

Versuch FP 18

Atmosphärische Spektroskopie

Version: 15. Januar 2007

Einleitung

Die Untersuchung der Atmosphäre bildet einen wesentlichen Bestandteil der Forschungsarbeit am Institut für Umweltphysik (IUP) der Universität Heidelberg. Dieser Praktikumsversuch soll Ihnen nun die Möglichkeit geben, Einblick in die Arbeitsweisen und Methoden der Atmosphärenforscher am IUP zu gewinnen.

Zum täglichen Brot der Wissenschaftler zählt die Messung von Spurenstoffen in der Atmosphäre. Messungen werden unter anderem in der Antarktis, in Brasilien, Schweden und Israel durchgeführt. Eine weit verbreitete Methode, um die Konzentration von Spurenstoffen in der Atmosphäre zu bestimmen, ist die *differentielle optische Absorptionsspektroskopie*, abgekürzt **DOAS**, die von U. Platt und D. Perner am IUP Heidelberg, sowie J. Noxon entwickelt wurde.

Eine relativ neue Anwendung des DOAS - Prinzips ist die *multiaxiale DOAS* - Methode (**MAX - DOAS**). Mit diesem Verfahren lassen sich Rückschlüsse auf die Höhenverteilung der untersuchten Spurenstoffe ziehen.

Ziel dieses Versuches ist es, mit Hilfe der DOAS - Methode die Spurenstoffe Ozon und Stickstoffdioxid in der Atmosphäre zu untersuchen und mit Hilfe der MAX - DOAS Methode zu überprüfen, ob diese Spurenstoffe auch in den unteren Atmosphärenschichten vorkommen.

Der Versuch findet am IUP (INF 229) im zweiten Stock im Raum 238 statt.

Vorbereitung

Um Ihnen die Vorbereitung etwas zu erleichtern, sollten Sie sich in jedem Fall mit folgenden Begriffen/Fragen vertraut machen:

- Wie ist Ozon/ NO_2 in der Atmosphäre verteilt? Welchen typischen Tagesverlauf hat Ozon/ NO_2 ?
- Wie entsteht das Ozonloch?
- Wie lautet das Lambert-Beer Gesetz?
- DOAS - was bedeutet in diesem Fall differentiell? Machen Sie sich den Unterschied zwischen schmal- und breitbandigen Strukturen in einem Spektrum klar
- Aus welchen Komponenten besteht ein Streulichtspektrum?
- Was ist eine schräge Säulendichte (SCD)/vertikale Säulendichte (VCD)?
- Wie ist der Airmassfaktor (AMF) und der Sonnenzenitwinkel definiert, wie kann man den AMF näherungsweise bestimmen, unter welchen Bedingungen ist diese Näherung gültig?
- Was ist ein Langley Plot? Was wird mit einem Langley Plot bestimmt?
- Erläutern Sie das MAX-DOAS Prinzip. Wieso ist man mit dieser Methode sensitiv für troposphärische Spurenstoffe?

Der Themenkreis der mit diesem Versuch abgedeckt wird, umfasst:

Einen Einblick in die Chemie der Atmosphäre, insbesondere bezüglich Ozon und NO_2

Nutzung einer aktuellen Messmethode. i.e. Spektroskopie mit moderner Datenverarbeitung

Einen kleinen Einblick zum Thema Strahlungstransport in der Atmosphäre

Themenkreis:

- Chemie der Atmosphäre, insbesondere des Ozons
- Spektroskopie
- (MAX-) DOAS

Gerätebedarf:

- Spektrograph mit CCD - Detektor
- Quarzfaser
- Temperaturregler
- Computer mit entsprechender Software
- Halogenlampe
- Quecksilberdampfampe
- NO₂ - Küvette

Inhaltsverzeichnis

1	Allgemeine Grundlagen	2
1.1	Die Atmosphäre	2
1.2	Messgrößen und Maßeinheiten	4
1.3	Zusammensetzung der Luft	4
2	Ozon	6
2.1	Bedeutung des Ozons in der Stratosphäre	6
2.2	Grundlagen der Ozonchemie	7
2.2.1	Chapman-Zyklus	7
2.2.2	Katalytische Ozonabbaureaktionen	9
2.3	Dynamik der Stratosphäre	13
2.3.1	Höhenverteilung des Ozons	13
2.3.2	Weitere Ozonvariationen	14
2.3.3	Quellen für Fluorchlorkohlenwasserstoffe und Chlor- verbindungen	17
2.3.4	Reservoirgase	17
2.3.5	Abkommen zum Schutz der Ozonschicht	18
2.3.6	„Ozonloch“	19
2.3.7	Der Polarwirbel (Vortex)	21
2.3.8	Polar Stratospheric Clouds, PSC	22
2.3.9	Die Halogenaktivierung	23
2.3.10	Katalytischer Ozonabbau im antarktischen Frühjahr . .	23
2.3.11	Situation auf der Nordhemisphäre	24
2.3.12	Prognose für die weitere Entwicklung	25
3	Stickoxid	28
3.1	NO ₂	28
3.2	NO ₂ -Tagesgang	29
3.3	NO ₂ -Jahresgang	30

4	DOAS	32
4.1	Grundlagen	32
4.1.1	Das Gesetz von Lambert-Beer	32
4.1.2	Die optische Dichte	33
4.2	DOAS	33
4.3	Direktlicht- und Streulichtspektroskopie	35
4.4	Der Airmassfaktor	36
4.4.1	Die schräge Säulendichte	36
4.4.2	Vertikale Säulendichte	36
4.4.3	Airmassfaktor	37
4.5	MAX-DOAS	38
4.5.1	Das MAX-DOAS Prinzip	38
4.5.2	Strahlungstransport	39
4.5.3	Wolken	39
5	Versuchsaufbau	41
5.1	Der Spektrograph	43
5.2	Der Detektor	44
5.2.1	Aufbau und Funktionsweise eines CCD - Detektors	44
6	Auswertungsgrundlagen	47
6.1	Aufnahme eines Spektrums	47
6.2	Zusammensetzung eines aufgenommenen Spektrums	47
6.3	Prinzip der Spurenstoffauswertung	49
6.4	Die Auswertungsschritte im Einzelnen	49
6.4.1	Untergrundkorrektur	49
6.4.2	Offset	49
6.4.3	Dunkelstrom	51
6.4.4	Rauschen	53
6.4.5	Fraunhoferspektrum	54
6.4.6	Ringeffekt	55
6.4.7	Referenzspektren	56
6.4.8	Der Fit – Die Anpassroutine	57
6.4.9	Bestimmung der Säulendichten	59
7	DOASIS	62
7.1	Einführung	62
8	Origin	64
8.1	Übersicht über die wichtigsten Funktionen	64

9	Versuchsdurchführung	65
9.1	Erste Schritte mit DOASIS und Origin	66
9.1.1	DOASIS	66
9.1.2	Origin	67
9.2	Charakterisierung der Messapparatur	68
9.2.1	Offset	68
9.2.2	Dunkelstrom	69
9.2.3	Bestimmung des Geräte- und Photonenrauschens	69
9.3	Referenzspektren	71
9.3.1	Aufnahme eines Quecksilber - Spektrums	71
9.3.2	Aufnahme eines NO ₂ -Spektrums	74
9.3.3	Auswertung der Spektren	75
9.4	Auswertung der Streulichtspektren	77
9.4.1	Quotientenspektrum	77
9.4.2	Automatische Auswertung	79
9.5	MAX - DOAS - Messungen	80
9.6	Auswertung der MAX - DOAS Messungen	80
9.7	Am Ende bitte nicht vergessen:	81
10	Auswertung	82

Kapitel 1

Allgemeine Grundlagen

1.1 Die Atmosphäre

Eine *Atmosphäre*¹ ist die Gashölle, die einen Stern oder Planeten aufgrund seiner Gravitation umgibt. Im Folgenden sei mit Atmosphäre stets die Erdatmosphäre gemeint. Man kann verschiedene Schichten unterscheiden. Die am Häufigsten verwendete Einteilung benutzt als Unterscheidungsmerkmal den Temperaturverlauf. Man teilt die Atmosphäre dann in Abhängigkeit von der Temperaturänderung mit der Höhe in die Bereiche Troposphäre, Stratosphäre², Mesosphäre, Thermosphäre und Exosphäre ein. In den Höhen, in denen der Temperaturverlauf ein Minimum oder Maximum besitzt, werden die Sphären durch so genannte „Pausen“ fast isoliert.

In der *Troposphäre* nimmt die Temperatur vom Erdboden ausgehend stark ab (6-10°C pro km). Fühlbare³ und latente⁴ Wärme werden vom Boden aus in die Höhe transportiert, wobei die thermische Energie in potentielle Energie umgewandelt wird. Ein großer Teil der bis zum Boden vordringenden Sonnenenergie wird zur Verdunstung von Wasser verbraucht. Die Energie ist dann als latente Wärme im Wasserdampf gespeichert, bis sie bei der Wolkenbildung wieder frei wird. Der Transport latenter Wärme und der direkte Energietransport bewirken das Wetter in der Troposphäre (*siehe z.B. [3] Roedel*).

Nach dem schnellen Temperaturabfall bis in ca. 12 km Höhe folgt eine fast isotherme Region. Diese Grenze zwischen Tropo- und Stratosphäre, die so ge-

¹Griech. *atmos* = Dunst

²Griech. *tropos* = Wirbel; lat. *stratum* = Schicht - die geschichtete, ausgebreitete Sphäre.

³*Fühlbare Wärme*: Die mit dem Thermometer bestimmbare thermische Energie

⁴*Latente Wärme*: Die Energie, die beim Verdunsten der Erdoberfläche oder dem Meer entzogen wird. Sie ist an die Luftfeuchtigkeit gebunden.

nannte *Tropopause*, liegt je nach geographischer Breite in unterschiedlicher Höhe:

Geographische Lage	Höhe[km]	Minimaltemperatur[°C]
Mittlere Breiten	7-12	~ -60
Äquator	16-17	~ -90
Pole	8	~ -50

Durch die Absorption der UV-Strahlung der Sonne nimmt die Temperatur in der *Stratosphäre* mit der Höhe wieder zu. Die *Stratopause* bildet in etwa 50 km Höhe die obere Grenze der Stratosphäre.

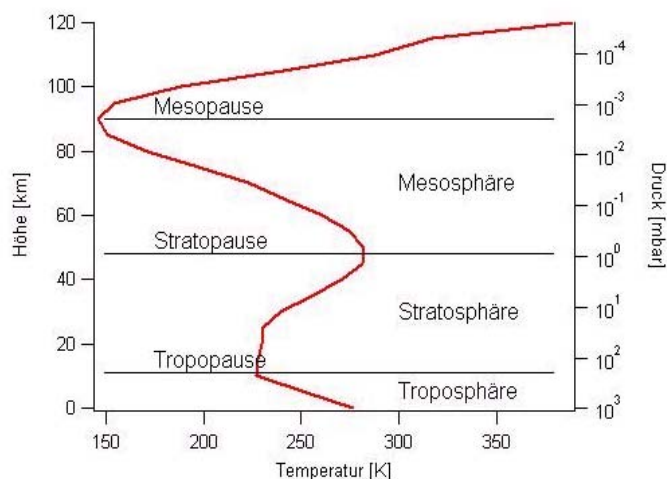


Abbildung 1.1: *Stufenaufbau der Atmosphäre und Temperaturverlauf.*

In der Mesosphäre, die etwa 50 km über der Erdoberfläche beginnt, nimmt die Temperatur aufgrund der extrem ausgedünnten Luft wieder ab, allerdings langsamer als in der Troposphäre.

Über der Mesopause in ungefähr 85 km Höhe beginnt die Thermosphäre. Die Temperatur nimmt hier wieder stark zu, da diese Schicht der hochenergetischen Sonnenstrahlung ausgesetzt ist. Hier sind kaum mehr Teilchen vorhanden.

1.2 Messgrößen und Maßeinheiten

Die *Konzentration* eines Spurenstoffes entspricht der Anzahl der Teilchen pro Volumeneinheit. Sie wird in [Moleküle/cm³] oder [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] angegeben.

Das *Mischungsverhältnis* gibt den Anteil des Spurenstoffes an der Luftmenge an. Üblich sind Angaben in [ppm], [ppb] und [ppt] (Englisch: parts per million, billion, trillion: Teilchen pro Million, Milliarde, Billion). Meist ist die Angabe auf das Volumenmischungsverhältnis bezogen [ppmv]⁵.

Bei Ozonmessungen verwendet man auch die *Säulendichte*, die über einen Weg integrierte Konzentration $\int \rho(s)ds$, als Einheit, d.h. die Gesamtzahl der Teilchen über einer Querschnittsfläche von 1 cm². Man gibt die Ozonsäulendichte in [Dobson = Dobson Units = DU] an. 100 DU entsprechen einer vertikalen Ozonsäule von einem Millimeter bei 0°C und einem Druck von 1013,25 hPa⁶. In der Atmosphäre betragen die Ozonsäulendichten 300 - 400 DU. Das gesamte Ozon in der Atmosphäre entspricht also einer Schicht von nur 3 - 4 mm Dicke.

1.3 Zusammensetzung der Luft

Die Hauptbestandteile der Luft sind Sauerstoff, Stickstoff und Argon (siehe Tabelle 1.1). Wasser hat in der unteren Troposphäre Konzentrationen von unter 0,02 % bis 2,5 %. In der Stratosphäre liegt das Mischungsverhältnis mit 3 - 4 ppm sehr gering. Die Gasarten, die in den restlichen 0,04 % enthalten sind (u.a. Ozon) bezeichnet man als *Spurenstoffe*.

⁵Entsprechend gibt [ppmm] das auf die Masse bezogene Mischungsverhältnis an.

⁶1 DU=2,6·10¹⁶ Moleküle/cm²

Gas	Kürzel	Volumenanteil
Stickstoff	N ₂	78,08%
Sauerstoff	O ₂	20,95%
Argon	Ar	0,93%
Wasserdampf	H ₂ O	ca. 1%
Kohlenstoffdioxid	CO ₂	358 ppmv
Neon	Ne	18,2 ppmv
Methan	CH ₄	1,75 ppmv
Krypton	Kr	1,14 ppmv
Wasserstoff	H ₂	0,55ppmv
Lachgas	N ₂ O	0,31 ppmv
Kohlenmonoxid	CO	0,11 ppmv
Ozon	O ₃	0,04 ppmv
FCKWs		(2,8 - 4,8)·10 ⁻⁴ ppmv

Tabelle 1.1: Die chemische Zusammensetzung der Luft am Erdboden (1 ppmv = 1:10⁶).

Kapitel 2

Ozon

Ein Ozonmolekül besteht aus drei Sauerstoffatomen - O_3 . Es erhielt seinen Namen aufgrund seines stechenden Geruchs nach dem griechischen Wort *ozein* für „das Riechende“¹. Man kann Ozon bereits bei Verdünnungen unter 1:500 000 (2 ppm) deutlich wahrnehmen. In höheren Konzentrationen riecht es stark schweflig.

2.1 Bedeutung des Ozons in der Stratosphäre

Ozon absorbiert kurzwellige UV-Strahlung mit hoher Effektivität. Trotz der geringen Konzentration hält es einen großen Teil (95 bis 99 %) der schädlichen kurzwelligen Sonnenstrahlung in 20 bis 50 km Höhe zurück. Die Ozonschicht ermöglicht dadurch Leben auf der Erde. Die größte Absorption durch Ozon liegt im Bereich zwischen 240nm und 310 nm. Röntgenstrahlen werden in höheren Schichten der Atmosphäre ausgefiltert, das Licht mit Wellenlängen unter 240 nm durch Sauerstoff und Stickstoff zurückgehalten. Die Absorption in der Erdatmosphäre ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

Wirkung der schädlichen UV-Strahlung

Die Energie des kurzwelligen UV-Lichts mit einer Wellenlänge unter 320 nm kann Moleküle, Proteine und Aminosäuren zerstören, aus denen die organische Materie aufgebaut ist. Bei genügend langer Einwirkung kommt es zu

¹Gasförmiges Ozon ist hellblau. Bei $-111,9^{\circ}C$ kondensiert es zu einer explosiven, tiefblauen, stark magnetischen Flüssigkeit. Bei $-192,5^{\circ}C$ bildet sich eine explosive, dunkelviolette Kristallmasse. Die Zersetzung bei Zimmertemperatur geschieht langsam, während Ozon beim Erhitzen explosionsartig zerfällt.

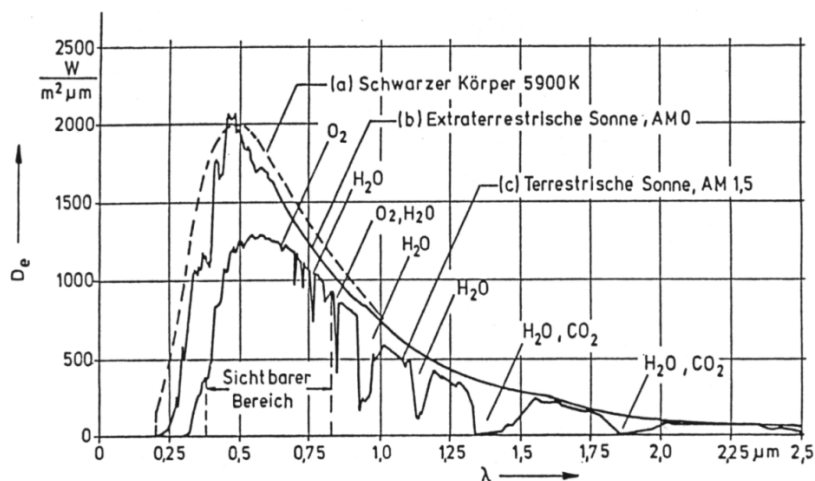


Abbildung 2.1: Spektrale Verteilung der Sonnenstrahlung außerhalb der Atmosphäre und in Meereshöhe.

Zellveränderungen. Daher nimmt mit abnehmender Ozonsäule in der Stratosphäre die Hautkrebsbildung und die Mutationsrate durch steigende UV-Strahlung zu. Der Zusammenhang zwischen abnehmendem Ozon und zunehmender UV-Strahlung auf der Erde ist nicht proportional (siehe Abbildung 2.2). Ozonverluste beeinflussen auch Fischerei und Landwirtschaft: Fischembryos ernähren sich zunächst von Meeresplankton dicht unter der Meeresoberfläche. Das UV-Licht nimmt ihnen mit dem Meeresplankton die Nahrungsgrundlage und führt zu Einbußen bei der Fischerei. Der Ernteertrag nimmt ebenfalls mit zunehmender UV-Strahlung ab.

2.2 Grundlagen der Ozonchemie

2.2.1 Chapman-Zyklus

Sidney Chapman [4] veröffentlichte 1930 die erste einfache Theorie über das Ozon der Stratosphäre. Vier photochemische Reaktionen erklärten die Ozonbildung und Zerstörung.

In Höhen zwischen 20 und 25 km wird atomarer Sauerstoff hauptsächlich durch photolytische Spaltung (Photodissoziation) von molekularem Sauer-

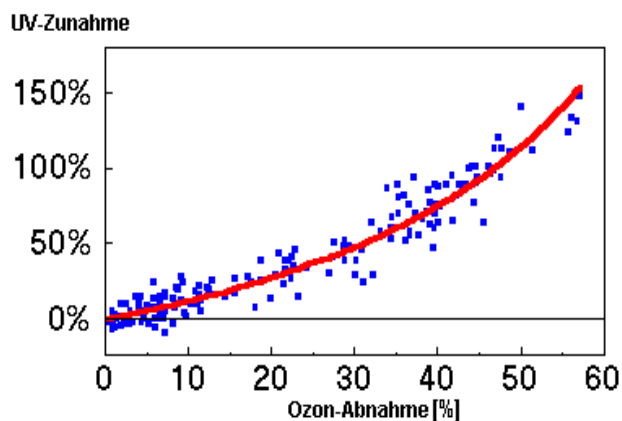


Abbildung 2.2: Die Zunahme der schädlichen Sonnenstrahlung ist nicht linear zur Abnahme des Ozons, sondern steigt nach dem Lambert Beerschen Gesetz exponentiell an. Der Abbildung liegen Werte zugrunde, die zwischen Februar 1991 und Dezember 1992 in der Antarktis gemessen wurden.

stoff durch Absorption kurzwelliger UV-Strahlung ($\lambda < 242 \text{ nm}$) gebildet.



Ozon entsteht dann über die darauf folgende Rekombinationsreaktion.



M ist ein chemisch neutraler Stoßpartner (z.B. Stickstoff (N_2), Sauerstoff (O_2) oder ein anderes Luftmolekül), der zur Impuls- und Energieerhaltung erforderlich ist und nach dem Dreierstoß wieder frei wird.

Um ein Ozongleichgewicht zu erreichen, muss Ozon auch abgebaut werden. In der Stratosphäre fand Chapman für diesen Prozess die photolytische Spaltung, bei der Ozon von UV- oder sichtbarem Licht ($\lambda < 1100 \text{ nm}$) photolysiert und atomarer Sauerstoff gebildet wird.



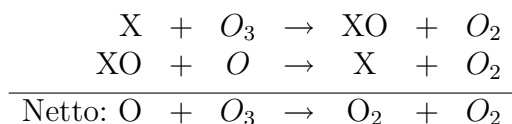
Die nach Reaktion 2.3 entstandenen O-Atome reagieren entweder nach Reaktion 2.2 mit O_2 , wobei Ozon zurückgebildet wird, oder sie zerstören Ozon nach der folgenden Reaktion:



Diese Bildung (Reaktionen 2.1 und 2.2) und anschließende Zerstörung der Ozonmoleküle (Reaktionen 2.3 und 2.4) bilden den *Chapman-Zyklus*. Chapmans Theorie war zwar richtig, sie konnte die gemessenen Ozonwerte jedoch nicht bestätigen. Die berechneten Werte lagen etwa doppelt so hoch. Auch unter Berücksichtigung von Transportprozessen lagen die berechneten Werte 40 % höher als die Gemessenen und ergaben eine falsche Höhe für das Ozonmaximum.

2.2.2 Katalytische Ozonabbaureaktionen

Heute weiß man, dass stratosphärisches Ozon vor allem durch *katalytische² Reaktionen* mit Radikalen der Familien HO_x (H, OH, HO_2), NO_x (NO, NO_2) ClO_x (Cl, ClO) und BrO_x (Br, BrO) abgebaut wird. Die Katalysatoren X beschleunigen dabei die ozonabbauende Reaktion 2.4.



Man fasst die Gleichungen zu HO_x -Zyklus, NO_x -Zyklus, ClO_x -Zyklus, bzw. BrO_x -Zyklus zusammen.

Die Katalysatoren werden nicht aus dem Zyklus entfernt und stehen nach der Reaktionsfolge wieder unverändert weiteren Reaktionen zur Verfügung. HO_x und NO_x können 1000 bis 10000 Zyklen durchlaufen, bis sie durch Reaktionen und Sedimentation³ (NO_x) als Säuren aus der Stratosphäre entfernt werden. Da die katalytischen Ozonabbaureaktionen deutlich schneller ablaufen, als die direkte Reaktion von O_3 mit O haben Katalysatoren einen großen Einfluss auf den Ozonhaushalt. Sie verringern die Ozonkonzentration gegenüber dem

²*Katalytische* Reaktionen oder Reaktionskreisläufe werden von einer gewissen Substanz, dem sogenannten Katalysator, herbeigeführt oder kontrolliert. Der Katalysator ist am Ende selbst unverändert.

³*Sedimentation* ist das Absinken der Teilchen durch die Schwerkraft.

ursprünglichen Chapman-Zyklus deutlich, obwohl ihre relative Häufigkeit von weniger als einigen Milliardstel sehr gering ist und die Konzentration des Ozons tausend- oder zehntausendmal höher liegt.

HO_x

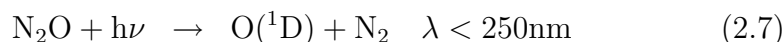
Stratosphärischer Wasserdampf (H₂O) bildet durch Einwirkung von Sauerstoffatomen OH- und HO₂- Radikale⁴, die über den OH-Zyklus katalytisch auf den Ozonhaushalt einwirken.



In der Stratosphäre beträgt die Wasserdampfkonzentration etwa 3 - 4 ppm. Aus der Troposphäre kann nur wenig Wasserdampf in die Stratosphäre gelangen, da die kalte Tropopause als trennende Inversionsschicht einen Austausch behindert. Ein Teil des Wasserdampfes wird über die Oxidation von Methan (CH₄) direkt in der Stratosphäre gebildet.

NO_x

NO und N₂ entstehen aus der Oxidation, bzw. Photodissoziation von Lachgas (N₂O).



N₂O wird an der Erdoberfläche gebildet⁵. Von dort gelangt es als chemisch sehr stabiles Molekül (Lebensdauer um 100 Jahre) in die Stratosphäre.

NO und NO₂ bauen Ozon direkt in einem katalytischen Kreislauf ab (NO_x-Zyklus). Man nimmt an, dass der NO-Zyklus für 2/3 der Ozonabnahme in 25 bis 40 km Höhe verantwortlich ist.

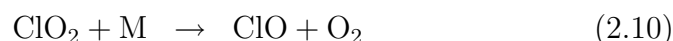
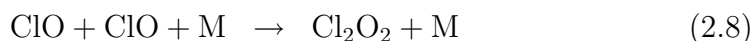
ClO_x

Chlorradikale können über verschiedene Zyklen eine Abbaureaktion des Ozons auslösen. Neben dem ClO-Zyklus ist für den Ozonabbau der Chlor-Dimer-Zyklus von Bedeutung. Jeweils zwei gasförmige Chloroxide binden

⁴Radikale sind elektrisch neutral. Sie besitzen ein oder mehrere ungepaarte und damit besonders reaktive Elektronen.

⁵Mikrobiologische Prozesse in den obersten Bodenschichten und Verbrennungsvorgänge setzen N₂O frei.

sich zu einem Dimer (Cl_2O_2) zusammen. UV-Strahlung spaltet dieses Dimer. Es entsteht Sauerstoff und das Chlor ist wieder frei, so dass es weiteres Ozon spalten und den Zyklus erneut durchlaufen kann.



Eine anthropogene Quelle der stratosphärischen Chlorverbindungen sind die FCKWs⁶ (siehe Abschnitt 2.3.3). Ein geringer Anteil des Chlors (20 %) wird durch photolytische Zersetzung aus biogenem Methylchlorid (CH_3Cl) freigesetzt. Beide Stoffe gelangen von der Erdoberfläche in die Stratosphäre. Das Chlormischungsverhältnis der in 29 km Höhe betrug im Jahr 2000 etwa 3,3 ppb. Dieser Wert dürfte bis ca. 2010 konstant bleiben.

1995 erhielten M. Molina, S. Rowland und P. Crutzen den Nobelpreis für Chemie. Molina und Rowland für die Entdeckung des Chlors als eine Ursache der Ozonzerstörung, Crutzen für seine genaue Analyse des Ozonabbauprozesses in der Stratosphäre. Sie hatten damit erstmals gezeigt, dass der Mensch - wenn auch unwissend - für den Ozonverlust verantwortlich ist.

BrO_x

Brom entsteht in geringen Mengen durch Photolyse von biogenem Methylbromid, aber auch anthropogen durch Photolyse von Halonen, den bromierten FCKWs. Brommoleküle zerstören Ozon in der Stratosphäre etwa zehn- bis hundertmal effektiver als Chlormoleküle. Die Bromkonzentration ist jedoch wesentlich geringer (ca. ein 150stel der Chlorkonzentration), so dass Chlor für den Ozonabbau wichtiger ist. Das Brommischungsverhältnis lag Ende 1994 bei 18 –20 ppt. Brom ist für etwa 20 % des Ozonabbaus verantwortlich.

Übereinstimmung mit Messwerten

Nachdem zu Chapmans Theorie der katalytische Abbau hinzugezogen worden war, stimmten die Modellrechnungen, welche die Wechselwirkung zwischen Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Halogenverbindungen berücksichtigten, gut mit gemessenen Daten überein (siehe Abbildung 2.3).

⁶FCKW: Fluorchlorkohlenwasserstoff

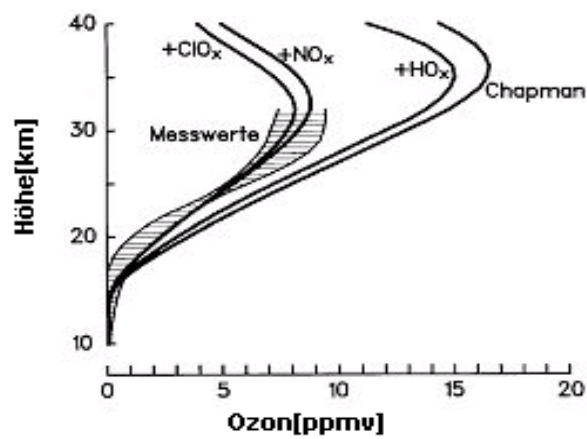


Abbildung 2.3: Übereinstimmung der Modellrechnungen mit den gemessenen Werten. Wenn man neben dem Chapman-Zyklus die katalytischen Abbauprozesse mit in die Ozonchemie einbezieht, stimmen die theoretisch ermittelten Werte gut mit den gemessenen überein.

2.3 Dynamik der Stratosphäre

Die mittlere Lebenszeit eines Ozonmoleküls beträgt in 25 km Höhe etwa eine Stunde. Sie wird durch die Photodissoziation bestimmt. Der Ozongehalt eines Luftpakets ändert sich allerdings nur langsam, da aus dem O-Atom, das bei der Photodissoziation entsteht, sofort wieder ein O_3 -Molekül gebildet wird. Die chemische Lebenszeit, die Zeit der Konzentrationsabnahme, liegt in der unteren Stratosphäre bei einigen Monaten bis Jahren. So wird Ozonkonzentration wesentlich durch Transportvorgänge mitbestimmt, die in der Regel innerhalb von Tagen bis Jahren ablaufen. Dynamische Prozesse müssen in die theoretischen Betrachtung des Ozonhaushalts einbezogen werden.

2.3.1 Höhenverteilung des Ozons

Etwa 90 % der Ozonsäulendichte befinden sich in der Stratosphäre, der Rest in der Troposphäre. In mittleren Breiten beträgt die Ozonkonzentration am Erdboden etwa $1 \cdot 10^{12}$ Moleküle/cm³. Ab der Tropopause steigt sie stark an und erreicht in 20 bis 25 km Höhe ihr Maximum von $1 \cdot 10^{13}$ bis $2 \cdot 10^{13}$ Moleküle/cm³ (vgl. Abbildung 2.4).

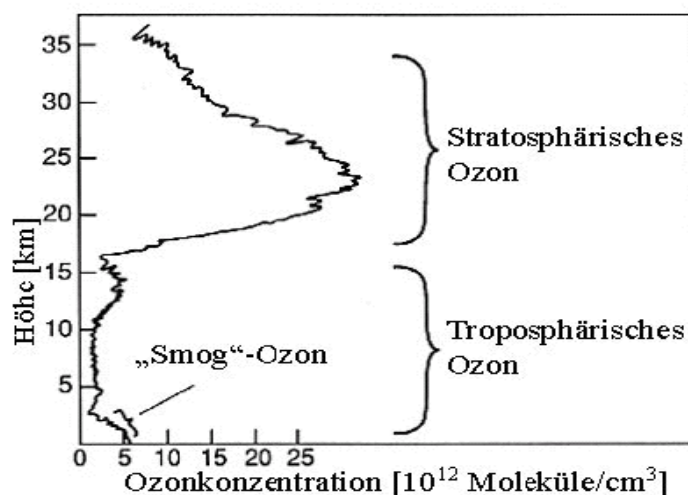


Abbildung 2.4: Höhenverteilung der Ozonkonzentration.

Gründe für die Höhenverteilung

Die Höhenverteilung des Ozons wird durch die Anzahl der UV-Photonen und die mit zunehmender Höhe abnehmende Dichte des O_2 bestimmt. In großen Höhen stoßen die UV-Strahlen der Sonne auf relativ wenig O_2 und werden daher nur teilweise absorbiert. Es entsteht nur wenig atomarer Sauerstoff, der zur Bildung von Ozon erforderlich ist. Auch die Dichte der Stoßpartner M, die für den Dreierstoß zur Bildung von Ozon benötigt werden, ist relativ gering (s. Reaktion 2.2). UV-Strahlen, die tiefer in die Atmosphäre eindringen, treffen auf mehr O_2 -Moleküle. Dadurch steigt die Bildung des atomaren Sauerstoffs und die Erzeugung des Ozons nimmt zu. Die O_2 -Zunahme kompensiert zunächst die Abnahme der UV-Photonen. Der untere Rand der Ozonschicht ist erreicht, wenn keine UV-Photonen mehr zur Bildung von O zur Verfügung stehen, da sie bereits in höheren Schichten absorbiert wurden. Details der Schichtbildung hängen auch von dynamischen Bedingungen ab.

Breitenabhängigkeit der Ozonkonzentration

Durch die hohe Sonneneinstrahlung wird Ozon hauptsächlich in der äquatorialen Stratosphäre produziert. Die stark erwärmte Luft der Tropen bewirkt eine aufwärts gerichtete Vertikalbewegung. Ozonarme Luft der Troposphäre gelangt in die Stratosphäre und stratosphärische Luftströme im Bereich des Ozonmaximums transportieren Luftmassen mit großen Mengen äquatorial erzeugten Ozons zu höheren südlichen und nördlichen Breiten in Richtung auf die Pole zu. Hier sinkt die Luft wieder ab (*siehe Roedel [3]*). Die Ozonsäulendichten am Äquator und beidseitig in der Breitenregion um $30^\circ - 35^\circ$ sind am Niedrigsten, das Maximum liegt in höheren geographischen Breiten (*siehe Abbildung 2.5*).

2.3.2 Weitere Ozonvariationen

Bei Tiefdruck am Boden steigt der Gesamt ozonegehalt, während sich die Säulendichte über Hochdruckgebieten verringert. Die troposphärischen Wetterbedingungen wirken sich also auch auf die Stratosphäre aus. Durch die schnelle Änderung der Dynamik im Winter ergeben sich starke Schwankungen der Ozonsäulendichten. Der Jahresgang des NO_x wirkt sich ebenfalls auf den O_3 -Jahresgang aus.

Der extraterrestrische Strahlungsfluss, die Strahlung außerhalb der Atmosphäre, ändert sich mit einer Periodenlänge von 11 Jahren aufgrund des Sonnenzykluses. Dies wirkt sich auch auf die Menge des Gesamt ozons in der

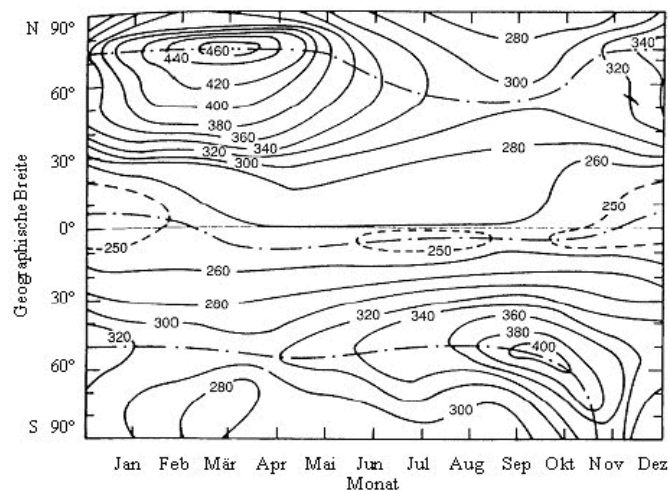


Abbildung 2.5: Ozonsäulendichten in DU in Abhängigkeit der geographischen Breite und der verschiedenen Monate.

Atmosphäre aus.

Ozonabnahme aufgrund anthropogener Einwirkung

Seit Mitte der 80er Jahre liegen die global gemittelten Gesamtozonsäulendichten unter dem langjährigen Mittelwert. Die Gesamtozonabnahme nach Berücksichtigung natürlicher Variationen liegt bei etwa 5 % pro Dekade. Diese Abnahme registriert man auch in mittleren und höheren geographischen Breiten. Sie ist nicht auf den Bereich des „Ozonlochs“ (siehe Abschnitt 2.3.6) über der Antarktis beschränkt. Am Äquator ist keine Veränderung zu verzeichnen.

Im oberen Bild der Abbildung 2.6 sind die Mittelwerte der Gesamtozonsäulendichte dargestellt. Man erkennt bereits hier die Ozonabnahme, obwohl natürliche Ozonschwankungen überlagert sind. Die untere Abbildung zeigt die Ozonabnahme unter Berücksichtigung der drei wichtigsten natürlichen Ozonvariationen: dem Jahreszyklus, dem 11-jährigen Sonnenzyklus (ca. 1 % Ozonvariation) und den QBO⁷. Die Ozonabnahme seit Ende der 70er Jahre hängt

⁷QBO: Quasi-Biennial-Oscillation Variationen mit 26-28 Monaten durch Winde.

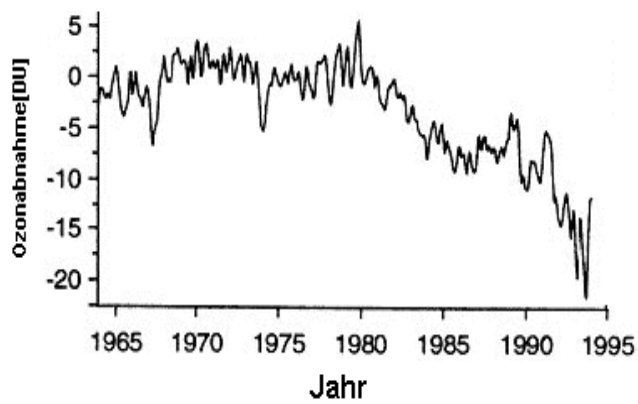
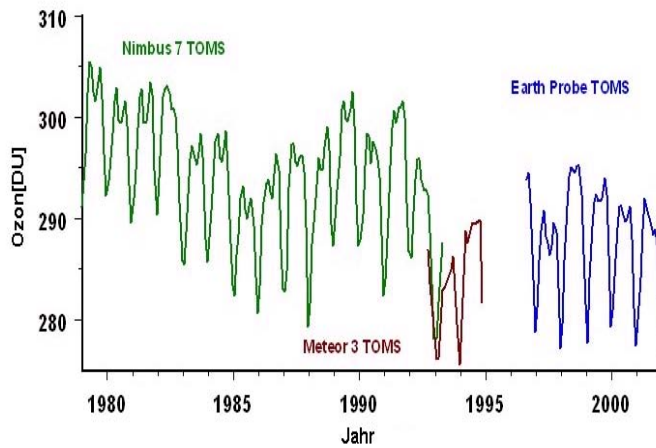


Abbildung 2.6: Die globale Ozonvariation (oben) und die Ozonabnahme unter Berücksichtigung des Sonnen- und Jahreszyklus, sowie der QBO (s. Abschnitt 2.3.2) (unten).

von den geringen Werten während des antarktischen „Ozonlochs“ aber auch von der Ozonabnahme in mittleren Breiten ab.

Man erkannte bereits 1974 die ozonzerstörende Wirkung der *FCKWs*.

2.3.3 Quellen für Fluorchlorkohlenwasserstoffe und Chlorverbindungen

FCKWs (engl. *CFCs* = *Chlorofluorocarbons*) sind industriell erzeugte chemische Verbindungen⁸ aus Kohlenstoff (C), Fluor (F) und Chloratomen (Cl). Sie wurden in den 20er Jahren in den USA entwickelt und seit ca. 1950 weltweit als Kühlmittel und Spraydosentreibgase verwendet. Da die *FCKWs* in der unteren Atmosphäre chemisch inert⁹ sind, haben sie eine lange Lebenszeit und werden innerhalb weniger Jahre über die gesamte Atmosphäre verteilt. So gelangen sie bis in die mittlere Stratosphäre, wo sie in Höhen über 30 km, im oberen Bereich der Ozonschicht, durch die UV-Strahlung der Sonne aufgespalten werden. Die Chlorbelastung in der Atmosphäre stieg so von dem natürlichen Wert 0,6 ppbv, der ganz von Methylchlorid stammt, auf 3,7 ppbv.

2.3.4 Reservoirgase

Die vollständig halogenierten Verbindungen, wie z.B. *FCKWs* und CH_3Cl , die einzige natürlich Chlorquelle in der Troposphäre, können nur durch sehr kurzwellige UV-Strahlung in der Stratosphäre aufgespalten werden. Das freigesetzte Chlor reagiert teilweise mit Methan (CH_4), das in der Atmosphäre in relativ hoher Konzentration vorkommt. Dabei entsteht gasförmige Salzsäure (HCl). Andere Chloratome reagieren mit Ozon. Es entsteht Chlormonoxid (ClO), das sich mit Stickstoff (NO_2) zu Chlornitrat (ClONO_2) verbindet. Das Chlor wird so zunächst überwiegend in chemisch stabile, wenig reaktive Verbindungen, das Chlorreservoir, umgesetzt. Bromierte Verbindungen gelangen ebenfalls in die Stratosphäre und gehen in Verbindungen (*Reservoirgase*) über, die zunächst nicht reagieren. Brom ist Bestandteil einiger feuerlöschender Verbindungen und kommt im Seesalzaerosol, sowie als Methylbromid (CH_3Br) vor.

⁸*FCKW*: Fluor-Chlor-Kohlen-Wasserstoffe enthalten keine Wasserstoffatome, werden jedoch aus Kohlenwasserstoffen hergestellt.

⁹*Inert*: unangreifbar

2.3.5 Abkommen zum Schutz der Ozonschicht

Das erste große internationale Abkommen zum Schutz der Ozonschicht war der *Wiener Vertrag (Vienna Convention)* im Jahre 1985. 1987 verpflichteten sich die Industriestaaten in einer internationalen Vereinbarung, dem *Protokoll von Montreal (Montreal Protocol)*, die FCKWs bis 1999 um 50 % zu reduzieren. Auf den Nachfolgekongressen wurden die Vorgaben sogar noch verschärft - nach neuen wissenschaftlichen Erkenntnissen (Londoner Ergänzung). In der *Kopenhagener Vereinbarung* wurde 1992 beschlossen, die Produktion der FCKWs bis 1996 ganz einzustellen. Ende 1999 wurde der Ausstiegsplan aktualisiert. Demnach dürfen Entwicklungsländer bei Bedarf bis 2010 FCKWs produzieren. Die folgende Grafik zeigt die Entwicklung der FCKW-Produktion. Deutschland hat die Kopenhagener Vereinbarung als erstes Land bereits vor 1996 erfüllt.

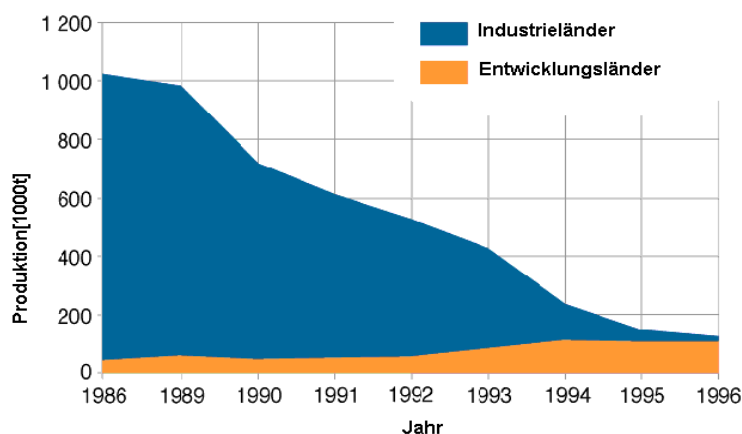


Abbildung 2.7: Entwicklung der Produktion von FCKWs.

Da die Lebenszeit der FCKWs bis zu 100 Jahren oder mehr beträgt, werden sie das stratosphärische Ozon bis ins nächste Jahrhundert hinein weiter zerstören, so dass sich die Ausmaße des Ozonlochs weiter ausweiten. Abbildung 2.8 zeigt die geschätzte Entwicklung des Brom- und Chlormischungsverhältnisses für den Fall, dass keine Maßnahmen zur Reduzierung von FCKWs getroffen worden wären, für eine Halbierung der FCKW-Produktion entsprechend dem Protokoll von Montreal und für die gegebenen Voraussetzungen nach der Kopenhagener Vereinbarung.

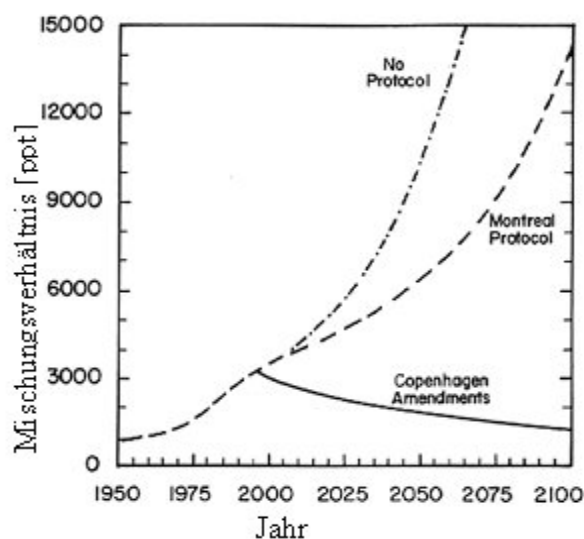


Abbildung 2.8: Entwicklung der Mischungsverhältnisse der ozonzerstörenden Substanzen Chlor und Brom in der Stratosphäre und geschätztes zukünftiges Vorkommen ohne eine Vereinbarung, mit dem Protokoll von Montreal und mit dem Kopenhagener Nachtrag.

Messungen zeigen bereits eine Verringerung des Mischungsverhältnisses von Methylchloroform (vgl. Abbildung 2.9), das ebenfalls für den Transport des Chlors in die Stratosphäre und somit für den Ozonabbau verantwortlich ist. Die Lebenszeit von Methylchloroform liegt bei 5 Jahren, so dass das Mischungsverhältnis bereits vor dem Jahre 2010 wieder auf unter 10 ppt gefallen sein wird. Die Lebenszeit des FCKW 11 liegt mit etwa 50 Jahren deutlich höher. Es wird daher erst Mitte des nächsten Jahrhunderts auf die Hälfte des um die Jahrtausendwende erreichten maximalen Mischungsverhältnisses abfallen (vgl. Abbildung 2.9). Andere FCKW-Spezies haben Lebenszeiten von bis zu hundert Jahren. Sie werden entsprechend länger in der Atmosphäre verbleiben und zum Ozonabbau beitragen.

2.3.6 „Ozonloch“

Bis Mitte der 80er Jahre war ein maximaler Ozonverlust von unter 10 % vorher gesagt worden. Dementsprechend überrascht war man, als man im Oktober 1984 eine Ozonabnahme um 40 % über der Antarktis verzeichnete. Gegen Ende August nimmt die Ozonsäulendichte in der Antarktis dramatisch ab und erreicht im September ein Minimum. Im November steigen die Werte

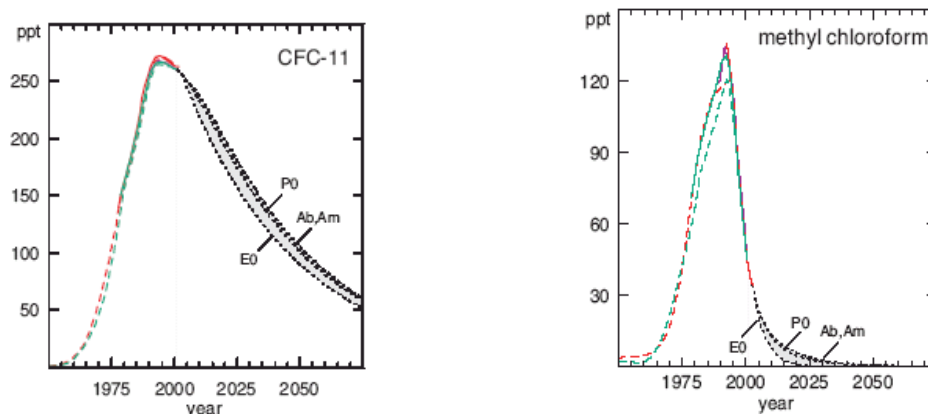


Abbildung 2.9: Gemessene und vorhergesagte Entwicklung der Konzentrationen der Chlorverbindungen FCKW 11 (Lebensdauer ca. 45 Jahre) und von Methylchloroform (Lebensdauer ca. 5 Jahre). Es sind die Messdaten verschiedener Labore dargestellt. (E0 = keine Emission, P0 = keine Produktion, Am = maximal erlaubte Produktion, Ab = Schätzung).

wieder auf das „normale“ jahreszeitliche Maximum an. Der Höhenbereich, in dem die Ozonkonzentration abnimmt, beschränkt sich auf 12 - 30 km (siehe Abbildung 2.11). Die Fläche der Konzentrationsabnahme hat sich im Laufe der Jahre immer mehr ausgedehnt (siehe Abbildung 2.10).

Im September 2000 hat das Ozonloch (Bereich, in dem die Ozonsäulendichte weniger als 220 DU beträgt) die bis dahin größte je gemessene Ausdehnung von 28,3 Millionen km² angenommen. Dies entspricht mehr als der doppelten Fläche Europas. Im September 2003 wurde dieser Wert nach einem starken Rückgang im Jahr davor fast nochmal erreicht

Dynamische Prozesse können die Ozonabnahme über der Antarktis nicht erklären, denn die in Abschnitt 2.2 angegebenen katalytischen Ozonabbauprozesse laufen während der Polarnacht aufgrund fehlender solarer Strahlung nicht ab. Es finden jedoch einige physikalische und chemische Prozesse statt, bei denen Ozon abgebaut wird.

Chlor- und Bromverbindungen gelangen in Form von *Transportgasen*, wie z.B. FCKWs in die Stratosphäre, wo sie zunächst in *Reservoirgasen*¹⁰ umgewandelt werden (siehe Abschnitt 2.3.3). Chlor und Brom sind in diesen

¹⁰Reservoirgase: Atome oder Moleküle können in der Atmosphäre in Verbindungen eingelagert werden, die relativ instabil und chemisch träge sind. Damit werden diese Stoffe den chemischen Prozessen entzogen, an denen sie sonst beteiligt wären.

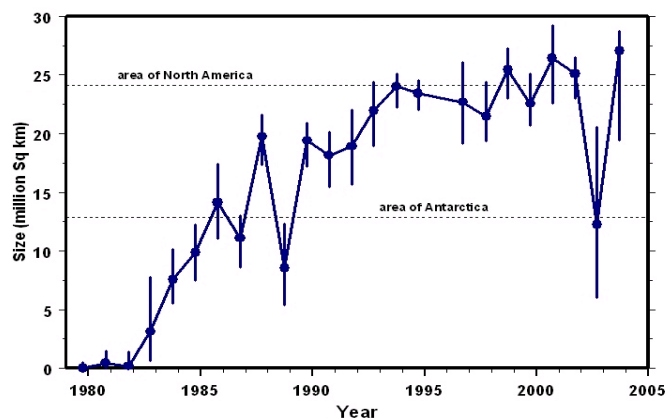


Abbildung 2.10: Die Entwicklung des Ozonlochs. Gemessen wurde die Fläche der Region, in der die Ozonsäulendichte unter 220 DU gefallen ist. Es wurde über 30 Tage gemittelt. Die vertikalen Linien stellen den maximal und den minimal gemessenen Wert dar.

überwiegend gefangen und bauen wenig Ozon ab. Während der Polarnacht bilden sich jedoch *polare Stratosphärenwolken*, PSC (siehe Abschnitt 2.3.8). An ihren Oberflächen werden chemische Reaktionen erleichtert und somit beschleunigt. Es entstehen *aktive Spezies*, wie z.B. Chlor, die Ozon durch katalytische Prozesse abbauen können.

2.3.7 Der Polarwirbel (Vortex)

Dem Transport tropischer Luft in Richtung der Pole (siehe Abschnitt 2.3.4) überlagert sich durch die Corioliskraft eine Bewegung entlang der Breitenkreise. Diese West-Ost-Bewegung führt während des Polarwinters von Juli bis Oktober zu einer Wirbelströmung in der polaren Stratosphäre. Der „*Polarwirbel*“ (Polar Vortex) beschleunigt und stabilisiert sich schnell. Er umkreist den Pol bei etwa 60° südlicher Breite mit einer Umlaufzeit von knapp einer Woche. Durch ihn wird ein Luftaustausch in Nord-Süd-Richtung weitgehend verhindert. Da während der Polarnacht auch keine Sonnenstrahlung in die Polarregion vordringt, ist diese vollständig abgeschirmt und die stratosphäri-

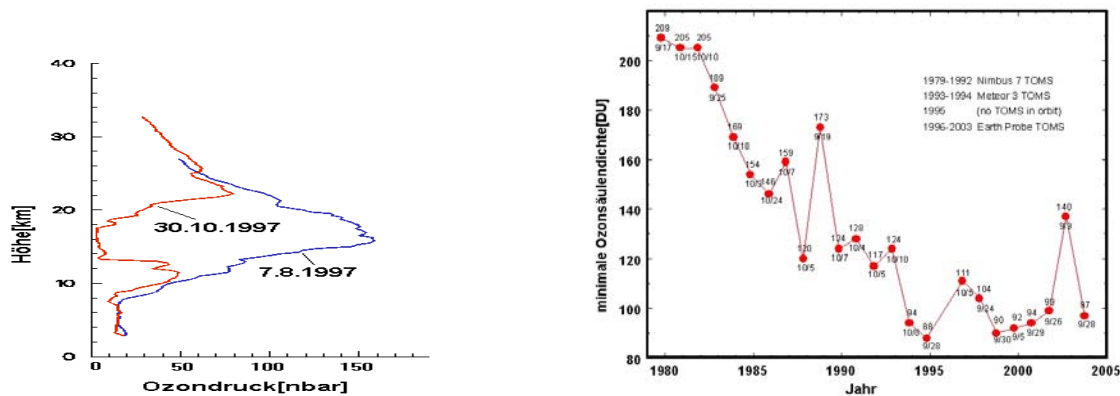


Abbildung 2.11: Links das Höhenprofil der Ozonkonzentration über der Antarktis im August und Oktober 1997, rechts die Entwicklung der Ozonminima über der Antarktis.

sche Luft im Inneren des Wirbels kühlt schnell auf Temperaturen um -80 °C ab.

Das Ozon wird auch während des Winters und im Frühjahr von den Tropen polarwärts transportiert. Da es nicht in den Wirbel eindringen kann, staut es sich am Vortexrand und bildet einen „Ozonberg“ bei 60° südlicher Breite (vgl. Abbildung 2.5).

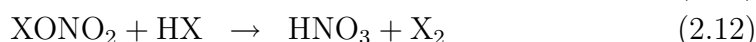
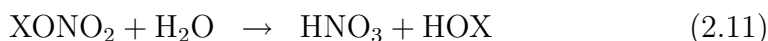
2.3.8 Polar Stratospheric Clouds, PSC

Bei sehr tiefen Temperaturen unter -78°C bilden sich die sogenannten *Polar Stratospheric Clouds (PSC)*, die für den Ablauf der ozonzerstörenden Reaktionen notwendig sind. Sie bestehen aus Eis, Salpetersäure, sowie geringen Anteilen Schwefelsäure. Die jeweilige Zusammensetzung (Wassereis, bzw. Salpetersäurehydrate) und Größe (2 bis $10 \mu\text{m}$) hängt von der Bildungstemperatur und -art ab. Die für die Bildung nötigen extrem niedrigen Temperaturen werden nur während der Polarnacht in Höhen zwischen 15 und 25 km erreicht.

Im polaren Winter können die PSC-Teilchen sedimentieren und so Wasser (Dehydrierung) und Stickstoffverbindungen (Denitrifizierung) aus der Stratosphäre entfernen. Stickoxide könnten einer Ozonzerstörung im Frühjahr entgegenwirken, indem sie das Chlor als Chlornitrat binden würden.

2.3.9 Die Halogenaktivierung

An den Oberflächen der PSC-Teilchen laufen heterogene Reaktionen¹¹ mit dem Eis der Kristalle ab. Die Reservoirgase, die bei Dunkelheit und niedrigen Temperaturen sehr stabil sind, werden dabei aufgespalten. Die reaktiven Halogene (Cl_2 , Br_2), die den Ozonabbau begünstigen, werden freigesetzt (Halogenaktivierung)



X = Cl, Br.

Ohne die PSC-Oberflächen würden diese Prozesse sehr langsam ablaufen und wären daher unbedeutend.

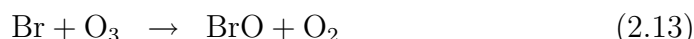
2.3.10 Katalytischer Ozonabbau im antarktischen Frühjahr

Mit Beginn des antarktischen Frühjahrs, d.h. nach „Sonnenaufgang“ können wieder photolytische Reaktionen ablaufen, die X_2 spalten. Dabei entsteht X und das Ozon wird über katalytische Reaktionen abgebaut (siehe Abschnitt 2.2.2). Wegen der Dehydrierung und der Denitrifizierung reichert sich viel Chlor an. Es wirkt sich effektiv auf den Ozonabbau aus, der zur Bildung des „Ozonlochs“ führt.

Bei der sehr hohen Ozonkonzentration wird zusätzlich ein weiterer Zyklus durchlaufen, der zu etwa 70 % für das Ozonloch verantwortlich ist. Ein Chloratom kann in dem sogenannten Chlor-Dimer- Zyklus (siehe Abbildung 2.12) Tausende von Ozonmolekülen zerstören, bis es durch eine reaktive stickstoff- oder wasserstoffhaltige Substanz dem Zyklus entzogen wird.

Abbildung 2.12 stellt die polare und globale Chlorchemie vereinfacht dar.

Für etwa 20 % des Ozonverlustes ist ein dritter katalytischer Prozeß verantwortlich, bei dem Chlor und Brom beteiligt sind. Brom reagiert mit Ozon wie Chlor zu Sauerstoff und Bromoxid (BrO). Dieses reagiert mit Chlormonoxid zu molekularem Sauerstoff, Brom- und Chloratomen.



¹¹*Heterogene Reaktion*: Reaktion, bei der die reagierenden Substanzen in unterschiedlichen Phasen vorliegen.

Stratosphäre kürzer und nicht so stark isoliert. Wärmere und ozonreichere Luft aus niedrigeren geographischen Breiten kann auch während des Polarwirbels einströmen und die ozonarmen arktischen Luftmassen verdrängen. Außerdem findet auf der nördlichen Hemisphäre kaum Denitrifizierung und Dehydrierung statt.

Obwohl im nördlichen Polargebiet etwa genauso viel reaktives Chlor vorhanden ist wie im Südlichen, haben die unterschiedlichen meteorologischen Bedingungen bisher ein Ozonloch mit den Ausmaßen eines antarktischen Ozonlochs über der Arktis verhindert. Seit 1988 zeigt sich jedoch auch über der nördlichen Hemisphäre ein Ozonverlust, dessen Ausmaße weiter zunehmen werden. Im Winter ist der Ozonverlust über Europa etwa doppelt so hoch wie im Sommer.

Die ozonzerstörenden chemischen Prozesse sind nicht auf die Polarregion beschränkt (siehe Abbildung 2.6). Überall in der Stratosphäre gibt es Schwefelsäurepartikel, die die FCKWs von Chlor befreien. Auch sie können Stickstoff in inerte Verbindungen überführen, und so verhindern, dass das Chlor in unschädlicher Form gespeichert wird. Die Ozonverluste sind jedoch geringer als die mit Einwirkung der PSCs. Nach großen Vulkanausbrüchen steigt die Zahl der Kondensationskeime und der Ozongehalt nimmt deutlich ab. Nach einiger Zeit steigt er jedoch wieder auf den ursprünglichen Wert an.

2.3.12 Prognose für die weitere Entwicklung

Wenn alle anderen Voraussetzungen gleich blieben, würde die Ozonschicht bis Mitte des nächsten Jahrhunderts vermutlich wieder ihre natürlichen Werte annehmen. Für die Arktis werden maximale Ozonverluste auf unter 150 DU für den Zeitraum zwischen 2010 und 2019 vorausgesagt. Die Werte liegen dann ähnlich denen der Antarktis von 1990. In der Antarktis wird das Ozon zwischen 2010 und 2019 vermutlich um 50 bis 60 % abnehmen. Abbildung 2.13 zeigt die gemessenen und modellierten minimalen Ozonsäulendichten der Arktis und der Antarktis für die Jahre 1980 bis 1998.

Ozon ist für die Aufheizung der Stratosphäre verantwortlich. Mit abnehmender Ozonkonzentration sinkt auch die Temperatur (cooling trend). Dadurch können sich mehr PSCs bilden und mehr Ozon abgebaut werden (Gegenstand aktueller Forschung).

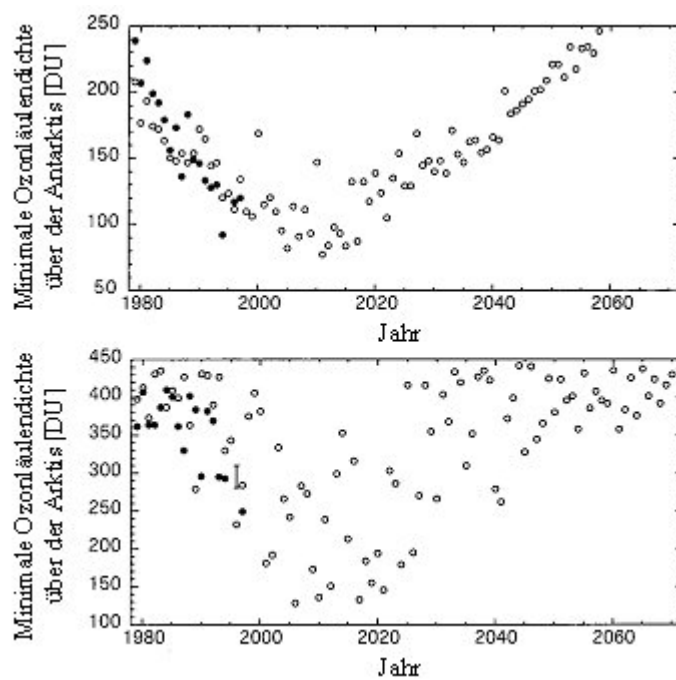


Abbildung 2.13: Minimale Ozonsäulendichten über der Antarktis, $65^\circ S$ (oberes Bild) und über der Arktis, $65^\circ N$ (unteres Bild). Die leeren Kreise zeigen mit einem Modell berechnete Werte, die ausgefüllten Kreise sind gemessene Werte (TOMS-Daten).

Ozon in der Troposphäre

Während NO_x in der Stratosphäre Ozon zerstört, ist es in der Troposphäre für seine Bildung zuständig.

Abbildung 2.14 stellt einige Reaktionen der Troposphäre sehr vereinfacht dar.

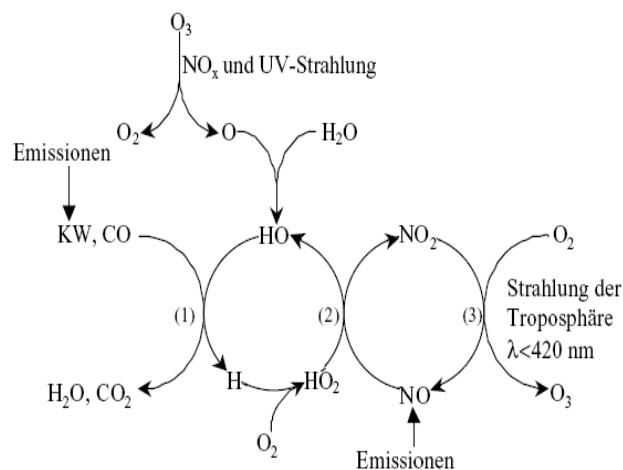


Abbildung 2.14: Vereinfachte Darstellung katalytischer Kreisprozesse in der Troposphäre, die den Ozonabbau bewirken.

CO oder Kohlenwasserstoffe (KW) oxidieren durch OH -Radikale zu H_2O und CO_2 (1). Bei der Reaktion von HO_2 mit NO bildet sich neben NO_2 das HO zurück (2). (1) und (2) bilden also einen katalytischen Kreislauf, mit Katalysator OH . Das gebildete NO_2 kann durch Photolyse Ozon erzeugen. In der Troposphäre hat das Ozon einige unerwünschte Wirkungen. Es trägt zu etwa 8 % zum anthropogenen Treibhauseffekt bei. Man vermutet, dass Ozon für Waldschäden mitverantwortlich ist. Für Lebewesen und Pflanzen, die das Gas über die Atmungsorgane aufnehmen, ist es ebenfalls schädlich. Leicht erhöhte Ozonkonzentrationen reizen vor allem die Schleimhäute und führen zu allgemeinem Unwohlsein, Müdigkeit, Atemnot und Kopfschmerzen. Bei höheren Konzentrationen gelangt es wegen seiner geringen Wasserlöslichkeit in die Lunge, wo es durch seine oxidierende Wirkung die Zellwände zerstören kann.

Kapitel 3

Stickoxid

NO_x zerstört einerseits Ozon, andererseits ist es aber auch an der Umwandlung aktiver, ozonzerstörender Chlor- und Bromverbindungen (Cl, ClO, Br, BrO) in deren inaktive Reservoirsubstanzen (HCl und ClONO₂) beteiligt.



3.1 NO₂

Stickstoffdioxid ist ein braunrotes, hochgiftiges Gas:

„Konzentrationen über 20 ppm verursachen eine starke Reizung der Atemwege mit quälendem Hustenreiz, Schwindel, Kopfschmerzen und ggf. Erbrechen. Bei sehr hohen Konzentrationen kann nach kurzer Zeit [...] der Tod eintreten (700 ppm nach 30 Minuten letal). Eingeatmetes Gas bildet mit der Flüssigkeit der Schleimhäute Salpetersäure, die schwere Schädigungen der Lungenkapillaren hervorruft.“¹

Es entsteht vor allem beim Verbrennen fossiler Brennstoffe, auch im Zigarettenrauch ist NO₂ vorhanden.

Die größte Quelle für NO₂ - Emissionen sind Kraftfahrzeuge. Auch die Industrie emittiert größere Mengen dieses Schadstoffs. Desweiteren entsteht Stickstoffdioxid durch Gewitter und mikrobiologische Prozesse in Böden, vgl. Abbildung 3.1.

NO₂ reagiert mit Wasser zu Salpetersäure und wird daher für den so genannten "Sauren Regen" verantwortlich gemacht.

¹Quelle: Air Liquide EG-Sicherheitsdatenblatt

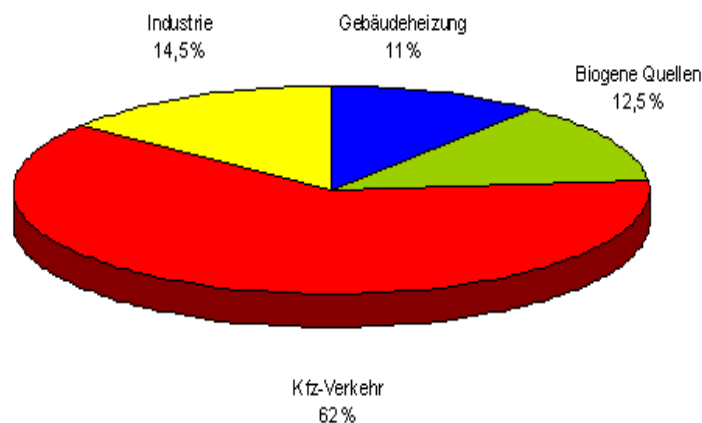
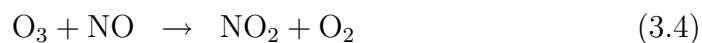
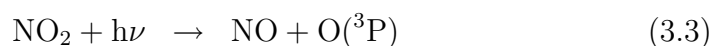


Abbildung 3.1: Quellen für anthropogene NO_2 -Emissionen (zu Grunde gelegt sind Daten aus Hessen).

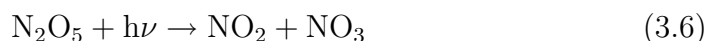
3.2 NO_2 -Tagesgang

Der Tagesgang der NO_2 -Konzentration wird durch einen Zyklus bestimmt, an dem NO und NO_2 beteiligt sind.



Wenn am Morgen die Sonnenintensität ansteigt, steigt die Photolyse von NO_2 und die Konzentration nimmt ab.

Tagsüber sind NO und NO_2 im photostationären Zustand. Die Intensität der Sonnenstrahlung ist hoch genug, um NO_2 durch langsame Photolyse von N_2O_5 zu erzeugen. Daher steigt die NO_2 -Konzentration während des Tages.



NO_3 wird sofort wieder photolysiert und bildet NO oder NO_2 .

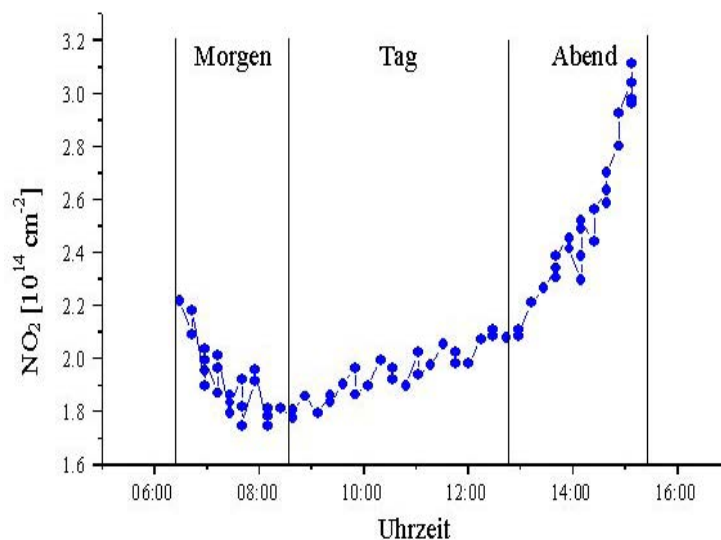
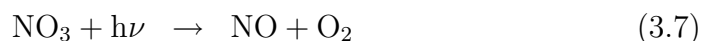
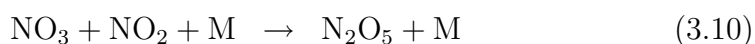
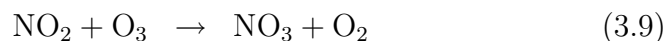


Abbildung 3.2: Der Tagesgang der vertikalen Säulendichte von NO_2 am 16.2.1994 in Kiruna, Schweden.



Bei Sonnenuntergang nehmen die Photolyseraten ab, und NO_2 wird schnell nach Reaktion (3.4) aus NO zurückgebildet. Die NO_2 -Konzentration steigt stark an.

Das NO_2 bildet während der Nacht NO_3 und N_2O_5 .



3.3 NO_2 -Jahresgang

Aufgrund der unterschiedlichen Tageslängen variiert auch der saisonale Verlauf der NO_2 -Konzentration. Bei längerem Sonnenschein kann nach Gleichung

3.6 mehr NO_2 gebildet werden. In der Abbildung 3.3 sieht man deutlich den Zusammenhang zwischen Sonnenscheindauer und vertikaler Säulendichte von NO_2 .

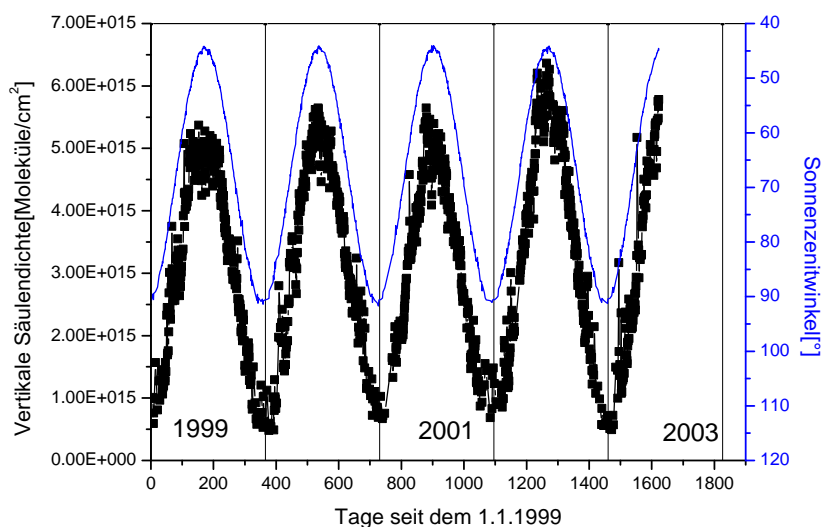


Abbildung 3.3: NO_2 -Jahresgang bei einer geographischen Breite von $67,8^\circ$ Nord in Kiruna, Schweden. Die durchgezogene Linie stellt den Winkel zwischen Himmelszenit und Sonne zur Mittagszeit des betreffenden Tages dar. Die Kreise sind die gemittelten vertikalen Säulendichten von NO_2 . Es ist zu beachten, dass die höchsten / niedrigsten NO_2 -Säulendichten im Nordsommer / Nordwinter im Juli / Januar gemessen werden. Auf der Südhemisphäre ist der Verlauf um ein halbes Jahr verschoben, während in den Tropen der Jahresgang aufgrund der geringen Variation in der Tageslänge kaum wahrnehmbar ist.

Kapitel 4

DOAS

Um Spurenstoffe in der Atmosphäre zu detektieren und auch quantitative Aussagen über ihr Vorhandensein machen zu können, wird die Methode der *Differentiellen Optischen AbsorptionsSpektroskopie* angewandt. Dieses Verfahren wurde von *Platt et al.* [1] entwickelt.

4.1 Grundlagen

4.1.1 Das Gesetz von Lambert-Beer

Elektromagnetische Strahlung verliert beim Durchgang durch Materie durch Absorption an Intensität. Dieser Vorgang wird durch das Gesetz von *August Beer* beschrieben.

Sei $I_0(\lambda)$ die Intensität des Lichtstrahls vor dem Eintritt in die Materie, $I(\lambda, L)$ die Intensität, nachdem eine Schicht der Dicke L durchquert wurde. Dann gilt:

$$I(\lambda, L) = I_0(\lambda) \cdot \exp(-\alpha \cdot L) \quad (4.1)$$

Hierbei ist α der *Absorptionskoeffizient*. Dieser ist proportional zur Konzentration ρ des Absorbers, d.h. es gilt

$$\alpha = \sigma \cdot \rho \quad (4.2)$$

wobei σ den Absorptionsquerschnitt des Stoffes bezeichnet.

σ hängt im Allgemeinen vom Druck und der Temperatur entlang des Lichtwegs ab. Selbstverständlich kann sich auch die Konzentration der Absorber entlang des Weges ändern.

Für n verschiedene Absorber gilt dann das Gesetz von *Lambert-Beer*:

$$I(\lambda, L) = I_0(\lambda) \cdot \exp\left(-\int_0^L \sum_{i=1}^n \sigma_i(\lambda, p(s), T(s)) \cdot \rho_i(s) ds\right) \quad (4.3)$$

Im Folgenden wollen wir die Druck- und Temperaturabhängigkeit vernachlässigen.

4.1.2 Die optische Dichte

Den Logarithmus des Verhältnisses der Intensitäten des Strahls vor und nach dem Durchgang durch einen Absorber bezeichnet man als *optische Dichte* τ :

$$\tau(\lambda, L) := \ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda, L)}\right) = \sigma(\lambda) \cdot \int_0^L \rho(s) ds \quad (4.4)$$

Für eine wegunabhängige Dichte und bei bekannter Weglänge L kann man nun die Konzentration des Absorbers berechnen:

$$\rho = \frac{\tau(\lambda)}{\sigma(\lambda) \cdot L} \quad (4.5)$$

4.2 DOAS

Außer durch die Absorption eines Spurenstoffs S wird Licht beim Durchqueren der Atmosphäre auch durch Streuung an Aerosolteilchen¹ und Wolkentropfchen (*Miestreuung*) und durch Streuung an Luftmolekülen (*Rayleighstreuung*) beeinflusst (siehe [3] *Roedel* Abschnitt 1.2.2).

Diese beiden Effekte, Streuung und Absorption, fasst man als Extinktion zusammen.

Man spaltet den Extinktionswirkungsquerschnitt nun auf:

$$\sigma(\lambda) = \sigma_S(\lambda) + \sigma_{Rayleigh}(\lambda) + \sigma_{Mie}(\lambda) \quad (4.6)$$

Damit ergibt sich Formel 4.3 zu:

$$I(\lambda, L) = I_0(\lambda) \cdot \exp\left(- \int_0^L \left[\sum_i \sigma_i(\lambda, p(s), T(s)) \cdot \rho_i(s) + \sigma_{Rayleigh} \cdot \rho_{LM} + \sigma_{Mie} \cdot \rho_{AE} \right] ds\right) \quad (4.7)$$

Das grundlegende Prinzip von DOAS ist nun, das Messspektrum und die entsprechenden Wirkungsquerschnitte in einen schmalbandigen Anteil σ_{schmal} (ändert sich stark mit der Wellenlänge) und einen breitbandigen σ_{breit} Anteil (ändert sich nur schwach mit der Wellenlänge) zu trennen. Dies hat folgende Vorteile:

Streuprozesse haben einen rein breitbandigen Wirkungsquerschnitt. Indem man bei der Auswertung nur die schmalbandigen Strukturen betrachtet (den

¹Aus dem griechischen. Aero = Luft, sol = fest

schmalbandigen Anteil nennt man auch den *differentiellen* Anteil worauf sich das 'D' in DOAS bezieht), kann man den Einfluss von Streuprozessen vernachlässigen. Zum Anderen muss man I_0 nicht genau kennen (siehe auch Abb. 4.1). Dies erleichtert nicht nur die Messung, sondern verhindert auch, dass man für die Auswertung von Streulichtspektren ein außerhalb der Atmosphäre aufgenommenes Sonnenspektrum als I_0 braucht.

Die Zerlegung lässt sich folgendermaßen darstellen:

$$\sigma(\lambda) = \sigma_{breit}(\lambda) + \sigma_{schmal}(\lambda) \quad (4.8)$$

Dieses Prinzip wird in Abb. 4.1 verdeutlicht. Man sieht einen NO_2 - Wirkungsquerschnitt (links) und ein Streulichtspektrum (rechts) in ihre jeweiligen breit- und schmalbandigen Anteile zerlegt.

Den schmalbandigen Anteil eines Wirkungsquerschnitts bezeichnet man in der Regel als *differentiellen Wirkungsquerschnitt* σ' .

Für die Intensität folgt nun:

$$I(\lambda, L) = I_0(\lambda) \cdot \exp[-(\sigma_{breit} + \sigma') \cdot \int_0^L \rho(s) ds] \quad (4.9)$$

$$= I'_0(\lambda) \cdot \exp[-\sigma'(\lambda) \int_0^L \rho(s) ds] \quad (4.10)$$

mit

$$I'_0(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp[-\sigma_{breit}(\lambda) \int_0^L \rho(s) ds] \quad (4.11)$$

I'_0 setzt sich also aus der Intensität der Lichtquelle und der breitbandigen Extinktion zusammen.

Analog zu Gleichung 4.4 definiert man nun die differentielle optische Dichte τ' :

$$\tau'(\lambda, L) = \ln \left(\frac{I'_0(\lambda)}{I(\lambda, L)} \right) = \sigma'(\lambda) \cdot \int_0^L \rho(s) ds \quad (4.12)$$

Die Konzentration kann analog zu Gleichung 4.5 berechnet werden:

$$\rho = \frac{\tau'(\lambda)}{\sigma'(\lambda) \cdot L} \quad (4.13)$$

Wie in Abb. 4.1 deutlich zu sehen ist hat NO_2 sehr ausgeprägte differentielle Strukturen. Spurenstoffe, die eine ähnlich ausgeprägte differentielle Struktur haben wie beispielsweise Ozon, BrO , SO_2 oder HCHO können mit der DOAS-Methode nachgewiesen werden. Da jeder Spurenstoff einen individuellen Wirkungsquerschnitt hat, können mehrere Absorber gleichzeitig gemessen werden und auch wenn sich Absorptionsstrukturen überlagern ist es möglich sie einzelnen Spurenstoffen zuzuordnen.

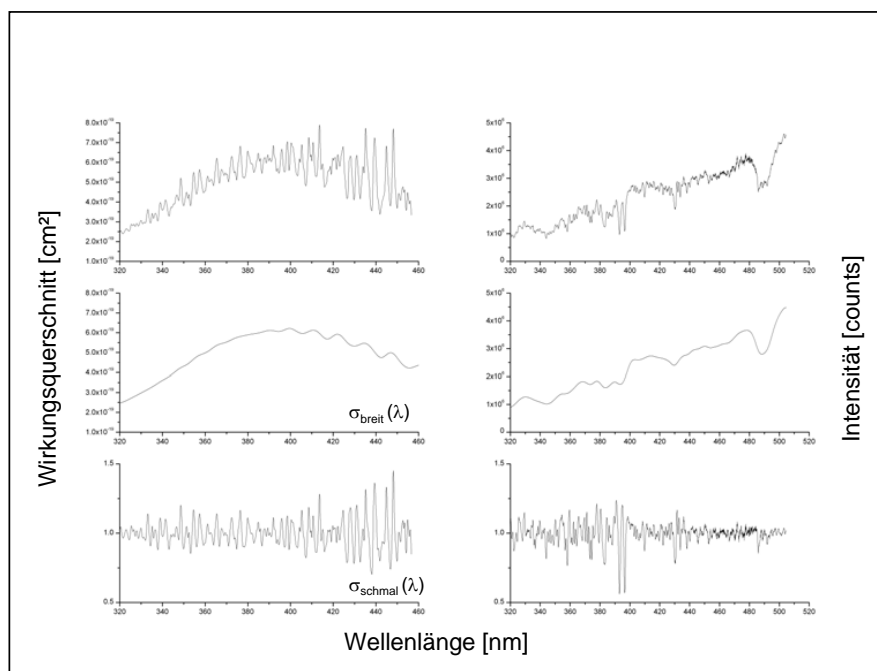


Abbildung 4.1: links: Die Aufspaltung des Absorptionswirkungsquerschnitts in einen breit - und einen schmalbandigen Anteil am Beispiel NO_2 : Oben sieht man den absoluten Absorptionswirkungsquerschnitt, darunter den breitbandigen Anteil und im untersten Diagramm schließlich den schmalbandigen oder differentiellen Anteil. rechts: analoge Aufspaltung der Intensität eines Messspektrums. Der differentielle Teil dient zur Untersuchung der Absorptionsstrukturen.

4.3 Direktlicht- und Streulichtspektroskopie

Bei Spektroskopieuntersuchungen stratosphärischer Spurenstoffkonzentrationen unterscheidet man zwischen Direktlichtspektroskopie und Streulichtspektroskopie. Bei Direktlichtmessung verwendet man das Licht einer (extraterrestrischen) Quelle, das - von Brechung abgesehen - direkt in den Spektrographen fällt. Bei Streulichtmessung betrachtet man meistens Sonnenlicht, das in der Atmosphäre durch Rayleigh- und Mie-Streuung zum Beobachtungspunkt gestreut wurde. Da das Streulicht einen wesentlich längeren Weg durch die Atmosphäre zurückgelegt hat als Direktlicht, wird es stärker durch Spurenstoffe absorbiert. Dadurch erhöht sich die Messgenauigkeit und die Nachweisgrenze sinkt so dass auch Spurenstoffe geringer Konzentration mit schwachen Absorptionsbanden ausgewertet werden (z.B. BrO).

4.4 Der Airmassfaktor

4.4.1 Die schräge Säulendichte

Die schräge Säulendichte SCD (engl.: *Slant Column Density*) ist die über den Lichtweg integrierte Spurenstoffkonzentration.

$$SCD(\lambda, \Theta) := \int_0^L \rho(s) ds = \frac{\tau'(\lambda, \Theta)}{\sigma'(\lambda, T)} \quad (4.14)$$

Sie hängt stark vom Verlauf des Lichtwegs durch die Atmosphäre ab. Für ein Teleskop mit Zenitblickrichtung (wie in diesem Versuch) ändert sich der Lichtweg im Lauf eines Tages deutlich mit dem Sonnenzenitwinkel. Der Sonnenzenitwinkel θ ist der Winkel zwischen Himmelszenit und Sonne. Da morgens und abends die Lichtwege durch die Atmosphäre länger sind, wird die SCD für stratosphärische Absorber mit steigendem Sonnenzenitwinkel größer (siehe Abbildung 4.2).

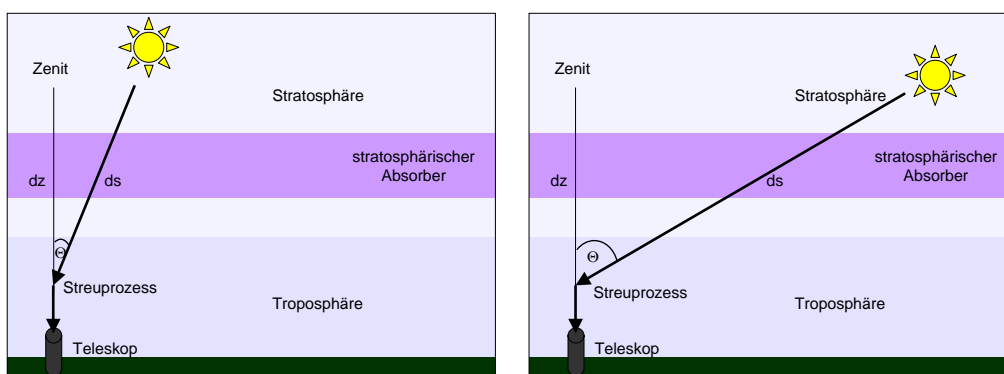


Abbildung 4.2: *Lichtweg durch die Atmosphäre bei kleinem (links) und großem Sonnenzenitwinkel (rechts). Im Vergleich zu einer in Zenitrichtung gedachten Linie dz ist der Lichtweg ds mittags deutlich kleiner als morgens oder abends. Bei einem Teleskop mit Zenitblickrichtung sind i.A. auch die Lichtwege durch die Stratosphäre deutlich länger als durch die Troposphäre.*

4.4.2 Vertikale Säulendichte

Aufgrund ihrer Lichtwegsabhängigkeit kann die SCD nicht quantitativ mit Ergebnissen anderer Messmethoden verglichen werden. Die vertikale Säulendichte VCD (engl.: *Vertical Column Density*), die senkrecht über die Höhe

integrierte Spurenstoffkonzentration, ist hingegen vom Lichtweg unabhängig.

$$VCD(\lambda, \Theta) := \int_0^\infty \rho(z) dz \quad (4.15)$$

4.4.3 Airmassfaktor

Der Airmassfaktor A ist ein dimensionsloser Faktor zur Umrechnung der schrägen in die vertikale Säulendichte.

$$VCD = \frac{SCD}{AMF} \quad (4.16)$$

Er gewichtet die oben dargestellte Lichtwegsverlängerung ds im Vergleich zu dz .

Bestimmung des Airmassfaktors

Für die in Abbildung 4.2 dargestellte Situation, d.h. Zenitblickrichtung, Einfachstreuung und einen Sonnenzenitwinkel (SZA) zwischen 0° und 75° (der SZA wird vom Zenit aus gemessen) kann man den Airmassfaktor über die Formel

$$AMF(\Theta) = \frac{1}{\cos(\theta)} \quad (4.17)$$

trigonometrisch annähern mit

$$\cos(\Theta) = \frac{dz}{ds} \quad (4.18)$$

Die Werte weichen dann weniger als 5% vom tatsächlichen Airmassfaktor ab. Für größere Winkel ist diese Näherung zum Einen aufgrund der Erdkrümmung und zum Anderen aufgrund von Mehrfachstreuung bei sehr langen Lichtwegen nicht mehr gültig. Man verwendet dann Strahlungstransportmodelle, die den Weg des Lichts durch die Atmosphäre modellieren. Man gibt in diesen Modellen Druck- und Temperaturverlauf in der Atmosphäre, Spurenstoffprofile usw. vor und berechnet dann die Airmassfaktoren in Abhängigkeit vom Sonnenzenitwinkel.

Hier am IUP in Heidelberg wurde ein solches Programm - *Tracy* - entwickelt. Für die in diesem Versuch durchgeführte Messung der stratosphärischen Absorber Ozon und NO_2 ist die oben genannte Näherung jedoch völlig ausreichend.

4.5 MAX-DOAS

Um Spurenstoffe auch in der Troposphäre nachweisen zu können, verwendet man das sog. *MultiAXiale* - DOAS Verfahren. Hierbei wird nicht mehr nur in den Zenit geschaut, sondern auch, bei möglichst gleichem Sonnenzenitwinkel, in andere Richtungen, weil das Licht dann einen längeren Weg durch die tieferen Schichten der Atmosphäre zurücklegt. So lassen sich Rückschlüsse auf Vorkommen der verschiedenen Spurenstoffe in der Troposphäre ziehen (vgl. Abbildung 4.3).

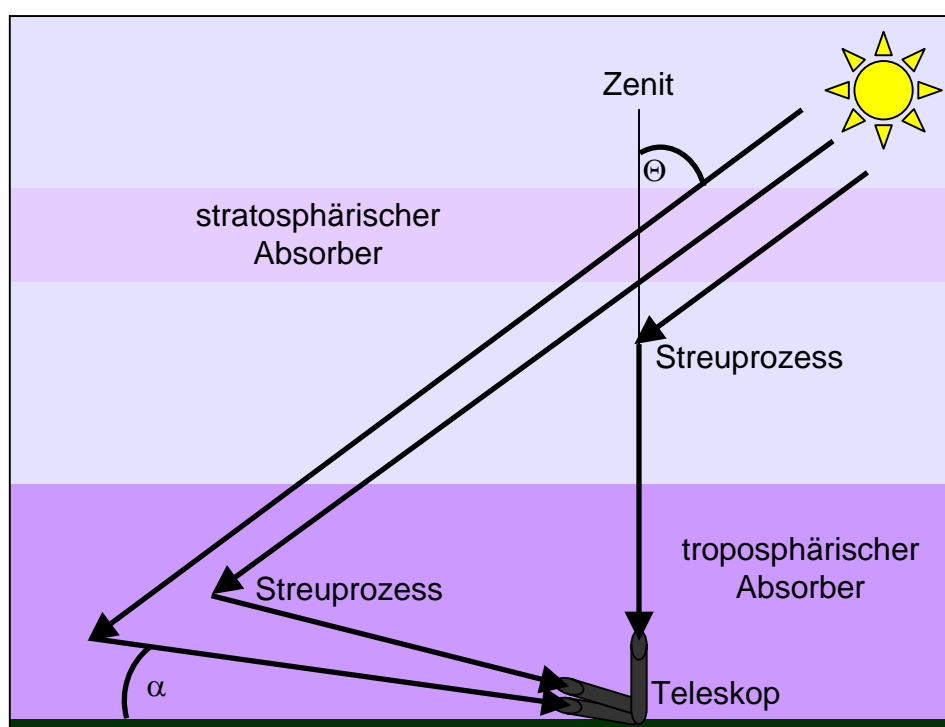


Abbildung 4.3: *Lichtweg bei verschiedenen Teleskopelevationswinkeln. Bei gleichem Sonnenstand sind die Lichtwege in der Stratosphäre gleich, unterscheiden sich aber stark in der Troposphäre.*

4.5.1 Das MAX-DOAS Prinzip

Was geschieht nun genau, wenn man nicht mehr nur in den Zenit schaut, sondern eine andere Messgeometrie wählt? Durch die Wahl eines von 90°

verschiedenen *Teleskopelevationswinkels* α (s. Abbildung 4.3) erhöht sich die Länge des Weges, den das Licht von der Sonne zum Teleskop durch die bodennahen Schichten zurücklegt. Der Weg durch die oberen Schichten der Atmosphäre hingegen ändert sich nur wenig. Dies liegt daran, dass die Streuwahrscheinlichkeit der Photonen mit der Luftdichte zunimmt, d.h. zeitgleich aufgenommene Spektren mit verschiedenen Elevationswinkeln unterscheiden sich in der Regel nur durch unterschiedlich lange Lichtwege in der Troposphäre, nicht aber in der Stratosphäre.

Durch Vergleich der bei einer Zenitmessung gewonnenen Daten mit den bei verschiedenen Teleskopelevationswinkeln aufgenommenen Spektren kann man daher feststellen, ob ein Spurenstoff auch in Bodennähe vorkommt.

Um die MAX-DOAS Daten überhaupt vergleichen zu können, sollten sie bei gleichem Sonnenstand, d.h. möglichst gleichzeitig gewonnen werden, damit der Einfluss des Sonnenzenitwinkels auf den Lichtweg vernachlässigt werden kann, was bei der Verwendung nur eines Teleskops natürlich etwas schwierig ist. Die Messungen müssen dann direkt hintereinander stattfinden.

4.5.2 Strahlungstransport

Man kann in einem einfachen Modell mit Hilfe einer geometrischen Näherung die Verlängerung des Lichtweges durch die unterste Atmosphärenschicht berechnen:

Die Rayleigh - Streulänge beträgt bei 350 nm und Normalbedingungen am Boden etwa 14 km. Bei einem Teleskopelevationswinkel von 5° bedeutet das, dass die wahrscheinlichste Streuhöhe $14 \text{ km} \cdot \sin 5^\circ = 1,22 \text{ km}$ ist. Durch Verwendung des kleineren Teleskopelevationswinkels hat sich in diesem Modell der Weg des Lichts durch den untersten Kilometer der Atmosphäre also verzehnfacht.

Leider stellt sich der reale Sachverhalt nicht ganz so einfach dar. Der Weg des Lichts wird noch von vielen anderen Faktoren, z.B. dem Druck- und Temperaturverlauf in der Atmosphäre, dem Sonnenstand und der Zusammensetzung der Atmosphäre beeinflusst. Eine wichtige Rolle spielen auch die Aerosole, ihre Zusammensetzung und ihre Größe.

Einen weiteren, nicht unerheblichen Einfluss haben außerdem Wolken.

4.5.3 Wolken

Wolken haben einen großen Einfluss auf den Lichtweg. Die Wirkung der Wolken auf den Strahlungstransport hat zweierlei Ursachen. Zum Einen wird bei mehrschichtiger Bewölkung der Lichtweg durch Mehrfachreflektion zwischen Unter- und Oberseite der Wolkenschichten verlängert, zum Zweiten kann es

wegen der großen Dichte von Mie-streuenden Partikeln zu Mehrfachstreuungen und damit ebenfalls zu einer Verlängerung des Lichtwegs kommen. Für die Messung von stratosphärischem Ozon und NO_2 in diesem Versuch (in Zenitblickrichtung) sind Wolken unerheblich, da sie in der Regel in der Troposphäre liegen (vgl. Abbildung 4.4). Für die MAX - DOAS Methode ist es jedoch entscheidend, in welcher Höhe genau sich die Wolken befinden. Liegen sie über der troposphärischen Spurenstoffschicht, so hat die Mehrfachstreuung innerhalb der Wolken keinen Einfluss auf die MAX - DOAS Messung, da die Lichtwegsverlängerung der flachen Blickrichtung innerhalb der Spurenstoffschicht erhalten bleibt, vgl. Abbildung 4.4 a). Hängen die Wolken aber sehr niedrig, spielt der Teleskopelevationswinkel α keine sehr große Rolle mehr, weil die starke Lichtwegsverlängerung aller Blickrichtungen in der Wolken-schicht die Unterschiede zwischen den einzelnen Elevationswinkeln überdeckt, vgl. Abbildung 4.4 b). Die Interpretation der MAX - DOAS Messung wird dann sehr erschwert.

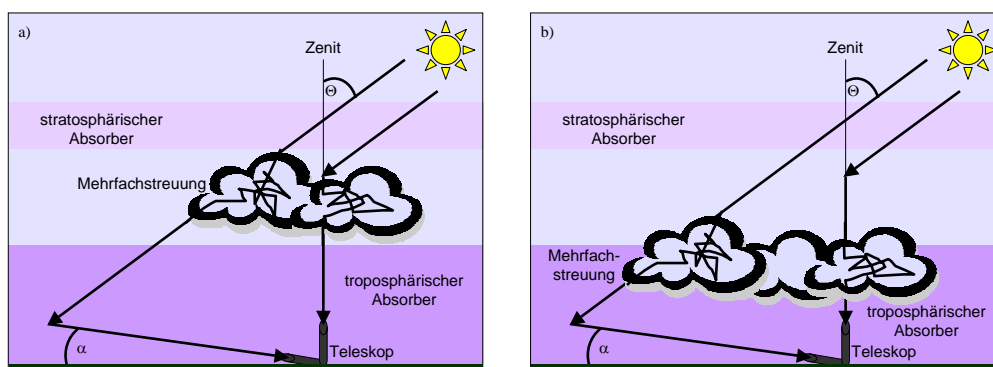


Abbildung 4.4: Wolken können den Lichtweg stark beeinflussen. a) Sind Wolken oberhalb der Spurenstoffschicht vorhanden, so legt das Licht bei kleineren Teleskopelevationswinkeln trotzdem einen längeren Weg durch diese Schicht zurück als bei größeren Elevationswinkeln. b) Reichen die Wolken jedoch in die Spurenstoffschicht hinein, so werden die Weglängen des Lichts in der Wolke verlängert und die Messgeometrie verliert an Einfluss.

Es ist wohl klar geworden, dass eine quantitative Auswertung einer MAX - DOAS Messung nicht einfach ist. Im Rahmen des Praktikums werden Sie daher die Messreihen nur qualitativ auswerten.

Kapitel 5

Versuchsaufbau

Die Messungen finden im Institut für Umweltphysik in Heidelberg statt. In dem hier vorgestellten Versuch wird sowohl Streulicht aus der Atmosphäre als auch Licht aus künstlichen Quellen untersucht. In beiden Fällen wird das Licht hierzu von einem Teleskop gesammelt.

Zur Aufnahme der Streulichtspektren befindet sich ein Teleskop auf dem Sonnendach des Instituts, welches auf einem Stativ montiert ist. Für die Labormessungen ist ein baugleiches Teleskop auf einer optischen Bank angebracht. Vor diesem befindet sich zusätzlich noch eine Linse (Brennweite 50 mm), die das Licht als parallelen Strahl auf das Teleskop wirft (s. linkes Bild in Abb. 5.1).

An dem Teleskop ist ein metallummanteltes Quarzfaserbündel befestigt, welches aus 4 Fasern (Kerndurchmesser: 400 μm , numerische Apertur: 0,22) besteht. Um dieses Kabel mit dem Teleskop auf der Terrasse verbinden zu können, befindet sich ein Loch in der Außenwand, durch welches das Bündel geführt werden kann.

Die Fasern leiten das Licht nun in eine Spektrographen - Detektor - Einheit (näheres dazu im nächsten Abschnitt). Diese ist an einem Metallrahmen befestigt, der in ein Gehäuse eingebaut ist. Auf diesem Rahmen befindet sich drei *Peltier - Elemente*, welche zum Kühlen des Detektors verwendet werden. Um die dabei entstehende Wärme abzuführen, wurden zusätzlich ein Kühlkörper und zwei Ventilatoren angebracht (s. Abb. 5.1).

Die Peltier - Elemente werden über einen Temperaturregler angesteuert. Dieser misst die Temperatur mit Hilfe eines am Metallrahmen angebrachten Temperaturfühlers.

Die vom Detektor gesammelten Daten werden anschließend über ein USB - Kabel an einen Rechner übermittelt und können dann weiter ausgewertet werden.

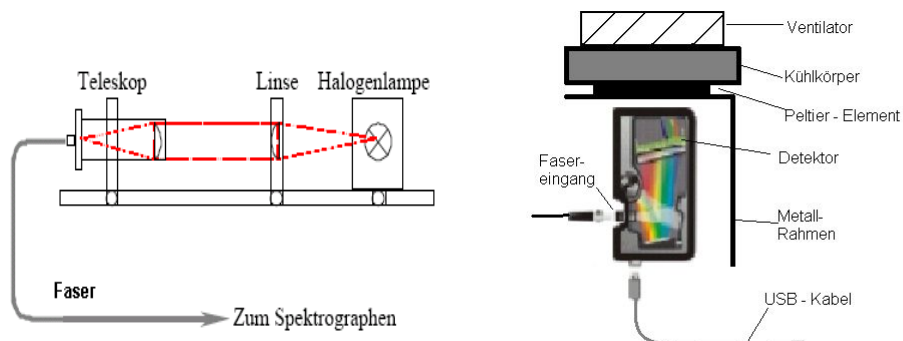
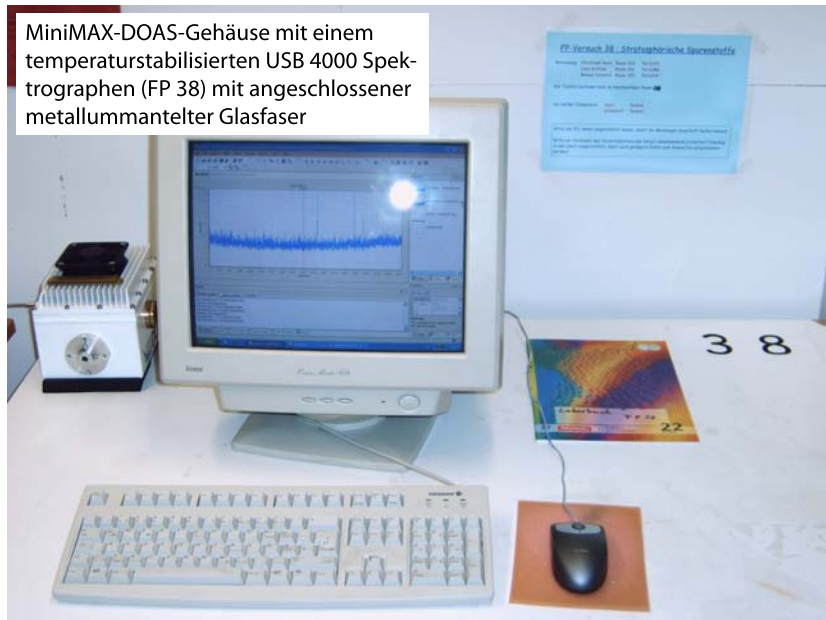


Abbildung 5.1: Das zu untersuchende Licht wird von einem Teleskop gesammelt und über Glasfasern in eine Spektrographen - Detektor - Einheit eingekoppelt. Dort wird es spektral zerlegt und auf einen Detektor gelenkt, der mit Hilfe von Peltier - Elementen gekühlt wird.



MiniMAX-DOAS-Gehäuse mit einem temperaturstabilisierten USB 4000 Spektrographen (FP 38) mit angeschlossener metallummantelter Glasfaser

Abbildung 5.2: Der Aufbau

Einen Eindruck von dem verwendeten Versuchsaufbau vermittelt Abb. 5.2.

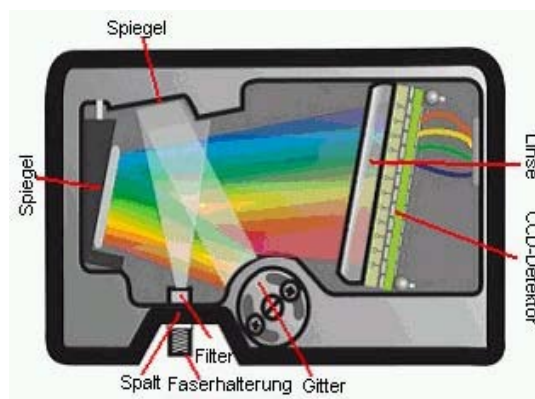


Abbildung 5.3: Der USB4000 Spektrograph mit Detektor.

5.1 Der Spektrograph

Um das Licht spektral zu analysieren wird das Gerät *USB 4000* von *Ocean Optics* verwendet.

Diese Spektrographen - Detektor - Einheit bildet das Herz des Versuches und soll nun näher vorgestellt werden.

Der USB4000 verwendet einen Aufbau, der von Czerny und Turner [2] entwickelt wurde (vgl. Abbildung 5.3). Das durch den Spalt eintretende Licht fällt auf einen konvexen Spiegel (den *Kollimator*) und wird von dort als paralleler Strahl auf ein holographisches Gitter (1200 Striche/mm) geworfen.

Holographische Gitter haben eine relativ geringe Effektivität, besitzen jedoch keine gekrümmte, sondern eine flache Abbildungsebene.

Das Gitter zerlegt das Licht und wird dann von einem zweiten konvexen Spiegel (dem *Kollektor*) auf den CCD¹ - Detektor umgelenkt.

Auf dem Detektor befindet sich noch eine Linse, die das grosse Bild des Spalts auf die kleinen Pixel fokussiert.

¹CCD: Charged Coupled Device

5.2 Der Detektor

Die Spektren werden von einem CCD-Detektor (*Toshiba TCD1304AP*) aufgenommen. Diese Art Detektor wurde 1969 von W.S. Boyle und G.E. Smith in den Bell Laboratories entwickelt.

5.2.1 Aufbau und Funktionsweise eines CCD - Detektors

Ein CCD - Detektor nutzt den *inneren Photoeffekt* aus, um einfallende Photonen nachweisen zu können. Hierzu wird auf p - dotiertes Silizium eine Isolationsschicht aus Siliziumdioxid aufgetragen. Auf dieser wiederum befindet sich eine Metallelektrode. Solch eine Struktur bezeichnet man als *Metal Oxide Semiconductor* - bzw. MOS - Kondensator.

Durch Anlegen einer positiven Spannung an der Elektrode entsteht unterhalb des Isolators eine an freien Ladungsträgern verarmte Zone.

Einfallende Photonen können in dieser *Verarmungs-* oder *Depletionszone* durch den inneren Photoeffekt Elektron - Loch - Paare erzeugen, falls ihre Energie größer als die Bandlücke des Halbleiters ist. Diese beträgt in Silizium bei 300K 1,17eV. Daher können Photonen mit einer Wellenlänge $\lambda \geq 1100$ nm nicht nachgewiesen werden. (Auf der anderen Seite wird Licht mit einer Wellenlänge $\lambda \leq 400$ nm schon auf der Oberfläche des Detektors absorbiert und kann also auch nicht detektiert werden. Man kann den Chip aber mit einem Lumineszenzsubstrat (dem sog. *UV - Coating*) überziehen, welches UV-Photonen in niederenergetischere Photonen umwandelt.)

Die erzeugten Elektron - Loch - Paare können nun nicht rekombinieren, da sie durch den Potentialverlauf in der Depletionszone räumlich getrennt werden. Die Elektronen bewegen sich in Richtung Elektrode und werden dort gesammelt, da sie durch den Isolator am Abwandern gehindert werden. Die Anzahl der freigesetzten Elektronen ist hierbei der Anzahl der einfallenden Photonen proportional.

Es ist klar, dass nur eine bestimmte Anzahl Elektronen gespeichert werden kann. Die Anzahl der Elektronen, die gespeichert werden können, bezeichnet man als *full-well capacity*.

Ein CCD - Chip besteht nun aus einer Aneinanderreihung mehrerer der eben beschriebenen MOS - Kondensatoren. Meistens werden drei (manchmal auch zwei oder vier) dieser Einheiten zu einem sog. *Pixel*² zusammengefasst. Während der Belichtung wird dann eine positive Spannung V an der mittleren Elektrode angelegt, während die beiden benachbarten Elektroden auf

²von engl. Picture Element

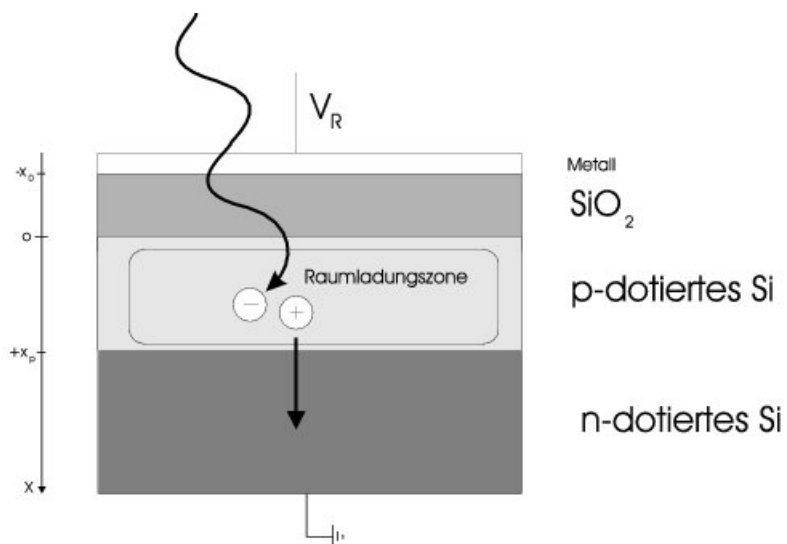


Abbildung 5.4: Aufbau eines MOS - Kondensators

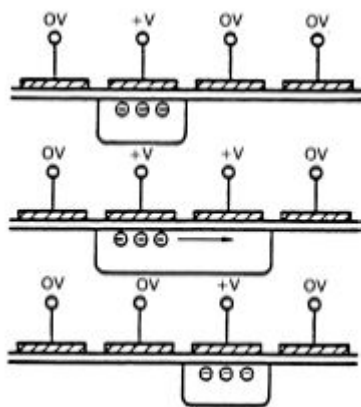


Abbildung 5.5: Prinzip des Ausleseverfahrens bei einem dreiphasigen CCD - Detektor. Die unter den Elektroden angesammelten Ladungen werden durch stufenweise Änderung der an den Pixeln anliegenden Potentiale verschoben.

einer niedrigeren Spannung gehalten werden. Durch die so entstehende Potentialbarriere werden die in den einzelnen Pixeln gesammelten Elektronen getrennt gehalten.

Zum Auslesen des Inhalts der einzelnen Pixel müssen die gesammelten Elektronenpakete nun an den Rand des Chips transportiert werden. Hierzu wird die Spannung an einer der benachbarten Elektroden auf V gesetzt und anschließend die Spannung an der "aktiven" Elektrode gesenkt. Dadurch wird die gesammelte Ladung verschoben, vgl. Abb. 5.5. Diesen Vorgang nennt man *charge coupling*, was dem Detektor seinen Namen gab.

Auf diese Weise werden die Elektronen zu einem Vorverstärker transportiert. Anschließend sorgen die Ladungspakete dann an einer in Sperrrichtung betriebenen Diode für einen Spannungsabfall $\Delta V = \Delta Q/C$ (mit C der Kapazität der Diode). Diese Spannungsdifferenz wird nun verstärkt und an einen Analog - Digital - Wandler übermittelt. Die so digitalisierten Daten (Counts pro Pixel) können dann von einem Computer eingelesen werden.

Die wichtigsten Daten des hier verwendeten Detektors sind in folgender Tabelle aufgelistet:

Anzahl Pixel:	3648
Größe eines Pixels:	$8\mu m \times 200\mu m$
Full Well Capacity pro Pixel:	100 000 Elektronen
A/D - Wandler:	16 Bit (also max. 65535 Counts/Pixel)
Min. bzw. max. Integrationszeit:	10ms bzw. 65s

Kapitel 6

Auswertungsgrundlagen

Aus den aufgenommenen Spektren können die gewünschten Informationen über die Spurenstoffe nicht direkt entnommen werden. Ziel der Auswertung ist es, zunächst das eigentliche Spurenstoffspektrum frei zu legen, um anschließend die Konzentrationen, bzw. die vertikalen Säulendichten von Ozon und Stickstoffdioxid in der Atmosphäre bestimmen zu können.

6.1 Aufnahme eines Spektrums

Der Detektor benötigt zwei Angaben, bevor er ein Spektrum aufnehmen kann: die *Integrationszeit* und die Anzahl der vorzunehmenden *Scans*.

Die Integrationszeit gibt hierbei an, nach welcher Zeitspanne die Elektronen aus dem Detektor ausgelesen werden sollen.

Die Anzahl der Scans gibt an, wie oft hintereinander bei gleicher Integrationszeit ausgelesen werden soll. Wird also N Mal gescannt, so werden N Spektren hintereinander aufgenommen und aufaddiert.

6.2 Zusammensetzung eines aufgenommenen Spektrums

Ein aufgenommenes Spektrum besteht aus mehreren einander überlagerten Signalen:

1. *Untergrund*. Dieses Signal wird bei abgedunkelter Einkopplung ohne jede Lichtquelle gemessen. Es setzt sich aus zwei Teilen zusammen:

- *Offset*: Dieses Signal wird beim Auslesen der Pixel zum eigentlichen Signal hinzu addiert. Der Offset ist daher proportional zur Anzahl der Scans.
 - *Dunkelstrom*: Durch thermische Anregung werden Elektronen ins Leitungsband gehoben und liefern dann ein Signal. Dieses Signal ist proportional zur Integrationszeit.
2. *Fraunhoferspektrum*. Das Spektrum der Sonnenstrahlung besitzt teilweise sehr starke Absorptionslinien, die in der oberen Sonnenatmosphäre (der Photosphäre) durch Absorption der Schwarzkörperstrahlung aus dem Sonneninneren entstehen.
 3. *Spurenstoffspektrum*. Die Absorptionsbanden der Spurenstoffe in der Atmosphäre erzeugen charakteristische spektrale Strukturen. Diese Strukturen sind es, die uns eigentlich interessieren und aus den gemessenen Daten herauspräpariert werden sollen. Die optischen Dichten liegen je nach Spurenstoff zwischen 10^{-3} und 10^{-1} .
 4. *Ringspektrum*. Bei langen Lichtwegen durch die Atmosphäre werden die starken Fraunhoferlinien im Vergleich zu direktem Sonnenlicht aufgefüllt. Dieser sogenannte *Ringeffekt* wird durch Rotations-Ramanstreuung an Luftmolekülen in der Erdatmosphäre hervorgerufen. Die Änderung in der optischen Dichte durch den Ringeffekt beträgt zwar nur einige Prozent, kann damit aber die Größenordnung der untersuchten Spurenstoffe schon übersteigen.
 5. Die Wellenlängenabhängigkeit der Rayleigh- und Mie-Streuung verursacht schwach wellenlängenabhängige Intensitätsmodulationen.

Bei zu kurzer Belichtung wird ein Spektrum praktisch nur aus dem Offset bestehen. Andererseits wird bei zu langer Belichtung die full - well capacity einiger Pixel erreicht werden und man erhält dann nur die maximal mögliche Anzahl Counts als Ergebnis. Es ist daher wichtig, gut ausgesteuerte Spektren aufzunehmen.

Als *Aussteuerung* A eines Pixels P definieren wir:

$$A(P) = \frac{C}{N \cdot 65535} \cdot 100 \quad (6.1)$$

C ist hierbei die Anzahl Counts, die der Pixel ausgegeben hat, N die Anzahl der Scans. 65535 (= 16 Bit) ist die maximal mögliche Anzahl Counts, die ein Pixel ausgeben kann.

Bei einer Aussteuerung von über 80% arbeitet ein Pixel nicht mehr linear,

d.h. die Anzahl der ausgegebenen Counts ist nicht mehr der Intensität des einfallenden Lichts proportional.

Beträgt der Untergrund bei einer Integrationszeit von 0,5 Sekunden ca. 3664 Counts pro Pixel, so beträgt, bei einer Aussteuerung von 70%, der Anteil des Untergrunds am Spektrum 8%.

6.3 Prinzip der Spurenstoffauswertung

Die Strukturen, die den Absorptionen der Spurenstoffe in den aufgenommenen Streulichtspektren überlagert sind, müssen vor der eigentlichen Datenauswertung korrigiert werden. Die Fraunhoferlinien können die optischen Dichten der Spurengase um bis zu drei Größenordnungen übersteigen. Glücklicherweise sind diese Linien jedoch konstant und daher gut zu korrigieren. Zunächst korrigiert man das gemessene Spektrum auf seinen Untergrund. Anschließend werden in einem sog. „Fit“ ein Fraunhoferspektrum, ein Ringspektrum, die Referenzspektren, die die Form der Spurenstoffabsorptionsspektren angeben, und ein Polynom numerisch an das Meßspektrum angepasst.

6.4 Die Auswertungsschritte im Einzelnen

6.4.1 Untergrundkorrektur

Ein aufgenommenes Spektrum setzt sich aus den durch die einfallenden Photonen ausgelösten Counts und dem sog. Untergrund zusammen. Dieser besteht zu ca. 98-99 % aus elektronischem *Offset* und zu ca. 1-2 % aus *Dunkelstrom*. Das Offsetsignal ist proportional zur Anzahl der Scans, das Dunkelstromsignal ist proportional zur Integrationszeit. Der Untergrund kann aus diesem Grund gut aus den aufgenommenen Spektren subtrahiert werden.

6.4.2 Offset

Der Verstärker addiert zum eigentlichen Signal noch eine konstante Spannung. Dadurch werden negative Werte vermieden, die sich bei Messungen mit sehr geringen Intensitäten beim Auslesen der Pixel durch Rauschminima ergeben könnten und die der Analog/Digital-Wandler nicht verarbeiten könnte. Dieser Sockelwert nennt sich Offset. Er wird jedesmal vor dem Auslesen addiert. Nimmt man ein Spektrum mit N Scans auf, so enthält dieses das Offsetsignal N - mal.

Zwar unterscheiden sich die Offsetwerte für die verschiedenen Kanäle, die

Struktur ist jedoch charakteristisch für den benutzten Detektor und bleibt zeitlich konstant. Der künstlich addierte Anteil kann (und muss) daher bei jedem gemessenen Spektrum korrigiert werden, indem das Offset-Signal wieder subtrahiert wird.

Die zur Korrektur benötigten *Offsetspektren*, die nur das Offsetsignal enthalten, werden mit möglichst kurzer Integrationszeit (in unserem Fall 3ms) bei verdunkelter Faser aufgenommen. Zur Verminderung des Rauschens (siehe Abschnitt 6.4.4) soll über möglichst viele Offsetwerte gemittelt werden.

Da das Offsetsignal proportional zur Anzahl der Auslesungen ist, muss es zunächst an die Scanzahl des jeweiligen Meßspektrums angepasst werden, bevor es subtrahiert wird.

$$I_{\text{off-korr}}(n) = I(n) - \frac{O(n)}{N_{\text{Offset}}} \cdot N_{\text{Meßspektrum}} \quad (6.2)$$

$I(n)$ ist die Intensität, bzw. Zählrate in Pixel n . $O(n)$ ist das Offsetsignal, N die Anzahl der durchgeführten Scans.

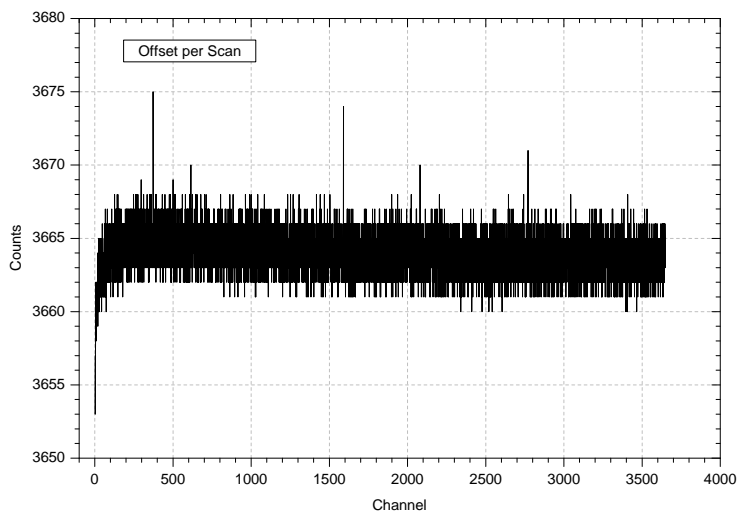


Abbildung 6.1: *Beispiel für ein Offsetspektrum. Die ersten 2 bis 5 Pixel sind defekt. Wie man sieht, ist der Offset nicht für jedes Pixel gleich.*

Der Offset ist bei dem verwendeten Detektor temperaturabhängig. Es ist daher wichtig, die Temperatur des Detektors konstant zu halten.

6.4.3 Dunkelstrom

Elektron - Loch - Paare entstehen in einem Pixel nicht nur durch einfallende Photonen. Auch durch thermische Anregung können Elektronen vom Valenzins Leitungsband gehoben werden¹. Diese können dann in die Verarmungszone gelangen, werden dort gespeichert und liefern den sog. Dunkelstrom. Der Dunkelstrom I_{DC} ist also temperaturabhängig und einem Boltzmannfaktor proportional:

$$I_{DC} \propto e^{-c \cdot E/kT} \quad (6.3)$$

Durch Kühlen des Detektors kann das Dunkelstromsignal $Q_{DC} = \int I_{DC} dt$ demnach effektiv reduziert werden.

Bei dem hier verwendeten Detektor ist allerdings, wie schon erwähnt, auch der Offset temperaturabhängig, was daran liegt, dass die gesamte Elektronik mitgekühlt wird (vgl. Versuchsaufbau, Abbildung 5.1). Da das Offsetsignal mit steigender Temperatur kleiner wird, gilt in unserem Fall nicht je kühler, desto besser.

Bei konstanter Temperatur kann man dennoch die Annahme machen, dass der Dunkelstrom konstant, das Dunkelstromsignal also proportional zur Belichtungszeit ist. Zur Dunkelstromkorrektur nimmt man ein *Dunkelstromspektrum* bei abgedunkelter Faser mit einer langen Integrationszeit (max. Integrationszeit des USB4000: 65s) auf.

Um das reine Dunkelstromsignal zu erhalten, muss vom gemessenen Spektrum noch der Offset subtrahiert werden.

Wegen seiner Abhängigkeit von der Integrationszeit wird das Dunkelstromsignal entsprechend der Belichtungsdauer der Meßspektren von diesen subtrahiert:

$$I_{dunk-korr}(n) = I(n) - \frac{D_{Korr}(n)}{t_{DC}} \cdot t_{Meßspektrum} \quad (6.4)$$

$I(n)$ ist die Intensität, bzw. Zählrate in Kanal n . D_{Korr} ist das offsetkorrigierte Dunkelstromsignal, t die Integrationszeit des Spektrums.

Abbildung 6.2 zeigt ein typisches Dunkelstromspektrum. Es fällt auf, dass relativ viele Pixel eine stark erhöhte Dunkelstromproduktion vorweisen. Diese sog. *Hot Pixel* entstehen vermutlich durch Dotierungsfehler bei der Herstellung des Detektors. Es sind allerdings immer die gleichen Pixel betroffen, die Struktur des Dunkelstromspektrums ist also charakteristisch für den verwendeten Detektor.

¹Die Bandlücke beträgt für Silizium bei 300K 1,17eV

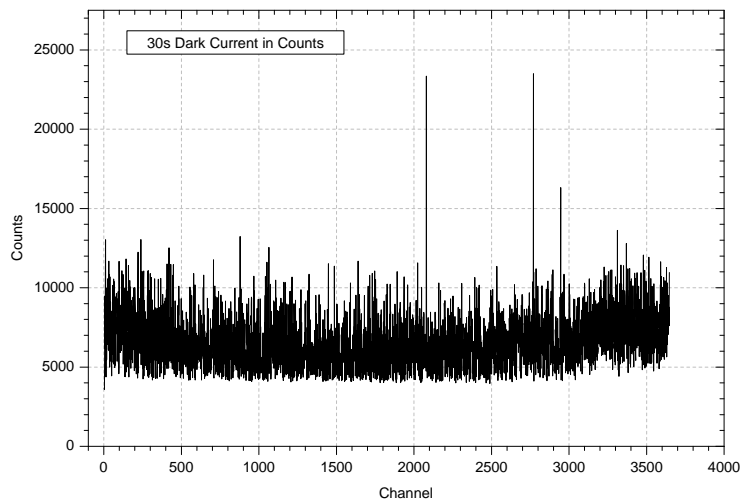


Abbildung 6.2: *Beispiel für ein Dunkelstromspektrum (Integrationszeit: 30 Sekunden). Die Peaks werden durch die sog. Hot Pixel verursacht. Der Dunkelstrom liegt typischerweise bei ca. 230 Counts pro Sekunde. Die Hot Pixel erzeugen allerdings bis zu 760 Counts pro Sekunde.*

Zusammenfassung

Der Offset hängt von der Anzahl der durchgeführten Scans ab, der Dunkelstrom von der Integrationszeit. Es ist daher leicht möglich, diese beiden Anteile zu trennen.

Um den Offset zu bestimmen, nimmt man ein Spektrum mit folgenden Einstellungen auf:

- minimale Integrationszeit
- große Anzahl Scans (10.000 - 20.000)

Um den Dunkelstrom zu bestimmen, nimmt man hingegen ein Spektrum mit folgenden Einstellungen auf:

- maximale Integrationszeit
- Ein Scan

6.4.4 Rauschen

Auch bei exakt identischen Bedingungen, wird man nie zweimal das gleiche Spektrum aufnehmen. Unsere Ergebnisse werden immer um einen Wert schwanken. Es ist uns jedoch möglich, diese Schwankungen mit Hilfe der Statistik zu quantifizieren.

Ein Meßspektrum S setzt sich aus dem durch das Gerät verursachten Untergrund G und dem durch die einfallenden Photonen verursachten Signal P zusammen:

$$S = G + P \quad (6.5)$$

Nimmt man viele Spektren bei gleichen Bedingungen hintereinander auf, so werden beide Anteile um einen Mittelwert schwanken.

Mit der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung ergibt sich für das Gesamtrauschen σ :

$$\sigma_S = \sqrt{\sigma_G^2 + \sigma_P^2} \quad (6.6)$$

Das Geräterauschen σ_G setzt sich aus dem Offsetrauschen, welches von der Elektronik beim Ladungstransport und bei der Verstärkung des Signals verursacht wird, und dem Dunkelstromrauschen zusammen. Das Dunkelstromrauschen ist jedoch sehr klein und spielt keine Rolle.

Das Photonenrauschen σ_P bestimmt die erreichbare Genauigkeit bei der Messung elektromagnetischer Strahlung. Die Zahl der gemessenen Photonen schwankt – trotz konstanter Intensität der Lichtquelle – um einen Mittelwert. Die Verteilung der Messwerte folgt hierbei der Poissonstatistik: Werden bei einer großen Anzahl Messungen im Mittel M Photonen registriert, so ergibt sich die Standardabweichung² einfach zu \sqrt{M} .

Sowohl das Geräte- als auch das Photonenrauschen misst man nun, indem man kurz hintereinander zwei Spektren S_1 und S_2 bei gleichen Bedingungen aufnimmt und diese dann als identisch betrachtet. Insbesondere wird das Rauschen als identisch angenommen. Wenn man die beiden Spektren nun voneinander abzieht, folgt für das Rauschen des Differenzspektrums D nach Gaußscher Fehlerfortpflanzung:

$$\sigma_D = \sqrt{\sigma_{S_1}^2 + \sigma_{S_2}^2} \quad (6.7)$$

$$= \sqrt{2\sigma_S^2} \quad (6.8)$$

$$\Rightarrow \sigma_{S_i} = \frac{1}{\sqrt{2}}\sigma_D \quad (6.9)$$

Bei guter Aussteuerung des Spektrums sollte das Photonenrauschen alle anderen Rauschanteile dominieren.

²engl.: *Root mean square, RMS*

6.4.5 Fraunhoferspektrum

In den oberen Atmosphärenschichten der Sonne, der Sonnenphotosphäre, entstehen durch Absorption der Schwarzkörperstrahlung aus dem Sonneninneren die sogenannten Fraunhoferlinien. In den gemessenen Streulichtspektren kann man die Fraunhoferlinien gut erkennen. Die stärksten dieser Linien liegen bei 486,13 nm (durch H-Absorption), 430,79 nm (durch Fe-Absorption), sowie 396,85 nm und 393,37 nm (beide durch Ca-Absorption), vgl. Abbildung 6.3.

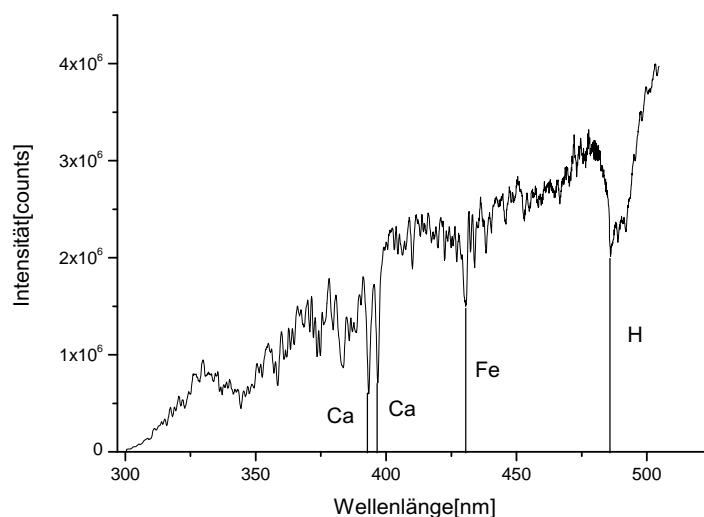


Abbildung 6.3: Ein mit dem USB2000 aufgenommenes Streulichtspektrum. Es sind einige Fraunhoferlinien markiert.

Um diese Linien aus den aufgenommenen Spektren zu korrigieren, wäre es sinnvoll, ein Sonnenspektrum zur Verfügung zu haben, welches außerhalb der Erdatmosphäre aufgenommen wurde. Da wir ein solches Spektrum aber aus naheliegenden Gründen nicht aufnehmen können, verwenden wir stattdessen ein sog. *Fraunhoferreferenzspektrum*. Als solches bezeichnet man ein Spektrum, das bei möglichst kleinem Sonnenzenitwinkel, also hohem Sonnenstand, mit dem eigenen Messgerät aufgenommen wurde. Das Licht legt in diesem Fall einen kürzeren Weg durch die Atmosphäre zurück und wird daher weniger durch Spurenstoffe absorbiert als bei größeren Sonnenzenitwinkeln, d.h. dieses Spektrum weist nur sehr kleine Absorptionsstrukturen

auf.

Die *Fraunhoferstruktur* kann durch Division durch das Fraunhoferreferenzspektrum im Prinzip entfernt werden. Wegen des im nächsten Abschnitt besprochenem *Ringeffekts* kann man die Fraunhoferstrukturen auf diese Weise jedoch nicht vollständig eliminieren.

Das Fraunhoferreferenzspektrum erfüllt aber gleichzeitig noch eine weitere Aufgabe: Es wird als das im Gesetz von Lambert-Beer angeführte I_0 -Spektrum verwendet (siehe auch 6.4.8), also in Näherung als Referenz ohne Absorptionsstrukturen. Die in diesem Spektrum faktisch noch enthaltenen Absorptionen kann man später mit Hilfe des sog. Langley-Plots errechnen (vgl. 6.4.9).

6.4.6 Ringeffekt

1961 entdeckten *J. Grainger* und *J. Ring*[5], dass die Tiefe der Fraunhoferlinien bei Streulichtmessungen geringer war als bei Direktlichtmessungen. Als Grund für dieses Auffüllen der Fraunhoferlinien werden inelastische Streuprozesse verantwortlich gemacht. Bei solchen Prozessen ändert das gestreute Licht seine Wellenlänge. Hat man nun ein schmales Intensitätsminimum, so werden weniger Photonen aus diesem Minimum heraus als von angrenzenden Bereichen hinein gestreut, einfach weil im Bereich des Minimums weniger Photonen vorhanden sind. Dadurch wird solch eine Linie dann aufgefüllt. Die Größe dieses sog. Ringeffekts hängt z.B. vom Sonnenzenitwinkel, der Bewölkung und der Aerosolkonzentration in der Atmosphäre ab. Damit bleibt auch im Quotientenspektrum ein Rest der Fraunhoferstruktur zurück. Um den Ringeffekt zu korrigieren, kann man nun ein sog. Ringspektrum berechnen. Die gemessene Intensität in einem Streulichtspektrum setzt sich aus Raman-, Rayleigh- und Mie- gestreutem Licht zusammen:

$$I = I_{Raman} + I_{Rayleigh} + I_{Mie} \quad (6.10)$$

Rayleigh- und Mie - Streuung sind elastische Streuprozesse. Der Raman - gestreute Intensitätsanteil ist sehr klein ($\sim 1\%$).

Eine Entwicklung nach den Streuintensitäten ergibt, dass sich das Ringspektrum als Quotientenspektrum aus Raman - gestreutem Licht und dem gesamten gestreuten Licht darstellen lässt:

$$I = I_{elastisch} + I_{Raman} \quad (6.11)$$

$$\begin{aligned} \ln(I) &= \ln(I_{elastisch} + I_{Raman}) \quad (6.12) \\ &= \ln\left(I_{elastisch} \cdot \left(1 + \frac{I_{Raman}}{I_{elastisch}}\right)\right) \end{aligned}$$

$$= \ln(I_{elastisch}) + \ln\left(1 + \frac{I_{Raman}}{I_{elastisch}}\right) \quad (6.13)$$

$$\approx \ln(I_{elastisch}) + \frac{I_{Raman}}{I_{elastisch}} \quad (6.14)$$

$$\Rightarrow I_{Ring} := \frac{I_{Raman}}{I_{elastisch}} \quad (6.15)$$

Zur Korrektur des Ringeffekts wird ein Ringspektrum mit angefitet, dass das Auswerteprogramm aus einem Fraunhoferreferenzspektrum berechnet.

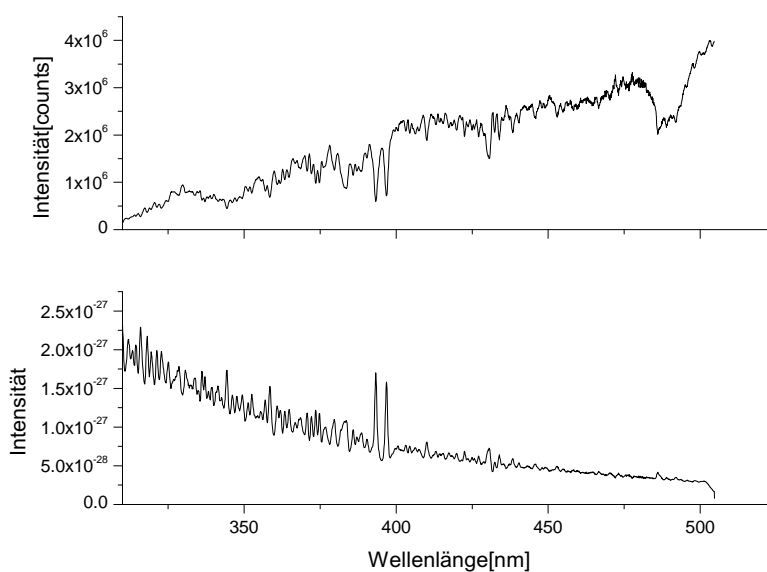


Abbildung 6.4: Oben ein Fraunhoferspektrum, darunter das daraus berechnete Ringspektrum.

6.4.7 Referenzspektren

Zur Auswertung der Streulichtspektren werden Absorptionsquerschnitte der absorbierenden Spurenstoffe benötigt. Diese Absorptionsquerschnitte werden von Forschungsgruppen aufgenommen und zur Verfügung gestellt³. Da solche

³Mehr Informationen hierzu gibt es z.B. unter <http://www.iup.physik.uni-bremen.de/gruppen/molspec/index.html>

Literaturspektren mit einer höheren Auflösung als der des USB2000 aufgenommen werden, mussten sie zunächst an die Apparateigenschaften des verwendeten Spektrographen angepasst werden. Diese Anpassung erfolgte mit Hilfe einer numerischen Faltung, welche das hochaufgelöste Referenzspektrum entsprechend glättet.

Bei der Faltung charakterisiert ein mit dem Spektrographen aufgenommenes Quecksilberspektrum die Abbildungseigenschaften und die Auflösung der Spektrographen-Detektor-Einheit. Anhand eines selbst aufgenommenen Quecksilberspektrums können Sie somit die Auflösung des verwendeten Spektrographen als auch die Apparatefunktion (i.e. Wellenlängen-Kanal-Zuordnung) ermitteln.

Die Auflösung approximieren wir durch die Abbildung einer Quecksilberlinie auf dem CCD - Chip. Da die Halbwertsbreite solch einer Linie sehr viel kleiner als das Auflösungsvermögen des Spektrographen ist, ist das eine gute Näherung.

6.4.8 Der Fit – Die Anpassroutine

Nach der Untergrundkorrektur sollte sich das Spektrum aus den Spurenstoffspektren, dem Fraunhoferspektrum und dem Ringspektrum zusammensetzen. Beim sog. *DOAS-Fit* werden in diesem Spektrum die Spurenstoffabsorptionen der verschiedenen Stoffe „gesucht“, um aus ihnen die schrägen Säulendichten zu berechnen.

Durch Logarithmieren des Lambert-Beerschen-Gesetzes

$$I(\lambda, L) = I_0(\lambda) \cdot \exp\left(-\int_0^L \sum_i^r \sigma_i(\lambda) \cdot \rho_i(s) ds\right) \quad (6.16)$$

erhält man:

$$\ln(I(\lambda, L)) = \ln(I_0(\lambda)) - \int_0^L \sum_j^r \sigma_j(\lambda) \cdot \rho_j(s) ds \quad (6.17)$$

- $I(\lambda)$ Intensität bei der Wellenlänge λ
- $I_0(\lambda)$ ursprüngliche Intensität des eingestrahnten Lichtes bei der Wellenlänge λ
- σ_j Wirkungsquerschnitt des j-ten Spurenstoffs
- ρ_j Konzentration des j-ten Spurenstoffs
- r Anzahl der Spurenstoffe

Der breitbandige Anteil des Meßspektrums wird durch die Wellenlängenabhängigkeit der Rayleigh- und Mie-Streuung zusätzlich verändert ($I_{Rayleigh}(\lambda) \sim \lambda^4$,

$I_{Mie}(\lambda) \sim \lambda^{-1,3}$). Die (veränderte) breitbandige Struktur wird dann durch ein Polynom vom Grade k angenähert:

$$\ln(I(\lambda)) = \ln(I_0(\lambda)) - \sum_j \sigma_j(\lambda) \cdot \int_0^L \rho_j(s) ds - \sum_i^k q_i \lambda^i \quad (6.18)$$

$\int_0^L \rho_j(s) ds$ ist die gesuchte differentielle schräge Säulendichte ΔSCD_j des j -ten Spurenstoffs in der Atmosphäre. Sie entspricht der Differenz der Spurenstoffgehalte des Meßspektrums und der Fraunhoferreferenz.

Gleichung (6.18) lässt sich auch in Abhängigkeit der Kanäle (Pixel) n darstellen. Es ergibt sich folgende Gleichung:

$$\ln(I(n)) = \ln(I_0(n)) - \sum_j \sigma_j(n) \cdot \int_0^L \rho_j(s) ds - \sum_i^k q_i n^i \quad (6.19)$$

Die Auswerterroutine versucht die Gleichung (6.19) durch eine Gleichung mit folgender Form zu beschreiben:

$$\ln(I(n)) = b_0 \cdot \ln(I_{\text{fraunhofer}}(n)) + b_r \cdot \sigma_r - \sum_j \sigma_{\text{lit } j}(n) \cdot b_j - \sum_i^K p_i n^i \quad (6.20)$$

$I_{\text{fraunhofer}}$ ersetzt ab hier I_0 (vgl.6.4.5), σ_r ist das aus dem Fraunhoferreferenzspektrum berechnete Ringspektrum, $\sigma_{\text{lit } j}$ ist das Literaturspektrum des j -ten Spurenstoffs und K der Grad des Polynoms.

Das Fitprogramm versucht χ^2 im folgenden Ausdruck durch die Wahl der a_j und p_i über die Methode der kleinsten Quadrate (engl.: *least-squares-fit*) zu minimieren.

$$\chi^2 = \sum_{n=1}^{n'} \left[b_0 \cdot \ln(I_{\text{fraunhofer}}(n)) + b_r \cdot \sigma_r(n) - \sum_{j=1}^M \sigma_{\text{lit } j}(n) \cdot b_j - \sum_{i=0}^K p_i n^i - \ln(I_{\text{mess}}(n)) \right]^2 \quad (6.21)$$

$I_{mess}(n)$	Kanalinhalt des n-ten Kanals des Meßspektrums
$I_{fraunhofer}(n)$	Kanalinhalt des n-ten Kanals des Fraunhoferreferenzspektrums
b_r	Fitkoeffizient des Ringspektrums
$\sigma_r(n)$	Kanalinhalt des n-ten Kanals des Ringspektrums
b_j	Fitkoeffizient des j-ten Spurenstoffs
$\sigma_{lit\ j}(n)$	Wirkungsquerschnitt des j-ten Referenzspektrums
M	Anzahl der Spurenstoffe
p_i	Polynomkoeffizienten
K	Grad des Polynoms
n'	Anzahl Kanäle

Der Fitkoeffizient b_j entspricht der schrägen Säulendichte des j-ten Spurenstoffs. Man gibt dem Fitprogramm den Grad des Polynoms (meist 2-5), die Anzahl der Spurenstoffe mit ihren entsprechenden Referenzspektren, das Fraunhoferspektrum und ein Meßspektrum vor. Der Fit gibt die Fitkoeffizienten b_j und den Wert von χ^2 an. Der Fitkoeffizient der Fraunhoferreferenz b_0 sollte nach Gleichung (6.18) den Wert Eins haben. Neben dem χ^2 und dem Fitkoeffizienten der Fraunhoferreferenz ist das *Residuum* ein weiteres Maß für die Qualität der Auswertung.

$$Res(n) = \ln(I_{fraunhofer}(n)) + b_r \cdot \sigma_r(n) - \sum_{j=1}^M \sigma_{lit\ j}(n) \cdot b_j - \sum_{i=0}^K p_i n^i - \ln(I_{mess}(n)) \quad (6.22)$$

Das Residuum $Res(n)$ entspricht dem Anteil des Meßspektrums, der durch die Anpassungsprozedur keiner Referenz zugeordnet werden kann. Das Residuum sollte natürlich möglichst kleine Werte annehmen. Im Idealfall wäre es gleich dem Rauschen (Geräte + Photonenrauschen). Um einen Spurenstoff gut auswerten zu können, sollte seine optische Dichte natürlich größer sein als die Struktur des Residuums. Man hat somit ein Kriterium zur Hand, um die Nachweisgrenze von Spurenstoffen zu bestimmen.

6.4.9 Bestimmung der Säulendichten

Beim Fit wird das Fraunhofer- vom Meßspektrum abgezogen. Die a_j entsprechen daher den differentiellen schrägen Säulendichten ΔSCD der einzelnen Spurenstoffe, also der Differenz der schrägen Säulen zwischen Mess- und Fraunhoferspektrum. Zu den differentiellen schrägen Säulendichten muss daher jeweils die schräge Säulendichte im Fraunhoferreferenzspektrum SCD_{Fraun} addiert werden, um die gesamte schräge Säulendichte zu erhalten.

$$SCD = \Delta SCD + SCD_{Fraun} \quad (6.23)$$

SCD_{Fraun} bestimmt man mit Hilfe eines *Langley-Plots*.

Langley-Plot

Der *Langley-Plot* ist der Graph der gemessenen/differentiellen schrägen Säulendichte $\Delta SCD(AMF)$ als Funktion des Airmassfaktors AMF (siehe auch Abschnitt 4.4). Unter Annahme einer konstanten Spurenstoffkonzentration über den Tag, besteht ein linearer Zusammenhang zwischen $\Delta SCD(AMF)$ und AMF:

$$VCD = \frac{SCD(\theta)}{AMF(\theta)} \quad (6.24)$$

$$= \frac{\Delta SCD(\theta) + SCD_{Fraun}}{AMF(\theta)}$$

$$\Rightarrow \Delta SCD(AMF(\theta)) = VCD \cdot AMF(\theta) - SCD_{Fraun} \quad (6.25)$$

θ ist der Sonnenzenitwinkel, ΔSCD ist die differentielle schräge Säulendichte, VCD die vertikale Säulendichte und AMF der Airmassfaktor. SCD_{Fraun} ist der gesuchte Spurenstoffgehalt der Fraunhoferreferenz, aus dem man die absolute schräge Säulendichte erhält.

Für eine über den Tag konstante vertikale Säulendichte ergibt der Langley-Plot eine Gerade. Interpoliert man diese Gerade auf $AMF = 0$, so erhält man mit dem y-Achsenabschnitt genau $\Delta SCD(0) = -SCD_{Fraun}$, also den Spurenstoffanteil, der im Fraunhoferreferenzspektrum war.

Die Annahme einer konstanten VCD gilt nicht für alle Spurenstoffe. NO_2 besitzt z.B einen ausgeprägten Tagesgang (siehe Abschnitt 3.2). In diesem Falle ergibt der Langley-Plot keine Gerade. Man kann SCD_{Fraun} dann durch lineare Interpolation aus den Morgen- und Abendwerten von ΔSCD annähern.

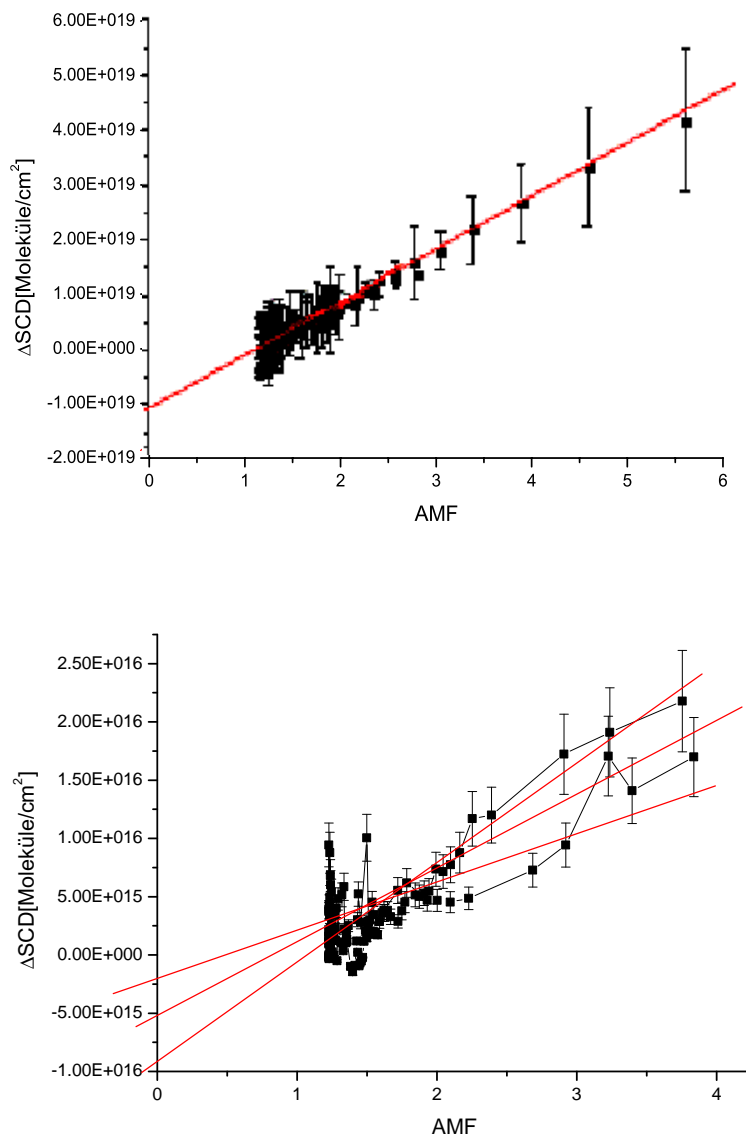


Abbildung 6.5: Oben ist ein Langley-Plot für eine über den Tag konstanten vertikalen Säulendichte abgebildet, unten ein Langley - Plot für einen sich ändernde vertikale Säulendichte.

Kapitel 7

DOASIS

Zum Aufnehmen und Auswerten der Spektren wird das Programm *DOASIS* verwendet, welches hier am IUP im Rahmen einer Doktorarbeit entwickelt wurde.

7.1 Einführung

Doasis stellt die aufgenommenen Daten graphisch dar und stellt viele Funktionen zur Verfügung, um diese zu bearbeiten. Das Programm basiert auf Windows und bietet daher eine auch von anderen Anwendungen gewohnte Benutzeroberfläche. Die Bedienung des Programms sollte daher keine Schwierigkeiten bereiten.

Die von DOASIS bereitgestellten Funktionen können nicht nur per Mausklick aufgerufen werden, sondern es besteht auch die Möglichkeit, Programme, so genannte *Scripten*, zu schreiben. Mit Hilfe solcher Scripten können also Auswerteschritte automatisiert werden. Die hierfür verwendete Programmiersprache basiert auf *JScript*¹, welche eng mit *JavaScript* verwandt ist. Es handelt sich hierbei um eine *objektorientierte* Scriptsprache. Das ursprüngliche JScript wurde um viele *Funktionen* und *Methoden* erweitert, um so die Arbeit mit Spektren zu erleichtern. Der Bildschirm gliedert sich in 4 Bereiche, vgl. Abbildung 7.1:

- *Spectrum Sheet*: Hier werden die Spektren angezeigt. Über die Registerkarten am oberen Rand, kann man zwischen den gerade geöffneten Spektren wechseln.

¹Eine Einführung und die Dokumentation findet man im Internet auf der Seite <http://msdn.microsoft.com/library/deu/default.asp?url=/library/deu/jscript7/html/about.asp>

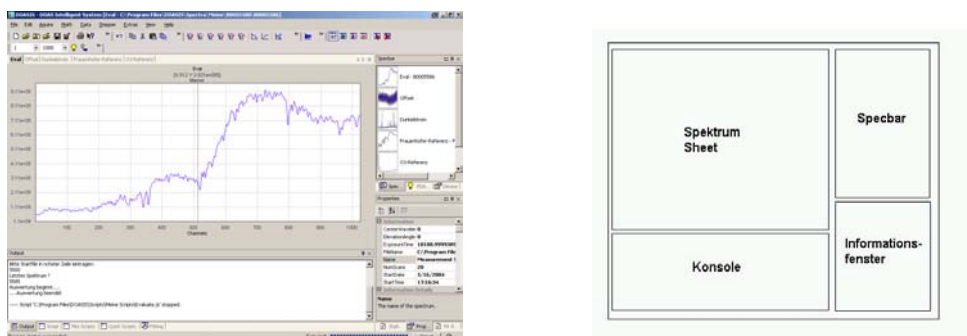


Abbildung 7.1: Zum Aufnehmen und Auswerten der Spektren wird das Programm DOASIS verwendet. Der Bildschirm ist in vier Bereiche aufgeteilt.

- *Specbar*: In der Specbar werden alle gerade geöffneten Spektren angezeigt. Klickt man mit der Maus auf ein Spektrum, so wird es im Spektrum Sheet geöffnet. Über das Register *PDA* kann man den Detektor ansteuern
- *Informationsfenster*: Hier kann man zwischen drei verschiedenen Registern wählen: *Statistics*, *Properties* und *Fit Results*. Das Statistics - Fenster zeigt z.B. die maximale Anzahl Counts im aktiven Spektrum an, im Properties - Fenster kann man z.B. sehen, wann das Spektrum aufgenommen wurde usw.
- *Konsolenfenster*: Auch in diesem Fenster kann man zwischen verschiedenen Registern wählen.
 - *Output*: zeigt den Status des Programms an, z.B. ob gerade ein Script ausgeführt wird.
 - *Script*: Hier kann man Scripten laden und starten.
 - *Mini Scripts*: Dieses Register bietet die Möglichkeit, Scripten ohne den Umweg über einen Editor zu schreiben und laufen zu lassen.
 - *Quicksript*: bietet die Möglichkeit, bestimmten Tasten Funktionen zuzuweisen.
 - *Fitting*: Wie der Name schon sagt, dreht sich hier alles ums fitten.

Kapitel 8

Origin

Zum Auswerten Ihrer Daten können Sie das Programm Origin verwenden, welches auf dem FP - Rechner installiert ist.

Hier sollen nur kurz die wichtigsten Funktionen erläutert werden.

8.1 Übersicht über die wichtigsten Funktionen

- Daten importieren: *File* → *Import* → *Single ASCii...*
- Ein Schaubild erstellen:
 1. X - Achse wählen: Spalte markieren, rechter Mausklick auf Spalte, *Set As* → *X*.
Achtung: Immer nur eine Spalte als X - Achse wählen.
 2. Darzustellende Spalten wählen: Bei gedrückter *Strg* - Taste die entsprechenden Spalten anklicken.
 3. Graph erstellen: *Plot* → ...
- Achsenbeschriftung ändern: Auf Achsenbeschriftung klicken, rechte Maustaste → *Properties...*
- Schaubild als jpeg speichern: *File* → *Export Page...*
- Neue Spalte hinzufügen: *Column* → *Add New Columns...*
- Werte in Spalte berechnen lassen: Rechter Mausklick auf Spalte, *Set Column Values...*

Kapitel 9

Versuchsdurchführung

Bitte die Uhrzeit am Rechner nicht verändern!

Die Quarzfaser ist sehr empfindlich. Sie darf NICHT GEKNICKT werden!

1. Erste Schritte mit DOASIS und Origin
2. Charakterisierung der Apparatur
 - (a) Aufnahme eines Offsetspektrums
 - (b) Aufnahme eines Dunkelstromspektrums
 - (c) Bestimmung des Geräte- und Gesamtrauschens
 - (d) Aufnahme eines Quecksilberspektrums
 - Wellenlängenkalibrierung des Detektors
 - Faltung eines Literaturspektrums
3. Referenzspektren
 - (a) Aufnahme eines Halogenlampenspektrums
 - (b) Aufnahme eines NO_2 -Referenzspektrums
 - (c) Bestimmung der Konzentration des Stickstoffdioxids in der Küvette
4. Auswertung der Zenit - Streulichtspektren
 - (a) Quotientenspektrum
 - (b) Fitszenario

(c) Automatische Auswertung

5. MAX - DOAS

(a) Aufnahme von Streulichtspektren bei verschiedenen Teleskopelevationswinkeln

(b) Auswertung

Schalten Sie den Monitor ein und beenden Sie im Programm DOASIS die automatische Messung, indem Sie unten links das Register *Script* auswählen und dann den Button *Stop* drücken. Da das Programm die laufende Messung noch zu Ende führt, kann dieser Vorgang einige Minuten dauern. Sollte das Fenster *Terminate Script?* aufgehen, so drücken Sie *No*.

Legen Sie im Ordner *FP* auf der Festplatte C ein Unterverzeichnis an. In diesem Ordner werden Sie Ihre Daten speichern. In dem Verzeichnis *FP* finden Sie auch den Ordner *Daten*. Hier sind alle für das Praktikum benötigten Daten gespeichert.

9.1 Erste Schritte mit DOASIS und Origin

Zu Beginn sollen Sie sich mit dem Mess- und Auswertprogramm DOASIS vertraut machen.

9.1.1 DOASIS

1. Nehmen Sie ein Streulichtspektrum auf.

Wechseln Sie von der *Specbar* auf das Register *PDA*. Hier können Sie die Belichtungszeit (*ExposureTime*) in Millisekunden und die Anzahl der vorzunehmenden Scans (*NumScans*) festlegen, siehe Abbildung 9.1. Die Aufnahme des Spektrums starten Sie dann durch Drücken des Buttons *Scan*.

2. Machen Sie sich mit den von DOASIS ausgegebenen Informationen vertraut.

Im *Informationsfenster* können Sie sich unter dem Register *Statistics* Informationen über das aktuelle Spektrum wie die durchschnittliche Anzahl Counts (*Average*), die Standardabweichung hiervon (*Deviation*) und die maximale Anzahl gemessener Counts anzeigen lassen. Schauen Sie sich auch die Angaben im Register *Properties* mal an.

3. Nehmen Sie weitere Spektren auf.

Um Ihr erstes Spektrum nicht zu überschreiben, öffnen Sie ein neues

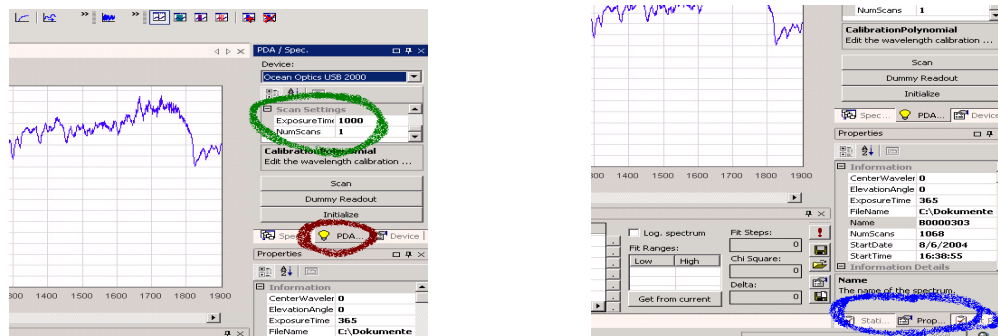


Abbildung 9.1: Linkes Bild: Im Register PDA in der Specbar können Sie die Belichtungszeit und die Anzahl der durchzuführenden Scans einstellen. Rechtes Bild: Das Register Properties enthält viel Informationen zum dargestellten Spektrum.

Spectrum Sheet (File → New...).

Experimentieren Sie mit der Belichtungszeit und der Anzahl der Scans. Nehmen Sie ein übersteuertes Spektrum auf. (ein Pixel kann pro Scan maximal $2^{12} - 1 = 4095$ Counts ausgeben).

4. Überlagern Sie zwei Spektren
Wählen Sie im Menü *View* den Punkt *Add Overlay...* Sie können sich dann das Spektrum, das Sie überlagern wollen raussuchen. Wird die Option *Fit all overlays* gewählt, so wird die y - Achse dieses Spektrums automatisch so skaliert, dass sie mit der des zu überlagernden Spektrums übereinstimmt.
5. Zoomen Sie einen Bereich aus einem Spektrum heraus.
Ziehen Sie bei gedrückter linker Maustaste ein Rechteck über den interessierenden Bereich. Auf diesen ausgewählten Bereich wird jetzt herangezoomt. Beachten Sie, dass sich auch die *Statistics* unten rechts verändern. Sie beziehen sich jetzt nur auf den gezoomten Bereich. Um wieder das gesamte Spektrum betrachten zu können, klicken Sie mit der rechten Maustaste auf das *Spectrum Sheet*.
Speichern Sie nun ein Spektrum als *Cross Section* (*Dateiname.dat*) ab.

9.1.2 Origin

Öffnen Sie das Programm *Origin*.

1. Importieren Sie ein Spektrum.
Wählen Sie im Menü *File* den Eintrag *Import → Single ASCII...*
2. Erstellen Sie ein Schaubild.
Sie können das Spektrum plotten lassen, indem Sie die Spalten Ihrer Tabelle markieren, mit der rechten Maustaste darauf klicken und in dem daraufhin erscheinenden Menü *Plot → Line* wählen.
3. Ändern Sie die Achsenbeschriftungen.
Klicken Sie mit der rechten Maustaste auf *X Axis Title* und wählen Sie *Properties*.
4. Exportieren Sie den Graphen.
Um ein Schaubild später in Ihre Auswertung einbinden zu können, können Sie es z.B. als eps - Datei speichern, indem Sie *File → Export Page...* anwählen.

Nachdem Sie sich mit der Messapparatur und dem Auswerteprogramm vertraut gemacht haben, folgt nun der experimentelle Teil des Praktikums. Beginnen werden Sie mit Messungen im Labor.

Nehmen Sie also die Faser **VORSICHTIG!!** aus der Halterung auf dem Sonnendach und holen Sie sie durch das Loch in der Wand herein. Die Faser darf **nicht geknickt** werden!

9.2 Charakterisierung der Messapparatur

Sie sollen nun lernen, aus was die mit dem Spektrographen gesammelten Daten bestehen und worauf man achten muss, um vernünftige Spektren aufzunehmen. Hierfür ist es notwendig, dass Sie sich mit den verwendeten Geräten, speziell dem Detektor, und ihren Eigenschaften auseinandersetzen. Im Folgenden werden Sie daher das in jedem Spektrum enthaltene Untergrundsignal in seine Bestandteile zerlegen und sich mit dem statistischen Rauschen beschäftigen.

9.2.1 Offset

1. Nehmen Sie ein Offsetspektrum auf und speichern Sie es ab, diesmal als *.sp2. In diesem Format wird das Spektrum mit allen Informationen, die Sie im Properties - Fenster sehen können gespeichert. Bei dem Cross Section Format hingegen wird nur das Spektrum selbst, eventuell zusammen mit der Wellenlängeninformation gespeichert. Im Gegensatz zu einem im sp2 - Format gespeicherten Spektrum kann es aber in ein

Programm wie Origin importiert werden.

Für eine gute Statistik sind mind. 10.000 Scans bei minimaler Belichtungszeit erforderlich!

Bestimmen Sie den Mittelwert des Offsets (Counts pro Scan)! Verwenden Sie hierfür die Funktion Math → Scalar Operations → ...

9.2.2 Dunkelstrom

1. Nehmen Sie ein Dunkelstromspektrum auf (maximale Belichtungszeit: 65s) und speichern Sie es ab.

Ist eine Offsetkorrektur notwendig? Falls ja, führen Sie diese durch (Math → Correct Offset¹) und speichern Sie das erhaltene Spektrum. Bestimmen Sie die Anzahl der im Mittel pro Sekunde durch den Dunkelstrom ausgelösten Counts und vergleichen Sie den Wert mit dem Mittelwert des Offsets.

Diskutieren Sie die Relevanz der Dunkelstromkorrektur.

2. Nehmen Sie mind. 5 weitere Dunkelstromspektren mit kleineren Integrationszeiten auf.

Ist der Dunkelstrom konstant? Erstellen Sie ein Schaubild Dunkelstromsignal, Integrationszeit.

9.2.3 Bestimmung des Geräte- und Photonerausens

Geräterauschen

1. Nehmen Sie direkt hintereinander zwei Offsetspektren (10.000 Scans) auf und bilden Sie anschließend die Differenz (*Math → Spectrum Operations → Subtract Spectrum*). Bestimmen Sie die Standardabweichung (siehe Statistics, deviation).



¹ Die 'Correct Offset' und 'Correct Dark Current' Funktionen von DOASIS passen die Korrektur automatisch der Scanzahl bzw. der Zeit an. Es ist jedoch darauf zu achten, dass die im Spektrum gespeicherten Daten auch den 'NumScan'- und 'ExposureTime'-Angaben im 'properties'-Fenster entsprechen!

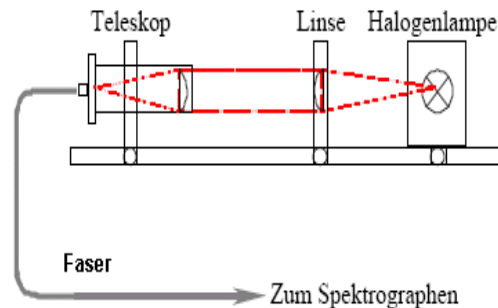


Abbildung 9.2: Der Aufbau zur Messung von Lampenspektren.

Wie können Sie jetzt das Geräterauschen eines Spektrums berechnen?

- Bestimmen Sie das Rauschen für geringere Scanzahlen (mindestens 5 Messungen: Je zwei Spektren unter identischen Bedingungen aufnehmen, voneinander abziehen und Standardabweichung bestimmen).

Wie sollte das Geräterauschen von der Anzahl der Scans abhängen? Erstellen Sie ein Schaubild Geräterauschen (Anzahl Scans).

Gesamtrauschen

- Befestigen Sie die Faser an dem auf der kleinen optischen Bank angebrachten Teleskop. Durch Verschieben der Linse können Sie den Aufbau justieren. Sie sollten bei guter Justage auf ca. 3500 Counts bei einer Belichtungszeit von ca. 100 ms kommen.
- Nehmen Sie zwei Lampenspektren auf (50 - 100 Scans). Führen Sie bei beiden Spektren je eine Offset- und Dunkelstromkorrektur durch (*Math* → *Correct Offset ...*, bzw. *Correct Dark Current ...*). Bilden Sie das Quotientenspektrum.

Wie groß sollte der Mittelwert sein?. Beschreiben Sie anhand des Quotientenspektrums qualitativ den Einfluss der Aussteuerung auf das Rauschen. Was ist die Ursache hierfür?

3. Um das Photonenrauschen zu quantifizieren, nehmen Sie noch einmal zwei Spektren auf und bilden Sie anschließend das Differenzspektrum. Notieren Sie die Standardabweichung.

Diskutieren Sie den Einfluss der Aussteuerung auf die Qualität der Spektren. Wie verhalten sich Photonen- und Geräterauschen zueinander?

9.3 Referenzspektren

In diesem Teil des Praktikums werden Sie ein Spektrum falten, eine Wellenlängenkalibration des Detektors durchführen und die Konzentration von NO_2 in einer Küvette bestimmen. Dabei sollen Sie lernen, wie man einen Fit durchführt und was dabei zu beachten ist.

1. Öffnen Sie ein NO_2 - Literaturspektrum.
Im Ordner *Daten* finden Sie im *Referenzspektren* Literaturspektren. Die Ziffern hinter dem chemischen Symbol für den Spurenstoff geben die Temperatur an, bei dem das Spektrum aufgenommen wurde. Sie benötigen das Spektrum später, um ein im Labor aufgenommenes NO_2 - Spektrum auswerten zu können.

Das Spektrum stellt den Wirkungsquerschnitt [cm^2] in Abhängigkeit von der Wellenlänge dar. Es hat eine sehr viel höhere Auflösung als unser Detektor. Um es verwenden zu können, muss es erst *gefaltet* (engl.: *to convolute*) werden.

Hierfür benötigt man ein Spektrum bekannter Auflösung. Wir verwenden ein selbst aufgenommenes Quecksilber – Spektrum. Da wir die Lagen der Quecksilber – Linien kennen, ist es uns dann auch möglich, eine Wellenlänge – Pixel – Zuordnung zu erstellen, also eine Wellenlängenkalibration durchzuführen.

9.3.1 Aufnahme eines Quecksilber - Spektrums

1. Befestigen Sie die Quecksilberdampfampe auf der optischen Bank und nehmen Sie ein gut ausgesteuertes Quecksilber – Spektrum auf (die Peaks dürfen nicht abgeschnitten sein).
2. Korrigieren Sie den Offset und den Dunkelstrom.
Um die Korrekturen nicht immer von Hand durchführen zu müssen, können Sie das Programm *Offset&DunkelstromKorr.js* verwenden. Wechseln Sie hierfür im Konsolenfenster auf das Register *Script* und drücken



Abbildung 9.3: Das Script - Register. Durch Drücken des Buttons Browse können Scripten eingelesen werden. Der Quelltext wird durch betätigen des Buttons Edit in einem Editor angezeigt. Gestartet werden die Scripten durch Drücken des Buttons Start.

Sie den *Browse* - Button, siehe Abbildung 9.3. Öffnen Sie den Quelltext nun in einem Editor, indem Sie den Button *Edit* drücken. Prüfen Sie, ob Ihr Offset- und Dunkelstromspektrum unter dem angegebenen Pfad und Dateinamen (*C: \FP \Aktuell \Korrekturspektren \Offset.sp2* bzw. *C: \FP \Aktuell \Korrekturspektren \Dunkelstrom.sp2*) abgespeichert sind. Bitte verwenden Sie den angegebenen Pfad und ändern Sie nicht das Skript. Durch Drücken der F2 - Taste können Sie nun immer das gerade aktive Spektrum korrigieren.

AB JETZT MÜSSEN ALLE SPEKTREN MIT DENEN SIE ARBEITEN OFFSET- UND DUNKELSTROMKORRIGIERT SEIN!

3. Ermitteln Sie die Halbwertsbreiten (engl.: *FWHM, Full Width at half Maximum*) der Peaks, um das Auflösungsvermögen des Spektrographen zu bestimmen.

Bestimmen Sie die Halbwertsbreite der vier größten Peaks von Hand. Was fällt dabei auf?

4. Ermitteln Sie die Wellenlänge - Pixel Zuordnung (Wellenlängenkalibration).

Zoomen Sie einen Peak heraus und setzen Sie den *Marker* darauf (*View* → *Markers* → *show Marker*). Im *Properties* - Fenster können Sie den Kanal, auf dem der Marker sitzt ablesen. Bestimmen Sie mit Hilfe der Abbildung 9.4 bzw. und dem *Data Calibration Assistant* (*Data* → *Cali-*

bration Assistant) die Wellenlänge - Pixel Zuordnung. Warum können Sie z.B den Peak bei 313 nm nicht zur Wellenlängenkalibration verwenden? Benutzen Sie dabei einen Polynom - Fit zweiter Ordnung. Notieren Sie sich die im *Output* - Fenster erhaltenen Koeffizienten. Laden Sie das Script *Kalibrieren.js* und lassen Sie es sich im Editor anzeigen (*Script* \rightarrow *Edit*). Tragen Sie nun Ihre Koeffizienten an den entsprechenden Stellen ein und speichern Sie das Programm ab. Sie können nun durch drücken der F3 - Taste im gerade aktiven Spektrum die Kanäle in Wellenlängen umrechnen lassen.

Bestimmen Sie das Auflösungsvermögen. Das Auflösungsvermögen ist das Produkt aus Dispersion (Fitkoeffizient erster Ordnung) und FWHM.

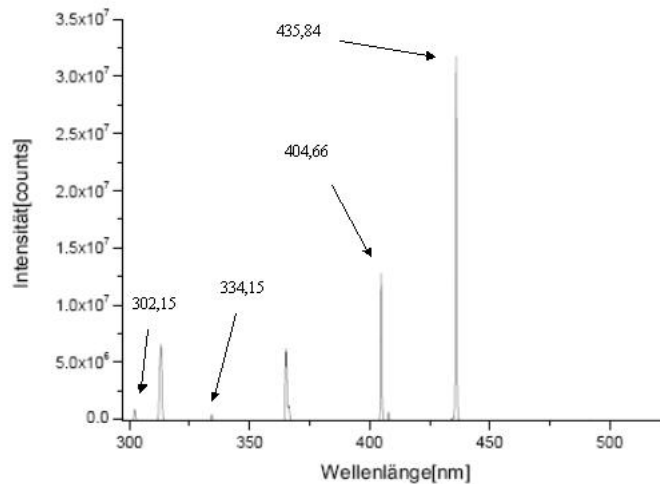


Abbildung 9.4: Ein mit dem USB2000 aufgenommenes Quecksilberspektrum.

Falten

1. Falten Sie das NO₂ - Literaturspektrum.

Zoomen Sie die höchste Quecksilberlinie heraus. Platzieren Sie die den grünen *Math Marker* (*View* → *Markers*) so, dass die Quecksilberlinie vollständig markiert ist.² Setzen Sie nun den *Marker* auf die Quecksilberlinie so, dass rechts und links gleiche Flächen sind.

Erzeugen Sie ein neues Spektrum – Sheet (*File* → *New...*). Hier soll das Ergebnis der Faltung angezeigt werden. **Sie benötigen die Wellenlängeninformation in diesem Sheet (F3!).**

Machen Sie das hochaufgelöste Referenzspektrum zum aktiven Spektrum und wählen Sie *Convolute* aus dem *Math* – Menü. Der *Convolution Kernel* ist der markierte Quecksilberpeak in ihrem Quecksilberspektrum. Wählen Sie *Normalize Convolution Kernel*. Diese Einstellung setzt die Linie, über der sich der Peak erhebt, auf Null.

Vergleichen Sie nun das hochaufgelöste und das gefaltete Spektrum miteinander.

2. Falten Sie nun auch das Ozon - Literaturspektrum, O₄ und H₂O. Diese werden Sie für die Auswertung der Streulichtspektren brauchen.

9.3.2 Aufnahme eines NO₂ -Spektrums

Wie geht man vor, wenn man selbst ein Referenzspektrum aufnehmen will? Erinnern wir uns an die Formel von Lambert - Beer (Gleichung 4.3):

$$I(\lambda, L) = I_0(\lambda) \cdot \exp\left(-\int_0^L \sum_{i=1}^n \sigma_i(\lambda, p(s), T(s)) \cdot \rho_i(s) ds\right)$$

Wir werden nun eine mit NO₂ gefüllte Küvette der Dicke L in den Strahlengang einer Halogenlampe bringen. Obige Formel vereinfacht sich dann zu

$$I(\lambda, L) = I_0(\lambda) \cdot \exp(-\sigma_{NO_2}(\lambda) \cdot \rho_{NO_2} \cdot L)$$

Sie werden nun also I(λ) und I₀(λ) messen.

1. Nehmen Sie ein gut ausgesteuertes Spektrum der Halogenlampe ohne Spurenstoff im Strahlengang auf und speichern Sie das Spektrum ab. Wie viele Scans sind sinnvoll?
2. Wiederholen Sie die Messung, nun allerdings mit der Küvette im Strahlengang, und speichern Sie auch dieses Ergebnis ab.

²Gehen Sie hierfür mit der Maus auf das **untere** Ende der Markerlinie und halten Sie die linke Maustaste gedrückt.

Mit den beiden eben aufgenommenen Spektren können Sie jetzt den Wirkungsquerschnitt des NO_2 in Abhängigkeit von der Wellenlänge - also ein Referenzspektrum - berechnen, wenn Sie die Konzentration ρ kennen. Sie werden jetzt allerdings ein NO_2 - Literaturspektrum verwenden, um die Konzentration zu bestimmen.

9.3.3 Auswertung der Spektren

Sie werden jetzt das Gesetz von Lambert - Beer anwenden.

1. Führen Sie bei den aufgenommenen Spektren eine Offset- und Dunkelstromkorrektur durch.
2. Bilden Sie das Quotientenspektrum (*Math* \rightarrow *Spectrum Operations* \rightarrow ...).
3. Bilden Sie den Logarithmus (*Math* \rightarrow *Logarithm*).

Auf Ihrem Bildschirm sollten Sie nun folgendes sehen:

$$\ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) = \sigma_{\text{NO}_2}(\lambda) \cdot \rho_{\text{NO}_2} \cdot L$$

σ_{NO_2} steht Ihnen in Form des gefalteten Literaturquerschnitts zur Verfügung. Um die Konzentration bestimmen zu können, suchen wir jetzt einen Koeffizienten a , so dass χ^2 im folgenden Ausdruck möglichst klein wird.

$$\chi^2 = \left[\ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) - a \cdot \sigma_{\text{NO}_2}(\lambda) - \sum_i^k q_i n^i \right]^2$$

Diese Aufgabe erledigt die Fit - Routine von DOASIS für Sie.

1. Wählen Sie das Referenzspektrum, das Sie an das gerade aktive Spektrum anfitzen wollen.
Wechseln Sie im Konsolenfenster auf das *Fitting* - Register (vgl. Abbildung 9.5). Durch doppelklicken auf eine Zeile in der Spalte *Reference Name* öffnet sich ein Menü, aus dem Sie das anzufittende Spektrum wählen können.
2. Suchen Sie sich einen geeigneten Fitbereich.
Sie sollten sich bei Ihrer Wahl folgende Fragen stellen:
 - Wie ist die Qualität meines Spektrums (Aussteuerung!)?
 - Wo sind die differentiellen Absorptionsstrukturen am größten?

Um die zweite Frage beantworten zu können, überlagern Sie das Quotientenspektrum mit dem NO_2 - Referenzspektrum. Führen Sie bei beiden Spektren einen Hochpassfilter durch (*Math* → *Filter* → *High Pass Binomial...*). Sie sollten nun deutlich sehen, dass sich NO_2 in der Küvette befindet.

Haben Sie einen geeigneten Fitbereich gefunden, so können Sie diesen entweder direkt im *Properties* - Register eingeben (*Marker* → *FitHigh*, *FitLow*) oder mit der Maus einstellen, nachdem Sie *View* → *Markers* → *Show Fit Marker* (rot) angewählt haben. Klicken Sie jetzt auf *Get from current*, um den Fitbereich zu übernehmen.

3. Starten Sie den Fit, indem Sie das Ausrufezeichen drücken. Verwenden Sie die ursprünglichen, nicht die hochpassgefilterten Spektren.

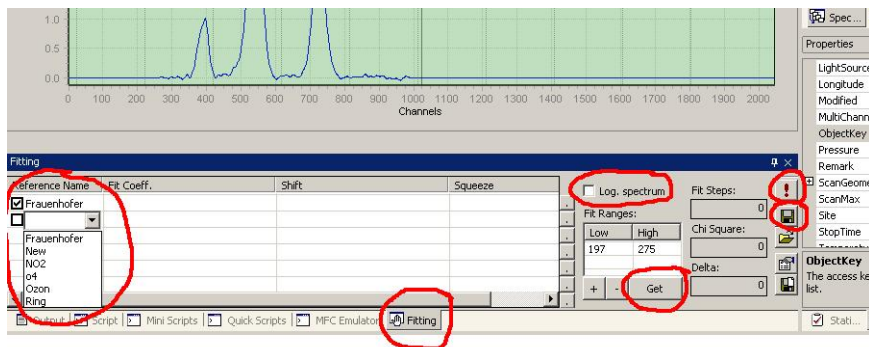


Abbildung 9.5: Das *Fitting* - Register. In der Spalte *Reference Name* können die anzufittenden Spektren angegeben werden. Durch Drücken des Buttons *Get* wird der durch die *Fit Marker* angezeigte Bereich als *Fitbereich* übernommen. Durch Drücken des Buttons mit dem Ausrufezeichen wird der *Fit* gestartet. Mit dem darunterliegenden Disketten-Button kann das *Fitszenario* abgespeichert werden. *Log. spectrum* sollte immer **deaktiviert** bleiben

In der Spalte *Fit Coeff.* erscheint nun der Fitkoeffizient (entspricht SCD, Einheit: molec/cm^2). Der Wert in der Spalte *Shift* gibt an, um wie viele Pixel das Referenzspektrum verschoben wurde. Der Wert in der Spalte *Squeeze* ist der Faktor, um den das Referenzspektrum gestreckt wurde. Diese Werte sollten nahe bei 0 bzw. 1 liegen.

Betrachten Sie sich die Reststruktur (*Fit Residual*) und den χ^2 - Wert.

Wie sieht die Reststruktur im Idealfall aus?

Experimentieren Sie mit dem *Fitbereich*.

Wenn Sie einen geeigneten *Fitbereich* gefunden haben, nehmen Sie nochmal

zwei Halogenspektren auf (einmal mit, einmal ohne Spurenstoff im Strahlengang) und optimieren Sie hierbei die Aussteuerung in diesem Bereich.

Bestimmen Sie das Mischungsverhältnis Moleküle NO_2 /Moleküle Luft in der Küvette.³

Nun werden wir das eigentliche Ziel dieses Praktikums in Angriff nehmen, nämlich die Messung von Spurenstoffen in der Atmosphäre.

9.4 Auswertung der Streulichtspektren

Das bisher gelernte und geübte können Sie nun anwenden, um Spurenstoffe in der Atmosphäre zu messen. Dabei werden Sie die Spektren eines ganzen Tages auswerten, die mit einer automatisierten Messung in der Regel am Wochenende zuvor mit diesem Messaufbau (Zenitblickrichtung) aufgenommen wurden. Zuerst werden Sie ein Streulichtspektrum auf Ozon und NO_2 auswerten, d.h. die schrägen und vertikalen Säulendichten zu diesem speziellen Spektrum berechnen. Die hierzu erstellten Fitszenarien dienen Ihnen dann als Grundlage für die automatische Auswertung bei der sie den Tagesgang der schrägen und vertikalen Säulendichten von Ozon und NO_2 bestimmen werden. Das heißt Sie werden feststellen können wie sich die Konzentrationen (bzw. die Säulendichten) im Laufe eines Tages ändern.

9.4.1 Quotientenspektrum

1. Suchen Sie sich ein Mittags- und ein Abendspektrum.

Unter $C:\backslash FP \backslash Daten$ finden Sie im Verzeichnis *Streulicht* die über das Wochenende aufgenommenen Spektren. Zusätzlich ist dort auch die Datei *SpektrenInfos.dat* gespeichert. Sie enthält einige Informationen zu den aufgenommenen Spektren. Öffnen Sie diese Datei und suchen Sie das *Fraunhoferreferenzspektrum*, also dasjenige Spektrum, welches bei minimalem Sonnenzenitwinkel aufgenommen wurde. Suchen Sie sich außerdem ein noch gut belichtetes Abendspektrum (es sollten keine Dunkelstromstrukturen zu sehen sein). Korrigieren Sie beide Spektren und speichern Sie sie ab.

2. Berechnen Sie das Ringspektrum.

Machen Sie das Fraunhoferspektrum zum aktiven Spektrum und führen

³Avogadro - Zahl = $6,022 \cdot 10^{23} \text{ Mol}^{-1}$, Molvolumen = $22,4 \frac{\text{l}}{\text{Mol}}$

Sie die Wellenlängenkalibration durch. Wählen Sie *Ring Spectrum* aus dem *Math* –Menü und Speichern Sie das erhaltene Spektrum ab.

3. Gehen Sie zurück zu den beiden Streulichtspektren und wenden Sie das Gesetz von Lambert - Beer an.
Sie sollten jetzt deutlich die Absorptionsstruktur von Ozon erkennen können.
Speichern Sie ihr Spektrum ab.
4. Suchen Sie sich je einen geeigneten Fitbereich für Ozon und NO_2 .
Welche Kriterien sind für einen 'geeigneten' Fitbereich ausschlaggebend? Überlagern Sie Ihr Quotientenspektrum mit den Spurenstoffreferenzspektren (Ozon, NO_2 , H_2O und O_4).
Den Bereich, in dem Wasser absorbiert, sollten Sie nicht zum Fitten verwenden, da die Absorptionsstruktur des H_2O durch das verwendete Referenzspektrum nicht ganz entfernt werden kann.
5. Starten Sie den Fit.
Neben den Spurenstoffspektren müssen Sie jeweils auch noch das Ringspektrum mit anfitten, um den Ring - Effekt korrigieren zu können.
6. Überprüfen Sie die Ergebnisse.
Um die Güte des Fitszenarios beurteilen zu können, sollten Sie sich folgende Fragen stellen:
 - Wie sieht das Residuum aus?
 - Wurden die angefitteten Spurenstoffe erkannt?
 - Wie groß ist der χ^2 - Wert?
 - ...
7. Sind sie mit Ihrem Fit zufrieden, können sie das soeben erstellte Fitszenario für die spätere automatische Auswertung verwenden. Fügen sie hierfür ihr logarithmiertes *Fraunhoferreferenzspektrum* **als erstes Spektrum** in der Liste dem Fitszenario hinzu. Wenn sie nun das logarithmierte Abendspektrum (*Nicht das Quotientenspektrum!*) zum aktuellen Fenster machen und den Fit durchführen, führt dies zum gleichen Ergebnis. An 6.19 können Sie sehen, dass nun der Fitkoeffizient für das logarithmierte *Fraunhoferspektrum* 1 sein sollte.
Speichern sie Ihr jeweiliges Fitszenario ab unter *C:\FP\aktuell*.

9.4.2 Automatische Auswertung

Jetzt sollen Sie die Spektren eines ganzen Tages auswerten. Hierbei hilft Ihnen ein Programm. Dieses Programm befindet sich in dem Ordner *C:\FP\Daten\Scripts* und heißt *AutomatischeAuswertung.js*. Das Programm führt an den von Ihnen ausgewählten Streulichtspektren Offset- und Dunkelstromkorrektur durch und benutzt Ihr soeben erstelltes Fitszenario um ein Streulichtspektrum nach dem anderen auszuwerten. Die Fitergebnisse werden anschließend in einer Datei Ihrer Wahl gespeichert.

1. Bevor Sie das Programm starten, sollten Sie noch das von Ihnen aufgenommene Offset- und Dunkelstromspektrum unter den Namen *Offset.sp2* und *Dunkelstrom.sp2* im Ordner *C:\FP\aktuell\Korrekturspektren* abspeichern.
Schauen sie ebenfalls in der Datei *Streulicht\SpektrenInfos.dat* nach, welche Files Sie zum Auswerten verwenden wollen und notieren Sie die jeweiligen Filenumbers.
2. Starten Sie das Programm und folgen Sie den Anweisungen.
Achtung! Das Programm schließt alle geöffneten Spektren.
Außerdem wird die "Backspace"-Taste nicht erkannt und es sind bei der Eingabe keine Korrekturen möglich. BITTE NICHT VERTIPPEN!
3. Im *Output*-Fenster erscheinen während des Fits nützliche Hinweise. Sie werden zum einen darauf hingewiesen, wenn der Fitkoeffizient für das logarithmierte Fraunhoferspektrum weiter als $\pm 0,2$ von 1 abweicht oder wenn der SZA über 90 Grad liegt. In diesem Fall wird das Fitergebnis verworfen und nicht abgespeichert.
4. Werten Sie die Daten aus.
Importieren Sie das Ergebnis der automatischen Auswertung in Origin.
Erstellen Sie folgende Graphen:
 - Tagesgang der schrägen Säulendichte für Ozon und NO₂
 - Langley - Plot für Ozon
 - Tagesgang der vertikalen Säulendichte für Ozon in Dobson Units⁴

Sie benötigen für die Auswertung der MAX - DOAS Messungen am nächsten Praktikumstag ein Mittagsspektrum. Führen Sie also die Faser **VORSICHTIG** durch das Loch in der Wand wieder auf das Sonnendach und befestigen Sie sie am Teleskop. Starten Sie anschließend das Programm *DatenSammeln.js*.

⁴1 DU = $2,6 \cdot 10^{16} \frac{\text{Moleküle}}{\text{cm}^2}$.

9.5 MAX - DOAS - Messungen

Sie werden nun Spektren bei verschiedenen Teleskopelevationswinkeln aufnehmen, um zu versuchen, Spurenstoffe in der Troposphäre nachzuweisen.

1. Aufnahme der MAX - DOAS Reihen.

Sie sollten mind. 4 Messreihen aufnehmen. Eine Messreihe besteht aus drei Messungen bei möglichst gleichem Sonnenstand, *Warum?*:

- Die Aufnahme eines Spektrums bei einem Teleskopelevationswinkels von 90° .
- Die Aufnahme eines Spektrums bei einem Teleskopelevationswinkels von 10° .
- Die Aufnahme eines Spektrums bei einem Teleskopelevationswinkels von 5° .

Auch wenn das Teleskop so öfters verstellt werden muss, sollten die Messreihen wegen dem möglichst gleichen Sonnenstand hintereinander aufgenommen werden, also $90^\circ, 10^\circ, 5^\circ, 90^\circ, 10^\circ, 5^\circ, 90^\circ \dots$. Achten Sie auf eine gute Aussteuerung. Sie sollten pro Spektrum ca. 1000 Scans aufnehmen. Notieren Sie sich auch den Grad der Bewölkung, um die Ergebnisse besser interpretieren zu können (vgl. 4.4).

9.6 Auswertung der MAX - DOAS Messungen

1. Suchen Sie sich aus den an dem Tag, an dem Sie die Max - DOAS Messungen durchgeführt haben aufgenommenen Streulichtspektren das Fraunhoferspektrum heraus.
2. Werten Sie nun die MAX - Reihen nach NO_2 , Ozon und O_4 aus.
Bei O_4 handelt es sich um ein Sauerstoffdimer, dessen Konzentration zeitlich konstant ist und mit der Höhe exponentiell fällt. Im Gegensatz zu NO_2 und Ozon ist das Höhenprofil von O_4 bekannt. Aus O_4 -Messungen lassen sich daher Rückschlüsse auf Lichtwegsveränderungen ziehen, z.B. Lichtwegsverlängerung aufgrund von Mehrfachstreuung in Wolken
Für diesen Spurenstoff müssen Sie sich noch einen geeigneten Fitbereich suchen.
3. Stellen Sie Ihre Ergebnisse graphisch dar, SCD (Winkel).

9.7 Am Ende bitte nicht vergessen:

- Starten Sie das Script *DatenSammeln.js*.
- Schneiden sie den kompletten Inhalt des Ordners *C:\FP\aktuell* (bis auf Korrekturspektren) aus und legen sie ihn unter *Eigene Dateien* in einem Ordner Ihrer Wahl ab.

Kapitel 10

Auswertung

1. Charakterisierung des Gerätes
 - Dunkelstrom und Offset (Mittelwerte angeben!)
 - Graph Dunkelstromsignal(Integrationszeit). Ist der Dunkelstrom konstant?
 - Geräterauschen: Graph Rauschen(Anzahl Scans)
 - Gesamtrauschen: Graph Rauschen(Aussteuerung)
 - Vergleich von Geräte- und Gesamtrauschen
 - Bestimmung von Dispersion und Auflösung der Spektrographen - Detektoreinheit
2. Überprüfung der Wellenlängenkalibrierung
3. NO₂ - Spektrum aus Labormessung: Konzentration und Mischungsverhältnis in der Küvette
4. Differentielle schräge Säulendichten von O₃ und NO₂:
 - Jeweils den Graph Δ SCD(Zeit)
 - Wie sollte das Schaubild aussehen? Interpretieren Sie den Verlauf.
 - Entsprechen die Ergebnisse den Erwartungen? Falls nicht, wie können die Abweichungen erklärt werden?
5. Langley - Plot für Ozon
 - Graph SCD(AMF)

6. Bestimmung der schrägen Spurenstoffsäulendichte SCD_{ref} im Mittagsreferenzspektrum aus dem Langley - Plot (bis ca. AMF=5 auftragen) von Hand (In Origin ist hierbei die Einstellung *View* → *Show* → *Object Grid* hilfreich).
Bestimmen Sie einen maximalen und einen minimalen Wert und schätzen Sie so den Fehler ab. Tragen Sie ihn in den Graphen ein. Warum nimmt er bei großen Sonnenzenitwinkeln zu?
7. Bestimmen und diskutieren Sie den Tagesgang der vertikalen Säulendichte von Ozon. Berücksichtigen Sie bei Ihrer Darstellung die Berechnung des AMFs angemessen.
Vergleich mit den Ozondaten aus dem Internet (<http://toms.gsfc.nasa.gov>).
Sie benötigen hierfür die geographische Lage Heidelbergs:
long.: 8,49; lat.: 49,29
8. MAX - DOAS: Vergleichen Sie die schrägen Säulendichten von NO_2 , Ozon und O_4 bei den verschiedenen Teleskopelevationswinkeln (Schau-bild $SCD(\text{Winkel})$). Sind diese Spurenstoffe in der Troposphäre nachweisbar? Entspricht dies den Erwartungen? Passen die gemessenen O_4 Werte zu Ihrer Wolkenbeobachtung?

Diskutieren Sie abschließend Ihre Ergebnisse kritisch.

Literaturverzeichnis

- [1] U. Platt, D.Perner und H.W. Pätz(1979). Simultaneous measurement of Atmospheric CH_2O , O_3 and NO_2 by differential optical absorption. *J. Geophys. Res.* 84, 6329-6335.
- [2] M. Czerny und A. Turner(1930). *Z. Phys.* 61, 792
- [3] W. Roedel(1994). Physik unserer Umwelt-Die Atmosphäre, Springer Verlag.
- [4] S. Chapman(1930). On ozone and atomic oxygen in the upper atmosphere. *Philos. Mag.*, Vol. 10, 369-383
- [5] J. Grainger und J. Ring (1962). Anomalous Fraunhofer line profiles. *Nature* 193, 762