

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	3
2. Grundbegriffe.....	7
2.1. Die DOAS-Meßmethode.....	7
2.2. Prinzip der Messung und der Auswertung.....	10
2.3. Der I_0 -Effekt.....	13
2.4. Die I_0 -Korrektur.....	19
3. Rechnungen zum I_0-Effekt.....	23
3.1. Faltung als Simulation des Meßprozesses.....	23
3.1.1. Das $\ln(I)$ -Problem	23
3.1.2. Das Programm Paulfalt	25
3.2. Auswertungen von synthetischen Spektren.....	26
3.2.1. Simulierte Messungen von BrO und NO ₂ mit einer glatten Lichtquelle.....	26
3.2.2. Simulierte Messungen von BrO und NO ₂ mit der Sonne als Lichtquelle.....	29
3.2.3. Simulierte Direktlicht-Messungen von BrO, Ozon, NO ₂ und O ₄	38
3.2.4. Beurteilung des Effektes	46
4. Experimente zum I_0-Effekt	49
4.1. Der Meßaufbau.....	49
4.1.1. Der Spektrograph	49
4.1.2. Die Meßzelle	51
4.1.3. Der optische Aufbau	52
4.2. Messungen von Ozon- und NO ₂ -Absorptionen.....	54
4.2.1. Füllung der Küvette	54
4.2.2. Messung und Auswertung der Absorptionsspektren mit Lampe.....	56
4.2.3. Messung und Auswertung der Absorptionsspektren mit Sonnenlicht.....	59
4.3. Beurteilung der Ergebnisse.....	64
5. Auswertung von Ballonspektren	67
5.1. Die Auswertemethoden.....	67
5.2. Ergebnisse der Auswertungen.....	68
5.3. Diskussion der Ergebnisse.....	73

6. Diskussion und Ausblick	75
6.1. Diskussion.....	75
6.2. Ausblick.....	76
 Anhang: Tabellen zu Kapitel 3.2.3.....	 77
 Literaturverzeichnis	 85

1. Einleitung

Das atmosphärische Ozon ist für das Leben auf der Erde von grundlegender Bedeutung. In der Stratosphäre, in der sich etwa 90% des atmosphärischen Ozons befinden, absorbiert Ozon die energiereiche ultraviolette Strahlung der Sonne und verhindert damit deren Vordringen auf die Erdoberfläche. Geringere Ozonkonzentrationen und die daraus folgende stärkere ultraviolette Strahlung erhöht das Hautkrebsrisiko und wirkt sich negativ auf Wachstum und Gesundheit von Pflanzen, Tieren und Mikroorganismen aus.

1970 wies [Crutzen70] darauf hin, daß Ozon hauptsächlich durch katalytische Kettenreaktionen, an denen freie Radikale beteiligt sind, abgebaut wird. [Molina74] machte Chlor als besonders wirkungsvollen Katalysator aus und warnte, daß die Freisetzung von FCKW (Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffen) einen stratosphärischen Ozonabbau bewirken könnten. Wenig später wurden von [Wofsy75] auch ein Beitrag von Brom für den katalytischen Abbau postuliert. Der prognostizierte Ozonabbau in der Stratosphäre lag bei 10-20% in den nächsten 50-100 Jahren.

Im September/Oktober 1984 entdeckte [Farman85] überraschend einen Rückgang der Ozonkonzentration über der Antarktis von bis zu 40%. Dieses sogenannte stratosphärische Ozonloch zeigte sich in den darauf folgenden Jahren mit zunehmender Intensität und war Anlaß zur intensivierten Erforschung der Abbau-mechanismen. In deren Verlauf wurde ein weitgehendes Verständnis der Vorgänge im antarktischen Polarwirbel erreicht [WMO95]. Die wichtigste Rolle beim Ozonabbau spielen demnach katalytische Zyklen, an denen reaktive Halogen-Spezies, vor allem Chlor und Brom beteiligt sind. Der größte Teil des stratosphärischen Chlors stammt dabei von den anthropogenen FCKW-Emissionen. Als Reaktion auf diese Erkenntnisse wurde 1989 das Montrealer Protokoll in Kraft gesetzt, in dem die Vertragsstaaten sich verpflichten, die Emission der FCKW und einiger anderer Substanzen, die für den Ozonabbau verantwortlich sind, drastisch einzuschränken.

Neben dem Ozonabbau im antarktischen Winter/Frühling wurde im Frühling 1995 ein dramatischer Ozonverlust in der arktischen Stratosphäre [Manney95; Gathen95; Wirth96] entdeckt. [Bojkow95] und [Peters96] fanden darüber hinaus einen Rückgang der Ozonkonzentration in den mittleren Breiten.

Besonders in der unteren Stratosphäre spielen reaktive Brom Spezies eine wichtige Rolle, obwohl deren Konzentration etwa 100 mal kleiner sind als beim Chlor. Die Verbindungen des Chlors, die eine katalytische Wirkung auf den Ozonabbau haben, sind vor allem in der kalten Luft der polaren Wirbel zu finden. In der Stratosphäre der mittleren Breiten liegt das Chlor in inaktiven Verbindungen vor, während die Hälfte des Broms in reaktiver Form vorliegt. In einer Höhe von 20 km kann somit der Brom-bedingte Ozonabbau in etwa die gleiche Bedeutung

erlangen, wie der Chlor-Anteil [Garcia94]. [Butler98] schätzt den Anteil des durch bromierte Kohlenwasserstoffe freigesetzten Broms am Ozonabbau auf 1/4 bis 2/3 des Anteils des wichtigsten FCKW (CFCl_3).

Zur Untersuchung des Ozonabbaus und weiterer stratosphärischer Prozesse wurde u. a. das europäische Forschungsprojekt CHELOSBA (studies of the CHEmistry of the LOwer Stratosphere with Balloons), gefördert vom BMBF und der EU, ins Leben gerufen. Im Rahmen dieses Forschungsprojekts und der Folgeprojekten HALOMAX und THESEO wurden Ballonflüge in León (Nordspanien), Gap (Südfrankreich) und Kiruna (Nordschweden) durchgeführt. Eine der Nutzlasten, die regelmäßig mit Stratosphärenballons startet, ist die LPMA/DOAS-Gondel. Sie besteht aus zwei Spektrographen, die direktes Sonnenlicht messen. Der LPMA-Fourier-Transformations-Spektrograph [Camy-Peyret95] arbeitet im infraroten und der DOAS-Ballonspektrograph im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich.

Mit dem Meßverfahren DOAS (Differentielle Optische AbsorptionsSpektroskopie) können Spurenstoffe noch in sehr geringen Konzentrationen nachgewiesen werden. Mit dem DOAS-Ballonspektrograph werden u.a. Ozon, NO_2 und BrO gemessen. Da stratosphärische Bromverbindungen tagsüber vor allem als BrO vorliegen, kann mit Hilfe des DOAS-Ballonspektrographen die Brommenge und deren Vertikalverteilung in der Stratosphäre bestimmt werden [Harder99b].

Bei der Spektroskopie mit Sonnenlicht können die spektral feinen Strukturen des Sonnenlichtspektrums einen Einfluß auf die Messung von Spurenstoffkonzentrationen haben. Dieser sogenannte I_0 -Effekt und seine mögliche Korrektur wurde in [Johnston97] zum ersten mal beschrieben. [Aliwell98] befaßte sich mit dem Einfluß des I_0 -Effektes auf die Bestimmung von BrO mit DOAS. Er fand durch den I_0 -Effekt verursachte Abweichungen der gemessenen BrO-Konzentrationen von bis zu 36% und zeigte somit den signifikanten Einfluß des I_0 -Effektes und den Nutzen der in [Johnston97] vorgestellten Korrektur durch die Verwendung von I_0 -korrigierten Referenzspektren zur Auswertung.

Da der I_0 -Effekt u.a. von der Auflösung des Spektrographen abhängt, war es notwendig, den I_0 -Effekt bei Messungen mit dem DOAS-Ballonspektrographen zu untersuchen. Erste Tests dazu wurden von [Vradelis98] durchgeführt. Bei der Auswertung simulierter Meßspektren fand er durch den I_0 -Effekt verursachte Abweichungen von bis 40 % in der BrO-Konzentration. Diese Abweichungen zeigten die Notwendigkeit für genauere Untersuchungen des I_0 -Effektes, seines Einflusses auf die Messungen mit dem DOAS-Ballonspektrographen und der Korrektur des I_0 -Effektes.

Diese Untersuchungen sind Inhalt dieser Diplomarbeit. In deren Rahmen wurden sowohl theoretische als auch experimentelle Versuche zu den genannten Themen gemacht, bei denen der Schwerpunkt auf der Messung von BrO mit dem DOAS-Ballonspektrographen lag.

In Kapitel 2 wird die DOAS-Meßmethode und das Prinzip der Auswertung vorgestellt. Der I_0 -Effekt, seine Entstehung im Meßprozeß und das Verfahren der I_0 -Korrektur werden beschrieben.

In Kapitel 3 werden eine Reihe von Simulationen zum I_0 -Effekt und ihre Ergebnisse vorgestellt. Die von [Vradelis98] durchgeführten Tests wurden fortgeführt

und erweitert. Es wurden Auswertungen simulierter Meßspektren unter der Berücksichtigung aller bei der Messung von BrO mit dem DOAS-Ballonspektrographen relevanten Spurenstoffe durchgeführt.

Im Rahmen der Diplomarbeit wurden in Heidelberg eine Reihe von Laborexperimenten durchgeführt. Mit dem DOAS-Ballonspektrographen wurden Absorptionsspektren gemessen, wobei sowohl Lampen, als auch die Sonne als Lichtquellen dienten. Diese Experimente werden in Kapitel 4 vorgestellt.

In Kapitel 5 wird der I_0 -Effekt und die I_0 -Korrektur anhand von Meßspektren untersucht, die während des Ballonfluges 1996 in León gemessen wurden. Die Meßspektren wurden sowohl mit als auch ohne I_0 -Korrektur ausgewertet. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse vorgestellt und mit den Ergebnissen von Kapitel 3 verglichen.

Kapitel 6 bietet eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse und einen Ausblick auf mögliche weitere Untersuchungen des I_0 -Effektes.

2. Grundbegriffe

2.1. Die DOAS-Meßmethode

Die Methode der Differentiellen Optischen AbsorptionsSpektroskopie (DOAS) wurde von [Platt79; Platt94] eingeführt und dient zur Messung von Spurenstoffen in geringer Konzentration mittels der schmalbandigen Absorptionsstrukturen der Spurenstoffe.

Beim Durchgang von Licht durch ein Medium, z.B. durch die Atmosphäre oder durch ein künstlich abgetrenntes Gasvolumen, wird die Abhängigkeit der Lichtintensität vom zurückgelegten Weg und der Konzentration des Absorbers beschrieben durch das Lambert-Beer'sche Gesetz :

$$I(\lambda, L) = I_0(\lambda) \cdot \exp\{-\sigma(\lambda) \cdot c \cdot L\} \quad (2.1)$$

Die Intensität $I(\lambda, L)$ bei der Wellenlänge λ nimmt durch die Absorption eines Spurenstoffes i mit der Konzentration c_i , dem Lichtweg L und dem Absorptionsquerschnitt $\sigma(\lambda)$ exponentiell ab. Die Intensität $I_0(\lambda)$ ist die Lichtintensität ohne Absorption des Spurenstoffes. Durch Einführung der optischen Dichte

$$D(\lambda) := -\ln \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (2.2)$$

läßt sich die Konzentration eines absorbierenden Spurenstoffes bei bekanntem optischen Weg L und Wirkungsquerschnitt σ durch die Intensität berechnen :

$$c = \frac{D(\lambda)}{\sigma(\lambda) \cdot L} \quad (2.3)$$

Allgemein wird die Extinktion (= Schwächung) von Licht in der Atmosphäre nicht nur durch Absorptionseffekte hervorgerufen. Auch durch Rayleigh-Streuung an einzelnen Luftmolekülen und durch Absorption und Mie-Streuung an größeren Teilchen, wie z.B. Aerosolen, wird das Licht geschwächt. Berücksichtigt man außerdem, daß in der Atmosphäre viele Absorber sind, so erhält man für die Lichtintensität :

$$I(\lambda, L) = I_0(\lambda) \cdot \exp\{(-\mu_R(\lambda) \cdot c_{LM} - \mu_M(\lambda) \cdot c_A - \sigma_M(\lambda) \cdot c_A) \cdot L - \sum_i^k \sigma_i(\lambda) \cdot c_i \cdot L\} \quad (2.4)$$

Hierbei bezeichnet μ_R den Rayleigh-, μ_M den Mie-Streukoeffizienten, σ_M den Aerosolabsorptionskoeffizienten c_{LM} die Konzentration der Luftmoleküle, c_A die Konzentration der Aerosolteilchen und k die Anzahl der absorbierenden Spurenstoffe i mit ihren jeweils charakteristischen Absorptionsquerschnitten σ_i .

Die Anwendung dieses Absorptionsgesetzes ist jedoch schwierig, da zum einen die Ausgangsintensität I_0 vor der Absorption schwer zu bestimmen ist und zum anderen die Lichtstreuung in der Atmosphäre sehr variabel und damit problematisch ist.

Die DOAS-Methode umgeht diese Schwierigkeiten, indem sie die Extinktion in einen in der Wellenlänge niederfrequenten (breitbandigen) und einen hochfrequenten (schmalbandigen) Anteil trennt. Da der breitbandige Anteil stark von Rayleigh- und Mie-Streuung beeinflusst wird, betrachtet DOAS nur den schmalbandigen Anteil, der vor allem durch Absorptionsbanden dominiert wird. Man unterteilt daher den totalen Wirkungsquerschnitt in einen breitbandigen Anteil $\sigma_b(\lambda)$ und einen differentiellen Anteil $\sigma'(\lambda)$:

$$\sigma(\lambda) = \sigma_b(\lambda) + \sigma'(\lambda) \quad (2.5)$$

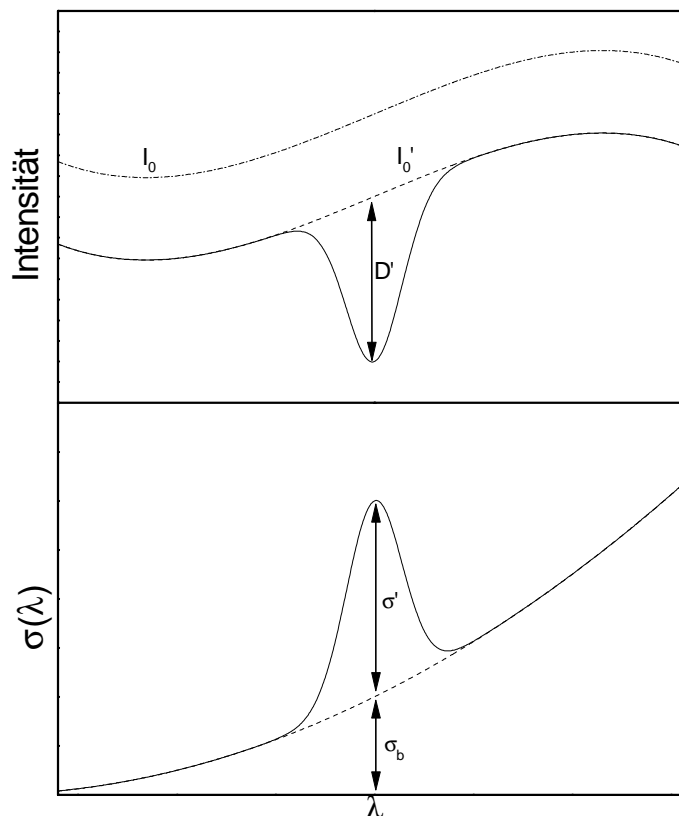


Abbildung 2.1: Grundprinzip der DOAS, differentielle optische Dichte (oben) und differentieller Wirkungsquerschnitt (unten)

Setzt man diese Aufteilung in das Lambert-Beer'sche Gesetz (2.1) ein, so erhält man :

$$\begin{aligned} I(\lambda, L) &= I_0(\lambda) \cdot \exp\{-(\sigma_b(\lambda) + \sigma'(\lambda)) \cdot c \cdot L\} \\ &= I_0'(\lambda) \cdot \exp\{-\sigma'(\lambda) \cdot c \cdot L\} \end{aligned} \quad (2.6)$$

$I_0'(\lambda)$ setzt sich aus der Intensität der Lichtquelle und dem breitbandigen Anteil der Extinktion zusammen. Mit Hilfe von $I_0'(\lambda)$ kann man nun die differentielle optische Dichte $D'(\lambda)$ definieren:

$$D'(\lambda) := -\ln \frac{I(\lambda)}{I_0'(\lambda)} \quad (2.7)$$

Analog zu (2.3) kann man nun aus der differentiellen optischen Dichte und dem differentiellen Wirkungsquerschnitt die Spurenstoffkonzentration bestimmen :

$$c = \frac{D'(\lambda)}{\sigma'(\lambda) \cdot L} = \frac{D(\lambda)}{\sigma(\lambda) \cdot L} \quad (2.8)$$

In der Praxis wird zur Bestimmung des differentiellen Wirkungsquerschnittes und der differentiellen optischen Dichte eine Glättung verwendet. Abbildung 2.2 zeigt den absoluten und den differentiellen Wirkungsquerschnitt von Ozon.

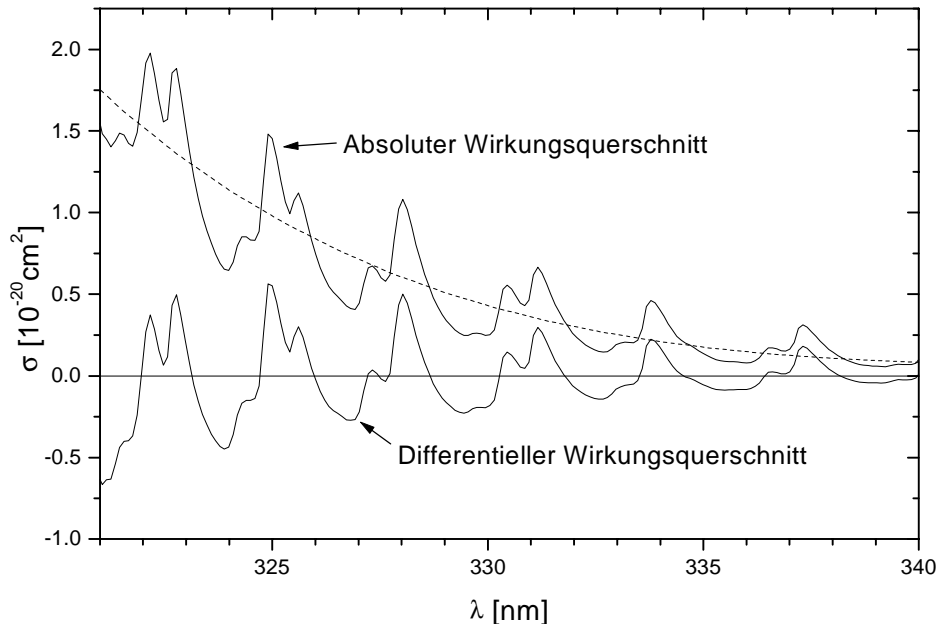


Abbildung 2.2: Absoluter und differentieller Wirkungsquerschnitt von Ozon zwischen 321 nm und 340 nm

Absorbieren mehrere Spurenstoffe bei einer Wellenlänge, so muß über ihre differentiellen optischen Dichten summiert werden :

$$I(\lambda, L) = I_0'(\lambda) \cdot \exp\{-\sum_i^k \sigma_i'(\lambda) \cdot c_i \cdot L\} \quad (2.9)$$

Da jeder Spurenstoff i einen charakteristischen Wirkungsquerschnitt aufweist, vergleichbar einem Fingerabdruck, können die überlagerten Absorptionen mit Hilfe numerischer Methoden getrennt werden.

Bei vielen Messungen ist der optische Weg L zunächst nicht bekannt oder die Konzentration c_i auf diesem Weg nicht konstant. Daher kann zunächst durch DOAS nicht die Konzentration, sondern das Produkt aus dem optischen Weg und der Konzentration des Absorbers i bestimmt werden. Man erhält so die Säulendichte s_i :

$$s_i = c_i \cdot L \quad (2.10)$$

Die Säulendichte gibt an, wie viele Moleküle des Absorbers sich pro Querschnittsfläche im Lichtweg befindet. Ist die Konzentration auf dem Lichtweg variabel, so muß das Produkt in (2.10) durch das Integral der Konzentration über den gesamten Lichtweg ersetzt werden:

$$s_i = \int_0^L c_i \cdot dl \quad (2.11)$$

2.2. Prinzip der Messung und der Auswertung

Die Funktionsweise eines Spektrographen kann man mathematisch durch Faltungsintegrale darstellen. Die Optik eines Spektrographen zerlegt das Licht nach der Wellenlänge und bildet es auf den Detektor, z.B. eine Photodiodenzeile, ab. Diese Abbildung ist allerdings nicht beliebig scharf. Das Licht jeder Wellenlänge, das eigentlich nur an einer bestimmten Stelle auf dem Detektor kommen soll, wird verbreitert. Somit kommt an einer bestimmten Stelle auf dem Detektor nicht nur Licht einer bestimmten Wellenlänge λ an. Diese Aufweitung beschreibt man durch eine Apparatfunktion $T(\lambda', \lambda)$. Sie gibt an, wieviel Licht der Wellenlänge λ' an der Stelle des Detektors ankommt, die der Wellenlänge λ entspricht. Für die Intensitätsverteilung auf dem Detektor $S(\lambda)$ ergibt sich so durch Superposition :

$$S(\lambda) = \int_0^\infty d\lambda' \cdot T(\lambda', \lambda) \cdot I(\lambda') \quad (2.12)$$

Des weiteren muß zum Erhalt der Intensität die Apparatefunktion normiert sein :

$$\int_0^{\infty} d\lambda' T(\lambda', \lambda) = 1 \quad (2.13)$$

Diese Intensitätsverteilung wird von den einzelnen Kanälen des Detektors abgetastet. Man erhält so das gemessene Spektrum als Funktion der Kanäle des Spektrographen und dessen Dispersion als Funktion der Wellenlänge. Für Absorptionsspektren mit mehreren Absorbieren erhält man für das eingehende Licht $I(\lambda')$ im Spektrographen durch das Lambert-Beer'sche Gesetz:

$$I(\lambda') = I_0(\lambda') \cdot \exp\{-\sum_i \sigma_i(\lambda') \cdot s_i\} \quad (2.14)$$

$I_0(\lambda')$ ist die Intensität der Lichtquelle, $\sigma_i(\lambda')$ der Wirkungsquerschnitt und s_i die Säulendichte des Absorbers i . Mit dem Detektor mißt man damit dieses Spektrum :

$$S(\lambda) = \int_0^{\infty} d\lambda' T(\lambda', \lambda) \cdot I_0(\lambda') \cdot \exp\{-\sum_i \sigma_i(\lambda') \cdot s_i\} \quad (2.15)$$

Zur Auswertung dieser Spektren benötigt man die Wirkungsquerschnitte der einzelnen Absorber. Dazu wird in einer Küvette eine bekannte Säulendichte s_{Lab} des zu untersuchenden Absorbers erzeugt und mit demselben Spektrographen das Spektrum $S_i(\lambda)$ aufgenommen. Diese Messung entspricht der folgenden Faltung:

$$S_i(\lambda) = \int_0^{\infty} d\lambda' T(\lambda', \lambda) \cdot I_0(\lambda') \cdot \exp\{-\sigma_i(\lambda') \cdot s_{Lab}\} \quad (2.16)$$

Das Spektrum der Lichtquelle wird ohne Absorber aufgenommen:

$$S_0(\lambda) = \int_0^{\infty} d\lambda' T(\lambda', \lambda) \cdot I_0(\lambda') \quad (2.17)$$

Aus diesen beiden Spektren erhält man so das Referenzspektrum des Absorbers :

$$R_i(\lambda) = \frac{S_i(\lambda)}{S_0(\lambda)} = \frac{\int_0^{\infty} d\lambda' T(\lambda', \lambda) \cdot I_0(\lambda') \cdot \exp\{-\sigma_i(\lambda') \cdot s_{Lab}\}}{\int_0^{\infty} d\lambda' T(\lambda', \lambda) \cdot I_0(\lambda')} \quad (2.18)$$

Zur Aufnahme von Referenzspektren werden meistens Lampen verwendet, die keine schmalbandige Strukturen besitzen, man kann sie näherungsweise als spektral konstant ansehen ($I_0(\lambda) = konst.$), somit erhält man für (2.18):

$$R_i(\lambda) = \int_0^{\infty} d\lambda' T(\lambda', \lambda) \cdot \exp\{-\sigma_i(\lambda') \cdot s_{Lab}\} \quad (2.19)$$

Diese Messung kann auch dadurch simuliert werden, daß man einen hochaufgelösten Wirkungsquerschnitt aus der Literatur mit der Apparatefunktion faltet. Durch Logarithmieren und Division durch die in der Messung, bzw. Faltung mit der Apparatefunktion $T(\lambda', \lambda)$ verwendete Säulendichte erhält man einen absoluten Wirkungsquerschnitt $\sigma_i^T(\lambda)$ mit der Charakteristik des Spektrographen :

$$\sigma_i^T(\lambda) = -\frac{1}{s_{Lab}} \ln \left[\int_0^\infty d\lambda' T(\lambda', \lambda) \cdot \exp\{-\sigma_i(\lambda') \cdot s_{Lab}\} \right] \quad (2.20)$$

Um aus einem gemessenen Spektrum (2.15) die Säulendichten s_i der Absorber zu bestimmen, wird dieses zunächst logarithmiert:

$$\ln[S(\lambda)] = \ln \left[\int_0^\infty d\lambda' T(\lambda', \lambda) \cdot I_0(\lambda') \cdot \exp\{-\sum_i \sigma_i(\lambda') \cdot s_i\} \right] \quad (2.21)$$

Durch Vertauschen von Logarithmierung und der Integration erhält man eine lineare Abhängigkeit zwischen dem logarithmierten Meßspektrum, dem logarithmierten Lampenspektrum und den Wirkungsquerschnitten:

$$\begin{aligned} \ln[S(\lambda)] &= \ln \left[\int_0^\infty d\lambda' T(\lambda', \lambda) \cdot I_0(\lambda') \right] - \int_0^\infty d\lambda' T(\lambda', \lambda) \cdot \sum_i \sigma_i(\lambda') \cdot s_i \\ &= \ln[R_0(\lambda)] - \sum_i s_i \cdot \int_0^\infty d\lambda' T(\lambda', \lambda) \cdot \sigma_i(\lambda') \end{aligned} \quad (2.22)$$

Die Vertauschung von Logarithmierung und Integration ist nur für geringe optische Dichten erlaubt. Sie wird in Kapitel 3.1.1 und 3.2.1 genauer untersucht. Wendet man sie auch auf (2.20) an so erhält man :

$$\sigma_i^T(\lambda) = \int_0^\infty d\lambda' T(\lambda', \lambda) \cdot \sigma_i(\lambda') \quad (2.23)$$

Bei realen Messungen mit einem Spektrographen sind die aufgenommenen Spektren nicht kontinuierlich. Der Spektrograph mißt die Intensität in einer Reihe von Kanälen j , z.B. einer Photodiodenzeile, die jeweils einer bestimmten Wellenlänge λ_j zugeordnet sind. Bei einer Faltung wird diese Kanal-Wellenlänge-Zuordnung aus der Apparatefunktion übernommen. Aus (2.22) erhält man so ein lineares Gleichungssystem:

$$\ln[S(\lambda_j)] = \ln[R_0(\lambda_j)] - \sum_i s_i \cdot \sigma_i^T(\lambda_j) \quad (2.24)$$

Dieses Gleichungssystem kann numerisch durch eine lineare Anpassung der gefalteten Wirkungsquerschnitte mit einem Verfahren zur Minimierung der Fehlerquadrate gelöst werden [Platt83]. Durch Verschiebungen und Dehnungen in der

Kanal-Wellenlänge-Zuordnung zwischen Meßspektrum und Referenzspektrum wird aus (2.24) ein nicht lineares Gleichungssystem. In [Stutz96] wird die Lösung solcher Gleichungssysteme mit Hilfe des Programmes MFC [Gomer93] beschrieben.

2.3. Der I_0 -Effekt

Bei vielen Messungen von atmosphärischen Spurenstoffen wird als Lichtquelle die Sonne verwendet. Das Spektrum der Sonne ist mit seinen atomaren Fraunhoferlinien spektral sehr fein strukturiert. Abbildung 2.3 zeigt einen Ausschnitt des Sonnenlichtspektrums, aufgenommen im Kitt Peak National Observatory, USA [Kurucz84], in drei Vergrößerungen. In (c) ist zusätzlich die Apparatefunk-

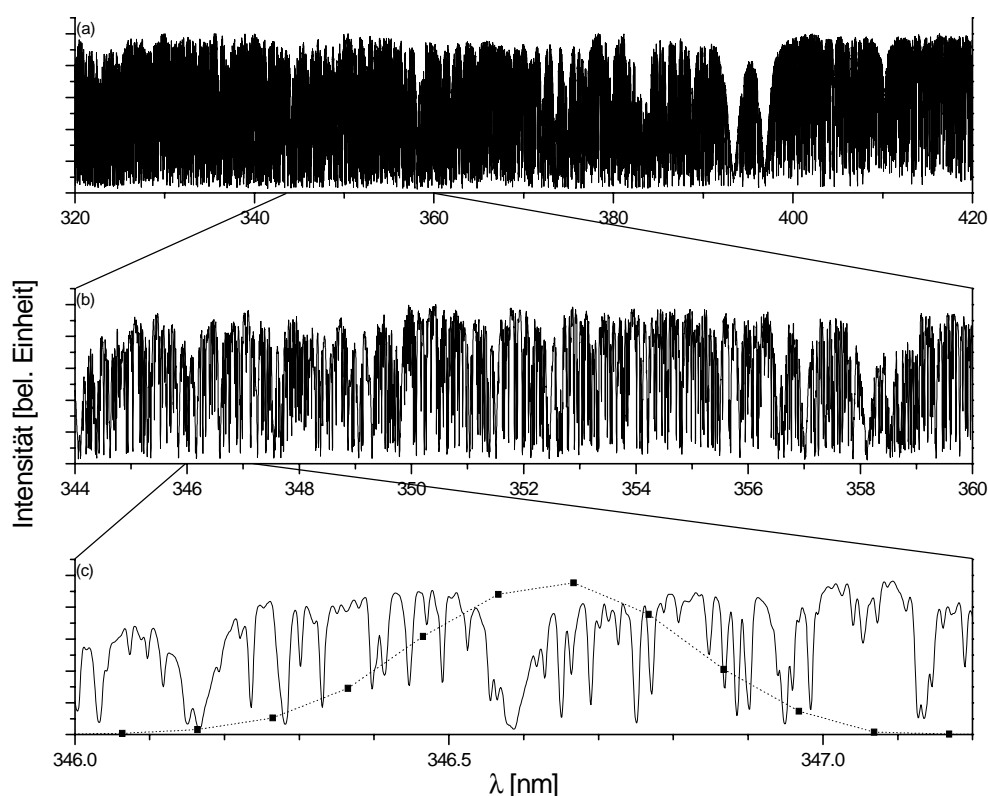


Abbildung 2.3: Sonnenlichtspektrum [Kurucz84] auf drei Wellenlängenskalen.
 (a) Wellenlängenbereich des UV-Ballonspektrographen (siehe Kapitel 4.1),
 (b) Wellenlängenbereich, der für die BrO-Auswertung verwendet wird,
 (c) Wellenlängenbereich von 346 nm bis 347.4 nm, mit Apparatefunktion des UV-Ballonspektrographen bei 346.6 nm

tion des im Rahmen dieser Diplomarbeit verwendeten Spektrographen (Beschreibung in Kapitel 4.1.1) eingezeichnet. Der Vergleich zeigt, daß die Strukturen des Sonnenlichtspektrums wesentlich feiner sind, als die Auflösung des Spektrographen.

Unter Berücksichtigung nur eines Absorbers i erhält man aus (2.15) das Meßspektrum :

$$S(\lambda) = \int_0^\infty d\lambda' T(\lambda', \lambda) \cdot I_0(\lambda') \cdot \exp\{-\sigma_i(\lambda') \cdot s_i\} \quad (2.25)$$

Division durch das Spektrum der Lichtquelle (2.17) liefert somit folgendes Absorptionsspektrum :

$$R(\lambda) = \frac{S(\lambda)}{S_0(\lambda)} = \frac{\int_0^\infty d\lambda' T(\lambda', \lambda) \cdot I_0(\lambda') \cdot \exp\{-\sigma_i(\lambda') \cdot s_i\}}{\int_0^\infty d\lambda' T(\lambda', \lambda) \cdot I_0(\lambda')} \quad (2.26)$$

Die bei der Messung mit spektral glatten Lampen erlaubte Näherung, daß $I_0(\lambda')$ konstant ist (Kapitel 2.2), ist auf Grund der schmalbandigen Strukturen im Sonnenlichtspektrum hier nicht erlaubt.

Abbildung 2.4 zeigt die einzelnen Schritte dieses Meßvorganges am Beispiel von NO_2 für eine Säulendichte von 10^{17} cm^{-2} . In (a) ist die Apparatfunktion $T(\lambda', \lambda)$ für $\lambda=349.05 \text{ nm}$ abgebildet. In der Praxis kann man für das Faltungsintegral Integrationsgrenzen ansetzen. Außerhalb dieser Grenzen ist die Apparatfunktion so klein, daß die Spektren keinen Beitrag für das Faltungsintegral liefern. Die Integrationsgrenzen sind ebenfalls eingezeichnet. In (b) ist das Kurucz-Sonnenlichtspektrum $I_0(\lambda)$ und in (c) die Transmission $\exp\{-\sigma_i(\lambda) \cdot s_i\}$ dargestellt. Der in diesem Beispiel verwendete NO_2 -Wirkungsquerschnitt wurde von S.Voigt et al. mit einem Fouriertransformspektrometer bei einer Temperatur von 223 K und einem Druck von 100 mbar aufgenommen [Voigt95]. (d) zeigt das zu messende Spektrum $I_0(\lambda') \cdot \exp\{-\sigma_i(\lambda') \cdot s_i\}$.

Im Gegensatz zu Messungen mit einer glatten Lampe als Lichtquelle ($I_0(\lambda)=I_L=const$) liefern die Fraunhoferstrukturen eine Gewichtung im Integral: In den Fraunhoferlinien mit hohen optischen Dichten wird nur ein geringer Anteil zum Integral geliefert, während die Strukturen bei den Wellenlängen, bei denen das Sonnenlichtspektrum hohe Intensitäten aufweist, verstärkt zur Geltung kommen. Schmalbandige Strukturen des Absorbers können durch Fraunhoferlinien sogar unterdrückt werden.

Das gefaltete Spektrum ist in (e) dargestellt. Dieses wird durch ein gemessenes Sonnenlichtspektrum ohne atmosphärische Absorptionen geteilt. In der Praxis ist das nur schwer möglich, da diese Messungen außerhalb der Atmosphäre gemacht werden müßten, was nur mit auf Satelliten stationierten Spektrographen möglich ist. Die Division liefert das Absorptionsspektrum ((f), durchgezogene Linie) des atmosphärischen Absorbers. Im Gegensatz zu der Messung mit spektral glatten

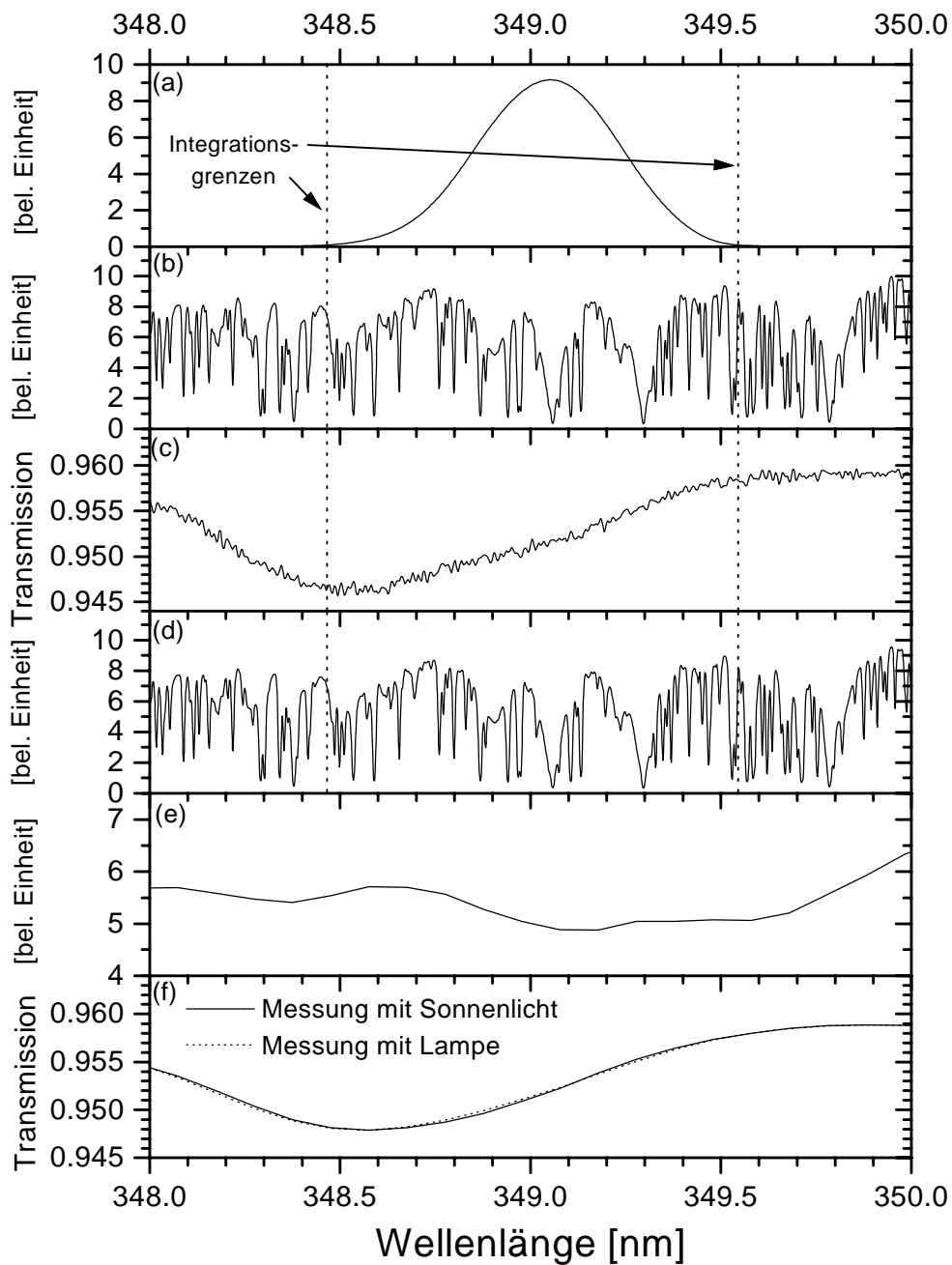


Abbildung 2.4: Messung von NO₂ mit Sonnenlicht. (a) Apparatefunktion, (b) Sonnenlichtspektrum, (c) Transmission von NO₂ bei einer Säulendichte von 10^{17} cm^{-2} , (d) Zu messendes Spektrum: Sonnenlichtspektrum mit NO₂-Absorption, (e) gemessenes Spektrum, (f) aus gemessenem Spektrum bestimmte Transmission für zwei verschiedene Lichtquellen

Lampen kürzen sich in (2.26) das Sonnenlichtspektrum nicht heraus. Die Messung mit Sonnenlicht liefert somit ein anderes Absorptionsspektrum als die Messung der gleichen Absorptionen mit spektral glatten Lichtquellen ((f), gestrichelt). Diesen Effekt bezeichnet man als den solaren I_0 -Effekt [Johnston97].

Durch Logarithmieren erhält man die optische Dichte des Absorbers. Abbildung 2.5 zeigt die optischen Dichten von NO_2 mit einer Säulendichte von 10^{17} cm^{-2} , gemessen mit Sonnenlicht (durchgezogene Linie) und einer Lampe (gestrichelte Linie). Der I_0 -Effekt hat nur einen geringen Einfluß auf die optische Dichte von NO_2 . Die Differenz zwischen den beiden Messungen ergibt eine Struktur, die im untersuchten Wellenlängenbereich innerhalb $\pm 4 \cdot 10^{-4}$ liegt. Sie ist somit im Verhältnis zu den absoluten optischen Dichten kleiner als 1%. Der I_0 -Effekt eines Absorbers sollte somit nur einen geringen Einfluß auf die Bestimmung seiner Säulendichte des Absorbers haben. Dieses wird in Kapitel 3 numerisch untersucht. Bei der Messung von verschiedenen Absorbern mit Sonnenlicht spielt dagegen der I_0 -Effekt eine größere Rolle. Die durch den I_0 -Effekt erzeugte Struktur eines starken Absorbers kann in derselben Größenordnung wie die optische Dichte eines schwachen Absorbers liegen. Der I_0 -Effekt von starken Absorbern, wie zum

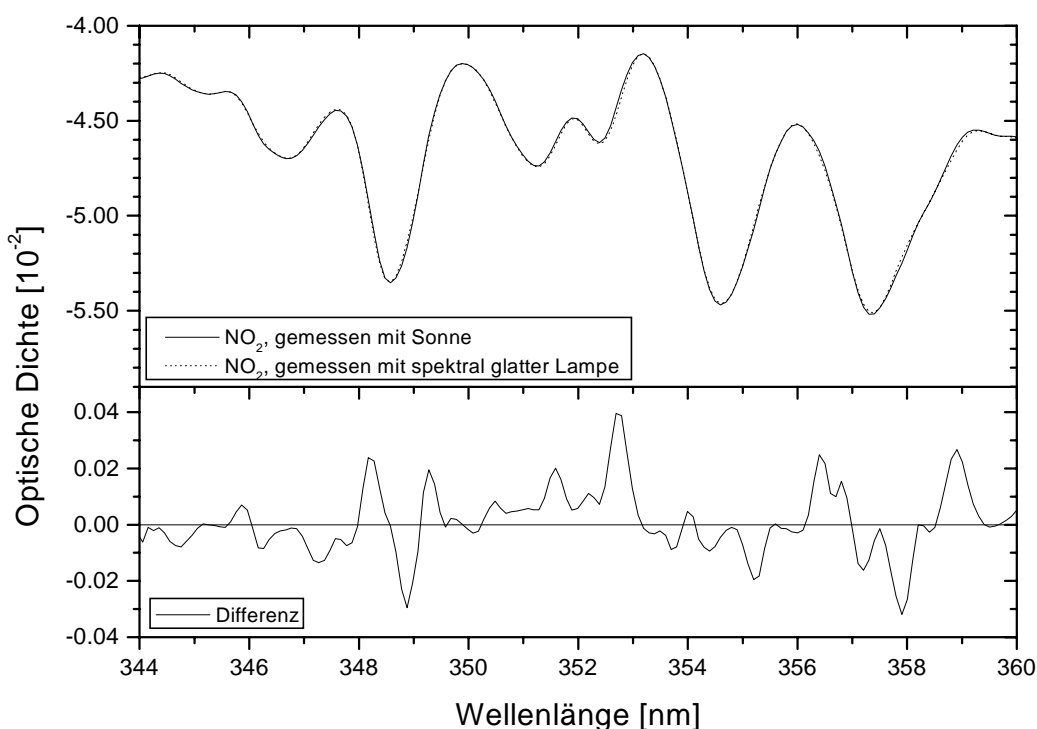


Abbildung 2.5: Oben: Optische Dichte von NO_2 , gemessen mit Sonnenlicht und Lampe. Unten: durch I_0 -Effekt erzeugte Differenz

Beispiel das oben beschriebene NO_2 , kann auf die BrO-Messung einen signifikanten Einfluß haben [Aliwell98]. Diese Diplomarbeit beschäftigt sich vor allem mit der Auswirkung des I_0 -Effektes auf die Messung und Auswertung von BrO in der Stratosphäre. Die Struktur des I_0 -Effektes bei NO_2 mit einer bei Direktlichtmessung von einem Ballon vorkommende Säulendichte (in diesem Beispiel 10^{17} cm^{-2}) liegt in derselben Größenordnung wie die optische Dichte der BrO-Absorption bei diesen Messungen. Abbildung 2.6 zeigt die Struktur dieses I_0 -Effektes im Vergleich mit der BrO-Absorption bei einer Säulendichte von 10^{14} cm^{-2} .

Bei der Auswertung einer Messung von mehreren Absorbern, in diesem Beispiel NO_2 und BrO mit Sonnenlicht, kann die durch den I_0 -Effekt erzeugte Struktur ohne die Verwendung von I_0 -korrigierten Referenzspektren (siehe Kapitel 2.4) im allgemeinen nicht dem Absorber zugeordnet werden. Die optische Dichte ist in diesem Beispiel

$$D(\lambda) = \sigma_{\text{NO}_2}(\lambda) \cdot s_{\text{NO}_2} + \sigma_{\text{BrO}}(\lambda) \cdot s_{\text{BrO}} + d_{I_0} \quad (2.27).$$

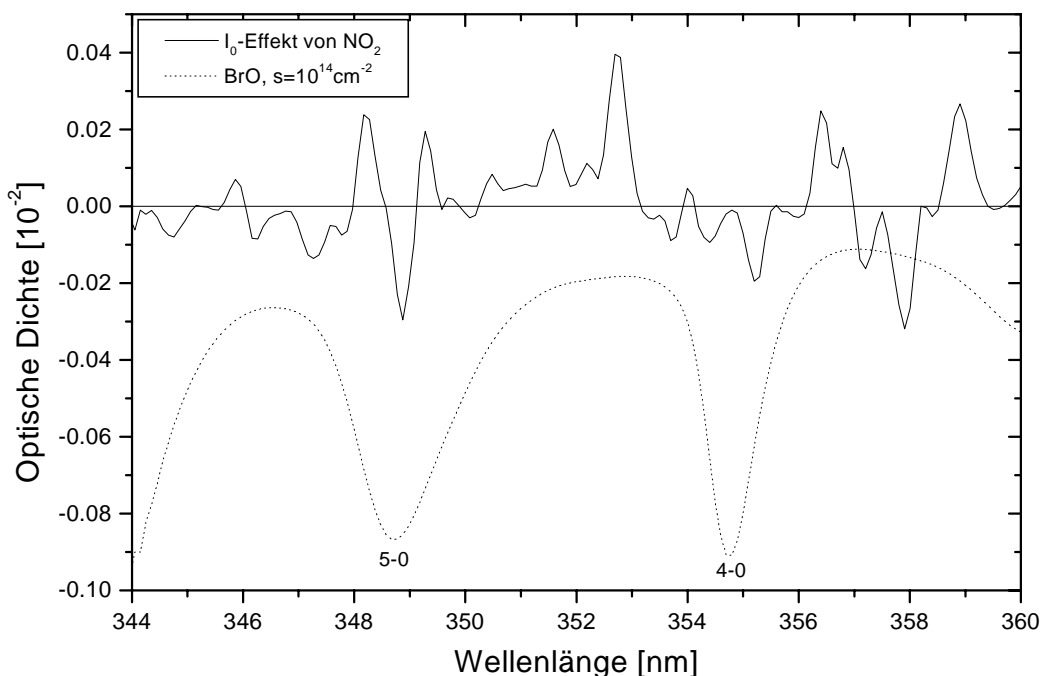


Abbildung 2.6: Durch den I_0 -Effekt bei NO_2 erzeugte Struktur und optische Dichte von BrO [Wahner88] bei einer Säulendichte von 10^{14} cm^{-2}

d_{I_0} ist die Struktur des I_0 -Effektes. Wird diese Struktur einem schwachen Absorber zugeordnet, so kann dies bei der DOAS-Auswertung zu großen Fehlern führen. Abbildung 2.7 zeigt diesen Fall: d_{I_0} wurde dem BrO zugeordnet. Der I_0 -Effekt des NO_2 verstärkt sowohl die 5-0-Bande, aber auch die 4-0-Bande des BrO und verursacht so eine zu hohe differentielle optische Dichte dieser Banden. Die in der Abbildung 2.7 eingezeichnete differentielle optische Dichte stellt den schlechtesten Fall einer Auswertung dar. In diesem Fall wäre die differentielle optische Dichte um fast 80% größer als die differentielle optische Dichte des BrO ohne den I_0 -Effekt.

Der hier betrachtete Wellenlängenbereich mit der 4-0- und der 5-0-Bande wird in der Praxis zur numerischen Auswertung von BrO mit Sonnenlicht verwendet [Harder99a, Grendl98, Aliwell97, Otten97]. Die Korrelation der I_0 -Struktur zum BrO-Wirkungsquerschnitt, die vor allem in der 5-0-Bande zu erkennen ist, könnte auch in der numerischen Auswertung dazu führen, daß zu große BrO-Säulendichten gefunden werden. In Kapitel 3 wird dies in einer Reihe von numerischen Simulationen untersucht.

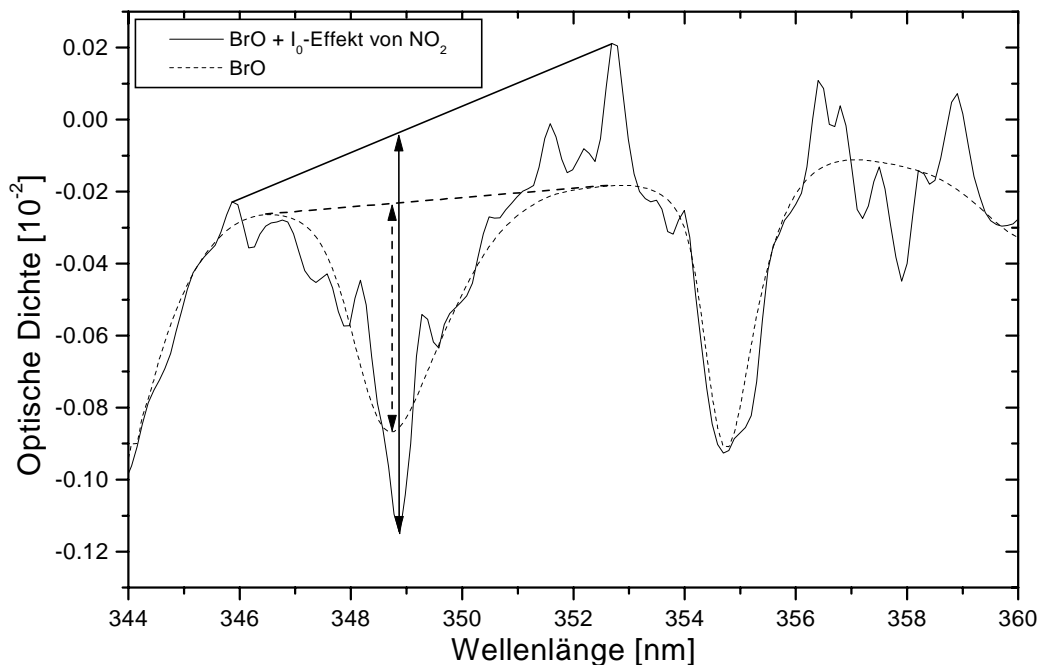


Abbildung 2.7: Auswirkung des I_0 -Effekt auf die DOAS-Auswertung am Beispiel von BrO (Säulendichte 10^{14} cm^{-2}) und dem I_0 -Effekt an NO_2 (Säulendichte 10^{17} cm^{-2})

2.4. Die I_0 -Korrektur

Die in den numerischen Auswertungen verwendeten Referenzspektren werden im allgemeinen im Labor mit Lampen aufgenommen, deren Spektrum möglichst wenig schmalbandige Strukturen aufweisen. Dieses hat den Vorteil, daß bei der Bestimmung der Referenzspektren aus diesen Labormessungen praktisch alle vom Lampenspektrum abhängige Strukturen aus den Referenzspektren entfernt werden können. Das Referenzspektrum sollte somit nur noch vom Wirkungsquerschnitt des zu messenden Absorbers und von der Charakteristik des verwendeten Spektrographen abhängen. Nimmt man das Lampenspektrum als spektral konstant an ($I_0(\lambda)=I_L$), so kürzt sich dieses aus dem Referenzspektrum (2.18) heraus:

$$\begin{aligned} R_{i,Lampe}(\lambda) &= \frac{\int_0^\infty d\lambda' \cdot T(\lambda', \lambda) \cdot I_L \cdot \exp\{-\sigma_i(\lambda') \cdot s_{Lab}\}}{\int_0^\infty d\lambda' \cdot T(\lambda', \lambda) \cdot I_L} \\ &= \int_0^\infty d\lambda' \cdot T(\lambda', \lambda) \cdot \exp\{-\sigma_i(\lambda') \cdot s_{Lab}\} \end{aligned} \quad (2.28)$$

Aus diesem Spektrum wird, wie in (2.20), der Wirkungsquerschnitt berechnet :

$$\begin{aligned} \sigma_{i,Lampe}^T(\lambda) &= -\frac{1}{s_{Lab}} \ln[R_{i,Lampe}(\lambda)] \\ &= -\frac{1}{s_{Lab}} \ln\left[\int_0^\infty d\lambda' \cdot T(\lambda', \lambda) \cdot \exp\{-\sigma_i(\lambda') \cdot s_{Lab}\}\right] \end{aligned} \quad (2.29)$$

In Kapitel 2.3 wurde der I_0 -Effekt und dessen Folgen für die Auswertung beschrieben. Die Struktur des I_0 -Effektes d_{I_0} kann keinem Absorber richtig zugeordnet werden, da die mit einer Lampe gemessenen Wirkungsquerschnitte diese Strukturen nicht enthalten. Es kann zu einer falschen Zuordnung von d_{I_0} kommen, was einen systematischen Fehler in der Auswertung verursacht.

Um diesen Fehler zu verhindern, muß die Struktur den verursachenden Absorbern zugeordnet werden. Dieses kann dadurch erreicht werden, daß man bei der Auswertung für diese Absorber Wirkungsquerschnitte verwendet, denen diese Struktur überlagert ist. Wie in [Johnston97] beschrieben, kann man solche Wirkungsquerschnitte dadurch erzeugen, daß man die Referenzspektren der Absorber ebenfalls mit Sonnenlicht mißt. Diese Messung wird analog zur in Kapitel 2.2. beschriebenen Aufnahme von Referenzspektren durchgeführt, als $I_0(\lambda)$ dient das Sonnenlichtspektrum. Man erhält somit, analog zu (2.18) das I_0 -korrigierte Referenzspektrum:

$$R_{i,kor}(\lambda) = \frac{\int_0^\infty d\lambda' T(\lambda', \lambda) \cdot I_0(\lambda') \cdot \exp\{-\sigma_i(\lambda') \cdot s_{Lab}\}}{\int_0^\infty d\lambda' T(\lambda', \lambda) \cdot I_0(\lambda')} \quad (2.30)$$

Daraus erhält man dann den I_0 -korrigierten Wirkungsquerschnitt des Absorbers i :

$$\begin{aligned} \sigma_{i,kor}^T(\lambda) &= -\frac{1}{s_{Lab}} \ln[R_{i,kor}(\lambda)] \\ &= -\frac{1}{s_{Lab}} \ln\left[\frac{\int_0^\infty d\lambda' T(\lambda', \lambda) \cdot I_0(\lambda') \cdot \exp\{-\sigma_i(\lambda') \cdot s_{Lab}\}}{\int_0^\infty d\lambda' T(\lambda', \lambda) \cdot I_0(\lambda')} \right] \end{aligned} \quad (2.31)$$

Erzeugt man die I_0 -korrigierten Wirkungsquerschnitte mit Hilfe von (2.31) durch Faltung, so benötigt man für $I_0(\lambda)$ und $\sigma_i(\lambda)$ Literaturspektren, deren Auflösung in einer Größenordnung liegt, in der die Fraunhoferstrukturen enthalten sind [Frieß97]. Eine Verwendung von schlechter aufgelösten Referenzspektren könnte zum Beispiel dazu führen, daß Fraunhoferlinien komplett „übersehen“ werden. Die Faltung würde andere Strukturen erzeugen, als die bei der in Kapitel 2.3 beschriebenen Messung mit I_0 -Effekt. Diese Strukturen könnten nicht die I_0 -Strukturen im vollen Maße kompensieren, die I_0 -Korrektur wäre somit nutzlos.

Die zur Erstellung der I_0 -Korrektur verwendete Säulendichte s_{Lab} sollte in der selben Größenordnung wie die in der Auswertung der Meßspektren erwarteten Säulendichten liegen, da der I_0 -Effekt von den Säulendichten der Absorber abhängt [Frieß97]. In [Johnston97] wird das erwartete Maximum verwendet.

Die I_0 -Korrektur wird in Kapitel 3 durch numerische Simulationen der Messung von BrO-, NO₂-, Ozon- und O₄-Absorptionen mit Sonnenlicht genauer untersucht. Abbildung 2.8 zeigt ein Beispiel für die Auswertung von synthetischen Meßspektren mit und ohne I_0 -Korrektur. In diesem Beispiel wurden dem Sonnenlichtspektrum Absorptionen von BrO (Säulendichte 10^{14}cm^{-2}) und NO₂ (Säulendichte 10^{17}cm^{-2}) aufgeprägt. Anschließend wurde dieses Spektrum einmal ohne I_0 -Korrektur und einmal mit I_0 -Korrektur ausgewertet. Bei der Auswertung ohne I_0 -Korrektur wurden in diesem Beispiel 9% zu viel BrO gefunden, bei der Auswertung mit I_0 -Korrektur wich die gefundene BrO-Säulendichte um weniger als 0.03% ab. Die Reststruktur der Auswertung ohne I_0 -Korrektur liegt in einer Größenordnung von 10^{-4} . Der Vergleich mit Abbildung 2.5 zeigt, daß diese Reststruktur vor allem durch den I_0 -Effekt bei NO₂ gebildet wird. Mit I_0 -Korrektur liegt sie nur noch in einer Größenordnung von 10^{-6} . Eine genauere Beschreibung dieser numerischen Simulation und ihre vollständigen Ergebnisse sind in Kapitel 3.2.2 zu finden.

