

Neuartiges hochauflösendes Spektrometer für die Raman- und Laserinduzierte Breakdown-Spektroskopie



Daniel Riebe¹, Toralf Beitz¹, Carsten Dosche^{1,4}, Hans-Gerd Löhmannsröben¹, Volker Raab², Corinna Raab², Matthias Unverzagt³

¹ Physikalische Chemie, Universität Potsdam, Karl-Liebknecht-Str. 24-25, 14476 Potsdam, Deutschland

² Optikexpertisen, Amundsenstrasse 10, 14469 Potsdam, Deutschland

³ ENPASOS - Enterprise Patterns & Solutions GmbH, Haintürchenstr. 2, 61462 Königstein, Deutschland

⁴ Institut für Reine und Angewandte Chemie, Universität Oldenburg, Carl-von-Ossietzky-Str. 9-11, 26129 Oldenburg, Deutschland

Einleitung

Spektroskopische Methoden wie die Raman- und Laserinduzierte Breakdown-Spektroskopie (LIBS) erfordern hochauflösende Spektrometer. Die Halbwertsbreiten der Raman-Banden betragen bei kristallinen Festkörpern 2 cm^{-1} , bei Flüssigkeiten i. A. $3\text{-}5 \text{ cm}^{-1}$. Ein Beispiel für die Anforderungen an LIBS-Spektrometer ist das Peak-Doublet der Hg-Emission bei $\lambda = 313,2 \text{ nm}$, dessen Einzelpeaks nur 29 pm voneinander getrennt sind.¹

In der vorliegenden Arbeit soll ein neuartiges Spektrometer vorgestellt werden, bei dem ein zweidimensionaler Detektor derart durch dispersive Optiken beleuchtet wird, dass in der einen Richtung eine Grobauflösung des gesamten Spektrums entsteht. In der zweiten Richtung wird das jeweilige Wellenlängenintervall feinaufgelöst abgebildet. Dadurch ist es möglich, in beiden Richtungen lediglich moderate Auflösungen realisieren zu müssen, um insgesamt dennoch eine sehr hohe Auflösung zu erreichen.

Auswertung

Die Auswertungssoftware führt die Transformation der erhaltenen 2D-Aufnahmen ($\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{I}$) der CCD-Kamera in die Raman/LIBS-Spektren (λ, \mathbf{I}) durch. Grundlage der Transformation ist die Kalibrierung durch eine kontinuierliche Weißlichtquelle und das Linienspektrum einer Neonquelle. Bei der Kalibrierung wird der Zusammenhang zwischen (\mathbf{x}, \mathbf{y}) und (λ, \mathbf{m}) für die Intensitätsmaxima durch zweidimensionale Polynomfunktionen geeigneten Grades bestimmt, wobei \mathbf{m} die Modenzahl des Etalon ist.

Aus dem Weißlichtspektrum werden Linien konstanter Modenzahl \mathbf{m} ermittelt. Aus dem Linienspektrum der Neonquelle können die Linien konstanter Wellenlänge λ - und die \mathbf{s} -Linien extrahiert werden. Die \mathbf{s} -Linien geben die Abgrenzung eines freien Spektralbereichs des Etalons an. Das Spektrum wird entlang der \mathbf{m} -Linien zusammengesetzt, wobei die \mathbf{s} -Linien die einzelnen \mathbf{m} -Linien begrenzen. Die λ -Linien liefern die Wellenlängenkalibrierung. Zusätzlich wird eine Intensitätskorrektur anhand des Weißlichtspektrums durchgeführt. Für eine zuverlässige Auswertung wird die Abbildung von mindestens drei Etalon-Ordnungen auf der CCD-Kamera benötigt (Redundanz).

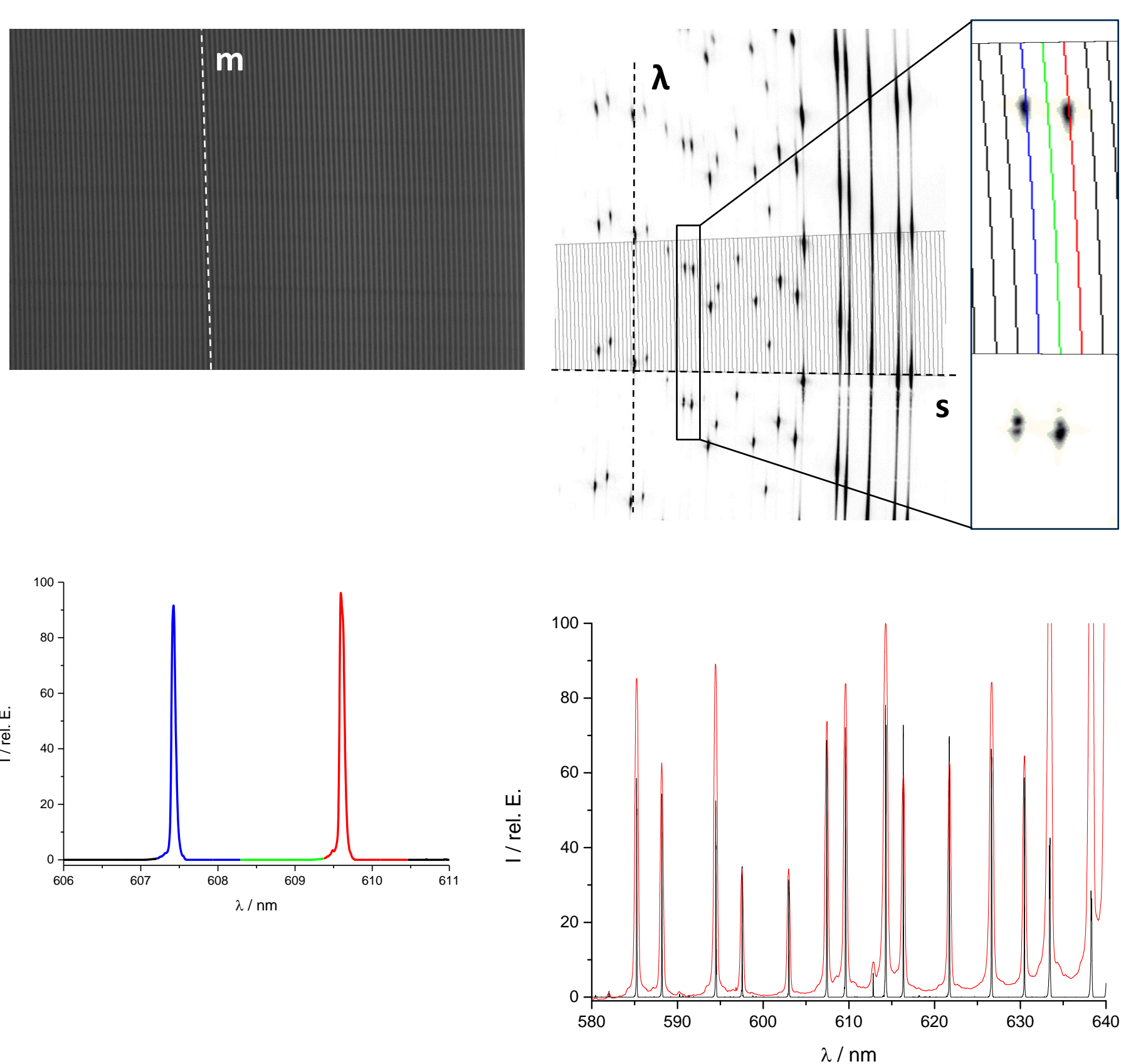


Abb. 5: Bestimmung der \mathbf{m} -, λ - und \mathbf{s} -Linien und Erzeugung der Spektren (Neon), unten rechts: Neon-Spektrum in Grob- (rot) und Feinauflösung (schwarz)

Spektrometer

Die Emissionsstrahlung wird gesammelt und auf einen $10 \text{ mm} \times 50 \mu\text{m}$ Spalt abgebildet. Das Licht wird in zwei Richtungen spektral zerlegt und auf einer CCD-Kamera zweidimensional abgebildet. Die Grobauflösung wird durch ein Prisma, die Feinauflösung durch ein Festkörperetalon erzeugt.

Für die Kalibrierung wurden eine Neon-Kalibrierlampe und eine Weißlichtquelle verwendet. Zur Anregung der Proben wurden Nd:YAG-Laser (Raman: $\lambda = 532 \text{ nm}$; LIBS: $\lambda = 1064 \text{ nm}$) verwendet.

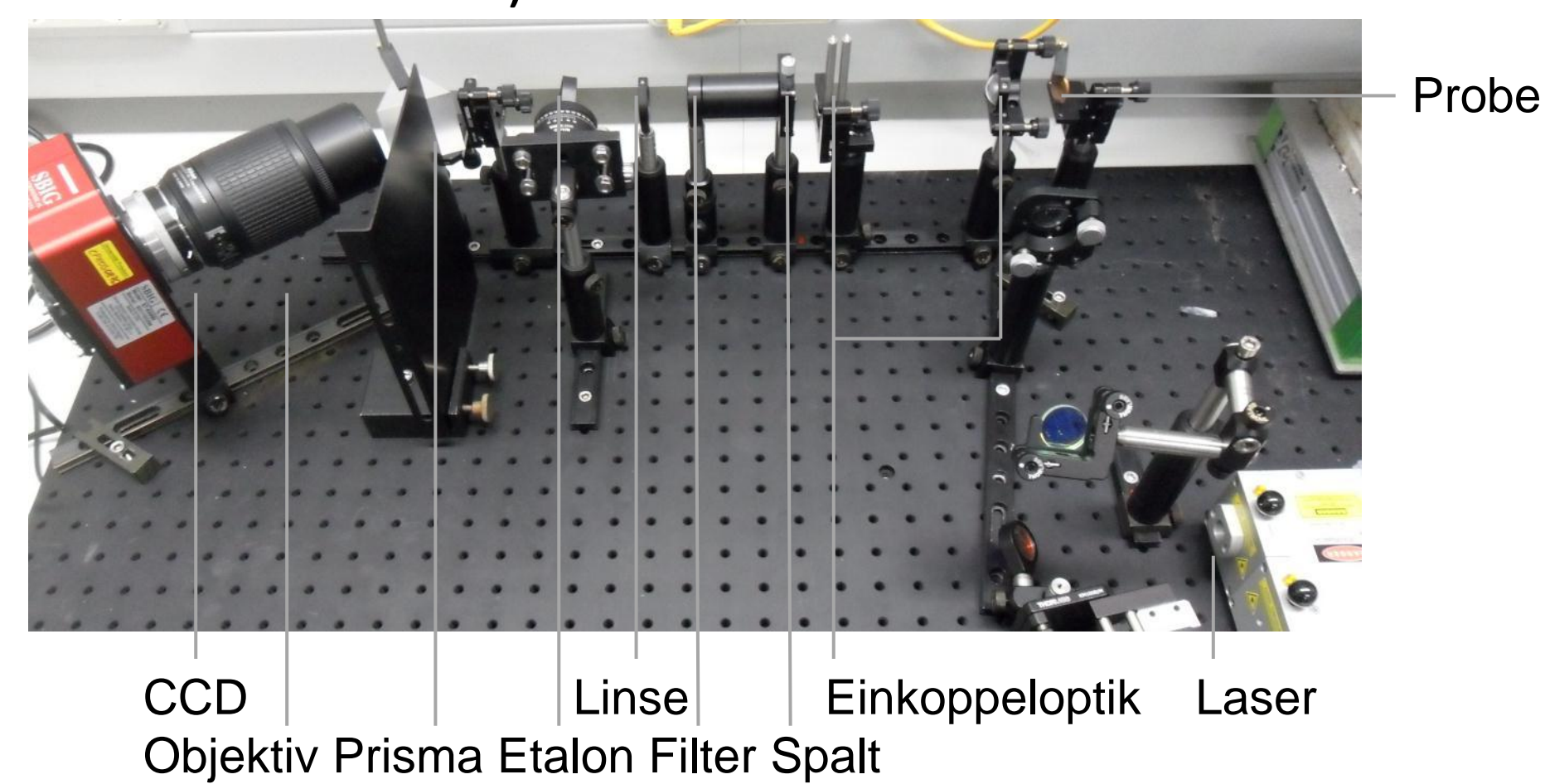


Abb. 1: Foto des Aufbaus

Theorie

Das Auflösungsvermögen eines Etalons wird durch die Finesse \mathcal{F} charakterisiert, die den Abstand zweier Moden (freier Spektralbereich $\delta\nu$) im Verhältnis zur Peakbreite $\Delta\nu$ beschreibt. Die Finesse ist von der Reflektivität des Etalons abhängig. Im Spektrometer muss somit ein Kompromiss zwischen Auflösung und Empfindlichkeit gefunden werden.

$$\delta\nu = \frac{c}{2d\sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha}} \quad \mathcal{F} = \frac{\pi\sqrt{R}}{1 - R} = \frac{\delta\nu}{\Delta\nu}$$

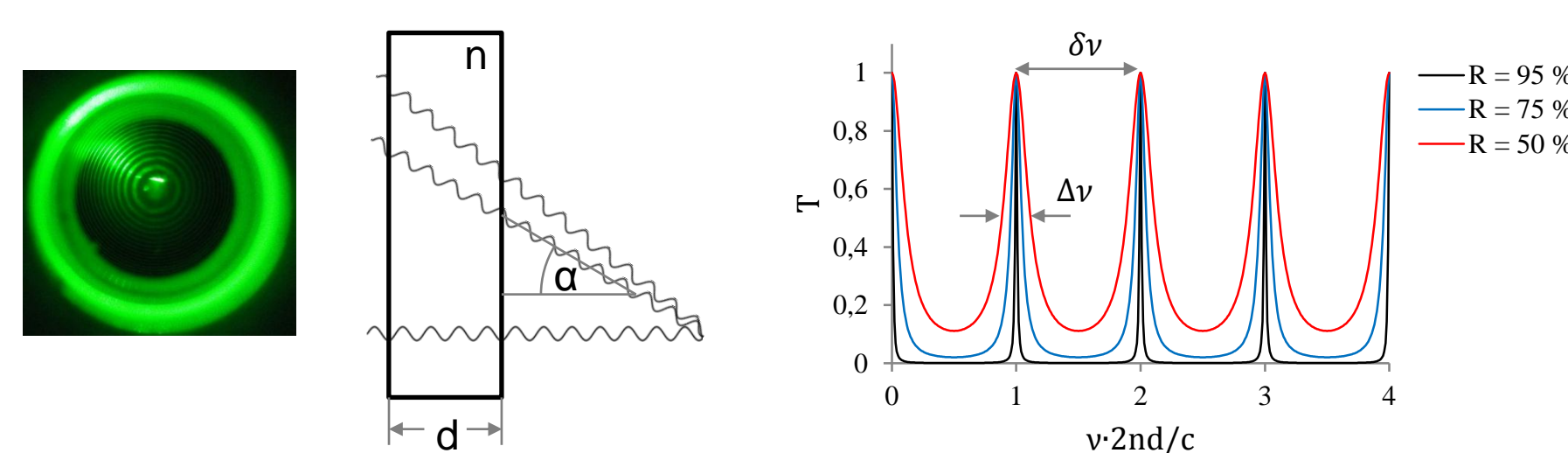


Abb. 3: Verschiedene Moden im Etalon: Foto (links); Schema (Mitte); Airy-Funktionen (rechts)

Raman-Spektren

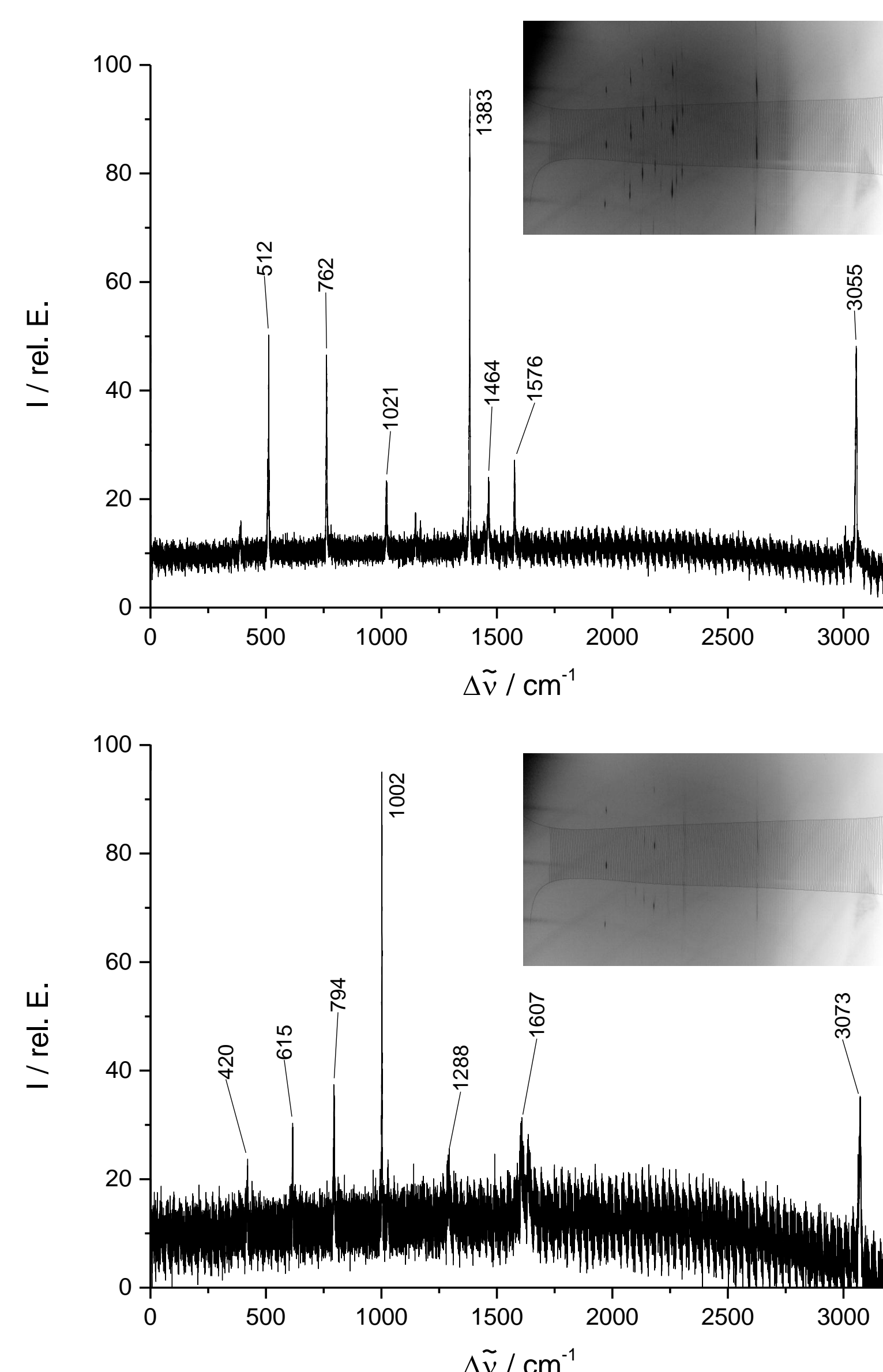


Abb. 6: Raman-Spektren von Naphthalin (oben, $FWHM_{1383 \text{ cm}^{-1}}: 2,6 \text{ cm}^{-1} \cong 87 \text{ pm}$) und Benzoesäure (unten, $FWHM_{1002 \text{ cm}^{-1}}: 2,7 \text{ cm}^{-1} \cong 85 \text{ pm}$)

Simulation und Etalon

Die Optik des Spektrometers wurde mit Hilfe der Software ZEMAX simuliert (Abb. 2 links). Die spektrale Zerlegung des Lichts wird in Richtung der Grobauflösung durch ein Prisma erreicht. Die erhaltene Auflösung ist besser als 1 nm .

In Richtung der Feinauflösung wird das Licht durch ein Breitband-Festkörperetalon ($d = 100$ bzw. $200 \mu\text{m}$) spektral getrennt. Dessen Arbeitsbereich umfasst den Wellenlängenbereich $\lambda = 350\text{-}650 \text{ nm}$ (Abb. 2 rechts).

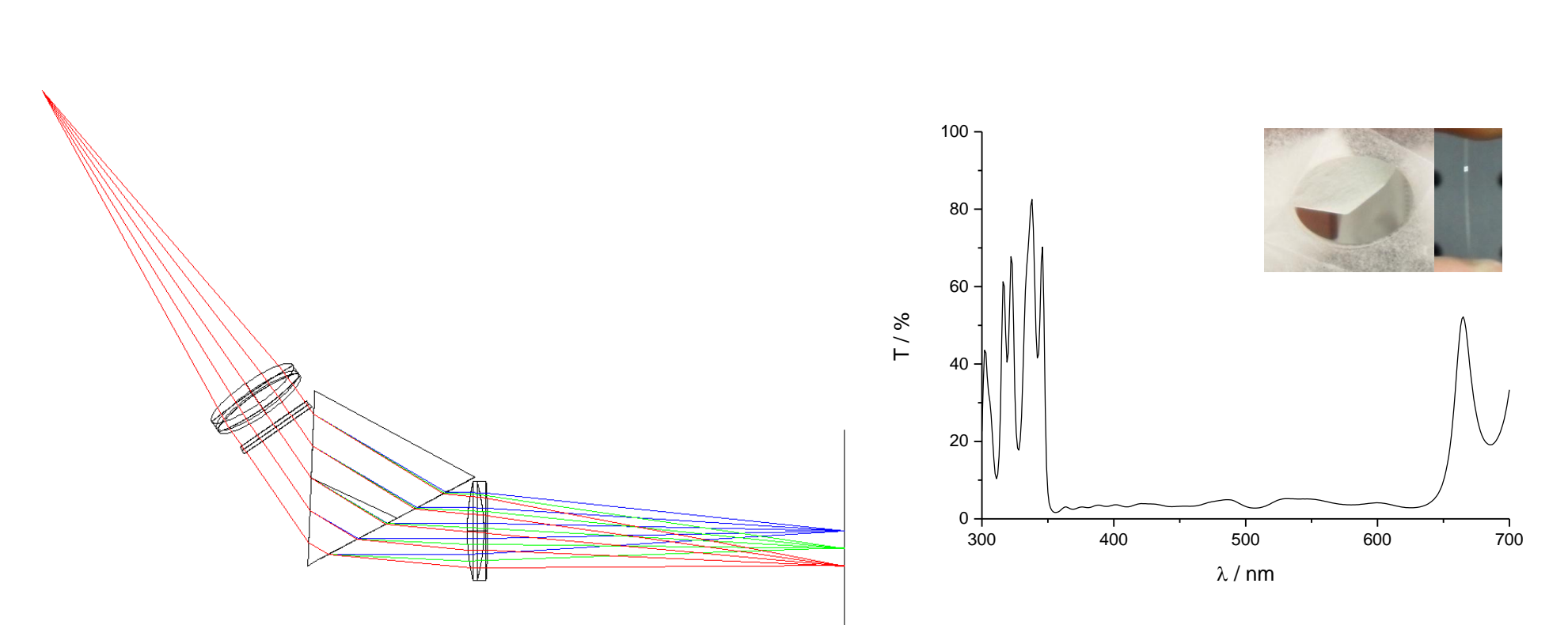


Abb. 2: Simulation des Spektrometers (links); Transmissionsspektrum des Etalons (rechts)

Grob- und Feinauflösung

Ohne Etalon sind die Bilder der Wellenlängen die typischen, aus klassischen Spektren bekannten, senkrechten Linien (Abb. 4 links). Durch das Etalon reduzieren sich die Linien in Feinauflösungsrichtung auf mehrere Peaks (Abb. 4 rechts), die dort entstehen, wo der optische Weg der zwischen den Etalon-Spiegeln reflektierten Wellen pro Umlauf ein ganzzahliges Vielfaches \mathbf{m} der Wellenlänge λ ist.

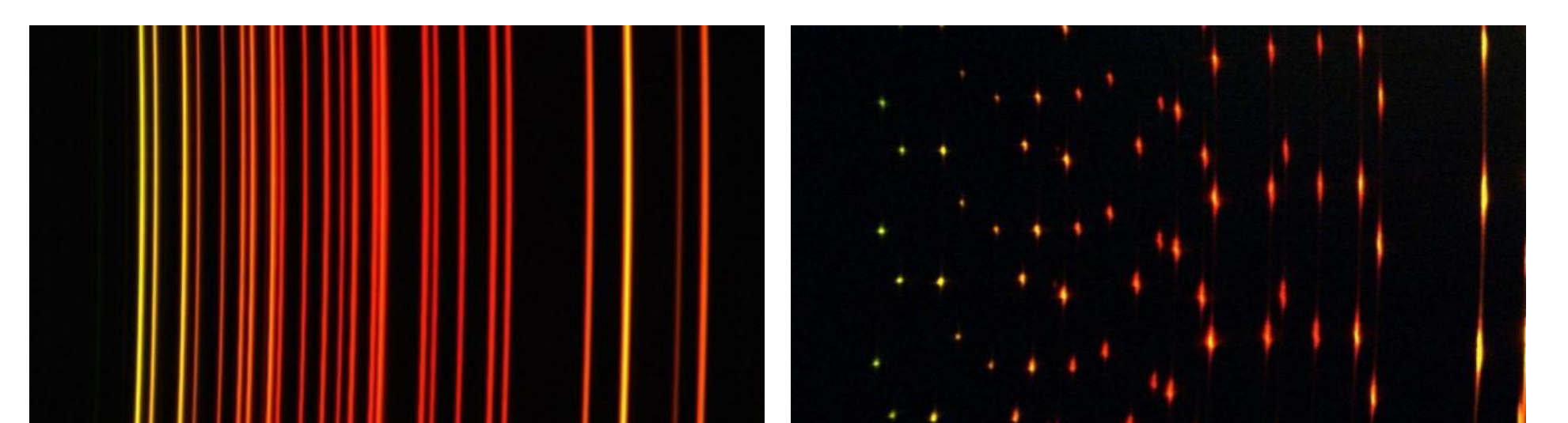


Abb. 4: Neon-Kalibrierlampe: Linienspektrum ohne Etalon (links); 2D-Spektrum mit Etalon (rechts)

LIBS-Spektren

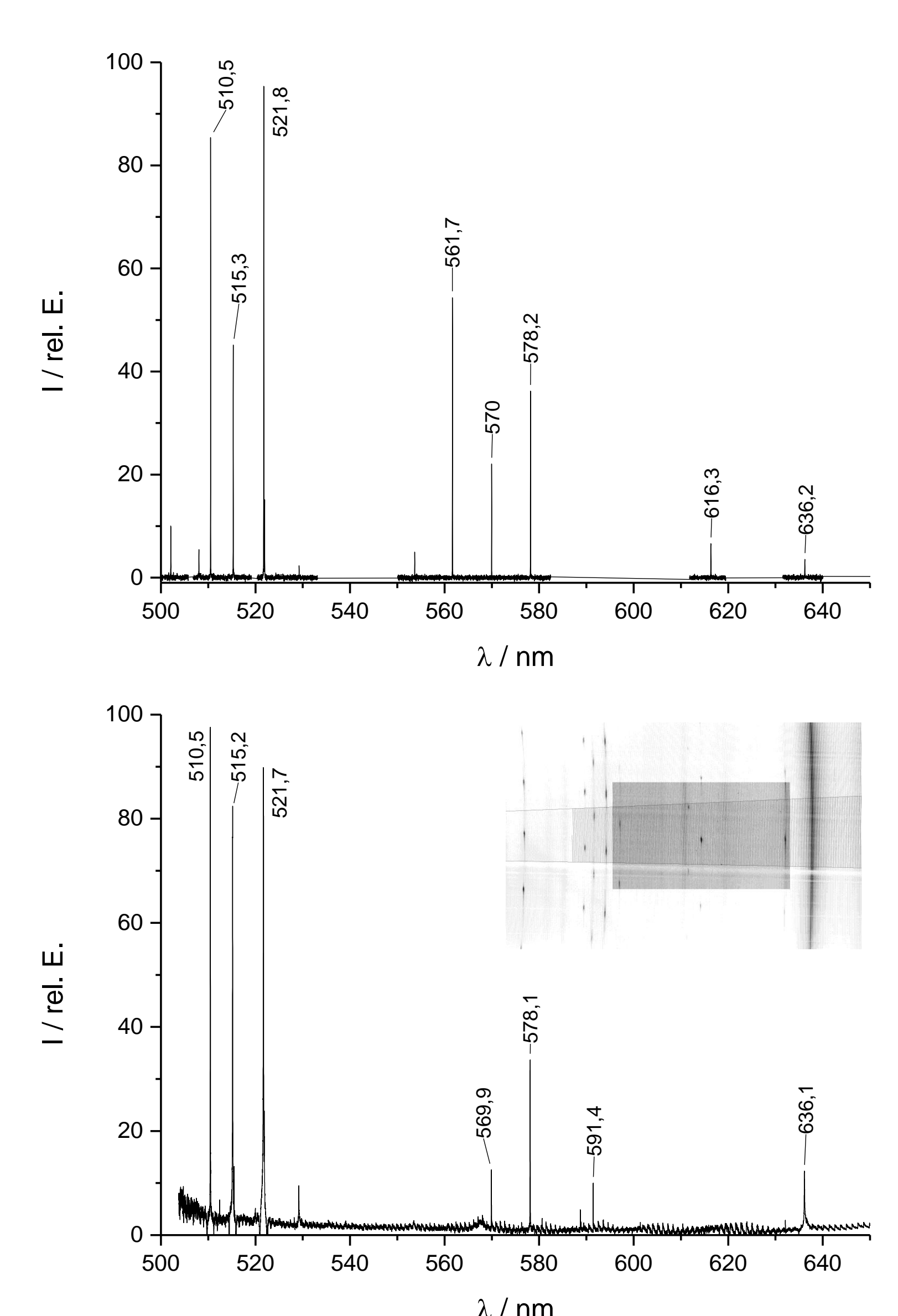


Abb. 7: LIBS-Spektren einer Messingprobe: kommerzielles Spektrometer (Aryelle, LTB Berlin) (oben); 2D-Spektrometer ($FWHM_{578,1 \text{ nm}}: 52 \text{ pm}$) (unten)

Quellen

[1] A. J. Effenberger, J. R. Scott, *Appl. Opt.* **2012**, 51, B165-B170.



Danksagung

Die Autoren danken dem BMWi für die finanzielle Förderung und der AIF für die Betreuung im Rahmen des FuE-Kooperationsprojektes „Hochauflösendes Kompaktspektrometer“ (FKZ: KF2167702FK9, KF2255601FK9, KF2259301FK9).