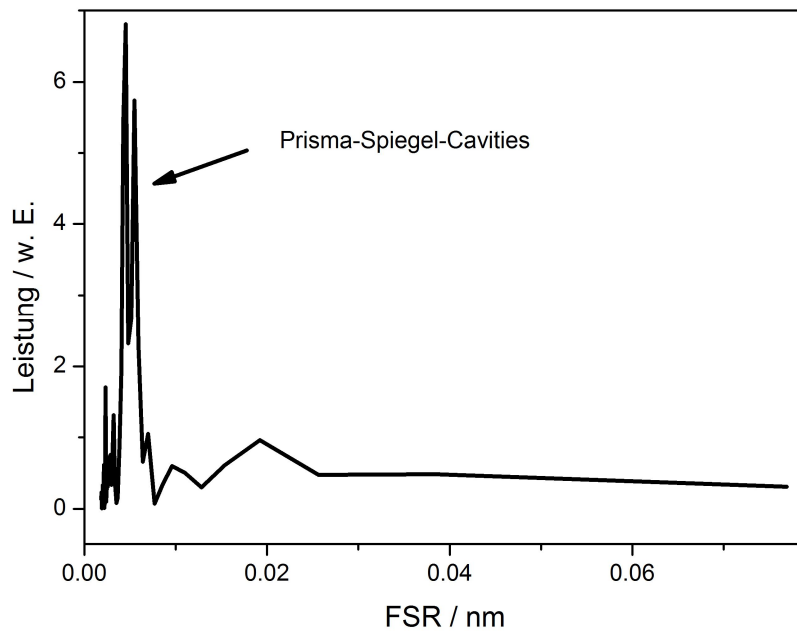


Abbildung 15 FT-Leistungsspektrum von Abbildung 13. Auflösung der hohen Frequenzen der großen Prisma-Spiegel-Cavity im Bereich von $FSR \approx 0.006$ nm.

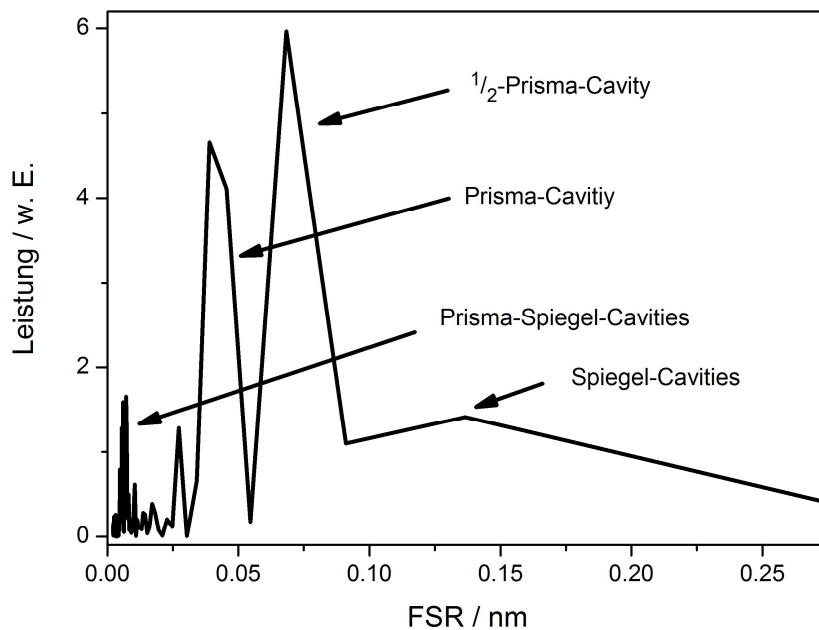


Abbildung 16 FT-Leistungsspektrum von Abbildung 14. Auflösung der Frequenzen aller internen Cavities: Prisma-Spiegel-Cavity ($FSR \approx 0.006$ nm), Prisma-Cavity ($FSR \approx 0.031$ nm), $1/2$ -Prisma-Cavity ($FSR \approx 0.060$ nm) und Spiegel-Cavity ($FSR \approx 0.136$ nm).

In Tabelle 4 sind die Kennzahlen aller Cavities aufgeführt, die anhand der FT internen Cavities (siehe Abbildung 17) zugeordnet werden können und somit zur Schwebungsstruktur beitragen. Die Daten stellen Mittelwerte der gemessenen Spektren dar.

Tabelle 4 Kennzahlen der internen Cavities (Spiegel-Prisma, Prisma, $\frac{1}{2}$ -Prismalänge, Spiegel), basierend auf der mittels FT ermittelten $FSRs$, der Angaben der Hersteller und eigener Berechnungen.

Cavity ^{***}	FSR / nm	FSR / GHz	$L_{\text{Cavity}} / \text{cm}$ (aus FT ermittelt)	$L_{\text{Cavity}} / \text{cm}$ (wahre Länge)	\bar{R}	F $\left(\frac{\pi\sqrt{\bar{R}}}{1-\bar{R}}\right)$	F $\left(\frac{FSR}{\Delta\nu_{1/2}}\right)$
Spiegel-Spiegel*	0.0030	0.292	51.3	51.3	0.99954	6760	
Spiegel-Prisma (12)	0.0063 ($\pm 17\%$)	0.694	21.62	24.15**	0.50045**	7.60	4.45
Prisma (12)	0.0308 ($\pm 19\%$)	3.397	3.066	3.007**	$1,0 \times 10^{-4**}$	0.10	0.07
$\frac{1}{2}$ Prismalänge (8)	0.0605 ($\pm 37\%$)	6.664	1.563	1.504**	$5,0 \times 10^{-5**}$	0.07	0.05
Spiegel (5)	0.1360 ($\pm 19\%$)	14.983	0.695	0.635**	$1,0 \times 10^{-5**}$	0.03	0.02

*Die Daten stammen nicht aus der FT und sollen an dieser Stelle als Vergleich der anderen Angaben mit der Spiegel-Spiegel-Cavity dienen.

** Diese Daten wurden aus den Angaben der Hersteller zu den Optiken ermittelt oder aus Konstruktionsplänen abgeschätzt.

*** Angabe in Klammern entspricht der Anzahl der zur Auswertung herangezogenen Spektren.

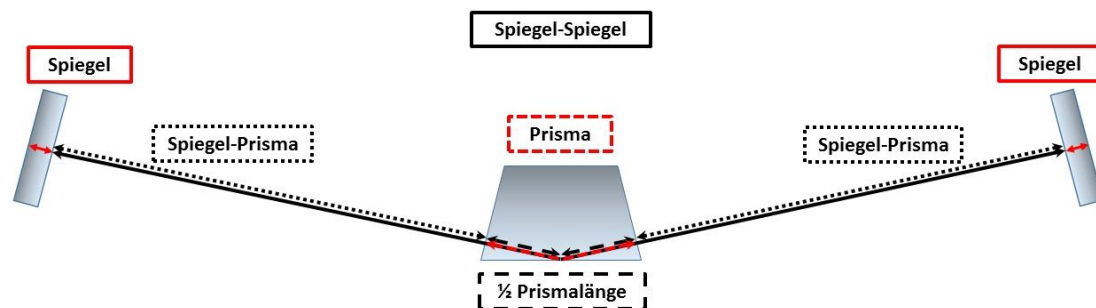


Abbildung 17 Interne Cavities: die Spiegel (rote durchgehende Pfeile) und das Prisma (rote gestrichelte Pfeile) selbst, $\frac{1}{2}$ Prismalänge (schwarze gestrichelte Pfeile) und Spiegel-Prisma (schwarze gepunktete Pfeile).

In Abbildung 17 sind die die internen Cavities anschaulich anhand verschieden markierter Pfeile dargestellt. In Tabelle 4 sind die abgeschätzten bzw. errechneten Längen der jeweiligen Cavities dargestellt, um die Aussagekraft der FT Spektren zu beurteilen. Die Fehlerangaben zu den *FSR*-Werten ergeben sich direkt aus der Mittelwertbildung.

Die Genauigkeit der FT wird von den folgenden Faktoren beeinflusst:

- Das doppelte Vorhandensein einiger Cavities (Spiegel-Prisma, Spiegel) verursachte eine Streuung der Werte, da die Cavities nicht zu 100 % identisch sind.
- Instabilitäten der Cavities durch thermisches und akustisches Rauschen.
- Kontinuierliche, leicht variierende Spiegelkonfigurationen beeinflussten die Länge der einzelnen Cavities.
- Aufgrund kurzer Interferogramme und somit geringen Punktdichte ist die Auflösung der Frequenzen nicht gut. Das ist daran zu erkennen, dass im Bereich der großen Frequenzen sehr viele dicht zusammenliegende Peaks zu beobachten sind. Die Lage der kleinen Frequenzpeaks variiert ebenfalls sichtbar, da hier nur eine oder sehr wenige Schwingungen im Interferogramm nicht ausreichen, um die Frequenz genau zu berechnen.
- Der Jitter und die Drift des Lasers während der Aufnahme eines Schwebungsspektrums wirken sich negativ auf die Genauigkeit der Frequenzen der langen Cavities aus.

Trotz der genannten Unsicherheiten zeigt der Vergleich der aus der FT mit denen aus den Herstellerangaben ermittelten Cavitylängen, dass diese innerhalb der Messunsicherheit sehr gut übereinstimmen. Das beweist eindeutig, dass die Transmissionsfunktionen der internen Cavities einen Beitrag an der Gesamttransmissionsfunktion leisten.

Zusätzlich können Rückschlüsse auf die Qualität der verwendeten Optiken, speziell der des Primas, gezogen werden. Dazu werden die mittleren Reflexionsgrade \bar{R} der jeweiligen Cavities dargestellt. Auf zwei Wegen wurde die Finesse berechnet (Kapitel 2.1, Gleichung 6), aus den mittels FT ermittelten Werten für die *FSRs*, den Längen der Cavities und unter Verwendung des mittleren Reflexionsgrades. Der Berechnung in Spalte 7 liegen nur die Herstellerangaben bezüglich des Reflexionsgrades zu Grunde, der Berechnung in Spalte 8 die aus der FT ermittelten Werte und die Herstellerangaben zu *R*. Die Ergebnisse beider Methoden zeigen, dass die Ergebnisse auch hier sehr gut übereinstimmen. Die Finesse der Spiegel-Spiegel-Cavity beträgt $F = 6760$ bei $\tilde{\nu} = 6060 \text{ cm}^{-1}$. Es war zu erwarten, dass die Finessen der internen Cavities aufgrund der Antireflexbeschichtung der Prisma-Seitenflächen gering sein würden.

Das Auftreten der Frequenzen der halben Cavitylänge könnte sich mit der Rauigkeit der TIR-Oberfläche begründen lassen. Um eine höhere Harmonische der Länge des Prismas handelt es sich aufgrund zu hoher Intensität des Peaks mit aller Wahrscheinlichkeit nicht. Zu den in Abbildung 17 dargestellten internen Cavities kommen noch weitere Cavities (Spiegelinnenseite-Prismaausgangsseite, Spiegelaußenseite-Prismaausgangsseite, Spiegelaußenseite-Prismaeingangsseite) hinzu, die in den Frequenzspektren als sehr kleine Peaks interpretiert werden können. Eine eindeutige Zuordnung ist aber nicht immer möglich, denn es könnte sich auch um höhere Harmonische der Fourier-transformierten Transmissionsfunktionen der anderen Cavities handeln.

5.1.3 Durchstimmverhalten des ECDLs

Im Rahmen der Charakterisierung des Spektrometers wurden die Laser-charakteristischen Modensprünge aufgezeichnet und werden in diesem Kapitel kurz erläutert. Das Auftreten von Modensprüngen ist bei Einmoden-Diodenlasern üblich. Es ist eine Temperatur- und Stromstabilisierung nötig, um die Lage der Modensprünge im Emissionsspektrum des Lasers zu kontrollieren. Bei einem Modensprung handelt sich um eine sprunghafte Änderung der Emissionswellenlänge beim Durchstimmen des Lasers (oder um stochastische Frequenzsprünge zwischen zwei Lasermoden mit vergleichbarer Verstärkungscharakteristik). Beim Durchstimmen des Diodenlasers tritt in regelmäßigen Frequenzabständen der Fall auf, dass eine benachbarte Lasermode geringere Verluste aufweist als die Gegenwärtige, so dass regelmäßige Modensprünge im Spektrum beobachtet werden. In Abbildung 18 ist das Spektrum der gemessenen Ringdownzeiten einer leeren Cavity dargestellt. Die Größe der Modensprünge liegt mit $\Delta\lambda_{\text{Modensprung}} \approx 0.094 \text{ nm}$ ($\Delta\nu \approx 10 \text{ GHz}$) im Bereich des *FSRs* der externen Cavity des Lasers ($L_{\text{Cavity ECDL}} \approx 1.5 \text{ cm}$; $\text{FSR} \approx 10 \text{ GHz}$). Exakte Angaben bezüglich $L_{\text{Cavity ECDL}}$ sind an dieser Stelle nicht möglich, da die Länge der externen Cavity geschätzt werden musste.

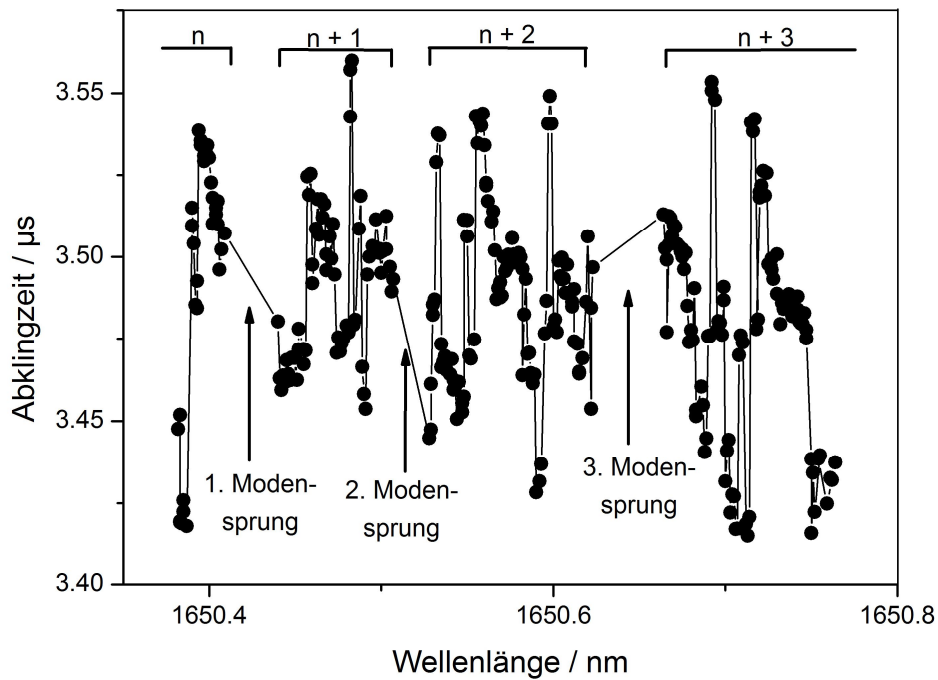


Abbildung 18 Modensprünge des ECDL.

Durch Veränderung des Diodenstromes lassen sich die genauen Wellenlängen, bei denen die Modensprünge auftreten, verschieben. Auf diese Weise ist eine kontinuierliche Durchstimmung der Wellenlänge in diesem Bereich möglich.

5.1.4 Langzeitstabilität der Laserwellenlänge

Die Kenntnis über das Driftverhalten des im Spektrometer verbauten ECDLs war aufgrund der Resonanzeffekte wichtig. Eine Veränderung der Wellenlänge verursachte eine Verschiebung der Schwebungsstruktur und folglich veränderte Abklingkonstanten, was insbesondere bei Messungen mit fester Frequenz sichtbar wurde. Die Langzeitstabilität wurde bereits in vorigen Arbeiten von Fehling *et al.* überprüft [109]. Im Laufe der beschriebenen Experimente musste die Diode des ECDLs ersetzt werden. In Abbildung 19 ist die mit dem Wellenlängenmessgerät bestimmte Wellenzahl des Lasers gegen die Zeit aufgetragen. Die in der Größenordnung von $\Delta\tilde{\nu} = 5.14 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ auftretenden Schwankungen sind durch die limitierende Genauigkeit des Wellenlängenmessgerätes selbst verursacht, dass die Wellenlänge mittels eines internen Michelson-Interferometers ermittelt. Die gestrichelte Linie in Abbildung 19 beschreibt den Verlauf des Mittelwertes während der Messung. Über einen Zeitraum von etwa 2.5 Stunden driftete die vom Laser emittierte Wellenlänge lediglich um $\Delta\lambda_{\text{Drift}} \approx +0.0008 \text{ nm}$ ($\Delta\tilde{\nu}_{\text{Drift}} \approx -2.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$). Damit ist die Drift noch kleiner als die der alten Diode mit $\Delta\lambda_{\text{Drift}} \approx -0.0050 \text{ nm}$

($\Delta\tilde{\nu}_{\text{Drift}} \approx +0.0175 \text{ cm}^{-1}$). Die Langzeitdrift des ECDLs mit der neuen Diode war somit um den Faktor 7 deutlich besser als mit der alten Diode. Für die Aufnahme der Spektren in dieser Arbeit ist eine solch geringe Wellenlängendrift aufgrund der breiten Absorptionsbanden absolut vernachlässigbar. Bei Messungen mit fester Frequenz verursachte die kleine Drift der Wellenlänge jedoch bereits eine deutliche Verschiebung der Resonanzstruktur, was sich bei der anschließenden Datenverarbeitung als problematisch herausstellte und das in Kapitel 5.2.4 beschriebene Mittelungsverfahren notwendig machte.

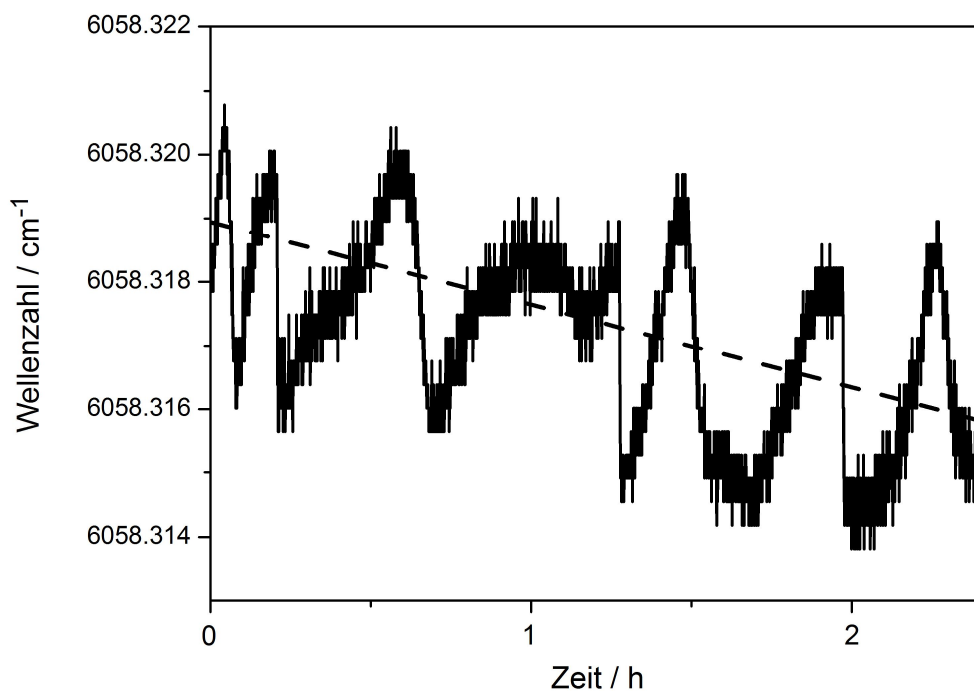


Abbildung 19 Wellenlängendrift der neuen ECDL-Diode über einen Zeitraum von etwa 2.5 Stunden.

5.1.5 Abhängigkeit der Abklingzeit von der Wellenlänge

Für die Auswertung der Spektren ist es wichtig, die Abhängigkeit der Abklingkonstanten der leeren Cavity von der Wellenlänge über den gesamten Messbereich des Spektrometers zu bestimmen. Die Kenntnis über den Verlauf der Grundlinie der leeren Cavity ist wichtig für die Auswertung der Spektren der an der Grenzfläche adsorbierten Spezies. Aufgrund sehr breiter Absorptionsbanden muss der Verlauf für eine zuverlässige Grundlinienkorrektur bekannt sein.

In Abbildung 20 ist das Ergebnis der Messung im Bereich von $6173 \text{ cm}^{-1} > \tilde{\nu} > 5917 \text{ cm}^{-1}$ ($1620 \text{ nm} < \lambda < 1690 \text{ nm}$) dargestellt. Die Messung wurde mit der Standardeinstellung 1 durchgeführt (siehe Kapitel 4.3). Es wurden 600 Mess-

punkte mit einer Schrittweite von $\Delta\lambda = 0.1 \text{ nm}$ ($\Delta\tilde{\nu} \approx 3.7 \text{ cm}^{-1}$) aufgenommen. Die Durchstimmung der Wellenlänge erfolgte mit dem Schrittmotor. Die Streuung der Werte ist auf die Resonanzeffekte zurückzuführen.

Die verwendeten Optiken haben ein vom Hersteller spezifiziertes maximales Reflexions- (Spiegel) bzw. Transmissionsvermögen (Prisma) bei $\tilde{\nu} = 6060 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 1650 \text{ nm}$). Dort sollte die Cavity die kürzeste Abklingkonstante (längste Abklingzeit) aufweisen. Im Experiment ergibt sich eine damit gut übereinstimmende minimale Abklingkonstante von $\tau^{-1} \approx 0.2625 \mu\text{s}^{-1}$ bei etwa $\tilde{\nu} \approx 6000 \text{ cm}^{-1}$. Über den gesamten Messbereich stieg die Abklingkonstante aber maximal auf einen Wert von $\tau^{-1} \approx 0.2720 \mu\text{s}^{-1}$ an, so dass über den gesamten Wellenlängenbereich in etwa eine vergleichbare Empfindlichkeit erreicht wird.

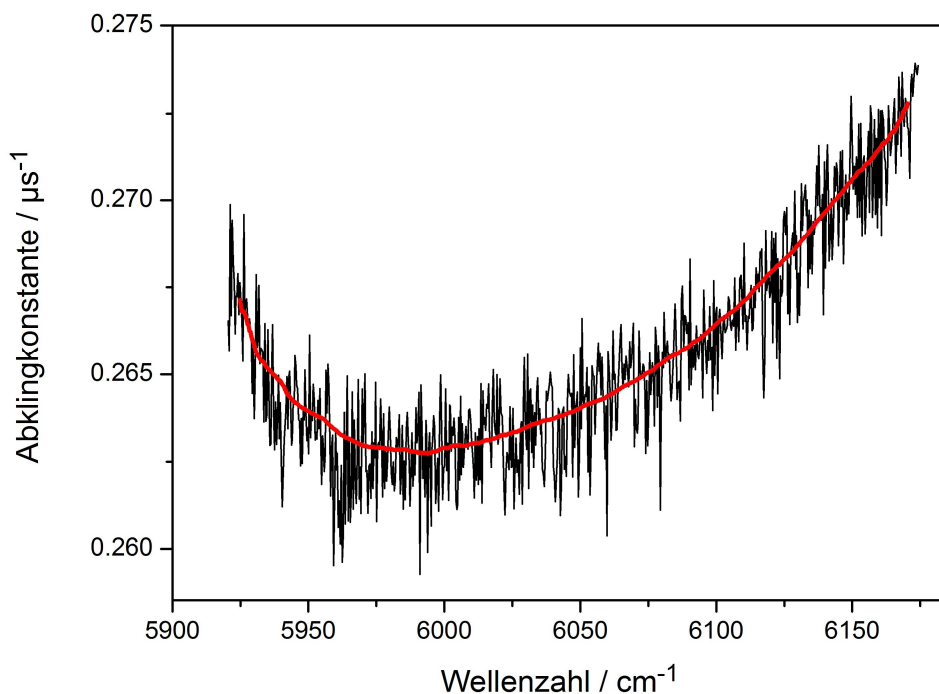


Abbildung 20 Verhalten der Abklingkonstante der leeren Cavity über den gesamten Bereich des Spektrometers.

5.1.6 Polarisationsabhängige Messungen

Der senkrechte Durchgang des Laserstrahls durch die seitlichen Prismaflächen bietet den Vorteil, dass polarisationsabhängige Messungen möglich sind. Diese eröffnen die Möglichkeit, Ausrichtungseffekte von an der TIR-Grenzfläche adsorbierten Molekülen zu untersuchen (siehe Kapitel 2.3.1). Bei einem alternativen Durchtritt der Strahlen im Brewster-Winkel würde die s-polarisierte Strahlung bei optimalem Einfall 100 % reflek-

tiert werden. Bei nicht optimaler Justierung im Brewster-Winkel würde allerdings minimal s-polarisierte Strahlung vom Prisma transmittiert werden, deutlich höhere Verluste erfahren und somit zu einer sehr unterschiedlichen Abklingzeit führen. Der resultierende biexponentielle Abfall würde sich nachteilig auf die Genauigkeit der Bestimmung der Abklingkonstante auswirken.

Bei einem Prisma mit senkrechtem Strahldurchtritt sollte sich idealerweise die Ring-downzeit der leeren Cavity bei Verwendung s- und p-polarisierter Strahlung nicht unterscheiden. Im Folgenden werden die Auswirkungen der Polarisationsrichtung auf das Verhalten der leeren Cavity genauer untersucht. Dazu wurde vor dem Eingang in die Cavity ein drehbares $\lambda/4$ -Plättchen in den Strahlengang eingebaut. In Abbildung 21 sind die Ergebnisse einer spektralen und in Abbildung 22 die Ergebnisse einer festfrequenten Messung mit p- und s-polarisierter Strahlung dargestellt. Aufgetragen ist in Abbildung 21 die Abklingzeit gegen die Wellenlänge, so dass die Resonanzeffekte gut sichtbar sind. Die Messung wurde mit der Standardeinstellung 1 durchgeführt (siehe Kapitel 4.3). Je Polarisationsrichtung wurden 100 Schritte mit der Piezoverstellung der externen Cavity des ECDLs mit einer Schrittweite von $\lambda = 0.001$ nm aufgenommen.

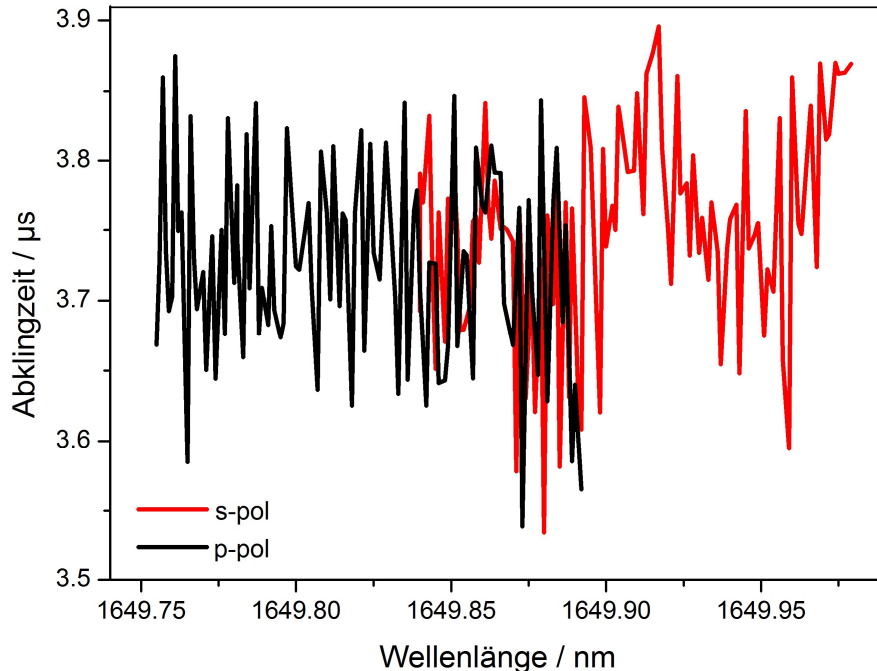


Abbildung 21 Schwebungsspektren aufgenommen mit s- und p-polarisierter Strahlung.

Das Ausmaß des durch die Resonanzeffekte verursachten Rauschens $\Delta\tau_{\text{Schwebung}}$, unterschied sich bei Einstellung der unterschiedlichen Polarisationsrichtungen der Strahlung

nicht signifikant. Im Gegensatz dazu ergeben sich für die Abklingzeiten τ_0 bei der Verwendung von s- und p-polarisierter Strahlung, je nach Einstellung der Cavity, unterschiedliche Ergebnisse. In Abbildung 21 ist kein Unterschied der mittleren Abklingzeit zu erkennen, hingegen ist in Abbildung 22 eine an einem anderen Tag durchgeführte Messung der Abklingkonstanten bei fester Frequenz dargestellt, die einen signifikanten Unterschied der Abklingzeiten zwischen s- und p-polarisierter Strahlung aufweist. Es muss folglich bei polarisationsabhängigen Messungen eine entsprechende Grundlinienkorrektur vorgenommen werden. Ähnliche Messungen an anderen Tagen zeigten, dass sich die Abklingzeiten bei der Verwendung polarisierter Strahlung mit dem verwendeten Messaufbau bis zu ungefähr 0.6 % unterschieden. Der Effekt ist also insgesamt recht klein, er muss aber bei der genauen Bestimmung des dichroitischen Verhältnisses unbedingt berücksichtigt werden. Leicht unterschiedliche s- und p-Abklingzeiten können darauf hindeuten, dass die Optiken der Cavity nicht perfekt zueinander ausgerichtet sind. Weicht beispielsweise der Strahlengang durch das Prisma nur ein wenig von der 90°-Konfiguration ab, sind die s- und p-Reflexionsverluste sofort etwas unterschiedlich. Des Weiteren muss von einem leichten Strahlenversatz beim Drehen des Polarisators vor dem Eintritt in die Cavity ausgegangen werden, der ebenfalls zu leicht unterschiedlichen Abklingzeiten führen kann.

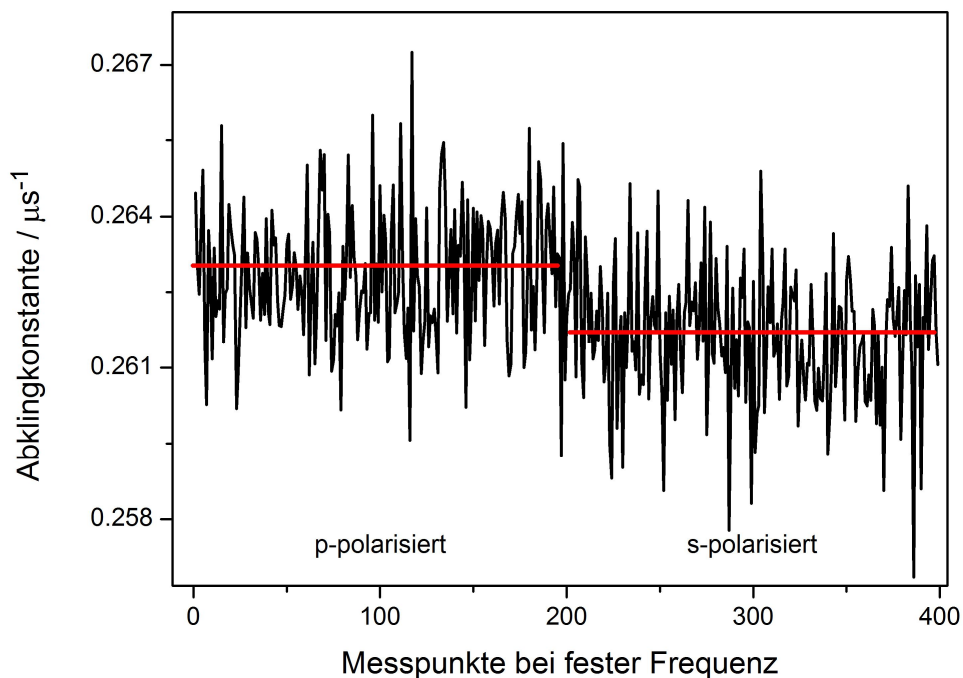


Abbildung 22 Typisches Experiment zum Vergleich der Abklingkonstanten bei der Verwendung s- und p-polarisierter Strahlung bei Messung mit fester Frequenz. Abweichung von τ : 0.6 %.

5.2 Optimierung des *ew-cw*-CRD-Spektrometers

Die in Kapitel 5.1.2 beschriebenen Resonanzeffekte, die eine Schwebungsstruktur auf der Basislinie jedes Spektrums bewirkten, erforderten eine Weiterentwicklung des Spektrometers, um die Empfindlichkeit zu steigern. Dieses Kapitel beschreibt die Erprobung einer geeigneten Messdurchführung und Auswertung, mit der sowohl die Aufnahme von Spektren als auch Festfrequenzmessungen möglichst empfindlich durchgeführt werden können.

Zur Reduzierung des Rauschens werden in der Literatur zu CRDS-Gasphasenmessungen für Cavities ohne zusätzliche optische Elemente wie zum Beispiel Plansubstrate, Prismen etc. verschiedene Maßnahmen beschrieben. Es wurden keilförmig geschliffene Spiegel verwendet und die Optiken wurden leicht aus der optischen Achse der Cavity gekippt [120]. Des Weiteren wurde das Erzeugen zusätzlicher Vibrationen der Cavity zwecks Mittelung über die Resonanzeffekte während der Messung als Lösung erläutert [122]. Da die Unterdrückung der Resonanzeffekte nicht ganz möglich ist, beschrieben Romanini und Lehmann das manuelle Anpassen der rauschenden Grundlinie durch eine sinusförmige Funktion [121]. Faktisch beschreiben viele Autoren, sowohl für Gasphasen-CRDS, *ew*-CRDS, Flüssigphasen-CRDS und anderen CRDS-Methoden, das Rauschen der Grundlinie nur sehr knapp oder es wird nicht darauf eingegangen. Die am häufigsten angewandte Methode zur Glättung der Grundlinie ist die gleitende Mittelung über mehrere Punkte [50], [84], [86], [123].

5.2.1 Experimentelle Ansätze zur Minderung der Resonanzeffekte

Es wurden keilförmig geschliffene Spiegel (siehe Kapitel 4.1) verwendet, um die Ausbildung der internen Cavities in den Spiegelsubstraten zu verhindern. Trotzdem war noch weiterhin der entsprechende *FSR* im Transmissionsspektrum der Cavity beobachtbar.

Des Weiteren wurden verschiedene Modulationsschemata mit dem Ziel der Mittelung des Schwebungsrauschens während der Messung angewendet. Alle gemessenen Abklingkonstanten stellen unterschiedliche Werte der Schwebungsstruktur dar, so dass der vom Programm ausgegebene Wert ein Mittelwert des Schwebungsrauschens ist. Allerdings konnte in keinem Fall die gewünschte Unterdrückung oder Verminderung der Resonanzstrukturen bewirkt werden. Weder Laser- noch Cavitylängenmodulation bewirkte einen Unterschied des Rauschniveaus in den aufgenommenen Spektren.

Beispielsweise wurde der Einfluss der Modulationsamplitude U_A des ECDLs auf die Amplitude der Schwebungsstrukturen $\Delta\tau_{\text{Schwebung}}$ untersucht. Dazu wurden über den gleichen Wellenlängenbereich Schwebungsspektren aufgenommen, bei denen jeweils die Modulationsspannung U_A des Lasers variiert wurde. Dabei wurden Werte für U_A ($\Delta\lambda_{\text{Modulation}} = 0.01 \text{ V (0.001 nm)}$), 0.4 V (0.004 nm) , 5 V (0.060 nm) und 10 V (0.108 nm) eingestellt. Die Messungen wurden bei $\nu_{\text{Modulation}} = 10 \text{ Hz}$ durchgeführt und jeweils 200 Abklingkonstanten für einen dargestellten Messpunkt gemittelt. Es zeigte sich, dass eine Erhöhung der Modulationsspannung bis zu einem Wert von $U_A = 5 \text{ V}$ keine Erniedrigung von $\Delta\tau_{\text{Schwebung}}$ zur Folge hatte. Ab einer Spannung von $U_A \geq 5 \text{ V}$ konnte das Wellenlängenmessgerät aufgrund von Artefakten bei der FT des internen Michelson-Interferometer-Signals die Wellenlänge nicht mehr korrekt ausgeben und daher die Schwebungsspektren nicht mehr fehlerlos aufgezeichnet werden. Der Grund dafür war eine durch das Wellenlängenmessgerät fälschlicherweise ermittelte, immer breiter werdende Emissionsbande des Lasers mit gleichzeitig abnehmender Intensität. Durch Hochsetzen des Schwellenwertes des Multiwellenlängenmessgerätes konnten vereinzelt noch Messungen bis zu einer Modulationsspannung von $U_A = 10 \text{ V}$ durchgeführt werden, aber auch das resultierte nicht in einer effektiven Unterdrückung des Schwebungsrauschens.

Ein alternativer Ansatz, die Mittelungsanzahl der Abklingzeiten durch das Messprogramm, die einen Punkt im Rasterspektrum ergaben, deutlich zu erhöhen, war nicht erfolgreich. Selbst eine Mittelwertbildung von 8000 Messwerten brachte keine Reduzierung von $\Delta\tau_{\text{Schwebung}}$. Das Rauschen der Grundlinie war also eindeutig durch die Schwebungsstruktur und nicht etwa durch die Genauigkeit bestimmt, mit der die Abklingzeit bestimmt werden konnte (siehe auch Abbildung 25). Experimentell wurde daher die Anzahl der gemittelten Messpunkte soweit erniedrigt, bis sich gut reproduzierbare Signale ergaben (siehe Allan-Plot Abbildung 25). Das führte zu den in Kapitel 4.3 erläuterten Standardeinstellungen für die Anzahl der Abklingkonstanten, die für den Erhalt eines Messpunktes gemittelt wurden.

5.2.2 Anpassen der Schwebungsstruktur

Da die Versuche zur direkten experimentellen Reduzierung der empfindlichkeitsreduzierenden Schwebungsstrukturen in den Transmissionsspektren nicht erfolgreich waren, wurden verschiedene Möglichkeiten analysiert, die erhaltenen Messdaten im Nachhinein zu bearbeiten.

Zunächst wurde versucht, die Schwebungsstrukturen auf der Grundlinie durch eine mathematische Funktion anzupassen. Von Romanini *et al.* [121] und anderen wurde für eine lineare Spiegel-Spiegel-Cavity das Verfahren der Anpassung mittels einer sinusförmigen Funktion mit geeigneter Periode, Phase und Amplitude beschrieben. Bei der mathematischen Behandlung solcher Überlagerungen werden die einzelnen Schwingungen (hier die isolierten Transmissionsspektren der internen Cavities) addiert. Die Schwebung kommt zustande, wenn sich die Frequenzen der einzelnen Schwingungen verschiedener Frequenzen nur wenig voneinander unterscheiden. Je nachdem, wie die Amplituden der Transmissionsbanden der einzelnen Schwingungen verteilt sind, kann es zu Phasensprüngen kommen. Bei den in dieser Arbeit aufgenommenen Spektren handelt es sich aufgrund nicht identischer Amplituden und Nullphasenwinkel der einzelnen Schwingungen nicht um eine vollkommene Schwebung, es treten keine Phasensprünge auf. Die hier beschriebenen Grundlagen zu Schwebungen [124] werden im Folgenden für das Anpassen der Schwebungsfunktion genutzt. Als Ansatz für die Transmissionsfunktion wurde Gleichung 33 getestet:

$$\tau = \tau_0 + \sum_i A_i \sin(2\pi f_i \lambda + \varphi_i) \quad (33)$$

τ_0 stellt den Mittelwert, sprich die Grundlinie der Schwebungsstruktur, A_i die jeweilige Amplitude, f_i die jeweilige Frequenz und φ_i den jeweiligen Phasenwinkel einer separierten Schwingung dar. Ein typisches Beispiel einer solchen Anpassung ist in Abbildung 23 gezeigt.

Es ergaben sich folgende Probleme. Es ist zu erkennen, dass die Anpassung an die Schwebungsstruktur im Bereich von $1652.00 \text{ nm} < \lambda < 1652.02 \text{ nm}$ gut gelingt, dann verschiebt sich die Phasenlage. In unterschiedlichen Messungen wurden zudem unterschiedliche Schwebungsstrukturen erhalten. Insofern war es nicht möglich, einen einheitlichen Satz von Amplituden oder Frequenzen zu erhalten, die die Spektren konsistent simulierten. Im Allgemeinen war es noch nicht einmal möglich, die Spektren mit einer gleichen Anzahl von Schwingungsfrequenzen anzupassen. Der in Abbildung 23 gezeigte Fall konnte gut durch lediglich nur zwei Frequenzen wiedergegeben werden, je nach Wellenlängenbereich waren aber bis zu vier Frequenzen notwendig.

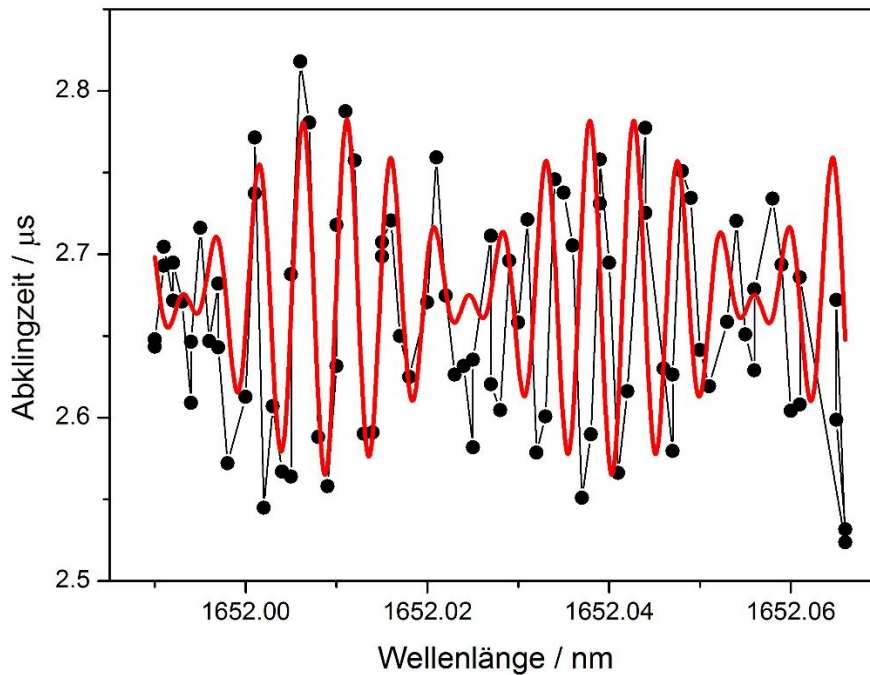


Abbildung 23 Anpassung der Schwebungsstruktur mit Hilfe der Funktion Gleichung 33.

Es gibt mehrere Gründe dafür, dass die Spektren so verschieden aussahen und folglich keine allgemein anwendbare Anpassungsfunktion gefunden werden konnte. Dazu zählen neben den bereits in Kapitel 5.1.2 aufgelisteten Punkten auch die folgenden Aspekte:

- Die Genauigkeit der Wellenlänge in den Spektren lag lediglich bei $\Delta\lambda = \pm 0.002$ nm, da die Wellenlänge nach Verstellung mittels des Piezoaktors eine gewisse Zeit zur Stabilisierung benötigte, während bereits weitergemessen wurde.
- Aufgrund einer minimal möglichen Schrittweite von $\Delta\lambda = 0.002$ nm konnten die hohen Frequenzen nicht so gut aufgelöst werden wie die kleinen.
- Modensprünge des ECDLs verursachten Lücken in den Spektren. Wenn diese Veränderung des Diodenstromes oder der Temperatur nachträglich gemessen wurden, ergaben sich bereits andere Schwebungsspektren, die sich nicht genau in die fehlenden Bereiche des ursprünglichen Spektrums einpassten.

5.2.3 Messung und Nachbearbeitung von Molekülspektren

Die bisher beschriebenen Spektren decken Wellenlängenbereiche von $\Delta\lambda < 0.5$ nm ab. Da die Absorptionsbanden von Molekülen an der Grenzfläche im Vergleich zur Gasphase stark verbreitert sein können, mussten Spektren über einen deutlich größeren Wellenlängenbereich aufgenommen werden. Es konnte aufgrund fehlender gleichmäßiger Schwin-

ungsstrukturen in den Schwebungsspektren kein *intelligentes* Mittelungsverfahren angewendet werden, dass die einzelnen Schwingungen effizient herausmittelt. Daraufhin wurden zwei Verfahren angewendet, die beide auf einer Rasterung der Schwebungsspektren basieren, um die Resonanzeffekte mit einem guten Kompromiss aus kurzer Messzeit und Reduzierung des Schwebungsrauschens bei der Messung und der Nachbearbeitung herauszumitteln. Es handelt sich dabei um die „Aufnahme diskreter Messpunkte“ und die „kontinuierliche Messung“.

Aufnahme diskreter Messpunkte

Es wurde wie folgt vorgegangen:

1. Die Schrittweite des Spektrums wurde vor der Messung je nach Fragestellung des Experiments gewählt. Diese konnte bei jeder Wellenlängenverstellung variiert werden, da die Einstellung per Hand erfolgte.
2. Im Abstand der festgelegten Wellenlängenschritte wurden Schwebungsspektren aufgenommen, die sich, wie oben gezeigt, nur über einen sehr kleinen Wellenlängenbereich erstreckten.
3. Die so ermittelten Werte wurden zu einem Datensatz zusammengefügt und ergaben das endgültige Spektrum.

Da die Aufnahme eines hoch aufgelösten Schwebungsspektrums in Punkt zwei für jeden Messpunkt der Absorptionsbande zu lange gedauert hätte (> 10 h), wurde dieses als Kompromiss aus Messzeit und einem möglichst guten Signal-zu-Rausch-Verhältnis mehr oder weniger grob abgerastert. Zur Ermittlung einer möglichst geeigneten Schrittweite wurden einige Voruntersuchungen, wie das in Abbildung 24 dargestellte Experiment, durchgeführt. Die Signalerzeugung erfolgte in diesem Experiment mit Standardeinstellung 1 (Kapitel 4.3). Für alle gezeigten Messungen wurde im Bereich $1660 \text{ nm} < \lambda < 1669 \text{ nm}$ im Abstand von $\Delta\lambda = 1 \text{ nm}$ ein Raster eines Schwebungsspektrums aufgenommen, die einzelnen Messungen unterscheiden sich in der Anzahl der Rasterpunkte des Schwebungsspektrums. Im Fall des höchstauflösten Schwebungsspektrums wurde eine Schrittweite von $\Delta\lambda = 0.001 \text{ nm}$ ($U_{\text{Piezo}} = 0.2 \text{ V}$), im Fall des am niedrigsten aufgelösten Spektrums eine Schrittweite von $\Delta\lambda = 0.008 \text{ nm}$ ($U_{\text{Piezo}} = 1.2 \text{ V}$) gewählt. Dabei wurde die Messzeit um den Faktor 7 verkürzt (siehe Abbildung 24). In Abbildung 24 ist das ermittelte Rauschen der Grundlinie $\Delta\tau_{\text{Rauschen}}$ als Standardabweichung der jeweils neun gemessenen Punkte der Spektren, die sich jeweils aus der Mittelung der Rasterspektren, ergeben, genannt. Eine weitere Reduzierung von $\Delta\tau_{\text{Rauschen}}$ war nicht mehr möglich. Ein Vergleich

der Messungen zeigt, dass mehr Schritte bei der Rasterung eines Schwebungsspektrums zu keinem besseren Ergebnis für $\Delta\tau_{\text{Rauschen}}$ führten. Lediglich bei 60 Schritten ist eine leichte Verbesserung des Wertes zu erkennen. Aufgrund der hohen Zeitersparnis und nahezu unveränderten Werten von $\Delta\tau_{\text{Rauschen}}$ wurde zur Ermittlung eines Messpunktes für eine spektrale Messung das Schwebungsspektrum mit 10 Schritten und einer Schrittweite von $\Delta\lambda = 0.008 \text{ nm}$ ($U_{\text{Piezo}} = 1.2 \text{ V}$) als Standardverfahren ausgewählt (schwarz umrandet in Abbildung 24). In Kapitel 5.3.2 wird im Zusammenhang mit der Messung von Trichlorethylen als Testsubstanz noch genauer auf die Messempfindlichkeit des Spektrometers eingegangen.

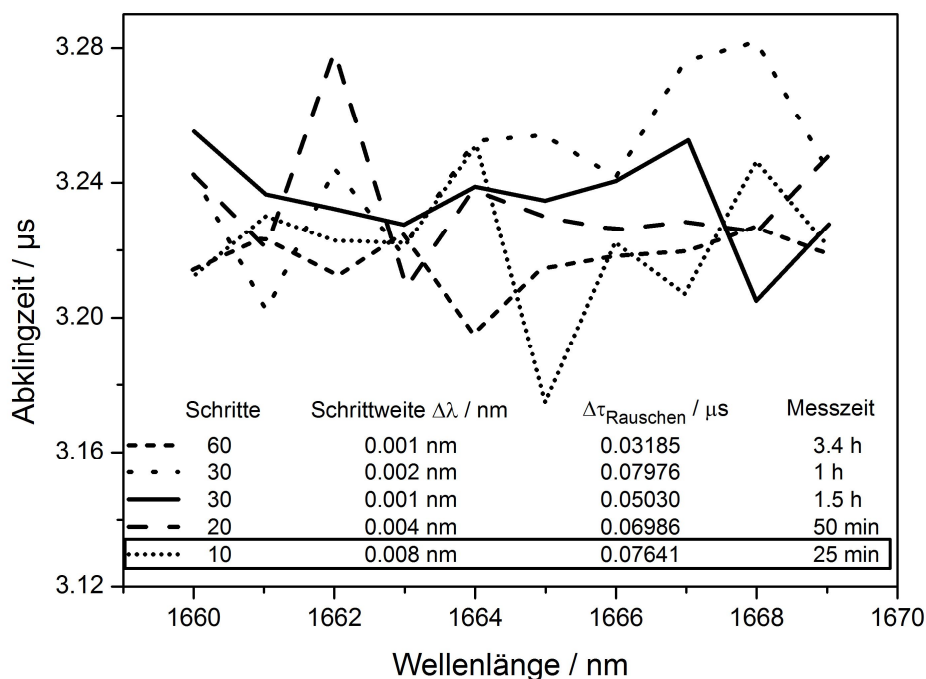


Abbildung 24 Optimierung der Anzahl der Schritte und Schrittweiten für die Aufnahme eines Rasters eines Schwebungsspektrums.

Kontinuierliches Messverfahren

Bei der kontinuierlichen Messung über einen größeren Wellenlängenbereich wurde die Wellenlänge mit dem Schrittmotor durchgeföhren. Die kleinste Schrittweite betrug dabei $\Delta\lambda = 0.01 \text{ nm}$, fast alle Messungen wurden mit der Standardeinstellung 1 durchgeföhrt (siehe Kapitel 4.3). In den erhaltenen Spektren sind die Schwebungsstrukturen nicht mehr aufgelöst. Die erhaltenen Daten wurden durch ein gleitendes Mittel nachbearbeitet. Die maximal mögliche Anzahl der geglätteten Punkte richtete sich nach der Form der Absorptionsbande der an der Grenzfläche adsorbierten Substanzen. Da die Empfindlichkeit

der geglätteten Spektren von der Form der Absorptionsbande abhängt, wird diese in Kapitel 5.2.3 im Zusammenhang mit den Absorptionsmessungen der Testsubstanz Trichlorethylen (TCE) quantifiziert und mit dem Verfahren der „Aufnahme diskreter Messpunkte“ verglichen.

5.2.4 Festfrequenzmessungen

Der Allan-Plot für ein typisches Messsignal ist in Abbildung 25 dargestellt. Daraus lässt sich für die Mittelung von 25 Abklingkurven ein Wert von $A_{\min} = 2.19 \times 10^{-6}$ ermitteln. Diese Empfindlichkeit ist bereits vergleichbar mit dem Wert bei einer Mittelung von 200 Abklingkurven, die das Optimum darstellt, da sich ab diesem Wert die nicht statistische Rauschkomponente, die von den Resonanzeffekten herrührt, sehr stark bemerkbar macht. Dieser Wert (200 Mittelungen) wurde in dieser Arbeit in der Regel zum Erhalt eines Messpunktes herangezogen.

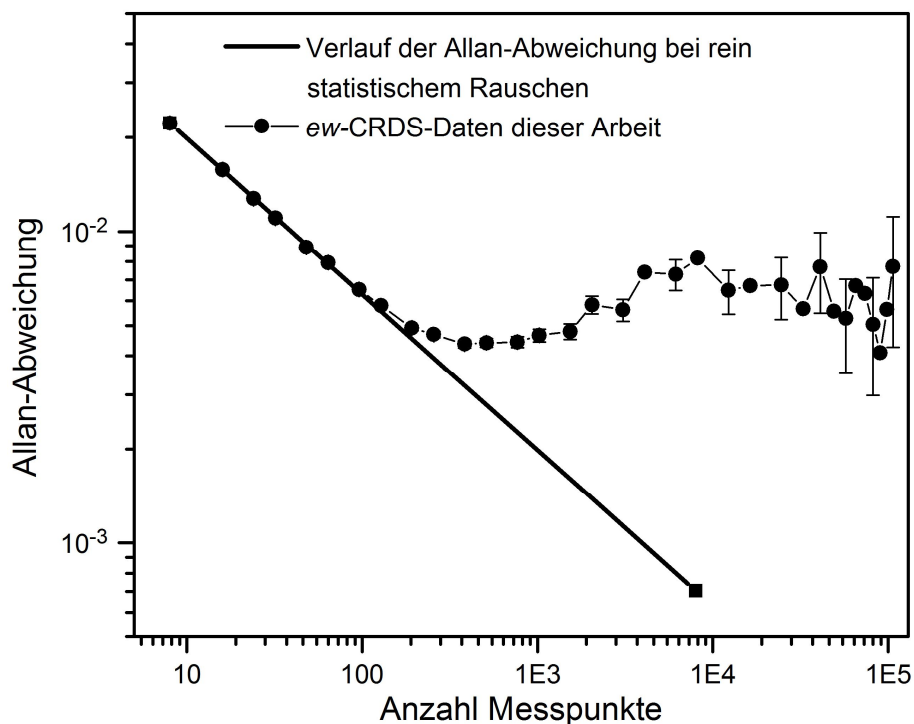


Abbildung 25 Allan-Abweichung, absolute Standardabweichung nach [125].

Abbildung 26 zeigt die Abhängigkeit der Standardabweichung σ des Rauschens der Abklingzeit von der Modulationsamplitude U_A bei festgehaltener Mittenfrequenz des ECDLs. Bei der Auswertung der im Einschub von Abbildung 26 gezeigten Daten wurde ein gleitendes Mittel angewendet. Die Modulationsfrequenz betrug $\nu_{\text{Modulation}} = 10$ Hz. In

Abbildung 26 ist zu erkennen, dass sich die Streuung der Werte der Abklingzeiten je nach Modulationsamplitude unterscheiden. Auch bei diesen Messungen ist das Rauschen der gemessenen Abklingkonstanten im Wesentlichen durch die Schwebungsstruktur charakterisiert. Das liegt daran, dass der Laser während der Messung leicht driftet und, wichtiger, dass durch die Modulation des Lasers zur Signalerzeugung die einzelnen Messpunkte jeweils einer anderen Momentanwellenlänge des ECDLs entsprechen.

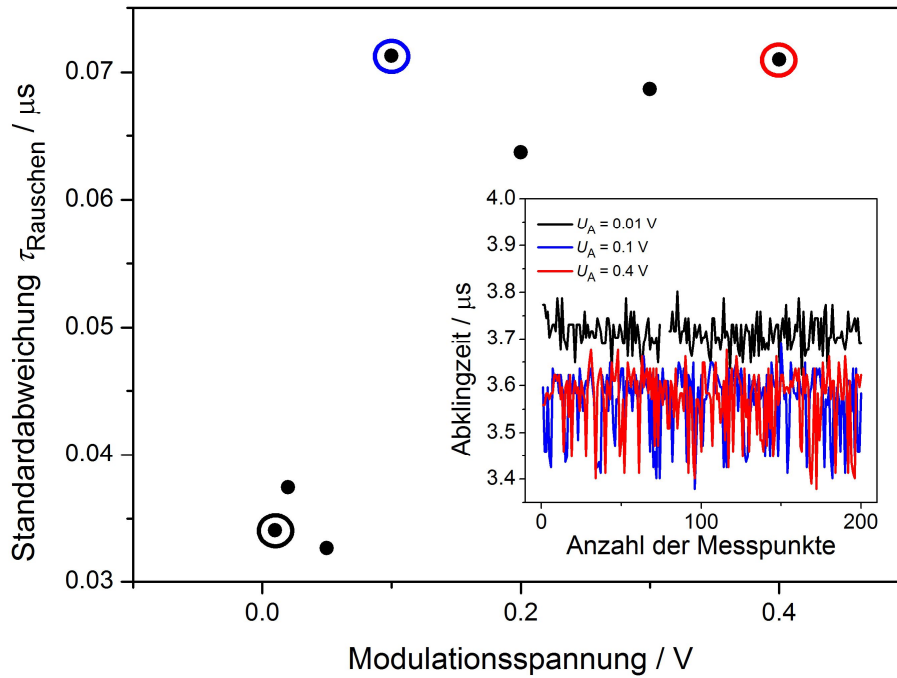


Abbildung 26 Abhängigkeit der Standardabweichung σ des Rauschens von der Modulationsspannung U_A . Einschub: Zugrunde liegende Messungen der Abklingzeiten.

Wie in Abbildung 26 zu sehen, bewirkte eine Veränderung von $\Delta\lambda_{\text{Modulation}}$ nicht zwangsläufig eine kontinuierliche Veränderung von τ_{Rauschen} , wie bei den Modulationsspannungen $U_A = 0.4 \text{ V}$ ($\Delta\lambda = 0.004 \text{ nm}$) (rot markierte Messung) und $U_A = 0.1 \text{ V}$ ($\Delta\lambda = 0.0015 \text{ nm}$) (blau markierte Messung) zu erkennen ist, sondern es kommt zwischen $U_A = 0.05 \text{ V}$ und $U_A = 0.1 \text{ V}$ zu einer sprunghaften Änderung. Die Standardabweichung der Werte für die Abklingzeiten bei $U_A > 0.05 \text{ V}$ liegen bei $\sigma(\tau_{\text{Rauschen}}) \approx 0.07 \mu\text{s}$. Bei einer Modulationsspannung von $U_A < 0.05 \text{ V}$ ($\Delta\lambda \approx 0.0013 \text{ nm}$) ist $\sigma(\tau_{\text{Rauschen}}) \approx 0.034 \mu\text{s}$ kleiner, allerdings ließen sich die Werte aufgrund nicht mehr regelmäßig auftretender Ringdowns nur unter variierender Erhöhung des Diodenstromes aufnehmen, was die Verstellung der Wellenlänge bewirkte. Aus diesem Grund wurde eine Modulationsspannung von $U_A = 0.4 \text{ V}$ aufgrund sehr kontinuierlich auftretender Ringdowns für folgende Experimente übernommen, was bei einigen Messungen sehr gut funktionierte. Es gab jedoch

keine Parameter, die den guten Erhalt von Messwerten mit dieser Methode garantierten, da festgestellt wurde, dass die Stabilität des im Einschub in Abbildung 26 gezeigten Rauschens nur für einen begrenzten Zeitraum reproduzierbar war. Sobald an der Justierung der Cavity oder der Emissionswellenlänge des Lasers auch nur winzige Veränderungen auftraten, was sich während praktischer Messungen kaum verhindern lässt, änderte sich die Rauschstruktur aufgrund eines „Verrutschens“ der Schwebungsstruktur oder der Anregung anderer oder mehrerer Moden (siehe Kapitel 5.2.6) erheblich. Dies hatte zur Folge, dass sich die mittlere Abklingzeit oder auch τ_{Rauschen} schlagartig änderte.

Als weiteres Verfahren für Festfrequenzmessungen konnten analog zur den spektralen Messungen die „diskreten Messpunkte“ aufgenommen werden. Dieses Verfahren zur Messwerterfassung war jedoch nicht für alle Experimente geeignet, beispielsweise für die Messung zeitabhängiger Änderungen adsorbierter Substanzen (Adsorption, Desorption, Reaktionsverfolgung, etc.).

5.2.6 Weitere Rauschquellen

Es gibt viele Faktoren, die für das Rauschen der Messwerte verantwortlich sind. In Kapitel 5.1.2 wurden die durch die zusätzlichen internen Cavities verursachten Resonanzeffekte und ihre Auswirkungen auf die Empfindlichkeit und Handhabung des Spektrometers ausführlich beschrieben. Sie stellten die Hauptrauschquelle der Grundlinie in den Messungen dar. Im Folgenden sollen weitere Rauschquellen genannt und ihr Einfluss und ihre Größenordnung am Gesamtrauschen beurteilt werden.

Die Stabilität der Cavity ist von den Temperaturschwankungen im Labor abhängig. Die einzelnen Bauteile, Halterungen, Optiken usw. haben aufgrund der verschiedenen Materialien alle unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten, weshalb sich bei Temperaturschwankungen die Länge der Cavity, demzufolge die Modenstruktur der Cavity und letztendlich auch die Abklingzeiten ändern. Der Einfluss dieses Rauschens wird als nachrangig beurteilt.

Die elektronischen Komponenten (Fotodiode, Verstärker, Widerstände etc.) verursachen alle aufgrund der natürlichen Gegebenheiten der Ladungsträger verschiedene Arten von Rauschen wie zum Beispiel das Johnson Rauschen (thermisches Rauschen), Schrot-rauschen, Hintergrundrauschen, Verstärkungsrauschen und das Rauschen bei der Digitalisierung der Signale. Genau wie der Einfluss der Umgebungstemperatur wurde dieses elektronische Rauschen als vernachlässigbar klein eingestuft, da im Allgemeinen die

Messsignale sehr gut aufgelöst wurden (siehe Abbildung 12). Der Aufbau bot die Möglichkeit der thermoelektrischen Kühlung des Detektors, welche bei sehr kleinen Signalen bei Gasphasenmessungen genutzt werden kann, um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis des Rohsignals weiter zu erhöhen.

Trotz des Aufbaus des Spektrometers auf einem optischen Tisch wurden Vibrationen des Gebäudes übertragen, die eine Instabilität der Cavity bewirkten. Eine Vibrationsquelle im Labor war der Pumpenstand mit den für die Vakuumerzeugung benötigten zwei Drehschieberpumpen. Zur Reduzierung dieser Vibrationen wurden die Pumpen auf einer vibrationsdämpfenden Unterlage gelagert und Vibrationsdämpfer im Schlauchsystem zwischen dem Pumpenstand und der Cavity eingebaut, um möglichst viele Störsignale zu verhindern und die mittels des AOMs erzeugten, gleichmäßigen Abklingkurven zu erhalten.

Aus den eben genannten Gründen kann von einer gewissen Instabilität der Cavity ausgegangen werden. Daher musste die optimale Einkopplung der Strahlung in die TEM_{00} -Mode der Cavity täglich kontrolliert und korrigiert werden. Schon im Laufe eines Messtages war zu erkennen, dass zunehmend höhere Transversalmoden mit angeregt wurden. Bei den Messungen musste der Triggerlevel des Komparators dann immer höher gesetzt werden, um die meist kleinen Signale der höheren Moden nicht mit aufzuzeichnen. In Abbildung 27 ist eine Festfrequenzmessung über 10000 Messpunkte gezeigt, bei der alle 1000 Messpunkte das Triggerlevel abwechselnd hoch und niedrig eingestellt wurde. Das Rauschen bei hohem Triggerlevel betrug circa 2 % und wurde hauptsächlich durch die Resonanzeffekte hervorgerufen. Bei niedrigem Triggerlevel wurden hingegen die Abklingzeiten weiterer Moden mit aufgezeichnet, erkennbar in der breiteren Verteilung der Messwerte, dem sogenannten Transversalmodenrauschen. Es betrug in etwa 10 %. Abweichungen in dieser Größenordnung werden ebenfalls in der Literatur beschrieben [126]. Das bedeutet, dass eine gute Justierung der Cavity bzw. ein richtig gewähltes Triggerlevel für das Signal-zu-Rausch-Verhältnis maßgeblich ist.

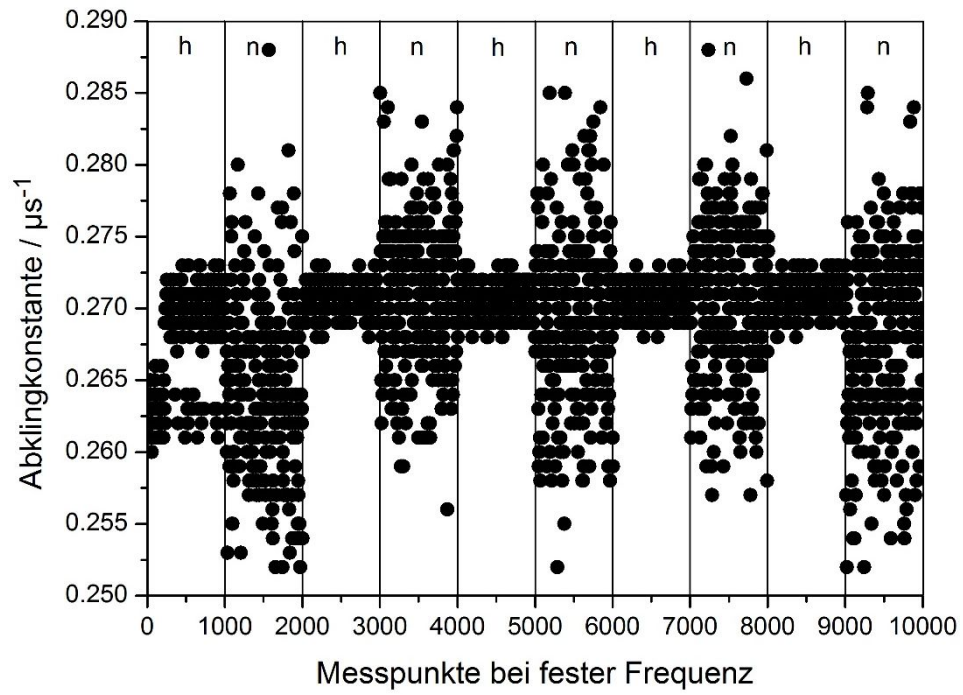


Abbildung 27 Variation zwischen hohem (h) und niedrigem (n) Triggerlevel (1000 Datenpunkte pro Einstellung).

5.3 Trichlorethylen (TCE)

Als erste zu vermessende Substanz diente TCE, das als Testsubstanz ausgewählt wurde, da es im Wellenlängenbereich des Spektrometers eine vergleichsweise intensive Absorptionsbande, die sich dem ersten Oberton der CH-Streckschwingung zuordnen lässt, aufweist und da bereits veröffentlichte Daten zu Absorptionsmessungen von TCE an der Quarzgrenzfläche von Pipino *et al.* [32] vorliegen. Diese wurden mit einem monolithischen Prismaresonator ebenfalls mittels *ew*-CRDS erhalten und sind somit zum direkten Vergleich mit den Daten dieser Arbeit besonders gut geeignet. Die Durchführung der *ew*-CRDS-Messungen erfolgte wie in Kapitel 5.2.3 (spektrale Messungen) und 5.2.4 (Messungen bei fester Frequenz) beschrieben. Zunächst wurde das TCE viermal ausgefroren. Dann wurde der gewünschte Druck in der Probenkammer eingestellt und die adsorbierte Substanz spektroskopisch vermessen.

Zu Beginn der Arbeiten musste das Probeneinlasssystem optimiert werden. Die ersten Spektren von TCE zeigten deutlich, dass bei Verwendung falscher Materialien (Polyethylen-Schläuche, Nitril-Butadien-Kautschuk-Dichtringe) beim Probeneinlasssystems keine guten Ergebnisse erhalten wurden. Der Druck im Probenraum betrug bei den spektralen Messungen $p \approx 79$ mbar ($T = 21$ °C) und lag somit nahe des Sättigungsdampfdruckes. Bei den Messungen mit fester Frequenz hingegen wurde der Druck variiert und wird bei der Beschreibung der jeweiligen Messungen angegeben. Bei allen hier beschriebenen Messungen wurde die Probenkammer gründlich evakuiert, bevor das TCE eingelassen wurde. Pipino *et al.* nutzten ebenfalls den Sättigungsdampfdruck des TCEs ($p = 98$ mbar, $T = 25$ °C), allerdings wurden die Messungen bei Normaldruck durchgeführt.

5.3.1 Adsorptions- / Desorptionsverhalten von TCE

Abbildung 28 stellt die gemessenen Abklingkonstanten mehrerer Adsorptions- / Desorptionszyklen von TCE an der Quarzoberfläche dar. Die Messung wurde mit der Standardeinstellung 2 durchgeführt (siehe Kapitel 4.3). Der Druck wurde zwischen $p = 0$ mbar und $p = 62$ – 68 mbar variiert. Man erkennt ein stufenartiges Signal mit einer etwa 4 % höheren Abklingkonstante bei Anwesenheit von TCE im Probenraum. Nach Beginn des Absaugens der Substanz aus dem Probenraum mittels Drehschieberpumpenvakuum fällt das Signal innerhalb weniger Sekunden auf den Wert der Abklingkonstanten der leeren Cavity zurück. Dieses schnelle Desorptionsverhalten zeigt, dass das TCE nicht stark an der Grenzfläche anhaftet. Von stark an der Oberfläche adsorbierenden Substanzen (wie

z. B. Wasser) ist hingegen bekannt, dass sie sich nur sehr schlecht von der Quarzgrenzfläche entfernen lassen.

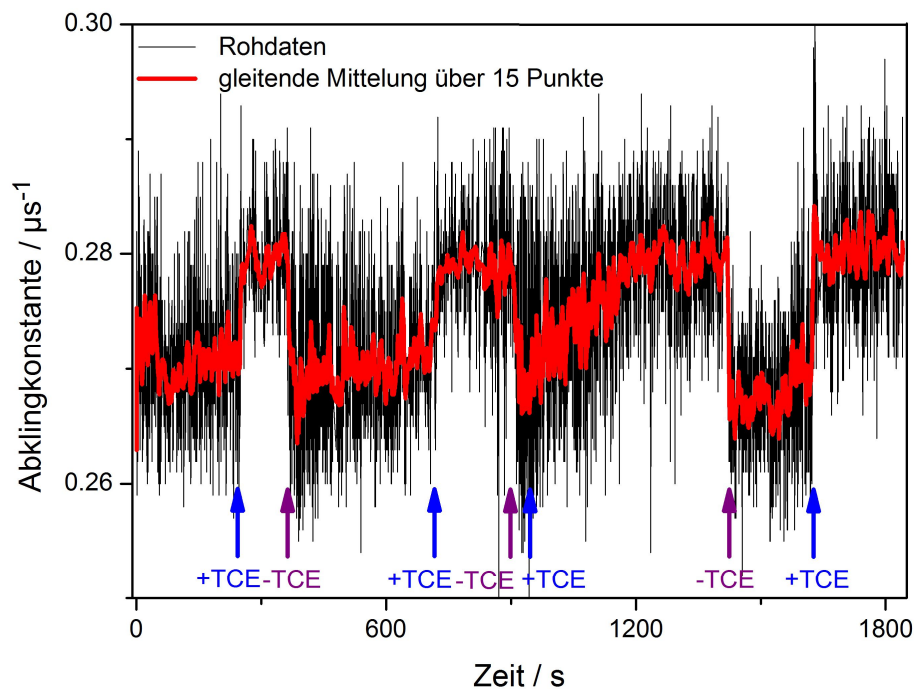


Abbildung 28 Adsorptions- und Desorptionsverhalten von TCE an der Grenzfläche Quarz / Vakuum. Die Pfeile stellen die Zeitpunkte dar, an denen die Adsorption bzw. Desorption des TCEs an der Grenzfläche jeweils begann.

5.3.2 Empfindlichkeit des Spektrometers

In Kapitel 5.2.3 wurden zwei Möglichkeiten vorgestellt, mit denen sich ein Spektrum aufnehmen lässt. In Abbildung 29 sind typische Ergebnisse für diese beiden Methoden gegenübergestellt. Dazu wurde die Absorptionsbande von TCE mit Absorptionsmaximum bei $\tilde{\nu} = 6060 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 1650 \text{ nm}$) aufgenommen. Die schwarze Kurve stellt die originalen, lediglich grundlinienkorrigierten Messdaten einer kontinuierlichen Messung dar, die mit einer Schrittweite von $\Delta\tilde{\nu} = 0.4 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta\lambda = 0.1 \text{ nm}$) aufgenommen wurden. Die Messung wurde mit der Standardeinstellung 1 durchgeführt (siehe Kapitel 4.3). Die rote Kurve entspricht der gleitenden Mittelung über 15 Punkte. Dies stellt die größtmögliche Anzahl von Mittelungspunkten dar, mit denen das Maximum der Absorptionsbande noch korrekt dargestellt werden kann. Die blauen Punkte wurden mit der diskreten Messmethode aufgenommen, bei der sich ein Messpunkt aus einem Rasterspektrum einer Schwebungsstruktur und anschließender Mittelung ergibt. Die dargestellten Daten sind ebenfalls grundlinienkorrigiert.

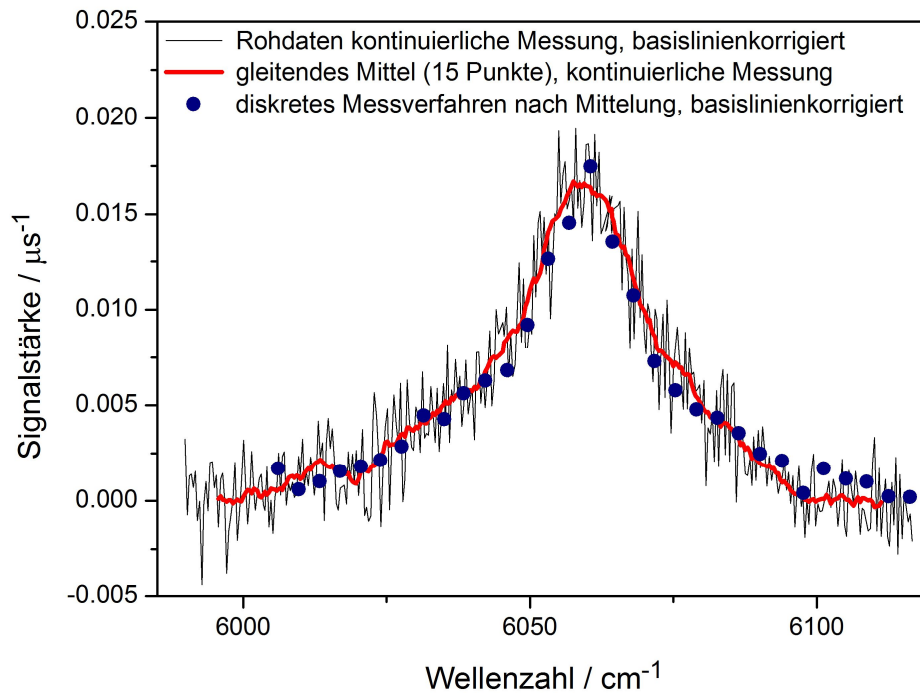


Abbildung 29 Vergleich der beiden Messverfahren zur Aufnahme von Spektren: Aufnahme diskreter Messpunkte (blaue Punkte) und kontinuierliche Messung (Rohdaten, schwarze Kurve) mit anschließender gleitender Mittelung über 15 Messpunkte (rote Kurve). Messung in s-Polarisation.

Der Vergleich der Rauschcharakteristik der 15-Punkt-Mittelung mit der der diskreten Messpunkte zeigt, dass mit beiden Methoden vergleichbare Empfindlichkeiten erreicht wurden. Ein offensichtlicher Vorteil der kontinuierlichen Messmethode ist, dass den Spektren eventuell überlagerte schmale Absorptionsbanden, die von Gasphasenabsorptionen herrühren können, leichter erkannt werden können. Bei den diskreten Messungen ist nicht klar, ob vereinzelt auftretende höhere Messpunkte auf einfaches Rauschen oder eher auf Gasphasenabsorptionen zurückzuführen sind. Generell lässt sich festhalten, dass sich beide Messmethoden gut eignen, um Spektren aufzunehmen. In der Praxis zeigte sich aber, dass die an sich erhoffte Empfindlichkeitssteigerung durch ein *intelligentes* Mittelungsverfahren bei den diskreten Messpunkten nicht realisiert werden konnte. Zudem erlaubt die kontinuierliche Methode, inklusive der Nachbearbeitung der Daten, eine etwa doppelt so schnelle Messwernerfassung wie das diskrete Verfahren. Für zukünftige Messungen breiter Absorptionsbanden sollte daher auf das einfache kontinuierliche Messverfahren zurückgegriffen werden.

Die von Pipino *et al.* [32] veröffentlichten Spektren wurden wie das gezeigte kontinuierliche Spektrum dieser Arbeit mit einer Schrittweite von $\Delta\tilde{\nu} = 0.4 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta\lambda = 0.1 \text{ nm}$) aufgenommen. Pro Messpunkt in einem Spektrum wurden 25 Abklingkurven gemittelt.

Das Pipino-Spektrum resultiert aus Mittelungen von 18 (TE-(transversal elektrische)-polarisierte Strahlung) / bzw. 16 (TM-(transversal magnetisch)-polarisierte Strahlung) Spektren. Ein Messpunkt entspricht also einer Mittelung aus 450 bzw. 400 Abklingkonstanten und damit etwa doppelt so vielen Mittelungen wie dem in dieser Arbeit gemessenen Spektrum. Die von Pipino *et al.* angegebene Empfindlichkeit liegt bei einer minimal detektierbaren Absorbanz von $A_{\min} = 1 \times 10^{-7}$ (0.1 % relative Präzision der Abklingzeit bei 25 gemittelten Werten pro Messpunkt), was einem intrinsischen Strahlungsverlust von 1×10^{-4} pro Cavitylänge) entspricht. Der entsprechende Wert für das in dieser Arbeit neu aufgebaute Spektrometer kann mit $A_{\min,e} \approx 1.57 \times 10^{-6}$ ($\sigma/\bar{\tau} \approx 3.31 \times 10^{-3}$ für 2000 gemittelte Werte pro Messpunkt bei $\lambda = 1650$) für das diskrete Messverfahren angegeben werden. Für das kontinuierliche Messverfahren ohne Glättung der Messdaten wurde ein Wert von $A_{\min,e} \approx 6.20 \times 10^{-6}$ ($\sigma/\bar{\tau} \approx 1.31 \times 10^{-2}$ für 200 gemittelte Werte pro Messpunkt) ermittelt. Dieser Wert verbesserte sich nach der 15-Punkte-Glättung auf $A_{\min,e} \approx 1.30 \times 10^{-6}$ ($\sigma/\bar{\tau} \approx 2.75 \times 10^{-3}$), was mit dem Wert der diskreten Messung vergleichbar ist. Der sich daraus ergebene minimal nachweisbare intrinsische Verlust betrug 4.4×10^{-4} pro Cavitylänge. Der Grund für die um etwa den Faktor 10 verringerten Empfindlichkeiten im Vergleich zu Pipino *et al.* liegt im Aufbau der beiden Spektrometer. Der monolithische Resonator sollte nahezu keine Resonanzeffekte hervorrufen, die eindeutig für das in dieser Arbeit charakterisierte Spektrometer limitierend sind.

In der Tabelle 5 sind die Empfindlichkeiten von in der Literatur beschriebenen weiteren *ew*-CRDS-Spektrometern angegeben. Um eine bessere Vergleichbarkeit mit den dort angegebenen Werten für A_{\min} zu gewährleisten, wurde für das Spektrometer dieser Arbeit $A_{\min} = 2.19 \times 10^{-6}$ anhand der in Abbildung 25 dargestellten Allan-Abweichung bestimmt.

Tabelle 5 Vergleich der Empfindlichkeiten von cw -CRDS-Spektrometern anhand der minimal detektierbaren Absorbanz A_{\min} und der Abweichung der Einzelmessungen (relative Standardabweichung) $\sigma/\bar{\tau}$.

Quelle	Angaben zum Spektrometer	$A_{\min,e}^*$	$\sigma/\bar{\tau}$ (Anzahl der gemittelten Abklingzeiten)
diese Arbeit (diskrete Messung)	cw , NIR, SPS**	1.57×10^{-6}	3.31×10^{-3} (2000)
diese Arbeit (kontinuierliche Messung)	cw , NIR, SPS**	1.30×10^{-6} 2.19×10^{-6} ***	2.75×10^{-3} (200) 3.24×10^{-3} (25)***
Pipino <i>et al.</i> [32]	gepulst, NIR, monolithischer Resonator	1×10^{-7}	1×10^{-3} (25)
Cortilan-Simioniuc <i>et al.</i> [98]	gepulst, VIS, SPS**	3.8×10^{-7}	4×10^{-3} (4)
Fisk <i>et al.</i> [80]	cw , VIS, SPS**	1.5×10^{-6}	1×10^{-2} (4)
Schnippering <i>et al.</i> [87]	cw -Breitband-CEAS, VIS, SPS**	1.4×10^{-5} (Peak: 6.8×10^{-6})	k. A.
Li <i>et al.</i> [70]	gepulst, VIS, SPS**	3×10^{-5}	1×10^{-2} (20)
Van der Sneppen <i>et al.</i> [88]	cw -Breitband-CEAS, VIS, SPS**	3.9×10^{-5}	k. A.
Fan <i>et al.</i> [72]	gepulst, VIS, SPS**	5.8×10^{-5}	1×10^{-2} (k. A.)
Fan <i>et al.</i> [97]	gepulst, VIS, SPS**	2×10^{-4}	1.6×10^{-2} (k. A.)
Everest <i>et al.</i> [29]	gepulst, VIS, SPS**	9×10^{-4}	2.6×10^{-3} (16)

* Es wird die natürliche Basis e für die Werte für A_{\min} angenommen.

** SPS = Spiegel-Prisma-Spiegel-Aufbau

*** Daten aus Allan-Plot (Abbildung 25)

Die Werte in der Tabelle zeigen, dass die größte Empfindlichkeit $A_{\min} = 1 \times 10^{-7}$ mit der von Pipino *et al.* verwendeten monolithischen Cavity erreicht wurde. Der Arbeitsbereich des Spektrometers lag dabei ebenfalls im NIR. Im Gegensatz zu Pipino *et al.* basieren alle weiteren aufgelisteten Veröffentlichungen auf Messungen mit Spiegel-Prisma-Spiegel-Cavities und die Spektrometer wurden alle im sichtbaren Bereich (VIS) betrieben. Li *et al.* haben mit einer Ringcavity, einem Prisma aus Quarzglas und bei $\lambda = 600$ nm mit einem gepulsten Lasersystem gearbeitet. Fan *et al.* [97] nutzen ein gepulstes Lasersystem bei $\lambda = 542$ nm und einer Cavity mit einem im Brewster-Winkel eingebauten Prisma aus Borosilikat-Kronglas. Cortilan-Simioniuc *et al.* verwendeten ein gepulstes Lasersystem bei $\lambda = 560$ nm und ebenfalls ein Prisma aus Borosilikat-Kronglas. Dieses wurde allerdings im Gegensatz zu Fan *et al.* senkrecht mit den Seitenflächen zum Strahlengang in die Cavity eingebaut. Ebenfalls gepulste Lasersysteme nutzten Everest *et al.* und Fan *et al.* [72] bei $\lambda = 596$ und $\lambda = 600$ nm. Bei beiden Aufbauten wurde Quarzglas für die Prismen

verwendet und die Lage der Seitenflächen war rechtwinklig zum Strahlengang. Schnippering *et al.* und Van der Sneppen *et al.* arbeiteten mit Breitband-Cavity-Enhanced-Absorption-Spektrometern (CEAS) und einer *cw*-Superkontinuum-Lichtquelle, die einen Wellenlängenbereich von $450 \text{ nm} < \lambda < 2500 \text{ nm}$ generierte. Die Messungen wurden jedoch nur im VIS-Spektrometer durchgeführt. Es wurde ein Dove-Prisma aus Quarzglas verwendet. Fisk *et al.* nutzten ein *cw*-CRD-Spektrometer bei $\lambda = 635 \text{ nm}$ mit einem Dove-Prisma. Die Empfindlichkeiten aller vorgestellten Spektrometer, bis auf die von Pipino *et al.*, liegen im Bereich von $A_{\min} = 9 \times 10^{-4} - 3.8 \times 10^{-7}$. Die in dieser Arbeit gemessene Empfindlichkeit, $A_{\min,e} \approx 1 - 2 \times 10^{-6}$, liegt im Vergleich zu den anderen Spektrometern also im Bereich der besseren Werte. Es muss beim Vergleich der in Tabelle 5 dargestellten Werte allerdings bedacht werden, dass die Anzahl der Messwerte, die zur Bestimmung der Abweichung der Einzelmessungen herangezogen wurden, sich jeweils leicht unterscheiden. Des Weiteren sind die Angaben nicht in allen Quellen vollständig. Der Vergleich kann aus diesem Grund nur als eine grobe Einordnung des A_{\min} -Wertes dieser Arbeit in die Literaturdaten angesehen werden.

Die Empfindlichkeit von CRD-Spektrometern hängt stark von den Verlusten innerhalb der Cavity ab, die bei einer monolithischen Cavity am geringsten sind. Es lässt sich anhand der gezeigten Daten nicht feststellen, ob es einen klaren Zusammenhang der Empfindlichkeiten mit bestimmten Arten von *ew*-CRD-Spektrometern gibt. Letztendlich spielen viele Faktoren wie zum Beispiel die Qualität der Optiken, speziell die des Prismas, eine Rolle. Die maximal erreichbare Qualität der Antireflexionsbeschichtungen von Optiken und die der hochreflektierenden optischen Spiegel liegen im VIS und NIR in vergleichbaren Bereichen ($R > 99.99 \%$, Layertec Katalog 2015) und dürften somit nicht grundsätzlich für Empfindlichkeitsunterschiede verantwortlich sein.

Ein Vorteil einer bestimmten Strahlungsquelle bezüglich gepulster oder *cw*-Laser und Schmalband- oder Breitband-Lichtquellen lässt sich ebenfalls nicht feststellen. Bei gepulsten bzw. Breitband-Lichtquellen wäre zu erwarten gewesen, dass durch das gleichzeitige Einkoppeln der Strahlung in viele Moden die auftretenden Resonanzeffekte schon sehr effektiv während der Messung gemittelt werden und das System dadurch empfindlicher wird. Das lässt sich anhand der Daten in Tabelle 5 nicht nachweisen.

5.3.3 Vergleich der Spektren

Zum Vergleich mit der *ew*-CRDS-Messung wurde ein Gasphasenspektrum mittels FT-IR Spektroskopie gemessen. Beide Spektren sind in Abbildung 30 vergleichend dargestellt. Das Grenzflächenspektrum (rote Kurve) stellt die in Abbildung 29 gezeigten geglätteten Daten einer Messung mit s-polarisierter Strahlung dar.

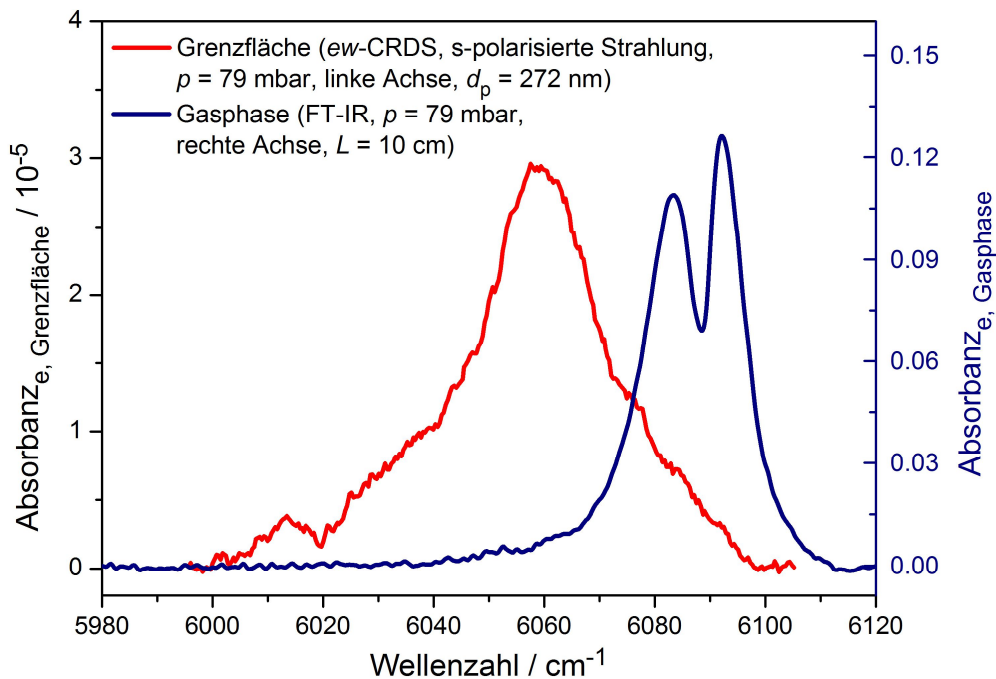


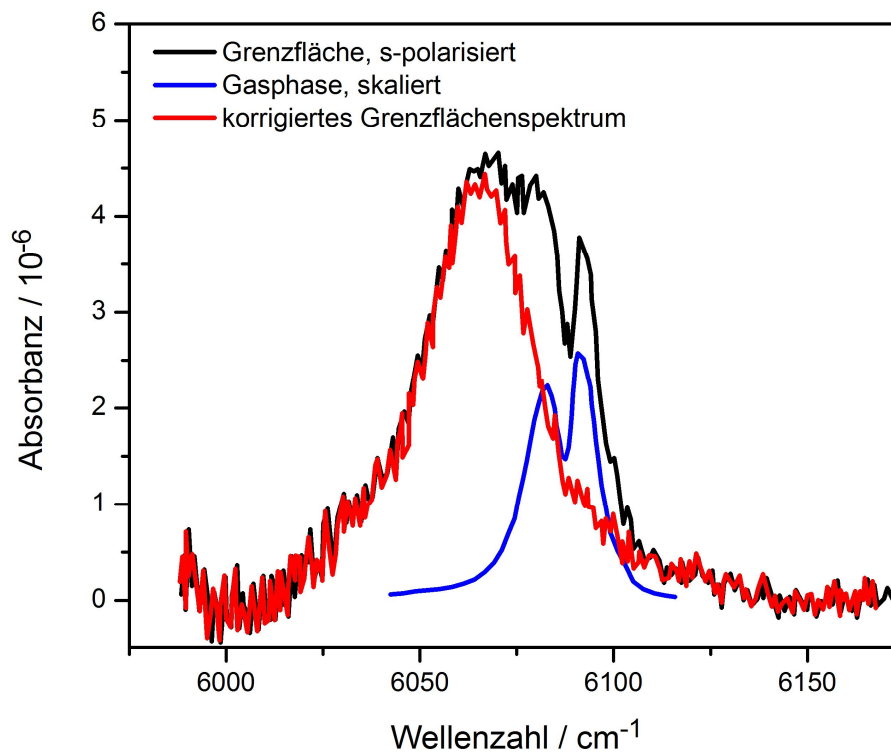
Abbildung 30 Vergleich der Absorptionsbanden des ersten Obertons der CH-Streckschwingung von TCE an der Grenzfläche (*ew*-CRDS, rote Kurve) und in der Gasphase (FT-IR, blaue Kurve).

Ein Vergleich der in dieser Arbeit gemessenen Lage der TCE Banden mit Literaturdaten ist in Tabelle 6 und ein Vergleich der Spektren mit Pipino *et al.* in Abbildung 31 dargestellt. Die Gasphasenmessungen von Pipino *et al.* [32] wurden mittels eines CRDS-Experiments, die von Platz und Demtröder [127] mittels optothermaler Spektroskopie und die von Sharpe *et al.* [128] mittels normaler FT-IR-Spektroskopie durchgeführt. Die Messungen dieser Arbeit zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Daten aus der Literatur.

Tabelle 6 Vergleich der gemessenen Lage der TCE Bandenmaxima (Wellenzahl $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}) mit Literaturdaten.

Phase	diese Arbeit (<i>ew</i> -CRDS / FT-IR)	Pipino <i>et al.</i> [32] (<i>ew</i> -CRDS / CRDS)	FT-NIR Atlas [129] (FT-IR)	Platz und Demtröder [127] (optother- male Spekt- roskopie)	PNNL Datenbank [128] (FT-IR)
Gasphase	6083	6082	-	6084	6083
	6092	6091	-	6092	6092
Grenzfläche (flüssige Phase)	6060	6066	(6060)	-	-

Im Vergleich der Spektren mit Pipino *et al.* lässt sich jedoch ein deutlicher Unterschied erkennen. Im Gegensatz zu dem Literaturspektrum wird die Gasphase bei Messungen dieser Arbeit nicht detektiert. Pipino *et al.* skalierten die Bande der Gasphase (blaue Kurve in Abbildung 31) so, dass die Differenz zu dem gemessenen Spektrum (schwarze Kurve in Abbildung 31) das korrigierte reine Grenzflächenspektrum ergibt (rote Kurve in Abbildung 31).

Abbildung 31 *ew*-CRDS TCE-Messungen von Pipino *et al.* [32] übernommen aus Abbildung 3 und Abbildung 4).

Bei dieser Arbeit ist eine deutliche Rotverschiebung der im wesentlichen symmetrischen Grenzflächenabsorptionsbande um $\Delta\tilde{\nu} = 28 \text{ cm}^{-1}$ im Vergleich zur Gasphase zu erkennen, die Lage der Grenzflächenabsorptionsbande ist zudem nahezu identisch zu dem Spektrum einer flüssigen TCE-Phase [129]. Das deutet darauf hin, dass die intermolekularen Wechselwirkungen der an der Grenzfläche adsorbierten Phase sehr ähnlich sind oder dass bereits mehrere Moleküllagen TCE an der Grenzfläche vorliegen. Interessanterweise geben Pipino *et al.* ein leicht um $\Delta\tilde{\nu} = 6 \text{ cm}^{-1}$ verschobenes Maximum der Grenzflächenbande an. Eine mögliche Erklärung für diese Differenz könnte die Anzahl der effektiv an der Grenzfläche adsorbierten Molekülschichten sein. Ein systematischer Trend von spektraler Bandenverschiebung und der Anzahl der Moleküle auf der Oberfläche wurde beispielsweise von Ruth *et al.* [89] bei *ew*-CEAS-Messungen von Metalloctaethyl-Porphyrinen in Aceton-Lösung beobachtet.

Im Vergleich zur Gasphase ist die Grenzflächenbande von $\Delta\tilde{\nu}_{\text{FWHM}} = 18 \text{ cm}^{-1}$ (Bande mit zwei Maxima) auf $\Delta\tilde{\nu}_{\text{FWHM}} = 27 \text{ cm}^{-1}$ deutlich verbreitert. Die Bande der Gasphase wird aufgrund der erwähnten stärkeren intermolekularen Wechselwirkungen und daraus resultierenden Bandenverbreiterungen nicht mehr aufgelöst. Dass die Rotationsfeinstruktur (das FT-IR-Spektrum wurde mit einer Auflösung von $\Delta\tilde{\nu} = 1 \text{ cm}^{-1}$ gemessen) selbst bei der Bande der Gasphase bereits nicht mehr aufgelöst wird, schreiben Platz und Demtröder der intrinsischen Verbreiterung und Kopplung der Energieniveaus, hervorgerufen durch die schweren Chloratome im Molekül, zu. Die Bande ordneten sie unter Vorbehalt aber dem P- und R-Zweig des CH-Obertons zu [32], [127].

Pipino *et al.* berechneten aus der erhaltenen Signalstärke eine Submonolagenbedeckung von 11.5 %. Es soll an dieser Stelle aber von einer Submonolagenbedeckung von 50 % ausgegangen werden, da die von Pipino *et al.* ermittelte Teilchenzahl einer Monolage nicht konsistent mit der Molekülgröße von TCE ist [130]. Da die skalierte Gasphasenbande in Abbildung 31 nur die halbe Signalstärke der Grenzflächenbande besitzt und die Nachweisgrenze des eigenen Spektrometers in der Größenordnung eines Monolagensignals entspricht, war es mit dem Aufbau dieser Arbeit tatsächlich gar nicht möglich, diese sehr schwache Gasphasenbande zu detektieren. Auch hier wird also deutlich, dass das von Pipino *et al.* beschriebene Spektrometer offenbar eine höhere Empfindlichkeit aufweist.

Die viel größere Signalstärke bei den eigenen Messungen im Vergleich zu Pipino *et al.* kann so nur durch eine unterschiedliche Oberflächenbedeckung (im Fall dieser Arbeit)

ten Multilagen, bei Pipino *et al.* Submonolagenbedeckung) erklärt werden. Das ist insofern erstaunlich, da beide Experimente in der Nähe des Sättigungsdampfdruckes von TCE durchgeführt wurden. Diese anscheinende Diskrepanz könnte aber durchaus auch daran liegen, dass die Experimente von Pipino *et al.* unter nicht gut kontrollierbaren Testbedingungen und bei gewöhnlicher Raumfeuchte durchgeführt wurden. Hingegen wurden die hier beschriebenen Experimente mit einer zuvor im Vakuum getrockneten Oberfläche durchgeführt. Adsorptionsstellen auf der Quarzoberfläche werden durch Wasserstoffbrücken zu den Si-OH-Bindungen sehr leicht durch Wasser belegt. Eventuell hat das dazu geführt, dass das TCE schlechter adsorbiert wurde. Ob auch die Detektion der Gasphase durch diese Messbedingungen verstärkt wurde, bleibt unklar. Prinzipiell könnte auch eine unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit der verwendeten Prismen zu unterschiedlichen Oberflächenbedeckungen geführt haben. Die Rauheit des von Pipino *et al.* verwendeten Prismas wird mit $rms = 0.05$ nm angegeben, das für diese Arbeiten verwendete Prisma besitzt eine Rauheit von $rms < 0.2$ nm. Auch dieser Unterschied kann dazu führen, dass das TCE besser adsorbiert wurde und sich mehr Lagen ausgebildet haben.

5.3.5 Oberflächenbedeckung und molekulare Ausrichtungseffekte

In diesem Kapitel werden zwei verschiedene Wege zur Ermittlung der Oberflächenbedeckung (Anzahl der auf der Quarzoberfläche adsorbierten Moleküle pro cm^2) und die Bestimmung der mittleren molekularen Ausrichtung der TCE Moleküle auf der Oberfläche vorgestellt und verglichen.

BET-Auswertung

Die Aufnahme von Adsorptionsisothermen diente zur Aufklärung des Adsorptionsverhaltens von TCE. Eine typische TCE-Isotherme, aufgenommen im Maximum der Absorptionsbande, ist in Abbildung 32 (p-polarisierte Strahlung) und Abbildung 33 (s-polarisierte Strahlung) dargestellt. Für die hier gezeigten Messungen wurde die Standardeinstellung 1 für die Datenaufzeichnung verwendet (siehe Kapitel 4.3). Aufgetragen ist das Signal (Differenz der Abklingkonstante der leeren Cavity und der Abklingkonstante der Cavity mit Absorber an der Grenzfläche) gegen den Druck des TCEs im Probenraum. Die Isothermen zeigen keine ausgeprägte Stufe, die auf eine Typ-II-Isotherme mit bevorzugter Adsorption der ersten Lage hinweisen würde. Bedingt durch das relativ schlechte Signal-zu-Rausch-Verhältnis könnte es allerdings sein, dass die Stufe nicht aufgelöst wurde. Für eine genauere Auswertung wurde daher eine BET-Anpassungsfunktion gewählt, die

sowohl Typ-II- als auch Typ-III-Isothermen gut wiedergeben kann und die direkt einen Wert für die Signalstärke einer Monolage und des Sättigungsdampfdrucks liefert. [34], [35] (siehe Kapitel 2.4).

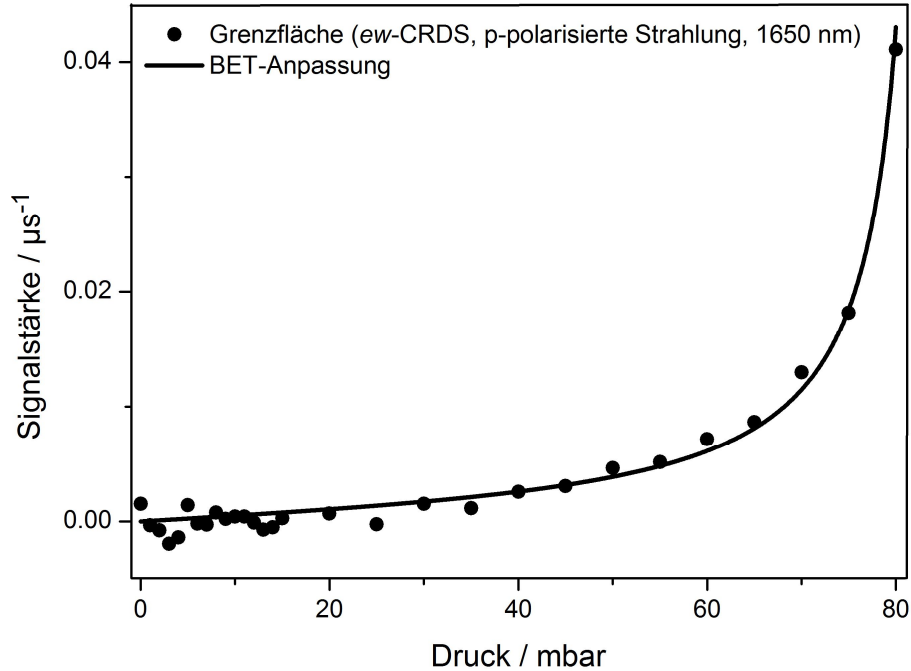


Abbildung 32 Adsorptionsisotherme von TCE (schwarze Punkte), aufgenommen mit p-polarisierter Strahlung bei $\lambda = 1650$ nm (Absorptionsbandenmaximum), mit BET-Anpassung (schwarze Kurve).

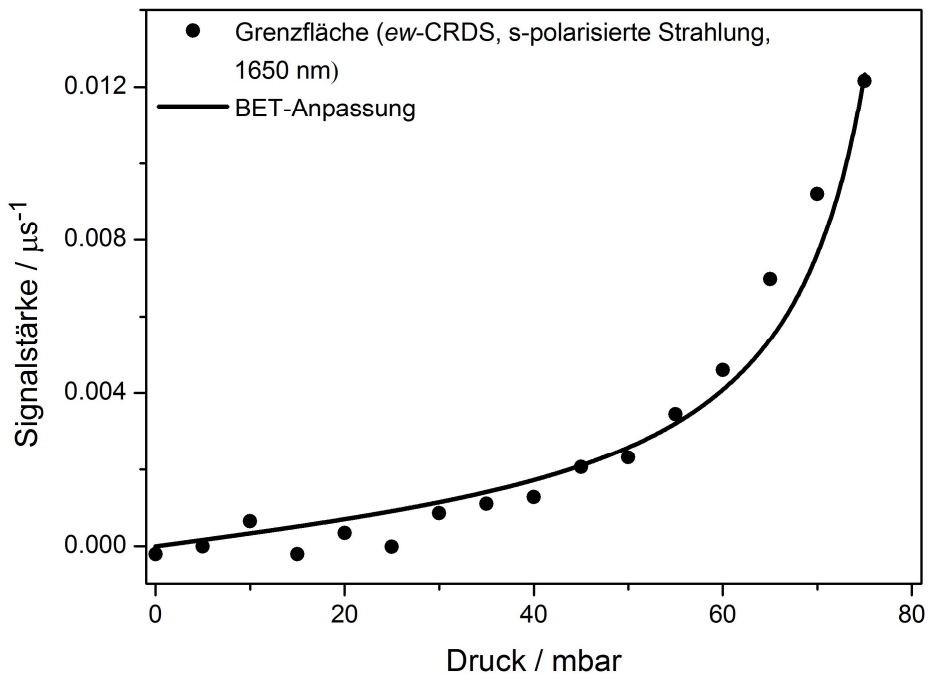


Abbildung 33 Adsorptionsisotherme von TCE (schwarze Punkte), aufgenommen mit s-polarisierter Strahlung bei $\lambda = 1650$ nm (Absorptionsbandenmaximum), mit BET-Anpassung (schwarze Kurve).

Die Anpassungsfunktion der in Abbildung 32 und Abbildung 33 gezeigten Isothermen ergibt für die gesuchten Parameter C , $\text{Signal}_{\text{Monolage}}$ und p_s die in Tabelle 7 angegebenen Ergebnisse. Beide Isothermen liefern konsistente Ergebnisse, die insgesamt höheren Signale bei p-Polarisation finden sich sowohl im Monolagensignal als auch im Signal in der Nähe des Sättigungsdampfdrucks wieder.

Tabelle 7 BET-Auswertung der TCE-Adsorptionsisothermen für den BET-Parameter C , das Signal der Monolage $\text{Signal}_{\text{Monolage}}$ und den Sättigungsdampfdruck p_s bei $T = 21\text{ °C}$.

	C	$\text{Signal}_{\text{Monolage}} / \mu\text{s}^{-1}$	p_s / mbar	Anzahl Molekülen bei $p = 79 \text{ mbar}$
Werte aus Anpassungsfunktion, p-pol	2	2.1×10^{-3}	84	16
Werte aus Anpassungsfunktion, s-pol	2	1.4×10^{-3}	84	13

Der erhaltene Wert für den Sättigungsdampfdruck, $p_s = 84 \text{ mbar}$, stimmt recht gut mit dem Literaturwert überein, $p_s = 80 \text{ mbar}$ [131]. Das BET-Modell kann den Verlauf der Isotherme also gut wiedergeben und eignet sich für die Berechnung der Monolage. Der erhaltene BET-Parameter von $C = 2$ kennzeichnet eine Isotherme, die in den Grenzbereich zwischen einer Typ-II- und Typ-III-Isotherme fällt. Eine bevorzugte Monolagenbildung des TCEs auf der Quarzoberfläche ist also nicht nachweisbar. Es wurden noch weitere Messungen durchgeführt, mit denen sichergestellt wurde, dass die Stufe bei sehr kleinen Drücken nicht im Rauschen lag. Hierbei wurde zwischen $0 \text{ mbar} < p < 15 \text{ mbar}$ der Druck schrittweise um $\Delta p = 3 \text{ mbar}$ erhöht und bei jedem Druck sehr viele Datenpunkte aufgenommen, um eine höhere Empfindlichkeit zu erreichen. Das Ergebnis einer solchen Messung ist in Abbildung 34 dargestellt. Die gelben horizontalen Linien geben die Mittelwerte der 10000 Datenpunkte pro Druck an. Die Werte der Abklingkonstanten streuen alle um einen Wert von $\tau^{-1} = 0.2675 \mu\text{s}^{-1}$. Der bei bevorzugter Monolagenbildung zu erwartende deutliche Anstieg des Absorptionssignals lässt sich nicht nachweisen. Das gezeigte Experiment verdeutlicht zudem erneut die Schwierigkeiten der Messungen in der Nähe des Nachweisniveaus des Spektrometers. Der Grund für das starke Rauschen sind die in Kapitel 5.1.2 beschriebenen Resonanzeffekte und die in Kapitel 5.2.6 erläuterte Anregung unterschiedlicher Transversalmoden. So kam es beispielsweise nach Anpas-

sung des Triggerlevels nach 32000 Messungen, was durch die Abnahme der Zählrate notwendig war, dazu, dass zwei deutlich unterschiedliche Abklingkonstanten beobachtet wurden. Diese können zwei unterschiedlichen Moden zugeordnet werden.

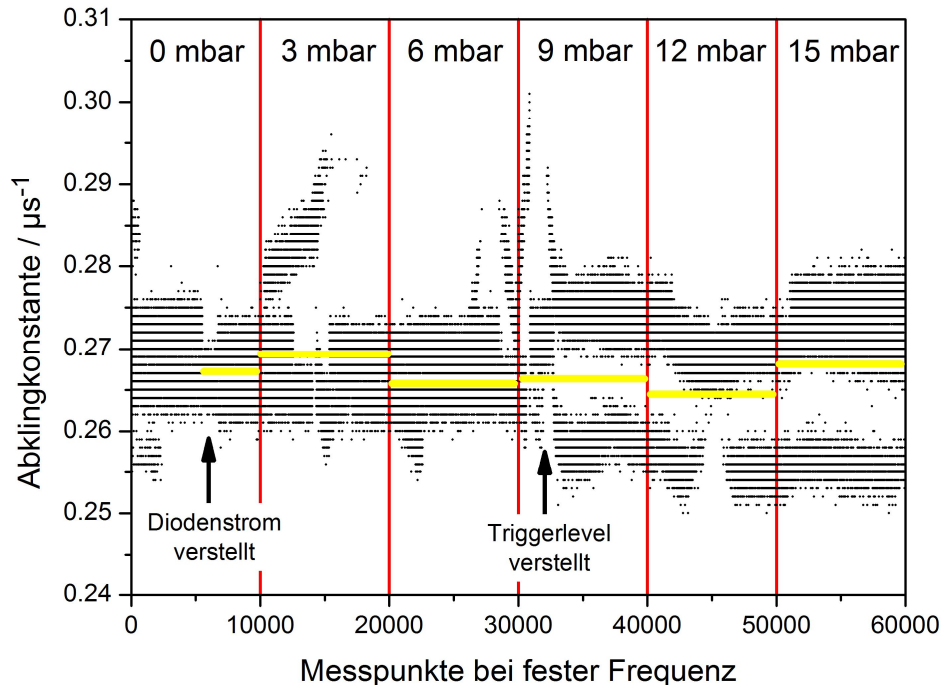


Abbildung 34 Originaldaten zur Vermessung der TCE-Adsorptionsisotherme nahe des Rauschniveaus des Spektrometers.

Somit weisen alle aufgenommenen TCE-Isothermen darauf hin, dass keine bevorzugte Monolagenbildung stattfand, sie durch eine Typ-III-Isotherme dargestellt werden können und somit die Wechselwirkungen zwischen den TCE-Molekülen und der Quarzoberfläche des Prismas nur schwach ausgeprägt sind.

Die Aufnahme der Spektren wurde nahe des Sättigungsdampfdruckes durchgeführt. Es muss an dieser Stelle allerdings darauf hingewiesen werden, dass der Wert der Signalstärke gerade bei höheren Drücken recht ungenau ist. Einerseits war die absolute Signalstärke nicht besonders gut reproduzierbar, andererseits nahm der Druck während der Messung im Probenraum geringfügig ab. Setzt man voraus, dass die BET-Auswertung trotzdem einen zuverlässigen Wert für die Signalstärke einer Monolage liefert und vernachlässigt man etwaige Ausrichtungseffekte der Moleküle an der Grenzfläche, kann aus der Auftragung in Abbildung 32 und Abbildung 33 direkt die effektive Anzahl der Molekülschichten berechnet werden, die zum in Abbildung 30 gezeigten Spektrum geführt hat. Für einen Zelldruck von $p = 79$ mbar entspricht das Signal 13 Lagen von TCE-Molekü-

len. Da das Signal-zu-Rausch-Verhältnis des Spektrums etwa den Wert 15 hat, wird erneut klar, dass der Nachweis einer TCE-Monolage mit dem verwendeten Spektrometer gerade nicht mehr möglich war.

Auswertung des dichroitischen Verhältnisses

Das Übergangsdipolmoment der CH-Grundschiwingung von TCE liegt genau wie das Dipolmoment, wie für ein Molekül mit C_s -Symmetrie erwartet, in der Molekülebene (siehe Abbildung 35). Für das TCE-Molekül wurde von Farrell *et al.* [130] mittels Adsorptionsexperimenten von TCE an mineralischen Mikroporen sowie zusätzlichen *molecular modelling* Methoden eine planare Molekülgröße von 44 \AA^2 bestimmt.

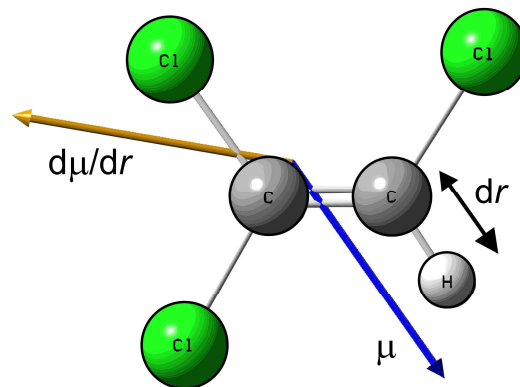


Abbildung 35 Struktur, Dipolmoment und Übergangsdipolmoment von TCE gerechnet mit Gaussian auf MP2/6-311+g(d,p)-Niveau [132].

Durch Messung des dichroitischen Verhältnisses ρ kann auf die mittlere Ausrichtung der Moleküle (die durch die Ausrichtung des Übergangsdipolmoments gegeben ist) geschlossen werden und damit auch Rückschlüsse bezüglich des Bedeckungsgrades gezogen werden. Da das Übergangsdipolmoment im Wesentlichen parallel zur C=C-Doppelbindung liegt, entspricht ein Winkel von $\theta = 90^\circ$ entweder einer Ausrichtung der Moleküle auf der Oberfläche, bei der die Moleküle flach auf der Oberfläche liegen oder senkrecht auf der langen Kante stehen. Ein Winkel von $\theta = 0^\circ$ entspricht einer senkrechten Anordnung auf der kurzen Kante der als Rechteck gedachten Molekülfläche. Abbildung 36 zeigt den Vergleich eines s- und p-polarisierten Spektrums. Die Bandenform ist in s- und p-Polarisation identisch.

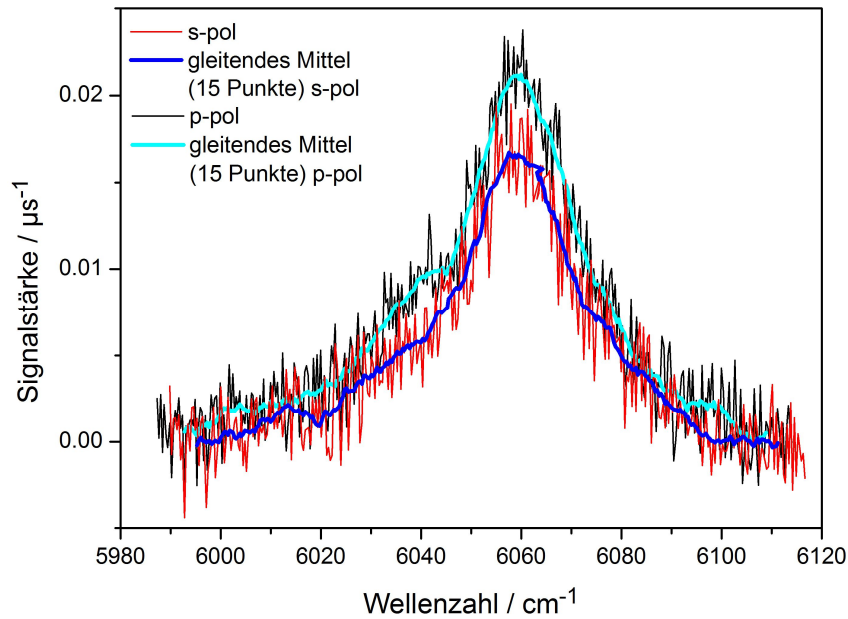


Abbildung 36 Vergleich des TCE-Grenzflächenspektrums mit p- (Rohdaten: scharze Kurve; gleitendes Mittel: hellblaue Kurve) und s-polarisierter Strahlung (Rohdaten: rote Kurve; gleitendes Mittel: dunkelblaue Kurve).

Empfindlicher sollte die Bestimmung von ρ durch ein Umschallexperiment gelingen, wie es in Abbildung 37 dargestellt ist. Die Messung wurde mit der Standardeinstellung 2 (siehe Kapitel 4.3) und bei einem Druck von $p \approx 79$ mbar TCE im Probenraum beim Maximum der Absorptionsbande $\tilde{\nu} = 6060 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 1650 \text{ nm}$) durchgeführt. Alle 1000 Messpunkte wurde die Polarisationsrichtung der Strahlung manuell zwischen s und p ver-
stellt.

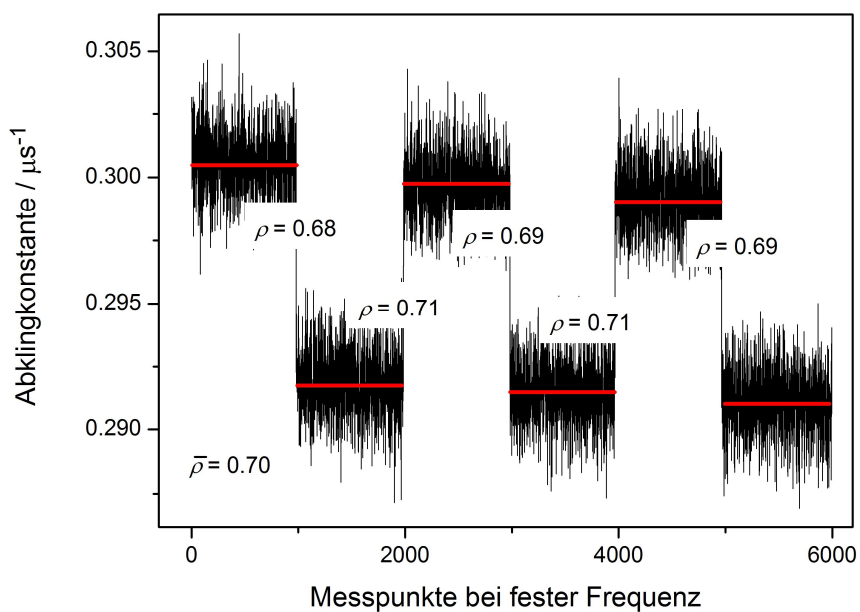


Abbildung 37 Umschallexperiment zur Bestimmung des dichroitischen Verhältnisses von TCE bei Messungen mit s- und p-polarisierter Strahlung bei $p = 79$ mbar beim TCE-Absorptionsbandenmaximum.

Aus den Intensitätsverhältnissen ergibt sich $\rho \approx 0.75$ (Mittelwert aus zwei Messungen; $\rho = 0.70$ (Abbildung 37) und $\rho = 0.81$ (Abbildung 36)), wobei das p-polarisierte Spektrum intensiver ist. Die Berechnung der Oberflächenbedeckung, bzw. der Anzahl der Moleküle N_{Ads} auf der Oberfläche, erfolgt mittels der in Kapitel 2.3.2 beschriebenen Gleichungen. Für die Berechnung des mittleren Neigungswinkels Θ (Polarwinkel) des Übergangsdipolmomentes zur Oberflächennormalen müssen zunächst die elektrischen Feldkomponenten E_i ($i = x, y, z$) mit den Gleichungen 19–21 bestimmt werden. Mit $n_1 = 1.44$, $n_2 = 1$ und $\theta = 75^\circ$ ergeben sich folgende Werte für die Intensitäten des ew -Feldes: $I_x = 0.2590$, $I_y = 0.5175$ und $I_z = 0.5361$ (siehe Abbildung 4). Für den Neigungswinkel ergibt sich damit aus Gleichung 18 ein Wert von $\Theta = 57.7^\circ$. Der Wert für Θ kann direkt in Gleichung 30 eingesetzt werden, wobei ein Wert für $N_{\text{Ads}} = 3.24 \times 10^{15}$ Moleküle pro cm^2 erhalten wird. Für die Berechnung wurde der maximale Absorptionskoeffizient der Grenzflächenabsorptionsbande $\alpha_{\text{max}} = 1.0165 \text{ cm}^{-1}$ verwendet. Nimmt man einen Platzbedarf nach Farrell *et al.* von 44 \AA^2 pro TCE-Molekül an, was einer planarer Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche entspricht [130], sind 2.3×10^{14} Moleküle pro cm^2 für eine Monolagenbedeckung nötig. Daraus ergibt sich unter Verwendung von Gleichung 30, dass bei $p = 79 \text{ mbar}$ 14 Multilagen TCE adsorbiert sind. Bei einer Monolagen- bzw. Submonolagenbedeckung ist die Berechnung mit Gleichung 30 sinnvoll, da die Moleküle sich ausrichten können. Bei mehreren Lagen sind die Korrekturfaktoren für die Ausrichtung der Moleküle allerdings unter Vorbehalt zu verwenden, da diese mutmaßlich keine bevorzugte Ausrichtung mehr haben und eher einer flüssigen Phase ähneln. Hinzu kommt, dass ein Wert von $\Theta = 57.7^\circ$ keine Aussagekraft bezüglich der molekularen Orientierung des Moleküls auf der Oberfläche hat, da dieser der einer willkürlichen Verteilung von $\Theta = 0^\circ$ – 90° entspricht. Ohne die Korrekturfaktoren für die Ausrichtung (bei $\Theta = 57.7^\circ$ liegt der Wert bei 0.93), das heißt, bei der Annahme einer isotropen Verteilung der Moleküle, ergäbe sich ein Wert von $N_{\text{Ads}} = 3.47 \times 10^{15}$ Moleküle pro cm^2 . Die Berechnung des Platzbedarfes aus der Dichte für eine isotrope Schicht adsorbierter TCE-Moleküle ergibt mit 28 \AA^2 ein kleineren Wert als bei planarer Anordnung und folglich bilden 3.57×10^{14} Moleküle pro cm^2 eine Monolage. Das lässt auf eine Bedeckung von 9.7 Lagen TCE-Molekülen schließen. Die Korrektur des Einfallswinkels ($\cos\theta$) und der Intensität des elektrischen Feldes (I_y) der evaneszenten Welle sind bei dieser Berechnung berücksichtigt.

Pipino *et al.* detektierten ebenfalls polarisationsabhängige Absorptionsstärken des TCEs im Verhältnis $\rho \approx 1.52$ (bei $p = 97 \text{ mbar}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$). Daraus leiteten Sie eine

bevorzugte Ausrichtung von $\theta = 74^\circ$ der an der Grenzfläche adsorbierten Moleküle ab [32].

Die Ergebnisse der Ermittlungen der Oberflächenbedeckung des TCEs sind noch einmal zusammenfassend in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Bestimmung der Anzahl der Moleküle auf der Oberfläche N_{Ads} bei $p = 79$ mbar TCE in der Probenkammer und der sich daraus ergebenden Anzahl adsorbierter Moleküllagen sowie vergleichende Literaturdaten.

	Berechnung über dichroitisches Verhältnis (Gleichung 30)	Berechnung für isotrope Anord- nung (Gleichung 30, nur mit I_y und $\cos\theta$ korri- giert)	BET-Auswer- tung (p / s)	Pipino <i>et al.</i> ($p = 98$ mbar) [32]
$N_{\text{Ads}} / \text{Teilchen}$ cm^{-2}	3.24×10^{15}	3.47×10^{15}	-	1.41×10^{14}
Anzahl der La- gen	14	9.7	16 / 13	0.115 (0.5)*

* Korrigierter Wert, siehe Kapitel 5.3.4.

Mögliche Fehler für die BET-Auswertung liegen im Dampfdruck von TCE, der eine starke Temperaturabhängigkeit ($\approx 1\text{-}3$ mbar / K im Bereich von $T = 293\text{--}298$ K) zeigt [128]. Für das innere der Cavity kann ein Temperaturfehler von $\Delta T = \pm 1$ K angenommen werden. Allerdings haben die berechneten Werte mittels Gleichung 30 ebenfalls Fehlerquellen, zum Beispiel die Ermittlung der maximalen Absorbanz der Grenzflächenbande und die Integration der Absorbanz. Des Weiteren ist die Bestimmung der Molekülgröße für die Ermittlung der Anzahl der Teilchen pro cm^2 fehlerbehaftet. Auch wenn beide Methoden mit großen Unsicherheiten behaftet sind, stimmen die Ergebnisse gut überein und deuten auf eine Multilagenbildung hin.

Druckabhängigkeit der Ausrichtung der adsorbierten Moleküle

Um eine mögliche Abhängigkeit des dichroitischen Verhältnisses ρ und folglich der Ausrichtung der adsorbierten Moleküle auf der Oberfläche vom Druck zu untersuchen, wurde eine Adsorptionsisotherme von TCE mit s- und p-polarisierter Strahlung aufgenommen. Bei jedem Druck wurde nach jeweils 200 Messpunkten zwischen s- und p-Polarisation umgeschaltet, um einen direkten zeitnahen Vergleich der s- und p-Signale zu ermöglichen. Dazu wurden Messpunkte für beide Polarisationsrichtungen im Abstand von $\Delta p = 5$ mbar aufgenommen und die Messung mit der Standardeinstellung 2 durchgeführt

(siehe Kapitel 4.3). In Abbildung 38 ist das Ergebnis der Messung gezeigt. Die beiden Isothermen verlaufen nahezu parallel zueinander, was schon darauf hindeutet, dass keine ausgeprägte Druckabhängigkeit des dichroitischen Verhältnisses detektiert werden konnte. Aufgrund des Rauschens der Messwerte wurden Ausgleichskurven durch die Isothermen gelegt, die anschließend zur Bestimmung des dichroitischen Verhältnisses genutzt wurden. Das Ergebnis ist in Abbildung 39 dargestellt. An den eingezeichneten Stellen sind die entsprechenden aus ρ berechneten Winkel notiert. Es ist zwar ein Trend zu etwas höheren ρ -Werten in Richtung kleiner Drücke im Verlauf von ρ zu erkennen, der im Rahmen der Fehler aber nicht signifikant ist. Die Winkel liegen in allen Fällen sehr nah an dem mittleren Winkel einer isotropen Verteilung. Aus den Messungen lassen sich also keine Hinweise auf die von Pipino *et al.* [32] berichtete Ausrichtung der TCE-Moleküle bei Monolagenbedeckung ableiten. Wären die Moleküle in der ersten Lage perfekt planar zur Oberfläche ausgerichtet, hätte sich in Richtung kleiner Drücke ein dichroitisches Verhältnis von $\rho = 2$ ergeben müssen.

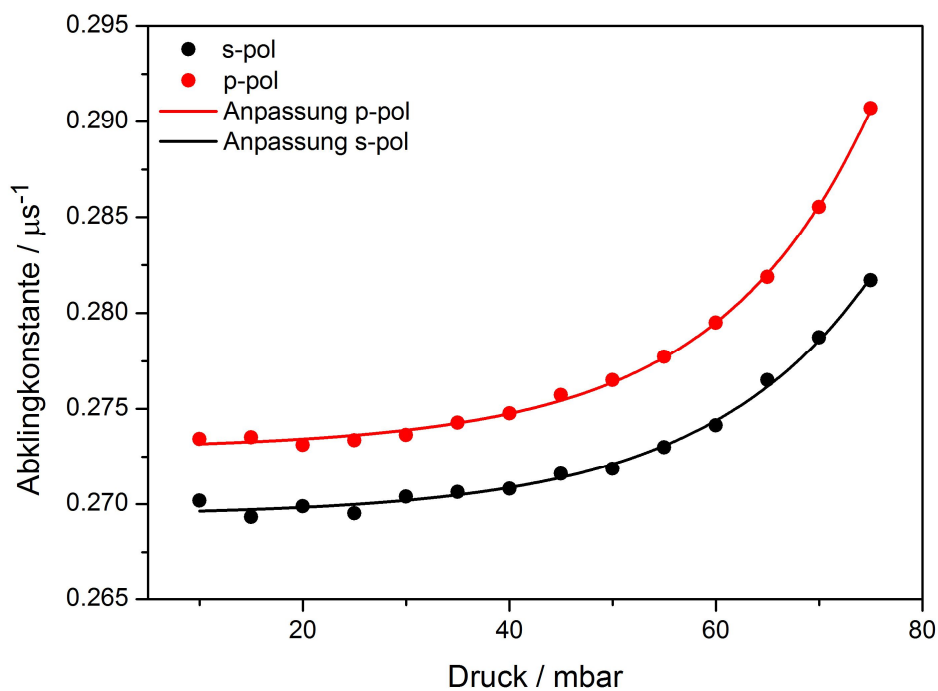


Abbildung 38 s- und p-Isothermen parallel gemessen zur Bestimmung des dichroitischen Verhältnisses.

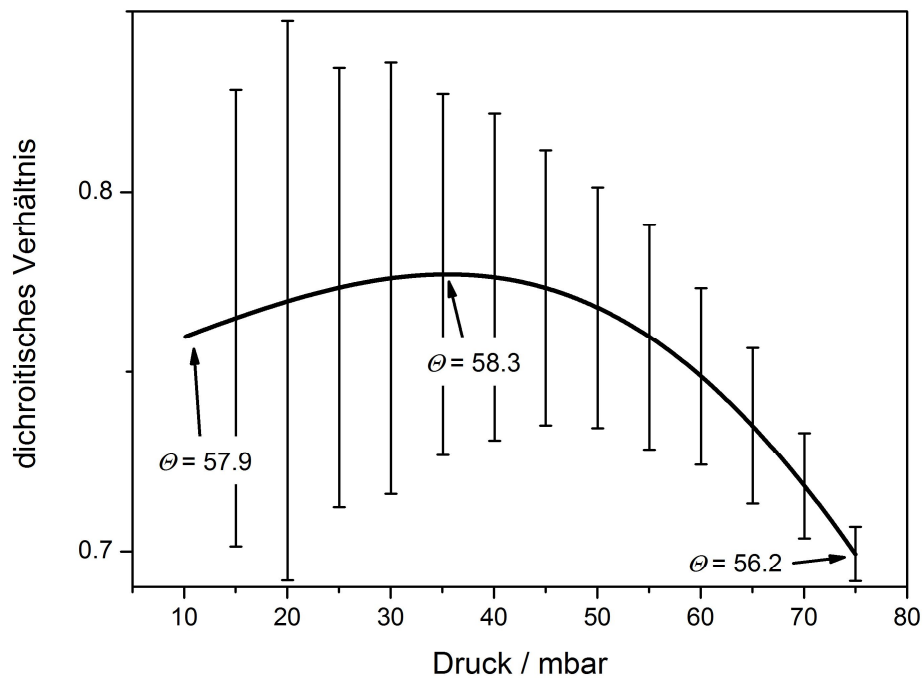


Abbildung 39 Abhängigkeit des dichroitischen Verhältnisses vom Druck. Die Fehlerbalken basieren auf dem mittleren Fehler der in Abbildung 38 dargestellten Abklingkonstanten.

5.3.4 Ergebnis der Evaluierung

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse der ϵ_w -CRDS-Messungen mit der Testsubstanz TCE zeigen, dass das Spektrometer für die Aufnahme von Absorptionsbanden und darauf basierende weitere Untersuchungen von Substanzen an der Grenzfläche von Gas und Quarz geeignet ist. Trotz der aufgrund von Resonanzeffekten eingeschränkten Empfindlichkeit des Spektrometers konnten unterschiedliche Experimente durchgeführt werden, wie zum Beispiel die optische Aufnahme von Adsorptionsisothermen und polarisationsabhängige Messungen. Mit Hilfe dieser Messungen können beispielsweise die Oberflächenbedeckung abgeschätzt und molekulare Ausrichtungseffekte untersucht werden. Die erreichte Empfindlichkeit der Messungen entspricht in etwa einer Monolagenbedeckung von TCE, weswegen es schwierig war, etwaige Ausrichtungseffekte von TCE in der ersten Monolage zu detektieren. Nichts desto trotz weisen die konsistent in der Größenordnung von $\theta = 57^\circ$ liegenden mittleren Polarwinkel auf eine isotrope Molekülausrichtung, auch bei kleinen Bedeckungen, hin. Die von Pipino *et al.* [32] berichtete Ausrichtung der ersten Monolage sowie die von ihnen angegebene Submonolagenbedeckung von TCE auf Quarz bei Drücken in der Größenordnung des Sättigungsdampfdruckes, konnte in dieser Arbeit nicht bestätigt werden.

Die folgenden Kapitel beschreiben, analog zu den Untersuchungen in diesem Kapitel, Analysen von Substanzen an der Grenzfläche, die bisher nicht mittels *ew*-CRDS an der Grenzfläche untersucht wurden. Neben Methylodid und Fluorbenzol wurden noch einige weitere Substanzen eingesetzt, die eine stärkere Absorptionsbande im Spektralbereich des Spektrometers erwarten ließen (siehe Kapitel 4.3). Diese Messungen waren aufgrund zu kleiner Signale nicht erfolgreich.

5.4 Methyljodid (MeI)

Die spektroskopische Untersuchung von adsorbiertem MeI mittels *ew*-CRDS im NIR-Bereich an der Quarzoberfläche ist bisher in der Literatur nicht beschrieben. Die Untersuchung und Auswertung von an der Grenzfläche adsorbiertem MeI erfolgte identisch zu den in Kapitel 5.3 beschriebenen TCE-Analysen.

MeI liegt bei Zimmertemperatur flüssig vor und besitzt bei einer Temperatur von $T = 21\text{ °C}$ einen Dampfdruck von $p \approx 450\text{ mbar}$ [131]. Demgemäß wurde die MeI Probe, genau wie für das TCE beschrieben, vorbereitet und in die Probenkammer geleitet.

5.4.1 MeI-Spektren

Die MeI-Spektren wurden bei einem Druck von $p \approx 403\text{ mbar}$ aufgezeichnet. In Abbildung 40 ist ein basislinienkorrigiertes Rohspektrum der MeI-Grenzflächenabsorptionsbande (schwarze Kurve), aufgenommen mittels des kontinuierlichen Messverfahrens, bei der Verwendung p-polarisierter Strahlung dargestellt. Die Messung wurde mit der Standardeinstellung 1 durchgeführt (siehe Kapitel 4.3). Die Schrittweite der Messung beträgt $\Delta\tilde{\nu} = 0.4\text{ cm}^{-1}$ ($\Delta\lambda = 0.1\text{ nm}$). Die rote Kurve beschreibt eine gleitende Mittelung über 15 Punkte, entsprechend der größtmöglichen Anzahl von Mittelungspunkten, mit denen das Maximum der Absorptionsbande noch korrekt dargestellt werden kann.

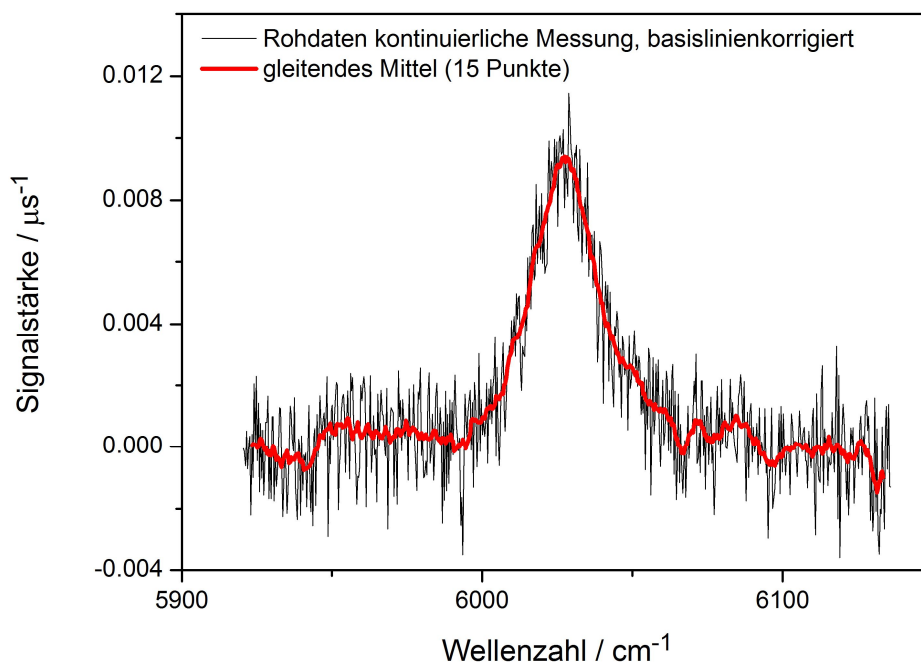


Abbildung 40 Kontinuierliche MeI-Messung der Grenzflächenabsorptionsbande (Rohdaten, schwarze Kurve) mit anschließender gleitender Mittelung über 15 Messpunkte (rote Kurve).

In Abbildung 41 ist das Spektrum von adsorbiertem MeI an der Quarzoberfläche bei Verwendung p-polarisierter Strahlung im Vergleich mit dem FT-IR-Gasphasenspektrum dargestellt. Zu beachten ist die unterschiedliche Skalierung der beiden Y-Achsen, rechts die Gasphasenwerte und links die Grenzflächenwerte. Das Grenzflächenspektrum entspricht dem in Abbildung 40 gezeigten Spektrum. Genau wie bei den TCE-Grenzflächenmessungen ist auch bei den MeI-Grenzflächenmessungen die Gasphasenbande nicht sichtbar oder so klein, dass sie im Rauschen untergeht.

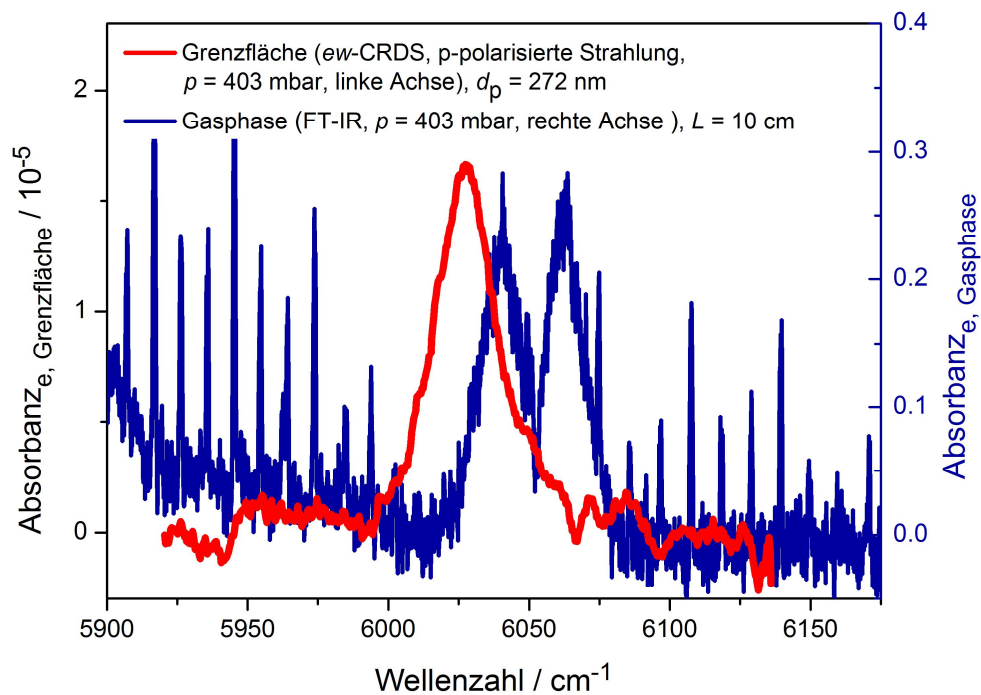


Abbildung 41 Vergleich der Absorptionsspektren der asymmetrischen CH-Obertonschwingung von MeI an der Grenzfläche (*ew*-CRDS, rote Kurve) und in der Gasphase (FT-IR, blaue Kurve). Die Daten der Grenzfläche stellen die gleitende Mittelung über 15 Messpunkte einer kontinuierlichen Messung dar (siehe Abbildung 40).

Der leichte Anstieg des Signals der Gasphasenmessung von $\tilde{\nu} = 5900 \text{ cm}^{-1}$ in Richtung kleinerer Wellenzahlen ist bei der Grenzflächenmessung nicht erkennbar. Die Stufe in den Messdaten bei $\tilde{\nu} \approx 5942 \text{ cm}^{-1}$, besser zu erkennen als Sprung in den Rohdaten in Abbildung 40, ist das Resultat des Rauschens der Grundlinie, die Schwankungen in dieser Größenordnung aufweist. Die Lage des Absorptionsbandenmaximums der Grenzflächenmessung stimmt nicht mit dem der flüssigen Phase [129] bei $\tilde{\nu} = 6021 \text{ cm}^{-1}$ überein, sondern liegt leicht verschoben bei $\tilde{\nu} = 6028 \text{ cm}^{-1}$. Die Rotverschiebung des Bandenmaximums im Vergleich zur Gasphase (Bandenmaxima: $\tilde{\nu} = 6040 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu} = 6063 \text{ cm}^{-1}$; Bandenmitte: $\tilde{\nu} = 6051 \text{ cm}^{-1}$) beträgt $\Delta\tilde{\nu} = 23 \text{ cm}^{-1}$. Die Grenzflächenbande hat ein symmetrisches Aussehen. Die Halbwertsbreite $\tilde{\nu}_{\text{FWHM}}$ reduziert sich erstaunlicherweise an der

Grenzfläche ($\tilde{\nu}_{\text{FWHM}} = 24 \text{ cm}^{-1}$) im Vergleich zur Gasphasenbande ($\tilde{\nu}_{\text{FWHM}} = 39 \text{ cm}^{-1}$, gesamte Bande) um $\Delta\tilde{\nu}_{\text{FWHM}} = 15 \text{ cm}^{-1}$. Welche Wechselwirkungsmechanismen beim MeI für eine Verringerung der Bandenbreite der Grenzflächenbande verantwortlich sind, kann an dieser Stelle nicht abschließend geklärt werden. Das MeI-Spektrum ist in der Literatur bekannt und spektroskopisch ausgewertet [133], [134]. Es handelt sich bei der sowohl in der Gasphase als auch an der Grenzfläche gemessenen Bande um den $2\nu_4^0$ -Oberton mit A_1 -Symmetrie der asymmetrischen Steckschwingung der CH_3 -Gruppe, deren Fundamente bei $\tilde{\nu} = 3060.08 \text{ cm}^{-1}$ liegt. Das Molekül hat C_{3v} -Symmetrie, folglich handelt es sich um eine parallele Bande. Die beiden Maxima der Bande in der Gasphase können somit dem P- und R-Zweig zugeordnet werden. Dass die Rotationsstruktur der Bande, die im Gasphasenspektrum noch erkennbar ist, an der Grenzfläche nicht mehr aufgelöst wird, liegt vermutlich an der eingeschränkten Beweglichkeit der Moleküle in der adsorbierten, Flüssigkeits-ähnlichen Phase.

In Tabelle 9 sind die Bandenlagen der Absorptionsmaxima der in Abbildung 41 gezeigten Spektren und vergleichender Literaturdaten aufgelistet.

Tabelle 9 Vergleich der gemessenen Lage (Wellenzahl / cm^{-1}) der MeI-Bandenmaxima mit Literaturdaten

Phase	diese Arbeit (<i>ew</i> -CRDS, FT-IR)	FT-NIR-Atlas [129] (FT-IR)	PNNL Daten- bank [128] (FT-IR)	Duncan <i>et al.</i> [134] (FT-IR)	Ahmed <i>et al.</i> [133] (Spek- trophotome- trie)
Gasphase	6040	-	6040	6052 (Banden- mitte)	-
	6063	-	6063	-	-
Grenzfläche (flüssige Phase)	6028	(6021)	-	-	(6028)

Die FT-IR-Gasphasenmessung des MeIs zeigt eine gute Übereinstimmung mit den FT-IR-Daten von Sharpe *et al.* (PNNL Datenbank). Die Verschiebung der Grenzflächenbande um $\Delta\tilde{\nu} = 7 \text{ cm}^{-1}$ im Vergleich zur im FT-NIR-Atlas angegebenen Lage der Absorptionsbande könnte darauf hindeuten, dass sich die Struktur bzw. die molekularen Wechselwirkungen in der ersten oder den ersten adsorbierten Moleküllagen noch von der flüssigen Phase unterscheidet. Im Folgenden wird daher die Anzahl der Moleküllagen auf der Grenzfläche bestimmt.

5.4.2 Oberflächenbedeckung und molekulare Ausrichtungseffekte

BET-Auswertung

Die Aufnahme der Adsorptionsisothermen im Bereich von $0 \text{ mbar} < p < p_s$ ergab als Ergebnis eine Typ-III-Isotherme. In Abbildung 42 sind die Mittelwerte von 3 Messungen beim Absorptionsbandenmaximum ($\tilde{\nu} = 6028 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 1659 \text{ nm}$) mit p-polarisierter Strahlung dargestellt (bessere Signalstärke als s-Polarisation). Die Messung wurde mit der Standardeinstellung 1 durchgeführt (siehe Kapitel 4.3). Der Messvorgang und die anschließende Auswertung wurden in Kapitel 5.3.5 beschrieben. Es wurde eine Schrittweite von $\Delta p = 10 \text{ mbar}$ gewählt.

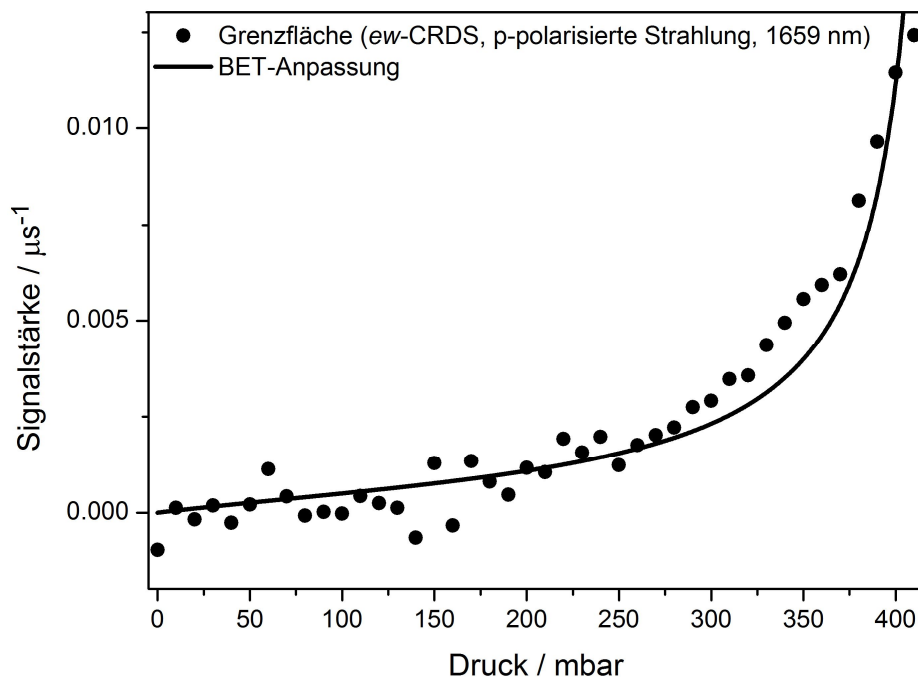


Abbildung 42 Adsorptionsisotherme von MeI (schwarze Punkte), aufgenommen mit p-polarisierter Strahlung bei $\lambda = 1659 \text{ nm}$ (Absorptionsbandenmaximum), mit BET-Anpassung (rote Kurve).

Die BET-Anpassung der Adsorptionsisotherme von MeI liefert für C , $\text{Signal}_{\text{Monolage}}$ und p_s folgende Ergebnisse:

Tabelle 10 Ergebnisse der BET Auswertung der MeI-Adsorptionsisotherme für den BET-Parameter C , das Signal der Monolage $\text{Signal}_{\text{Monolage}}$ und den Sättigungsdampfdruck p_s bei $T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$.

C	$\text{Signal}_{\text{Monolage}} / \mu\text{s}^{-1}$	p_s / mbar
3	0.8×10^{-3}	430

Bei einem Druck von $p = 403$ mbar ergab die Auswertung eine Anzahl von 16 Lagen adsorbierter MeI Moleküle. Der aus der Anpassungsfunktion ermittelte Wert für p_s zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Literaturwert $p_s \approx 450$ mbar ($T = 21$ °C) [131]. Der Wert für C liegt im Grenzbereich zwischen einer Typ-II- und Typ-III-Isotherme und, wie zu erwarten, ist keine bevorzugte Monolagenbildung erkennbar. Dies deutete auf ein ähnliches Adsorptionsverhalten von MeI und TCE an der Quarzoberfläche hin. Als Vergleich zu den mittels BET-Auswertung ermittelten Werten soll im Folgenden die Oberflächenbedeckung mittels des dichroitischen Verhältnisses und Gleichung 30 bestimmt werden.

Auswertung des dichroitischen Verhältnisses

Aufgrund der Lage des Übergangsdipolmoments in der Hauptachse eignet sich das MeI-Molekül, um Ausrichtungseffekte zu untersuchen. Abbildung 43 zeigt eine Gegenüberstellung der mit s- und p-polarisierter Strahlung aufgenommenen Spektren. Es ergibt sich eine übereinstimmende Bandenform und -lage, wobei das s-polarisierte Spektrum ein geringfügiges niedrigeres Absorptionsmaximum aufweist.

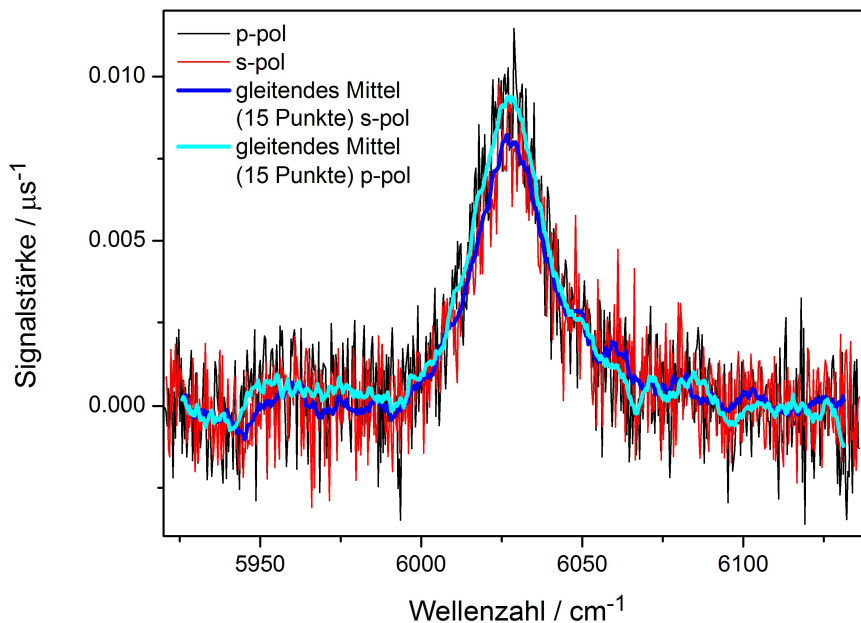


Abbildung 43 Vergleich der Grenzflächenabsorptionsspektren von MeI aufgenommen mit p- (Rohdaten: schwarze Kurve; gleitendes Mittel: hellblaue Kurve) und s-polarisierter Strahlung (Rohdaten: rote Kurve; gleitendes Mittel: dunkelblaue Kurve).

Zur exakteren Ermittlung des dichroitischen Verhältnisses ρ wurde ein festfrequentes Umschallexperiment mit s- und p-polarisierter Strahlung durchgeführt. Die Messung wurde mit der Standardeinstellung 2 (siehe Kapitel 4.3) und bei einem Druck von $p = 403$ mbar vorgenommen.

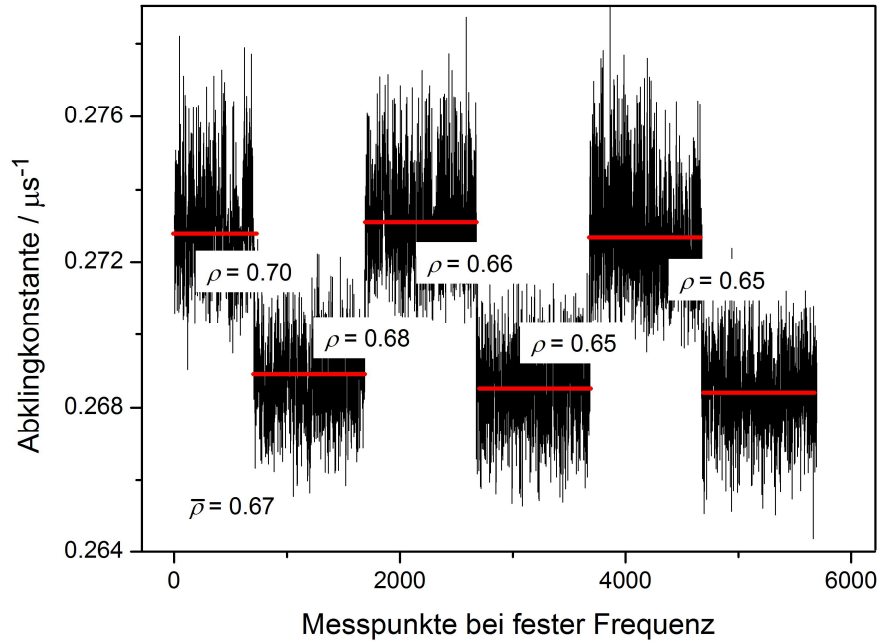


Abbildung 44 Umschaltexperiment zur Bestimmung des dichroitischen Verhältnisses von MeI bei Messungen mit s- und p-polarisierter Strahlung bei $p = 403$ mbar beim Absorptionsbandenmaximum.

Die Berechnung der Anzahl der Moleküle N_{Ads} auf der Oberfläche basiert auf den in Kapitel 5.3.5 ermittelten Werten für die Intensitäten der elektrischen Felder der evaneszenten Welle, dem Einfallswinkel der Strahlung, den Brechungsindizes und $\rho = 0.67$ (bei $p = 403$ mbar, $T = 21$ °C). Es ergibt sich ein Wert von $\Theta = 55.3^\circ$. Aufgrund der Symmetrie der gemessenen Bande liegt das Übergangsdipolmoment entlang der z-Achse im Molekül. Folglich ist der Winkel zwischen der TIR-Oberflächennormalen und dem Übergangsdipolmoment gleich dem Ausrichtungswinkel des Moleküls auf der Oberfläche. Θ wurde somit für die Berechnung von N_{Ads} verwendet. Es wurden für diese Auswertung die Ergebnisse der maximalen Absorbanzen der s-polarisierten Spektren herangezogen. Für die Berechnungen wurde ein Absorptionskoeffizient von $\alpha_{\text{max}} = 0.529$ cm⁻¹ verwendet. Es ergibt sich mit Gleichung 30 ein Wert von $N_{\text{Ads}} = 5.18 \times 10^{15}$ Teilchen pro cm². Mit einem, unter Berücksichtigung der van-der-Waals-Radien, geschätzten Platzbedarf von 15 Å² pro MeI Molekül [135] wird das Ergebnis erhalten, dass 6.67×10^{14} Moleküle pro cm² für eine Monolagenbedeckung benötigt werden. Daraus folgte eine Anzahl von 8 Lagen adsorbierter MeI-Moleküle bei $p = 403$ mbar. Die Verwendung von Gleichung 30 nur mit der Korrektur bezüglich I_y und $\cos\theta$ (also der Annahme einer isotropen Verteilung) ergibt einen Wert von $N_{\text{Ads}} = 5.25 \times 10^{15}$ Teilchen pro cm². Die Berechnung des Platzbedarfes aus der Dichte für eine isotrope Schicht adsorbierter MeI-Moleküle ergibt 22 Å² pro Molekül. Folglich bilden 4.55×10^{14} Moleküle pro cm² eine Monolage. Das lässt auf eine Bedeckung von 12 Lagen MeI-Molekülen schließen.

Vergleich der Methoden zur Ermittlung der Oberflächenbedeckung

Die Ergebnisse der BET-Auswertung und die der Berechnung mittels Gleichung 30 ergeben ungefähr die gleiche Anzahl an Lagen von MeI-Molekülen. Zur Übersicht sind die in diesem Kapitel ermittelten Ergebnisse für N_{Ads} und der Anzahl der Lagen an MeI-Molekülen in Tabelle 11 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen somit unabhängig von möglichen Ausrichtungseffekten deutlich, dass es bei $p = 403$ mbar bereits zur Multilagenbildung kommt. Auch der ermittelte Winkel von $\Theta = 55.3^\circ$ weist auf eine isotrope Verteilung der Moleküle hin, wie es bei einer Multilagenbildung wahrscheinlich der Fall ist, hin.

Tabelle 11 Zusammenfassung der Ergebnisse von der Bestimmung der Anzahl der Moleküle auf der Oberfläche N_{Ads} bei $p = 403$ mbar MeI in der Probenkammer und der sich daraus ergebenden Anzahl adsorbierter Moleküllagen.

	Berechnung über dichroitisches Verhältnis (nach Gleichung 30)	Berechnung für iso- trope Anordnung (Gleichung 30, nur mit I_y und $\cos\theta$ korri- giert)	BET-Auswertung
$N_{\text{Ads}} / \text{Teilchen cm}^{-2}$	5.18×10^{15}	5.25×10^{15}	-
Anzahl der Lagen	8	12	16

Auch für MeI wurde versucht, durch Messung des dichroitischen Verhältnisses als Funktion des Druckes Hinweise auf mögliche molekulare Ausrichtungseffekte bei kleineren Bedeckungen nachzuweisen. Die gemessenen BET-Isothermen in s- und p-Polarisation sind in einer grafischen Darstellung in Anhang C gezeigt; im Rahmen des Rauschens konnte aber keine signifikante Zunahme des dichroitischen Verhältnisses mit abnehmender Bedeckung detektiert werden.

5.5 Fluorbenzol

Die spektroskopische Untersuchung von adsorbiertem Fluorbenzol mittels *ew*-CRDS im NIR an der Quarzoberfläche ist bisher in der Literatur noch nicht publiziert. Die Untersuchung und Auswertung von an der Grenzfläche adsorbiertem Fluorbenzol erfolgte analog zu den TCE- und MeI-Analysen in Kapitel 5.3 und 5.4.

Fluorbenzol liegt bei Zimmertemperatur flüssig vor und besitzt bei einer Temperatur von $T = 21\text{ °C}$ einem Dampfdruck von $p_s = 84\text{ mbar}$ [131].

5.5.1 Fluorbenzol-Spektren

Die Absorptionsbanden von Fluorbenzol wurden bei einem Druck von $p \approx 82.5\text{ mbar}$ aufgezeichnet. In Abbildung 45 ist ein basislinienkorrigiertes Rohdatenspektrum der Fluorbenzol-Grenzflächenabsorptionsbande (schwarze Kurve), aufgenommen mittels des kontinuierlichen Messverfahrens, bei der Verwendung p-polarisierter Strahlung, dargestellt. Die Schrittweite der Messung beträgt $\Delta\tilde{\nu} = 0.4\text{ cm}^{-1}$ ($\Delta\lambda = 0.1\text{ nm}$). Die Messung wurde mit der Standardeinstellung 1 durchgeführt (siehe Kapitel 4.3). Die rote Kurve beschreibt eine gleitende Mittelung über 15 Punkte der kontinuierlichen Messung.

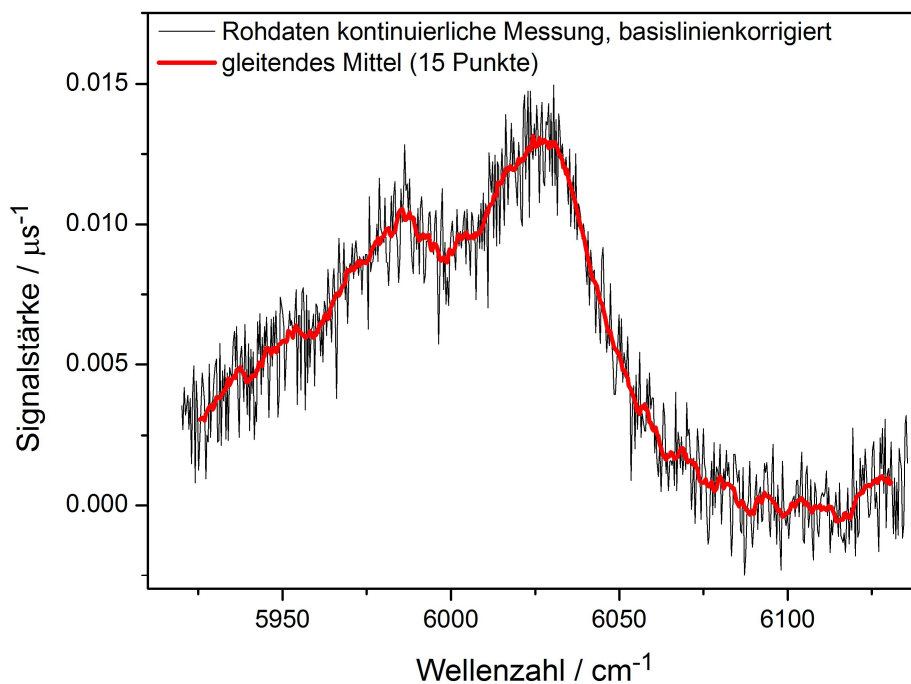


Abbildung 45 Kontinuierliche Messung der Grenzflächenabsorptionsbande (Rohdaten, schwarze Kurve) von Fluorbenzol mit anschließender gleitender Mittelung über 15 Messpunkte (rote Kurve), p-polarisierte Strahlung.

In Abbildung 46 sind die gemessenen Spektren von adsorbiertem Fluorbenzol an der Quarzoberfläche (*ew*-CRDS, rote Kurve) und der Gasphase (FT-IR, blaue Kurve) vergleichend dargestellt. Das Grenzflächenspektrum entspricht dem gemittelten Spektrum aus Abbildung 45. Wie bei den TCE- und MeI-Messungen ist auch bei den Fluorbenzol Grenzflächenmessungen die Gasphase nicht sichtbar. Die Grenzflächenbande konnte unterhalb von $\tilde{\nu} = 5926 \text{ cm}^{-1}$ aufgrund des beschränkten Messbereiches des Spektrometers nicht mehr aufgezeichnet werden. Die Lage der zwei ausgeprägten Bandenmaxima bei $\tilde{\nu} = 6025 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 5986 \text{ cm}^{-1}$ der Grenzflächenmessung stimmt mit dem entsprechenden Spektrum der flüssigen Phase überein [129]. Die Rotverschiebung des Bandenmaximums um $\Delta\tilde{\nu} = 20 \text{ cm}^{-1}$ (stärkeren Bande) bzw. $\Delta\tilde{\nu} = 25 \text{ cm}^{-1}$ (schwächeren Bande) ist im Vergleich mit der Gasphase deutlich zu erkennen. Die Bandenform verändert sich nicht wesentlich. Bassi *et al.* [136] beschreiben die breite Bande als Überlagerung von zahlreichen Obertönen der CH-Schwingungsbanden des aromatischen Ringes, die in zwei ausgeprägte Maxima resultieren. Die Schwingungen weisen alle A_1 - und B_1 -Symmetrie auf und liegen, gemäß der Charaktertafel der Punktgruppe C_{2v} , in der Molekülebene.

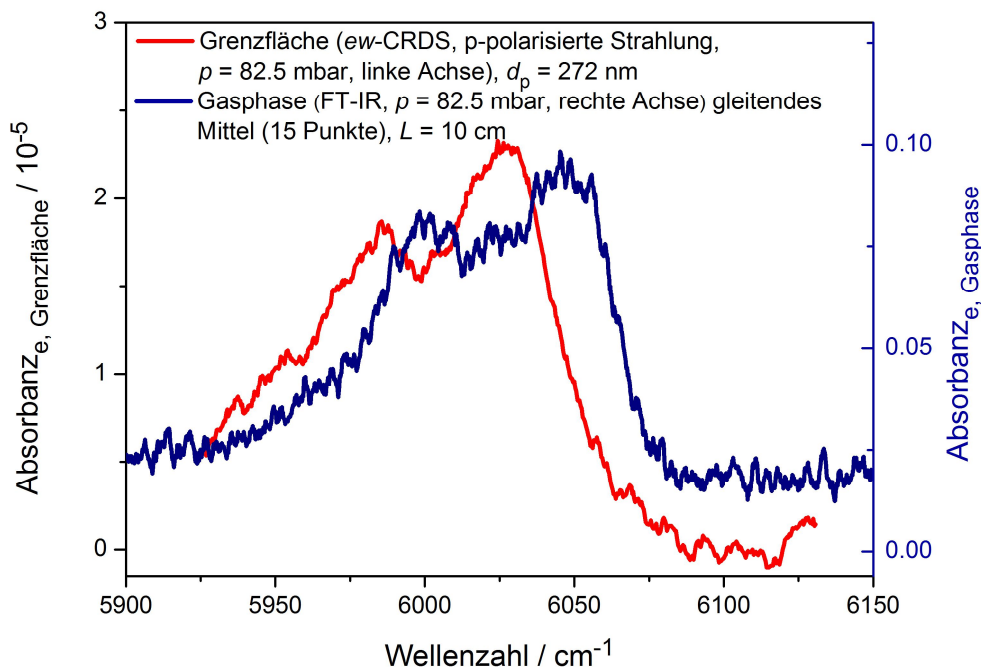


Abbildung 46 Vergleich der Absorptionsspektren der überlagerten CH-Obertonschwingungen von Fluorbenzol an der Grenzfläche (*ew*-CRDS, rote Kurve) und in der Gasphase (FT-IR, blaue Kurve). Die Daten der Grenzflächenmessung stellen die gleitende Mittelung über 15 Messpunkte einer kontinuierlichen Messung dar (siehe Abbildung 45).

In Tabelle 12 sind die Bandenmaxima der in Abbildung 46 gezeigten Absorptionsbanden von Fluorbenzol und vergleichende Literaturdaten aufgelistet, die aus zwei Datenbanken

(FT-NIR Atlas [129] und PNNL Datenbank [128]) und einer Veröffentlichung von Bassi *et al.* entnommen wurden. Die Daten von Bassi *et al.* beruhen auf Gasphasenmessungen mit optoakustischer und optothermalen Spektroskopie. Alle Daten zeigen eine gute Übereinstimmung.

Tabelle 12 Vergleich der gemessenen Lage (Wellenzahl / cm^{-1}) der Bandenmaxima von Fluorbenzol mit Literaturdaten.

Phase	diese Arbeit (<i>ew</i> -CRDS, FT-IR)	FT-NIR Atlas [129] (FT-IR)	Bassi <i>et al.</i> [137] (optoakustische und optothermale Spektroskopie)	PNNL Daten- bank [128] (FT-IR)
Gasphase	6001	-	≈ 6000	6001
	6045	-	≈ 6050	6045
Grenzfläche (flüssige Phase)	5986	(5986)	-	-
	6025	(6025)	-	--

5.5.2 Oberflächenbedeckung und molekulare Ausrichtungseffekte

BET-Auswertung

In Abbildung 47 ist die Messung der BET-Isothermen von Fluorbenzol unter Verwendung p-polarisierter Strahlung dargestellt. Die Messung wurde mit der Standardeinstellung 1 durchgeführt (siehe Kapitel 4.3). Die Ausführung der Messung und anschließende Auswertung wurden in Kapitel 5.3.5 beschrieben. Die Schrittweite bei der Fluorbenzol Adsorptionsisotherme beträgt $\Delta p = 5$ mbar. Die Aufnahme der Adsorptionsisotherme von Fluorbenzol zeigt den Verlauf einer Typ-III-Isothermen.

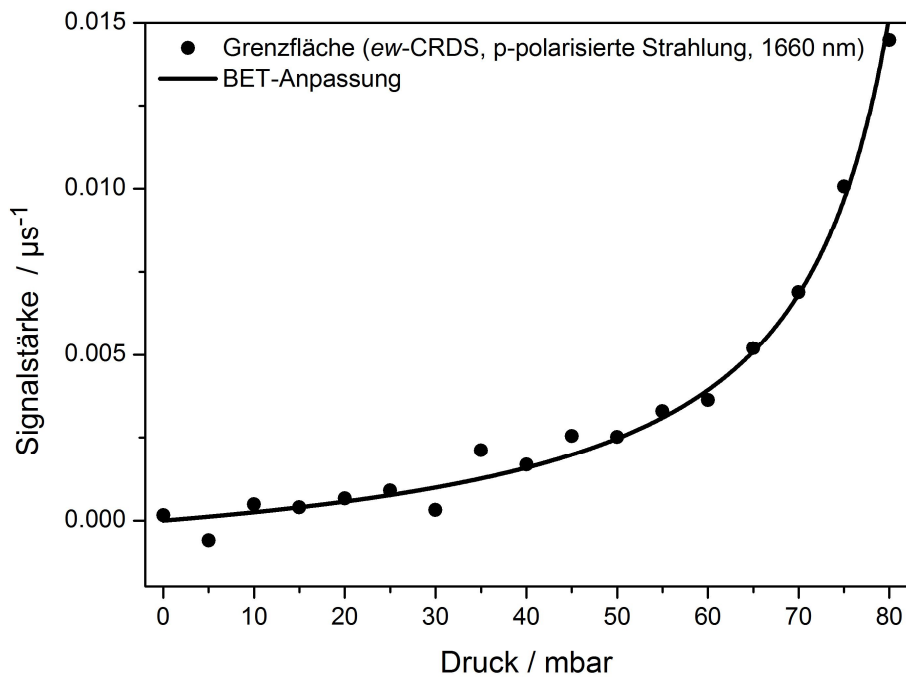


Abbildung 47 Adsorptionsisotherme von Fluorbenzol (schwarze Punkte), aufgenommen mit p-polarisierter Strahlung bei $\lambda = 1660$ nm (Absorptionsbandenmaximum), mit BET-Anpassung (rote Kurve).

Die BET-Anpassung der Adsorptionsisotherme von Fluorbenzol liefert für C , $\text{Signal}_{\text{Monolage}}$ und p_s folgende Ergebnisse:

Tabelle 13 Ergebnisse der BET-Auswertung der Fluorbenzol-Adsorptionsisotherme für den BET-Parameter C , das Signal der Monolage $\text{Signal}_{\text{Monolage}}$ und den Sättigungsdampfdruck p_s .

C	$\text{Signal}_{\text{Monolage}} / \mu\text{s}^{-1}$	p_s / mbar
1	2×10^{-3}	90.5

Der mit der Anpassungsfunktion ermittelte Wert für p_s stimmt mit einer Abweichung von 8 % einigermaßen gut mit dem Literaturwert überein, der bei $p_s \approx 84$ mbar bei $T = 21$ °C

[131] liegt. Der Wert für C liegt im Grenzbereich zwischen einer Typ-II und Typ-III-Isotherme und es ist somit keine bevorzugte Monolagenbildung erkennbar. Für einen Druck von $p = 82.5$ mbar ergibt sich eine Anzahl von 8 Lagen adsorbierter Fluorbenzol-Moleküle.

Auswertung des dichroitischen Verhältnisses

Aufgrund der Lage der Übergangsdipolmomente der unterschiedlichen Oberton-CH-Schwingungen in der Molekülebene kann mit polarisationsabhängigen Messungen auf die mögliche Ausrichtung des aromatischen Ringes bezüglich der TIR-Oberfläche geschlossen werden. In Abbildung 48 sind die basislinienkorrigierten Rohspektren der Grenzflächenbande von Fluorbenzol unter der Verwendung von s- und p-polarisierter Strahlung dargestellt. Genau wie bei den TCE- und MeI-Messungen sind Unterschiede in der Höhe des Absorptionsmaximums zu erkennen.

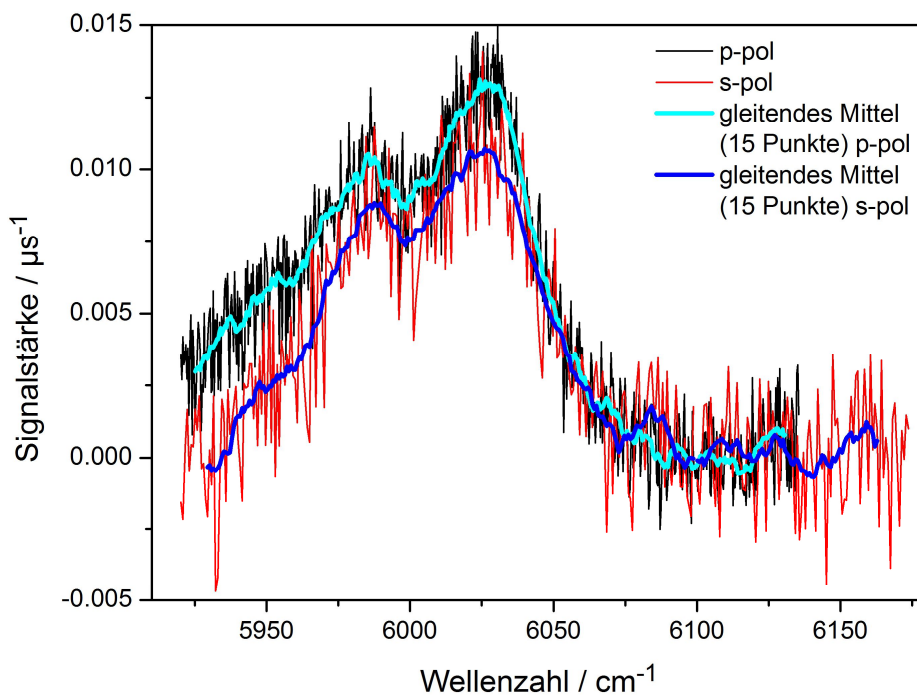


Abbildung 48 Vergleich der Grenzflächenabsorptionsspektren von Fluorbenzol aufgenommen mit p- (Rohdaten: schwarze Kurve; gleitendes Mittel: hellblaue Kurve) und s-polarisierter Strahlung (Rohdaten: rote Kurve; gleitendes Mittel: dunkelblaue Kurve).

Zur genauen Ermittlung des dichroitischen Verhältnisses dient das in Abbildung 49 gezeigte Umschallexperiment mit s- und p-polarisierter Strahlung (Festfrequenzmessung). Die Messung wurde mit der Standardeinstellung 2 durchgeführt (siehe Kapitel 4.3). Die Rauschcharakteristik weist darauf hin, dass der Laser bzw. die Cavity nicht Moden-stabil

betrieben werden konnte, was am Auftreten der zwei unterschiedlichen Abklingkonstanten zu erkennen ist. Zur Auswertung wurde manuell der Mittelwert der kleineren Abklingkonstante herangezogen, da dieser über die gesamte Messung stabil war.

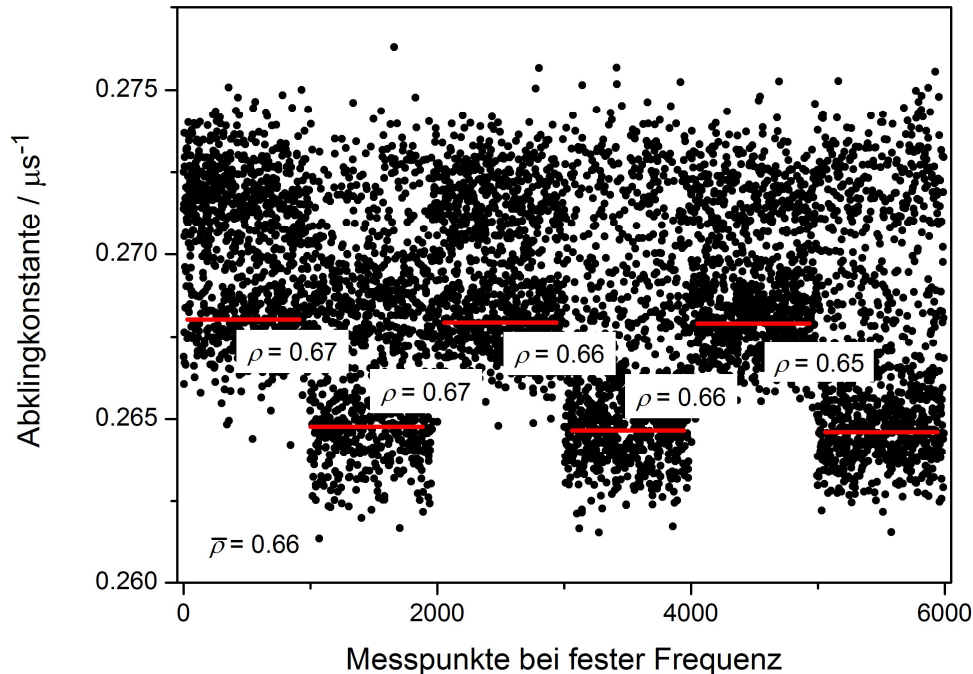


Abbildung 49 Umschaltexperiment zur Bestimmung des dichroitischen Verhältnisses von Fluorbenzol bei Messungen mit s- und p-polarisierter Strahlung bei $p = 82$ mbar beim Absorptionsbandenmaximum von Fluorbenzol bei $\lambda = 1659$ nm.

Das Experiment liefert für Fluorbenzol bei $p = 82$ mbar einen Wert von $\rho = 0.66$. Die Berechnung der Anzahl der Moleküle auf der Oberfläche N_{Ads} basiert auf den in Kapitel 5.3.3 angegebenen Werten für die Intensität der evaneszenten Welle $I_{x,y,z}$ und ρ . Es ergibt sich ein mittlerer Polarwinkel des Übergangsdipolmomentes zur Oberflächennormalen von $\theta = 55.0^\circ$. Aufgrund der Lage der Übergangsdipolmomente in der Molekülebene und folglich ist der Winkel zwischen der Oberflächennormalen und dem Übergangsdipolmoment gleich dem Ausrichtungswinkel des Moleküls auf der Oberfläche. θ wurde somit für die Berechnung von N_{Ads} verwendet. Es wurden für diese Auswertung Ergebnisse der Messungen mit s-polarisierter Strahlung herangezogen und dabei bei $p = 82.5$ mbar ein maximaler Absorptionskoeffizient von $\alpha_{\text{max}} = 0.557 \text{ cm}^{-1}$ zu Grunde gelegt. Es ergibt sich ein Wert von $N_{\text{Ads}} = 1.42 \times 10^{15}$ Teilchen pro cm^2 . Daraus folgt unter Berücksichtigung der van-der-Waals-Radien ermittelten Molekülgröße von 32 \AA^2 [135] (3.13×10^{14} Teilchen / cm^2 pro Lage) eine Anzahl von 4.5 Lagen adsorbierter Fluorbenzol Moleküle. Die Annahme einer isotropen Verteilung, also die Verwendung der Gleichung 30 ohne die Korrekturfaktoren für die Ausrichtungseffekte ergibt einen nahezu identischen Wert von

$N_{\text{Ads}} = 1.43 \times 10^{15}$ Teilchen pro cm^2 . Die Berechnung des Platzbedarfes aus der Dichte für eine isotrope Schicht adsorbierter Fluorbenzol-Moleküle ergibt mit 29 \AA^2 einen kleineren Wert als bei planarer Anordnung und folglich bilden 3.45×10^{14} Moleküle pro cm^2 eine Monolage. Das lässt auf eine Bedeckung von 4.1 Lagen Fluorbenzol-Molekülen schließen.

Vergleich der Ergebnisse der Oberflächenbedeckung

Zur Übersicht sind die in diesem Kapitel ermittelten Ergebnisse für N_{Ads} und der Anzahl der Lagen an Fluorbenzol-Molekülen vergleichend in Tabelle 14 dargestellt. Die Ergebnisse für die Anzahl der Lagen von Fluorbenzol bei $p = 82$ mbar liegen in etwa um den Faktor zwei auseinander, beide Werte zeigen aber eindeutig, dass es zur Multilagenbildung kommt.

Tabelle 14 Zusammenfassung der Ergebnisse der Bestimmung der Anzahl der Moleküle auf der Oberfläche N_{Ads} bei $p = 82$ mbar Fluorbenzol in der Probenkammer und der sich daraus ergebenden Anzahl der adsorbierten Moleküllagen.

	Berechnung über dichroitisches Verhältnis (nach Gleichung 30)	Berechnung für isotrope Anordnung (Gleichung 30, nur mit I_p und $\cos\theta$ korrigiert)	BET-Auswertung
$N_{\text{Ads}} / \text{Teilchen cm}^{-2}$	1.42×10^{15}	1.43×10^{15}	-
Anzahl der Lagen	4.5	4.1	8

Es wäre durchaus denkbar, dass sich das Molekül aufgrund der van-der-Waals-Wechselwirkungen des aromatischen Ringes mit der Quarz-Oberfläche bevorzugt planar auf die Oberfläche legt. Dann wäre der in Tabelle 14 angegebene Wert als untere Grenze anzusehen. Für das dichroitische Verhältnis bei perfekter planarer Ausrichtung ($\Theta = 90^\circ$) müsste sich ein Wert von $\rho = 2$ ergeben. Daher wurde auch für Fluorbenzol versucht, durch Messung des dichroitischen Verhältnisses als Funktion des Druckes Hinweise auf solche möglichen molekularen Ausrichtungseffekte bei kleineren Bedeckungen zu erhalten. Die gemessenen BET-Isothermen in s- und p-Polarisation sind in einer grafischen Darstellung in Anhang C gezeigt; im Rahmen des Rauschens konnte aber keine Zunahme des dichroitischen Verhältnisses mit abnehmender Bedeckung detektiert werden.

5.6 Übergeordnete Diskussion & Ausblick

In Kapitel 5.1–5.5 wurden die Ergebnisse dieser Arbeit diskutiert. Dieses Kapitel 5.6 gibt eine übergeordnete, zusammenfassende Diskussion der beiden Kernpunkte. Das sind zum einen die Charakterisierung und die Optimierung des *ew*-CRD-Spektrometers und zum anderen die Messungen der Adsorptionscharakteristik der untersuchten Substanzen auf Quarz.

5.6.1 Spektrometer

Die Empfindlichkeit des Spektrometers wird durch die Cavity-internen Resonanzeffekte bestimmt. Ein Vergleich der in dieser Arbeit erreichten Empfindlichkeiten mit anderen *ew*-CRDS-Aufbauten wurde in Kapitel 5.3.2 im Zusammenhang mit den TCE-Messungen gegeben. Der Vorteil von *ew*-CRDS im Gegensatz zu anderen Methoden zur Untersuchung von Grenzflächen liegt in der Möglichkeit, prinzipiell höhere Empfindlichkeiten zu erreichen. Für die lange Weglänge durch die Probe ist die CRD-Spektroskopie allgemein bekannt. Die ATR-Spektroskopie (*attenuated total reflection*; abgeschwächte Totalreflexion) ist eine sehr ähnliche Methode zur Untersuchung von Grenzflächen, bei der in einem Wellenleiter oder langem Prisma (mehrere cm) mehrere Totalreflexionen stattfinden. Die Strahlung läuft allerdings im Gegensatz zur *ew*-CRDS nur einmal durch das TIR-(*total internal reflection*)-Element und wird anschließend detektiert. Dabei erfolgt jede der Totalreflexionen an einer anderen Stelle der Grenzfläche, die Messung findet somit nicht lokalisiert statt. Des Weiteren bestimmt die reduzierte Anzahl an Totalreflexionen die Empfindlichkeit, die somit kleiner als bei der *ew*-CRDS sein müsste. Beispiele für ATR-Spektroskopie sind die FTIR-ATR [138][139][140], IOW-(*integrated optical waveguide*)-ATR [141] und TIRF (*total internal reflection fluorescence*) [3][141]. Speziell der Einsatz von Lichtwellenleitern und folglich die gesteigerte Anzahl an TIR-Events erhöht die Empfindlichkeit der ATR-Methoden, die im Bereich von Submonolagen- bis Monolagen- Empfindlichkeit liegt [141]. Eine weitere Methode zur Untersuchung von Grenzflächen stellt die TIR-Raman-(TIRR)-Spektroskopie dar, die genau wie die ATR-IR-(Infrarot)-Spektroskopie eine Empfindlichkeit aufweist, mit der Monolagen organischer Moleküle detektiert werden können [142]. Pipino *et al.* stellten eine vergleichbare Empfindlichkeit ihrer monolithischen Cavity mit einem planen, optischen Wellenleiter, mit einer speziellen, Analyten-anreichernden Beschichtung fest [32]. Die erwartete höhere Empfindlichkeit der *ew*-CRDS im Vergleich zur ATR-Spektroskopie

wird in der Literatur kaum anhand konkreter Beispiele bezüglich der minimal detektierbaren Absorbanzen diskutiert. Aufgrund der beschriebenen Möglichkeit, Submonolagen und Monolagen mittels ATR-IR- und TIRR-Spektroskopie zu detektieren, scheint die Empfindlichkeit der verschiedenen *ew*-CRDS Methoden aber in der gleichen Größenordnung wie die von ATR-Verfahren zu liegen.

Basierend auf einer sehr langen Ringdownzeit von etwa $\tau = 3.7 \mu\text{s}$, was etwa 2100 effektiven Totalreflexionen an der Grenzfläche entspricht, konnten in dieser Arbeit kleinste Absorptionen von $A_{\text{min,e}} = 2.19 \times 10^{-6}$ (25 Mittelungen) nachgewiesen werden, was im Vergleich zu der Literatur ein sehr guter Wert ist. Eine Möglichkeit zur weiteren Erhöhung der Empfindlichkeit des hier beschriebenen Spektrometers wäre, in Anlehnung an die in der ATR-Spektroskopie eingesetzten Lichtwellenleiter, das Prisma so zu modifizieren, dass mehrere TIR-Events bei einem Durchgang der Strahlung durch die Cavity stattfinden. Das Prisma müsste dafür in der Höhe gekürzt und der Strahlengang leicht verändert werden. Das Resultat sollten höhere Absorptionen der Substanzen und folglich ein besseres Detektionsvermögen sein. Genau wie bei der ATR-Spektroskopie findet die Untersuchung der Grenzfläche dann nicht mehr lokalisiert statt.

Eine weitere Möglichkeit zur Reduzierung oder sogar Verhinderung der empfindlichkeitsreduzierenden Resonanzeffekte (siehe Kapitel 5.1.2) wäre der Einbau des Prismas im Brewster-Winkel θ_B [112]. Das Einbringen von Plansubstraten im Brewster-Winkel [38], [39], [143] sowie auch Spiegel-Prisma-Spiegel-Cavities [90] werden in der Literatur beschrieben. Der Vorteil läge darin, dass an den Seitenflächen des Prismas reflektierte Strahlung nicht in die Cavitymoden zurückgestrahlt, sondern in eine andere Richtung abgelenkt wird. Dieser Effekt wurde im neu aufgebauten Spektrometer allerdings gerade dazu ausgenutzt, durch das Prisma bedingte Lichtverluste zu verringern. Das wäre mit einem Brewster-Winkel-Aufbau nur noch für eine Polarisationsrichtung (p-Polarisation) zu erreichen. Polarisationsabhängige Messungen wären mit so einem Aufbau folglich nicht möglich.

Der Neuaufbau des Spektrometers für den MIR-(mittleres Infrarot)-Spektralbereich würde aufgrund größerer Absorptionskoeffizienten von Substanzen das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verbessern. Dass in dieser Arbeit ein *ew*-CRD-Spektrometer für Messungen im NIR- anstatt MIR-Bereich entwickelt wurde, liegt in der verfügbaren Lichtquelle und der im Allgemeinen sehr hohen Qualität der verwendeten Optiken begründet. Zu Beginn der Arbeit waren Spiegel für den MIR-Bereich mit dem erforderlichen Refle-

xionsgrad für CRDS-Messungen sowie eine geeignete breit durchstimmbare IR-Lichtquellen nicht erhältlich bzw. im Arbeitskreis nicht verfügbar. Dielektrische Spiegel sind inzwischen im IR-Bereich bis $\lambda = 20 \mu\text{m}$ mit Reflexionsgraden mit $R > 99.96 \%$ erhältlich [144]–[146]. Der genaue Reflexionsgrad hängt jedoch stark von der genauen Wellenlänge ab, für die der Spiegel beschichtet wurde. Diese Qualitäten der Optiken reichen aus, um CRDS-Experimente durchzuführen. Auch in Bezug auf die MIR-Lichtquellen hat es in den letzten Jahren Weiterentwicklungen gegeben. Diese zeichnen sich inzwischen durch breite Abstimmungsmöglichkeiten aus. Es gibt mittlerweile viele Firmen, die optische parametrische Oszillatoren (OPO) als MIR, *cw* oder gepulste Lichtquelle anbieten [147]–[149]. Ein solches OPO-System wird im Arbeitskreis Friedrichs seit kurzem für IR-CRDS-Gasphasenmessungen verwendet [150]. Des Weiteren stehen auf dem Markt QCL- (Quantenkaskadenlaser) und DFB- (*distributed feedback laser*, Laser mit verteilter Rückkopplung)-Lasersysteme für den MIR-Bereich als Strahlungsquelle zur Verfügung [151]–[153]. Ein Umbau des *ew*-CRDS-Spektrometers für Absorptionsmessungen im MIR-Bereich wäre somit prinzipiell möglich. Ein limitierender Faktor wäre insbesondere das Prisma, da die Transmission üblicher optischer Materialien im IR geringer ist als im NIR-Bereich.

Die Verwendung einer Breitbandlichtquelle in Bezug auf die Optimierung des Spektrometers wird in Kapitel 5.6.3 im Zusammenhang mit spektralen Messungen diskutiert.

5.6.2 Absorptionsmessungen von TCE, MeI und Fluorbenzol

Es wurden in dieser Arbeit die drei polaren Substanzen Trichlorethylen (TCE), Methyljodid (MeI) und Fluorbenzol vermessen, die vergleichsweise intensive Oberton-Absorptionsbanden im CH-Streckschwingungsbereich aufweisen. Es konnte von allen Substanzen eine Grenzflächenabsorptionsbande im NIR aufgenommen werden. Die Bandenmaxima liegen alle in der Mitte des möglichen Messbereiches des Spektrometers $1620 \text{ nm} < \lambda < 1690 \text{ nm}$ ($6173 \text{ cm}^{-1} > \tilde{\nu} > 5917 \text{ cm}^{-1}$). Die Absorptionsbanden von TCE ($\tilde{\nu}_{\text{FWHM}} = 27 \text{ cm}^{-1}$) und MeI ($\tilde{\nu}_{\text{FWHM}} = 24 \text{ cm}^{-1}$) konnten vollständig aufgezeichnet werden, die sehr breite Absorptionsbande von Fluorbenzol ($\tilde{\nu}_{\text{FWHM}} = 84 \text{ cm}^{-1}$) allerdings nicht. Für alle drei Substanzen ergaben die optischen BET-Messungen Typ-III-Isothermen. Obwohl die Substanzen alle recht polar sind, sind die Quarz-Substanz-Wechselwirkungen energetisch nicht so stark bevorzugt, als dass sie sich in den Isothermen als ausgeprägte Monolage zeigen würden. Vielmehr wurden in den Experimenten meist mehrere

Schichten dicker Multilagen detektiert, wobei die effektive Anzahl der Schichten sehr gut bestimmt werden konnte. Sowohl die Anpassung der BET-Isothermen als auch die direkte Berechnung der Oberflächenbelegungen aus den Absorptionen (im Vergleich mit Gasphasenspektren und unter Berücksichtigung möglicher Ausrichtungseffekte) lieferten konsistente Werte. Die Empfindlichkeit des Spektrometers lag in der Größenordnung der Monolagendetektion.

Hinsichtlich der Untersuchung der von Pipino *et al.* [32] diskutierten Ausrichtungseffekte von TCE auf Quarz wurden für alle drei Substanzen polarisationsabhängige Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen weisen für die Multilagen aus 5–13 adsorbierten Schichten (nicht unerwartet) auf eine isotrope Verteilung der Moleküle an der Grenzfläche hin. In allen drei Fällen war das Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei Oberflächenbedeckungen, die einer Mono- bzw. Submonolage entsprechen, so klein, dass innerhalb der Fehler keine sichere Aussage über das dichroitische Verhältnis und damit eventuelle Ausrichtungseffekte der Moleküle an der Grenzfläche getroffen werden kann.

Aussichtsreicher wäre in dieser Hinsicht die Untersuchung von Substanzen, die Wasserstoffbrückenbindungen mit der Oberfläche ausbilden. Versuche, solche Substanzen zu detektieren, scheiterten bisher an den zu schwach ausgeprägten CH-Obertonbanden.

5.6.3 Weiterentwicklung des Spektrometers

Ein Problem des Spektrometers für die Messung von Absorptionsbanden an der Grenzfläche ist der durch die verschiedenen Komponenten (Optiken, Fenster der Cavity, ECDL, Wellenlängenmessgerät, Detektor) limitierte mögliche Messbereich des Spektrometers. Dieser schränkt die Zahl nachweisbarer Substanzen stark ein. Mit den vorhandenen Komponenten des Spektrometers lässt sich dieser Bereich nicht ausdehnen. Ein weiterer Nachteil bei der Aufzeichnung von Absorptionsbanden mit der beschriebenen Methode liegt in der sehr langen Messzeit, die typischerweise für die Messung einer kompletten Bande im Stundenbereich lag. Das schmalbandige Diodenlasersystem ist nicht geeignet, um schnell über größere Wellenlängenbereiche zu scannen.

Es werden in der Literatur Breitband-Varianten von *ew*-CEAS-(*cavity enhanced absorption spectroscopy*)-Experimenten beschrieben. Schnippering *et al.* nutzten eine Superkontinuum-Lichtquelle für die Detektion elektrochemisch generierter Spezies ($450 \text{ nm} < \lambda < 2500 \text{ nm}$, $A_{\text{min}} = 1.4 \times 10^{-5}$) [87]. Van der Sneppen *et al.* verglichen die erreichbaren Empfindlichkeiten beim Einsatz einer weißen LED (*light emitting diode*) als

Lichtquelle ($420 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$, $A_{\min} \approx 10^{-4}$ – 10^{-5}) mit einem Superkontinuum-Laser ($450 \text{ nm} < \lambda < 2500 \text{ nm}$, $A_{\min} \approx 10^{-5}$ – 10^{-6}) [88]. Ruth *et al.* zeichneten Absorptionsspektren von an der Oberfläche adsorbierten Metalloporphyrinen mit einer Xenon-Kurzbogenlampe auf (Verlust pro Cavitylänge: 2×10^{-5}) und untersuchten dabei unter anderem auftretende Bandenverbreiterungen und -verschiebungen im Zusammenhang mit der Oberflächenkonzentration und Art der adsorbierten Substanzen [89]. Der insgesamt gesehen geringeren Empfindlichkeit von Breitbandmessungen im Vergleich zur Verwendung schmalbandiger Laser steht die große Zeitersparnis bei einer Messung von Spektren entgegen. Die geringere Empfindlichkeit der Breitband-Experimente wird also durch die Möglichkeit ausgeglichen, viele hintereinander wiederholte Messungen zu mitteln (Multiplex-, Fellgett-Vorteil). Bei der Verwendung einer Breitbandlichtquelle und des in dieser Arbeit beschriebenen Aufbaus könnte es sich einerseits gegenteilig auswirken, dass mehrere Cavitymoden simultan angeregt werden, die jeweils alle die beschriebenen Resonanzeffekte aufweisen dürften. Andererseits können sich bei einer Vielzahl angeregter Moden diese Resonanzeffekte, die für jede Mode spektral unterschiedlich sind, mehr oder weniger herausmitteln. Es bleibt zu überprüfen, ob letztendlich dadurch die Empfindlichkeit eher gesteigert werden kann, oder am Ende eine vergleichbare Empfindlichkeit resultiert. Definitiv ermöglicht jedoch die Verwendung einer Breitband-Lichtquelle eine leichtere Erfassung und Identifizierung von spektralen Veränderungen wie zum Beispiel Verschiebungs- und Verbreiterungseffekte.

Messungen mit fester Frequenz sollten im Vordergrund bei der Weiterentwicklung und Optimierung des momentan vorhandenen Spektrometers stehen. Solche Messungen erlauben die Untersuchung dynamischer Prozesse an der Grenzfläche, sprich der Untersuchung von heterogenen Reaktionen (Katalyse / Kinetik). Viele Substanzen haben sehr breite Absorptionsbanden, die mit dem Messbereich des Spektrometers überlappen. Bisher reicht die Empfindlichkeit des Spektrometers allerdings noch nicht aus, um diese Substanzen mit häufig kleinen Absorptionskoeffizienten zu detektieren. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit könnten die oben beschriebenen Maßnahmen beitragen. Ein Vorteil eines kompletten Neuaufbaus des Spektrometers im MIR-Bereich wäre allerdings, dass dort die Absorptionskoeffizienten der meisten Substanzen wesentlich größer sind als im NIR-Bereich. Ein Nachteil wäre, dass dort intensive Wasserbanden das Spektrum überlagern. Wasser adsorbiert sehr leicht an Quarz, so dass bei diesen Messungen noch konsequenter auf Wasserfreiheit geachtet werden müsste. Gleiches gilt für die prinzipiell mit

dem Spektrometer möglichen Messungen an der Grenzfläche zwischen Quarz und Flüssigkeiten [128].

Die dichroitischen Messungen in dieser Arbeit wurden bei fester Frequenz durchgeführt und haben großes Potential, detaillierte Informationen zu den an der Grenzfläche adsorbierten Substanzen zu geben. Messungen und Berechnungen des dichroitischen Verhältnisses werden schon seit vielen Jahren in der Literatur für die Ermittlung der Orientierung des Übergangsdipolmomentes von an der Quarz-Grenzfläche adsorbierten Molekülen zur TIR-Oberflächennormalen und zur Beantwortung unterschiedlicher Fragestellungen herangezogen [27], [30], [33], [141], [154]–[156]. Verwendet wurden dabei bisher meist ATR-Methoden, wobei sowohl Absorptions- als auch Fluoreszenzmessungen von den an den TIR-Elementen (Prismen und Lichtwellenleiter) adsorbierten Substanzen aufgezeichnet wurden. Mit dem Aufkommen von CRDS und CEAS und den entsprechenden *ew*-CRDS und *ew*-CEAS-Aufbauten (siehe Kapitel 3) wurden in diesem Zusammenhang ebenfalls polarisationsabhängige Messungen durchgeführt [26], [28], [29], [66], [70], [72], [89], [97].

Die Experimente dieser Arbeit zeigen, dass das entwickelte *ew*-CRD-Spektrometer erfolgreich für die Untersuchung von an der Grenzfläche zwischen Gas und Quarz adsorbierten Substanzen eingesetzt werden kann. Speziell für die Messungen bei fester Frequenz, die bei weiteren Anwendungen im Vordergrund stehen sollten, eignet sich dieses besonders gut. Weitere, sich dieser Arbeit anschließende Experimente sollten die Adsorption von Substanzen an der Grenzfläche zwischen flüssigen Phasen und Quarz genauer untersuchen. Verdrängungsexperimente, die Untersuchung der Kinetik von Reaktionen (Katalyse), Photolyse sowie Ozonolyse des Adsorbats und weitere Untersuchungen können dazu beitragen, grundlegende Fragestellungen zu Reaktionen auf Quarzpartikeln in der Troposphäre zu beantworten.

6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt den Aufbau eines neuartigen Nahinfrarot-(NIR) *evanescent-wave (ew) continuous-wave (cw)* Cavity-Ringdown-Spektrometers. Das Spektrometer wurde eingehend charakterisiert und die Optimierung der Messdurchführung sowie des Auswerteverfahrens und deren Anwendung vorgestellt. Zunächst wurden spektrale Messungen mit der leeren Cavity durchgeführt, um das Verhalten der Cavity und des Spektrometers genauer zu untersuchen. Die Spektren der leeren Cavity zeigten ausgeprägte Schwebungsstrukturen auf der Grundlinie, deren Ursache Cavity-interne Resonanzeffekte sind. Diese konnten mittels Fourier-Transformation eindeutig unterschiedlichen internen Cavities zugeordnet werden. Weitere Eigenschaften wie die Emissionseigenschaften des ECDLs, die Abhängigkeit der Abklingzeit von der Wellenlänge sowie die Auswirkung auf τ_0 und $\Delta\tau_{\text{Schwebung}}$ bei der Verwendung polarisationsabhängiger Strahlung auf das Transmissionsspektrum wurden untersucht. Die Einstellungen des Spektrometers während der Messungen sowie die anschließende Auswertung der Messdaten wurden daraufhin optimiert. Es konnten zwei Messmethoden etabliert werden, die kontinuierliche Messung und die Aufnahme diskreter Messpunkte, die je nach Fragestellung des Experimentes angewendet wurden.

Trichlorethylen (TCE) diente als Testsubstanz zur Evaluierung des neuen Spektrometers für Grenzflächenabsorptionsmessungen (Grenzfläche zwischen Gas und Quarz). Im Rahmen dieser Messungen wurde die Empfindlichkeit des Spektrometers genauer untersucht, die für 25 gemittelte Abklingkurven im Bereich von $A_{\min,e} = 2.19 \times 10^{-6}$ liegt. Dieser Wert ist im Vergleich mit der Literatur mit Spiegel-Prisma-Spiegel-Cavities erreichten Empfindlichkeiten sehr gut. Die Optimierung aller optischen Komponenten, die zu einer ungewöhnlich langen Ringdownzeit von $\tau = 3.7 \mu\text{s}$ führte, was etwa 2100 effektiven Totalreflexionen an der Grenzfläche entspricht, hat sich somit bewährt. Weitere TCE-Messungen führten zu einem Analyseschema, das sowohl auf TCE als auch auf weitere Substanzen (Methyliodid (MeI) und Fluorbenzol) angewendet wurde. Von allen drei Substanzen wurden Grenzflächenabsorptionsbanden im Bereich von $1630 \text{ nm} < \lambda < 1690 \text{ nm}$ ($6135 \text{ cm}^{-1} > \tilde{\nu} > 5917 \text{ cm}^{-1}$) aufgenommen und die Lage und Form im Vergleich zur analogen Bande der Gasphase sowie die maximale Absorbanz bei gegebenem Druck (nahe des Sättigungsdampfdruckes) ausgewertet. Die Auswertung von Adsorptionsisothermen lieferte Informationen zur Oberflächenbedeckung des

Prismas (Anzahl der Moleküllagen) in Abhängigkeit vom Druck. Trotz ausreichender Empfindlichkeit des Spektrometers zeigte keine der Isothermen eine bevorzugte Monolagenbildung. Es ergibt sich vielmehr eine Typ-III-Isotherme, die mittels der BET- (Brunauer-Emmett-Teller)-Methode ausgewertet wurde. Ist der mittlere Neigungswinkel der Moleküle auf der Oberfläche bekannt, kann aus den Absorptionsdaten ebenfalls auf die Oberflächenbedeckung geschlossen werden. Es wurden somit zwei Methoden zur Ermittlung der Oberflächenbedeckung etabliert, die konsistente Ergebnisse lieferten. Nahe des Sättigungsdampfdruckes ergaben beide Methoden zur Ermittlung der Oberflächenbedeckung eine Multilagenadsorption für TCE, MeI und Fluorbenzol mit einer im Rahmen der Messgenauigkeit konsistenten Anzahl an Moleküllagen.

Tabelle 15 Zusammenfassung der Ergebnisse beider Methoden für die Anzahl der Moleküllagen Nahe des Sättigungsdampfdruckes.

Substanz	BET-Auswertung	Auswertung Absorptionsdaten Grenzfläche und Gasphase
TCE ($p = 79$ mbar, $p_s = 80$ mbar [131])	14.5	12
MeI ($p = 403$ mbar, $p_s = 450$ mbar [131])	10	16
Fluorbenzol ($p = 82$ mbar, $p_s = 84$ mbar [131])	8	4.5

Des Weiteren wurde untersucht, ob das dichroitische Verhältnis, das mittels polarisationsabhängiger Messungen ermittelt wurde, Hinweise auf eine geordnete Ausrichtung der Moleküle auf der Oberfläche liefert. Innerhalb der Messgenauigkeit des Spektrometers konnte der für geordnete Monolagen zu erwartende Anstieg des dichroitischen Verhältnisses in Richtung niedriger Drücke nicht nachgewiesen werden. In allen Fällen ergaben sich mittlere Polarwinkel der Übergangsdipolmomente um $\theta \approx 57^\circ$, also dem Wert, der als isotrope Verteilung der Moleküle auf der Oberfläche interpretiert werden kann.

Anhang

A Korrekturfaktoren Berechnung Oberflächenbelegung

Mittlung über C_∞ -Verteilung

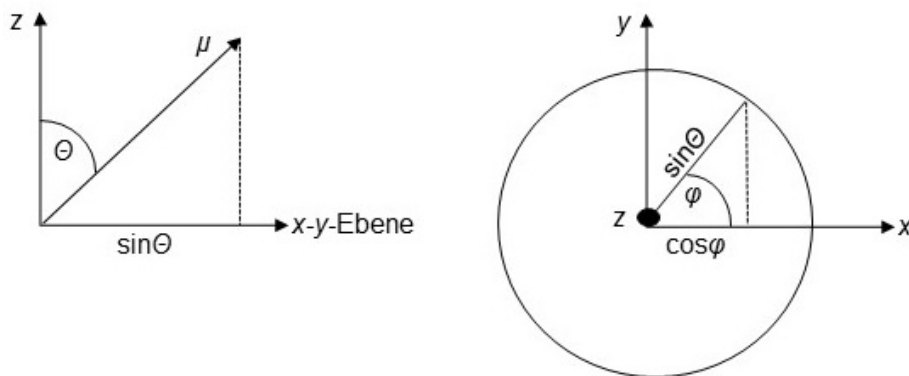


Abbildung 50 Linke Abbildung: Projektion des Übergangsdipolmoments μ auf die x - y -Ebene, rechte Abbildung: Darstellung des Azimutwinkels φ bei einer Darstellung mit Blick von oben auf die x - y -Ebene.

Die Projektion von μ auf die x - y -Ebene entspricht dem effektiven Anteil von μ , der mit I_y wechselwirkt. Zur Berücksichtigung der Ausrichtung von μ in der x - y -Ebene muss außerdem der Kosinus des Azimutwinkels berücksichtigt werden, der in den Grenzen 0 bis 2π variiert. Die Signalintensität ist proportional zu $I_y \cos^2\varphi \sin^2\theta$. Für eine C_∞ -Verteilung der Übergangsdipolmomente um die Achse ergibt sich somit ein Korrekturfaktor $K(\varphi) = (\sin^2\theta)/2$.

Mittlung über isotrope Verteilung

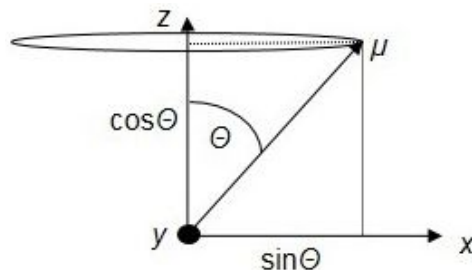


Abbildung 51 Darstellung der Ermittlung des Messwertes und der Verteilungsfunktion für die Berechnung einer isotropen Verteilung, μ = Übergangsdipolmoment des Moleküls.

Abbildung 51 zeigt grafisch die Ermittlung des Korrekturfaktors zur Umrechnung der Signalintensität für eine isotrope Verteilung der Moleküle (Übergangsdipolmomente) in eine δ -Verteilung, in der das Übergangsdipolmoment parallel zur Polarisationsrichtung ist. Bei der Berechnung des Korrekturfaktors muss beachtet werden, dass die Signalintensität proportional zum Übergangsdipolmoment ist. Es ergibt sich somit ein Korrekturfaktor von $K(\theta) = 1/3$.

Flächenkorrektur

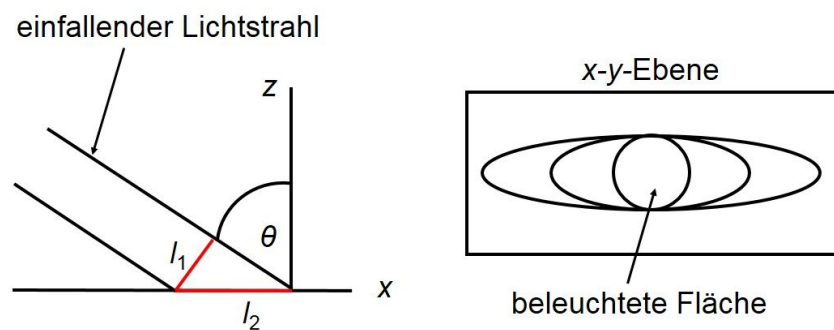


Abbildung 52 Flächenkorrektur, l_1 = Durchmesser beleuchtete Fläche bei senkrechtem Einfall auf die TIR-Fläche, l_2 = Durchmesser beleuchtete Fläche bei schrägem Einfall auf die TIR-Fläche.

Abbildung 52 beschreibt grafisch die polarisationsunabhängige Korrektur der beleuchteten Fläche. Je schräger der Lichtstrahl auf die TIR-Fläche (x - y -Ebene) fällt, desto elliptischer wird diese (mit Blick von oben). Damit nimmt auch die Anzahl der adsorbierten Moleküle zu, die Strahlung absorbieren können. Im Vergleich zum senkrechten Einfall ergibt sich somit ein Korrekturfaktor von $\cos\theta = l_1/l_2$.

B BET-Isothermen gemessen mit s- und p-polarisierter Strahlung

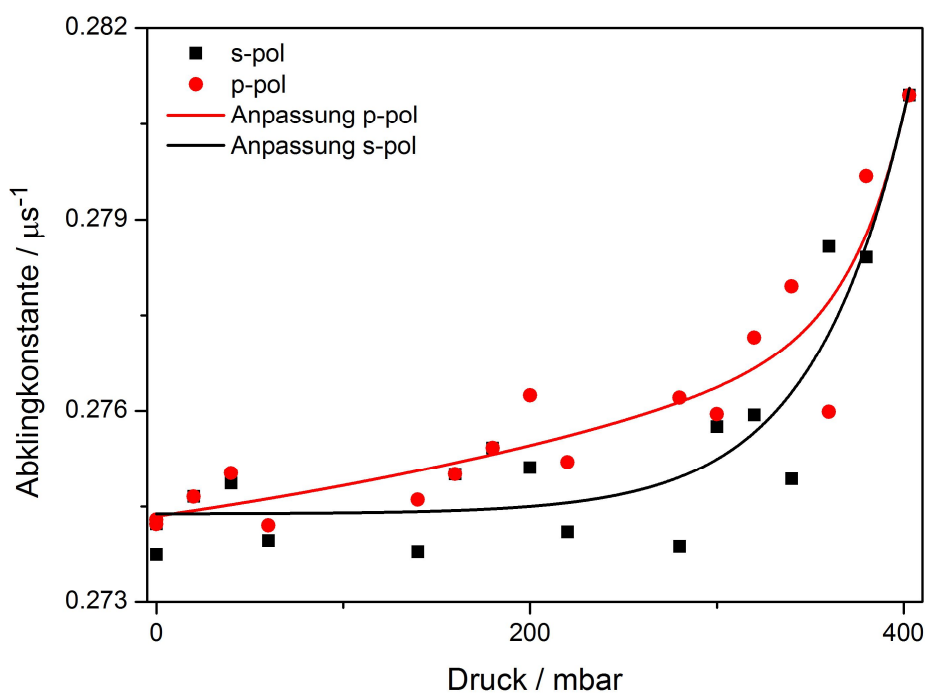


Abbildung 53 Angepasste, gemessene Isothermen von MeI mit p-(rote Punkte und Kurve) und s-polarisierter (schwarze Quadrate und schwarze Kurve) Strahlung bei $\lambda = 1659$ nm.

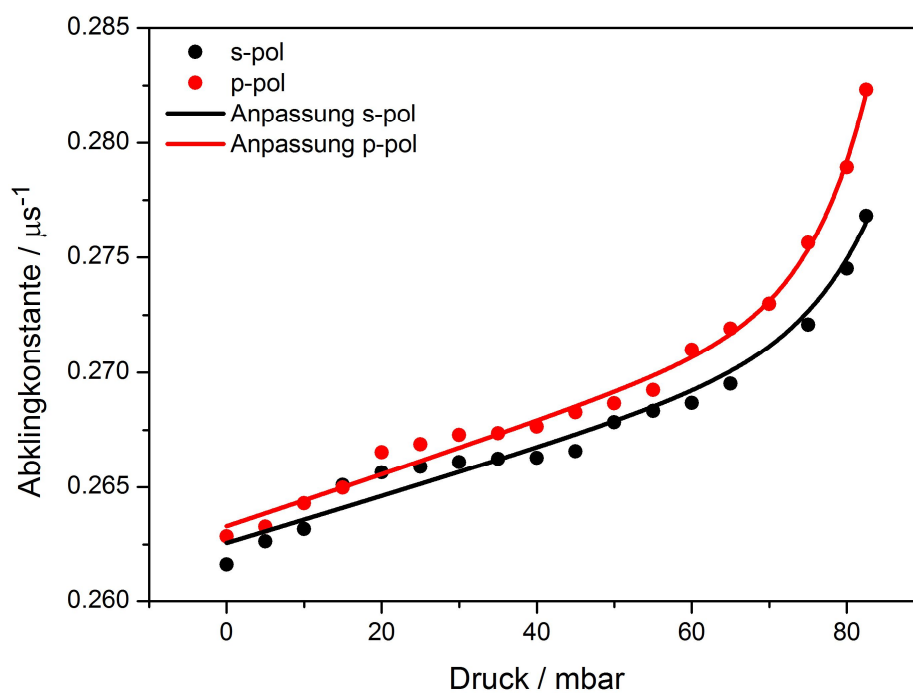


Abbildung 54 Angepasste, gemessene Isothermen von Fluorbenzol mit p-(rote Punkte und Kurve) und s-polarisierter (schwarze Punkte und schwarze Kurve) Strahlung bei $\lambda = 1660$ nm.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Kralik, "Adsorption, chemisorption, and catalysis," *Chemical Papers*, Vol. 68, S. 1625, 2014.
- [2] F. de Fornel, *Evanescent Waves: From Newtonian Optics to Atomic Optics*. 2001.
- [3] D. A. Woods und C. D. Bain, "Total internal reflection spectroscopy for studying soft matter.," *Soft Matter*, Vol. 10, S. 1071, 2014.
- [4] M. Milosevic, *Internal Reflection and ATR Spectroscopy*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2012.
- [5] M. Schnippering, S. R. T. Neil, S. R. Mackenzie, und P. R. Unwin, "Evanescent wave cavity-based spectroscopic techniques as probes of interfacial processes," *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 40, S. 207, 2011.
- [6] G. Berden, R. Peeters, und G. Meijer, "Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications," *Int. Rev. Phys. Chem.*, Vol. 19, S. 565, 2000.
- [7] K. W. Busch und M. A. Busch, Eds., *Cavity-Ringdown Spectroscopy: An ultratrace-absorption measurement technique*. Oxford University Press, 1999.
- [8] C. R. Usher, A. E. Michel, und V. H. Grassian, "Reactions on Mineral Dust," *Chem. Rev.*, Vol. 103, S. 4883, 2003.
- [9] D. M. Cwiertny, M. A. Young, und V. H. Grassian, "Chemistry and Photochemistry of Mineral Dust Aerosol*," *Annu. Rev. Phys. Chem.*, Vol. 59, S. 27, 2008.
- [10] V. H. Grassian, "Chemical Reactions of Nitrogen Oxides on the Surface of Oxide, Carbonate, Soot, and Mineral Dust Particles: Implications for the Chemical Balance of the Troposphere," *J. Phys. Chem. A*, Vol. 106, S. 860, 2002.
- [11] A. L. Goodman, G. M. Underwood, und V. H. Grassian, "Heterogeneous Reaction of NO₂: Characterization of Gas-Phase and Adsorbed Products from the Reaction, 2NO₂(g) + H₂O(a) → HONO(g) + HNO₃(a) on Hydrated Silica Particles," *J. Phys. Chem. A*, Vol. 103, S. 7217, 1999.
- [12] A. L. Sumner, E. J. Menke, Y. Dubowski, J. T. Newberg, R. M. Penner, J. C. Hemminger, L. M. Wingen, T. Brauers, und B. J. Finlayson-Pitts, "The nature of water on surfaces of laboratory systems and implications for heterogeneous chemistry in the troposphere," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 6, S. 604, 2004.
- [13] D. L. Baulch, R. A. Cox, P. J. Crutzen, R. F. Hampson, J. A. Kerr, J. Troe, und R. T. Watson, "Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement I CODATA Task Group on Chemical Kinetics," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 11, S. 327, 1982.
- [14] A. O'Keefe und D. A. G. Deacon, "Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources," *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 59, S. 2544, 1988.
- [15] I. Galli, S. Bartalini, S. Borri, P. Cancio, D. Mazzotti, P. De Natale, und G.

- Giusfredi, "Molecular Gas Sensing Below Parts Per Trillion: Radiocarbon-Dioxide Optical Detection," *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 107, S. 270802, 2011.
- [16] G. Gagliardi und H.-P. Looock, Eds., *Cavity-Enhanced Spectroscopy and Sensing*. Heidelberg: Springer-Verlag, 2014.
- [17] G. Friedrichs, "Sensitive Absorption Methods for Quantitative Gas Phase Kinetic Measurements. Part 2: Cavity Ringdown Spectroscopy," *Zeitschrift für Phys. Chemie*, Vol. 222, S. 31, 2008.
- [18] T. Graf, *Laser, Grundlagen der Laserstrahlerzeugung*, 2. Aufl. Wiesbaden: Springer Fachmedien, 2015.
- [19] I. Newton, *Opticks*. Dover, New York, 1952.
- [20] V. G. Bordo und H.-G. Rubahn, *Optics and Spectroscopy at Surfaces and Interfaces*. Weinheim, 2005.
- [21] H. Niedrig, Hrsg., *Bergmann Schäfer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 3 Optik*, 10. Aufl. Berlin, 2004.
- [22] F. Goos und H. Hänchen, "Ein neuer und fundamentaler Versuch zur Totalreflexion Von F.Goos und H. Hänchen," *Ann. Phys.*, Vol. 11, S. 333, 1937.
- [23] F. Goos und H. Lindberg-Hänchen, "Neumessung des Strahlversetzungseffektes bei Totalreflexion," *Ann. Phys.*, Vol. 440, S. 251, 1949.
- [24] F. Goos und H. Hänchen, "Über das Eindringen des totalreflektierten Lichtes in das dünnere Medium," *Ann. Phys.*, Vol. 435, S. 383, 1943.
- [25] R. H. Renard, "Total Reflection: A New Evaluation of the Goos-Hänchen Shift," *J. Opt. Soc. Am.*, Vol. 54, S. 1190, 1964.
- [26] A. C. R. Pipino, "Ultrasensitive Surface Spectroscopy with a Miniature Optical Resonator," *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 83, S. 3093, 1999.
- [27] N. L. Thompson, H. M. McConnell, und T. P. Burhardt, "Order in supported phospholipid monolayers detected by the dichroism of fluorescence excited with polarized evanescent illumination," *Biophys. J.*, Vol. 46, S. 739, 1984.
- [28] A. C. R. Pipino und M. Michalski, "Climbing the Vibrational Ladder To Probe the OH Stretch of HNO₃ on Silica," *J. Phys. Chem. C*, Vol. 111, S. 9442, 2007.
- [29] M. A. Everest, V. M. Black, A. S. Haehlen, G. A. Haveman, C. J. Kliewer, und H. A. Neill, "Hemoglobin Adsorption to Silica Monitored with Polarization-Dependent Evanescent-Wave Cavity Ring-Down Spectroscopy," *J. Phys. Chem. B*, Vol. 110, S. 19461, 2006.
- [30] D. M. Cropek und P. W. Bohn, "Surface molecular orientations determined by electronic linear dichroism in optical waveguide structures," *J. Phys. Chem.*, Vol. 94, S. 6452, 1990.
- [31] A. C. R. Pipino, "Monolithic folded resonator for evanescent wave cavity ringdown spectroscopy," *Appl. Opt.*, Vol. 39, S. 1449, 2000.
- [32] A. C. R. Pipino, J. P. M. Hoefnagels, und N. Watanabe, "Absolute surface coverage measurement using a vibrational overtone," *J. Chem. Phys.*, Vol. 120, S. 2879, 2004.
- [33] T. P. Burhardt und N. L. Thompson, "Effect of planar dielectric interfaces on

- fluorescence emission and detection. Evanescent excitation with high-aperture collection.," *Biophys. J.*, Vol. 46, S. 729, 1984.
- [34] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, und T. Siemieniewska, "REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS / SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity," *Pure Appl. Chem.*, Vol. 57, S. 603, 1985.
- [35] S. Brunauer, P. H. Emmett, und E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 60, S. 309, 1938.
- [36] T. S. Van Erp und J. A. Martens, "A standardization for BET fitting of adsorption isotherms," *Microporous Mesoporous Mater.*, Vol. 145, S. 188, 2011.
- [37] C. Fehling, "Aufbau und Charakterisierung eines NIR-Cavity-Ringdown-Spektrometers, Diplomarbeit," Kiel, 2007.
- [38] J.-M. Antonietti, M. Michalski, U. Heiz, H. Jones, K. H. Lim, N. Rösch, A. Del Vitto, und G. Pacchioni, "Optical Absorption Spectrum of Gold Atoms Deposited on SiO₂ from Cavity Ringdown Spectroscopy," *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 94, S. 213402, 2005.
- [39] J. Du, L. Huang, und L. Zhu, "Absorption cross sections of surface-adsorbed H₂O in the 295-370 nm region and heterogeneous nucleation of H₂O on fused silica surfaces.," *J. Phys. Chem. A*, Vol. 117, S. 8907, 2013.
- [40] G. A. Marcus und H. A. Schwettman, "Cavity Ringdown Spectroscopy of Thin Films in the Mid-Infrared," *Appl. Opt.*, Vol. 41, S. 5167, 2002.
- [41] R. N. Muir und A. J. Alexander, "Structure of monolayer dye films studied by Brewster angle cavity ringdown spectroscopy," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 5, S. 1279, 2003.
- [42] A. Terasaki, T. Kondow, und K. Egashira, "Continuous-wave cavity ringdown spectroscopy applied to solids: properties of a Fabry-Perot cavity containing a transparent substrate," *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. 22, S. 675, 2005.
- [43] K. Egashira, A. Terasaki, und T. Kondow, "Infrared spectra of organic monolayer films in a standing wave measured by photon-trap spectroscopy," *J. Chem. Phys.*, Vol. 126, S. 221102, 2007.
- [44] S. L. Logunov, "Cavity Ringdown Detection of Losses in Thin Films in the Telecommunication Wavelength Window," *Appl. Opt.*, Vol. 40, S. 1570, 2001.
- [45] K. Egashira, A. Terasaki, und T. Kondow, "Photon-trap spectroscopy applied to molecules adsorbed on a solid surface: probing with a standing wave versus a propagating wave," *Appl. Opt.*, Vol. 49, S. 1151, 2010.
- [46] R. Engeln, G. von Helden, A. J. A. van Rooij, und G. Meijer, "Cavity ring down spectroscopy on solid C60," *J. Chem. Phys.*, Vol. 110, S. 2732, 1999.
- [47] I. M. P. Aarts, B. Hoex, A. H. M. Smets, R. Engeln, W. M. M. Kessels, und M. C. M. van de Sanden, "Direct and highly sensitive measurement of defect-related absorption in amorphous silicon thin films by cavity ringdown spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84, S. 3079, 2004.
- [48] A. J. Alexander, "Reaction kinetics of nitrate radicals with terpenes in solution studied by cavity ring-down spectroscopy," *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 393, S. 138, 2004.

- [49] L. N. Seetohul, Z. Ali, und M. Islam, "Broadband cavity enhanced absorption spectroscopy as a detector for HPLC," *Anal. Chem.*, Vol. 81, S. 4106, 2009.
- [50] L. van der Sneppen, A. Wiskerke, F. Ariese, C. Gooijer, und W. Ubachs, "Improving the sensitivity of HPLC absorption detection by cavity ring-down spectroscopy in a liquid-only cavity," *Anal. Chim. Acta*, Vol. 558, S. 2, 2006.
- [51] L. Van Der Sneppen, a. E. Wiskerke, F. Ariese, C. Gooier, und W. Ubachs, "Cavity ring-down spectroscopy for detection in liquid chromatography: Extension to tunable sources and ultraviolet wavelengths," *Appl. Spectrosc.*, Vol. 60, S. 931, 2006.
- [52] K. L. Bechtel, R. N. Zare, A. A. Kachanov, S. S. Sanders, und B. A. Paldus, "Moving beyond Traditional UV-Visible Absorption Detection: Cavity Ring-Down Spectroscopy for HPLC," *Anal. Chem.*, Vol. 77, S. 1177, 2005.
- [53] D. Kleine, J. Lauterbach, K. Kleinermanns, und P. Hering, "Cavity ring-down spectroscopy of molecularly thin iodine layers," *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, Vol. 72, S. 249, 2001.
- [54] A. Schocker, A. Brockhinke, K. Bultitude, und P. Ewart, "Cavity ring-down measurements in flames using a single-mode tunable laser system," *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, Vol. 77, S. 101, 2003.
- [55] A. A. Riziq, C. Erlick, E. Dinar, und Y. Rudich, "Optical properties of absorbing and non-absorbing aerosols retrieved by cavity ring down (CRD) spectroscopy," *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, Vol. 6, S. 12347, 2006.
- [56] V. Bulatov, Y. Chen, A. Khalmanov, und I. Schechter, "Absorption and scattering characterization of airborne microparticulates by a cavity ringdown technique," *Anal. Bioanal. Chem.*, Vol. 384, S. 155, 2006.
- [57] T. J. A. Butler, D. Mellon, J. Kim, J. Litman, und A. J. Orr-Ewing, "Optical-feedback cavity ring-down spectroscopy measurements of extinction by aerosol particles," *J. Phys. Chem. A*, Vol. 113, S. 3963, 2009.
- [58] J. S. Walker, A. E. Carruthers, A. J. Orr-Ewing, und J. P. Reid, "Measurements of Light Extinction by Single Aerosol Particles," *J. Phys. Chem. Lett.*, Vol. 4, S. 1748, 2013.
- [59] A. J. Hallock, E. S. F. Berman, und R. N. Zare, "Direct Monitoring of Absorption in Solution by Cavity Ring-Down Spectroscopy," *Anal. Chem.*, Vol. 74, S. 1741, 2002.
- [60] A. J. Hallock, E. S. F. Berman, und R. N. Zare, "Ultratrace Kinetic Measurements of the Reduction of Methylene Blue," *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 125, S. 1158, 2003.
- [61] a. J. Hallock, E. S. F. Berman, und R. N. Zare, "Use of broadband, continuous-wave diode lasers in cavity ring-down spectroscopy for liquid samples," *Appl. Spectrosc.*, Vol. 57, S. 571, 2003.
- [62] S. Zhang, W. Liu, X. Zhang, und Y. Duan, "Plasma-cavity ringdown spectroscopy for analytical measurement: Progress and perspectives," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, Vol. 85, S. 1, 2013.
- [63] C. Vallance, "Innovations in cavity ringdown spectroscopy," *New J. Chem.*, Vol. 29, S. 867, 2005.

- [64] L. van der Sneppen, F. Ariese, C. Gooijer, und W. Ubachs, "Liquid-phase and evanescent-wave cavity ring-down spectroscopy in analytical chemistry.," *Annu. Rev. Anal. Chem. (Palo Alto, Calif.)*, Vol. 2, S. 13, 2009.
- [65] A. C. R. Pipino, J. W. Hudgens, und R. E. Huie, "Evanescent wave cavity ring-down spectroscopy with a total-internal-reflection mic cavity," *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 68, S. 2978, 1997.
- [66] A. C. R. Pipino, J. W. Hudgens, und R. E. Huie, "Evanescent wave cavity ring-down spectroscopy for probing surface processes," *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 280, S. 104, 1997.
- [67] I. M. P. Aarts, A. C. R. Pipino, J. P. M. Hoefnagels, W. M. M. Kessels, und M. C. M. Van De Sanden, "Quasi-ice monolayer on atomically smooth amorphous SiO₂ at room temperature observed with a high-finesse optical resonator," *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 95, S. 166104, 2005.
- [68] I. M. P. Aarts, A. C. R. Pipino, M. C. M. van de Sanden, und W. M. M. Kessels, "Absolute in situ measurement of surface dangling bonds during a-Si:H growth," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 90, S. 161913, 2007.
- [69] R. Schiwon, G. Schwaab, E. Bründermann, und M. Havenith, "Terahertz cavity-enhanced attenuated total reflection spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 86, S. 201116, 2005.
- [70] F. Li und R. N. Zare, "Molecular Orientation Study of Methylene Blue at an Air/Fused-Silica Interface Using Evanescent-Wave Cavity Ring-Down Spectroscopy," *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109, S. 3330, 2005.
- [71] J. P. O'Reilly, C. P. Butts, I. A. P'Anso, und A. M. Shaw, "Interfacial pH at an Isolated Silica-Water Surface," *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 127, S. 1632, 2005.
- [72] H.-F. Fan, F. Li, R. N. Zare, und K.-C. Lin, "Characterization of Two Types of Silanol Groups on Fused-Silica Surfaces Using Evanescent-Wave Cavity Ring-Down Spectroscopy," *Anal. Chem.*, Vol. 79, S. 3654, 2007.
- [73] A. M. Shaw, T. E. Hannon, F. Li, und R. N. Zare, "Adsorption of Crystal Violet to the Silica-Water Interface Monitored by Evanescent Wave Cavity Ring-Down Spectroscopy," *J. Phys. Chem. B*, Vol. 107, S. 7070, 2003.
- [74] J. D. Fisk, R. Batten, G. Jones, J. P. O'Reill, und A. M. Shaw, "pH Dependence of the Crystal Violet Adsorption Isotherm at the Silica-Water Interface," *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109, S. 14475, 2005.
- [75] N. D. L. Walker, R. V. Olkhov, und A. M. Shaw, "pH-dependent electronic surface spectra of chromophore species in the charged silica-water interface," *RSC Adv.*, Vol. 3, S. 10927, 2013.
- [76] M.-C. Lin und K.-C. Lin, "Interaction between crystal violet and anionic surfactants at silica/water interface using evanescent wave-cavity ring-down absorption spectroscopy," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 379, S. 41, 2012.
- [77] L. van der Sneppen, J. B. Buijs, C. Gooijer, W. Ubachs, und F. Ariese, "Evanescent-wave cavity ring-down spectroscopy for enhanced detection of surface binding under flow injection analysis conditions," *Appl. Spectrosc.*, Vol. 62, S. 649, 2008.
- [78] M.-S. Chen, H.-F. Fan, und K.-C. Lin, "Kinetic and Thermodynamic

- Investigation of Rhodamine B Adsorption at Solid/Solvent Interfaces by Use of Evanescent-Wave Cavity Ring-Down Spectroscopy,” *Anal. Chem.*, Vol. 82, S. 868, 2010.
- [79] C. Cotirlan, C. Logofatu, A. Rizea, and M. F. Lazarescu, “Angle-resolved evanescent-wave cavity ring-down spectroscopy for thin film-solid interface characterization,” Vol. 5, S. 709, 2011.
- [80] J. D. Fisk, M. Rooth, and A. M. Shaw, “Gold Nanoparticle Adsorption and Aggregation Kinetics at the Silica–Water Interface,” *J. Phys. Chem. C*, Vol. 111, S. 2588, 2007.
- [81] I. K. J. Kretzers, R. J. Parker, R. V. Olkhov, and A. M. Shaw, “Aggregation kinetics of gold nanoparticles at the silica-water interface,” *J. Phys. Chem. C*, Vol. 113, S. 5514, 2009.
- [82] M. Rooth and A. M. Shaw, “pH-Controlled Formation Kinetics of Self-Assembled Layers of Thioctic Acid on Gold Nanoparticles,” *J. Phys. Chem. C*, Vol. 111, S. 15363, 2007.
- [83] M. Mazurenka, S. M. Hamilton, P. R. Unwin, and S. R. Mackenzie, “In-Situ Measurement of Colloidal Gold Adsorption on Functionalized Silica Surfaces,” *J. Phys. Chem. C*, Vol. 112, S. 6462, 2008.
- [84] M. Mazurenka, L. Wilkins, J. V Macpherson, P. R. Unwin, and S. R. Mackenzie, “Evanescent Wave Cavity Ring-Down Spectroscopy in a Thin-Layer Electrochemical Cell,” *Anal. Chem.*, Vol. 78, S. 6833, 2006.
- [85] M. Schnippering, H. V Powell, M. Zhang, J. V Macpherson, P. R. Unwin, M. Mazurenka, and S. R. Mackenzie, “Surface Assembly and Redox Dissolution of Silver Nanoparticles Monitored by Evanescent Wave Cavity Ring-Down Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. C*, Vol. 112, S. 15274, 2008.
- [86] H. V Powell, M. Schnippering, M. Mazurenka, J. V Macpherson, S. R. Mackenzie, and P. R. Unwin, “Evanescent Wave Cavity Ring-Down Spectroscopy as a Probe of Interfacial Adsorption: Interaction of Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) with Silica Surfaces and Polyelectrolyte Films,” *Langmuir*, Vol. 25, S. 248, 2009.
- [87] M. Schnippering, P. R. Unwin, J. Hult, T. Laurila, C. F. Kaminski, J. M. Langridge, R. L. Jones, M. Mazurenka, and S. R. Mackenzie, “Evanescent wave broadband cavity enhanced absorption spectroscopy using supercontinuum radiation: A new probe of electrochemical processes,” *Electrochem. commun.*, Vol. 10, S. 1827, 2008.
- [88] L. van der Sneppen, G. Hancock, C. Kaminski, T. Laurila, S. R. Mackenzie, S. R. T. Neil, R. Peverall, G. A. D. Ritchie, M. Schnippering, and P. R. Unwin, “Following interfacial kinetics in real time using broadband evanescent wave cavity-enhanced absorption spectroscopy: a comparison of light-emitting diodes and supercontinuum sources,” *Analyst*, Vol. 135, S. 133, 2010.
- [89] A. A. Ruth and K. T. Lynch, “Incoherent broadband cavity-enhanced total internal reflection spectroscopy of surface-adsorbed metallo-porphyrins,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 10, S. 7098, 2008.
- [90] X. Wang, M. Hinz, M. Vogelsang, T. Welsch, D. Kaufmann, and H. Jones, “A new approach to detecting biologically active substances with evanescent-wave

- cavity ring-down spectroscopy,” *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 467, S. 9, 2008.
- [91] L. van der Sneppen, C. Gooijer, W. Ubachs, and F. Ariese, “Evanescent-wave cavity ring-down detection of cytochrome c on surface-modified prisms,” *Sensors Actuators B Chem.*, Vol. 139, S. 505, 2009.
- [92] M. A. O’Connell, A. de Cuendias, F. Gayet, I. M. Shirley, S. R. Mackenzie, D. M. Haddleton, and P. R. Unwin, “Evanescent Wave Cavity Ring-Down Spectroscopy (EW-CRDS) as a Probe of Macromolecule Adsorption Kinetics at Functionalized Interfaces,” *Langmuir*, Vol. 28, S. 6902, 2012.
- [93] M. Zhang, H. V Powell, S. R. Mackenzie, and P. R. Unwin, “Kinetics of Porphyrin Adsorption and DNA-Assisted Desorption at the Silica–Water Interface,” *Langmuir*, Vol. 26, S. 4004, 2010.
- [94] H. V Powell, M. A. O’Connell, M. Zhang, S. R. Mackenzie, and P. R. Unwin, “Evanescent Wave Cavity Ringdown Spectroscopy: A Platform for the Study of Supported Lipid Bilayers,” *Anal. Chem.*, Vol. 84, S. 2585, 2012.
- [95] Y.-J. Yao und K.-C. Lin, “DNA interaction probed by evanescent wave cavity ring-down absorption spectroscopy via functionalized gold nanoparticles,” *Anal. Chim. Acta*, Vol. 820, S. 1, 2014.
- [96] T. E. Hannon, S. Chah, and R. N. Zare, “Evanescent-Wave Cavity Ring-Down Investigation of Polymer/Solvent Interactions,” *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109, S. 7435, 2005.
- [97] H.-F. Fan, C.-Y. Hung, and K.-C. Lin, “Molecular Adsorption at Silica/CH₃CN Interface Probed by Using Evanescent Wave Cavity Ring-Down Absorption Spectroscopy: Determination of Thermodynamic Properties,” *Anal. Chem.*, Vol. 78, S. 3583, 2006.
- [98] C. Cotirlan-Simioniuc, R. V Ghita, C. C. Negrila, and C. Logofatu, “The evanescent-wave cavity ring-down spectroscopy technique applied to the investigation of thermally grown oxides on Si(100),” *Appl. Phys. A*, Vol. 117, S. 1359, 2014.
- [99] P. B. Tarsa, A. D. Wist, P. Rabinowitz, and K. K. Lehmann, “Single-cell detection by cavity ring-down spectroscopy,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85, S. 4523, 2004.
- [100] P. B. Tarsa, P. Rabinowitz, and K. K. Lehmann, “Evanescent field absorption in a passive optical fiber resonator using continuous-wave cavity ring-down spectroscopy,” *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 383, S. 297, 2004.
- [101] C. Wang und C. Herath, “Fabrication and characterization of fiber loop ringdown evanescent field sensors,” *Meas. Sci. Technol.*, Vol. 21, S. 085205, 2010.
- [102] S. Avino, A. Giorgini, M. Salza, M. Fabian, G. Gagliardi, and P. De Natale, “Evanescent-wave comb spectroscopy of liquids with strongly dispersive optical fiber cavities,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 102, S. 201115, 2013.
- [103] F. Ye, C. Zhou, B. Qi, und L. Qian, “Continuous-wave cavity ring-down evanescent-field sensing with a broadband source based on frequency-shifted interferometry,” *Sensors Actuators B Chem.*, Vol. 184, S. 150, 2013.
- [104] T. K. Gangopadhyay, A. Giorgini, A. Halder, M. Pal, M. C. Paul, S. Avino, und G. Gagliardi, “Detection of chemicals using a novel fiber-optic sensor element

- built in fiber loop ring-resonators,” *Sensors Actuators B Chem.*, Vol. 206, S. 327, 2015.
- [105] S. Avino, C. Richmond, A. Giorgini, P. Malara, R. Zullo, P. De Natale, und G. Gagliardi, “High-sensitivity ring-down evanescent-wave sensing in fiber resonators,” *Opt. Lett.*, Vol. 39, S. 5725, 2014.
- [106] H.-P. Loock, “Ring-down absorption spectroscopy for analytical microdevices,” *TrAC Trends Anal. Chem.*, Vol. 25, S. 655, 2006.
- [107] H. Waechter, J. Litman, A. H. Cheung, J. A. Barnes, und H. P. Loock, “Chemical sensing using fiber cavity ring-down spectroscopy,” *Sensors*, Vol. 10, S. 1716, 2010.
- [108] J. Lou, Y. Wang, und L. Tong, “Microfiber optical sensors: a review.,” *Sensors (Basel)*, Vol. 14, S. 5823, 2014.
- [109] C. Fehling und G. Friedrichs, “A precise high-resolution near infrared continuous wave cavity ringdown spectrometer using a Fourier transform based wavelength calibration,” *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 81, S. 53108, 2010.
- [110] C. Fehling, “Mechanistic insights from the ^{15}N -site preference of nitrous oxide utilizing high resolution near-infrared cw cavity ringdown spectroscopy and density functional theory calculations,” Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2012.
- [111] *Grundlagen der Vakuumtechnik*, 06/87 Aufl. Leybold-Heraus GmbH, 1987.
- [112] W. Demtröder, *Experimentalphysik 2, Elektrizität und Optik*, 2. Auf. Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 1999.
- [113] C. Fehling, “Persönliche Mitteilung,” 2012.
- [114] “Chlorinated Solvents-Physical Properties,” *Form No. 100-06358*. [Online]. Available: http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0035/0901b8038003527d.pdf?filepath=gco/pdfs/noreg/100-06358.pdf&fromPage=GetDoc. [Zuletzt abgerufen: 10-Apr-2016].
- [115] D. R. Lide, Hrsg., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90. Auflag. CRC Press/Taylor und Francis.
- [116] M. D. Lechner, Hrsg., *D’Ans Lax Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band 1*, 4. Aufl., Springer Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 1992.
- [117] P. R. Griffiths und J. A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, 2. Aufl. Hoboken, New Jersey: Wiley-Interscience, 2007.
- [118] J. Schwider, “Entkopplungsmöglichkeiten von Fabry-Perot-Interferometern,” *Opt Acta*, Vol. 12, S. 65, 1965.
- [119] A. N. Dharamsi, P. C. Shea, und A. M. Bullock, “Reduction of effects of Fabry-Perot fringing in wavelength modulation experiments,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 72, S. 3118, 1998.
- [120] P. Macko, D. Romanini, S. N. Mikhailenko, O. V Naumenko, S. Kassi, A. Jenouvrier, V. G. Tyuterev, und A. Campargue, “High sensitivity CW-cavity ring down spectroscopy of water in the region of the $1.5\ \mu\text{m}$ atmospheric window,” *J. Mol. Spectrosc.*, Vol. 227, S. 90, 2004.

- [121] D. Romanini und K. K. Lehmann, "Ring-down cavity absorption spectroscopy of the very weak HCN overtone bands with six, seven, and eight stretching quanta," *J. Chem. Phys.*, Vol. 99, S. 6287, 1993.
- [122] J. Morville, D. Romanini, A. A. Kachanov, und M. Chenevier, "Two schemes for trace detection using cavity ringdown spectroscopy," *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, Vol. 78, S. 465, 2004.
- [123] M. Schnippering, H. V Powell, S. R. Mackenzie, und P. R. Unwin, "Real-Time Monitoring of Polyaniline Nanoparticle Formation on Surfaces," *J. Phys. Chem. C*, Vol. 113, S. 20221, 2009.
- [124] E. Meyer und D. Guicking, *Schwingungslehre*. Braunschweig, 1974.
- [125] W. J. Riley, "The Calculation of Time Domain Frequency Stability." [Online]. Available: <http://www.ieee-uffc.org/frequency-control/learning-riley.asp>. [Zuletzt abgerufen: 10-Apr-2016].
- [126] T. Rützel, *Konzeption und Aufbau eines hochstabilen Lasers für Präzisionsmessungen an ultrakalten Quantengasen*. Hamburg, 2010.
- [127] T. Platz und W. Demtröder, "Sub-Doppler optothermal overtone spectroscopy of ethylene and dichloroethylene," *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 294, S. 397, 1998.
- [128] S. W. Sharpe, T. J. Johnson, R. L. Sams, P. M. Chu, G. C. Rhoderick, und P. A. Johnson, "Gas-phase databases for quantitative infrared spectroscopy," *Appl. Spectrosc.*, Vol. 58, S. 1452, 2004.
- [129] M. Buback und H. P. Vögele, *FT-NIR Atlas*, Weinheim, 1993.
- [130] J. Farrell, J. Luo, P. Blowers, und J. Curry, "Experimental and molecular mechanics and Ab initio investigation of activated adsorption and desorption of trichloroethylene in mineral micropores," *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 36, S. 1524, 2002.
- [131] C. L. Yaws, "VAPOR PRESSURE," *Chemical Properties Handbook*. McGraw Hill Professional, Access Engineering, 1999.
- [132] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, J. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, I. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, und D. J. Fox, "Gaussian 09, Revision E.01." Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [133] M. K. Ahmed und B. R. Henry, "Intensity distribution in the overtone spectra of methyl halides : A local mode analysis of the spectra of methyl halides and methyl cyanide Intensity distribution in the overtone spectra of methyl halides : A local mode analysis of the spectra of methyl," Vol. 87, S. 3724, 1987.

- [134] J. L. Duncan, A. M. Ferguson, und S. Mathews, "Vibrational anharmonicity in CH₃I: A joint local and normal mode study," *J. Chem. Phys.*, Vol. 91, S. 783, 1989.
- [135] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, C. Lonie, David, T. Vadermeersch, E. Zurek, und G. R. Hutchison, "Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualisation, and analysis platform," *J. Cheminform.*, Vol. 4, 2012.
- [136] D. Bassi, C. Corbo, L. Lubich, S. Oss, M. Scotoni, D. Bassi, C. Corbo, L. Lubich, S. Oss, und M. Scotoni, "Infrared spectroscopy of the C–H stretching modes of partially F-substituted benzenes . III . The first overtone of fluorobenzene Infrared spectroscopy of the C – H stretching modes of partially F-substituted benzenes . III . The first overtone of fluor," Vol. 107, S. 1106, 1997.
- [137] D. Bassi, C. Corbo, L. Lubich, S. Oss, und M. Scotoni, "Infrared spectroscopy of the C–H stretching modes of partially F-substituted benzenes. III. The first overtone of fluorobenzene," *J. Chem. Phys.*, Vol. 107, S. 1106, 1997.
- [138] G. Laroche, J. Fitremann, und N. Gherardi, "FTIR-ATR spectroscopy in thin film studies: The importance of sampling depth and deposition substrate," *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 273, S. 632, 2013.
- [139] J.-M. Andanson und A. Baiker, "Exploring catalytic solid/liquid interfaces by in situ attenuated total reflection infrared spectroscopy.," *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 39, S. 4571, 2010.
- [140] I. A. Mudunkotuwa, A. Al Minshid, und V. H. Grassian, "ATR-FTIR spectroscopy as a tool to probe surface adsorption on nanoparticles at the liquid-solid interface in environmentally and biologically relevant media.," *Analyst*, Vol. 139, S. 870, 2014.
- [141] P. L. Edmiston, J. E. Lee, S.-S. Cheng, und S. S. Saavedra, "Molecular Orientation Distributions in Protein Films. 1. Cytochrome c Adsorbed to Substrates of Variable Surface Chemistry," *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 119, S. 560, 1997.
- [142] D. A. Woods und C. D. Bain, "Total internal reflection Raman spectroscopy," *Analyst*, Vol. 137, S. 35, 2012.
- [143] C. Zhu, B. Xiang, L. Zhu, und R. Cole, "Determination of absorption cross sections of surface-adsorbed HNO₃ in the 290–330 nm region by Brewster angle cavity ring-down spectroscopy," *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 458, S. 373, 2008.
- [144] "Mid-Infrared Mirrors, CRD Optics Inc.," 2009. [Online]. Verfügbar: <http://www.crd-optics.com/crd-mirrors-ir.html>. [Zuletzt abgerufen: 03-Mar-2016].
- [145] "Low Loss Laser Optics, Layertec," 2011. [Online]. Verfügbar: <https://www.layertec.de/de/shop/coatings?kanr=KA-003>. [Zuletzt abgerufen: 03-Mar-2016].
- [146] "Breitbandige IR-Laserspiegel, Edmund Optics GmbH," 2016. [Online]. Verfügbar: <http://www.edmundoptics.de/optics/optical-mirrors/laser-mirrors/broadband-ir-laser-mirrors/3704/>. [Zuletzt abgerufen: 03-Mar-2016].
- [147] "Cobolt Odin Series, Cobolt," 2016. [Online]. Verfügbar: <http://www.cobolt.se/product/cobolt-odin-series/>. [Zuletzt abgerufen: 03-Mar-2016].

- [148] "Mid-Infrared Lasers, IPG Photonics," 2016. [Online]. Verfügbar: http://www.ipgphotonics.com/Mid_ir_lasers.htm. [Zuletzt abgerufen: 03-Mar-2016].
- [149] "Mid-Infrared Laser, Firefly-IR, M Squared Lasers," 2016. [Online]. Verfügbar: <http://www.m2lasers.com/products/laser-systems/mid-infrared-laser.aspx>. [Zuletzt abgerufen: 03-Mar-2016].
- [150] "Argos, Lockheed Martin," 2015. [Online]. Verfügbar: <http://www.lockheedmartin.com/us/products/aculight/argos.html>.
- [151] "Distributed Feedback Lasers: 3000 nm - 6000 nm, Nanoplus," 2015. [Online]. Verfügbar: http://nanoplus.com/fileadmin/user_upload/Data_sheets/nanoplus_DFB_3000-6000nm.pdf. [Zuletzt abgerufen: 03-Mar-2016].
- [152] "DFB IR Lasers, Norcada," 2015. [Online]. Verfügbar: <http://www.norcada.com/lasers/laser-products/>. [Zuletzt abgerufen: 03-Mar-2016].
- [153] "Quantum Cascade Lasers, Sacher Lasertechnik," 2016. [Online]. Verfügbar: https://www.sacher-laser.com/home/scientific-lasers/quantum_cascade_laser/quantum_cascade_lasers/quantum_cascade_laser_systems.html.
- [154] C. Lafrance, A. Nabet, R. E. Prud'homme, und M. Pérolet, "On the relationship between the order parameter and the shape of orientation distributions," *Can. J. Chem.*, Vol. 73, S. 1497, 1995.
- [155] J. W. Warner, "Dielectric effects on the spectra of condensed phases," *J. Chem. Phys.*, Vol. 78, S. 1722, 1983.
- [156] C. Cappelli, S. Corni, R. Cammi, B. Mennucci, und J. Tomasi, "Nonequilibrium formulation of infrared frequencies and intensities in solution: Analytical evaluation within the polarizable continuum model," *J. Chem. Phys.*, Vol. 113, S. 11270, 2000.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Inga Piller, an Eides statt, dass ich diese Dissertation nach Inhalt und Form selbstständig ohne Hilfe Dritter, abgesehen von der fachlichen Beratung durch meinen Doktorvater Herrn Prof. Dr. Friedrichs, und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Quellen und Hilfsmittel verfasst habe. Alle den benutzten Quellen wörtlich oder sinngemäß entnommenen Stellen sind als solche einzeln kenntlich gemacht. Die Arbeit entstand unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Dies ist mein erster Promotionsversuch und weder die gesamte Arbeit noch Teile davon sind bislang einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegt und auch nicht zur Veröffentlichung eingereicht oder veröffentlicht worden. Ich bin mir bewusst, dass eine falsche Erklärung rechtliche Folgen haben wird.

Ort, Datum, Unterschrift

Danksagungen

Ich möchte mich abschließend bedanken bei all denen, die zu dieser Arbeit auf unterschiedlichste Art und Weise beigetragen und mich unterstützt haben. Mein besonderer Dank gilt:

- Prof. Dr. Gernot Friedrichs, meinem Doktorvater, für die interessante Themenstellung und gute Betreuung. Zu jedem Zeitpunkt dieser Arbeit fand er die Zeit für Diskussionen und hilfegebende sowie motivierende Ratschläge.
- Prof. Dr. Arne Körtzinger, meinem zusätzlicher Betreuer im Rahmen der ISOS, für die Diskussionen während der halbjährlichen PhD ISOS Committee Meetings.
- Dem gesamten ISOS Team für die interessanten und hilfreichen Kurs- / Weiterbildungsangebote während der Doktorandenzeit und die finanzielle Unterstützung bei dem Besuch einer internationalen Konferenz.
- Klaus Warns und Uwe Eggers für die Hilfe und Unterstützung bei der Reparatur und Wartung meiner elektronischen Geräte.
- Klaus-D. Will und dem gesamten Team der Werkstatt für die Hilfe beim Aufbau des Spektrometers durch viele kleine Anpassungen und Abänderungen an des neuen Spektrometers nach dem Umzugs ins neue Gebäude sowie jederzeit die Hilfe bei kleinen Umbauten etc..
- Dr. Joachim Gripp für die FT-IR-Messungen im Arbeitskreis Temps sowie der Hilfe bei kleinen Fragestellungen rund um den Aufbau des Spektrometers sowie der Chemikalienbestellung.
- Michael Karstens für die große Hilfsbereitschaft bei der Wartung und Reparatur meines Drehschieberpumpenstandes.
- Meinen drei Bürokollegen Nancy, Joscha und Florian für die sehr nette Atmosphäre im Büro. Die stetige Hilfsbereitschaft und Diskussion verschiedener Fragestellungen hat meine Arbeit stets bereichert.
- Dem gesamten AK Friedrichs für die nette Atmosphäre im Arbeitskreis.
- Meiner Familie, die mich zu jeder Zeit während meines Studiums und der anschließenden Doktorarbeit in vielerlei Art und Weise unterstützt hat.
- Meinem Freund Marius, der mir auch in den schwierigen Phasen dieser Arbeit stets zur Seite gestanden und mich unterstützt und motiviert hat.

Wissenschaftlicher Werdegang

Persönliche Daten

Name, Vorname: Piller, Inga
Nationalität: deutsch
Geburtsdatum/-ort: 10.08.1984 / Osterode am Harz
Adresse: Feldstraße 116, 24105 Kiel, Deutschland

Ausbildung

seit 2012: Doktorandin im Arbeitskreis von Prof. Dr. G. Friedrichs am Institut für Physikalische Chemie an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

2011: Diplomarbeit: „Simultanbestimmung von N₂O und CO₂ im Oberflächenwasser-Charakterisierung der Methode“ im Bereich Marine Biogeochemie bei Prof. Dr. A. Körtzinger am IFM-GEOMAR, Leibniz-Institut für Meereswissenschaften an der Universität Kiel in Kooperation mit der Universität Hamburg

2004–2011: Chemiestudium an der Universität Hamburg

2004: Abitur (Allgemeine Hochschulreife)

1997-2004: Tilman-Riemenschneider-Gymnasium Osterode am Harz

1995–1997: Orientierungsstufe am Röddenberg in Osterode am Harz

1991–1995: Grundschule am Jacobitor in Osterode am Harz

Veröffentlichungen

Artikel in Fachzeitschriften

- Inga Piller und Gernot Friedrichs, „Investigation of the adsorption characteristics of Trichlorethylene, Methyljodide and Fluorbenzol using a novel high resolution NIR ew cw CRD spectrometer“, in Bearbeitung.

Konferenzbeiträge

- Inga Piller und Gernot Friedrichs, „A novel NIR ew-cw-CRD spectrometer for investigating heterogeneous processes at the quartz-air / water interface: Characterization and first measurements“, Poster Präsentation beim 11th International User Meeting and Summer School on Cavity Enhanced Spectroscopy in Boulder, Colorado, USA, June 2015.
- Inga Piller und Gernot Friedrichs, „Monitoring of adsorbed polar substances at the quartz-air interface using ew-CRDS“, Poster Präsentation beim Workshop of Marine Applications and Perspectives of Cavity Enhanced Optical Detection Schemes in Kiel, Deutschland, April 2015.
- Inga Piller, Arne Körtzinger und Gernot Friedrichs, „Monitoring of adsorbed polar substances at the quartz-air interface using ew-CRDS“, Poster Präsentation beim Retreat des Exzellenzclusters „Future Ocean“ in Schleswig, Deutschland, September 2014.
- I. Sadiq, I. Piller, A. Körtzinger, D. Wallace und G. Friedrichs, „Enhanced CRDS Methods for Trace Gas Detection and Surface Analysis, Poster Präsentation beim Retreat des Exzellenzclusters „Future Ocean“ in Schleswig, Deutschland, September 2013.