



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

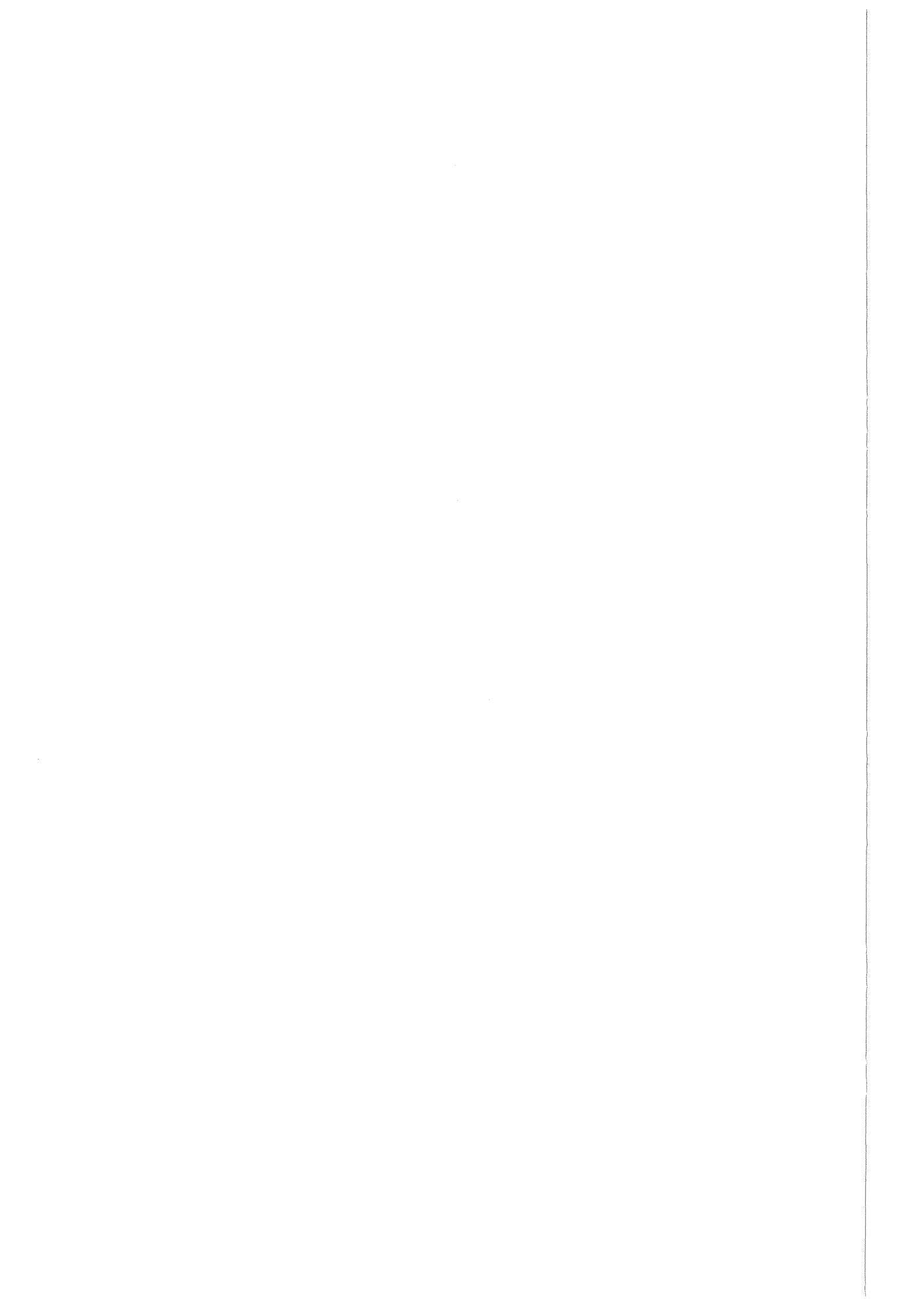
Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6304

**Der Mond als
Infrarotstrahlungsquelle für
ein bodengebundenes
Fourierspektrometer:
Messung, Kalibrierung und
Auswertung atmosphärischer
Absorptionsspektren**

J. Schreiber

Institut für Meteorologie und Klimaforschung

Juli 1999



FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6304

**Der Mond als Infrarotstrahlungsquelle für ein
bodengebundenes Fourierspektrometer:
Messung, Kalibrierung und Auswertung
atmosphärischer Absorptionsspektren ***

Jürgen Schreiber

Institut für Meteorologie und Klimaforschung

* von der Fakultät für Physik der Universität (TH) Karlsruhe

genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1999

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

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

ISSN 0947-8620

Zusammenfassung

Im Winter 1995/96 wurde der Mond zusätzlich zur Sonne als Infrarotstrahlungsquelle zur Messung atmosphärischer Absorptionsspektren mit einem bodengebundenen Fourierspektrometer vom Typ Bruker IFS 120 M genutzt, das in der Nähe von Kiruna in Nordschweden betrieben wurde. Dabei wurden im kurzwelligen Spektralbereich eine InSb (Indiumantimonid)-Photodiode (1,8 μm - 3,7 μm) und im langwelligen Bereich ein MCT (Mercury-Cadmium-Telluride-Legierung)-Photoleiter (9 μm - 14 μm) als Infrarotdetektoren verwendet.

Aus der Untersuchung der lunaren Strahlungscharakteristik wurde abgeleitet, daß die empfangene lunare Strahldichte im MCT-Spektralbereich um einen Faktor von ca. 10^{-2} und im InSb-Spektralbereich um einen Faktor von ca. 10^{-5} kleiner ist als die solare Strahldichte. Die dadurch auftretenden Schwierigkeiten erforderten apparative Veränderungen des Instrumentes, um ein zur Auswertung ausreichendes Signal-zu-Rauschverhältnis der Mondspektren zu gewährleisten. Dazu wurde ein signalrauschbegrenzter InSb-Detektor in Verbindung mit einem gekühlten optischen Kurzpass-Filter und einem Vorverstärker mit sehr hohem Verstärkungsfaktor benutzt. Das Detektorfenster des MCT-Detektors wurde zur Erhöhung der Transmission durch ein optisches Breitbandfilter ersetzt.

In den gemessenen lunaren MCT-Spektren wurde ein Untergrund beobachtet, der auf die thermische Eigenstrahlung des Instrumentes und die thermische atmosphärische Emission zurückzuführen war. Um den instrumentellen Eigenstrahlungsuntergrund zu eliminieren, wurden die MCT-Spektren radiometrisch kalibriert. Dazu wurde eine komplexe Zweipunkt-Kalibrieremethode angewandt, die einen kalten und einen warmen Schwarzkörper als Referenzquellen benötigt. Diese Methode berücksichtigt die unterschiedlichen Phasen der Eigenstrahlung und der Strahlung der externen Quellen durch Verwendung komplexer Spektren. Als kalter Schwarzkörper wurde ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Hohlraumstrahler mit einer speziellen Schwarzlackbeschichtung mit sehr hohem Emissionsvermögen entwickelt. Die kalibrierten Spektren zeigten eine gute Übereinstimmung mit der berechneten extraterrestrischen lunaren Strahldichte und der Strahldichte der thermischen Emission von troposphärischem CO_2 .

Das Signal-zu-Rauschverhältnis im InSb-Spektralbereich konnte weiter verbessert werden, indem mehrere hintereinander gemessene Spektren kalibriert und als Transmissionsspektren mit ihren jeweiligen Luftmassenfaktoren gewichtet gemittelt wurden. Da im InSb-Bereich kein spektraler Untergrund vorhanden war, konnte das gemittelte Ergebnisspektrum als Transmissionsspektrum ausgewertet werden.

Zur Auswertung wurde das Programmpaket RAT in Verbindung mit dem Vorwärtsmodell SCAIS benutzt, das die Strahlungsübertragung in der Atmosphäre berechnet und somit auch den Untergrund aufgrund der atmosphärischen Emission in den kalibrierten MCT-Spektren berücksichtigt. Im MCT-Spektralbereich wurden die Spurengase O_3 , HNO_3 , ClONO_2 und FCKW12 (F12) und im InSb-Bereich H_2O , HDO , N_2O , CH_4 , HCl und HF ausgewertet. Außerdem wurden für jedes Gas ausführliche Fehlerrechnungen durchgeführt. Die Fehler waren für alle Gase größer als bei Sonnenmessungen. Die größten Fehler ergaben sich bei den Spurengasen mit schwachen Absorptionssignaturen wie ClONO_2 , HCl und HF .

Zusammenfassung

Die Auswertergebnisse der lunaren Spektren wurden sowohl im InSb- als auch im MCT-Spektralbereich mit den Ergebnissen solarer Spektren verglichen, die am gleichen Tag gemessen wurden. Dabei ergaben sich für dynamisch und chemisch langsam veränderliche Spurengase gute Übereinstimmungen der bestimmten Zenitsäulengehalte, die innerhalb der berechneten Fehlergrenzen der Mondmessungen lagen. Folglich konnten unbekannte systematische Fehlerquellen bei der Kalibrierung und Auswertung der Mondspektren ausgeschlossen werden.

Aus den Vergleichen mit den Ergebnissen aus Sonnenmessungen Anfang Februar 1996 konnten signifikante Tag-Nacht-Variationen der Spurengase H_2O , HDO , O_3 und HNO_3 festgestellt werden. H_2O und HDO zeigten einen tagsüber um ca. 10% erhöhten Säulengehalt, der auf Verdunstungsprozesse zurückgeführt werden konnte. Für die Variationen von O_3 um ca. 13 % und HNO_3 um ca. 18 % steht eine eindeutige Erklärung noch aus.

Mit dem Mond als Strahlungsquelle kann die Polarnacht, die in Kiruna von Mitte November bis Mitte Januar dauert, überbrückt werden. Dabei können die in der Polarnacht ablaufenden Prozesse studiert werden. So konnten im Winter 1995/96 Hinweise für eine sehr frühe Aktivierung von Chlor aufgrund von chemischen Prozessen an Oberflächen von polaren Stratosphärenwolken bereits während der Vollmondphase Anfang Dezember 1995 gefunden werden.

Abstract

The Moon as an infrared radiation source for a ground-based Fourier spectrometer: measurement, calibration and evaluation of atmospheric absorption spectra

In winter 1995/1996 the Moon has been used in addition to the Sun as an infrared source of radiation to measure atmospheric absorption spectra with the ground-based Fourier transform spectrometer Bruker IFS 120 M located near Kiruna in northern Sweden. A long- and a short-wave detector channel was applied using an InSb (Indium Antimonide) photovoltaic (1,8 μm - 3,7 μm) and a MCT (Mercury-Cadmium-Telluride-alloy) photoconductive (9 μm - 14 μm) detector element.

The investigation of the properties of the lunar radiation yielded a detected lunar radiance that is a factor of approximately 10^{-2} smaller than the solar radiance within the MCT spectral region while a factor of approximately 10^{-5} is found within the InSb spectral region. The resulting problems required instrumental changes to guarantee a sufficient signal-to-noise ratio to evaluate the lunar spectra. For that purpose, a signal noise limited InSb detector was used in combination with a cooled optical short-pass filter and a high gain preamplifier. The detector window of the MCT detector was replaced by an optical broad-band filter to increase the transmission.

An offset was observed in the measured lunar MCT spectra that was attributed to the thermal self-emission of the instrument and the thermal atmospheric emission. In order to eliminate the instrumental offset the MCT spectra were radiometrically calibrated. For this purpose, a complex two-point calibration method was applied by using a cold and a warm blackbody as reference sources. This method takes into account the different phases of the self-emission and the radiation of the external sources by using complex spectra. A liquid-nitrogen-cooled cavity radiator coated with a special high-emissivity spray paint was developed and used as cold blackbody reference. The calibrated spectra showed a good agreement to the computed extra-terrestrial lunar radiance and the radiance of the thermal emission of tropospheric CO_2 .

The signal-to-noise-ratio of the InSb spectral region could be further improved by calibrating some successively measured spectra and by averaging them as transmission spectra weighted with their respective air mass factors. The resulting averaged spectrum could be evaluated as transmission spectrum because there was no spectral offset within the InSb region.

To evaluate the spectra the code RAT was used in combination with the forward model SCAIS that is computing the atmospheric radiation transport. Therefore, this code is considering the offset due to atmospheric emission in the calibrated MCT spectra. The trace gases CFC12, O_3 , HNO_3 , and ClONO_2 were evaluated within the MCT spectral region while H_2O , HDO, CH_4 , N_2O , HCl, and HF were evaluated within the InSb spectral region. Besides, a detailed error estimation was carried out for every gas. The errors in lunar measurements were generally greater than those found in solar measurements. The highest uncertainties were resulting for the trace gases with weak absorption signatures as ClONO_2 , HCl, and HF.

Abstract

For both the InSb and the MCT spectral region the evaluated results of the lunar spectra were compared with the results of solar spectra measured at the same day. In doing so, the determined column amounts of dynamically and chemically slowly variable trace gases agreed well within the error bars of the lunar measurements. Consequently, unknown systematic error sources could be excluded for the calibration and evaluation of the lunar spectra.

In the beginning of February 1996 significant day-night-variations of the trace gases H₂O, HDO, O₃, and HNO₃ could be established by comparing the results of lunar with those of solar measurements. H₂O and HDO showed an approximately 10 % increased column amount during daytime that was attributed to evaporation processes. A definite explanation for the O₃ and HNO₃ variations of about 13 % and 18 %, respectively, is not available.

The polar night lasts from the middle of November to the middle of January in Kiruna. It can be bridged by using the Moon as radiation source and the processes occurring during the polar night can be studied. Thus, in winter 1995/96 some observations indicated a very early chlorine activation due to chemical processes on surfaces of polar stratospheric clouds already during the full Moon phase in the beginning of December 1995.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	iii
Abstract	v
Inhaltsverzeichnis	vii
1 Einleitung	1
2 Einführung	3
2.1 Dynamik und Ozonchemie der Stratosphäre	3
2.1.1 Die Dynamik der Stratosphäre	3
2.1.2 Die Ozonchemie der ungestörten Stratosphäre	4
2.1.3 Die gestörte Ozonchemie der winterlichen polaren Stratosphäre	5
2.1.3.1 Polare stratosphärische Wolken (PSCs)	5
2.1.3.2 Heterogene Reaktionen auf PSC-Oberflächen	6
2.1.3.3 Photochemischer Ozonabbau	6
2.2 Bodengebundene Spurengasmessungen mit einem Fourierspektrometer	6
2.2.1 Der Mond als zusätzliche Infrarotstrahlungsquelle	7
2.2.2 Die Strahlungscharakteristik des Mondes	7
3 Grundlagen der Fourier-Transformations-Spektroskopie	14
3.1 Das Prinzip des Michelson-Interferometers	14
3.2 Die verallgemeinerte Fouriertransformation und die Phasenkorrektur	16
3.3 Reale Fourierspektroskopie	16
3.3.1 Begrenzttes Interferogramm und Apparateprofil	16
3.3.2 Einseitige Interferogrammaufzeichnung	17
3.3.3 Diskretisierung des Interferogramms	17
3.3.4 Die Eigenstrahlung	18
3.3.5 Das endliche Gesichtsfeld	20
3.3.6 Die Dejustierung	21
3.4 Die Detektoren	22
3.4.1 Der MCT-Detektor	23
3.4.2 Der InSb-Detektor	24
3.4.3 Die Vorverstärker	24
3.4.3.1 Der MCT-Vorverstärker	25
3.4.3.2 Der InSb-Vorverstärker	26
3.4.4 Das Rauschen	27
3.4.4.1 Das Rauschen von idealen Photonendetektoren	27
3.4.4.2 Das Rauschen des MCT-Detektors	29
3.4.4.3 Das Rauschen des InSb-Detektors	30
3.4.4.4 Das Rauschen im Interferogramm und im Spektrum	31
3.4.5 Größen zur Beschreibung der Detektoreigenschaften	32
4 Das hochauflösende Fourier-Transformations-Spektrometer Bruker IFS 120 M	35
4.1 Der optische Aufbau	35
4.2 Die Datenaufnahme und -verarbeitung	36
4.3 Apparative Veränderungen für die Mondmessungen	37

Inhaltsverzeichnis

4.3.1 Die Detektoren	37
4.3.1.1 Rauschmessungen	39
4.3.2 Der Umlenkspiegel in der Detektoroptik	41
4.3.3 Der Mondverfolger	41
5 Kalibrierung der Spektren	43
5.1 Grundlagen	43
5.2 Die Referenz-Schwarzkörper	45
5.2.1 Der temperaturregelbare, „warme“ Schwarzkörper	45
5.2.2 Der Flüssig-Stickstoff-(LN ₂) Schwarzkörper	45
5.3 Die Kalibrierung der MCT-Spektren	48
5.3.1 Linearität des MCT-Detektors	49
5.3.2 Ergebnis der Kalibrierung	51
5.4 Kalibrierung der InSb-Spektren	53
5.4.1 Linearität des InSb-Detektors	55
5.4.2 Mit der Luftmasse gewichtete Mittelung der InSb-Spektren	55
5.4.2.1 Zusammenhang des Luftmassenfaktors mit der Strahldichte	58
6 Die Auswertung der Mondspektren	61
6.1 Die Strahlungsübertragung für bodengebundene Mondmessungen	61
6.1.1 Der verwendete Strahlungsübertragungsalgorithmus	62
6.2 Auswertestrategie	64
6.2.1 Atmosphärenmodell	64
6.2.2 Die Bestimmung des Elevationswinkels	65
6.2.3 Allgemeine Auswertemethodik	66
6.2.4 Der langwellige MCT-Spektralbereich	67
6.2.4.1 O ₃	67
6.2.4.2 FCKW-12 (CCl ₂ F ₂)	68
6.2.4.3 HNO ₃	69
6.2.4.4 ClONO ₂	70
6.2.5 Der kurzwellige InSb-Spektralbereich	72
6.2.5.1 N ₂ O	73
6.2.5.2 CH ₄	73
6.2.5.3 H ₂ O	75
6.2.5.4 HDO	76
6.2.5.5 HCl	77
6.2.5.6 HF	79
6.2.5.7 Bestimmung einer Obergrenze für NO ₂	81
6.3 Fehlerbetrachtungen	81
6.3.1 Abschätzung der typischen Auswertefehler der ZSG aufgrund von Unsicherheiten verschiedener Parameter	83
6.3.1.1 Fehler aufgrund des Rauschens	83
6.3.1.2 Fehler aufgrund der Unsicherheiten in der lunaren Strahlungscharakteristik	84
6.3.1.3 Fehler aufgrund der Unsicherheiten in der Kalibrierung	85
6.3.1.4 Fehler aufgrund der Unsicherheiten des Apparateprofils	87
6.3.1.5 Fehler aufgrund der Unsicherheiten des benutzten Temperaturprofils	87
6.3.1.6 Fehler aufgrund der Unsicherheiten des Elevationswinkels	88
6.3.1.7 Fehler aufgrund der Unsicherheiten des Störgasgehalts	89

Inhaltsverzeichnis

6.3.1.8 Fehler durch die Unsicherheiten in den benutzten VMR-Profilen.....	89
6.3.1.9 Unsicherheiten aufgrund der Fehler in den Liniendaten der Hitran92-Datenbank.....	90
6.3.2 Zusammenfassung der Fehler.....	90
6.3.3 Ermittlung des Gesamtfehlers im Spurengasgehalt für MCT-Messungen während eines Tages	91
6.4 Tabellarischer Überblick über die Ergebnisse der Meßkampagne im Winter 1995/96 .	92
7 Diskussion der Ergebnisse vom Winter 1995/96	96
7.1 Einordnung der Ergebnisse	96
7.1.1 Vergleich mit Bruker-Sonnenmessungen.....	96
7.1.2 Vergleich mit den Ergebnissen anderer Meßgeräte.....	99
7.1.2.1 Vergleich mit TOVS-Ozondaten.....	99
7.1.2.2 Vergleich mit DOAS- und LIDAR-Ozondaten.....	99
7.1.2.3 Vergleich mit MLS-HNO ₃ -Daten.....	100
7.2 Die stratosphärischen Bedingungen im Winter 1995/96.....	102
7.2.1 Großskalige arktische Bedingungen.....	102
7.2.2 Bedingungen über dem Meßort.....	103
7.3 Interpretation der gemessenen Spurengasgehalte.....	107
7.3.1 FCKW-12	109
7.3.2 HNO ₃	110
7.3.3 ClONO ₂	113
7.3.4 O ₃	116
7.3.5 HCl	118
7.3.6 HF.....	119
7.3.7 H ₂ O	120
7.3.8 HDO	121
7.3.9 NO ₂	122
8 Schlußfolgerungen und Ausblick	124
Literaturverzeichnis	126
Anhang A: Potentielle Temperatur und potentielle Vorticity	134
Anhang B: Strahlungsgrößen	136
Anhang C: Die Fouriertransformation	140
Anhang D: Einige Begriffe aus der Statistik	145
Anhang E: Empfindlichkeits- und Transmissionskurven.....	149
Anhang F: Die Opus-Macros zur Kalibrierung	152
Abbildungsverzeichnis	156
Tabellenverzeichnis.....	160
Verzeichnis der Abkürzungen und Größen	162

1 Einleitung

Die Entdeckung des sogenannten „Ozonloches“ durch *Farman et al. (1985)* über dem antarktischen Festland weckte das öffentliche und wissenschaftliche Interesse am Ozonabbau in der Stratosphäre. Der durch die anthropogenen Emissionen steigende Halogengehalt der Atmosphäre führt unter den Bedingungen der Polarnacht zur Entstehung eines großen Ozonabbau-potentials, das beim Einsetzen der solaren Strahlung im Frühjahr eine schnelle photolytische Ozonzerstörung verursacht. In den Jahren nach ihrer Entdeckung verstärkte sich sowohl die antarktische Ozonabnahme als auch der schleichende globale Ozonabbau. Die Auswirkungen der damit verbundenen Erhöhung der solaren UV-Strahlung auf die Biosphäre sind noch nicht abzuschätzen.

Ozonforschung jüngerer Zeit befaßt sich hauptsächlich mit der Frage, inwieweit sich die antarktischen Bedingungen auf die Arktis übertragen lassen, wo bisher keine der Südhalbkugel vergleichbaren Ozonabbauraten beobachtet wurden. Um die Frage nach dem arktischen Ozonabbau und dessen zukünftige Entwicklung zu untersuchen, sind eine Reihe von Forschungsprogrammen ins Leben gerufen worden, um mit Feld- und Labormessungen sowie Modellrechnungen die Kenntnisse über die Chemie der arktischen Stratosphäre zu erweitern. Die Messungen haben gezeigt, daß auch in der Arktis im Mittwinter eine Störung der stratosphärischen Chemie stattfindet. Der damit verbundene Ozonverlust im Frühjahr konnte eindeutig nachgewiesen werden.

Der Gesamt ozonegehalt wird sehr stark von dynamischen Vorgängen in der Stratosphäre beeinflusst, die besonders über den arktischen Regionen sehr starken Schwankungen unterworfen sind. Um die chemischen von den dynamisch bedingten Veränderungen in der Stratosphäre zu unterscheiden, ist eine genaue Kenntnis der atmosphärischen Dynamik erforderlich. Im Vergleich mit dem antarktischen Festland herrscht über der Arktis eine wesentlich stärker ausgeprägte Dynamik mit einer damit verbundenen stärkeren Durchmischung mit Luft aus mittleren Breiten. Außerdem ist die mittlere stratosphärische Temperatur über der Arktis höher als über der Antarktis. Dies sind die Hauptgründe für den zwar vorhandenen, aber geringer ausfallenden Ozonabbau im arktischen Frühjahr.

Um die ozonrelevanten chemischen Reaktionen zu erforschen, verwendet das IMK verschiedene Fourier-Transformationsspektrometer im infraroten Spektralbereich als Fernerkundungsinstrumente (*Fischer (1992)*). Darunter sind, außer den für diese Arbeit relevanten hochauflösenden bodengebundenen Instrumenten, flugzeug- und ballongetragene Spektrometer. Das Spektrum im Infraroten enthält die aus Rotations-Schwingungsübergängen resultierenden Signaturen vieler Spurengasmoleküle. Aus diesen Signaturen können mit Hilfe von Strahlungsübertragungsrechnungen Informationen über den Gehalt der Spurengase in der Atmosphäre gewonnen werden.

Mit den bodengebundenen Instrumenten wurden langjährige Zeitreihen des Säulengehaltes verschiedener ozonrelevanter Spurengase von verschiedenen arktischen Orten aus gewonnen. Daher konnten die Zusammenhänge der verschiedenen Spurengasgehalte mit den jahreszeitlichen und meteorologischen Bedingungen erkundet werden (*Adrian et al. (1994)*). Außerdem werden die bodengebundenen Instrumente zur Validierung von Daten satellitengestützter

1 Einleitung

Spektrometer benutzt. Dazu wurde am IMK zuvor nur die Sonne als intensive Infrarotstrahlungsquelle zur Aufnahme von atmosphärischen Absorptionsspektren benutzt.

Die vorliegende Arbeit untersucht die Nutzung des Mondes als zusätzliche Infrarotstrahlungsquelle für das hochauflösende, bodengebundene Fourierspektrometer Bruker IFS 120 M, das mit einem kurzwelligen und einem langwelligen Detektorkanal betrieben wird. Der Mond als zusätzliche Strahlungsquelle erlaubt während der Vollmondphase eine Ausdehnung der Meßzeit auf die Nacht bzw. Polarnacht in der Arktis und ermöglicht damit die Untersuchung ozonrelevanter Prozesse beim Fehlen der solaren Einstrahlung bzw. vor Einsetzen des Ozonabbaus im Frühjahr. Aus der Untersuchung der lunaren Strahlungscharakteristik wurden folgende Schwierigkeiten erkennbar, deren Lösung das Hauptziel dieser Arbeit war, um damit eine mit den Sonnenmessungen vergleichbar einfache, routinemäßig anwendbare Meß- und Auswertestrategie zu finden:

- Die lunare Strahldichte ist im Vergleich zur solaren vor allem im kurzwelligen Detektorkanal sehr schwach (Faktor ca. 10^{-5}).
- Im langwelligen Detektorkanal spielt die thermische Eigenstrahlung des Gerätes eine Rolle, das mit einer Temperatur von ca. 290 K einen Strahlungsbeitrag im beobachteten Spektralbereich liefert und somit zum gemessenen lunaren Spektrum beiträgt, das sich in einem spektralen Untergrund manifestiert.
- Die thermische Eigenemission der beobachteten troposphärischen und selbst der stratosphärischen Spurengase trägt im langwelligen Detektorkanal zum Spektrum als zusätzlicher Untergrund bei, während sie im kurzwelligen vernachlässigt werden kann.

In dieser Arbeit werden die instrumentellen Änderungen, die Kalibrierung der gewonnenen lunaren Spektren, deren Auswertung für Messungen im Winter 1995/96 und die erzielten Ergebnisse diskutiert.

2 Einführung

2.1 Dynamik und Ozonchemie der Stratosphäre

2.1.1 Die Dynamik der Stratosphäre

Der atmosphärische Bereich der Stratosphäre liegt zwischen der Troposphäre und der Mesosphäre und besitzt einen positiven Temperaturgradienten. Ihre Obergrenze, die Stratopause, liegt in ca. 50 km Höhe. Die Untergrenze variiert mit der Tropopausenhöhe von ca. 7-9 km in den Polarregionen bis zu 18 km über den Tropen. Die aufgrund des Temperaturverlaufs stabile Schichtung der Stratosphäre hat eine lange Verweildauer von chemischen Komponenten zur Folge. Die Energiebilanz der Stratosphäre wird durch die Absorption solarer UV-Strahlung durch Ozon sowie von Wärmestrahlung der Troposphäre und der Erdoberfläche im wesentlichen durch H_2O , CO_2 und O_3 bestimmt. Die äquivalente Emission erfolgt durch die gleichen Gase im infraroten Spektralbereich. Das Strahlungsgleichgewicht bestimmt das Temperaturprofil.

Während der Polarnacht kühlt sich die Stratosphäre durch Strahlung erheblich ab. Dies führt zu diabatischem Absinken der Luft. Dadurch bildet sich über den Polen ein stabiler Luftwirbel (Polarwirbel oder Vortex genannt) aus, der bis in das Frühjahr hinein bestehen kann. Dies führt zu einer weitgehenden Isolation der innerhalb des Wirbels gelagerten Luftmassen.

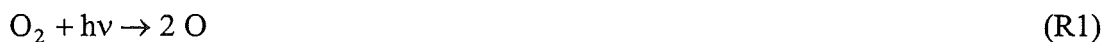
Der wesentliche Unterschied zwischen den Polarwirbeln der nördlichen und südlichen Hemisphäre besteht in der größeren Aktivität von planetaren Wellen im Norden. Planetare Wellen breiten sich vertikal aus der Troposphäre in die Stratosphäre aus. Die dominierende Rolle für die stratosphärische Dynamik spielen dabei die stationären planetarischen Wellen mit typischen Wellenlängen in der Größenordnung des Erddurchmessers. Sie werden durch großskalige Unregelmäßigkeiten der Orographie und der Temperaturverteilung der Erdoberfläche verursacht. Aus diesem Grund sind die planetaren Wellen wesentlich intensiver auf der Nord- als auf der Südhalbkugel ausgeprägt. Diese höhere Wellenaktivität kann im Laufe des Winters zu plötzlichen Stratosphärenenerwärmungen führen. Der Wirbel kann dabei deformiert und vom Pol weg verschoben werden. Außerdem wird dabei die Wirbelgrenze verstärkt erodiert. Eine wichtige Folge der planetaren Wellen bezüglich der Ozonchemie sind die höheren Temperaturen des nördlichen Polarwirbels aufgrund eines intensiveren meridionalen Wärmetransports (*Schoeberl und Hartmann (1991)*, siehe Kap. 2.1.3.).

Zur Interpretation von Spurengasmessungen und zur Untersuchung der Dynamik des Polarwirbels wird anstelle von Ortskoordinaten ein Koordinatensystem verwendet, dessen quasi horizontale Komponente durch die Ertelsche potentielle Vorticity (PV) und dessen Vertikal-komponente durch die potentielle Temperatur (θ) gegeben sind (Definitionen im Anhang A). Beide Größen sind Erhaltungsgrößen bei adiabatischer und reibungsfreier Bewegung, d.h. ein Luftpaket auf einer Fläche konstanter potentieller Temperatur (Isentropen) bewegt sich entlang von Flußlinien konstanter PV. Der größte Gradient der PV auf einer isentropen Fläche wird häufig als Wirbelgrenze definiert.

2.1.2 Die Ozonchemie der ungestörten Stratosphäre

Der Ozongehalt der ungestörten Stratosphäre wird im wesentlichen durch direkte photolytische Produktion und Destruktion des Ozons, durch katalytische Abbauprozesse und durch großräumigen Transport bestimmt. Ozon wird hauptsächlich über den Tropen gebildet, da hier der für den grundlegenden Bildungsmechanismus benötigte energiereiche UV-Strahlungsfluß dominiert. Durch die Strahlungserwärmung steigt die Luft über den Tropen auf und wandert dann zu den Polen. Insbesondere in der unteren Stratosphäre, wo die Lebensdauer des Ozons groß ist (ca. 1 Jahr in 20 km Höhe), kann Ozon von den Tropen bis in polare Breiten transportiert werden. Dort kommt es im Winter zum Absinken der Luftmassen durch Abkühlung, wobei das Mischungsverhältnis der Gase konstant bleibt. Dadurch bewirkt der steigende Druck eine Erhöhung der Teilchenzahldichte und durch Einströmen von Luft auch des Säulengehaltes der Gase. Dies liefert die Erklärung, daß der Ozonsäulengehalt in hohen Breiten im Mittel größer ist als in den Tropen.

Chapman stellte 1930 eine erste Theorie, den sog. Chapman-Zyklus, zur Beschreibung der Ozonverhältnisse in der Atmosphäre vor. Diese Theorie beschreibt eine reine Sauerstoffchemie. Danach entsteht das Ozon O_3 in der Stratosphäre als Folge der Photolyse von molekularem Sauerstoff durch kurzwellige UV-Strahlung



und mittels einer Dreierstoßreaktion, an der Sauerstoff- oder Stickstoffmoleküle als neutrale Stoßpartner (M) beteiligt sind:



Diese natürlich Ozonproduktion wird durch die Abbaureaktionen



im Gleichgewicht gehalten.

Dieses Reaktionsgleichgewicht bestimmt die jeweilige Ozonkonzentration. Das Gleichgewichtssystem kann zwar grundsätzlich die Ozonbildung in der Stratosphäre erklären und außerdem die Höhe, in der sich das Ozonmaximum befindet, richtig vorhersagen, jedoch wird der Ozongehalt der Stratosphäre um etwa den Faktor 2 bis 3 überschätzt. In den sechziger und siebziger Jahren wurden deshalb verschiedene Reaktionszyklen vorgestellt, die einen homogenen katalytischen Abbau von Ozon bewirken. Das Prinzip eines solchen Prozesses, der die Ozonkonzentration in der Stratosphäre auf ein niedrigeres Gleichgewichtsniveau einstellt, lautet folgendermaßen:



Dabei kann X beispielsweise OH (*Hampson (1964)*), NO (*Crutzen (1971)*), Cl (*Stolarski und Cicerone (1974)*) oder Br (*Wofsy et al. (1975)*) sein. Diese Radikale entstehen aus den sogenannten Quellgasen, d.h. langlebigen troposphärischen Spurengasen, wie N_2O , CH_4 , H_2O ,

2 Einführung

FCKWs und Halone, die natürlichen oder anthropogenen Ursprungs sind und in die Stratosphäre gelangen. Sie werden dort durch Sonnenlicht photolysiert oder durch angeregte O (¹D)-Atome oxidiert. Die Konzentration aktiver Radikale in der unteren Stratosphäre ist jedoch unter normalen Bedingungen gering, da sie in inaktiven Spurengasen, den sogenannten Reservoirgasen, gebunden sind. Die wichtigsten Reservoirgase für ClO_x und NO_x¹ sind HCl, ClONO₂ und HNO₃. Sie werden in den folgenden Reaktionen gebildet:



M ist dabei ein atmosphärisches Molekül oder Atom (meist N₂ oder O₂), das zur Energie- und Impulserhaltung beim Stoß nötig ist.

Die wichtigsten homogenen Rückreaktionen aus den Reservoirgasen in aktive Formen sind:



2.1.3 Die gestörte Ozonchemie der winterlichen polaren Stratosphäre

2.1.3.1 Polare stratosphärische Wolken (PSCs)

Die teilweise extrem tiefen Temperaturen innerhalb des Polarwirbels ermöglichen die Bildung von PSCs (Polar Stratospheric Clouds). Nach heutigem Verständnis werden die PSCs in zwei Klassen eingeteilt (*Toon et al. (1986)*), die sich in ihren Lebensdauern, Teilchengrößen und Entstehungstemperaturen stark unterscheiden.

PSC-Typ	Bildungstemperaturen	Zusammensetzung	mittlere Teilchengrößen	Sedimentationsgeschwindigkeit
I	T ≤ 195 K	NAT ² oder STS ³	ca. 1 μm	sehr gering
II	T ≤ 187 K	Eiskristalle	ca. 10 μm	merkbar

Tab. 2.1: Eigenschaften der beiden PSC-Typen.

Die PSCs des Typus I entstehen bei Temperaturen knapp oberhalb des Schmelzpunktes von Wasser bei dem jeweils herrschenden Luftdruck und bestehen aus NAT- oder STS-Teilchen. Unterhalb dieser Temperaturen lagert sich Wasser an die Oberfläche der PSC I-Teilchen an,

¹ Häufig werden Moleküle, die mit einer kleinen Zeitkonstante photochemisch ineinander überführt werden können, zu Gruppen zusammengefaßt: ClO_x = Cl + ClO + 2Cl₂O₂ und NO_x = NO + NO₂ + NO₃.

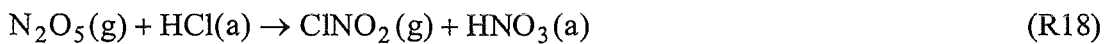
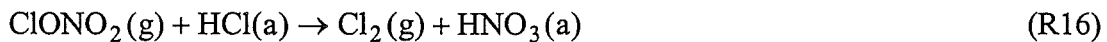
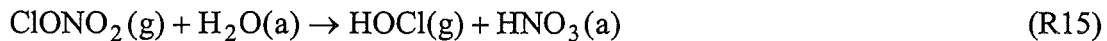
² NAT = Abkürzung für *nitric acid trihydrate* - Zwei-Phasengemisch aus H₂O und HNO₃

³ STS = Abkürzung für *supercooled ternary solution* - Drei-Phasengemisch aus H₂O, HNO₃ und H₂SO₄

und es entstehen Eispartikel (PSC II). In Abwesenheit von HNO_3 können außerdem $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Aerosole gefrieren und bilden SAT^4 -Teilchen oder andere Sulfathydrate. PSCs aus großen Teilchen und mit langen Lebensdauern neigen dazu, zu sedimentieren, wobei Stoffe (z.B. HNO_3), die an ihnen gebunden sind, aus Stratosphärenschichten entfernt werden. Dies erlangt besonders über der Antarktis Bedeutung, da es hier durch tiefere Temperaturen häufiger zur Bildung von PSC II kommt.

2.1.3.2 Heterogene Reaktionen auf PSC-Oberflächen

Die wichtigsten heterogenen Reaktionen auf PSC-Oberflächen lauten:



Dabei bedeutet (g), daß das Molekül in der Gasphase vorliegt und (a), daß es auf der Teilchenoberfläche adsorbiert ist. Durch Labormessungen stellte sich heraus, daß die wesentliche Reaktion auf PSC I-Teilchen (R16) ist. Auf PSC II-Partikeln spielen auch (R15) und (R17) eine wichtige Rolle.

2.1.3.3 Photochemischer Ozonabbau

Die heterogenen Reaktionen führen im polaren Winter zu einer Freisetzung von HOCl, Cl_2 und ClONO_2 aus den Reservoirgasen. Nach Sonnenaufgang im Frühjahr werden diese Moleküle rasch photolysiert und die entstehenden Chloratome können Ozon abbauen:



Wichtig ist, daß die normalerweise durch die Photolyse von HNO_3 ermöglichte Produktion von NO_2 (R13) wegen der Sedimentation von HNO_3 (die sogenannte Denitrifizierung) unterbunden ist und somit eine Pufferung der Chlorradikale, z. B. durch die Reaktion (R10) verhindert wird. Infolgedessen kann Cl in katalytischen Zyklen, in denen Cl_2O_2 und BrO beteiligt sind, immer wieder aus ClO zurückgebildet werden, so daß geringe Mengen von Chloratomen eine starke Ozonzerstörung verursachen können.

2.2 Bodengebundene Spurengasmessungen mit einem Fourier-Spektrometer

Mit hochauflösenden bodengebundenen Fourier-Transformations-Spektrometern wie dem Bruker IFS 120 M wurden am IMK bisher atmosphärische Absorptionsspektren mit der Sonne

⁴ SAT = Abkürzung für *sulfuric acid tetrahydrate*

2 Einführung

als intensive Infrarotstrahlungsquelle aufgenommen. Mit dieser Methode können die Absorptionssignaturen von Ozon und den oben beschriebenen wichtigen Reservoirgasen HCl, HNO₃ und ClONO₂ im infraroten Spektralbereich gemessen werden. Außerdem können sowohl chemisch stabile Gase wie HF und N₂O für die Untersuchung dynamischer Prozesse in der Stratosphäre, als auch klimarelevante Spurengase wie CH₄, H₂O und einige FCKWs und zusätzlich die reaktiven Stickstoffverbindungen NO₂ und N₂O₅ detektiert werden. Die nach der Auswertung der Spektren gewonnenen langjährigen Zeitreihen der Säulengehalte der Spurengase konnten zur Erkundung der Zusammenhänge mit den jahreszeitlichen und meteorologischen Bedingungen verwendet werden. Außerdem werden die bodengebundenen Instrumente zur Validierung von Daten satellitengestützter Spektrometer benutzt.

2.2.1 Der Mond als zusätzliche Infrarotstrahlungsquelle

Da der Meßort für diese Arbeit in Esrange (67,9°N, 21,1°E, 470 m über NN) bei Kiruna in Nordschweden nördlich des Polarkreises liegt, bleibt die Sonne im Winter über einen Monat unter dem Horizont. Mit dem Mond als zusätzliche Infrarotstrahlungsquelle kann der Meßzeitraum auf die Polarnacht ausgedehnt werden. Mondmessungen sind im monatlichen Abstand ca. eine Woche während der Vollmondphase möglich. Bei Messungen während der Polarnacht interessiert außer der heterogenen Chemie vor allem, inwieweit eine Verminderung des HNO₃-Gehaltes bedingt durch die Sedimentation von an PSC-Teilchen gebundenem HNO₃ beobachtet werden kann. Der Elevationswinkel der Sonne ist im Spätherbst und im Spätwinter sehr klein. Dadurch ist die täglich nutzbare Meßzeit sehr kurz und die Spektrqualität durch die in der Nähe des Horizontes höhere Wolkenwahrscheinlichkeit sehr wetterabhängig. Der Mond dagegen erreicht in Nordschweden im Winter sehr hohe Elevationswinkel und ermöglicht damit Messungen über die gesamte Nacht. Bei aufeinanderfolgenden Sonnen- und Mondmessungen können Tag-Nacht-Variationen bestimmter Spurengasgehalte untersucht werden.

Die Zenitsäulengehalte (d.h. die Anzahl der Moleküle pro Fläche in einer senkrechten Säule) von den folgenden Spurengasen wurden im Rahmen dieser Arbeit aus Mondmessungen bestimmt: O₃, HNO₃, ClONO₂, FCKW-12, H₂O, HDO, N₂O, HCl, CH₄, HF und Obergrenzen von NO₂.

2.2.2 Die Strahlungscharakteristik des Mondes

Die Mondoberfläche wird auf der sonnenbeschienenen Seite erwärmt und emittiert somit gemäß ihrer Temperatur und ihrem Emissionsvermögen nach dem Planckschen Strahlungsgesetz. Außerdem empfängt das Spektrometer die von der Mondoberfläche reflektierte solare Infrarotstrahlung. In diesem Kapitel soll die Strahldichte beider Strahlungsanteile abgeschätzt werden. Das Fourier-Transformationsspektrometer Bruker IFS 120 M wird in einem langwel-

2 Einführung

ligen ($9\ \mu\text{m}$ - $14\ \mu\text{m}$) und einem kurzwelligen ($1,8\ \mu\text{m}$ - $3,7\ \mu\text{m}$) Infrarotkanal⁵ mit verschiedenen Detektoren (siehe Kap. 3.3.1) betrieben. Für jeden Kanal liefern die Strahlungsanteile unterschiedliche Beiträge.

Die Mondoberfläche hat eine zeitlich und räumlich variierende Temperatur. Ebenso variiert das Emissionsvermögen des Mondes im infraroten Spektralbereich räumlich und spektral je nach Beschaffenheit der Oberflächenstrukturen. Deshalb werden in dieser Arbeit mittlere Schätzwerte aus Literaturangaben für beide Größen benutzt.

Jedes reale Spektrometer sieht einen endlichen Raumwinkel, das sogenannte Gesichtsfeld, d.h. die gemessene Strahldichte stellt einen Mittelwert der Strahldichte über das instrumentelle Gesichtsfeld dar. Der Winkeldurchmesser des Spektrometersgesichtsfelds im langwelligen Kanal ($0,37^\circ$) wird bei Mondmessungen etwas kleiner als der Durchmesser der Mondscheibe (ca. $0,5^\circ$) gewählt. Aus Messungen der Mondsonde Surveyor 5 (*Lucas et al. (1968)*) läßt sich ermitteln, daß bei Vollmond die Oberflächentemperatur vom Zentrum der Mondscheibe mit ca. 395 K auf ca. 340 K am Rand des Spektrometersgesichtsfeldes abfällt. Daraus wird eine vom Spektrometersgesichtsfeld detektierte Temperatur T_M von 370 K abgeschätzt. Für die Fehlerrechnung in Kap. 5.3 wird eine Unsicherheit von 10 K für diese Oberflächentemperatur angenommen.

Die Festkörperabsorptionssignaturen der Mondgesteine sind sehr breitbandig und haben eine schwache Wellenzahlabhängigkeit. Messungen mit einem ballongestützten Infrarotspektrometer (*Murcray et al. (1970)*) ergaben, daß das spektrale Emissionsvermögen im benutzten langwelligen infraroten Spektralbereich zwischen 0,88 und 1 liegt. Da das Emissionsvermögen im Bereich der Absorptionslinien der interessierenden Spurengase nur gering um 0,9 schwankt, wird hier der Mond als grauer Körper mit einem Emissionsvermögen ϵ_M von 0,9 behandelt. Dabei wird eine Unsicherheit von 0,05 angenommen (Kap. 6.3). Für das Reflexionsvermögen der Mondoberfläche im kurzwelligen Kanal konnten nur Literaturwerte für $4\ \mu\text{m}$ gefunden werden. Für lunares Basaltgestein bzw. für den Boden der Mondmaria werden Reflexionsvermögen von ca. 0,12 bzw. 0,23 bis 0,3 angegeben (*Nash (1991)*). Daraus wird ein Schätzwert von 0,2 mit einer Unsicherheit von 0,1 für das lunare Reflexionsvermögen r_M abgeleitet.

Die Sonne kann näherungsweise als Schwarzer Strahler mit einer effektiven Oberflächentemperatur T_S von 5780 K (*Scheffler und Elsässer (1990)*) betrachtet werden. Da der über den gesamten Raum integrierte Strahlungsfluß erhalten bleibt, entspricht der gesamte solare Strahlungsfluß Φ_M durch eine Kugeloberfläche mit dem Radius der Entfernung Mond-Sonne dem gesamten über die Sonnenoberfläche abgestrahlten Strahlungsfluß Φ_S (siehe Anhang B):

$$\Phi_M = \Phi_S \tag{2.1}$$

Daher gilt für die Strahldichte der Sonne am Ort des Mondes zur Zeit der Vollmondphase S_M und auf der Sonnenoberfläche S_S :

⁵ Da atmosphärischer Wasserdampf, CO_2 und Ozon im Infraroten sehr starke Absorber sind, deren gesättigte Absorptionsbanden große Teile des infraroten Spektralbereichs beherrschen, sind die spektralen Empfindlichkeitsbereiche dieser Kanäle so gewählt, daß sie jeweils atmosphärische Fenster, d.h. Spektralbereiche mit relativ hoher atmosphärischer Transmission, beinhalten. Für die angegebenen Spektralbereiche der Detektorempfindlichkeit liegen atmosphärische Fenster zwischen ca. $1,8$ und $2,5\ \mu\text{m}$, $3,3$ und $4,2\ \mu\text{m}$ bzw. 8 und $13\ \mu\text{m}$.

2 Einführung

$$S_M 4\pi(R_{S-E} + R_{E-M})^2 \Omega_R = S_S 4\pi R_S^2 \Omega_R, \quad (2.2)$$

mit dem Sonnenradius $R_S = 6,96 \cdot 10^5$ km (Scheffler und Elsässer (1990)), dem mittleren Abstand Sonne-Erde $R_{S-E} = 149,6 \cdot 10^6$ km und Erde-Mond $R_{E-M} = 3,844 \cdot 10^5$ km (Kuchling (1996)) und dem Raumwinkel des gesamten Raumes $\Omega_R = 4\pi$ Steradian (sr). Daraus folgt:

$$S_M = S_S \frac{R_S^2}{(R_{S-E} + R_{E-M})^2} \quad (2.3)$$

Für die vom Mond reflektierte solare Strahldichte $S_{M,r} = r_M S_M$ ergibt sich somit:

$$S_{M,r} = r_M S_S \frac{R_S^2}{(R_{S-E} + R_{E-M})^2} \quad (2.4)$$

Aus der Summe der Eigenemission des Mondes und der gestreuten solaren Strahlung ergibt sich die lunare spektrale Strahldichte L_M , die oberhalb der Erdatmosphäre im interessierenden infraroten Spektralbereich empfangen wird (siehe Gl. (2.5)). Hierbei wird die oben beschriebene Näherung benutzt, daß der Mond als grauer Körper und die Sonne als schwarzer Körper betrachtet werden kann.

$$\begin{aligned} L_M(\kappa) &= \underbrace{\varepsilon_M B(\kappa, T = 370 \text{ K})}_{\text{Eigenemission}} + r_M \underbrace{\left(\frac{R_S}{R_{S-E} + R_{E-M}} \right)^2 B(\kappa, T = 5780 \text{ K})}_{\text{gestreute solare Strahlung}} \\ &= 0,9 B(\kappa, T = 370 \text{ K}) + 4,31 \cdot 10^{-6} B(\kappa, T = 5780 \text{ K}) \end{aligned} \quad (2.5)$$

Hierbei ist $B(\kappa, T)$ die spektrale Strahldichte eines schwarzen Körpers der Temperatur T nach Planck (siehe Anhang B). Dieser Strahldichteverlauf (siehe Abb. 2.1) ist als einhüllende Kurve in den gewonnenen kalibrierten atmosphärischen Absorptionsspektren wiederzufinden (siehe Abb. 5.6 und Abb. 5.8a). Es stellt sich heraus, daß die thermische Emission des Mondes im langwelligen Kanal deutlich überwiegt und im kurzwelligen Kanal beide Strahlungsanteile einen Beitrag leisten. Aus Abb. 2.2 ist zu erkennen, daß im langwelligen Detektorkanal praktisch nur die thermische Eigenemission der Mondoberfläche eine Rolle spielt. Dieser Umstand ist auch direkt in den gemessenen Spektren zu erkennen, da im Gegensatz zu den Sonnenspektren in den Mondspektren die solaren OH-Absorptionslinien nicht zu erkennen sind (siehe Abb. 2.4 und 2.5). Im kurzwelligen Detektorkanal tragen beide Strahlungsanteile zum Kontinuum bei, da sie bei ca. 3200 cm^{-1} die gleiche spektrale Strahldichte besitzen (siehe Abb. 2.3).

2 Einführung

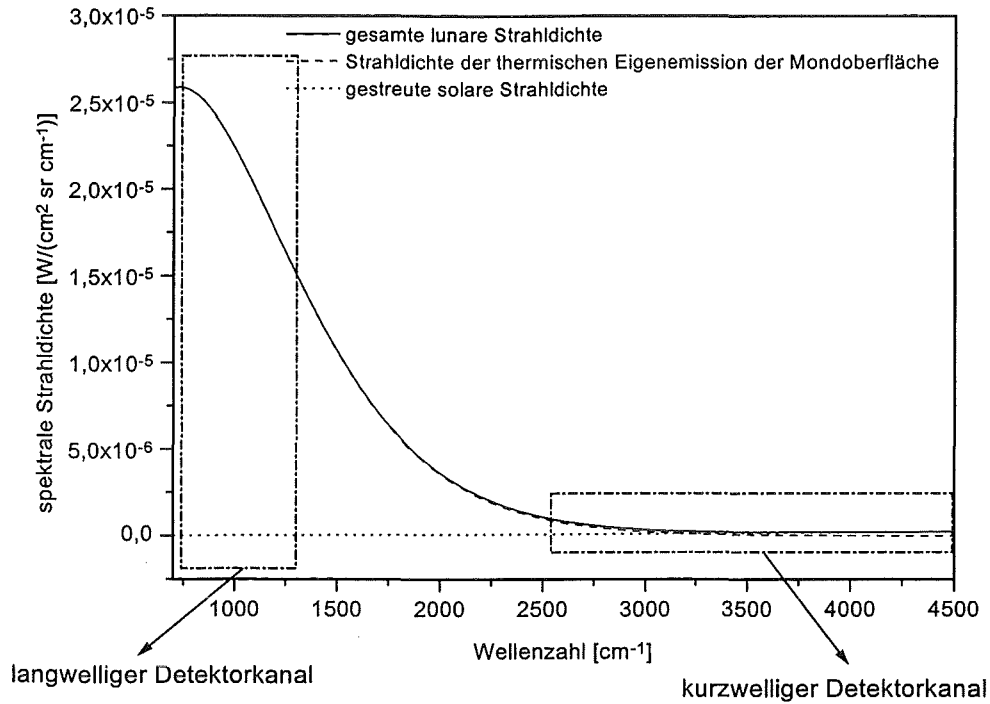


Abb. 2.1: Berechnete extraterrestrische lunare Strahlidichteverteilung im interessierenden Spektralbereich.

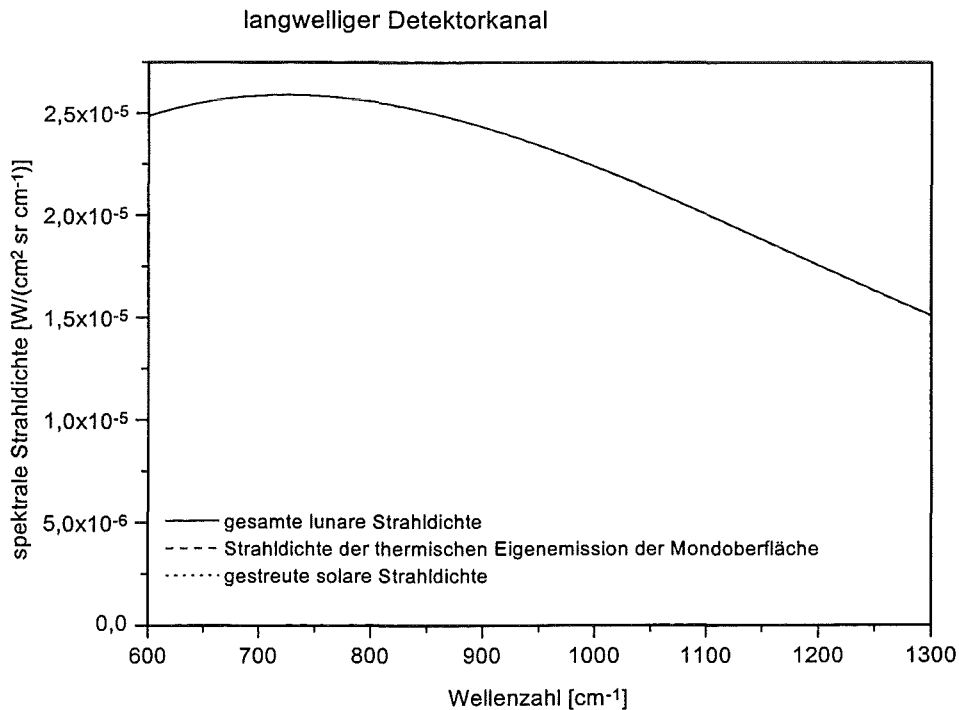


Abb. 2.2: Berechnete extraterrestrische lunare Strahlidichteverteilung im Spektralbereich des langwelligeren Detektorkanals. Die gestreute solare Strahlidichte ist nicht zu erkennen, da sie nahe der Nulllinie liegt.

2 Einführung

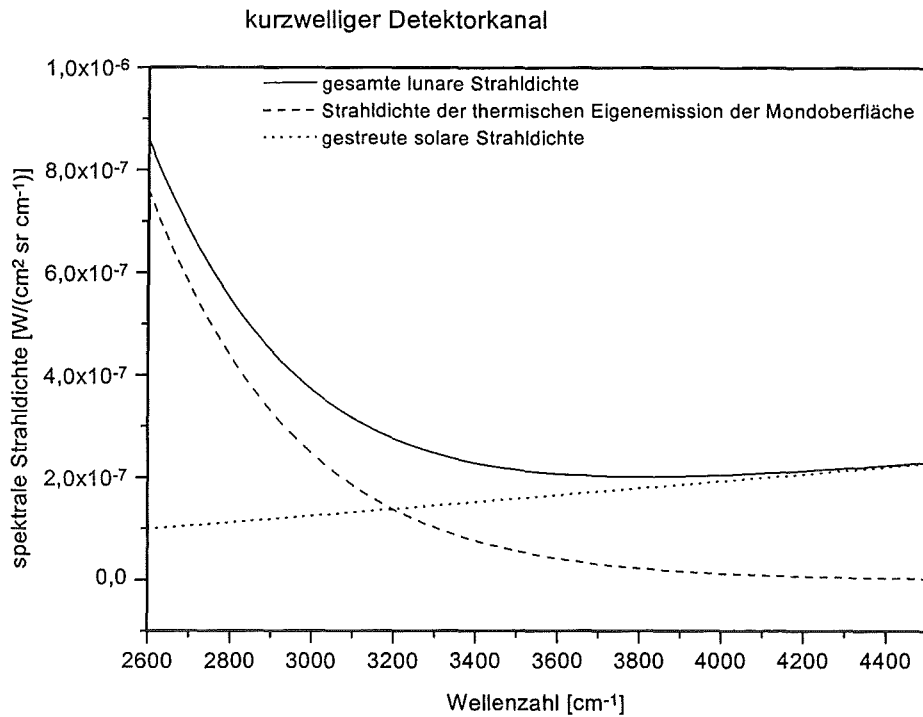


Abb. 2.3: Berechnete extraterrestrische lunare Strahlidichteverteilung im Spektralbereich des kurzwelligen Detektorkanals.

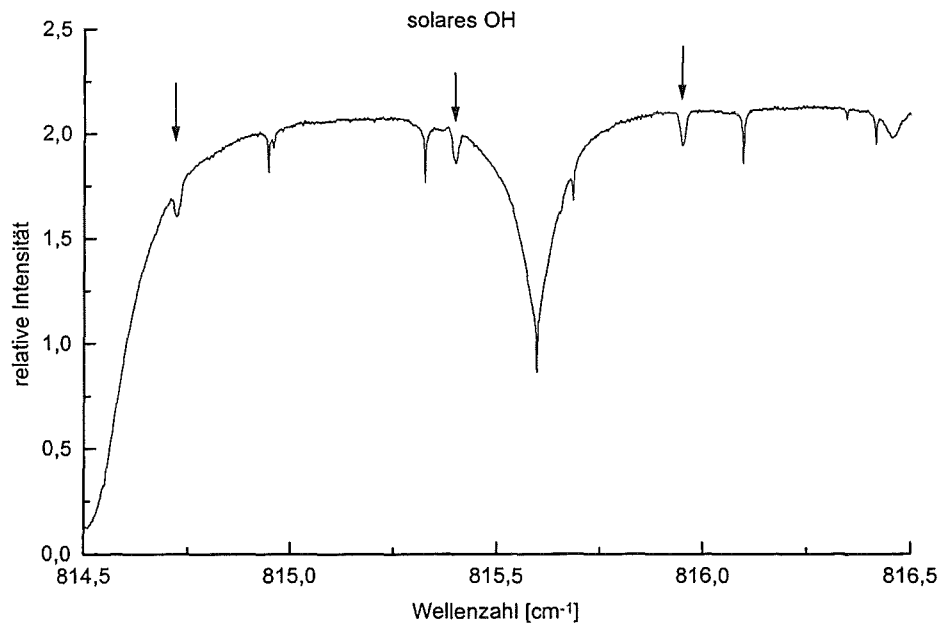


Abb. 2.4: Detail eines atmosphärischen Absorptionsspektrums, das mit der Sonne als Strahlungsquelle gewonnen wurde. Deutlich sind OH-Absorptionslinien zu erkennen, die ihren Ursprung in der solaren Photosphäre haben. Die spektrale Auflösung beträgt $0,0035 cm^{-1}$.

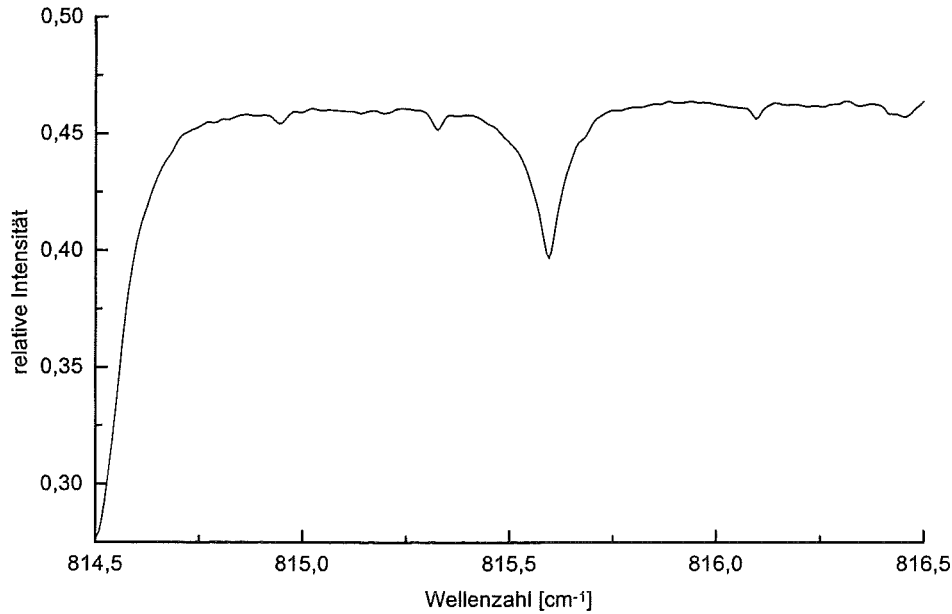


Abb. 2.5: Detail eines atmosphärischen Absorptionsspektrums, das mit dem Mond als Strahlungsquelle gewonnen wurde. Die OH-Absorptionslinien aus Abb. 2.4 sind nicht vorhanden. Die spektrale Auflösung beträgt $0,02 \text{ cm}^{-1}$.

Wellenzahl	$\frac{L_M}{B(T = 5780K)}$	$\frac{B(T = 290K)_6}{L_M}$	$\frac{B(T = 260K)}{L_M}$	$\frac{B(T = 200K)}{L_M}$
800 cm^{-1}	0,92 %	45,8 %	28,8 %	7,55 %
3000 cm^{-1}	$1,28 \cdot 10^{-3} \%$	2,95 %	0,53 %	$3,61 \cdot 10^{-3} \%$

Tab. 2.2: Verschiedene Verhältnisse von Strahldichten bei Wellenzahlen im lang- bzw. kurzwelligen Detektorkanal zur Verdeutlichung der Bedingungen bei Mondmessungen. $B(T)$ ist die Plancksche Strahldichte und L_M wird nach Gl. (2.5) bestimmt.

Um den Unterschied zwischen Sonnen- und Mondmessungen zu verdeutlichen, werden in Tab. 2.2 die Strahldichten bei einer Wellenzahl von 800 cm^{-1} für den langwelligen und bei 3000 cm^{-1} für den kurzwelligen Detektorkanal verglichen. Durch die Schwäche des lunaren Signals treten zusätzliche Effekte und Probleme bei der Messung bzw. der Auswertung der Spektren auf, die bei Sonnenmessungen vernachlässigt werden können:

- Das lunare Signal ist vor allem im kurzwelligen Detektorkanal im Vergleich zum solaren Signal (siehe Tab. 2.2) bzw. zum lunaren Signal im langwelligen Detektorkanal

$$\left(\frac{L_M(\kappa = 3000 \text{ cm}^{-1})}{L_M(\kappa = 800 \text{ cm}^{-1})} = 1,45 \% \right) \text{ so schwach, daß zur Detektion des Signals apparative}$$

Veränderungen am Spektrometer vorgenommen werden müssen.

⁶ Hierbei ist zu beachten, daß das Emissionsvermögen des Gerätes 1 gesetzt wurde. In der Realität ist nur ein sehr kleiner Bruchteil des Detektorgesichtsfeldes durch das Instrument belegt und außerdem liegt das Reflexionsvermögen der aluminiumbeschichteten Spiegel nahe bei 1, so daß die angegebenen Verhältnisse um einen Faktor von ca. 5 - 10 überschätzt sind.

2 Einführung

- Im langwelligen Detektorkanal spielt die thermische Eigenstrahlung des ungekühlten Gerätes eine Rolle, das bei einer Temperatur von ca. 290 K auch einen Strahlungsbeitrag im beobachteten Spektralbereich liefert und zum gemessenen lunaren Spektrum beiträgt. Dieser Effekt kann im kurzwelligen Kanal vernachlässigt werden.
- Die thermische Eigenemission der beobachteten troposphärischen und selbst der stratosphärischen Spurengase trägt im langwelligen Detektorkanal zum Spektrum bei, während sie im kurzwelligen Bereich vernachlässigt werden kann.

Das Hauptziel dieser Arbeit ist es, für diese Probleme eine Lösung und damit eine mit Sonnenmessungen vergleichbar einfache, routinemäßig anwendbare, Meß- und Auswertestrategie zu finden.

Die ersten Mondmessungen mit einem Fourierspektrometer wurden von *Flaud et al. (1988)* unter Benutzung eines Sonnenteleskopes zur Bestimmung des NO_2 -Tagesganges durchgeführt. Da das Spektrometer als Endgerät eines lichtstarken Teleskopes benutzt wurde, war das S/N groß genug zur Auswertung einer schwachen NO_2 -Absorptionssignatur bei $2914,65 \text{ cm}^{-1}$. Da in diesem hohem Wellenzahlbereich die instrumentelle und die atmosphärische Eigenemission vernachlässigt werden kann, konnte der NO_2 -Gehalt mit den üblichen Auswertemethoden bestimmt werden.

Notholt (1994) hat auf Spitzbergen Mondmessungen mit demselben Spektrometer ausgeführt, das für diese Arbeit benutzt wurde. Es wurden einige einfache Korrektionsmethoden für den instrumentellen und atmosphärischen Emissionsbeitrag im langwelligen Detektorkanal vorgestellt. Um den instrumentellen Eigenstrahlungsuntergrund zu eliminieren, wurden Emissionsmessungen gegen den klaren Nachthimmel durchgeführt und diese Spektren von den Mondspektren subtrahiert. Dabei wurden weder die Emissionslinien der atmosphärischen Spurengase noch die verschiedenen Phasen der Mond- und Emissionsspektren miteinbezogen. Um den atmosphärischen Emissionsbeitrag zu berücksichtigen, wurde für jedes Spurengas eine mit dem Konzentrationsprofil des Gases gewichtete mittlere Temperatur berechnet. Dann wurde das Verhältnis der Planckschen Strahldichte dieser Temperatur zur derjenigen der Mondoberflächentemperatur als atmosphärischer Emissionsbeitrag bei der Absorptionssignatur des jeweiligen Spurengases angenommen und berücksichtigt (*Notholt et al. (1997)*).

Im Gegensatz zu dieser Vorgehensweise wurden in dieser Arbeit die Mondspektren radiometrisch kalibriert, um den instrumentellen Eigenstrahlungsuntergrund im langwelligen Detektorkanal zu eliminieren. Strahlungsübertragungsrechnungen liefern für die kalibrierten Spektren korrekte Ergebnisse für den spektralen Untergrund aufgrund der atmosphärischen Emission.

3 Grundlagen der Fourier-Transformations-Spektroskopie

3.1 Das Prinzip des Michelson-Interferometers

Der prinzipielle opto-mechanische Aufbau eines Fourier-Transformationspektrometers beruht auf einem Zweistrahlinterferometer, dem sog. Michelson-Interferometer (*Michelson (1902)*). Ein Michelson-Interferometer (Abb. 3.1) besteht aus einem festen und einem beweglichen Spiegel S_1 und S_2 und einem Strahlteiler ST (*Hecht (1989)*). Die einfallende Strahlung der Quelle wird durch eine Eingangsoptik kollimiert, d.h. es fällt eine ebene Welle auf den Strahlteiler. Dieser zerlegt die Welle durch Amplitudenteilung in zwei Teilstrahlen E_1 und E_2 , die an den beiden Spiegeln reflektiert und vom Strahlteiler rekombiniert werden. Ein Teil der rekombinierten Strahlung verläßt das Interferometer ungenutzt in Richtung Quelle, der andere Teil erreicht über eine Detektoroptik einen Detektor, der die resultierenden Intensitätsschwankungen in Abhängigkeit der optischen Wegdifferenz x der beiden Teilstrahlen mißt. Dieses Signal ist das Interferogramm $IG(x)$. Die strahlteilende Schicht, die idealerweise 50% der einfallenden Intensität transmittiert und 50% reflektiert, ist sehr dünn (einige μm) und wird auf eine Seite des Strahlteilersubstrates (z.B. KBr) aufgedampft. Um die durch das Strahlteiler-substrat entstehenden unterschiedlichen optischen Weglängen der beiden Teilstrahlen E_1 und E_2 auszugleichen, wird eine Kompensationsplatte KP mit den optischen Eigenschaften des Strahlteilersubstrates in den Teilstrahl E_1 gebracht.

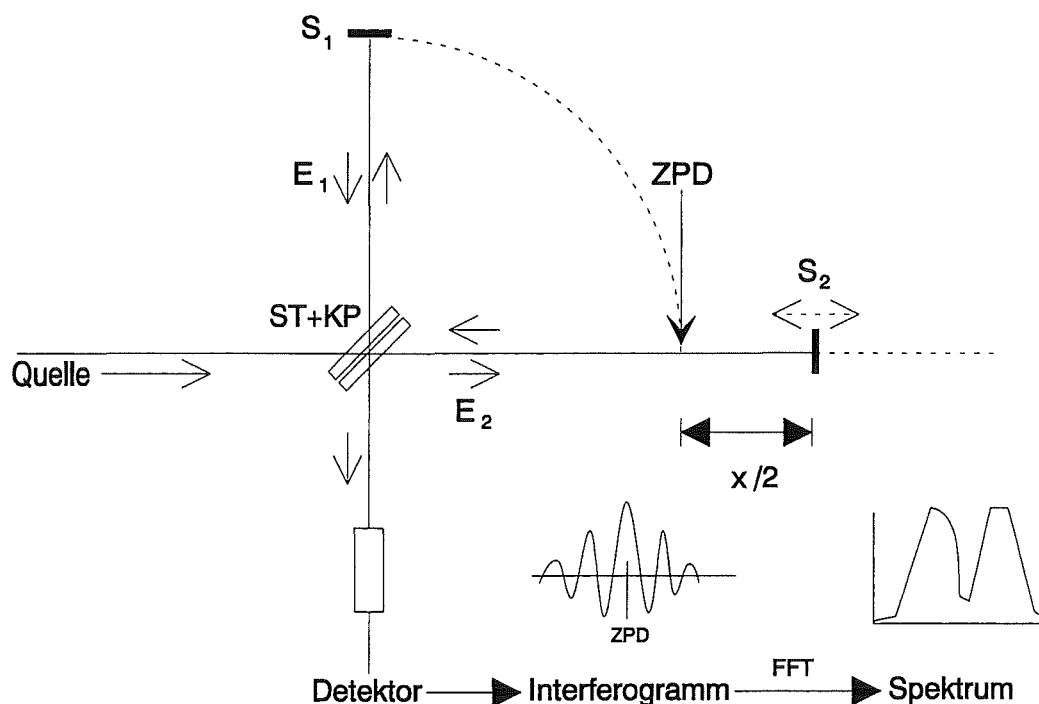


Abb. 3.1: Das Prinzip eines Michelson-Interferometers.

Wenn der Spiegel S_2 um $x/2$ von dem Punkt entfernt ist, an dem die optische Weglängendifferenz der beiden Teilstrahlen Null ist (ZPD: zero path difference), besitzen die beiden Teil-

strahlen eine optische Weglängendifferenz x . Beim Verschieben des Spiegels S_2 mißt der Detektor das Interferogramm IG in Abhängigkeit vom optischen Gangunterschied x der sich überlagernden ebenen Wellen.

Um den Zusammenhang zwischen dem Interferogramm und der spektralen Verteilung der einfallenden Strahlung $S(\kappa)$ zu erläutern, wird eine Quelle mit monochromatischer Spektralverteilung S_0 (z.B.: Laser) betrachtet. Das resultierende Interferogramm ist eine harmonische Schwingung¹ (Hecht (1989)):

$$\text{IG}(x) \propto S_0 \cdot \cos(2 \cdot \pi \cdot \kappa_0 \cdot x) \quad (3.1)$$

Da im folgenden nur spektrale Verteilungen in relativen Einheiten betrachtet werden, kann die Proportionalitätskonstante zu 1 gewählt werden:

$$\text{IG}(x) = S_0 \cdot \cos(2 \cdot \pi \cdot \kappa_0 \cdot x) \quad (3.2)$$

Das Interferogramm einer polychromatischen Verteilung ist das Integral über alle monochromatischen Beiträge, wobei zur Vereinfachung ein zum Ursprung symmetrisches Spektrum benutzt wird und damit auch über negative Wellenzahlen integriert werden kann.

$$\text{IG}(x) = \int_{\kappa=-\infty}^{+\infty} S(\kappa) \cdot \cos(2 \cdot \pi \cdot \kappa \cdot x) \, d\kappa \quad (3.3)$$

Diese Gleichung zeigt, daß das Interferogramm die Fourierkosinustransformierte des Spektrums ist (siehe Anhang C). Dies bedeutet, daß das Spektrum aus einem zum ZPD symmetrischen Interferogramm über eine Kosinusrücktransformation berechnet werden kann:

$$S(\kappa) = \int_{x=-\infty}^{+\infty} \text{IG}(x) \cos(2 \pi \kappa x) \, dx \quad (3.4)$$

Die letzten beiden Gleichungen stellen zwar eine transparente Formulierung der grundsätzlichen Zusammenhänge dar, sie erweisen sich aber für die Praxis der Fourierspektroskopie aus folgenden Gründen als unzureichend:

- Jeder monochromatische Beitrag zum Interferogramm besitzt aus unterschiedlichen Gründen eine individuelle Phasenlage, z.B. aufgrund der Dispersion des Strahlteilers und Strahlteilersubstrats. Zur Berücksichtigung dieser Phase wird die verallgemeinerte Fouriertransformation benötigt.
- Das Interferogramm wird beim realen Meßvorgang diskretisiert, d.h. es werden nur endlich viele Meßwerte an äquidistanten Stützstellen aufgenommen und gespeichert. In der Praxis wird deshalb die diskrete Fouriertransformation verwendet (Anhang C).

¹ Natürlich kann der Detektor nur positive Intensitäten empfangen. Ein nichtmodulierter Gleichlichtanteil, der proportional zur einfallenden Strahldichte ist und der die Kosinuskurve um ihre Amplitude zu positiven Werten verschiebt, wird durch einen Kondensator im Detektorvorverstärker elektronisch unterdrückt (siehe Kap. 3.4.3).

3.2 Die verallgemeinerte Fouriertransformation und die Phasenkorrektur

Wie schon erwähnt, besitzt jeder monochromatische Modulationsbeitrag im Interferogramm eine individuelle Phasenlage $\phi(\kappa)$. Sie ist wellenzahlabhängig und wird deshalb als Phasenspektrum bezeichnet. Anstelle von Gl. (3.3) tritt die Beziehung, die ein asymmetrisches Interferogramm beschreibt.

$$IG(x) = \int_{\kappa=-\infty}^{+\infty} S(\kappa) \cos(2\pi\kappa x - \phi(\kappa)) d\kappa \quad (3.5)$$

Diese Gleichung kann auch komplex geschrieben werden:

$$IG(x) = \int_{\kappa=-\infty}^{+\infty} S(\kappa) e^{i(2\pi\kappa x - \phi(\kappa))} d\kappa \quad (3.6)$$

Im κ -Raum ergibt sich ein komplexwertiges Spektrum $S(\kappa)$:

$$\begin{aligned} S(\kappa) e^{i\phi(\kappa)} &= \int_{x=-\infty}^{+\infty} IG(x) e^{-i2\pi\kappa x} dx = \\ &= S(\kappa) \cos\phi(\kappa) + i S(\kappa) \sin\phi(\kappa) = S_{\text{Re}}(\kappa) + i S_{\text{Im}}(\kappa) \end{aligned} \quad (3.7)$$

oder kurz (siehe Anhang C):

$$S(\kappa) e^{i\phi(\kappa)} \bullet \circ IG(x) \quad (3.8)$$

Interferogramm und Spektrum sind somit über die verallgemeinerte Fouriertransformation verknüpft. Zur Berechnung der spektralen Verteilung $S(\kappa)$ muß demnach das Phasenspektrum

$$\phi(\kappa) = \arctan \frac{S_{\text{Im}}(\kappa)}{S_{\text{Re}}(\kappa)} \quad (3.9)$$

bekannt sein. Das Phasenspektrum bestimmt die Richtung der komplexen Spektralwerte in der komplexen Ebene. Zur Berechnung der Betragswerte der spektralen Verteilung (Betragsspektrum) aus dem komplexen Spektrum wird eine Phasenkorrektur durchgeführt:

$$S(\kappa) = e^{-i\phi(\kappa)} \int_{x=-\infty}^{+\infty} IG(x) e^{-i2\pi\kappa x} dx \quad (3.10)$$

3.3 Reale Fourierspektroskopie

3.3.1 Begrenztes Interferogramm und Apparateprofil

Ein reales Fourierspektrometer kann das Interferogramm je nach Baulänge nur in einem begrenzten Intervall aufzeichnen. Im Fall einer zweiseitigen Interferogrammaufzeichnung bis zur maximalen optischen Weglängendifferenz L gilt:

$$S(\kappa) e^{i\phi(\kappa)} = \int_{x=-L}^{+L} IG(x) e^{-i2\pi\kappa x} dx \quad (3.11)$$

Dies ist gleichwertig mit der Multiplikation des Interferogramms mit einer Rechteckfunktion der Länge $2L$. Nach dem Faltungstheorem (siehe Anhang C) entspricht dies einer Faltung des Spektrums mit einer sinc-Funktion, die die spektrale Auflösung des Spektrometers bestimmt.

Nach dem Rayleighkriterium ist die spektrale Auflösung als der Abstand des Maximums der sinc-Funktion zu ihrer ersten Nullstelle definiert:

$$\Delta\kappa_{\text{Rayleigh}} = \frac{0,71}{L} \quad (3.12)$$

Die Nebenschwingungen der sinc-Funktion sind jedoch bei der Interpretation der Spektren störend, da sie nicht vorhandene Spektrallinien oder Rauschen vortäuschen können. Um sie zu reduzieren, werden die Interferogramme apodisiert, d.h. sie werden mit einer Funktion multipliziert, die das Interferogramm zwar wie die Rechteckfunktion auf die Länge L begrenzt, aber stetig abnimmt (siehe Anhang C). Außerdem tritt noch eine zusätzliche Apodisation durch eine nicht optimale Justierung des Gerätes, einer endlichen Gesichtsfeldblende und der nicht idealen Abbildungsqualität von optischen Bauteilen auf. Dies bedeutet, daß das gemessene Interferogramm mit verschiedenen degradierenden multiplikativen Funktionen behaftet ist. Die Größe $S(\kappa)$ in Gl. (3.11) bezeichnet somit das gemessene Spektrum, das sich als Faltung des eingestrahnten spektralen Verlaufs mit einer Funktion, die die degradierenden Faktoren des realen Instrumentes beinhaltet, ergibt. Das Apparateprofil bei einer bestimmten Wellenzahl ist die auf 1 normierte Abbildungsfunktion einer bei dieser Wellenzahl eingestrahnten streng monochromatischen Linie (δ -Funktion) (Hase (1995)). Diese Abbildungsfunktion bestimmt das reale spektrale Auflösungsvermögen des Instrumentes.

3.3.2 Einseitige Interferogrammaufzeichnung

Da $\phi(\kappa)$ im allgemeinen eine im Vergleich zur spektralen Auflösung des Spektrometers langsam veränderliche Funktion ist, kann $\phi(\kappa)$ nach Gl. (3.11) aus einem kleinen Ausschnitt im Zentralteil des zweiseitigen Interferogramms berechnet werden. Daher ist es ausreichend, ein einseitiges Interferogramm mit einem kurzen Anteil im Bereich negativer optischer Weglängendifferenzen aufzunehmen. Dies hat zugleich mehrere Vorteile:

- Es muß für gegebenes L nur die halbe Menge an Datenpunkten aufgenommen, gespeichert und verarbeitet werden.
- Die Baulänge und die Meßdauer des Interferometers verkleinern sich.

Bei Quellen mit schwacher Intensität, wie z.B. Emissionsmessungen, kann die Phase eine schnell mit der Wellenzahl variierende Funktion werden, wodurch die Phasenkorrektur des einseitigen Interferogramms fehlerhafte spektrale Intensitätswerte liefern kann (siehe Kap. 3.3.4).

3.3.3 Diskretisierung des Interferogramms

Natürlich können nur endlich viele Werte des Interferogramms abgetastet, gespeichert und verarbeitet werden. Das eigentlich kontinuierliche Interferogramm wird durch diskrete Werte mit konstantem Abstand Δx ersetzt. Dadurch existiert im allgemeinen am ZPD (zero path difference), d.h. am Maximum des kontinuierlichen Interferogramms, kein Digitalisierungspunkt. Das diskrete Interferogramm ist deshalb um $\varepsilon < \Delta x$ zum Originalinterferogramm verschoben (*Bell (1992)*). Eine Verschiebung ist gleichbedeutend mit der Faltung des Interferogramms mit einer verschobenen Deltafunktion $\delta(x-\varepsilon)$. Nach (C.8) in Anhang C und dem Faltungstheorem bedeutet dies eine Multiplikation des Spektrums mit $\exp(-i2\pi\kappa\varepsilon)$, d.h. es wird eine zusätzliche Phase $2\pi\kappa\varepsilon$ im Phasenspektrum eingeführt, die eine lineare Funktion der Wellenzahl ist.

Zur Fouriertransformation des diskreten Interferogramms wird die diskrete Fouriertransformation in Form des FFT-Algorithmus verwendet (Anhang C). Da sich das Spektrum deswegen periodisch wiederholt, können Überlappungseffekte auftreten. Da in der Fourier-spektroskopie der Abtastabstand Δx festgelegt ist, muß die Bandbreite der spektralen Verteilung kleiner sein als die Nyquist-Wellenzahl κ_c mit

$$\kappa_c = \frac{1}{2 \Delta x}, \quad (3.13)$$

um dieses sogenannte Aliasing im Spektrum zu vermeiden. Da die benutzten Detektoren über die Nyquist-Wellenzahl hinaus empfindlich sein können, müssen zur Verhinderung des Aliasing eventuell optische Tiefpaßfilter benutzt werden.

3.3.4 Die Eigenstrahlung

Wie jeder Körper emittiert auch das sich auf Umgebungstemperatur von ca. 300 K befindliche Spektrometer Infrarotstrahlung. Das Maximum der Planckfunktion von 300 K liegt nach dem Wienschen Verschiebungsgesetz bei 588 cm^{-1} (siehe Anhang B). Ein wesentlicher Anteil dieser Panckkurve liegt also im Empfindlichkeitsbereich des langwelligen Detektorkanals. Die thermische Emission jeder Komponente des Gerätes, die im Gesichtsfeld des Interferometers liegt oder in das Gesichtsfeld streut, liefert je nach Emissionsvermögen und Raumwinkelanteil einen unerwünschten Beitrag zum Spektrum der Quelle. Dieser Beitrag ist bei Benutzung intensiver Quellen (z.B. Sonne) vernachlässigbar, erzeugt aber bei schwachen Quellen (z.B. Mond) einen spektralen Untergrund, der die Auswertung dieser Spektren erschwert.

Die Eigenstrahlung setzt sich aus drei Komponenten zusammen, die mit unterschiedlichen Phasen zum Eigenstrahlungsinterferogramm beitragen:

- Die Strahlung von Komponenten der Eingangsoptik S_b ,
- Die Strahlung von Komponenten der Detektoroptik S_u
- Die Emission des Strahlteilers S_i ,

Falls der instrumentelle Phasenfehler ϕ_r verschwindet, liefert eine monochromatische Strahlung von der Eingangsoptik -entsprechend der Strahlung einer externen Quelle- ein kosinusförmiges Interferogramm, während die Strahlung von der Detektoroptik ein um π verschobe-

nes Interferogramm erzeugt, das somit einen negativen kosinusförmigen Verlauf hat. Die Strahlteileremission ergibt ein sinusförmiges Interferogramm, d.h. es ist um $\pi/2$ zum Interferogramm der Quellenstrahlung verschoben. Zur ausführlichen quantitativen Herleitung und Begründung dieser Phasenverschiebungen sei auf *Weddigen et al. (1993)*; *Schreiber (1994)* oder *Schreiber et al. (1996)* verwiesen.

Die Fouriertransformierten dieser Interferogramme ergeben (falls $\phi_r(\kappa) = 0$) für die Strahlung von der Eingangsoptik bzw. für die Strahlung von einer externen Quelle ein positives reelles Spektrum $S_b(\kappa)$ bzw. $S_e(\kappa)$, für die Strahlung von der Detektoroptik ein negatives reelles Spektrum $S_u(\kappa)$ und schließlich für die Strahlteileremission ein rein imaginäres Spektrum $S_i(\kappa)$ (siehe Abb. 3.2 und Anhang C). Alle Eigenstrahlungsbeiträge überlagern sich in der komplexen Ebene und ergeben das resultierende Eigenstrahlungsspektrum $S_i(\kappa)$. Die instrumentelle Phase ϕ_r dreht sämtliche Beiträge in der komplexen Ebene um denselben Winkel ϕ_r . Aufgrund der Eigenstrahlung $S_i(\kappa)$ mißt ein Fourierspektrometer nicht nur die interessierende einfallende Strahlung $S_e(\kappa)$ der Quelle mit der Phase $\phi_r(\kappa)$, sondern die Superposition $S(\kappa)$ von $S_e(\kappa)$ und $S_i(\kappa)$ mit der Phase $\phi(\kappa)$. Diese gemessene Phase unterscheidet sich von der instrumentellen Phase ϕ_r nur aufgrund der Strahlteileremission S_i und bei sehr kleinen einfallenden Strahldichten $|S_e + S_b| < |S_u|$ auch wegen S_u . Nach Abb. 3.2 kann die Phase $\phi(\kappa)$, mit der auch nach Gl. (3.10) phasenkorrigiert wird, stark variieren, wenn die spektrale Strahldichte der Quelle S_e sich ändert. Dagegen bleibt die instrumentelle Phase konstant und unabhängig von der Strahldichte der einfallenden Strahlung. Dies kann bei Emissionsspektren oder kalten Quellen der Fall sein, wo $|S_e|$ in der gleichen Größenordnung wie $|S_i|$ liegt. Nur wenn

$$|S_i| \ll |S_e + S_b + S_u| \quad (3.14)$$

gilt, ist die Phase unabhängig von der einfallenden Strahldichte und hat näherungsweise den gleichen Wert wie die interessierende instrumentelle Phase ϕ_r . Wenn dies nicht der Fall ist, verhindert die Strahlteileremission die Detektion des eigentlich interessierenden Spektrums, d.h. das Spektrum der externen Quelle mit einem Eigenstrahlungsoffset $|S_b| - |S_u|$, der einfach subtrahiert werden kann. Dieser Offset kann bei Überwiegen der Strahlung von der Detektoroptik auch negativ werden und folglich negative spektrale Strahldichten in starken Absorptionslinien liefern (*Schreiber et al. (1996)*). Das interessierende Spektrum kann nur gefunden werden, wenn die instrumentelle Phase ϕ_r bekannt ist. Unter der Annahme, daß die instrumentelle Phase zeitlich konstant bleibt, kann sie mit einer zusätzlichen Messung gegen eine Quelle mit differierender Strahldichte durch Bildung der komplexen Differenzspektren nach Gl. (3.9) und Abb. 3.2 bestimmt werden:

$$\tan \phi_r = \frac{S_{2,Im}(\kappa) - S_{1,Im}(\kappa)}{S_{2,Re}(\kappa) - S_{1,Re}(\kappa)} \quad (3.15)$$

Hierbei bedeuten die Indices 1 und 2 Quellen mit unterschiedlicher Strahldichte.

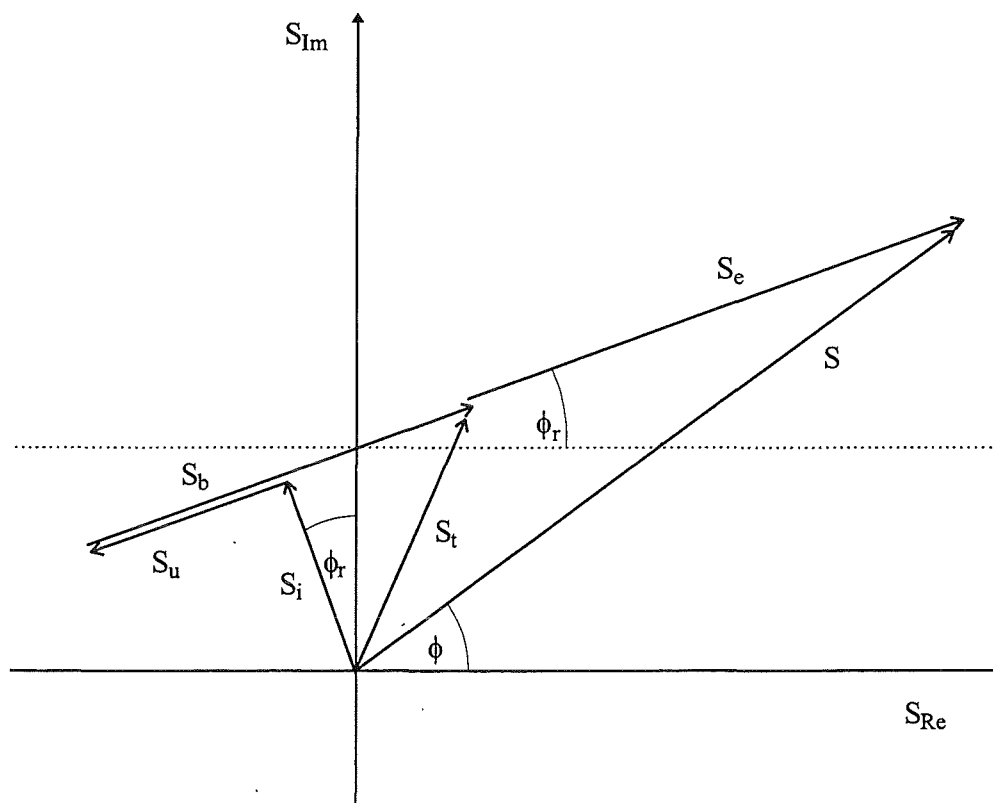


Abb. 3.2: Die verschiedenen Strahlungsbeiträge in der komplexen Ebene für eine konstante Wellenzahl: S_e : Strahlung der externen Quelle; S_b : Strahlung der Eingangsoptik; S_u : Strahlung der Detektoroptik; S_i : Strahlteileremission; S_t : resultierende Eigenstrahlung; S : resultierendes Meßspektrum.

3.3.5 Das endliche Gesichtsfeld

Jedes reale Spektrometer nimmt Strahlung aus einem endlichen Raumwinkel, dem Gesichtsfeld, auf. Im Interferometer existiert deshalb kein Bündel paralleler Strahlen, sondern es kommen Strahlneigungen bis zu einem maximalen Wert vor, der durch die Eingangsoptik vorgegeben wird. Dem Interferometer ist meist eine Kollimationsoptik vorangestellt, in dessen Brennebene eine kreisförmige Blende liegt. Mit dem Blendenradius r und der Kollimatorbrennweite f folgt der maximale Winkel α_{\max} der Strahlneigung im Interferometer zu:

$$\tan(\alpha_{\max}) = \frac{r}{f} \approx \alpha_{\max} \quad (3.16)$$

Die optische Wegdifferenz x der Teilstrahlen wird daher eine Funktion der Strahlneigung α :

$$x(\alpha) = x \cos(\alpha) \quad (3.17)$$

Durch Einsetzen von Gl. (3.17) in die Interferogrammgleichung (Gl. (3.6)) und Integration über den Raumwinkel des Gesichtsfelds erhält man einen sinc-förmigen Apodisationsbeitrag im Interferogramm (Hase (1995)). Dies führt nach dem Faltungstheorem (Anhang C) zu einer Faltung des Spektrums mit einem Rechteck. In guter Näherung ist seine Breite $\Delta\kappa$ für eine monochromatische Spektrallinie bei κ_0 :

$$\Delta\kappa = \frac{1}{2} \kappa_0 \alpha_{\max}^2 \quad (3.18)$$

Das Rechteck erstreckt sich von $\kappa_0 \cos(\alpha_{\max})$ bis κ_0 . Dies bedeutet, daß das Apparateprofil und damit die Linienbreite wellenzahlabhängig wird. Außerdem ist das Rechteck um seine halbe Breite nach kleineren Wellenzahlen verschoben, d.h. es bewirkt eine entsprechende Verschiebung (Shift) des gemessenen Spektrums. Dieser Shift und die Linienverbreiterung durch das Gesichtsfeld kann mit dem Auswertprogramm RAT mitangepaßt werden (siehe Kap. 6.1.1).

Das spektrale Auflösungsvermögen verschlechtert sich entsprechend (3.18) mit zunehmendem α_{\max} , während die vom Detektor empfangene Strahlungsleistung quadratisch mit α_{\max} zunimmt. Die optimale Wahl für den Winkel α_{\max} und somit dem Blendenradius ergibt sich aus der Forderung, daß bei der kleinsten beitragenden Wellenlänge λ_{\min} und bei maximaler optischer Wegdifferenz L gilt:

$$x - x(\alpha_{\max}) = \frac{\lambda_{\min}}{2} \quad (3.19)$$

In diesem Fall erreicht die Modulation im Interferogramm bei maximaler Wegdifferenz und bei der Wellenlänge λ_{\min} ihren maximalen Wert (*Booth (1985)*). Damit läßt sich der zulässige Blendenradius für eine empfangene maximale Wellenzahl κ_{\max} wie folgt berechnen:

$$r = \frac{f}{\sqrt{L \kappa_{\max}}} \quad (3.20)$$

3.3.6 Die Dejustierung

Bei ungenügender Justierung und auch bei schlechter Abbildungsqualität der optischen Bauelemente des Spektrometers liegen die interferierenden Teilstrahlen bei der Rekombination nicht genau übereinander, so daß nur ein Teil der ursprünglich vorgesehenen Fläche in der Detektorebene modulierte Strahlung enthält. Dies führt insgesamt zu einem Modulationsverlust im Interferogramm, der von der optischen Wegdifferenz der Teilstrahlen abhängt. Diese zusätzliche Apodisation des Interferogramms kann durch eine Dreiecksapodisation angenähert werden (siehe Abb. 3.3, *Hase (1995)*). Im Auswertprogramm RAT kann ein Dejustierungsparameter $1/Y$ angepaßt werden, der mit dem Modulationsverlust m bei der maximalen optischen Wegdifferenz L folgendermaßen zusammenhängt:

$$m = L \frac{1}{Y} \quad (3.21)$$

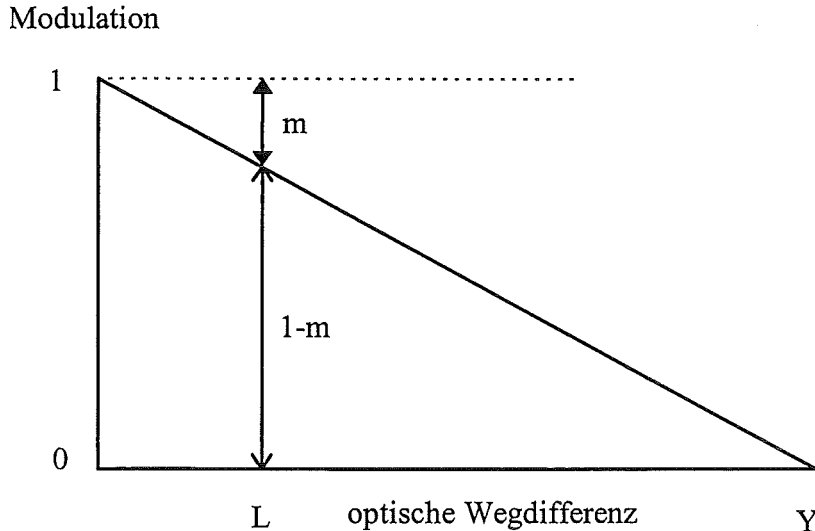


Abb. 3.3: Modulationsverlust m aufgrund von Dejustierung, die durch eine Dreiecksapodisation des Interferogramms modelliert wird.

3.4 Die Detektoren

Für bodengebundene Fourier-Transformations-Spektrometer, die im nahen und mittleren infraroten Spektralbereich in Absorption gegen eine intensive Hintergrundquelle messen, werden im allgemeinen die im folgenden beschriebenen Detektoren benutzt.

Für den mittleren infraroten Spektralbereich wird ein photoleitendes Halbleiterelement benutzt, das aus einer Quecksilber-Cadmium-Tellurid-Legierung besteht und deshalb als **MCT**- (Mercury-Cadmium-Telluride) Detektor bezeichnet wird. Für den nahen infraroten Spektralbereich wird eine Indium-Antimonid-Photodiode, ein sog. InSb-Detektor verwendet. Diese Detektoren werden mit flüssigem Stickstoff (LN_2) auf 77 K abgekühlt.

Die benutzten Halbleiterdetektoren nutzen den intrinsischen Photoeffekt aus. Dieser beruht auf der Anregung eines freien Elektron-Loch-Paares durch ein Photon, dessen Energie mindestens so groß wie die Energieabstand E_g zwischen Valenz- und Leitungsband ist:

$$h\nu = hc\kappa = \frac{hc}{\lambda} \geq E_g \quad (3.22)$$

Die dadurch gegebene Empfindlichkeitsgrenze bei großen Wellenlängen, die sogenannte cut-off-Wellenlänge λ_0 eines intrinsischen Halbleiterdetektors, ergibt sich zu:

$$\lambda_0 = \frac{hc}{E_g} \text{ bzw. } \lambda_0 [\mu\text{m}] = \frac{1,24}{E_g [\text{eV}]} \quad (3.23)$$

Der kleine Wert von E_g von ca. 0,08 eV für im langwelligen Bereich empfindliche Infrarotdetektoren zeigt auf, warum eine Kühlung dieser Detektoren unbedingt erforderlich ist. Die Energiezustände der Ladungsträger intrinsischer Halbleiter gehorchen einer Fermiverteilung, bei der die Fermienergie in der Mitte der Bandlücke liegt. Die Temperaturabhängigkeit der

Konzentration n der thermisch erzeugten Ladungsträger folgt aus einer Boltzmann-Näherung der Fermiverteilung, die für hohe Temperaturen gilt:

$$n = n_0 e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad (3.24)$$

Bei einer Raumtemperatur von 300 K bzw. einer LN₂-Temperatur von 77 K und dem oben angegebenen E_g beträgt der Anteil thermisch erzeugter Ladungsträger nach Gl. (3.24) 21,3% bzw. 0,24%. Thermisch erzeugte Ladungsträger erhöhen den Dunkelstrom und damit das Rauschen und verkleinern das Nachweisvermögen.

Die durch einfallende Photonen mit einer Energie größer als E_g verursachte Erzeugungsrate von Ladungsträger dN/dt kann folgendermaßen beschrieben werden (Vincent (1990)):

$$\frac{dN}{dt} = \eta Q A_D \quad (3.25)$$

A_D ist die Fläche des Detektorelements, η ist die Quanteneffizienz, d.h. die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Photon einen Ladungsträger erzeugt. η hängt vom Absorptionskoeffizienten des Halbleitermaterials ab. Q ist die Photonenflußdichte der Strahlungsquelle, d.h. die Anzahl der ausgesandten Photonen pro Zeit- und Flächeneinheit (siehe Anhang B).

3.4.1 Der MCT-Detektor

Der MCT-Detektor wird als photoleitendes Element betrieben. Bei einem photoleitenden Halbleiterelement ist die Leitfähigkeit σ_e allgemein abhängig von der Ladungsträgerkonzentration n , der elektrischen Beweglichkeit μ und der Ladung e der einzelnen Ladungsträger:

$$\sigma_e = n \mu e \quad (3.26)$$

Die Ladungsträgerkonzentration n wird bei einem belichteten Photoleiter durch die Ladungsträgererzeugungsrate (Gl. (3.25)) bestimmt. Dabei gilt:

$$n = \frac{dN/dt \tau}{as} = \frac{\eta Q A_D \tau}{as} \quad (3.27)$$

τ ist hierbei die mittlere Lebensdauer der Ladungsträger, as das Volumen des Halbleiterelementes (s ist der Elektrodenabstand, a ist die Querschnittsfläche senkrecht zur Stromrichtung).

Damit ergibt sich für die durch die Belichtung verursachte Leitfähigkeit σ_e :

$$\sigma_e = n \mu e = \frac{\eta A_D \tau \mu e}{as} Q \quad (3.28)$$

Den Signalstrom I_s erhält man daraus bei einem angelegten elektrischen Feld der Stärke E_e :

$$I_s = \sigma_e a E_e = \eta Q A_D e G \quad (3.29)$$

G hat die Dimension 1 und wird als Photoleitungsgewinn (Gain) bezeichnet.

$$G = \frac{\mu \tau E_e}{s} = \frac{v \tau}{s} \quad (3.30)$$

G kann größer oder kleiner als 1 sein, je nach dem, ob die Driftlänge $v \tau$ (Länge, nach der die freien Ladungsträger wieder rekombinieren) der Ladungsträger größer oder kleiner als der Elektrodenabstand s ist. G ist demnach ein Maß für den effektiven Ladungstransport durch den externen Stromkreis pro photoinduziertem Ladungsträger. Ein Wert größer als 1 bedeutet physikalisch, daß der angeregte Ladungsträger den Halbleiter bei einer Elektrode verläßt, während aus Gründen der Ladungsneutralität ein Ersatzladungsträger gleichzeitig bei der gegenüberliegenden Elektrode eintritt (*Kingston (1983)*).

3.4.2 Der InSb-Detektor

Die Arbeitsweise des InSb-Detektors beruht auf dem photovoltaischen Effekt. Der InSb-Detektor ist eine Photodiode mit einem p-n-Übergang nahe der belichteten Oberfläche. Das durch Diffusion von Elektronen und Löchern in der p-n-Übergangszone entstandene elektrische Feld trennt die hier durch einfallende Photonen entstandenen Elektron-Loch-Paare. Dadurch entsteht bei offenem Stromkreis eine Photospannung über der Diode bzw. bei Kurzschluß ein Photostrom. Natürlich muß die eingestrahlte Photonenenergie entsprechend zum Photoleiter auch hier E_g überschreiten, um überhaupt ein Elektron-Loch-Paar erzeugen zu können. Der Bandabstand beträgt bei InSb-Detektoren 0,23 eV, woraus eine cut-off-Wellenlänge von 5,4 μm folgt ($\kappa_0 = 1852 \text{ cm}^{-1}$).

Da alle Ladungsträger, die im p-n-Übergang erzeugt wurden, durch die Diffusionsspannung sofort weitergeleitet werden, entspricht der Photostrom I_s der Ladungsträgererzeugungsrate (Gl. (3.25)) multipliziert mit der Ladung e jedes Ladungsträgers:

$$I_s = e \eta Q A_D \quad (3.31)$$

Gl. (3.31) entspricht dem Photostrom des Photoleiters (Gl. (3.29)) für einen Photoleitungsgewinn von 1.

Falls eine Vorspannung U_B in Vorwärtsrichtung an die Photodiode angelegt wird, wird ein konstanter Strom I erzeugt, der sich bei der belichteten Photodiode zu dem Signalstrom addiert. Es gilt die allgemeine Strom-Spannungsbeziehung für Dioden:

$$I = I_{\text{Sp}} \left(e^{\frac{eU_B}{kT}} - 1 \right) \quad (3.32)$$

I_{Sp} ist der Sättigungsstrom in Sperrichtung, der dem Dunkelstrom I_D der unbelichteten Photodiode entspricht ($I_{\text{Sp}} = I_D$). Falls wie bei den hier benutzten Detektoren keine Vorspannung angelegt wird, ist der Widerstand R_0 des p-n-Übergangs gegeben durch:

$$\frac{1}{R_0} = \left. \frac{dI}{dU} \right|_{U_B=0} = \frac{I_D e}{kT} \quad (3.33)$$

3.4.3 Die Vorverstärker

Das Grundschaltelement des Vorverstärkers ist der Operationsverstärker, der die Differenzspannung zwischen dem invertierenden (-) Eingang und dem nichtinvertierenden (+) Eingang

verstärkt. Sowohl im MCT- wie auch im InSb-Vorverstärker werden die Operationsverstärker in einer invertierenden Schaltkonfiguration mit parallel geschaltetem Feedbackwiderstand R_f betrieben (Abb. 3.4). Für diese Konfiguration gilt für den Spannungsverstärkungsfaktor g (Tietze und Schenk (1978)):

$$g = \frac{U_{\text{out}}}{U_{\text{in}}} \cong -\frac{R_f}{R_{\text{in}}} \quad (3.34)$$

Dies bedeutet, daß der Eingangsstrom $I_{\text{in}}=U_{\text{in}}/R_{\text{in}}$ gleich dem Ausgangsstrom $I_{\text{out}}=U_{\text{out}}/R_f$ und die Ausgangsspannung gegenphasig zur Eingangsspannung ist.

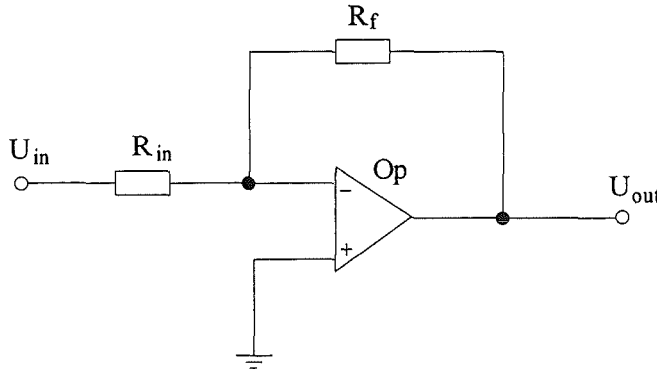


Abb. 3.4: Die in den Vorverstärkern benutzte invertierende Schaltung des Operationsverstärkers Op.

3.4.3.1 Der MCT-Vorverstärker

Der Photoleiter mit dem Widerstand R_D wird mit einem Lastwiderstand R_L und einer Gleichspannungsquelle (Vorspannung U_B) verbunden (Judson (1994)) (Abb. 3.5). Idealerweise fließt durch den gekühlten und unbelichteten Detektor kein Strom. Die durch die einfallenden Photonen veränderliche Detektorleitfähigkeit erzeugt eine Spannungsdifferenz, die Signalspannung U_S , für die gilt:

$$U_S = R_D I_S \quad (3.35)$$

Diese Signalspannung wird nach Gleichung (3.36) verstärkt:

$$U_{\text{out}} = -\frac{R_f}{R_D} U_S \quad (3.36)$$

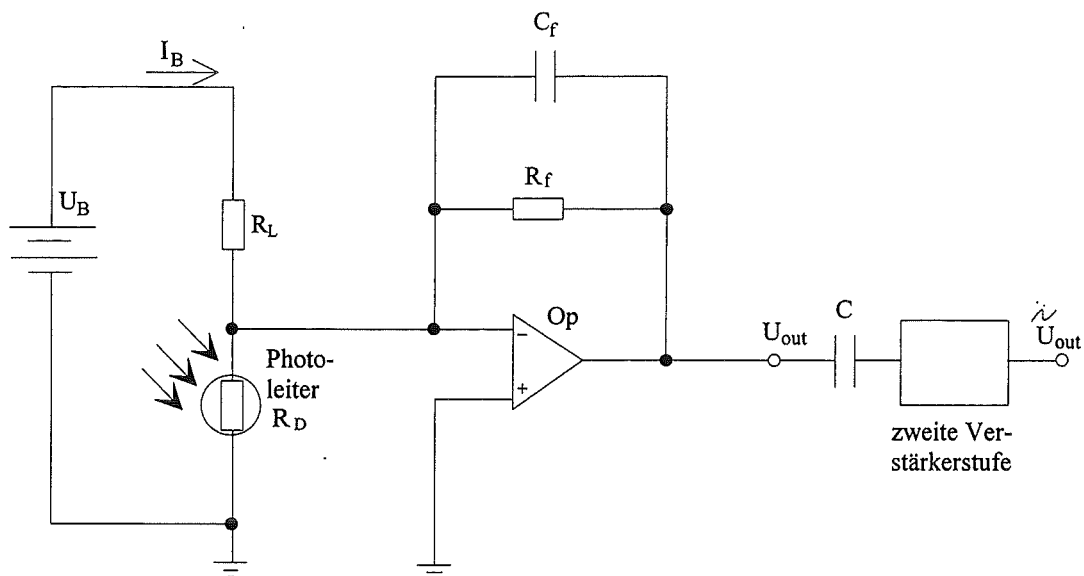


Abb. 3.5: Prinzipschaltung des MCT-Vorverstärkers.

3.4.3.2 Der InSb-Vorverstärker

Der prinzipielle Aufbau des InSb-Vorverstärkers ist in Abb. 3.6 dargestellt. Er entspricht dem invertierenden Operationsverstärker, außer, daß der Eingangswiderstand durch die Photodiode ersetzt wird. Der vom Detektor erzeugte Signalstrom I_S wird durch den Operationsverstärker und den Feedbackwiderstand in die Ausgangsspannung U_{out} umgewandelt. Die Ausgangsspannung ist proportional zum Feedbackwiderstand:

$$U_{out} = I_S R_f \quad (3.37)$$

Bei beiden Vorverstärkern bewirkt der zum Feedbackwiderstand parallel geschaltete Kondensator mit der Kapazität C_f eine hochfrequente Bandbegrenzung des Detektorsignals bei einer 3dB-Grenzfrequenz f_{max} (Tietze und Schenk (1978)):

$$f_{max} = \frac{1}{2\pi R_f C_f} \quad (3.38)$$

Der nachgeschaltete Kondensator C filtert die durch nichtmodulierte Strahlung verursachte Gleichspannung heraus und gibt die Wechsellspannung an eine zweite Verstärkerstufe weiter.

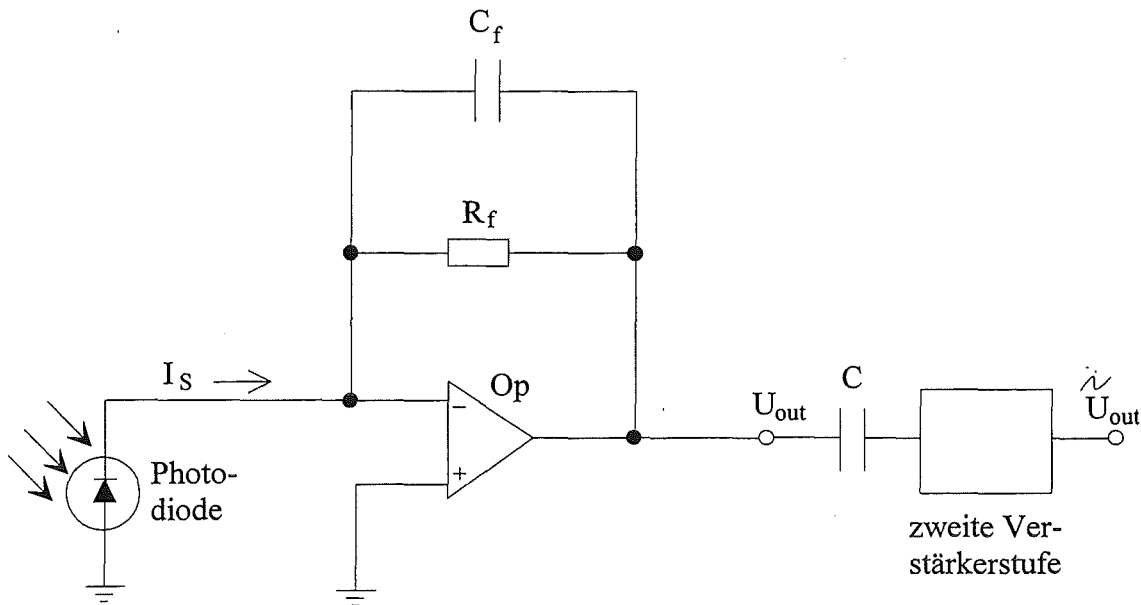


Abb. 3.6: Prinzipschaltung des InSb-Vorverstärkers.

3.4.4 Das Rauschen

Es existieren viele potentielle Rauschquellen, aber bei den meisten Anwendungen beeinflussen nur einige Rauschquellen das Detektorverhalten. Das Rauschsignal im gemessenen Spektrum ist die Wurzel über die Quadrate der Signale sämtlicher Rauschbeiträge. Zunächst soll allgemein auf das natürliche Rauschen von idealen Quantendetektoren eingegangen werden, das für beide Detektorarten gilt.

3.4.4.1 Das Rauschen von idealen Photonendetektoren

i) Das Rauschen durch den Detektionsprozeß

Wenn Strahlung mit konstanter Strahlungsflußdichte auf einen Detektor fällt, werden Ladungsträger mit einer durchschnittlichen Rate nach Gl. (3.25) erzeugt. Wenn die einfallende Strahlungsflußdichte wie bei einem scannenden Interferometer zeitlich moduliert ist, ändert sich die durchschnittliche Ladungsträgererzeugungsrate zeitlich in der gleichen Weise. Die Ereignisse der Erzeugung von Ladungsträgern sind jedoch zeitlich statistisch verteilt. Falls das Integrationsintervall Δt des Tiefpaßfilters der Detektorelektronik kurz ist im Vergleich zu der Periode der Strahlungsmodulation, gehorchen die Ereignisse der Ladungsträgererzeugung der Poissonverteilung (siehe Anhang D). Dies bedeutet, daß für die Standardabweichung ΔN der in der Zeit Δt erzeugten mittleren Ladungsträgeranzahl N gilt:

$$\Delta N = \sqrt{N} \quad (3.39)$$

Die mittlere Ladung, die im Zeitintervall Δt erzeugt wird, ist für die Ladung e eines Ladungsträgers $N e$, damit ergibt sich ein mittlerer Strom I :

$$I = \frac{N e}{\Delta t} \quad (3.40)$$

Somit gilt nach Gl. (3.39) und Gl. (3.40) für die durch das Rauschen erzeugte Standardabweichung des Stromes, den effektiven Rauschstrom $I_{R,eff}$:

$$I_{R,eff} = \Delta N \frac{e}{\Delta t} = \sqrt{N} \frac{e}{\Delta t} = \sqrt{I} \frac{e}{\Delta t} \quad (3.41)$$

Die effektive elektrische Bandbreite Δf eines integrierenden Filters mit dem Zeitintervall Δt ist gegeben durch (Kingston (1978)):

$$\Delta f = \frac{1}{2 \Delta t} \quad (3.42)$$

Damit wird Gl. (3.41):

$$I_{R,eff} = \sqrt{2 I e \Delta f} \quad (3.43)$$

Ein idealer Detektor, bei dem dieses Rauschverhalten aufgrund des durch die Signalphotonen erzeugten Stromes I_S überwiegt, nennt man signalrauschbegrenzt. Im infraroten Spektralbereich addiert sich jedoch immer das Rauschen durch die Eigenstrahlung des Instrumentes bzw. durch die nichtinteressierende Hintergrundstrahlung im Gesichtsfeld. Falls das Rauschen durch die Hintergrundstrahlung dominiert wird, nennt man den Detektor hintergrundrauschbegrenzt (**BLIP: Background Limited Infrared Photodetektor**). Die internen Rauschmechanismen sind aber in beiden Fällen dieselben, so daß das Gesamtrauschen mit Hilfe von Gl. (3.29) wie folgt geschrieben werden kann:

$$I_{R,eff} = \sqrt{2 e \Delta f (I_S + I_H)} = e \sqrt{2 \eta \Delta f A_D G (Q_S + Q_H)} \quad (3.44)$$

Bei Photodioden wird $G = 1$. Die Indices S bzw H sollen auf Signal- bzw. Hintergrundstrahlung hinweisen. Da der Signalstrom linear mit der Photonenflußdichte ansteigt, wächst das Signal-zu-Rauschverhältnis eines signalrauschbegrenzten Detektors nach Gl. (3.44) proportional zur Wurzel der Photonen- bzw. Strahlungsflußdichte.

ii) Das Photonen- bzw. Strahlungsrauschen

Das Photonen- bzw. Strahlungsrauschen ist durch das statistisch verteilte Eintreffen der einzelnen detektierten Photonen der Strahlungsquelle bedingt. Die Varianz der Energie dW eines Planckschen Schwarzen Strahlers im Wellenzahlintervall dk beträgt (Beneking (1971)):

$$\text{Var} (dW) = hc \kappa \frac{e^{\frac{hc\kappa}{kT}}}{e^{\frac{hc\kappa}{kT}} - 1} dW \quad (3.45)$$

Aus dem Zusammenhang der Energie mit der mittleren Photonenzahl n , $dW = n h c \kappa$, und da die eintreffende Photonenzahl auch der Poissonverteilung gehorcht (Gl. (3.39) gilt), ergibt sich für die Varianz der Photonenzahl:

$$\text{Var} (n) = n \frac{e^{\frac{hc\kappa}{kT}}}{e^{\frac{hc\kappa}{kT}} - 1} = n \phi \quad (3.46)$$

Der von der mittleren Photonenzahl n innerhalb Δt erzeugte Strom der befreiten Ladungsträger läßt sich wie folgt berechnen:

$$I = \frac{\eta e}{\Delta t} n \quad (3.47)$$

Unter Beachtung von Gl. (3.46) und (3.42) ergibt sich daraus für die Varianz des Stromes und damit für den effektiven Rauschstrom:

$$I_{R,\text{eff}} = \sqrt{\text{Var } I} = \sqrt{\left(\frac{\eta e}{\Delta t}\right)^2 \text{Var}(n)} = \sqrt{\frac{\eta e}{\Delta t} I \phi} = \sqrt{2 \eta e I \phi \Delta f} \quad (3.48)$$

Unter Berücksichtigung von Gl. (3.29) ergibt sich somit:

$$I_{R,\text{eff}} = \eta e \sqrt{2 \phi \Delta f A_D G (Q_S + Q_H)} \quad (3.49)$$

Das Rauschen durch den Detektionsprozeß und das Strahlungsrauschen läßt sich durch die Benutzung von optischen Filtern reduzieren, da dann die Anzahl der auf den Detektor fallenden Photonen auf den durch die Filtertransmission begrenzten Wellenzahlenbereich reduziert wird. Das durch die Eigenstrahlung des Gerätes bzw. durch die nicht interessierende Hintergrundstrahlung verursachte Rauschen läßt sich durch die Benutzung von optischen Kurzpaßfiltern reduzieren, die die langwellige Umgebungstemperaturstrahlung abblocken (κ_{max} der Planckkurve für $T = 295 \text{ K}$ liegt bei 588 cm^{-1} (siehe Gl. (B.12) in Anhang B)).

Die Fluktuation der eintreffenden Photonenzahl ist meßtechnisch schwer von der Fluktuation der durch die Photonen erzeugten Ladungsträgeranzahl zu unterscheiden, da beide Rauschanteile sich überlagern und beide proportional zur Wurzel der Photonenflußdichte sind. Außerdem ist die Quanteneffizienz η der einzelnen Detektoren relativ schlecht bekannt.

3.4.4.2 Das Rauschen des MCT-Detektors

i) Das Nyquist-Johnson-Rauschen

Dieser Rauschbeitrag wird grundsätzlich in jedem elektrischen Widerstand, wie z.B. dem photoleitenden MCT-Detektorelement und den ungekühlten Last- und Feedbackwiderständen im Vorverstärker, erzeugt. Die statistische Bewegung von Ladungsträgern erzeugt im thermischen Gleichgewicht in einem Widerstandselement mit dem Widerstand R eine statistische elektrische Spannung (*Stahl und Miosga (1986)*). Mit zunehmender Temperatur T des Widerstands R nimmt die kinetische Energie der Ladungsträger und damit der effektive Rauschstrom zu:

$$I_{R,\text{eff}} = \frac{U_{R,\text{eff}}}{R} = \sqrt{\frac{4k T \Delta f}{R}} \quad (3.50)$$

ii) Das Erzeugungs-Rekombinationsrauschen (G-R-Rauschen):

Das G-R-Rauschen wird durch statistische Fluktuationen der Erzeugungs- und Rekombinationsraten von Ladungsträgern im Halbleiterelement verursacht. Dies bewirkt eine Fluktuation der mittleren Ladungsträgerkonzentration und damit des Photostromes. In Gl. (3.43) ist nur

die Fluktuation aufgrund der Erzeugung von Ladungsträgern berücksichtigt. Da im MCT-Detektor die erzeugten Ladungsträger auch wieder rekombinieren können, muß derselbe Term quadratisch addiert werden, damit auch die Stromfluktuationen aufgrund der Rekombination berücksichtigt werden (*Vincent (1990)*). Außerdem ist bei einem Photoleiter die effektive Ladung pro erzeugtem Ladungsträger $G e$. Daraus folgt der effektive Rauschstrom:

$$I_{R,eff} = \sqrt{4 e G I \Delta f} \quad (3.51)$$

Für I wird die Summe des durch die Signal- bzw. Hintergrundphotonen verursachten Stroms I_S bzw. I_H eingesetzt. Außerdem kommt noch ein Summand I_D hinzu, der den Dunkelstrom beschreibt, der sich durch thermisch erzeugte Ladungsträger ergibt. Selbst bei Kühlung des Detektors auf 77 K mit flüssigem Stickstoff kann dieser Term eine Rolle spielen, wenn durch Unreinheiten des Halbleiterelements Störstellen innerhalb der verbotenen Energiezone zwischen Leitungs- und Valenzband auftreten, die eine wesentlich kleinere Anregungsenergie haben als der Bandabstand (*Kingston (1978)*).

$$I_{R,eff} = \sqrt{4 e G \Delta f (I_S + I_H + I_D)} \quad (3.52)$$

Mit Gl. (3.29) ergibt sich daraus:

$$I_{R,eff} = 2 e G \sqrt{\eta A_D \Delta f \left(Q_S + Q_H + \frac{I_D}{\eta e G A_D} \right)} \quad (3.53)$$

Da der Dunkelstrom vom Widerstand R_D des unbelichteten, gekühlten Detektors und der angelegten Vorspannung U_B abhängt ($I_D = U_B/R_D$), kann durch geschickte Wahl dieser Spannung das resultierende Signal-zu-Rauschverhältnis beeinflusst werden.

3.4.4.3 Das Rauschen des InSb-Detektors

Das Schrotrück-Rauschen ist der dominante Rauschbeitrag in Photodioden. Es wird durch das statistische Auftreffen individueller Ladungsträger an den Elektroden verursacht.

Diese Variation der Ankunftsrate verursacht eine statistische Variation des Stromes, ausgedrückt durch den effektiven Rauschstrom $I_{R,eff}$ in Gl. (3.43). Dabei kann der Strom I in dieser Gleichung sowohl thermisch als auch durch einfallende Photonen erzeugt werden. Jeder dieser Ströme aus Gl. (3.31) und Gl. (3.32) produziert Schrotrückrauschen. Dabei muß beachtet werden, daß die Diodenstromgleichung (3.32) eine Kombination von zwei unabhängigen

Strömen $I_1 = I_D e^{\frac{eU_B}{kT}}$ und $I_2 = -I_D$ ist. Da die einzelnen durch diese Ströme verursachten Rauschbeiträge statistisch unabhängig sind, müssen die effektiven Rauschströme quadratisch addiert werden, d. h. es müssen die Beträge der Einzelströme unter der Wurzel summiert werden (*Vincent (1990)*):

$$I_{R,eff} = \sqrt{2 e \Delta f \left(I_D e^{\frac{eU_B}{kT}} + I_D + I_S \right)} \quad (3.54)$$

i) Thermisch induziertes Schroteffekt-Rauschen

Wenn wie hier keine Vorspannung ($U_B = 0$) an die Photodiode gelegt wird, beträgt das thermisch induzierte Schroteffekt-Rauschen nach Gl. (3.54):

$$I_{R,eff} = \sqrt{4 I_D e \Delta f} \tag{3.55}$$

Unter Benutzung des Widerstands R_0 des p-n-Übergangs (Gl. (3.33)) resultiert eine Gleichung für den effektiven Rauschstrom, die der Gleichung des Nyquist-Johnson-Rauschens (Gl. (3.50)) entspricht:

$$I_{R,eff} = \sqrt{\frac{4 kT}{R_0} \Delta f} \tag{3.56}$$

ii) Photoneninduziertes Schroteffekt-Rauschen

Unter der Annahme, daß das Schroteffekt-Rauschen nur durch die einfallenden Photonen induziert wird, ergibt sich der effektive Rauschstrom nach Einsetzen der Gl. (3.31) in Gl. (3.54):

$$I_{R,eff} = \sqrt{2 e^2 \eta A_D \Delta f (Q_S + Q_H)} \tag{3.57}$$

Man beachte die Ähnlichkeit dieser Gleichung zum photoneninduzierten G-R-Rauschen des MCT-Detektors (Gl. (3.53)). Außer dem durch die Photoleitung bedingten Gewinn G fehlt beim InSb-Detektorrauschen der Faktor $\sqrt{2}$, da die im p-n-Übergang der Diode erzeugten Ladungsträger durch das elektrische Feld der Raumladungszone sofort abgezogen werden, bevor sie rekombinieren können. Deshalb fehlt beim InSb-Detektor der Rauschbeitrag durch die Rekombination.

Bei beiden Detektorarten entsteht zusätzlich das sogenannte $1/f$ -Rauschen, das eine Rauschspannung zur Folge hat, die umgekehrt proportional zur Modulationsfrequenz ist. Die physikalische Ursache dieses Rauschbeitrages ist noch nicht voll verstanden. Wahrscheinlich sind statistische Dichteschwankungen in den elektrisch aktiven Oberflächenzuständen dafür verantwortlich. Das $1/f$ -Rauschen spielt aber bei den in dieser Arbeit benutzten Modulationsfrequenzen, die größer als ca. 2 kHz sind, keine Rolle mehr.

Das Rauschen, das durch den Vorverstärker verursacht wird, ist hauptsächlich Nyquist-Johnson-Rauschen, da der Vorverstärker nicht gekühlt ist bzw. die für die einzelnen Verstärkungsstufen benutzten Feedbackwiderstände sehr groß sein können (siehe Kap. 3.4.3).

3.4.4.4 Das Rauschen im Interferogramm und im Spektrum

Für eine Quelle mit kontinuierlicher Spektralverteilung ergibt sich die auf den Detektor fallende Strahlungsflußdichte E durch Integration über den durch optische Filter bzw. Empfindlichkeitsbereich des Detektors gegebenen Wellenzahlenbereich (unter der Annahme einer Detektorempfindlichkeit von 1 bzw. einer Filtertransmission von 1 innerhalb des Wellenzahlenbereichs, siehe Anhang B):

$$E = hc \int_{\kappa_1}^{\kappa_2} F(\kappa) \kappa d\kappa = hc Q \bar{\kappa} \quad (3.58)$$

Dabei ist κ_1 die kleinste und κ_2 die größte detektierbare Wellenzahl der einfallenden Strahlung, $F(\kappa)$ die spektrale Photonenflußdichte, Q die auf den Detektor fallende Photonenflußdichte und $\bar{\kappa}$ eine mittlere, mit der spektralen Photonenflußdichte gewichtete Wellenzahl (siehe Anhang D und *Friedle (1993)*):

$$\bar{\kappa} = \frac{\int_{\kappa_1}^{\kappa_2} F(\kappa) \kappa d\kappa}{\int_{\kappa_1}^{\kappa_2} F(\kappa) d\kappa} = \frac{\int_{\kappa_1}^{\kappa_2} F(\kappa) \kappa d\kappa}{Q} \quad (3.59)$$

Aus diesen Gleichungen erkennt man, daß das Rauschen im Meßspektrum zwar von einer mittleren detektierten Wellenzahl, aber nicht von der Wellenzahl selbst abhängt. Die Standardabweichung des Rauschens im gemessenen Interferogramm und Spektrum ist somit über die gesamte Interferogrammlänge bzw. über den gesamten Spektralbereich konstant.

Jedes Interferogramm $IG(x)$ ist mit Rauschen versehen, dessen Größe durch die Standardabweichung $\sigma(x)$ beschrieben wird. Während das Signal einer Messung aus n Koadditionen gleich $n IG(x)$ ist, erhöht sich die Standardabweichung des Rauschens nur auf $\sqrt{n} \sigma(x)$ (siehe Gl. (D.4) in Anhang D). Teilt man die phasengleich koaddierten Interferogramme durch die Anzahl der Koadditionen n , so verringert sich das Rauschen auf $\frac{1}{\sqrt{n}} \sigma(x)$. Daher wächst das

S/N im koaddierten Interferogramm proportional zur Wurzel der Anzahl der durchgeführten Interferometerscans. Dasselbe gilt auch für Spektren, die nacheinander, z.B. durch einen Vorwärts- und Rückwärtsscan, von derselben Quelle aufgenommen werden und danach gemittelt werden.

Der Zusammenhang zwischen den Rauschleistungen im Spektrum und denen im Interferogramm wurde von *Friedle (1993)* ausführlich hergeleitet. Danach hängt die Standardabweichung des spektralen Rauschens σ_{sp} von der Wurzel der Anzahl N der diskreten Interferogrammwerte ab und ist proportional zur Standardabweichung des Rauschens im Interferogramm σ_{IG} :

$$\sigma_{sp} = \sqrt{N-2} \sigma_{IG} \approx \sqrt{N} \sigma_{IG} \quad (3.60)$$

Dieser Zusammenhang bedeutet, daß das spektrale Rauschen durch die Aufnahme eines Interferogramms mit kleinerer maximalen optischen Wegdifferenz, mit der Folge eines schlechter aufgelösten Spektrums, verringert werden kann.

3.4.5 Größen zur Beschreibung der Detektoreigenschaften

Wichtige Größen zur Beschreibung beider Detektorarten sind die Empfindlichkeit **R** (Responsivity), die äquivalente Rauschleistung **NEP** (Noise Equivalent Power) und das spezifische

Nachweisvermögen D^* (Detectivity). Die Empfindlichkeit ist ein Maß dafür, welche effektive Ausgangsspannung U_S ein Detektor der Fläche A_D liefert, wenn Strahlung der Strahlungsflußdichte E auftrifft. Sie ist definiert durch:

$$R = \frac{U_S}{A_D E} \left[\frac{V}{W} \right] \quad (3.61)$$

NEP liefert eine Information über den minimalen Strahlungsfluß, den ein Detektor gerade noch nachweisen kann, d.h. bei dem das Signal-zu-Rauschverhältnis ($S/N = I_S/I_{R,eff} = U_S/U_{R,eff}$) gleich 1 ist:

$$NEP = \frac{U_{R,eff}}{R} \quad [W] \quad (3.62)$$

$U_{R,eff}$ ist die effektive Rauschspannung. Für einen idealen Detektor (BLIP, siehe Kap. 3.4.4.1) läßt sich NEP für Wellenlängen kleiner als die cut-off-Wellenlänge mit Hilfe der auftreffenden Photonenflußdichte Q beschreiben:

$$NEP_{BLIP}(\kappa) = \frac{hc}{\lambda} \sqrt{\frac{z Q A_D \Delta f}{\eta}} \quad (3.63)$$

z beträgt für einen photoleitenden Detektor 4 und für einen photovoltaischen Detektor 2.

Das spezifische Nachweisvermögen ist umgekehrt proportional zu NEP und ist definiert durch:

$$D^* = \frac{\sqrt{A_D \Delta f}}{NEP} \left[\frac{cm\sqrt{Hz}}{W} \right] \quad (3.64)$$

Δf ist die Frequenzbandbreite, mit der die Rauschspannung gemessen wird. Das D^*_{BLIP} , d.h. das maximal erreichbare D^* , lautet mit Gl. (3.63):

$$D^*_{BLIP}(\kappa) = \frac{\lambda}{hc} \sqrt{\frac{\eta}{z Q}} \quad (3.65)$$

D^* ist ein Maß, um die erreichbaren S/N von verschiedenen Detektoren zu vergleichen, da gilt:

$$D^* \propto \frac{U_S}{U_{R,eff}} = \frac{S}{N} \quad (3.66)$$

Der D^* -Wert nach Gl. (3.64) gilt für ein Detektorgesichtsfeld von 2π sr. Da bei den meisten Detektoren das Gesichtsfeld durch eine Kaltblende eingeschränkt ist und dadurch das Rauschen, das durch die auftreffende Hintergrundstrahlung verursacht wird, verringert wird, vergrößert sich D^* in Abhängigkeit vom halben Durchmesser des Detektorgesichtsfeldes θ nach *Keyes (1980)*:

$$D^*(\theta) = \frac{D^*(2\pi)}{\sin \theta} \quad (3.67)$$

3 Grundlagen der Fourier-Transformations-Spektroskopie

Bei den in dieser Arbeit benutzten Detektoren wird das Detektorgesichtsfeld auf einen Durchmesser von 30° beschränkt, wodurch sich eine Verbesserung von D^* um den Faktor 3,86 ergibt. Dieses Detektorgesichtsfeld ist dabei optimal auf den Öffnungswinkel des einfallenden Infrarotstrahls abgestimmt. Eine weitere Verkleinerung der Kaltblende ergibt daher keine weitere Verbesserung des S/N. Dies läßt sich folgendermaßen erklären. Das Rauschen aufgrund der Hintergrundstrahlung nimmt zwar mit der Verkleinerung der Kaltblende mit $\sin\theta$ und somit mit dem Durchmesser der Blende ab. Die empfangene Strahldichte nimmt jedoch dabei mit dem Quadrat des Durchmessers ab, d.h. das S/N verkleinert sich insgesamt.

Da sämtliche oben definierten Größen wellenzahlabhängig sind, beziehen sie sich entweder auf die Wellenzahl der maximalen Empfindlichkeit (D_{peak}^*) bzw. auf die Gesamteinstrahlung eines Testschwarzkörpers (D_{BB}^*).

4 Das hochauflösende Fourier-Transformations-Spektrometer Bruker IFS 120 M

Die Mondmessungen in dieser Arbeit wurden mit dem bodengebundenen, modifizierten Fourier-Spektrometer IFS 120 M der Firma Bruker aus Karlsruhe durchgeführt. Das Gerät war in einem Container auf der Forschungsstation Esrange (67,9°N, 21,1°E, 470 m über NN) in der Nähe von Kiruna in Nordschweden untergebracht. Seit Frühjahr 1996 ist das Laborgerät IFS 120 HR der Firma Bruker, das eine noch höhere maximale spektrale Auflösung besitzt, im Institut für Raumphysik bei Kiruna fest installiert. Mit diesem Gerät werden über das gesamte Jahr Sonnen- und Mondmessungen durchgeführt.

4.1 Der optische Aufbau

Für eine ausführliche Beschreibung des Gerätes im Modus für Sonnenmessungen und des angewandten Justierverfahrens sei auf *Hase (1996)* verwiesen.

Die durch einen Sonnen- bzw. Mondverfolger mit einem Planspiegel eingekoppelte parallele Strahlung der Quelle wird vom Spiegel S1 (sämtliche Fokussierspiegel sind aluminiumbeschichtete achsferne Paraboloidspiegel) mit einem Ablenkungswinkel von 60° auf die Gesichtsfeldblende B fokussiert und von S2 vor dem Eintritt in das eigentliche Interferometer wieder in ein Parallelbündel umgewandelt (siehe Abb. 4.1). Die bis zu S2 durchlaufenen optischen Komponenten bilden die sogenannte Eingangsoptik. Statt der Strahlung von Sonne oder Mond kann auch die Strahlung eines Schwarzkörpers mit Hilfe eines Fokussier- und eines Planspiegels eingekoppelt werden. Der opto-mechanische Grundaufbau des Spektrometers entspricht einem Michelson-Interferometer (siehe Kap. 3.1), mit dem eine Zweistrahlinterferenz erzeugt wird. Das Michelson-Interferometer besteht aus einem festen (R1) und einem beweglichen Retroreflektor (R2, Spiegelecken), einem Strahlteiler ST auf einem KBr-Substrat und zwei Detektoren D1 und D2. Die Detektoren nehmen das Interferenzmuster in Abhängigkeit vom optischen Gangunterschied, das sog. Interferogramm, auf, während der bewegliche Spiegel R2 mit gleichförmiger Geschwindigkeit auf einer linearen Schiene bis zu einer maximalen optischen Wegdifferenz von 2,55 m gleitet. Es werden zwei Detektoren benutzt, die zusammen den nahen und mittleren infraroten Spektralbereich abdecken. Die Detektoroptik lenkt den Strahl nach Durchlaufen des Interferometers auf die Detektoren. Dazu fokussiert der Parabolspiegel S3 die vom Interferometer kommende parallele Strahlung mittels des dichroitischen Strahlteilers T auf die Gesichtsfeldblenden B1 bzw B2. Der dichroitische Strahlteiler lenkt die Strahlung je nach Wellenzahl in den einen oder anderen Detektorzweig. Vor den Gesichtsfeldblenden B1 und B2 können auf Filterräder verschiedene optische Filter gewählt werden. Die Strahlung wird den Detektoren durch jeweils zwei Parabolspiegel mit 90° Strahlableitung zugeführt. Die Gesichtsfeldblenden B1 und B2 verdecken weitgehend die Eintrittsgesichtsfeldblende B für die Detektoren und dienen dadurch der Reduktion der instrumentellen Eigenstrahlung von der Eingangsoptik. Für B, B1 und B2 können verschiedene Durchmesser gewählt werden.

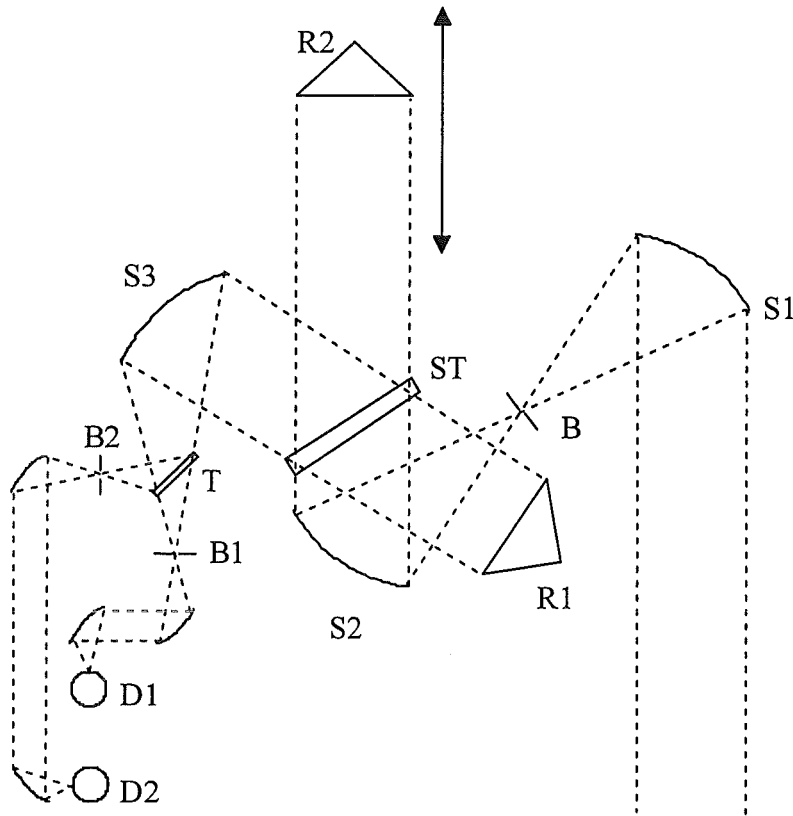


Abb. 4.1: Der prinzipielle optische Aufbau des Fourierspektrometers Bruker IFS 120 M.

4.2 Die Datenaufnahme und -verarbeitung

Zur Messung der optischen Wegdifferenz dient ein stabilisierter He-Ne Einmodenlaser, dessen Strahl parallel zur optischen Achse in das Interferometer eingekoppelt wird. Der Laser emittiert monochromatisches Licht mit einer Wellenlänge von ca. 633 nm und erzeugt deshalb ein kosinusförmiges Interferogramm mit derselben Wellenlänge (siehe Gl. (3.2) in Kap. 3.1), das mit einem Si-Detektor aufgenommen wird. Jeder zweite Nulldurchgang des Laserinterferogramms wird als Diskretisierungspunkt des gemessenen Interferogramms benutzt. Damit ist $\Delta x = 633 \text{ nm}$ und die Nyquistwellenzahl $\kappa_c = 7899 \text{ cm}^{-1}$ (siehe Anhang C). Um aliasing zu vermeiden, ist dies die höchste detektierbare spektrale Bandbreite. Falls das eingestrahelte Spektrum eine um mindestens einen ganzzahligen Faktor kleinere Bandbreite hat (z.B. durch Benutzung von optischen Filtern), kann die Datenmenge um diesen Faktor durch sogenanntes undersampling verringert werden (*Herres und Gronholz (1985)*). Die vom MCT- oder InSb-Detektor an den Diskretisierungspunkten gelieferten Intensitätswerte werden durch einen Analog-Digital-Wandler digitalisiert und an den Rechner weitergegeben. Zur Verbesserung des Signal-zu-Rauschverhältnisses werden meistens mehrere Interferogramme aufgenommen, phasengleich addiert und durch die Interferogrammanzahl dividiert (Koaddition, siehe Kap. 3.4.4.4). Der Rechner führt dann die diskrete Fouriertransformation und die Phasenkorrektur unter Benutzung des FFT-(Fast Fourier Transform) Algorithmus durch (siehe Anhang C).

Die im Meßprogramm wählbare spektrale Auflösung $\Delta\kappa_{\text{Bruker}}$ wird von Bruker folgendermaßen angegeben (*Bruker (1994)*):

$$\Delta\kappa_{\text{Bruker}} = \frac{0,9}{L} \quad (4.1)$$

Für die Mondmessungen hat sich eine spektrale Auflösung von $0,02 \text{ cm}^{-1}$ hinsichtlich der Meßdauer für ausreichendes S/N und des benötigten Informationsgehaltes, d.h. die zur Auswertung der Spektren ausreichende Trennung von Absorptionssignaturen verschiedener Gase, als optimal erwiesen. Die optimale spektrale Auflösung wurde durch mehrere Testmessungen mit einer um jeweils $0,005 \text{ cm}^{-1}$ veränderten spektrale Auflösung bestimmt. Die spektrale Auflösung von $0,02 \text{ cm}^{-1}$ ergibt nach Gl. (4.1) eine maximale optische Wegdifferenz L von 45 cm. Als Apodisationsfunktion wurde die Funktion „Norton-Beer-strong“ gewählt (siehe Anhang C), die nach *Bruker (1994)* eine Breite der Apparatefunktion von $0,98/L$, d.h. $0,0218 \text{ cm}^{-1}$ ergibt.

4.3 Apparative Veränderungen für die Mondmessungen

4.3.1 Die Detektoren

Für den mittleren infraroten Spektralbereich werden sowohl für Sonnen- als auch für Mondmessungen MCT-Detektoren (D1 in Abb. 4.1) benutzt. Für den nahen infraroten Spektralbereich werden InSb-Detektoren (D2 in Abb. 4.1) verwendet (siehe Kap. 3.4). Beide Detektorelemente sind auf einem Kühlfinger in einem evakuierten Dewar mit seitlichem Eingangsfenster (Detektorfenster) angebracht und werden mit flüssigem Stickstoff auf eine Temperatur von 77 K gekühlt. Die wichtigsten Daten der Detektoren werden in Tab. 4.1 verglichen.

Nach Tab. 4.1 haben E_g und damit λ_0 für MCT-Sonnen- bzw. Monddetektor verschiedene Werte, da diese bei der Herstellung der MCT-Detektoren durch Variation der Anteile der Legierungsbestandteile Hg, Cd und Te verändert werden können. Die sich beim Monddetektor ergebende Verbesserung des S/N aufgrund der höheren Detektorempfindlichkeit gegenüber dem Sonnendetektor wurde zu einem Faktor von 1,3 durch Messungen gegen einen Schwarzkörper gleicher Temperatur bei gleichen Einstellungen des Instrumentes bestimmt.

Detektor	Fläche des Detektorelements A_D	Bandabstand	cut-off-Wellenlänge bzw. Wellenzahl	D_{peak}^* $\left[\frac{\text{cm} \sqrt{\text{Hz}}}{\text{W}} \right]$	$\frac{(S/N)_{\text{Mond}}}{(S/N)_{\text{Sonne}}}$
MCT (Mond)	quadratisch, 1 mm^2	0,089 eV	$14,0 \text{ } \mu\text{m}$ bzw. 714 cm^{-1}	$5,0 \cdot 10^{10}$	1,7
MCT (Sonne)	quadratisch, 1 mm^2	0,071 eV	$17,6 \text{ } \mu\text{m}$ bzw. 568 cm^{-1}	$3,99 \cdot 10^{10}$	
InSb (Mond)	kreisförmig, $0,785 \text{ mm}^2$	0,23 eV	$4,35 \text{ } \mu\text{m}$ bzw. 2300 cm^{-1} durch Kaltfilter	$6,15 \cdot 10^{11}$	7,5
InSb (Sonne)	kreisförmig, $0,785 \text{ mm}^2$	0,23 eV	$5,4 \text{ } \mu\text{m}$ bzw. 1852 cm^{-1}	$3,9 \cdot 10^{11}$	

Tab. 4.1: Vergleich der Mond- und Sonnendetektoren. Die angegebenen Daten wurden den Datenblättern für die Detektoren entnommen (*Judson (1988, 1992 bzw. 1993) und Graseby (1995)*).

Beim MCT-Monddetektor wird ein optisches Breitbandfilter (Transmissionsbereich: $716 - 1120 \text{ cm}^{-1}$, siehe Filtertransmissionskurve in Anhang E) als Detektorfenster benutzt. Beim

Sonnendetektor ist dagegen ein auf einem Filtrerrad angebrachtes äußeres optisches Filter im Strahlengang angebracht. Deshalb wird die begrenzte Transmission ($T = 0,7$ bei ZnSe) des beim Sonnendetektor verwendeten Detektorfensters vermieden. Die dadurch erzielte gemessene S/N-Verbesserung beträgt einen Faktor 1,3. Daraus folgt für den Monddetektor ein im Vergleich zum Sonnendetektor 1,7-fach höheres S/N.

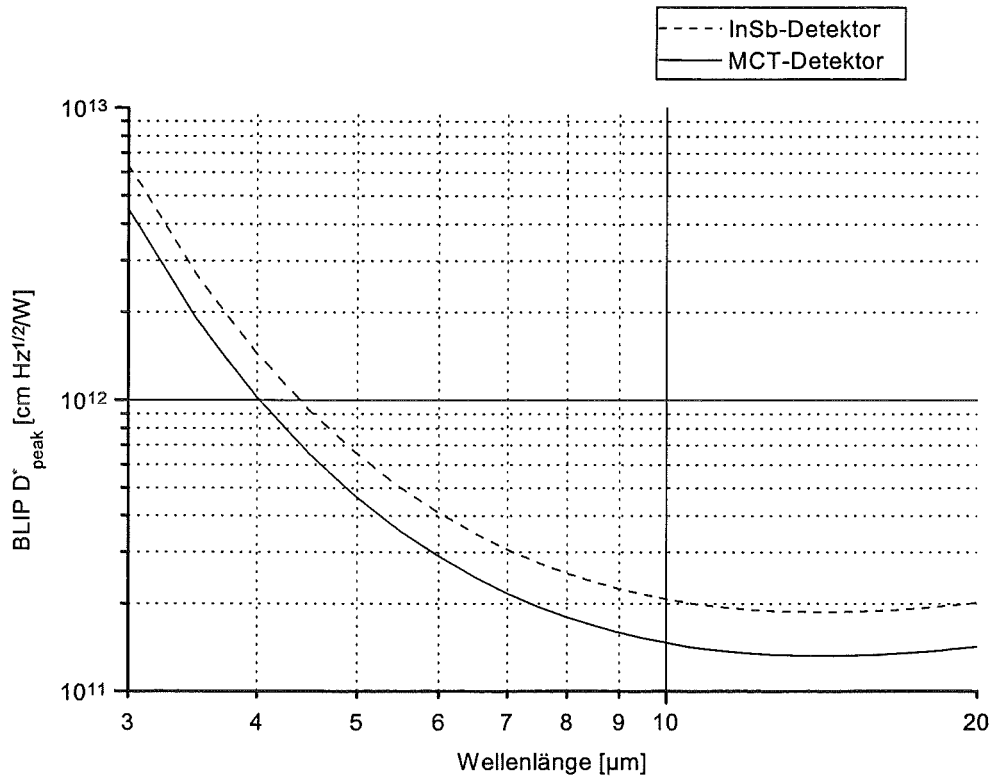


Abb. 4.2: Das von BLIP-Detektoren bei der cut-off-Wellenlänge theoretisch maximal erreichbare D^*_{peak} , das für $\eta = 1$, eine Umgebungstemperatur von 295 K und einem Durchmesser des Detektorgesichtsfelds von 30° nach Gl. (3.65) berechnet wurde.

Die InSb-Detektoren sind durch die einfallende Strahlung rauschbegrenzt (siehe Kap. 3.3.1.1). Deshalb wurde beim InSb-Monddetektor ein optisches Kurzpaßfilter direkt auf die gekühlte Blende des Detektors innerhalb des Dewars geklebt. Dieses gekühlte Filter transmittiert effektiv nur Strahlung mit Wellenzahlen größer als ca. 2700 cm^{-1} (siehe Filtertransmissionskurve im Anhang E). Dadurch wird die nicht interessierende langwellige Mond- und Umgebungsstrahlung abgeblockt und damit das photoneninduzierte und das Strahlungsrauschen verkleinert. Außerdem wird die Reflexion von Umgebungsstrahlung durch äußere Filter zum Detektor vermieden, und die Eigenemission des auf 77 K gekühlten Filters wird stark verringert. Das Kaltfilter entspricht der Verwendung eines Detektors mit kleinerer cut-off-Wellenlänge (siehe Abb. 4.2). Das im Vergleich zum Sonnendetektor um den Faktor 1,58 höhere D^*_{peak} des InSb-Monddetektors kann man mit Abb. 4.2 und Gl. (3.65) nachvollziehen, wenn man berücksichtigt, daß das Kaltfilter schon ab einer Wellenzahl 2300 cm^{-1} entsprechend $4,35 \mu\text{m}$ transmittiert und eine mittlere Transmission von ca. 0,75 besitzt, die durch η in Gl. (3.65) eingeht:

$$\frac{\text{BLIP } D^*_{\text{peak}}(4,35 \mu\text{m})}{\text{BLIP } D^*_{\text{peak}}(5,4 \mu\text{m})} \sqrt{0,75} \approx \frac{1 \cdot 10^{12}}{5,3 \cdot 10^{11}} 0,866 \approx 1,63 \quad (4.2)$$

Der Vorverstärker des InSb-Monddetektors wird bei höchster Verstärkungsstufe mit einem sehr hohen Feedbackwiderstand $R_f = 20 \text{ M}\Omega$ betrieben, der um einen Faktor 29,4 höher als beim Sonnendetektor ist. Da die Ausgangsspannung des Vorverstärkers nach Gl. (3.37) proportional zum Feedbackwiderstand ist und die Nyquist-Johnson-Rauschspannung nach Gl. (3.50) proportional zur Wurzel des Feedbackwiderstandes ist, gilt für das S/N:

$$\frac{S}{N} \propto \frac{R_f}{\sqrt{R_f}} = \sqrt{R_f} \quad (4.3)$$

Das S/N steigt also mit der Wurzel des Feedbackwiderstands. Dem Feedbackwiderstand ist jedoch eine Grenze durch die verstärkbare maximale Modulationsfrequenz f_{\max} nach Gl. (3.38) gesetzt. Deshalb muß die Scangeschwindigkeit v_s (1,27 cm/s) des beweglichen Retroreflektors bei Verwendung des Monddetektors im Vergleich zum Sonnendetektor halbiert werden, damit die maximale Modulationsfrequenz $f_M = 2 \kappa_c v_s$ von 20 kHz auf 10 kHz reduziert wird und gerade noch unterhalb von f_{\max} von ca. 10 kHz liegt.

Die S/N-Verbesserung des InSb-Monddetektors im Vergleich zum Sonnendetektor wurde zu einem Faktor von 7,5 bestimmt, der sich näherungsweise aus dem höheren D^*_{peak} (Faktor 1,58) und dem höheren Feedbackwiderstand (Faktor 5,42) ergibt.

4.3.1.1 Rauschmessungen

Um das Rauschverhalten der Detektoren zu überprüfen, wurden mit dem Spektrometer Rauschmessungen gegen einen stufenlos regelbaren Schwarzkörper bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

Um zusätzlich zu testen, ob das Rauschen der Detektoren durch Hintergrundphotonen begrenzt wird, wurden die Detektordewars aus dem Instrument genommen. Die Dewars wurden so vor einen sphärischen Spiegel gestellt, daß das Detektorelement auf der optischen Achse im Krümmungsmittelpunkt plaziert war. Durch diese Maßnahme wird das gekühlte Detektorelement auf sich selbst abgebildet. Unter der Annahme, daß die beobachtete Luftmasse nicht emittiert, fällt mit diesem Aufbau außer der Strahlung des Detektorfensters und Einstreuungen durch eine unvollkommene Spiegelbeschichtung keine Umgebungsstrahlung auf das Detektorelement.

Da zur jeweiligen Rauschmessung nur ein Scan durchgeführt wurde, war das spektrale Rauschen mit Schwingungen überlagert, die durch Spikes (dies sind quasi δ -Funktionen) im Interferogramm aufgrund elektronischer Störungen verursacht wurden. Diese Spikes wurden daher vor der Fouriertransformation numerisch entfernt und durch ein Stück Nulllinie ersetzt. Zur Bestimmung des spektralen Rauschens wurde das Betragsspektrum benutzt, das aus dem kurzen zweiseitigen Interferogramm zur Phasenbestimmung (siehe Kap. 3.3.2) berechnet wird und ein sehr hohes S/N besitzt. Dieses Betragsspektrum wurde vom Rauschspektrum abgezogen, so daß sich reines spektrales Rauschen um die Nulllinie ergab. Die Standardabweichung des Rauschens läßt sich dann durch eine Option der OPUS-Software von Bruker für einen beliebig wählbaren Spektralbereich berechnen. Als Maß für die detektierte Photonenflußdichte wurde das Integral über das gesamte Betragsspektrum benutzt.

Im langwelligen Spektralbereich wurde für die Rauschmessungen der MCT-Monddetektor benutzt und im kurzwelligen Bereich der InSb-Sonnendetektor. Das Ergebnis dieser Rauschmessungen ist in Abb. 4.3 für den MCT-Detektor dargestellt. Das Rauschen bleibt über den gesamten benutzten Temperaturbereich des Schwarzkörpers innerhalb der Fehler der Rauschbestimmung konstant, auch bei großen Strahlungsflußdichten. Auch die Messung gegen den sphärischen Spiegel zeigt kein verringertes Rauschen. Das Rauschen des MCT-Monddetektors ist damit weder signal- noch hintergrundbegrenzt, also detektorrauschbegrenzt. MCT-Detektoren mit einem höheren D^* (bei $\lambda_0 = 14 \mu\text{m}$) sind leider kommerziell nicht erhältlich. Verunreinigungen bei der Herstellung der MCT-Detektoren sind schwer zu vermeiden und erhöhen den Dunkelstrom und damit das Detektorrauschen (siehe Gl. (3.53)). Die Unterschiede in der Empfindlichkeit der verschiedenen MCT-Detektoren haben daher ihre Ursachen innerhalb der Detektoren (Reinheitsgrad des Halbleiterelements) bzw. der Vorverstärker (Vorspannung).

Das Ergebnis der Rauschmessungen für den InSb-Sonnendetektor ist in Abb. 4.4 dargestellt. Das mit der Wurzel aus der Strahlungsflußdichte linear ansteigende Rauschen ist deutlich zu erkennen. Der Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden mit der Ordinate entspricht der Kombination des Hintergrund- und des Detektorrauschens. Der im Vergleich zu diesem Schnittpunkt starke Abfall des Rauschens bei der Messung gegen den sphärischen Spiegel zeigt, daß das Hintergrundrauschen beim Sonnendetektor weiter reduziert werden kann und die Maßnahme des Einsetzens eines optischen Kaltfilters beim Monddetektor eine erhebliche Verkleinerung des Hintergrundrauschens zur Folge hat. Hier wurde nicht der Monddetektor zur Rauschmessung, sondern das baugleiche Halbleiterelement des Sonnendetektors benutzt, um das durch die Hintergrundstrahlung verursachte Rauschen deutlich zu machen, das beim Monddetektor praktisch nicht nachweisbar ist.

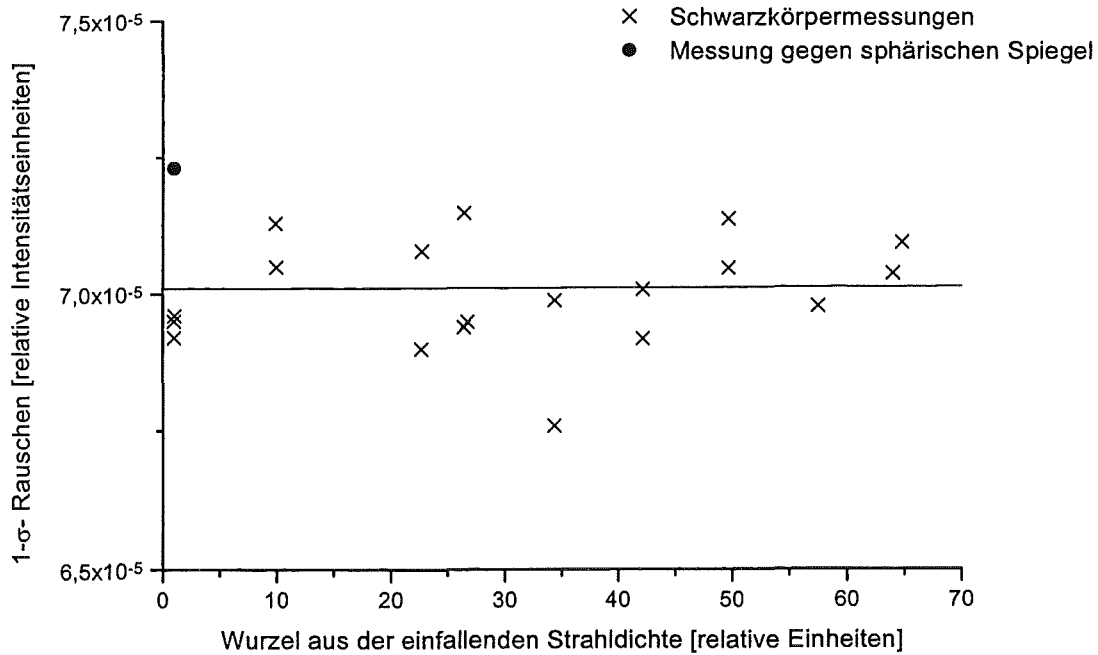


Abb. 4.3: Messungen der Standardabweichung σ des Rauschens mit dem MCT-Monddetektor.

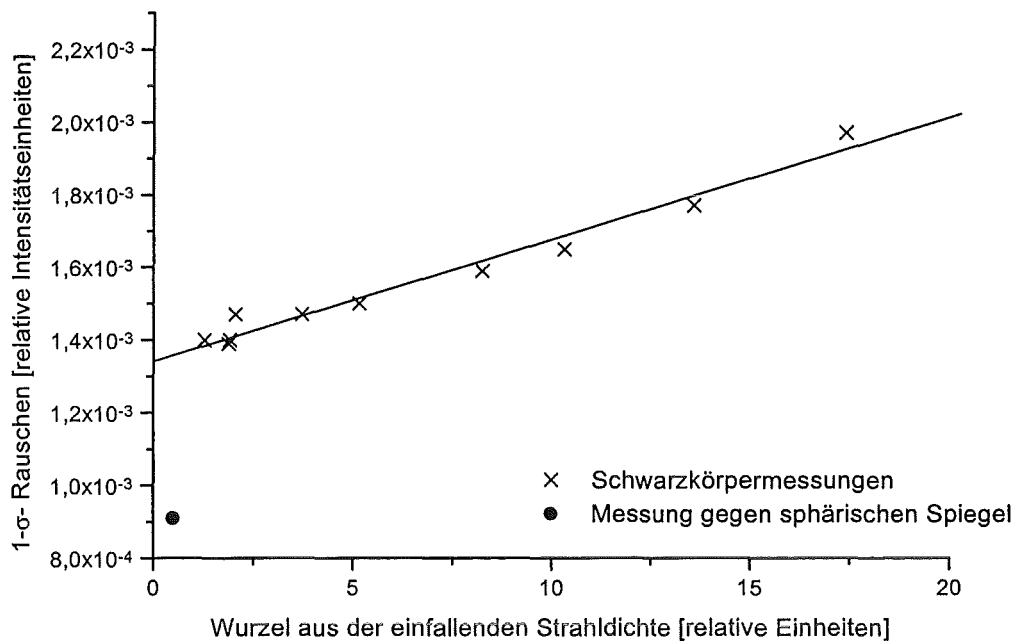


Abb. 4.4: Messungen der Standardabweichung σ des Rauschens mit dem InSb-Sonnendetektor ohne optischen Filter.

4.3.2 Der Umlenkspiegel in der Detektoroptik

Das Spektrometer sollte in der Lage sein, sämtliche meßbaren Spurengase möglichst gleichzeitig zu erfassen. Dazu ist es wünschenswert mit dem MCT- und InSb-Detektor gleichzeitig messen zu können. Diese Option wurde deshalb für reine Sonnenmessungen verwendet. Dazu wurde ein dichroitischer Strahlteiler in der Detektoroptik angebracht (T in Abb. 3.1), der den langwelligen Spektralbereich zum MCT-Detektor transmittiert bzw. den kurzwelligen Bereich zum InSb-Detektor reflektiert. Da das Transmissionsvermögen des dichroitischen Strahlteilers ca. 0,8 beträgt, tritt ein für Mondmessungen erheblicher Verlust an Strahlungsfluß auf. Außerdem emittiert der Dichroit bei Raumtemperatur selbst und erhöht die Eigenstrahlung der Detektoroptik (siehe Kap. 3.3.4) bzw. auch die nichtmodulierte Hintergrundstrahlung auf die Detektoren und damit deren Rauschen.

Deswegen wurde statt des dichroitischen Strahlteilers ein planer Umlenkspiegel mit Linearantrieb eingebaut, der für Messungen mit dem InSb-Detektor in den Strahlengang gefahren wird. Die MCT- und InSb-Messungen müssen nun zwar nacheinander ausgeführt werden, das S/N verbesserte sich jedoch für den MCT-Detektor um den Faktor 1,2. Beim InSb-Detektor konnte keine Änderung des S/N gemessen werden.

4.3.3 Der Mondverfolger

Der Mond- bzw. Sonnenverfolger besteht aus einem Planspiegel, der mittels Schrittmotoren um zwei senkrecht zueinander stehende Rotationsachsen bewegt werden kann. Dieser Spiegel kann daher der Sonne bzw. dem Mond nachgeführt werden. Die Schrittmotoren werden von einem Quadrantendetektor gesteuert, der aus vier für sichtbares Licht empfindlichen Silizium-Halbleiterelementen besteht. In der Eingangsoptik zwischen Spiegel S1 und der Blende B (siehe Abb. 4.1) wird ein kleiner Teil des fokussierten Sonnenstrahls durch einen Auskoppel-

spiegel aus dem Strahlengang auf den Quadrantendetektor gelenkt. Bei den früheren reinen Sonnenmessungen hatte dieser Quadrantendetektor aus Justierungsgründen ein Loch in der Mitte, wodurch detektierbarer Strahlungsfluß verloren ging. Für die Mondmessungen wurde deshalb ein empfindlicherer Quadrantendetektor (*Blumenstock (1994)*) ohne Loch eingesetzt, da die Strahldichte des am Mond reflektierten sichtbaren Sonnenlichts um einen Faktor von ca. $1,5 \cdot 10^{-6}$ kleiner ist als die Strahldichte des direkten Sonnenlichts (siehe Gl. (2.4); die Albedo des Mondes im Sichtbaren beträgt 0,07 (*Herrmann (1980)*)). Für Sonnenmessungen wird nun derselbe Quadrantendetektor mit einem neutralen Graufilter benutzt, das eine Transmission von 10^{-5} besitzt.

Die Ausgangssignale der Quadrantenelemente werden (mit im Vergleich zu den früher benutzten leistungsfähigeren Verstärkern) einzeln verstärkt und an einen elektronischen Differenzbildner weitergeleitet, der die Elektronik der Schrittmotoren ansteuert. Das Differenzsignal von je zwei gegenüberliegenden Elementen ergibt Null, wenn der gleiche Strahlungsfluß auf sie fällt. Empfängt ein Quadrant mehr Strahlungsfluß als ein gegenüberliegender, steuert der Differenzbildner die Schrittmotoren so lange an, bis das Differenzsignal wieder Null ist. Dadurch wird das Fokalbild der Sonne bzw. des Mondes konstant auf der Gesichtsfeldblende B in der Eingangsoptik gehalten.

5 Kalibrierung der Spektren

5.1 Grundlagen

Falls die Eigenstrahlung des Gerätes die gleiche Phase hat wie die Quelle (siehe Kap. 3.3.4), d.h. wenn die Strahlteileremission vernachlässigbar ist, und der Detektor linear arbeitet, ist das gemessene Spektrum $S(\kappa)$ die lineare Geräteantwort auf die vom Detektor empfangene spektrale Strahldichte:

$$S(\kappa) = r(\kappa) [L(\kappa) + L_0(\kappa)] \quad (5.1)$$

$L(\kappa)$ ist die spektrale Strahldichte der Quelle, $L_0(\kappa)$ ist die spektrale Strahldichte der Eigenstrahlung des Gerätes und $r(\kappa)$ ist die Antwortfunktion des Spektrometers. Kalibrieren bedeutet, aus dieser Gleichung die spektrale Strahldichte der Quelle $L(\kappa)$ zu bestimmen. Dazu müssen die beiden unbekanntenen Größen $L_0(\kappa)$ und $r(\kappa)$ mit Hilfe von mindestens zwei Messungen mit bekannter spektraler Strahldichte der Quelle berechnet werden. Unter der Voraussetzung, daß der Detektor im beobachteten Strahldichtebereich linear arbeitet, können diese beiden Größen durch Messen der Spektren eines kalten (k) und eines warmen (w) Schwarzkörpers mit bekannten Temperaturen nach den Gl. (5.2) und (5.3) bestimmt werden. Die gemessene spektrale Strahldichteverteilung eines idealen Schwarzkörpers mit einem Emissionsvermögen von 1 stimmt mit der Planckfunktion $B(\kappa, T)$ überein (siehe Gl. (B.8) in Anhang B), wenn die Schwarzkörperstrahlung das gesamte Spektrometergesichtsfeld ausfüllt.

$$r(\kappa) = \frac{S_w(\kappa) - S_k(\kappa)}{B(\kappa, T_w) - B(\kappa, T_k)} \quad (5.2)$$

$$L_0(\kappa) = \frac{S_k(\kappa)}{r(\kappa)} - B(\kappa, T_k) \quad (5.3)$$

Durch Einsetzen dieser beiden Größen in Gl. (5.1) folgt die Kalibrierbeziehung:

$$L(\kappa) = \frac{S(\kappa) - S_k(\kappa)}{S_w(\kappa) - S_k(\kappa)} [B(\kappa, T_w) - B(\kappa, T_k)] + B(\kappa, T_k) \quad (5.4)$$

Falls die Eigenstrahlung vernachlässigt werden kann, wie z. B. bei Sonnenmessungen oder Mondmessungen mit dem InSb-Detektor, fällt L_0 in Gl. (5.1) weg und es genügt eine Referenzmessung bei einer Schwarzkörpertemperatur zur Kalibrierung der Spektren. In diesem Fall fallen in der Kalibrierbeziehung (5.4) sämtliche Terme mit dem Index k weg.

Falls die Phase der Eigenstrahlung sich von der Phase der Quellenstrahlung unterscheidet, d.h. wenn die Strahlteileremission oder die thermische Strahlung der Detektoroptik einen erheblichen Beitrag zur Eigenstrahlung liefert, müssen die gemessenen komplexen Spektren $S(\kappa)$, d.h. die Fouriertransformierten der nicht phasenkorrigierten Interferogramme betrachtet werden (siehe Gl. (3.11)). Dann folgt statt Gl. (5.1):

$$S(\kappa) = r(\kappa) [L(\kappa) + L_0(\kappa) e^{i\phi_0(\kappa)}] e^{i\phi_r(\kappa)} \quad (5.5)$$

Hierbei ist ϕ_r die normale instrumentelle Phase für die Quellenstrahlung und ϕ_0 die Differenz der Phase der Eigenstrahlung zu ϕ_r (siehe Abb. 3.2). Nun ist S für festes κ eine lineare Funktion von L mit vier unbekanntem Parametern (r , ϕ_r , L_0 und ϕ_0). Daher sind mindestens zwei komplexe Schwarzkörperspektren bei verschiedenen Temperaturen nötig, um diese Parameter bestimmen zu können. Die Temperatur eines Referenzschwarzkörpers muß dabei wesentlich kleiner als die Temperatur des Instrumentes sein, um Informationen über die Phase der instrumentellen Eigenstrahlung gewinnen und damit ϕ_0 bestimmen zu können. Der unbekannte komplexe Eigenstrahlungsoffset $S_t(\kappa) = r(\kappa) L_0(\kappa) e^{i\phi_0(\kappa)+\phi_r(\kappa)}$ kann dann durch Differenzbildung von komplexen Spektren eliminiert werden (siehe Abb. 3.2):

$$S(\kappa) - S_k(\kappa) = r(\kappa) [L(\kappa) - B(\kappa, T_k)] e^{i\phi_r(\kappa)} \quad (5.6)$$

$$S_w(\kappa) - S_k(\kappa) = r(\kappa) [B(\kappa, T_w) - B(\kappa, T_k)] e^{i\phi_r(\kappa)} \quad (5.7)$$

Dabei ist für die Vergleichbarkeit der verschiedenen Phasen zu beachten, daß der Anfangspunkt der Interferogrammabtaupunkte bei allen Messungen an der gleichen Stelle liegt. Dann können z.B. auch Schwarzkörperspektren mit geringer spektraler Auflösung und somit geringerem Rauschen aufgenommen werden, damit nicht unnötigerweise zusätzliches Rauschen durch die Kalibrierung in die auszuwertenden Spektren eingebracht wird. Durch Division von Gl. (5.6) durch Gl. (5.7) lassen sich ϕ_r und $r(\kappa)$ eliminieren und es ergibt sich die Kalibrierbeziehung, die von *Revercomb et al. (1988)* zum ersten Mal hergeleitet wurde:

$$L(\kappa) = \underbrace{\operatorname{Re} \left[\frac{S(\kappa) - S_k(\kappa)}{S_w(\kappa) - S_k(\kappa)} \right]}_{A(\kappa)} [B(\kappa, T_w) - B(\kappa, T_k)] + B(\kappa, T_k) \quad (5.8)$$

$A(\kappa)$ aus Gl. (5.8) lautet ausführlich:

$$A(\kappa) = \frac{[S_{\operatorname{Re}}(\kappa) - S_{k,\operatorname{Re}}(\kappa)][S_{w,\operatorname{Re}}(\kappa) - S_{k,\operatorname{Re}}(\kappa)] + [S_{\operatorname{Im}}(\kappa) - S_{k,\operatorname{Im}}(\kappa)][S_{w,\operatorname{Im}}(\kappa) - S_{k,\operatorname{Im}}(\kappa)]}{[S_{w,\operatorname{Re}}(\kappa) - S_{k,\operatorname{Re}}(\kappa)]^2 + [S_{w,\operatorname{Im}}(\kappa) - S_{k,\operatorname{Im}}(\kappa)]^2} \quad (5.9)$$

Hierbei ist $S_{\operatorname{Re}}(\kappa) = S(\kappa) \cos\phi(\kappa)$ der Realteil des gemessenen Betragspektrums $S(\kappa)$ mit der gemessenen Phase ϕ und $S_{\operatorname{Im}}(\kappa) = S(\kappa) \sin\phi(\kappa)$ der entsprechende Imaginärteil.

Ein großer Vorteil der Beziehung Gl. (5.8) ist, daß Kalibrierung und Phasenkorrektur in einer Gleichung zusammengefaßt sind.

Zur Gl. (5.8) ist zu bemerken, daß der Bruch der Differenzen von komplexen Spektren für ideale Spektren ohne Rauschen real ist, da die Differenzen im Zähler und Nenner dieselbe Phase besitzen. Da bei den hier verwendeten verrauschten Spektren ein geringer Imaginärteil bestehen bleibt, wird der Realteil dieses Bruches berechnet. Eine Betragsbildung würde das Rauschen des Imaginärteils in das kalibrierte Spektrum einbringen und dieses deshalb um einen Faktor $\sqrt{2}$ erhöhen. Alternativ zur Subtraktion der komplexen Spektren können bei stabilem ZPD auch die nichtphasenkorrigierten Interferogramme voneinander subtrahiert und danach phasenkorrigiert und fouriertransformiert werden.

5.2 Die Referenz-Schwarzkörper

Um Messungen gegen die Referenz-Schwarzkörper durchzuführen, wird ein sphärischer Fokussierspiegel mit einer Brennweite von 400 mm benutzt, der vor dem jeweilig verwendeten Schwarzkörper installiert wird. Dieser Spiegel bildet die Gesichtsfeldblende (B in Abb. 4.1) mit einem Durchmesser von 1,4 mm (MCT-Detektor) bzw. 1,85 mm (InSb-Detektor) auf einen Bilddurchmesser von 2,55 bzw. 3,36 mm in die jeweilige Hohlraumöffnung ab. Außerdem wird jeweils noch ein Planspiegel benutzt, um den Strahl in das Instrument umzulenken. Die Mondmessungen werden auch mit zwei Spiegeln (der Planspiegel des Mondverfolgers und ein planer Umlenkspiegel) mit denselben Aluminiumbeschichtungen ausgeführt, so daß für beide Meßprozeduren dasselbe Reflexionsvermögen der Einkoppeloptik erwartet und vorausgesetzt wird.

5.2.1 Der temperaturregelbare, „warme“ Schwarzkörper

Als warmer Referenzstrahler wurde ein kommerziell erhältlicher luftgekühlter Schwarzkörper benutzt, der bei *Gerhardt (1991)* ausführlich beschrieben ist. Die Temperatur ist von 323 bis 1273 K stufenlos regelbar. Der Temperaturfehler wird bei Langzeitbetrieb mit $\pm 2,5$ K angegeben. Der Schwarzkörper besteht aus einem zylindrischen Hohlraum von 25,4 mm Durchmesser mit einer konischen Grundfläche, für den ein Gesamtemissionsvermögen von $0,99 \pm 0,01$ angegeben wird. Das Aperturrad dieses Schwarzkörpers wurde auf eine Öffnung von 6,4 mm eingestellt.

5.2.2 Der Flüssig-Stickstoff-(LN₂) Schwarzkörper

Als kalter Referenzstrahler wurde ein im Vergleich zu früheren Untersuchungen (*Schreiber et al. (1996)*) verbesserter Schwarzkörper ohne Eingangsfenster entwickelt (Abb. 5.1, *Schreiber et al. (1997)*). Ein Eingangsfenster, das das Gesamtemissionsvermögen stark erniedrigen würde, konnte vermieden werden, indem der Schwarzkörper in einen Flüssig-Stickstoff-Behälter gestellt wurde. Der Behälter besitzt eine Deckelöffnung, deren Durchmesser größer ist als der Durchmesser des Infrarotstrahls zum Fokussierspiegel. Das trockene Stickstoffgas verdampft kontinuierlich von der Oberfläche des flüssigen Stickstoffs (LN₂) und verläßt den Behälter durch die Deckelöffnung, während es dadurch den im Behälter vorhandenen Wasserdampf verdrängt. Nach dem Abkühlen des Schwarzkörpers konnte kein kondensiertes Wassereis innerhalb des Hohlraumes beobachtet werden. Um eine im Vergleich zu einem evakuierten Dewar höhere Verdampfungsrate des flüssigen Stickstoffs zu gewährleisten, wurde ein PVC-Behälter mit einer Styroporschicht als Temperaturisolation gewählt. Der Kupferkörper besitzt einen tiefen zylindrischen Hohlraum mit einer konischen Grundfläche. Um die Innenwände des Hohlraumes mit einem Schwarzlack beschichten zu können, wurde der Schwarzkörper in Richtung der Zylinderachse halbiert. Nach der Beschichtung wurden beide Hälften fest zusammengeschraubt. Die Fuge zwischen beiden Hälften wurde mit Silicon abgedichtet, um die Diffusion von flüssigem Stickstoff in den Hohlraum zu verhindern. Die Innenwände des Hohlraums wurden mit einem speziellen Schwarzlack mit hohem Emissionsvermögen beschichtet (System 1002E der Firma Herberts in Wuppertal). Der Beschichtungsprozess ergibt eine vielschichtige Lackschicht mit einer Dicke von einigen 100 µm. Das spektrale Emissi-

onsvermögen der Beschichtung wurde von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Berlin ausgemessen. Das Meßergebnis zeigt eine flache Kurve zwischen 0,97 und 0,98 im interessierenden Spektralbereich zwischen 700 und 1200 cm^{-1} (Lohrengel et al. (1990)). Mit den Maßen, die in Abb. 5.1 angegeben sind, läßt sich das effektive Emissionsvermögen des Hohlraums abschätzen, das aufgrund der Mehrfachreflexionen von Strahlung innerhalb des Hohlraums erheblich größer ist als das der Beschichtung. Das effektive Emissionsvermögen kann nach einer von Gouffé vorgeschlagenen Approximation berechnet werden (LaRocca (1985)):

$$\varepsilon_0 = \varepsilon'_0 (1 + b), \quad (5.10)$$

$$\text{mit } \varepsilon'_0 = \frac{\varepsilon}{\varepsilon \left(1 - \frac{s}{S}\right) + \frac{s}{S}} \text{ und } b = (1 - \varepsilon) \left(\frac{s}{S} - \frac{s}{S_0}\right).$$

Hierbei ist ε das Emissionsvermögen der Beschichtung, s die Fläche der Aperturöffnung, S die Oberfläche der Hohlraumwand. S_0 ist die Oberfläche einer Kugel mit einem Durchmesser, der der Tiefe des Hohlraums senkrecht zur Aperturfläche entspricht. Daraus folgt für ein Emissionsvermögen der Beschichtung von 0,97 ein effektives Emissionsvermögen für den Hohlraum von 0,9998. Selbst ein relativ schlechter Schwarzlack mit einem Emissionsvermögen von 0,8 würde ein effektives Emissionsvermögen von 0,9977 liefern. Nach einer anderen Approximation erster Ordnung von DeVos (LaRocca (1985)) liegt das Emissionsvermögen eines vergleichbaren zylindrischen Hohlraums mit einem Emissionsvermögen der Beschichtung von 0,97 bei 0,9995. Um den Hohlraumeffekt zu verstärken, muß nach Gl. (5.10) das Verhältnis der Fläche der Aperturöffnung zu der Fläche der beschichteten Hohlraumwände so klein wie praktikabel gewählt werden. Dann kann auch mit einer relativ schlechten Beschichtung des Hohlraums ein ausreichendes effektives Emissionsvermögen erzielt werden.

Vor jeder Messung mit dem Schwarzkörper wird der Behälter langsam bis zur Hälfte mit flüssigem Stickstoff gefüllt, indem ein spezieller, in der dafür vorgesehenen Deckelöffnung befestigter Trichter benutzt wird. Der Füllstand kann an einem Stab, der an einem Styroporschwimmer befestigt, abgelesen werden. Der flüssige Stickstoff umgibt dann die untere Hälfte des zylindrischen Kupferkörpers. Nach einer Abkühlzeit von ca. 5 min erreicht der Kupferkörper eine Endtemperatur von 78 K, die mit einem Pt-100-Temperaturwiderstand gemessen wird, der in einem Bohrloch in der Oberseite des Kupferkörpers steckt. Der gesamte flüssige Stickstoff verdampft in ca. einer Stunde. Die Strahlungstemperatur T_s des Schwarzkörpers wird bei einer Wellenzahl von 900 cm^{-1} abgeschätzt, indem die Umgebungstemperatur von 295 K und das abgeschätzte effektive Emissionsvermögen ε_0 benutzt wird:

$$L(900 \text{ cm}^{-1}, T_s) = \varepsilon_0 B(900 \text{ cm}^{-1}, 78 \text{ K}) + (1 - \varepsilon_0) B(900 \text{ cm}^{-1}, 295 \text{ K}) \quad (5.11)$$

Daraus folgt eine Strahlungstemperatur des Schwarzkörpers bei $\varepsilon_0 = 0,9998$ von $T_s = 101 \text{ K}$ und bei $\varepsilon_0 = 0,9995$ von $T_s = 108,3 \text{ K}$. Dieses Ergebnis ist eine wesentliche Verbesserung im Vergleich zu der Strahlungstemperatur von 190 K bei 900 cm^{-1} , die für den früher eingesetzten LN_2 -Schwarzkörper mit Eingangsfenster abgeschätzt wurde (Schreiber et al. (1996)). Da $L(T_s) \ll B(295 \text{ K})$ gilt, kann mit dieser Strahlungsquelle praktisch die reine Eigenstrahlung eines Infrarotspektrometers detektiert werden.

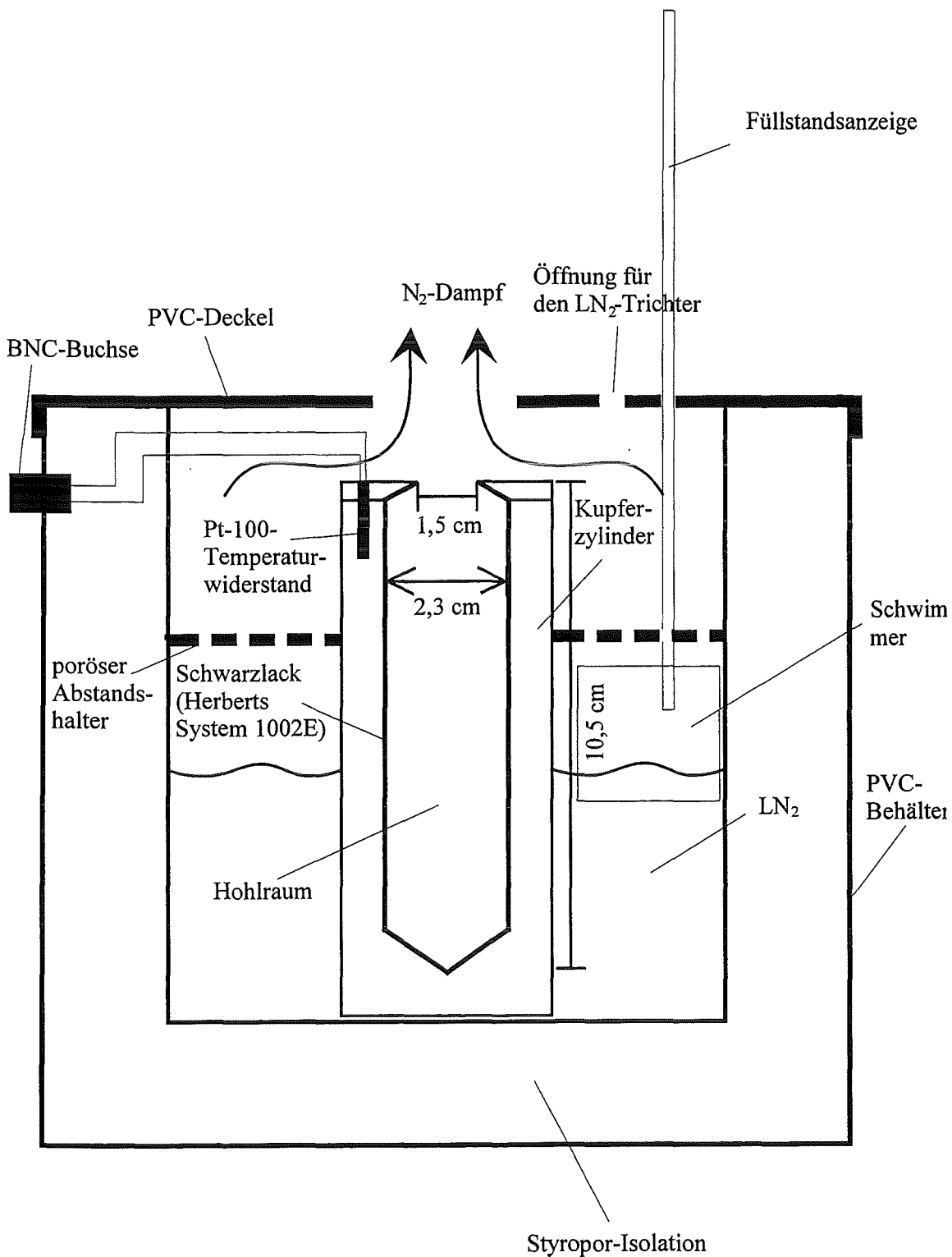


Abb. 5.1: Prinzipieller Aufbau des LN₂-Schwarzkörpers (nicht maßstabsgerecht).

Die Streuung von Infrarotstrahlung an kondensierten Aerosolen unbekannter Größe, die durch den kalten Stickstoffdampf entstehen könnten, wird vernachlässigt. Bei Aerosoldurchmessern von einigen μm käme die Mie-Streuung zum Tragen. Dagegen würde bei Aerosoldurchmessern von einigen Zehntel μm die Rayleigh-Streuung überwiegen. Da im sichtbaren Licht nach

vollständiger Abkühlung auf 78 K keine Streuung registriert werden konnte, sollte die im mittleren Infrarotbereich erwartete Streuintensität sehr gering sein (die Streuintensität bei Rayleigh-Streuung ist proportional zu $1/\lambda^4$, während sie bei Mie-Streuung proportional zu $1/\lambda^{1,3}$ angenommen werden kann.)

Dieser neu entwickelte LN_2 -Schwarzkörper ist einfach und ohne aufwendige Evakuierung anwendbar. Aufgrund des hohen Emissionsvermögens und der genau bekannten Temperatur ist eine exakte radiometrische Kalibrierung für alle möglichen Arten von Infrarotspektrometern möglich. Dieser kalte Schwarzkörper ist ein leicht handhabbarer Ersatz für Kalibriermessungen gegen den kalten Weltraum, die z.B. bei bodengebundenen Messungen nicht möglich sind.

5.3 Die Kalibrierung der MCT-Spektren

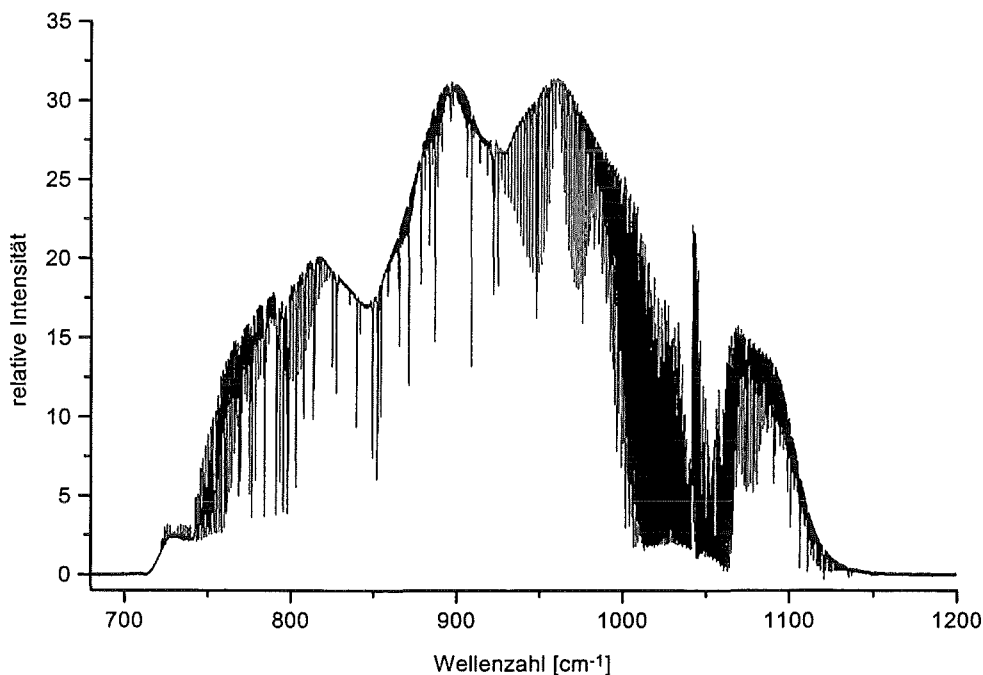


Abb. 5.2: Lunares MCT-Rohspektrum vom 06. Februar 1996 (23.21 - 23.33 UT, Esrange).

Abb. 5.2 zeigt ein gemessenes, nichtkalibriertes lunares MCT-Spektrum mit einer spektralen Auflösung von $0,02 \text{ cm}^{-1}$, das am 06. Februar 1996 zwischen 23.21 und 23.33 UT in der Forschungsstation Esrange bei Kiruna in Nordschweden aufgenommen wurde. Die einhüllende Filtertransmissionskurve und der Untergrund aufgrund der instrumentellen und atmosphärischen Eigenemission sind deutlich zu erkennen. Dieses Spektrum muß zur Auswertung kalibriert werden, d. h. in spektralen Strahldichteinheiten vorliegen, damit der Untergrund aufgrund der instrumentellen Eigenstrahlung verschwindet. Das Strahlungsübertragungsprogramm RAT (v. *Clarmann (1994)*) berücksichtigt die Strahlungscharakteristik der Quelle und das Absorptions- und Emissionsverhalten der Atmosphäre, so daß die Auswertung von kalibrierten lunaren Spektren korrekte Ergebnisse liefert.

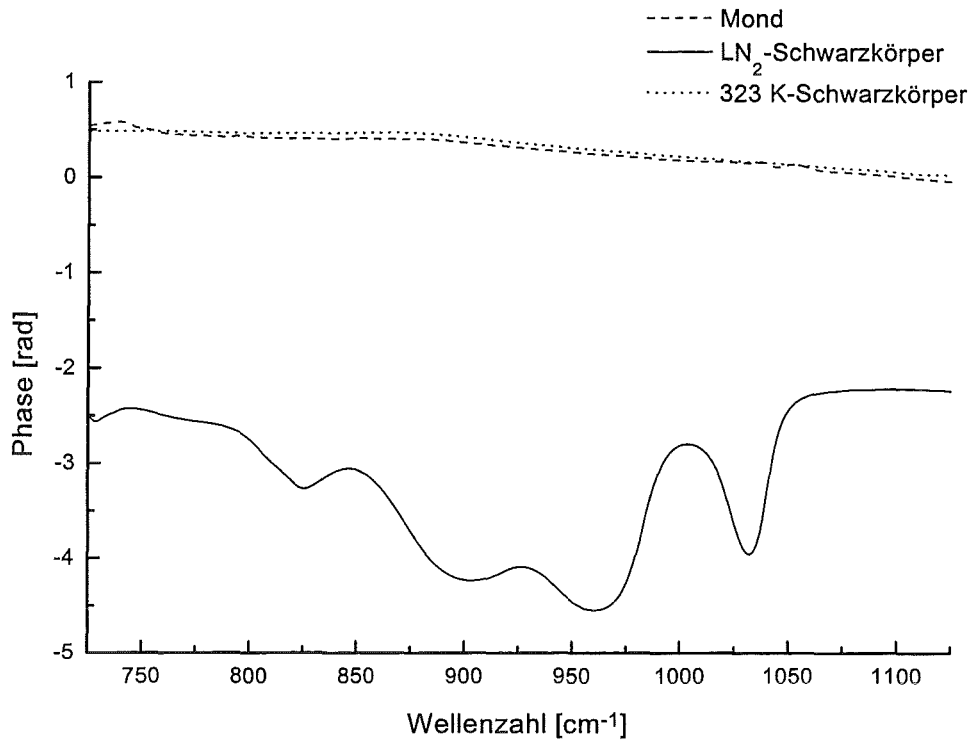


Abb. 5.3: Phasenspektren mit einer spektralen Auflösung von 4 cm^{-1} aus Messungen mit verschiedenen Strahlungsquellen: Mond, 323K-Schwarzkörper und LN_2 -Schwarzkörper (78 K). Das Phasenspektrum des LN_2 -Schwarzkörpers zeigt starke spektrale Variationen aufgrund von thermischer Strahlteileremission.

In Abb. 5.3 sind die Phasenspektren der Messungen gegen den Mond, den 323 K-Schwarzkörper und den LN_2 -Schwarzkörper bei 78 K aufgetragen. Das Phasenspektrum des LN_2 -Schwarzkörpers weicht deutlich von den Phasenspektren der anderen wärmeren Quellen ab. Wenn die LN_2 -Quelle benutzt wird, ist die einfallende Strahlungsleistung vergleichbar mit der thermischen Geräteemission. Infolge des Strahlteileranteiles verändert sich die Phase stark mit der einfallenden spektralen Strahldichte und somit auch mit der Wellenzahl (siehe Abb. 3.2). Um diese Phasenanomalien des instrumentellen Eigenstrahlungsuntergrundes zu berücksichtigen, müssen die komplexen Spektren mit ihrer inhärenten Phaseninformation für eine korrekte Kalibrierung benutzt werden, d.h. für die lunaren MCT-Spektren muß die Kalibrierbeziehung nach Gl. (5.8) verwendet werden.

5.3.1 Linearität des MCT-Detektors

Eine wesentliche Voraussetzung zur Anwendung der Gl. (5.1) und somit der Kalibrierbeziehung (Gl. (5.8)) ist die Linearität der Detektoren. Im Falle der Linearität sollte Gl. (5.1) bei einer Variation der einfallenden Strahldichte für konstante Wellenzahl eine Gerade mit der konstanten Steigung r beschreiben. Dies wurde für den MCT-Monddetektor bei einer Wellenzahl von 900 cm^{-1} für Schwarzkörperquellen mit Temperaturen zwischen 78 und 673 K untersucht, wobei der den Mondmessungen entsprechende Gesichtsfeldblendendurchmesser von 1,4 mm benutzt wurde. In Abb. 5.4 sind die relativen Spektralwerte der gemessenen Betragspektren über den spektralen Strahldichten nach dem Planckschen Strahlungsgesetz bei den entsprechenden Schwarzkörpertemperaturen aufgetragen. Eine signifikante Abweichung von

5 Kalibrierung der Spektren

der Linearität ist erst für Schwarzkörpertemperaturen über 473 K zu erkennen, die deutlich über der Temperatur der Mondoberfläche von ca. 370 K liegt. Bei diesen hohen Schwarzkörpertemperaturen verursacht die hohe einfallende Strahldichte eine Übersteuerung und damit Sättigung des Detektors. Damit der MCT-Detektor innerhalb seines Linearitätsbereiches arbeitet, wurde eine Schwarzkörpertemperatur von 323 K für den warmen Referenzschwarzkörper gewählt. Die Abweichung des Meßpunktes beim LN_2 -Schwarzkörper (78 K) kann durch die abweichende Phase der Eigenstrahlung aufgrund der Strahlteileremission erklärt werden (siehe Kap. 3.3.4).

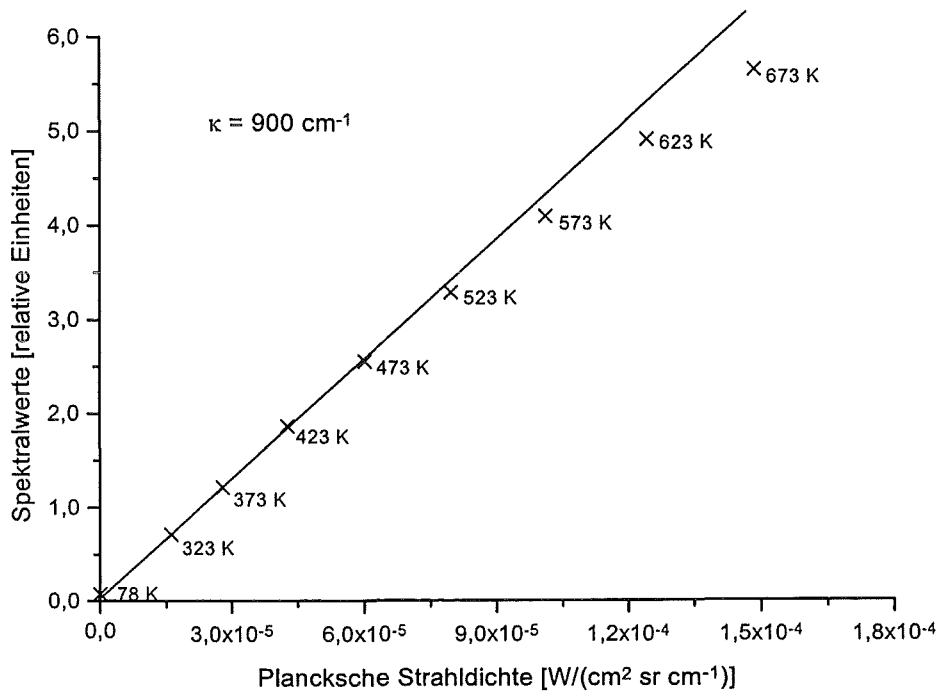


Abb. 5.4: Gemessene Spektralwerte bei einer Wellenzahl von 900 cm^{-1} für Schwarzkörpertemperaturen zwischen 78 und 673 K als Funktion der entsprechenden Planckschen Strahldichte.

5.3.2 Ergebnis der Kalibrierung

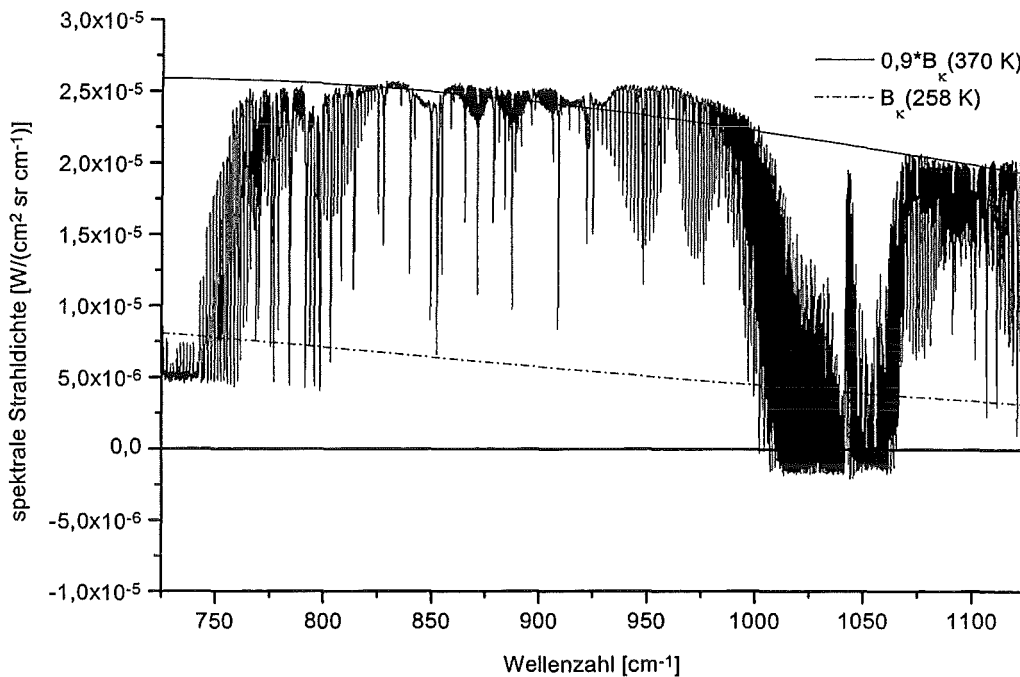


Abb. 5.5: Das Spektrum aus Abb. 5.2, das mit einem 323 K- und 423 K-Schwarzkörper nach der im Text beschriebenen Methode kalibriert wurde. Diese Kalibrierung ist falsch, da der instrumentelle Eigenstrahlungsuntergrund nicht korrekt berücksichtigt wird.

In Abb. 5.5 wird dasselbe Spektrum wie in Abb. 5.2 gezeigt, das nach der in Kap. 5.1 beschriebenen Methode der komplexen Zwei-Punktkalibrierung mit einem 323- und 423 K-Referenzschwarzkörper kalibriert wurde. Dennoch ist dieses Spektrum falsch kalibriert, da bei diesen hohen Schwarzkörpertemperaturen die anomale Phase des Eigenstrahlungsuntergrundes nicht berücksichtigt wird. Dies ist auch daran zu erkennen, daß eine nicht komplex ausgeführte Zwei-Punktkalibrierung nach Gl. (5.4) bei diesen Schwarzkörpertemperaturen das identische Ergebnisspektrum liefert. Die hier benutzten Referenzschwarzkörper können somit die komplexe Eigenstrahlung in Gl. (5.5) nicht erfassen, da sie beide wärmer als das Instrument sind. Die gesättigten CO_2 -Linien zwischen 725 und 800 cm^{-1} unterschreiten den spektralen Untergrund, der durch die Plancksche Strahldichteverteilung $B_{\kappa}(T)$ bei einer gemessenen Lufttemperatur von 258 K vorgegeben wird. Außerdem überschreitet die Einhüllende des Spektrums die Strahldichte der Mondoberfläche. Das gesättigte 9,6 μm -Band (ca. 1040 cm^{-1}) des stratosphärischen Ozons nimmt sogar physikalisch unmögliche negative Strahldichtewerte an. Eine Auswertung dieses Spektrums liefert generell zu hohe Säulengehalte der Spurengase, da die Linientiefe durch diese Kalibrierung überschätzt wird.

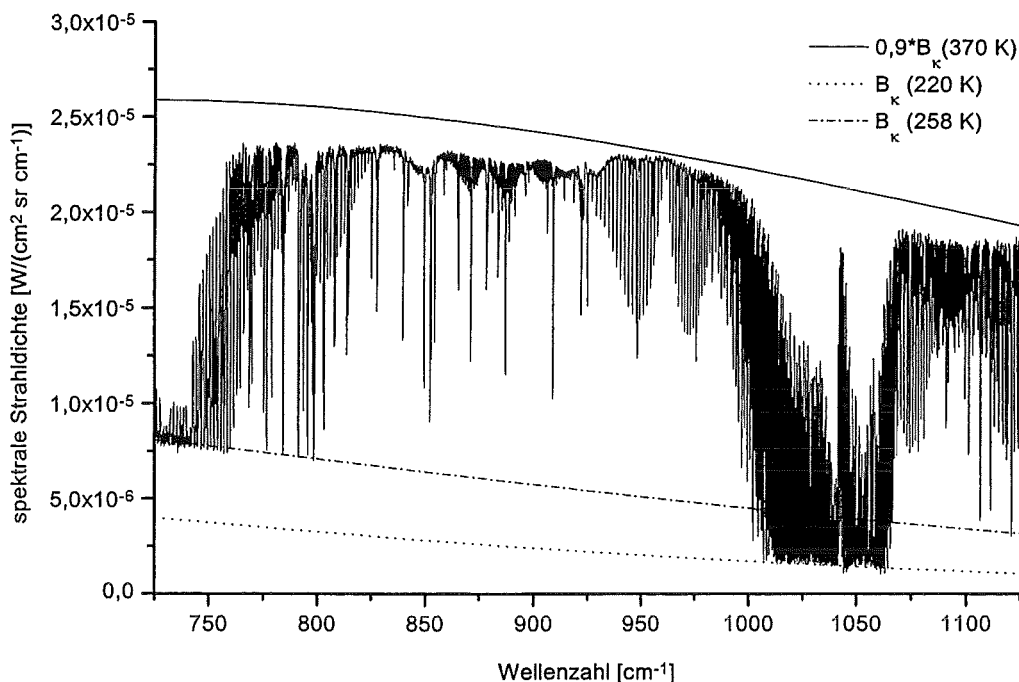


Abb. 5.6: Das Spektrum aus Abb. 5.2, das nach der im Text beschriebenen komplexen Zwei-Punkt-Methode unter Benutzung des LN_2 - und des 323 K -Schwarzkörpers korrekt kalibriert wurde. Eingezeichnet sind außerdem die Strahldichteverteilungen nach Planck für die Temperaturen der Mondoberfläche (370 K), der am Boden gemessenen Lufttemperatur (258 K). Die Strahldichteverteilung für den Untergrund der gesättigten Bande stratosphärischen Ozons bei 1040 cm^{-1} wurde angepaßt und ergab eine Temperatur von 220 K .

In Abb. 5.6 ist dagegen das mit dem LN_2 - und einem 323 K -Referenzschwarzkörper kalibrierte Spektrum dargestellt. Um zusätzliches Rauschen zu vermeiden, wurde eine spektrale Auflösung aller Schwarzkörpermessungen von lediglich 1 cm^{-1} gewählt. Dabei wurden für sämtliche warmen Referenzschwarzkörper (auch InSb-Referenzmessungen) 200 Interferogramme und für den LN_2 -Schwarzkörper 400 Interferogramme koaddiert. Die Einhüllende ist relativ glatt und weist nur noch sehr schwach einige Charakteristiken der Transmissionskurve des benutzten optischen Filters auf. Die Plancksche Strahldichtefunktion für eine Temperatur von 370 K und einem Emissionsvermögen von $0,9$ (Mondoberfläche, siehe Kap. 2.2.2) beschreibt den Verlauf der Einhüllenden relativ gut. Der verbleibende Untergrund rührt von der thermischen atmosphärischen Emission her. Dies ist z.B. an der gesättigten Ozonbande zwischen 1000 und 1075 cm^{-1} zu erkennen, deren Offset am besten durch eine Planckfunktion bei einer Temperatur von 220 K angepaßt wird, die einer stratosphärischen Temperatur entspricht. Die Planckfunktion bei der gemessenen Lufttemperatur am Boden von 258 K stimmt sehr gut mit dem Offset der gesättigten CO_2 -Linien überein.

5.4 Kalibrierung der InSb-Spektren

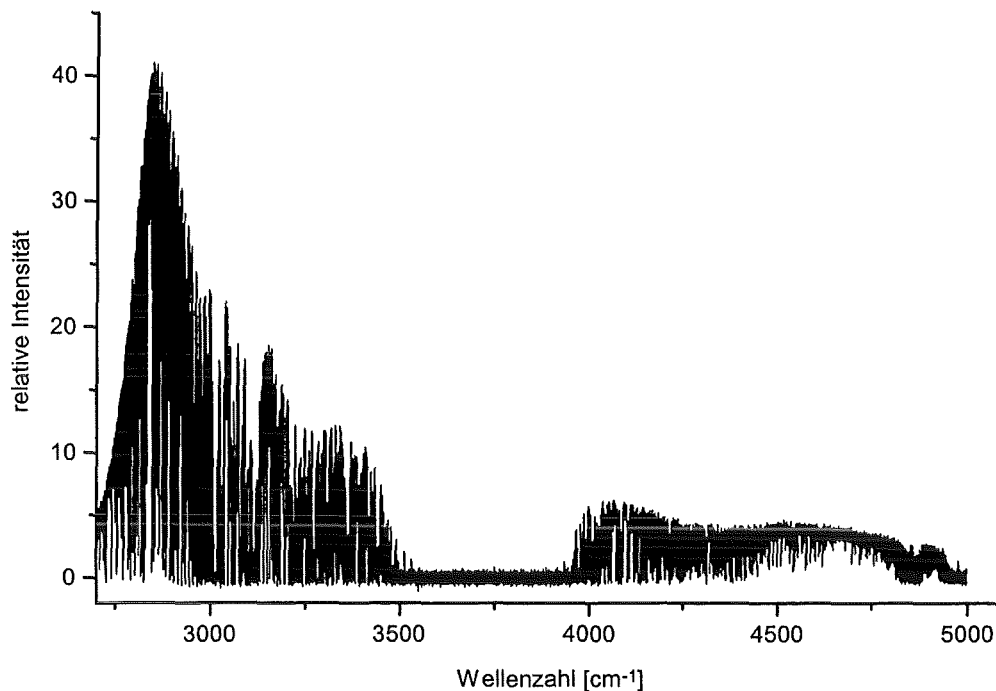


Abb. 5.7: Einzelnes lunares InSb-Rohspektrum.

In Abb. 5.7 ist ein nicht kalibriertes lunares InSb-Spektrum mit einer spektralen Auflösung von $0,02 \text{ cm}^{-1}$ abgebildet, das am 06. Februar zwischen 22.36 und 22.48 Uhr UT gemessen wurde. Da ein Kurzpaßfilter mit glattem Transmissionsverlauf (siehe Anhang E) verwendet wurde, ist der Verlauf der Einhüllenden relativ glatt. Zwischen 3600 und 3900 cm^{-1} ist keine Strahldichte zu registrieren, da hier eine starke Wasserdampfabsorption vorherrscht. Dieses stark verrauschte Einzelspektrum zeigt, warum mehrere Spektren zur Verbesserung des S/N mit der Luftmasse gewichtet gemittelt werden mußten. Um diese Mittelung durchführen zu können, müssen die Einzelspektren als Transmissionsspektren vorliegen, die wiederum aus kalibrierten Spektren berechnet werden können. Da im InSb-Bereich die Eigenstrahlung des Instruments vernachlässigt werden kann (siehe Kap. 2.2.2), ist eine Kalibrierung mit nur einem Referenzschwarzkörper ausreichend. Dazu wurde der in Kap. 5.2.1 beschriebene Schwarzkörper bei einer Temperatur von 423 K benutzt. In Abb. 5.8 ist das Ergebnis der Kalibrierung des Spektrums aus Abb. 5.7 dargestellt. Der Verlauf der Einhüllenden stimmt sehr gut mit der in Kap. 2.2.2 hergeleiteten extraterrestrischen lunaren Strahldichteverteilung (siehe Gl. (2.5)) überein, die zusätzlich dargestellt ist. Außerdem ist kein instrumentell oder atmosphärisch bedingter Untergrund bei gesättigten Absorptionslinien zu erkennen.

5 Kalibrierung der Spektren

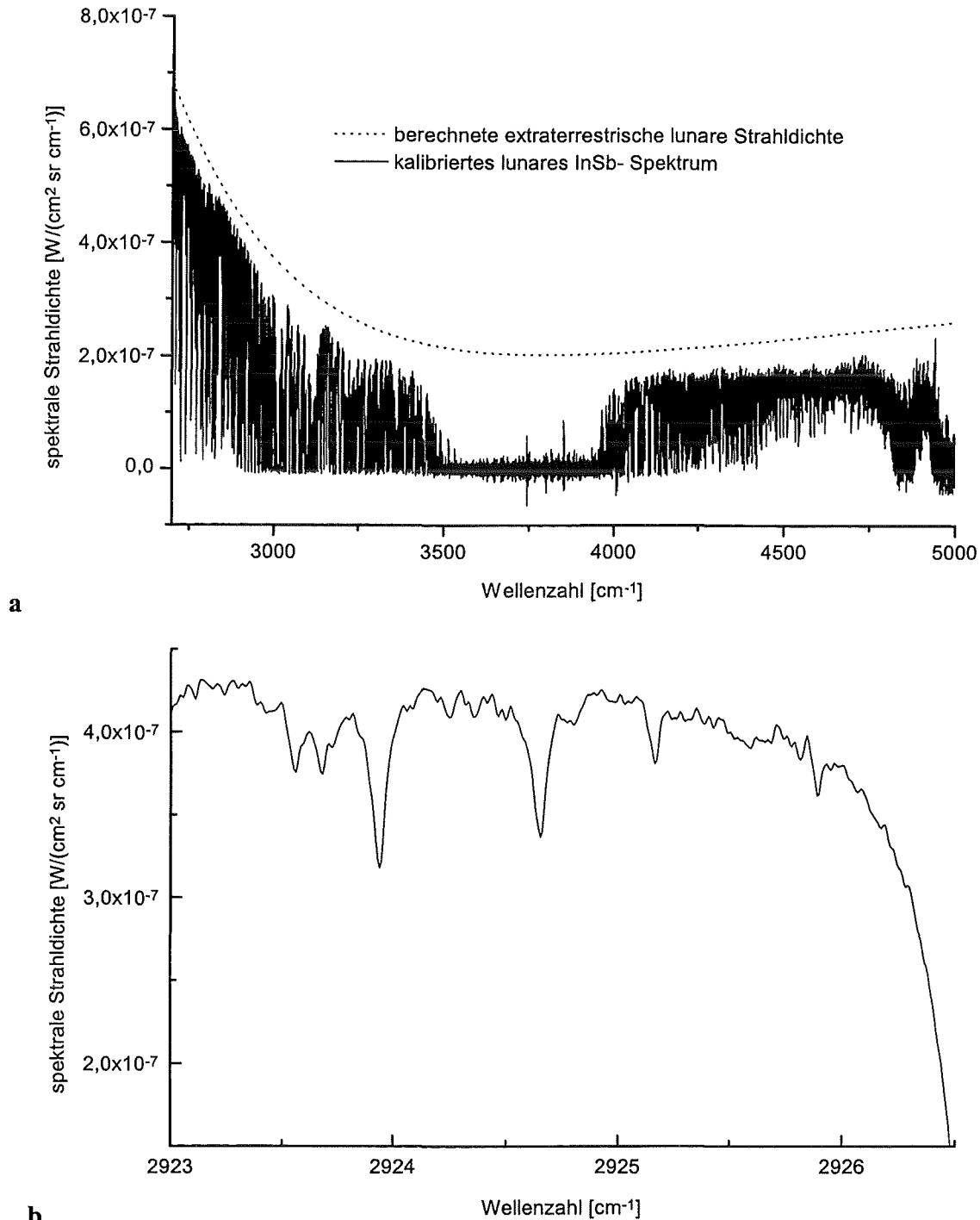


Abb. 5.8: a: Spektrum aus Abb. 5.7, das mit einem 423 K-Schwarzkörper kalibriert wurde.

b: Detail des Spektrums im Bereich der HCl-Linie bei $2925,89 \text{ cm}^{-1}$.

Da die thermische Emission der Atmosphäre in diesem Spektralbereich vernachlässigt werden kann, wurden aus den kalibrierten Spektren mittels Division durch die in Kap. 2.2.2 hergeleiteten extraterrestrischen lunaren Strahlidichteverteilung (Gl. 2.5) Transmissionsspektren berechnet, die mit der Luftmasse gewichtet gemittelt und durch RAT ausgewertet werden können (siehe Kap. 5.4.2).

5.4.1 Linearität des InSb-Detektors

Um die Voraussetzung der Linearität für die Kalibrierung zu überprüfen, wurden für den InSb-Detektor Linearitätsmessungen über einen Temperaturbereich des Schwarzkörpers von 373 K bis 1073 K durchgeführt. In Abb. 5.9 ist das Ergebnis für eine Wellenzahl von 2800 cm^{-1} dargestellt. Die Messungen zeigen die Linearität der InSb-Detektoren auch über einen großen Strahldichtebereich. Selbst die Wechsel der Vorverstärkerstufen (VV), d.h. der Feedbackwiderstände (siehe Kap. 3.4.3), haben keine signifikanten Auswirkungen auf die Antwortfunktion $r(\kappa)$ des Instruments. Für die Mond- und Referenzmessungen wurde allerdings nur $VV = 2$ benutzt.

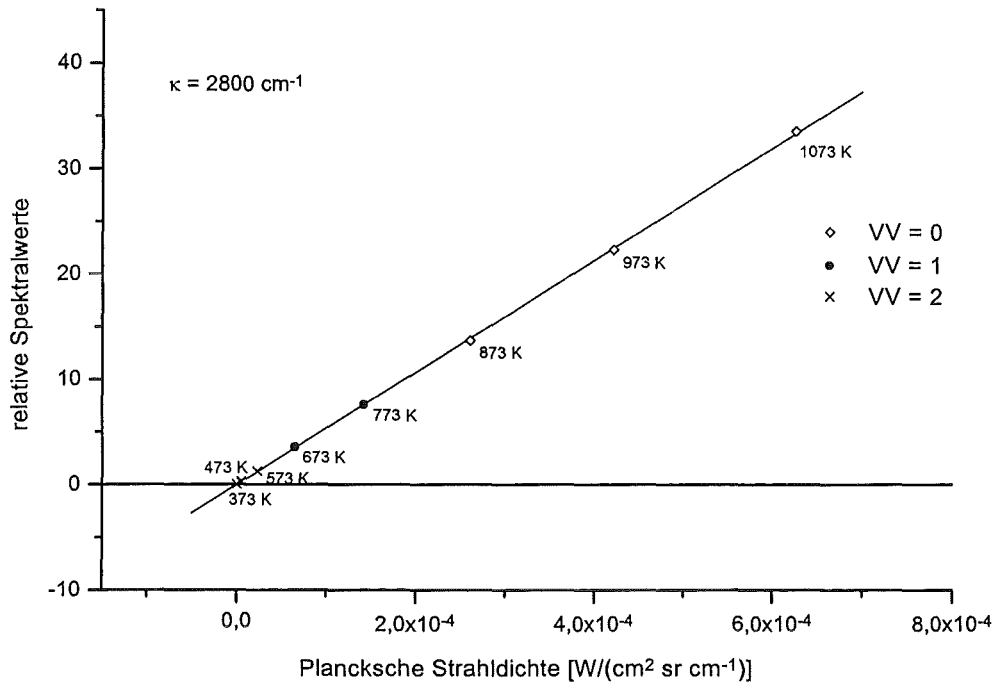


Abb. 5.9: Linearitätsmessungen mit dem InSb-Detektor für verschiedene Feedbackwiderstände des Vorverstärkers (Vorverstärkerstufen VV von 0 bis 2). Bei den Messungen mit $VV = 1$ und 2 wurden die Verhältnisse der Feedbackwiderstände zum Feedbackwiderstand mit $VV = 0$ dividiert.

5.4.2 Mit der Luftmasse gewichtete Mittelung der InSb-Spektren

Da ein einzelnes InSb-Spektrum, das mit einer Meßdauer von ca. 12 min aufgenommen wurde (siehe Abb. 5.8b), zu stark verrauscht war, um schwache Linien wie z. B. die HCl-Absorptionslinien auszuwerten, wurden mehrere hintereinander aufgenommene Spektren gemittelt, um das S/N zu verbessern (siehe Kap. 3.4.4.4). Um die Abhängigkeit der beobachteten Luftmasse vom Zenitwinkel φ zu berücksichtigen, wurden die InSb-Spektren mit den Luftmassenfaktoren gewichtet und danach gemittelt. Der Luftmassenfaktor m_{air} kann unter der Näherung einer ebenen Atmosphäre wie folgt approximiert werden (siehe Abb. 5.10), wonach sich bei Zenitblickrichtung ein Luftmassenfaktor von 1 ergibt:

$$m_{\text{air}} = \frac{1}{1_0} = \frac{1}{\cos \varphi} \quad (5.12)$$

l_0 ist hierbei die Atmosphärenhöhe und l die Weglänge durch die Atmosphäre bei schräger Blickrichtung. Diese Näherung ist für Zenitwinkel kleiner als ca. 75° ausreichend genau.

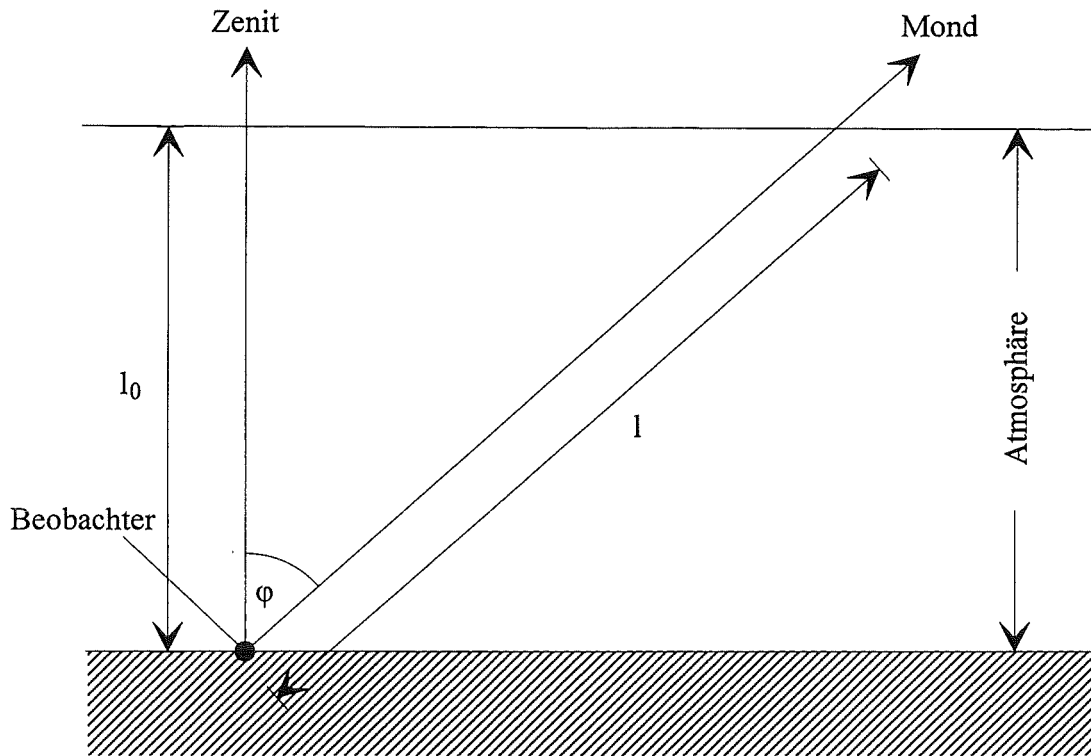


Abb. 5.10: Zur Definition des Luftmassenfaktors.

Da bei der Auswertung der InSb-Spektren nur die atmosphärische Absorption berücksichtigt wird, läßt sich die empfangene Strahlendichte L mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes beschreiben:

$$L(\kappa) = L_M(\kappa) e^{-\tau(\kappa)} \quad (5.13)$$

L_M ist hierbei die Strahlendichte des Mondes außerhalb der Erdatmosphäre, für die als Näherung die Gl. (2.5) benutzt wurde. $\tau(\kappa)$ ist die optische Dicke der Atmosphäre in Abhängigkeit vom Luftmassenfaktor.

$$\tau(\kappa) = k(\kappa) l = \tau_0(\kappa) m_{\text{air}} \quad (5.14)$$

k ist der Absorptionskoeffizient und τ_0 die optische Dicke für Zenitgeometrie.

Alle kalibrierten InSb-Spektren $L_i(\kappa)$ einer Meßfolge werden nun so kombiniert, daß ein gemittelt Transmissionsspektrum $\frac{\overline{L(\kappa)}}{L_M(\kappa)}$ für eine Blickrichtung mit mittlerem Luftmassenfaktor air_m entsteht:

$$\overline{L(\kappa)} = L_M(\kappa) e^{-\overline{\tau(\kappa)}} \quad (5.15)$$

Dazu müssen die zu den N Meßspektren gehörenden optischen Dicken τ_i mit Hilfe von Gl. (5.14) gemittelt werden:

5 Kalibrierung der Spektren

$$\begin{aligned}
 \overline{\tau(\kappa)} &= \overline{m_{\text{air}}} \tau_0(\kappa) = \overline{m_{\text{air}}} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \tau_0(\kappa) = \overline{m_{\text{air}}} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\tau_i(\kappa)}{m_{\text{air},i}} = \\
 &= - \overline{m_{\text{air}}} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{m_{\text{air},i}} \ln \left(\frac{L_i(\kappa)}{L_M(\kappa)} \right) \right]
 \end{aligned} \tag{5.16}$$

Dies entspricht einem gewichteten arithmetischen Mittel der optischen Dicken mit den Gewichten $\frac{\overline{m_{\text{air}}}}{N m_{\text{air},i}}$ (siehe Gl. (D.9) im Anhang D). Daraus folgt für das resultierende Transmissionspektrum aus Gl. (5.15) zur Vereinfachung in der Produktschreibweise:

$$\frac{\overline{L(\kappa)}}{L_M(\kappa)} = e^{-\overline{\tau(\kappa)}} = \prod_{i=1}^N \left(\frac{L_i(\kappa)}{L_M(\kappa)} \right)^{\frac{\overline{m_{\text{air}}}}{m_{\text{air},i} N}} \tag{5.17}$$

Diese Gleichung ist natürlich nur eine Näherung für horizontferne Messungen, die aber in der Praxis eine einfache Möglichkeit zur Verbesserung des S/N bietet. Natürlich sollten die Meßzeiten der einzelnen Spektren nicht zu weit auseinanderliegen, da eine konstante optische Dicke τ_0 in Zenitblickrichtung (und damit konstante atmosphärische Bedingungen) und eine konstante Strahldichte L_0 des Mondes für alle Einzelspektren vorausgesetzt wird.

In Abb. 5.11 ist das Ergebnis dieser Mittelung für 8 lunare InSb-Spektren abgebildet. Deutlich ist die gewünschte glatte Basislinie nahe bei 1 und die Verkleinerung des Rauschens im Detailspektrum (b) zu erkennen.

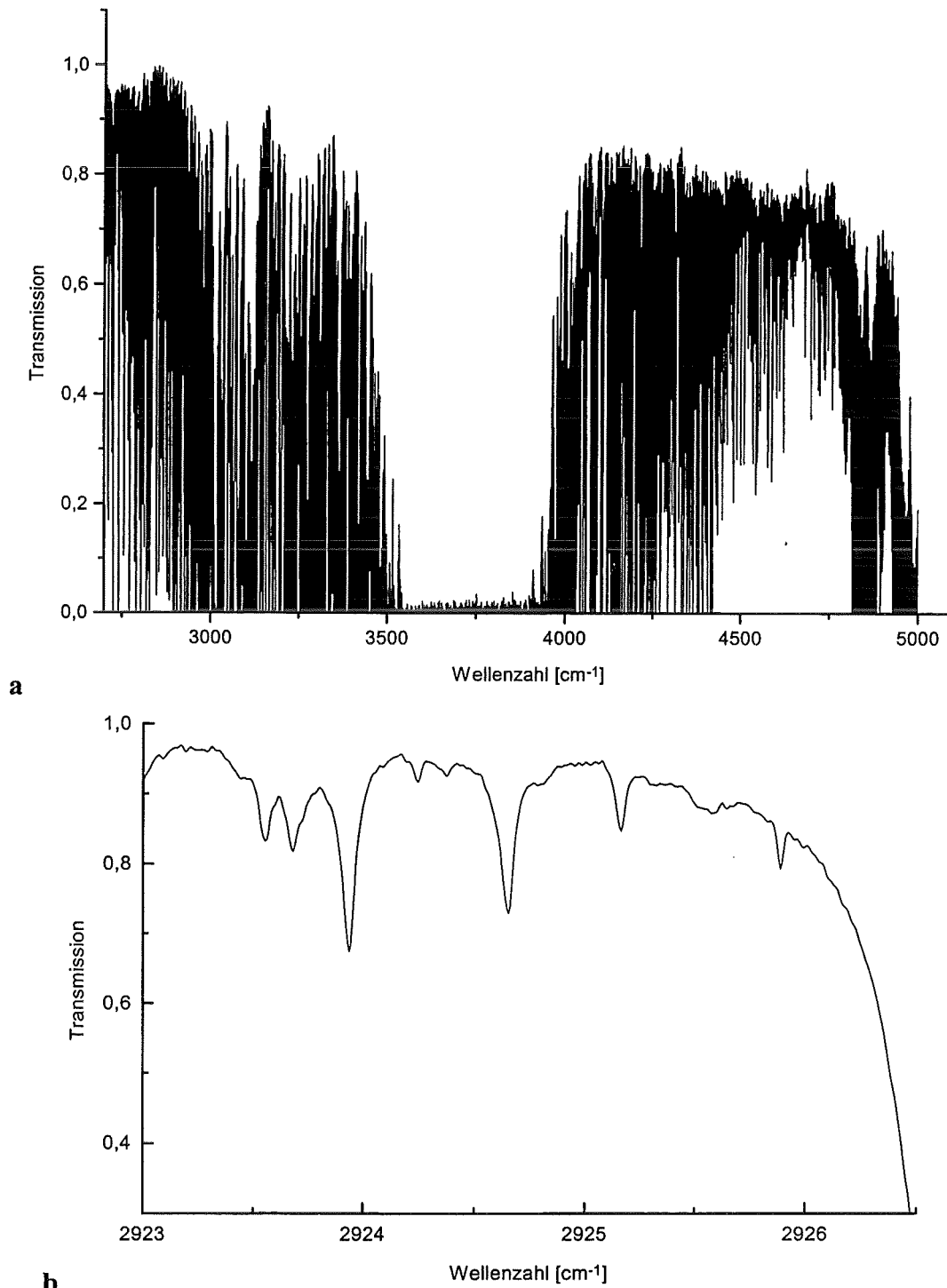


Abb. 5.11: **a:** Lunares Transmissionsspektrum, das aus acht mit den Luftmassenfaktoren gewichtet gemittelten kalibrierten InSb-Spektren berechnet wurde.
b: Detail des Spektrums im Bereich der HCl-Linie bei $2925,89 \text{ cm}^{-1}$.

5.4.2.1 Zusammenhang des Luftmassenfaktors mit der Strahldichte

Durch Logarithmieren von Gl. (5.13) folgt mit Gl. (5.14) eine lineare Abhängigkeit des Logarithmus der monochromatischen Strahldichte vom Luftmassenfaktor:

5 Kalibrierung der Spektren

$$\ln L(\kappa, m_{\text{air}}) = \ln L_M(\kappa) - \tau_0(\kappa) m_{\text{air}} \quad (5.18)$$

Um zu überprüfen, ob dieser Zusammenhang auch für die gemessenen InSb-Spektren zutrifft, wurde in Abb. 5.12 der Logarithmus der Strahldichte bei einer Wellenzahl von $2806,7 \text{ cm}^{-1}$ (außerhalb von Absorptionslinien) über dem entsprechenden Luftmassenfaktor für kalibrierte InSb-Spektren vom 04.12.1995 aufgetragen. Dieser Tag wurde gewählt, da die atmosphärischen Bedingungen sehr gut waren und sehr viele Spektren während der ganzen Nacht gewonnen wurden. Die Steigung der Geraden wird durch die optische Dicke der Atmosphäre im Zenit bestimmt. Die Ausgleichsgerade zeigt deutlich den linearen Zusammenhang. Die Abweichungen von der Ausgleichsgeraden sind auf Änderungen der atmosphärischen Durchsicht und das spektrale Rauschen zurückzuführen. Der geringe Wert der Steigung der Ausgleichsgeraden und damit der optischen Dicke entspricht einem hohen Wert der Transmission bei dieser Wellenzahl von ca. 0,984. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der berechneten Transmission (0,976) des gemittelten Transmissionsspektrums (siehe Abb. 511a) überein. Außerdem wurde das Entsprechende für das Zentrum einer CH_4 -Absorptionslinie bei $2914,9 \text{ cm}^{-1}$ in Abb. 5.13 aufgetragen. Die Steigung ist entsprechend der höheren optischen Dicke in der Absorptionslinie größer und ergibt eine Transmission im Zenit von 0,907.

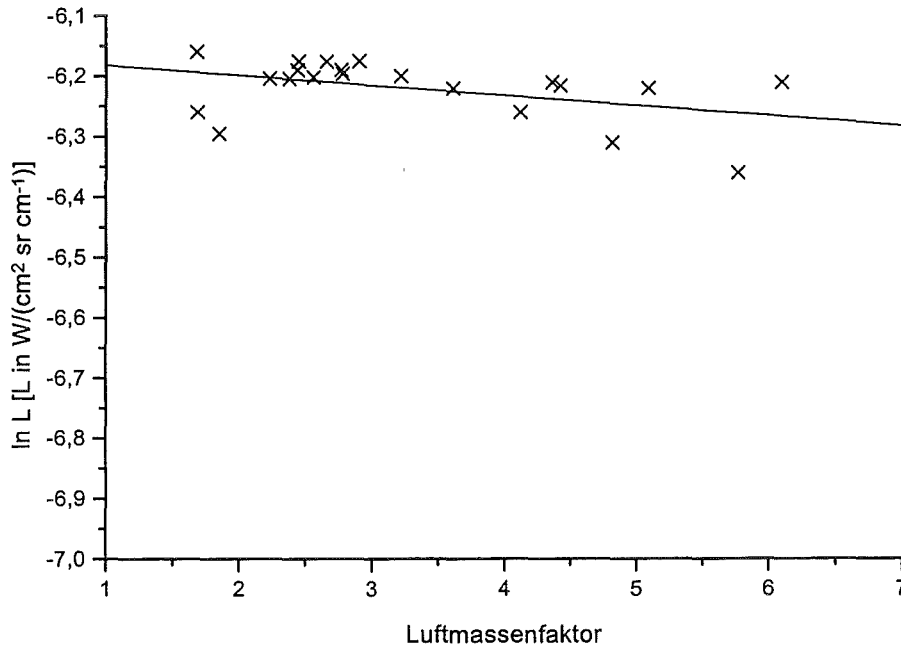


Abb. 5.12: Zusammenhang der gemessenen spektralen Strahldichte bei $2806,7 \text{ cm}^{-1}$ (außerhalb von Absorptionslinien) mit dem Luftmassenfaktor für Messungen vom 04.12.95.

5 Kalibrierung der Spektren

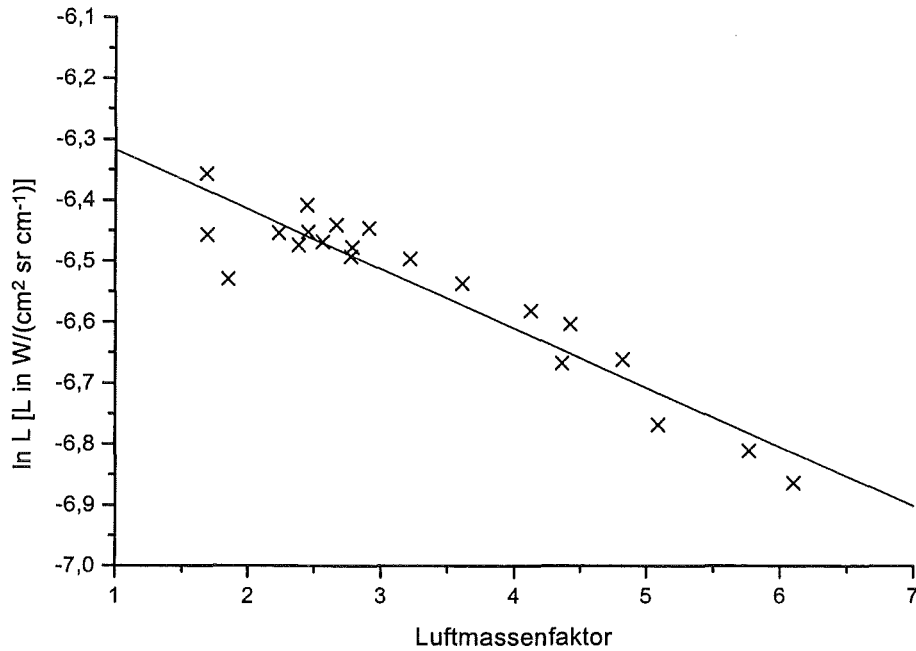


Abb. 5.13: Zusammenhang der gemessenen spektralen Strahldichte in der CH₄-Absorptionslinie bei 2914,9 cm⁻¹ mit dem Luftmassenfaktor für Messungen vom 04.12.95.

Die entsprechenden Untersuchungen wurden auch für den 05.02.96 durchgeführt (siehe Abb. 5.14). Aufgrund der geringen Anzahl der Meßspektren und den veränderlichen meteorologischen Bedingungen an diesem Tag ließen die Meßpunkte bei 2806,7 cm⁻¹ keine Korrelation erkennen. Die Meßpunkte innerhalb der CH₄-Absorptionslinie korrelieren besser, da sie stärker vom Beobachtungswinkel abhängen. Der aus der Steigung der Ausgleichsgeraden bestimmte Wert der zenitalen Transmission bei 2914,9 cm⁻¹ beträgt 0,914. Der Wert ist nur geringfügig größer als der entsprechende am 04.12.1995 bestimmte Wert.

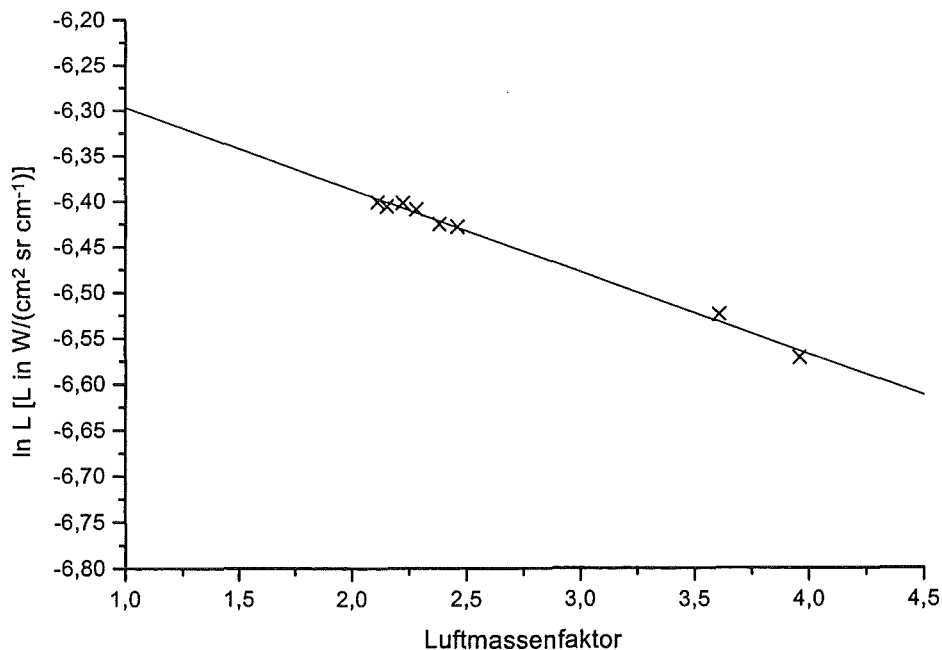


Abb. 5.14: Zusammenhang der gemessenen spektralen Strahldichte in der CH₄-Absorptionslinie bei 2914,9 cm⁻¹ mit dem Luftmassenfaktor für Messungen vom 05.02.96.

6 Die Auswertung der Mondspektren

Aus der Vielzahl der erfaßten Spurengase wurden die für das Verständnis des Treibhauseffekts und der stratosphärischen Ozonchemie wichtigen Spurengase ausgewertet (siehe Kap. 2.1). Diese sind im MCT-Spektralbereich O_3 , HNO_3 , $ClONO_2$ und der Fluorchlorkohlenwasserstoff FCKW-12 (CCl_2F_2) bzw. im InSb-Spektralbereich N_2O , HCl , HF , H_2O , HDO , CH_4 und NO_2 (Obergrenze). In dieser Arbeit wurden die in der Meßkampagne im Winter 1995/96 während dreier aufeinander folgender Vollmondphasen in Esrange gemessenen Mondspektren ausgewertet.

6.1 Die Strahlungsübertragung für bodengebundene Mondmessungen

Maßgeblich für die Berechnung der empfangenen spektralen Strahldichte bei bekanntem Zustand der Atmosphäre (Druck, Temperatur und Zusammensetzung) ist die Strahlungsübertragungsgleichung. Für eine ausführliche Herleitung der Strahlungsübertragungsgleichung sei z.B. auf *Kuntz (1996)* verwiesen. Die integrale Form der Strahlungsübertragungsgleichung lautet für eine bodengebundene Beobachtung des Mondes:

$$L_{\kappa}(z_{\text{obs}}) = \varepsilon_M B_{\kappa}(T_M) e^{-\tau_{\kappa}(z_{\text{obs}}, z_{\infty})} + \int_{z_{\text{obs}}}^{z_{\infty}} k_{\kappa}(z') B_{\kappa}(T(z')) e^{-\tau_{\kappa}(z_{\text{obs}}, z')} dz' \quad (6.1)$$

Dabei ist $L_{\kappa}(z_{\text{obs}})$ die in der Beobachterhöhe z_{obs} bei der Wellenzahl κ meßbare spektrale Strahldichte, $B_{\kappa}(T)$ die Planckfunktion für die Temperatur T , T_M die Temperatur der Mondoberfläche (ca. 370 K), ε_M das Emissionsvermögen der Mondoberfläche (ca. 0,9), $k_{\kappa}(z')$ der höhenabhängige, monochromatische Volumenabsorptionskoeffizient und

$$\tau_{\kappa}(z_{\text{obs}}, z') = \int_{z_{\text{obs}}}^{z'} k_{\kappa}(z'') dz'' \quad (6.2)$$

die optische Dicke der Atmosphäre zwischen Beobachterhöhe z_{obs} und z' . Zur Vereinfachung ist hier nur der Fall einer Blickrichtung senkrecht nach oben angegeben. Bei einem schrägen Weg durch die Atmosphäre muß die Änderung des Wegelementes mit berücksichtigt werden.

Die monochromatische optische Dicke läßt sich zwischen Beobachterhöhe z_{obs} und Atmosphärenobergrenze z_{∞} wie folgt berechnen:

$$\tau_{\kappa}(z_{\text{obs}}, z_{\infty}) = \sum_{g=1}^G \int_{z_{\text{obs}}}^{z_{\infty}} \sigma_{\kappa, g}(p(z), T(z)) \frac{dm_g(z)}{dz} dz \quad (6.3)$$

mit der Gesamtzahl G der bei der Wellenzahl κ absorbierenden Gase, dem Laufindex g für die einzelnen Gase, dem monochromatischen Massenabsorptionskoeffizient $\sigma_{\kappa,g}$ des Gases g , dem Druckprofil $p(z)$, dem Temperaturprofil $T(z)$ und der Masse $m_g(z)$ des Gases g .

Gleichung (6.1) gilt nur unter der Voraussetzung, daß die Atmosphäre im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht ist und die Streuung vernachlässigt werden kann. Die Beiträge auf der rechten Seite können physikalisch leicht interpretiert werden. Der erste Term beschreibt den Beitrag des Mondes als Strahlungsquelle $\varepsilon_M B_\kappa(T_M)$, der beim Durchgang durch die gesamte Atmosphäre um den Faktor $e^{-\tau_\kappa(z_{\text{obs}}, z_\infty)}$ gedämpft wird. Der zweite Term beschreibt den Strahlungsbeitrag der gesamten Atmosphäre von der Beobachterhöhe bis zum Weltraum, wobei die in der betrachteten Höhe emittierte Strahlung $k_\kappa(z') B_\kappa(T(z')) dz'$ um die auf dem Weg durch die Restatmosphäre erfolgende Absorption $e^{-\tau_\kappa(z_{\text{obs}}, z')}$ verringert wird. Der gesamte Term unter dem Integral beschreibt den Strahlungsbeitrag der Atmosphäre aus der jeweiligen Höhenschicht und wird deshalb Beitragsfunktion genannt.

Bei der Auswertung der solaren Absorptionsspektren bzw. den InSb-Mondspektren kann der zweite Term vernachlässigt werden, während dieser Term für den Untergrund in den kalibrierten MCT-Mondspektren aufgrund der atmosphärischen Emission verantwortlich ist (siehe Abb. 5.6).

6.1.1 Der verwendete Strahlungsübertragungsalgorithmus

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das institutseigene Strahlungsübertragungsmodell SCAIS¹ (sogenanntes Vorwärtsmodell, basierend auf *Redemann (1984)*, *Stiller (1995)*) benutzt. Dieses Programm löst die Gl. (6.1) numerisch für eine frei wählbare Modellatmosphäre mit einer beschränkten Anzahl von horizontal homogenen Atmosphärenschichten. In dieser Arbeit wurden 43 Schichten benutzt, die eine Schichtdicke von 500 m bis 1 km in der Troposphäre und von 2 bis 2,5 km in der Stratosphäre haben. Sie reichen von der Beobachterhöhe bis in eine Höhe von 70 km. Das Atmosphärenmodell wird definiert durch Höhenprofile für Druck, Temperatur und Volumenmischungsverhältnisse (VMR²) der berücksichtigten Spurengase. Die zu einem bestimmten Spektralbereich signifikant beitragenden Spurengase sind aus Vorstudien bekannt (*Adrian et al. (1993)*). Aus den VMR-Profilen der Gase werden die absorbierenden Gasmassen längs des optischen Weges berechnet. Dabei wird die Verlängerung des optischen Weges durch die atmosphärische Refraktion berücksichtigt. Die Berechnung der Absorptionskoeffizienten in Gl. (6.3) sowie seine Wellenzahl-, Temperatur- und Druckabhängigkeit erfordert die Kenntnis der spektroskopischen Liniendaten. Diese Daten werden der Datenbank HITRAN³ entnommen (*Rothman et al. (1992)*), die u.a. Lage des Linienzentrums, die Linienintensität, die Linienhalbwidthsbreite, sowie die Energie des unteren Anregungsniveaus der Linie enthält. Bei „schweren“ Molekülen (z. B.: CCl₂F₂ (FCKW-12), ClONO₂) rechnet SCAIS mit Wirkungsquerschnitten.

¹ Simulation Code for Atmospheric Infrared Spectra

² Volume Mixing Ratio

³ High Transmission

Die im infraroten Spektralbereich beobachteten Spektrallinien entstehen durch kombinierte Rotations-Schwingungsübergänge der atmosphärischen Moleküle. Die natürliche Linienbreite einer Spektrallinie ist über die Heisenbergsche Unschärferelation definiert, die die Energieunschärfe des Übergangs mit der endlichen Lebensdauer des angeregten Zustandes verknüpft. Unter atmosphärischen Bedingungen wird die Linienbreite jedoch aufgrund des Dopplereffekts oder Stöße zwischen den Molekülen vergrößert. Wegen der hohen Dichte überwiegt die Stoßverbreiterung in der Troposphäre, weswegen hier die Linienform mit einer Lorentzfunktion (Lorentzprofil) beschrieben werden kann. In der oberen Stratosphäre dominiert aufgrund der thermischen Molekularbewegung bei relativ großer freier Weglänge die Dopplerverbreiterung. Hier kann die Linienform mit einer Gaußfunktion beschrieben werden. SCAIS verwendet für die Berechnung des tatsächlichen Linienprofils ein Voigtprofil, das einer Faltung des Lorentz- mit dem Gaußprofil entspricht. Dieses Linienprofil wird dann mit dem Apparateprofil (siehe Kap. 3.3.1) gefaltet, das aus den eingegebenen Geräteparametern (spektrale Auflösung, Apodisationsfunktion, Dejustierungsparameter, Durchmesser des Gesichtfelds) berechnet wird.

Um den Gehalt eines Spurengases aus den gemessenen Spektren bestimmen zu können, wird zusätzlich ein iterativ arbeitendes Inversionsprogramm benötigt. Dazu wird das am Institut entwickelte Inversionsprogramm **RAT**⁴ (v. *Clarmann (1994)*) verwendet, das die mit SCAIS unter Verwendung eines angenommenen Gasprofils, dem sog. Startprofil, simulierten Spektren mit den gemessenen Spektren vergleicht. Mit Hilfe eines nichtlinearen Optimierungsverfahren werden neue Gasprofile berechnet, mit denen der nächste Iterationsschritt gestartet wird. Diese Iterationsschritte werden so lange wiederholt, bis die Wurzel aus der mittleren quadratischen Differenz (**RMS**⁵) zwischen gemessenen und simulierten spektralen Datenpunkten im ausgewählten Spektralbereich eine gewisse untere Grenze erreicht, die sich nicht weiter verringert.

$$\text{RMS}(P_i) = \sqrt{\frac{1}{M} \sum_{m=1}^M (L_{m,me} - L_{m,re}(P_i))^2} \quad (6.4)$$

Hierbei sind P_i die zu variierenden Parameter, M die Anzahl der Stützstellen im ausgewählten Spektralbereich, $L_{m,me}$ der gemessene Spektralwert an der Stützstelle m und $L_{m,re}$ der berechnete Spektralwert an der Stützstelle m . Die Methode der kleinsten Quadrate ist nur dann eindeutig, wenn die Summe der Quadrate im ausgewählten Spektralbereich genau ein Minimum hat. Dies erfordert die Auswahl sinnvoller Spektralintervalle für jedes auszuwertende Spurengas. Dabei werden allerdings nicht alle atmosphärischen Parameter iterativ variiert, vielmehr gehen Temperatur- und Druckverteilung als a priori Information in die Modellatmosphäre ein. Weiterhin wird in dieser Arbeit auch die Profilform der einzelnen Gase als bekannt vorausgesetzt (Standardprofile). Für die Auswertung bodengebundener Messungen gibt es in RAT zwei Optionen, um gerechnete an gemessene Spektren anzupassen („fitten“). Dabei wird entweder das gesamte Profil mit einem Skalierungsfaktor multipliziert, so daß sich das VMR in allen Höhenstufen z um den gleichen Faktor ändert. Die andere Möglichkeit besteht darin, das gesamte Ausgangsprofil VMR_{ref} mit einem sogenannten Absinkfaktor (DOS: Degree of Sub-

⁴ Retrieval of Atmospheric Trace Gas Profiles

⁵ Root of Mean Square

sidence) vertikal zu stauchen oder zu strecken, so daß das Profilmaximum des Ergebnisprofils VMR(z) in der Höhe variiert („downwelling“, *Toon et al (1992)*). Downwelling wird nur für Messungen innerhalb des Polarwirbels angewandt. Der Absinkfaktor ist wie folgt definiert:

$$\text{VMR}(z) = \text{VMR}_{\text{ref}} [z(1 + \text{DOS})] \quad (6.5)$$

Welche der beiden Optionen benutzt wird, hängt vor allem davon ab, ob das auszuwertende Spurengas chemisch inert oder reaktiv ist. Bei Gasen mit hoher chemischer Reaktivität bzw. natürlicher Variabilität wie z.B. HNO₃ oder O₃ wird das angenommene Startprofil über dem gesamten Höhenbereich mit demselben Skalierungsfaktor modifiziert. Daher werden alle Spurengase, die an der Ozonchemie beteiligt sind, mit dieser Option ausgewertet. Bei anderen Gasen, bei denen kurzfristige Variabilität im Höhenprofil bekanntermaßen nur durch dynamische Prozesse hervorgerufen werden, wird die Veränderung der Säulengehalte durch höhenabhängiges Absinken bzw. Aufsteigen der Luftmassen beschrieben. Ein solches Beispiel ist das stratosphärische Spurengas HF oder das troposphärische Spurengas N₂O. Der DOS-Faktor kann dabei als Maß für die erfolgte Absinkbewegung verwendet werden.

Die Anpassung eines gerechneten Spektrums an ein gemessenes wird als „fit“ bezeichnet. Ein Fit wird als Endergebnis akzeptiert, wenn sich der RMS-Wert nicht mehr verkleinert. Die verbleibenden Abweichungen sind einerseits auf das Rauschen und Artefakte (z.B. Schwingungen) in den gemessenen Spektren, andererseits auf fehlerhafte Annahmen in den berechneten Spektren zurückzuführen (z. B. Fehler in den Liniendaten, fehlerhafte Temperatur- oder VMR-Profile). Aus den ermittelten VMR-Profilen lassen sich durch vertikale Integration über alle Höhenstufen unter Berücksichtigung der jeweiligen Druck- und Temperaturwerte die Zenitsäulengehalte berechnen. Darunter versteht man die Anzahl von Molekülen eines Gases innerhalb einer vertikalen Luftsäule mit 1 cm² Bodenfläche.

6.2 Auswertestrategie

Für die Bestimmung der Zenitsäulengehalte wurde meist auf bekannte Auswertestrategien zurückgegriffen, die für bodengebundene Sonnenmessungen bei ähnlicher spektraler Auflösung durch die Fourierspektrometer MIPAS-LM (*Wegner (1995)*; *Baumann (1994)*) und BOMEM-DA2 (*Karbstein (1994)*) angewendet wurden. Die benutzten Standardprofile der Spurengase bzw. die berechneten Absorptionsanteile der einzelnen Störgase innerhalb der jeweiligen ausgewerteten Spektralbereichen sind in diesen Arbeiten abgebildet.

6.2.1 Atmosphärenmodell

Die Druck- und Temperaturprofile waren im besten Fall aus Radiosondenaufstiegen in Sodankylä (67,4°N, 26,6°O) bekannt, das ca. 300 km östlich vom Meßort liegt. Diese Profile wurden für große Höhen mit Daten der Standardatmosphäre extrapoliert. Ansonsten werden sie aus der ECMWF⁶-Datenbank entnommen. Für die VMR der Spurengase werden Profile

⁶ European Center for Medium Range Weather Forecast. Die ECMWF-Daten existieren für ein reguläres Gitter auf der Erdoberfläche mit einem Abstand der Gitterpunkte von 2,5° × 2,5° für verschiedene Druckflächen. Sie

benutzt, die aus früheren Ballonsondenmessungen bekannt sind, die den meteorologischen Bedingungen des Meßortes entsprechen (siehe Abb. 6.1, *Echle et al. (1992)*). Falls Daten von Ozonsondenaufstiegen in Sodankylä verfügbar waren, wurden für diese Tage die daraus abgeleiteten Ozon- bzw. Wasserdampfprofile verwendet, die mit Hilfe von Standardprofilen extrapoliert wurden. Diese Daten wurden nur verwendet, wenn über beiden Orten ähnliche stratosphärische meteorologische Bedingungen herrschten, was anhand von ECMWF-Karten der pot. Vorticity untersucht wurde.

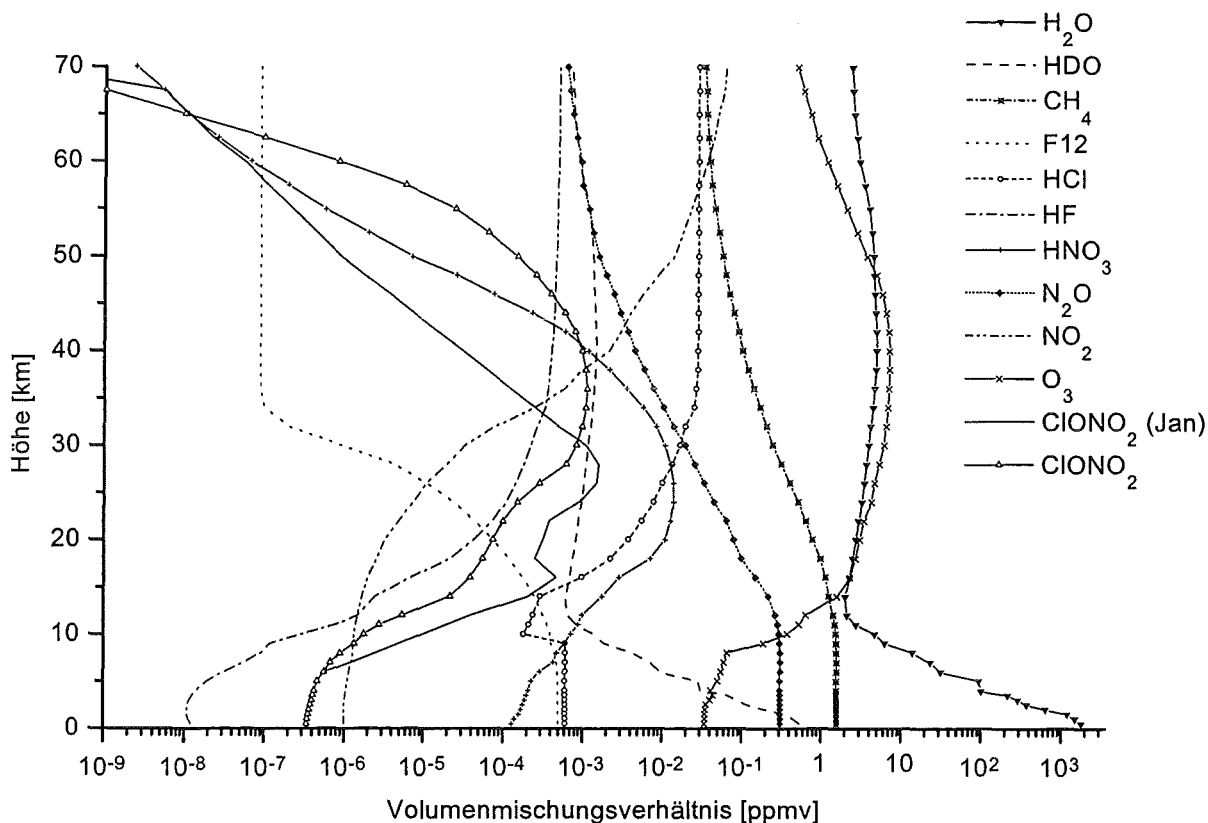


Abb. 6.1: Verwendete VMR-Profile der ausgewerteten Spurengase. Für ClONO₂ ist außer dem Standardprofil für polare Breiten das mit dem MIPAS-Ballongerät am 13. Januar 1992 innerhalb des Polarwirbels gemessene Profil dargestellt. Für O₃ und H₂O sind typische Profile eines Ozonsondenaufstiegs in Sodankylä dargestellt, die mit Standardprofilen extrapoliert wurden.

6.2.2 Die Bestimmung des Elevationswinkels

Der Elevationswinkel des Mondes über dem Horizont geht in RAT ein, um den schrägen Lichtweg durch die Atmosphäre berechnen zu können. Dazu wurde zunächst mit Hilfe des Astronomieprogramms ASME (Ephemeridenprogramm von *Reichert (1993)*) der geometrische Elevationswinkel des Mondes am Beginn und am Ende einer Messung bestimmt. Der Refraktionswinkel aufgrund der Lichtbrechung der Atmosphäre wurde berechnet und zu den geometrischen Winkeln addiert. Danach wurde aus diesen beiden Winkeln unter Berücksich-

enthalten Informationen von allen verfügbaren Beobachtungen, einschließlich Messungen von Radiosonden-, Satelliten-, Flugzeug- und bodengebundenen Systemen.

tigung der VMR-Profile der verschiedenen Spurengase ein massengewichteter mittlerer Elevationswinkel bestimmt.

6.2.3 Allgemeine Auswertemethodik

Für jedes Spurengas wurde ein aus früheren Untersuchungen bestimmter kleiner Spektralbereich ($< 7 \text{ cm}^{-1}$, Microwindow) ausgewählt, in dem die Auswertung vorgenommen wurde. Diese Auswahl wurde aufgrund mehrerer Faktoren getroffen, wie z. B. Sättigungsgrad der Linie, Genauigkeit der verfügbaren Liniendaten, die Temperaturabhängigkeit der ausgewählten Linie und die Beeinflussung der Linie durch vorhandene Störgase.

Beim Auswerten eines Spurengases in einem Microwindow geht man folgendermaßen vor: Nach Eingabe der bekannten Größen wie z. B. Geräteparameter, Hintergrundtemperatur und Atmosphärenmodell wird in einem ersten Fit die Basislinie des gerechneten Spektrums durch einen Skalierungsfaktor an das gemessene angepaßt. Treten in einem Spektralbereich Absorptionskontinua von Gasen auf (z. B. H_2O), die nahezu keine wellenzahlabhängige Charakteristik besitzen, müssen die Gehalte dieser Gase zuerst aus anderen geeigneten Spektralbereichen bestimmt werden. Falls dies nicht möglich ist, werden die Profile des Atmosphärenmodells benutzt. Sie werden dann als konstante Größen im betrachteten Spektralbereich mitgerechnet. Kontinua lassen sich grundsätzlich nicht fitten, da sie linear abhängig vom Skalierungsfaktor für die Basislinie sind. Das Aerosolkontinuum kann aufgrund von Vulkanausbrüchen von Jahr zu Jahr stark schwanken. Da die Größe des Aerosolkontinuums unbekannt war, wurde es als konstante Größe immer mitgerechnet. Dabei wurde ein durchschnittlicher Wert angenommen.

Wenn bei Störgasen mit ausreichender Signatur die Ergebnisse aus anderen Spektralbereichen eingesetzt werden, ist oft keine sehr gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung vorhanden. Die Ursache liegt in der unterschiedlichen Genauigkeit der Liniendaten für verschiedene Spektralbereiche. Um diese Abweichung zwischen Messung und Rechnung zu minimieren, fittet man daher oft die betreffende Linie des Störgases vor dem Fitten des eigentlich interessierenden Gases. Dadurch wird der Fehler der Liniendaten durch einen veränderten Säulengehalt praktisch kompensiert. Insgesamt sollten keine größeren systematischen Abweichungen zwischen Rechnung und Messung vorhanden sein, die das Fitten der interessierenden Absorptionslinie beeinträchtigt. Die Störgase bzw. das auszuwertende Gas werden in der Regel immer zusammen mit dem Skalierungsfaktor für die Basislinie und der Wellenzahlverschiebung (shift) gefittet.

Die Güte eines Fits, d.h. die systematischen und statistischen Abweichungen des gemessenen vom berechneten Spektrum wird mit Hilfe des sogenannten Residuums bewertet. Das Residuum an einer spektralen Stützstelle wird folgendermaßen berechnet:

$$\text{Residuum} = \frac{L_{m,me} - L_{m,re}}{L_{m,me}} \quad (6.6)$$

Nachdem die Störgase im betrachteten Spektralbereich angepaßt wurden, wird als nächster Schritt das interessierende Gas gefittet. Dies geschieht zur Erhöhung der Genauigkeit oft in einem noch kleineren Spektralbereich, in dem außer den Kontinua nur die gewünschte Absorptionslinie vorhanden ist. Dies ist angemessen, wenn die Störgase und die Basislinie vorher

richtig bestimmt wurden. Danach wird mit dem Ergebnis des interessierenden Gases eine Vorwärtsrechnung für den ursprünglichen Spektralbereich durchgeführt.

6.2.4 Der langwellige MCT-Spektralbereich

Die vorliegenden in Strahldichteinheiten kalibrierten MCT-Spektren wurden mit dem im RAT-Code verfügbaren Mode „Strahlung (Okkultation)“ ausgewertet. Dazu wurden für sämtliche Spektren die zur Auswertung benötigte Temperatur und das Emissionsvermögen der Strahlungsquelle mit 370 K bzw. 0,9 eingegeben (siehe Kap. 2.2.2). Weiterhin wurden die Geräteparameter spektrale Auflösung ($0,02 \text{ cm}^{-1}$), Apodisationsfunktion (Norton-Beer strong, siehe Anhang C) und Radiuswinkel des Gesichtsfeldes ($0,0032 \text{ rad}$ für eine Blende von 1,4 mm Durchmesser, siehe Kap. 3.3.5), immer mitgerechnet. Nach Sichtung der Spektren wurde während der Vollmondphasen im Dezember und Januar eine nicht vernachlässigbare Verbreiterung der Absorptionslinien aufgrund von Dejustierung festgestellt (siehe Kap. 3.3.6). Deshalb wurde bei diesen Spektren ein Dejustierungsparameter aus der Linienform von Ozon bestimmt, der zur Bestimmung der Spurengasgehalte in den anderen Spektralbereichen mitgerechnet wurde.

6.2.4.1 O_3

O_3 wird im Spektralbereich zwischen $996,5$ und $998,5 \text{ cm}^{-1}$ ausgewertet (siehe Abb. 6.2). Hier sind sehr viele Ozonlinien vorhanden und der Einfluß des Störgases CO_2 und der Kontinua von H_2O und Aerosolen ist sehr gering. Falls eine Verbreiterung der gemessenen Linienprofile im Vergleich mit den berechneten Linienprofilen festgestellt wurde, wurde der Dejustierungsparameter mitgefittet, der dann in allen anderen Spektralbereichen zugrunde gelegt wurde. Dieser Spektralbereich eignete sich zur Bestimmung des Dejustierungsparameters, da an einigen Meßtagen das aktuelle VMR-Profil von Ozon aufgrund von nahegelegenen Ozonsondenmessungen relativ gut bekannt war. Außerdem sind die Ozonlinien relativ schmal, da das VMR-Profil ein ausgeprägtes Maximum in der Stratosphäre hat. Eine Variation des Ozongehaltes hat eine andere Auswirkung auf die Form des Linienprofils als eine Variation des Dejustierungsparameters. Da deshalb diese beiden Parameter im berechneten Spektrum weitgehend unabhängig voneinander sind, können beide in diesem Spektralbereich gefittet werden.

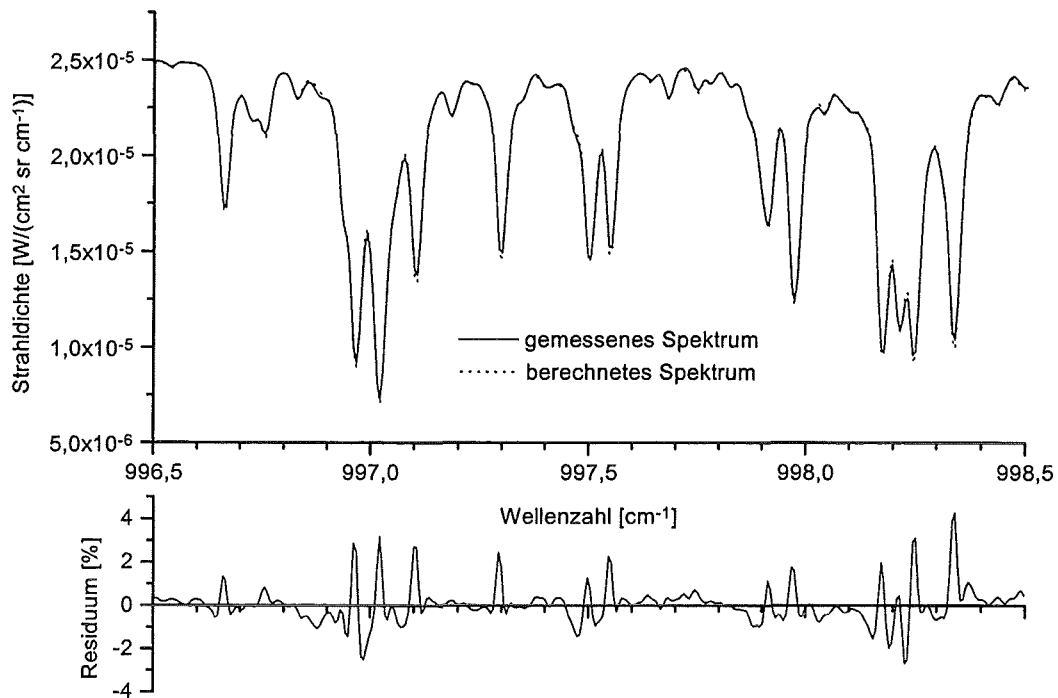


Abb. 6.2: Fitergebnis für O_3 . Sämtliche Signaturen stammen von Ozon. Gemessenes und berechnetes Spektrum sind hier meist nicht voneinander zu unterscheiden.

6.2.4.2 FCKW-12 (CCl_2F_2)

FCKW-12 wurde in dem relativ großen Spektralbereich 918 bis 925 cm^{-1} ausgewertet (siehe Abb. 6.3). Hier absorbieren zusätzlich die Spurengase CO_2 , H_2O und außerdem Aerosol. Da FCKW-12 in diesem Bereich eine deutliche Struktur aufweist, ist es weitgehend unabhängig von dem mitgefitteten Wasserdampf, der hier ein Kontinuum und zwei Absorptionslinien besitzt. Der Shift wurde auf diese relativ schmalen Wasserlinien eingestellt. Trotzdem sind die relativ schlecht angepaßten Linienprofile von FCKW-12 und H_2O zu erkennen. Dies ist auf einen großen Fehler der Liniendaten in diesem Spektralbereich zurückzuführen. Für CO_2 wurde das gut bekannte Standardprofil eingesetzt und immer mitgerechnet.

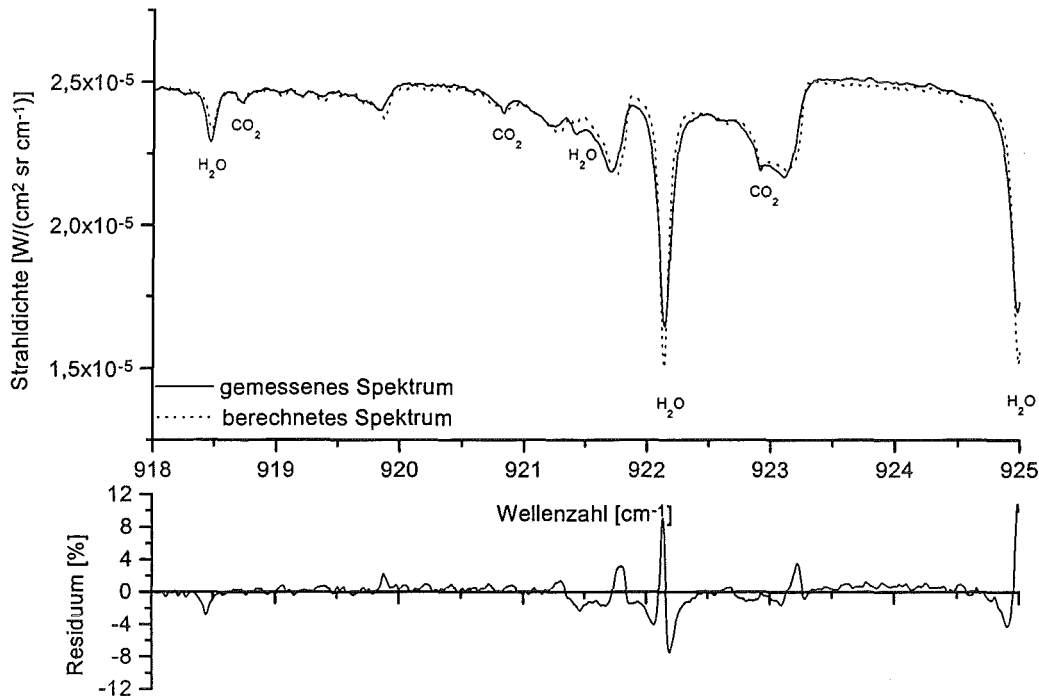


Abb. 6.3: Fitergebnis für FCKW-12. Die nicht gekennzeichneten Signaturen stammen von FCKW-12.

6.2.4.3 HNO_3

HNO_3 wurde im Spektralbereich zwischen $867,55$ und $868,3 \text{ cm}^{-1}$ ausgewertet (siehe Abb. 6.4). Hier können drei HNO_3 -Absorptionssignaturen gleichzeitig ausgewertet werden, womit sich die Genauigkeit wesentlich erhöht. Außer einem Aerosolkontinuum liegt auch hier ein schwaches Kontinuum von H_2O vor. Außerdem enthält dieser Bereich ein welliges FCKW-12-Kontinuum, für das das Ergebnis der in Kap. 6.2.4.2 beschriebenen Auswertung eingesetzt wurde. Trotzdem ist in Abb. 6.4 die teilweise ungenaue Anpassung der HNO_3 -Signaturen bzw. des Bereichs dazwischen zu erkennen, die auf das Rauschen und die ungenaue Kenntnis der Feinstruktur der Signaturen zurückzuführen ist.

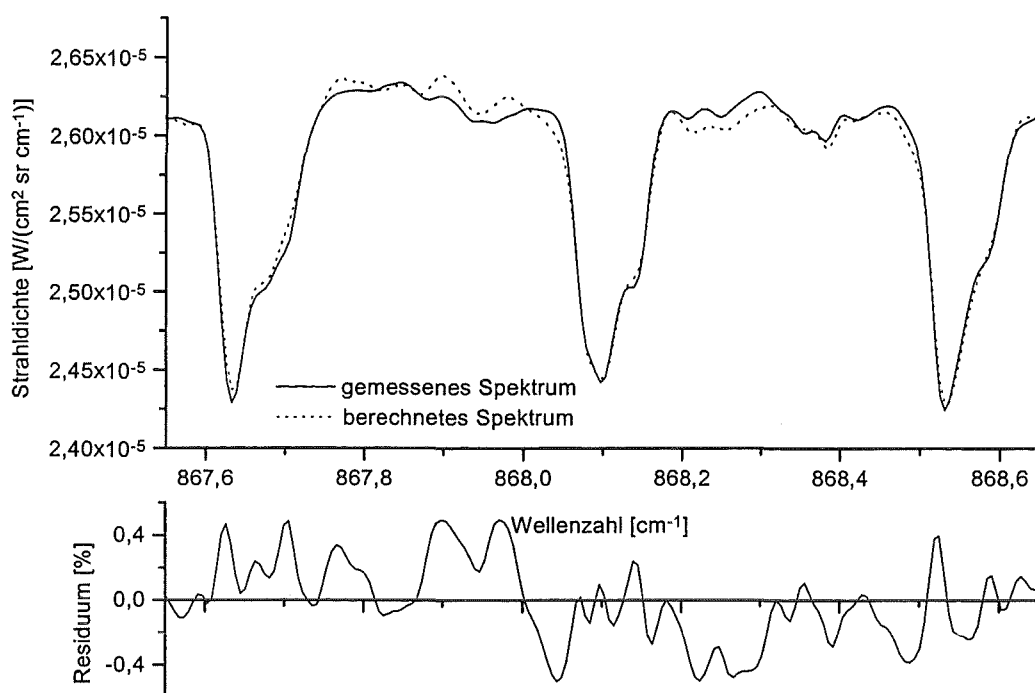


Abb. 6.4: Fitergebnis für HNO₃. Sämtliche Signaturen stammen von HNO₃.

6.2.4.4 ClONO₂

ClONO₂ wurde zwischen 779,8 und 780,8 cm⁻¹ ausgewertet (siehe Abb. 6.5). Da ClONO₂ relativ schwach und breitbandig mit einem Maximum bei 780,25 cm⁻¹ absorbiert (vergleiche Abb. 6.5a mit Abb. 6.5b) und die Störgasverhältnisse in diesem Bereich relativ kompliziert sind, gestaltete sich die Auswertung recht schwierig. Diese schwierigen Verhältnisse wurden außerdem noch durch das starke Rauschen aufgrund der geringen Filtertransmission in diesem Bereich und durch die geringe Luftmasse aufgrund der oft hohen Elevationswinkel des Mondes zum Zeitpunkt der Messungen verstärkt. H₂O und Aerosol absorbieren in diesem Spektralbereich kontinuierlich. Weitere starke Störgase sind vor allem CO₂ und O₃. C₂H₂ besitzt eine sehr schwache Absorptionssignatur bei 780,7 cm⁻¹. Deshalb wurden zuerst CO₂, O₃ und C₂H₂ gefittet, indem der Shift auf die starke CO₂-Absorptionslinie bei 780,5 cm⁻¹ festgelegt wurde. Diese Linie besitzt ausgeprägte Flügelanteile, die sich über den gesamten betrachteten Spektralbereich erstrecken. Außerdem besitzt CO₂ noch zwei schwächere Linien bei 780,08 und bei 780,23 cm⁻¹. Diese zuletzt genannte Linie sitzt in der Nähe des ClONO₂-Absorptionsmaximums (siehe Abb. 6.5b) und muß daher vor dem ClONO₂-Fit genau bestimmt sein. O₃ hat zwei ausgeprägte Absorptionslinien mit breiten Flügeln. Außerdem ist die Absorptionssignatur am rechten Rand des Spektrums Ozon zuzuschreiben, so daß auch dieses Spurengas vor der eigentlichen ClONO₂-Auswertung richtig angepaßt sein muß.

ClONO₂ hat eine Absorptionssignatur zwischen 780,14 und 780,3 cm⁻¹ mit einem daran anschließenden schwach wellenzahlabhängigen Kontinuum zwischen 779,8 und 780,14 cm⁻¹. Aus diesem Grund wurde ClONO₂ im Bereich zwischen 779,8 und 780,4 cm⁻¹ gefittet. Außerdem stimmt der Shift der CO₂-Linie aufgrund von Liniendatenfehlern nicht exakt mit dem der Ozonlinien überein, so daß für den Fit von ClONO₂ der Shift auf die beiden Ozonlinien, zwischen denen die ClONO₂-Signatur liegt, eingestellt wurde. Dies ergibt ein wesentlich kleine-

res Residuum im ClONO₂-Bereich als bei der Festlegung des Shifts auf die CO₂-Linie. *Karbstein (1994)* hat gezeigt, daß ClONO₂ bei fehlerhaften Sonnenspektren (z.B. Schwingungen) in einem noch kleineren Bereich zwischen 780,14 und 780,3 cm⁻¹ optimal angepasst wird. Die Durchführung von Testfits bei Mondspektren in diesem Bereich ergab jedoch unrealistische und für denselben Tag stark schwankende Gasgehalte. Der Grund für diese abweichenden Ergebnisse liegt an den im Vergleich zu den Sonnenmessungen stärker verrauschten Mondspektren, bei denen deshalb die Basislinie in einem derart kleinen Spektralbereich schwer festzulegen ist. Nach der Anpassung von ClONO₂ wird eine Vorwärtsrechnung im großen Spektralbereich durchgeführt unter Verwendung des Skalierungsfaktors und Shifts des ClONO₂-Fits. Dadurch resultiert natürlich im Fitergebnis ein geringfügiger Fehler in der Basislinie, der aber in der Fehleranalyse durch Betrachtung der Unsicherheiten des Gasgehalts von O₃ und CO₂ enthalten ist.

Zur Auswertung von Chlornitrat stehen verschiedene, stark unterschiedliche VMR-Profile zur Verfügung. ClONO₂ ist ein stratosphärisches Spurengas, bei dem die Höhe des VMR-Maximums je nach dynamischen und chemischen Bedingungen variieren kann. Für die Messungen dieser Arbeit wurde das Standardprofil für jene Tage benutzt, an denen sich der Meßort außerhalb bzw. am Rand der polaren Vortex befand. Falls Esrange innerhalb des Polarwirbels lag, wurde ein MIPAS-Ballonprofil benutzt, das am 13. Januar 1992 innerhalb des Polarwirbels gemessen wurde (siehe Abb. 6.1).

6 Die Auswertung der Mondspektren

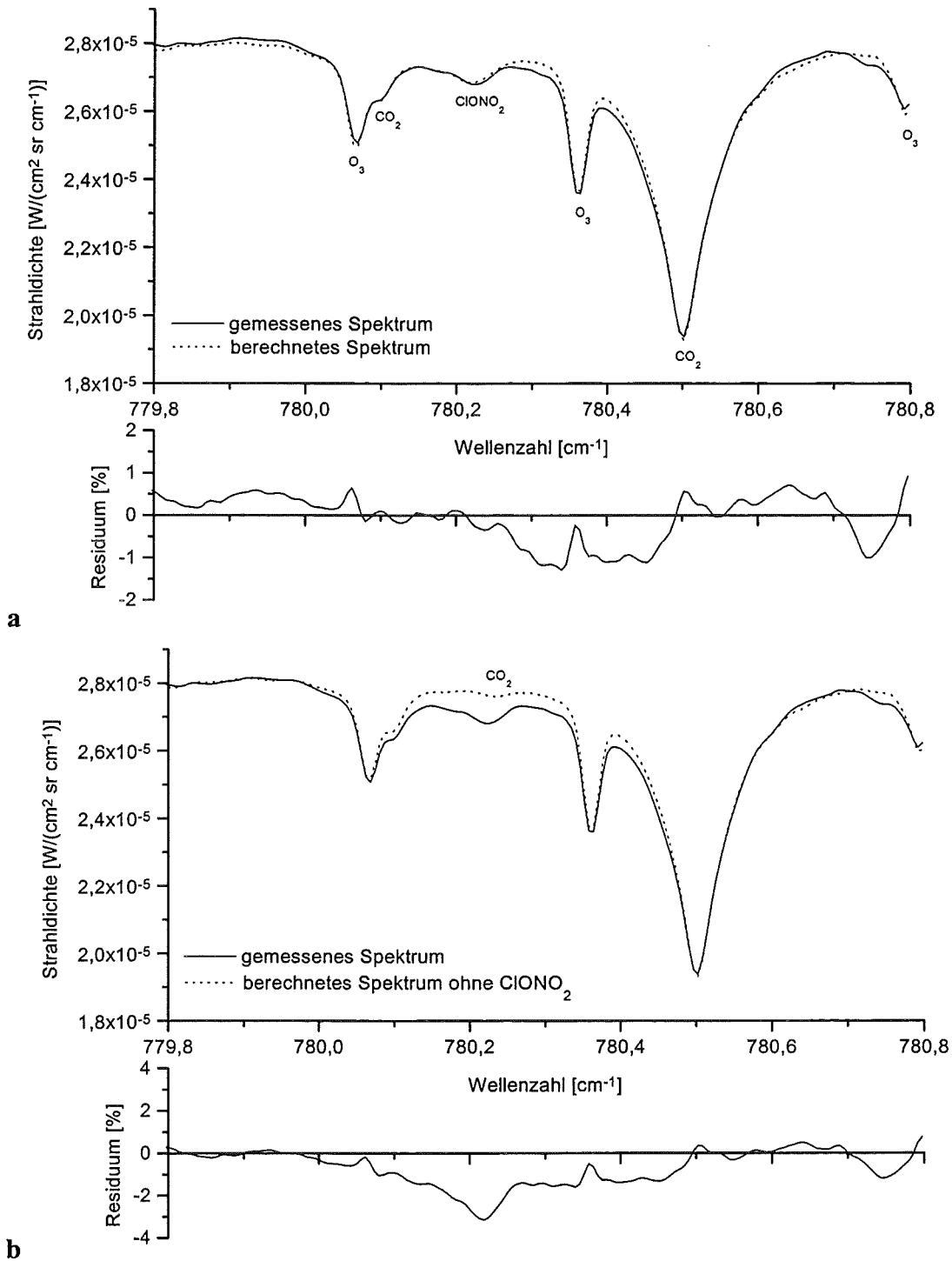


Abb. 6.5: a: Fitergebnis für $ClONO_2$

b: diesselben Spektren wie in a, nur ohne Berücksichtigung von $ClONO_2$ im berechneten Spektrum.

6.2.5 Der kurzwellige InSb-Spektralbereich

Im Rahmen dieser Arbeit konnten leider nur an zwei Meßtagen (05.02. und 06.02.1996) qualitativ hochwertige Mondspektren im InSb-Bereich gewonnen werden, die zur Auswertung geeignet waren. Dabei wurden nach einer Sichtung an beiden Tagen jeweils 8 nacheinander

gemessene Spektren kalibriert. Die daraus gewonnenen mit den Luftmassenfaktoren gewichteten, gemittelten Transmissionsspektren (siehe Kap. 5.4.2) wurden mit dem in RAT verfügbaren Mode „Transmission“ ausgewertet. In diesem Mode werden im Gegensatz zu den MCT-Spektren von den Eigenschaften der Strahlungsquelle keine Angaben benötigt, da mit einer flachen Basislinie gerechnet wird und die Emission der Atmosphäre nicht berücksichtigt wird. Der in den RAT-Code eingehende Nadirwinkel der Messung wurde aus dem Zenitwinkel berechnet, der aus dem mittleren Luftmassenfaktor sämtlicher benutzter Messungen folgt. Als Geräteparameter gingen wiederum die spektrale Auflösung von $0,02 \text{ cm}^{-1}$, die Apodisationsfunktion „Norton-Beer strong“ und der Radiuswinkel des Gesichtsfelds ($0,0042 \text{ rad}$ für ein Blendendurchmesser von $1,85 \text{ mm}$) ein.

6.2.5.1 N_2O

Das Spurengas N_2O wurde im Spektralbereich zwischen 2806 und 2808 cm^{-1} ausgewertet (siehe Abb. 6.6). Die drei N_2O -Linien sind dabei relativ gut separierte Signaturen. Nur die Störgase CH_4 und HDO liefern einen signifikanten Beitrag zwischen $2807,2$ und $2807,7 \text{ cm}^{-1}$. Ansonsten besitzen Aerosol und H_2O ein sehr schwaches Kontinuum in diesem Bereich. Die CH_4 -, HDO - und H_2O -Ergebnisse aus anderen Spektralbereichen wurden eingesetzt und mitgerechnet. Dieses Spurengas wurde mittels Downwelling ausgewertet (siehe Kap. 6.1.1).

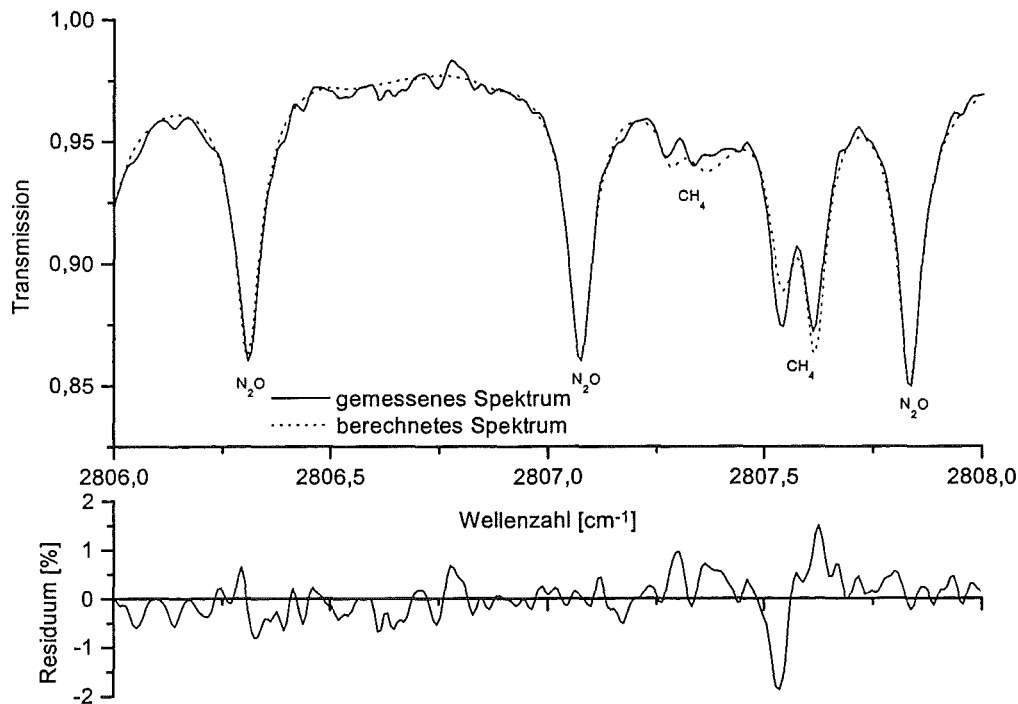
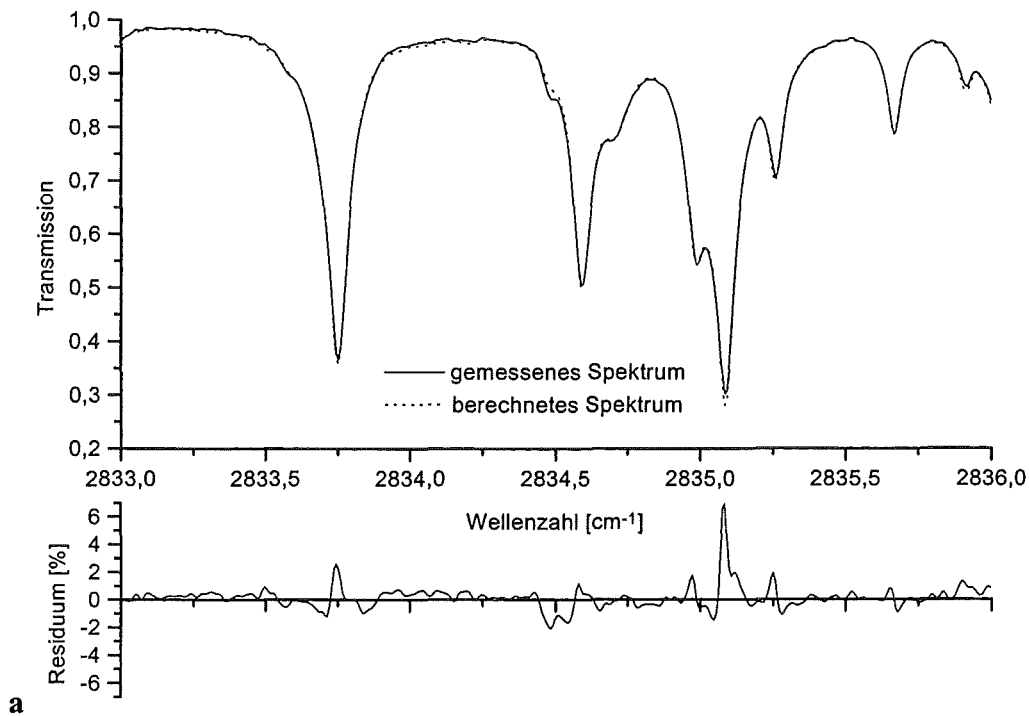


Abb. 6.6: Fitergebnis für N_2O . Die schlechte Anpassung der CH_4 -Linien bei $2807,6 \text{ cm}^{-1}$ wird auf fehlerhafte Liniendaten zurückgeführt.

6.2.5.2 CH_4

CH_4 wurde in drei verschiedenen Spektralbereichen ausgewertet. Zur Berechnung des Zenit säulengehaltes wurde das mit den Fehlern gewichtete Mittel aus den drei Bereichen benutzt. Ein Auswertebereich lag zwischen 2833 und 2836 cm^{-1} (siehe Abb. 6.7a). Außer einem

schwachen H₂O-Kontinuum stört nur HDO die CH₄-Linien. Deshalb wurden die Ergebnisse dieser Gase aus anderen Spektralbereichen eingesetzt und mitgerechnet. Der Spektralbereich zwischen 2908,7 und 2911 cm⁻¹ (siehe Abb. 6.7b) wird stark von CH₄ dominiert. Nur eine H₂O-Linie stört die CH₄-Linien geringfügig. Außerdem sind sehr schwache NO₂-Absorptionssignaturen vorhanden, so daß das Standardprofil dieses Gases mitgerechnet wurde. Ein weiterer Spektralbereich für die CH₄-Auswertung liegt zwischen 2914,5 und 2915,5 cm⁻¹ (siehe Abb. 6.7c). Außer einem H₂O- und einem schwachen Aerosolkontinuum liegt nur eine schwache NO₂-Signatur bei 2914,65 cm⁻¹ als Störung in diesem Bereich vor. Da diese Signatur aufgrund des Rauschens nicht nachgewiesen werden konnte (siehe Kap. 6.2.5.7), wurde das NO₂-Standardprofil eingesetzt und mitgerechnet.



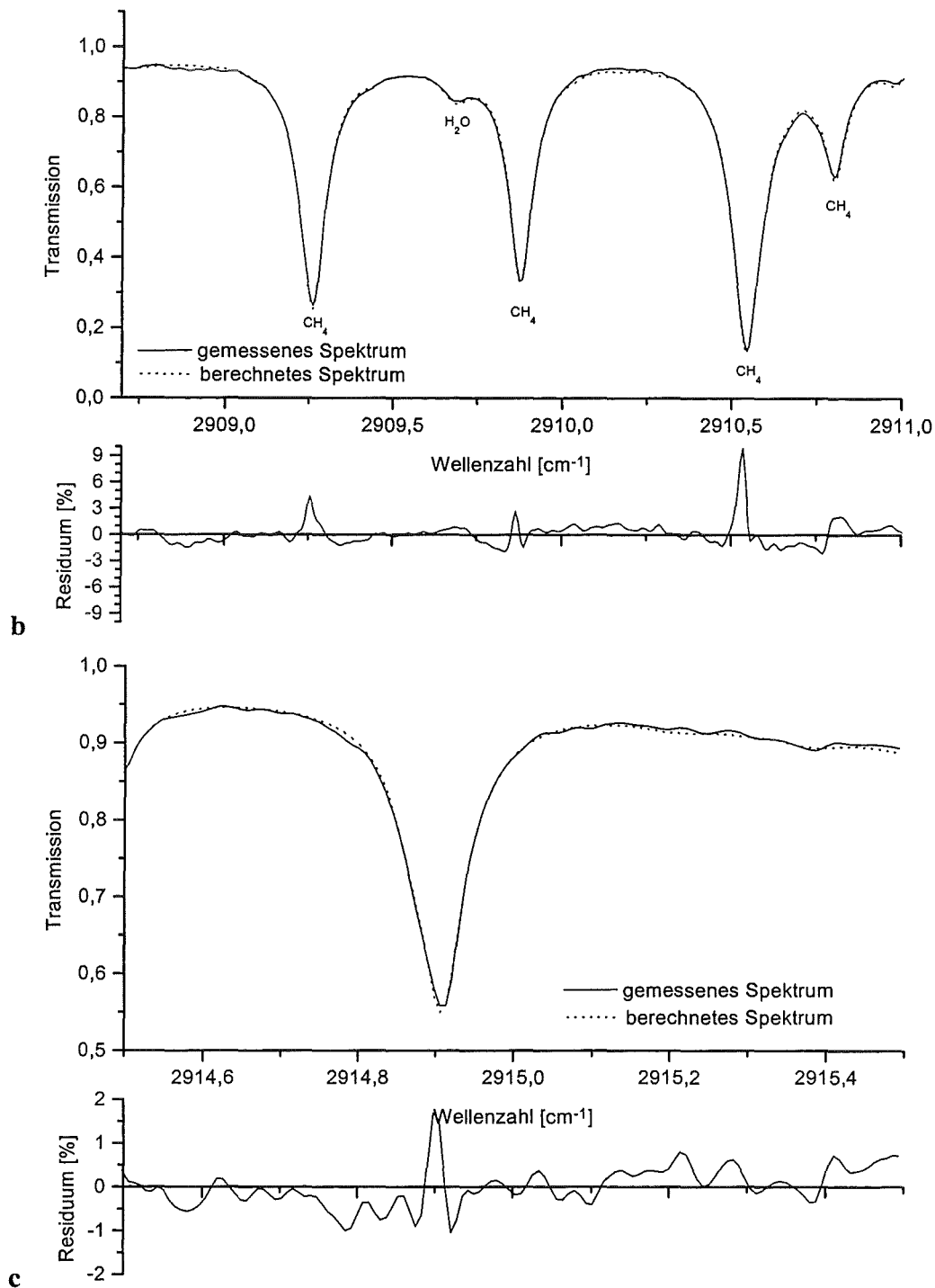


Abb. 6.7 a, b und c: Fitergebnisse für CH_4 . Sämtliche nicht gekennzeichnete Strukturen stammen von CH_4 .

6.2.5.3 H_2O

H_2O wurde im Spektralbereich zwischen 2819 und 2820 cm^{-1} (siehe Abb. 6.8) ausgewertet. Als Störung treten hier sehr schwache Aerosol- und H_2CO -Kontinua auf, die berücksichtigt wurden. Außerdem enthält dieser Bereich eine starke CH_4 -Absorptionslinie und zwei N_2O -Linien. Die Ergebnisprofile aus den Auswertebereichen dieser Gase wurden deshalb einge-

setzt und mitgerechnet. Eine sehr schwache Absorptionssignatur von HCl wurde auf dieselbe Weise behandelt.

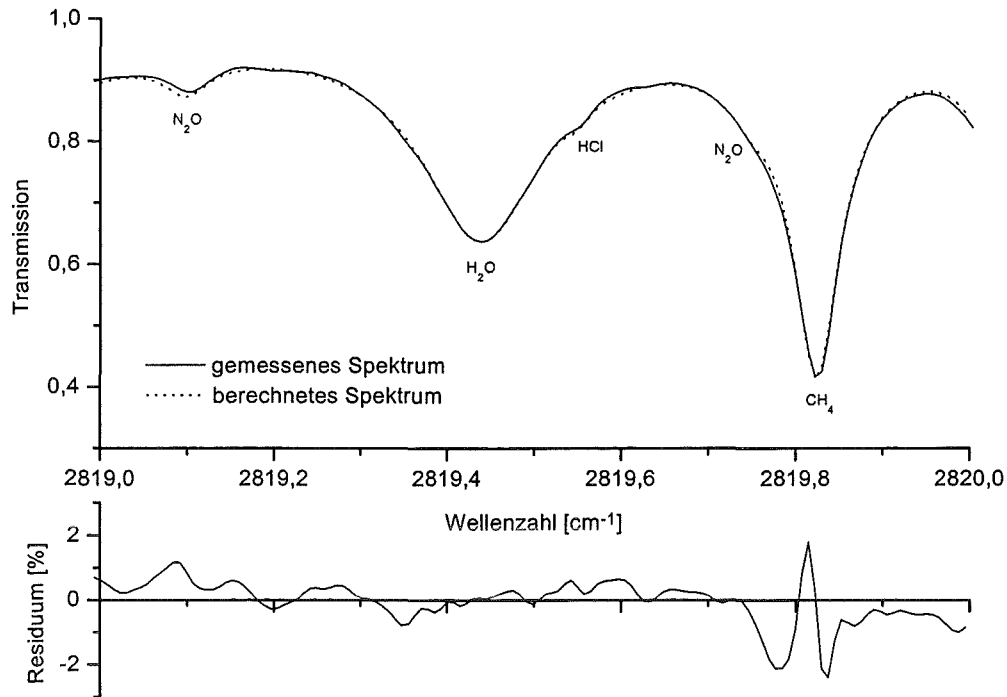


Abb. 6.8: Fitergebnis für H₂O.

6.2.5.4 HDO

Für die HDO-Auswertung wurde eine starke Absorptionslinie bei 2769,9 cm⁻¹ gewählt. Der Auswertebereich zwischen 2769,2 und 2770,4 cm⁻¹ (siehe Abb. 6.9) enthält außer einem sehr schwachen Aerosol- und H₂O-Kontinuum noch Signaturen von N₂O. Außerdem absorbiert CH₄ schwach ohne ausgeprägte Signaturen im ganzen betrachteten Bereich. Die Ergebnisse für diese beiden Gase wurden folglich eingesetzt und mitgerechnet. Die restlichen erkennbaren Absorptionssignaturen, die die HDO-Linie überlagern, stammen von O₃, das deshalb mitgefittet wurde.

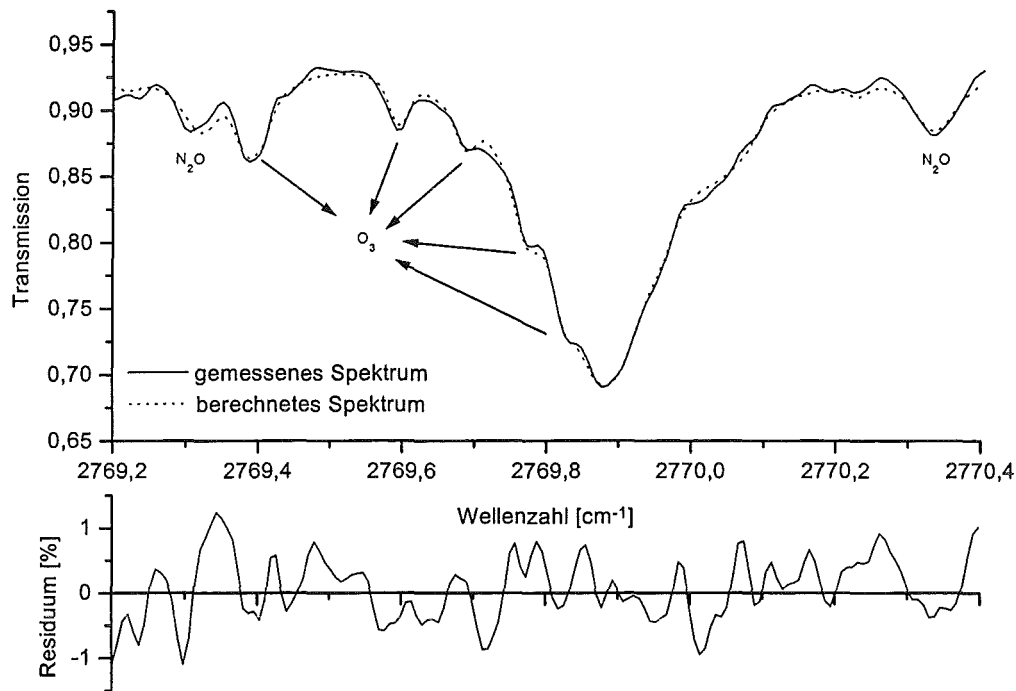


Abb. 6.9: Fitergebnis für HDO.

6.2.5.5 HCl

Die HCl-Auswertung gestaltete sich aufgrund der schwachen Signatur, dem relativ starken Rauschen und der ungenauen Kenntnis des VMR-Profiles in der Troposphäre recht schwierig.

Der Auswertebereich liegt zwischen 2923 und 2927 cm^{-1} (siehe Abb. 6.10a). Die HCl-Linie liegt hier bei $2925,89 \text{ cm}^{-1}$ in der Flanke einer gesättigten Methanlinie, die nur sehr ungenau angepaßt werden kann und einen systematischen Fehler im Residuum verursacht (siehe Abb. 6.10b). Weitere schwächere Absorptionssignaturen in diesem Bereich stammen von H_2O , HDO, NO_2 und H_2CO . Während für Wasserdampf und HDO die Ergebnisse ihrer Auswertebereiche mitgerechnet wurden, gingen für die restlichen Störgase die polaren Standardprofile ein. Nachdem CH_4 im großen Spektralbereich gefittet wurde, wurde HCl im kleinen Bereich zwischen $2925,5$ und $2926,3 \text{ cm}^{-1}$ angepaßt (siehe Abb. 6.10b) und das Ergebnis in eine Vorwärtsrechnung für den großen Bereich eingesetzt.

6 Die Auswertung der Mondspektren

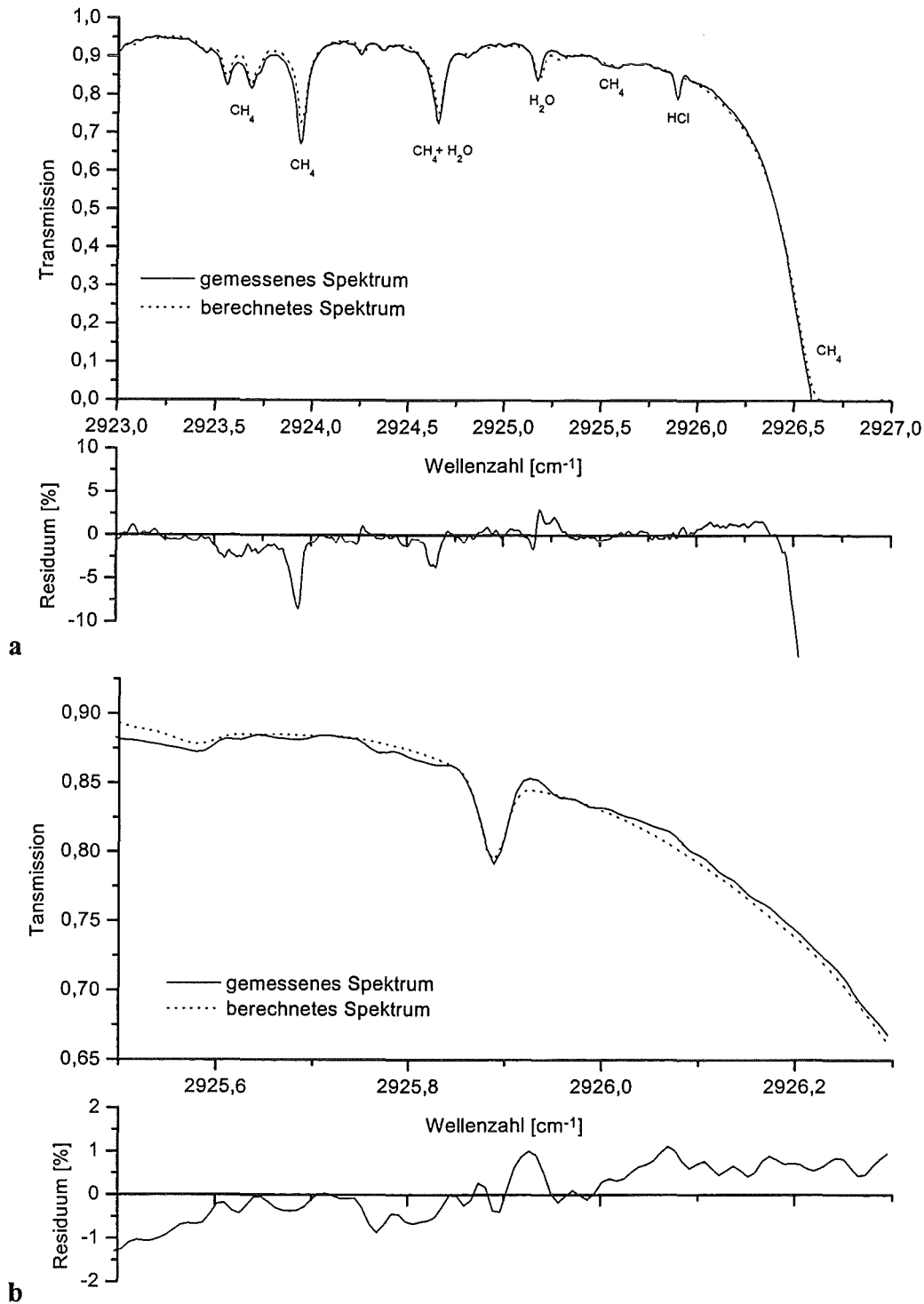


Abb. 6.10: a: Fitergebnis für HCl.

b: Detail im Bereich der HCl-Linie.

HCl ist ein stratosphärisches Spurengas. Das VMR-Profil ist in der Troposphäre sehr schlecht bekannt und wird daher bis zur Tropopause als konstant angenommen. Der troposphärische HCl-Anteil kann je nach Herkunft der gemessenen Luftmassen sehr stark variieren (*Wegner (1995)*). Zur Auswertung der Mondmessungen wurde zuerst ein polares Standardprofil mit relativ hohem konstanten troposphärischen VMR-Profil benutzt (siehe Abb. 6.1, *Wegner (1995)*). Daraufhin wurde die RAT-Option „Profilfit aufwärts“ benutzt (*Stiller (1995)*), die es

gestattet, den Troposphären- und Stratosphärenanteil des VMR-Profiles getrennt anzupassen. Die Tropopausenhöhe wurde dabei bei 10 km Höhe angenommen. Der Fit der HCl-Linie bei $2925,89 \text{ cm}^{-1}$ ergab einen praktisch vernachlässigbar geringen Troposphärenanteil und einen geringeren Säulengehalt als mit dem benutzten Standardprofil. Dies stimmt nicht mit den Ergebnissen aus den am gleichen Tag gewonnenen Sonnenmessungen überein, die mit dieser RAT-Option einen Troposphärenanteil von bis zu 30 % ergeben. Die Form des mit dieser Option berechneten HCl-Linienprofils wird jedoch im Vergleich zum ursprünglichen Profil trotz des sehr geringen Troposphärenanteils nur unwesentlich beeinflusst, wie aus einem Vergleich der Abb. 6.11 mit Abb. 6.10b zu erkennen ist. Diese RAT-Option ist deshalb aufgrund der stark verrauschten Basislinie, der geringen spektralen Auflösung und der großen Gesichtsfeldblende der Mondmessungen nicht zur Bestimmung des troposphärischen HCl-Anteils anwendbar.

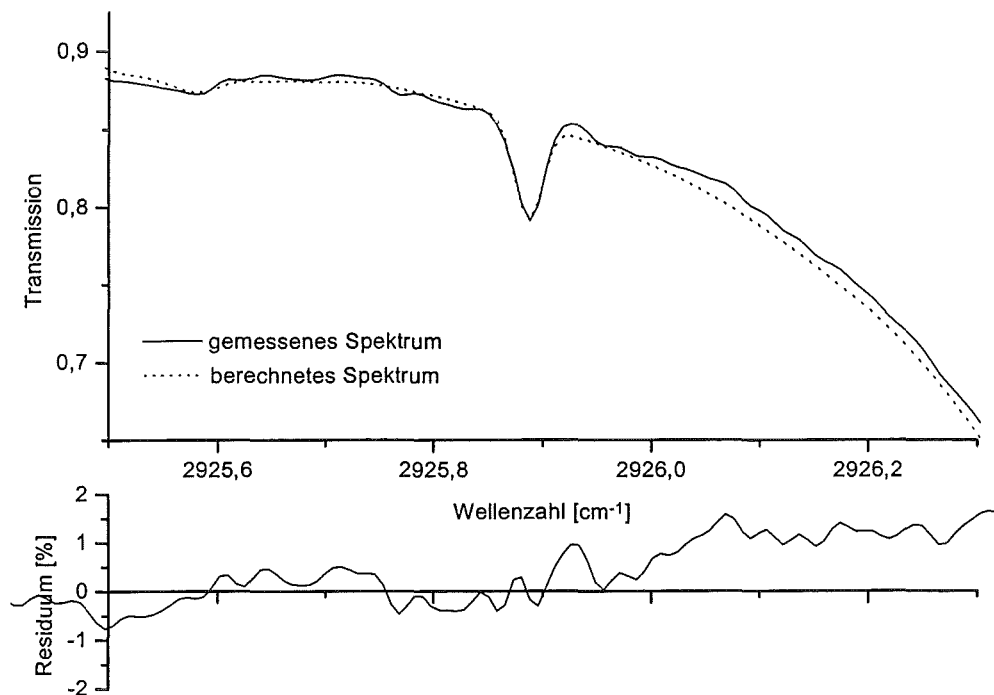


Abb. 6.11: Fitergebnis für die HCl-Linie mit der RAT-Option „Profilfit aufwärts“.

6.2.5.6 HF

Eine ausgeprägte HF-Absorptionslinie wird im Spektralbereich zwischen 4037 und 4042 cm^{-1} (siehe Abb. 6.12a) ausgewertet. In diesem Bereich ist der Eigenemissionsanteil des Mondes verschwindend gering und die einfallende geringe spektrale Strahldichte stammt praktisch nur von der vom Mond reflektierten Sonnenstrahlung. Aus diesem Grund ist das S/N in diesem Bereich sehr gering, was an der stark verrauschten Basislinie in Abb. 6.12a zu erkennen ist.

Die HF-Linie sitzt auf der Flanke einer starken H_2O -Linie, so daß zuerst H_2O im großen Spektralbereich gefittet wurde. Weitere schwächere, in diesem Bereich vorhandene Absorptionslinien von CH_4 und N_2O gehen praktisch vollständig im Rauschen unter. Sie wurden dennoch unter Verwendung der Ergebnisse aus anderen Auswertebereichen mitgerechnet.

6 Die Auswertung der Mondspektren

HF wurde mit Downwelling (InSb-Messungen nur im Polarwirbel) im kleinen Spektralbereich von $4038,8$ und $4039,09 \text{ cm}^{-1}$ gefittet (siehe Abb. 6.12b), um danach mit dem Ergebnis eine Vorwärtsrechnung im großen Bereich durchzuführen.

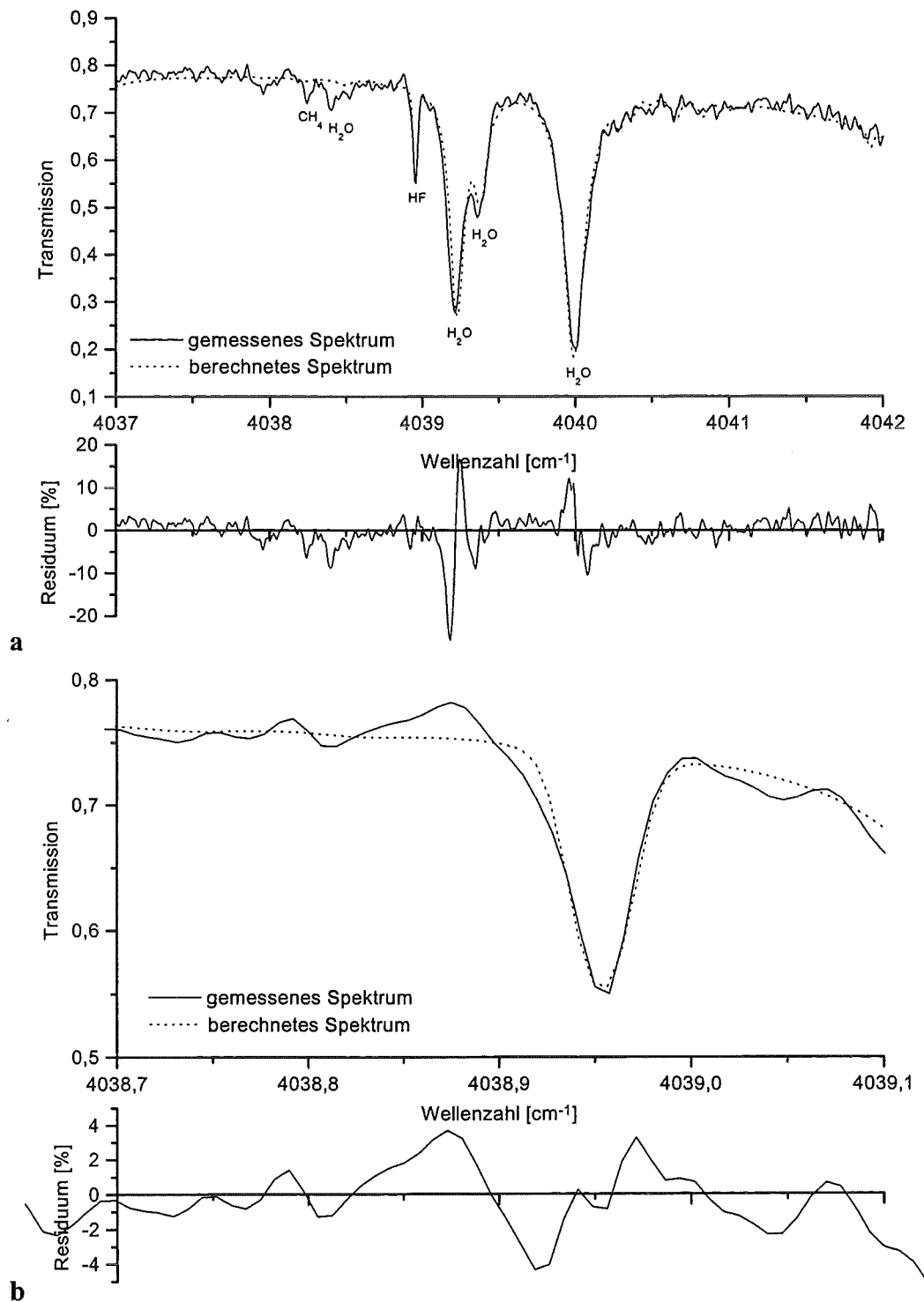


Abb. 6.12: a: Fitergebnis für HF.
b: Detail bei der HF-Linie.

6.2.5.7 Bestimmung einer Obergrenze für NO₂

Da in den gemessenen mit der Luftmasse gewichteten lunaren InSb-Spektren vom 05. und 06.02.1996 das Rauschsignal die schwache NO₂-Signatur übertraf, wurde lediglich eine Obergrenze von NO₂ abgeschätzt. Bei Überschreiten dieser Obergrenze hätte die NO₂-Signatur die aus dem Meßspektrum ermittelte Standardabweichung σ des Rauschens (siehe Kap. 6.3.1.1) überschritten und wäre folglich nachweisbar gewesen. Dazu wurde an beiden Tagen das polare NO₂-Standardprofil mit einem Skalierungsfaktor versehen, der schrittweise um 0,5 erhöht wurde. Mit diesen Profilen wurden Vorwärtsrechnungen im Spektralbereich zwischen 2914,5 und 2914,8 cm⁻¹ durchgeführt, bis die Differenz zwischen gemessenem und berechnetem Spektrum den σ -Wert des Rauschens überschritten hatte (siehe Abb. 6.13). Dies bedeutet, daß dann für das berechnete Residuum an der Stelle der NO₂-Absorptionssignatur gelten muß:

$$\text{Residuum} \geq \frac{\sigma}{L_{\text{me},m}} \quad (6.7)$$

Danach wurde der Skalierungsfaktor benutzt, bei dem die Bedingung (6.7) erfüllt war, um die Obergrenze des Zenitsäulengehalts von NO₂ zu berechnen.

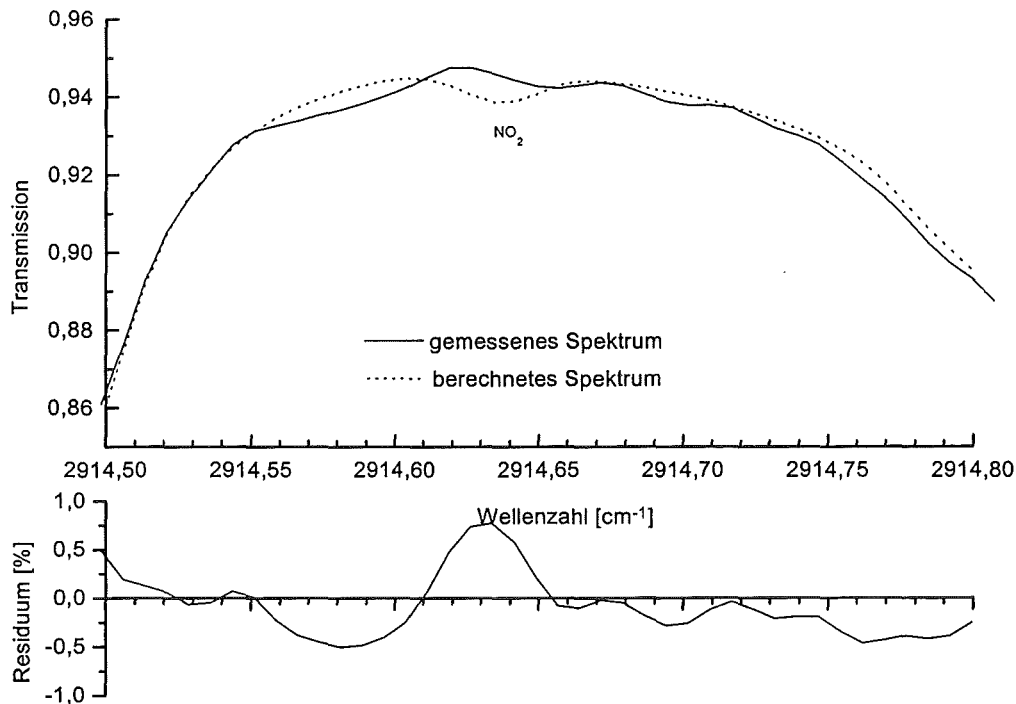


Abb. 6.13: Vorwärtsrechnung für die NO₂-Signatur bei 2914,63 cm⁻¹, bei der die Differenz des gemessenen zum berechneten Spektrum den σ -Wert des Rauschens überschreitet.

6.3 Fehlerbetrachtungen

Der in dieser Arbeit zur Fehlerrechnung benutzte Formalismus (v. *Clarmann et al. (1997)*) beruht auf einem verallgemeinerten Fehlerfortpflanzungsgesetz (siehe Anhang D) in kompakter Matrixdarstellung (*Kohlrausch (1985)*). Der Retrievalfehler eines Parametervektors X aufgrund des Rauschens im Meßspektrum Y wird durch die Kovarianzmatrix S_x (Definition

im Anhang D, Gl. (D.18)) des Retrievals charakterisiert. Die Diagonalelemente $S_x(i,i)$ dieser Matrix entsprechen der durch das Rauschen verursachten Varianz des i -ten Retrievalparameters. S_x wird folgendermaßen berechnet:

$$S_x = (\mathbf{K}^\tau \mathbf{K})^{-1} \mathbf{K}^\tau S_y \mathbf{K} (\mathbf{K}^\tau \mathbf{K})^{-1} \quad (6.8)$$

Dabei ist \mathbf{K} die Jakobische Matrix mit den Elementen $\frac{\partial Y_m}{\partial X_i}$, τ beschreibt eine transponierte

Matrix und S_y ist die Kovarianzmatrix des gemessenen, kalibrierten Spektrums. Diese Kovarianzmatrix enthält die Quadrate der durch das Rauschen verursachten Standardabweichungen für jede spektrale Stützstelle als Diagonalelemente. Die Elemente außerhalb der Diagonale von S_y verschwinden nicht, da die Apparatefunktion eine endliche Breite besitzt. Gl. (6.8) berücksichtigt die Korrelationen der verschiedenen Meßfehler innerhalb eines Auswertebereichs.

Die systematischen Fehler $\sigma_{n,i}$ für den i -ten Retrievalparameter wurden durch eine verallgemeinerte lineare Fehlerfortpflanzung (siehe Gl. (D.7)) abgeschätzt:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{n,1} \\ \sigma_{n,2} \\ \vdots \\ \sigma_{n,I} \end{pmatrix} = (\mathbf{K}^\tau \mathbf{K})^{-1} \mathbf{K}^\tau (Y_{\Delta n} - Y_0) \quad (6.9)$$

Hier ist Y_0 das Spektrum der Vorwärtsrechnung des Fitergebnisses, während $Y_{\Delta n}$ das Spektrum einer Vorwärtsrechnung für den Eingabeparameter n ist, der um 1σ verändert wurde.

Das von Clarmann zur Verfügung gestellte Fehlerrechnungsprogramm benötigt demnach als Eingabedaten das berechnete Spektrum des Fitergebnisses und Vorwärtsrechnungen, bei denen die Parameter des Fitergebnisses eingehen, während jeweils ein interessierender Parameter variiert wird. Die Unsicherheiten dieser Parameter werden abgeschätzt und auf eine Standardabweichung σ umgerechnet. Dieses Ergebnis wird zum Parameter addiert und damit eine Vorwärtsrechnung durchgeführt, wobei hier eine normalverteilte und somit symmetrische Fehlerverteilung vorausgesetzt wird. Damit ergibt sich als Ergebnis die Unsicherheit im Zenitsäulengehalt als 1σ -Fehler.

Als weitere Eingabegröße wird die sogenannte Kovarianzmatrix der Messung benötigt. Diese enthält in der Hauptdiagonalen die durch das spektrale Rauschen verursachte Unsicherheit der einzelnen Meßpunkte. Die Elemente außerhalb der Hauptdiagonale werden durch eine normierte Faltung des theoretisch berechneten Apparateprofils mit sich selbst bestimmt (*F. Hase (1995)*).

6.3.1 Abschätzung der typischen Auswertefehler der Zenitsäulengehalte (ZSG) aufgrund von Unsicherheiten verschiedener Parameter

6.3.1.1 Fehler aufgrund des Rauschens

Um den Auswertefehler aufgrund des spektralen Rauschens abzuschätzen, wird zuerst die Standardabweichung der Spektralwerte in einem Spektralbereich berechnet, in dem keinerlei Absorptionssignaturen vorhanden sind. Die physikalischen Einheiten der Standardabweichung und des ausgewerteten Spektrums müssen dabei übereinstimmen. Außerdem darf die mittlere Intensität in diesem Intervall keine Wellenzahlabhängigkeit besitzen. Dies wird hier wie in Kap. 4.3.1.1 beschrieben verhindert. Der zur Bestimmung der Rauschstreuung benutzte Spektralbereich muß aber in unmittelbarer Nachbarschaft zum Auswertebereich liegen. Dies begründet sich folgendermaßen: Das Rauschen ist zwar im Meßspektrum nicht wellenzahlabhängig (siehe Kap. 3.4.4.4), es wird aber aufgrund der auf das Meßspektrum angewandten spektral abhängigen Faktoren im kalibrierten Spektrum wellenzahlabhängig. Dies ist z.B. im kalibrierten InSb-Spektrum in Abb. 5.8a zu erkennen, in dem das Rauschen zu höheren Wellenzahlen hin deutlich zunimmt.

In der Tab. 6.1 werden die typische Standardabweichungen des Rauschens und das daraus folgende S/N angegeben. Die Einheit der Standardabweichung entspricht im MCT-Spektralbereich einer spektralen Strahldichte. Für den InSb-Bereich wurden die mit der Luftmasse gewichteten, gemittelten Transmissionsspektren herangezogen. Deswegen werden für den InSb-Bereich die Standardabweichungen des Rauschens in relativen Transmissionseinheiten angegeben. Das spektrale Rauschen schwankt natürlich stark mit der atmosphärischen Transmission. Deshalb sind hier nur typische Rauschwerte für sehr klare Meßtage angegeben.

Spurengas	typisches 1σ -Rauschen im jeweiligen Spektralbereich	S/N	relativer 1σ -Fehler im ZSG in %
FCKW-12	$3,5 \cdot 10^{-8} \frac{W}{\text{cm}^2 \text{ sr cm}^{-1}}$	620	0,4
HNO ₃	$5,5 \cdot 10^{-8} \frac{W}{\text{cm}^2 \text{ sr cm}^{-1}}$	400	3,5
ClONO ₂	$4,4 \cdot 10^{-8} \frac{W}{\text{cm}^2 \text{ sr cm}^{-1}}$	500	6,0
O ₃	$3,8 \cdot 10^{-8} \frac{W}{\text{cm}^2 \text{ sr cm}^{-1}}$	530	0,25
N ₂ O	0,0043	228	2,7
H ₂ O	0,0043	210	1,3
HDO	0,008	116	2,7
CH ₄ (2914,5 - 2915,5 cm ⁻¹)	0,0056	168	1,7
CH ₄ (2908,7 - 2911 cm ⁻¹)	0,0056	170	0,7
CH ₄ (2833 - 2836 cm ⁻¹)	0,002	490	0,35
HCl	0,0056	157	12,5
HF	0,01	80	10,0

Tab. 6.1: Die typischen Standardabweichungen des Rauschens, das resultierende S/N und die typischen relativen 1σ -Fehler in den berechneten Zenitsäulengehalten.

6.3.1.2 Fehler aufgrund der Unsicherheiten in der lunaren Strahlungscharakteristik

i) MCT-Bereich:

Wie schon in Kap. 2.2.2 erwähnt, wurden die Unsicherheiten im Emissionsvermögen zu 0,05 und in der Temperatur der Mondoberfläche zu 10 K abgeschätzt. Diese Werte gingen als 1σ -Fehler in die Fehlerrechnung für den MCT-Spektralbereich ein. Da bei der Auswertung der MCT-Spektren diese Parameter der Strahlungsquelle direkt in den RAT-Code eingehen, wurden mit diesen Unsicherheiten Vorwärtsrechnungen durchgeführt. In der folgenden Tab. 6.2 sind die daraus folgenden typischen, relativen 1σ -Fehler in den ZSG der einzelnen ausgewerteten Spurengase aufgeführt. Die größten Fehler ergeben sich dabei für Chlornitrat.

Spurengas	FCKW-12	HNO ₃	ClONO ₂	O ₃
relativer 1σ -Fehler im ZSG aufgrund $\Delta\varepsilon_M = 0,05$	0,8 %	0,6 %	3,0 %	0,9 %
relativer 1σ -Fehler im ZSG aufgrund $\Delta T_M = 10 \text{ K}$	1,5 %	0,9 %	6,0 %	1,8 %
relativer Gesamtfehler	1,7 %	1,1 %	6,7 %	2,0 %

Tab. 6.2: Typischer relativer 1σ -Fehler der ZSG der im MCT-Bereich ausgewerteten Spurengase aufgrund der Unsicherheiten in der lunaren Strahlungscharakteristik.

ii) InSb-Bereich:

Im InSb-Bereich ergeben die Fehler in der nach Gl. (2.5) berechneten extraterrestrischen Strahldichte einen Skalierungsfehler in der Basislinie der Transmissionsspektren. Dies gilt allerdings nur für die hier in der Auswertung verwendeten kleinen Spektralbereiche. Da der Skalierungsfaktor der Basislinie bei der Auswertung immer mitangepaßt wurde, wurde dieser Fehler dadurch ausgeglichen.

6.3.1.3 Fehler aufgrund der Unsicherheiten in der Kalibrierung

i) MCT-Bereich:

Um die Unsicherheit der Kalibrierung nach Gl. (5.8) für den MCT-Bereich abzuschätzen, wurden zunächst die einzelnen Fehlerquellen untersucht. Diese Fehlerquellen ergeben sich aus der Unsicherheit im Emissionsvermögen (ϵ_k bzw. ϵ_w) des kalten bzw. warmen Schwarzkörpers (ΔL_ϵ), in der Temperatur des kalten bzw. warmen Schwarzkörpers (ΔL_T) und in der Wellenzahlverschiebung zwischen den gemessenen Spektren und den berechneten Planckfunktionen (ΔL_ν). Um den Aufwand zu begrenzen, wurde bei der Fehlerrechnung eine mittlere Wellenzahl von 800 cm^{-1} und für die Meßgröße $A(800 \text{ cm}^{-1})$ (siehe Gl. (5.9)) ein typischer Wert von 1,3 benutzt, von dem es nur geringfügige Abweichungen von Messung zu Messung gab.

Die Unsicherheit im Emissionsvermögen wurde für beide Schwarzkörper zu 0,02 angenommen. Dieser relativ hohe Wert wurde verwendet, um eventuelle Differenzen des Reflexionsvermögens des für die Mond- bzw. Schwarzkörpermessungen benutzten unterschiedlichen Aufbaus der Einkoppeloptik zu berücksichtigen (siehe Kap. 5.2). Gl. (5.8) lautet bei nichtidealen Schwarzkörpern wie folgt:

$$L_{\epsilon \neq 1} = A \left[\epsilon_w B(T_w) + (1 - \epsilon_w) B(T_U) - \epsilon_k B(T_k) - (1 - \epsilon_k) B(T_U) \right] + \epsilon_k B(T_k) + (1 - \epsilon_k) B(T_U) \quad (6.10)$$

T_U ist die Umgebungstemperatur, die zu 290 K angenommen wurde. Die Unsicherheit der kalibrierten lunaren Strahldichte ΔL_ϵ aufgrund der Unsicherheiten im Emissionsvermögen wurde als die Differenz zur Strahldichte mit idealen Schwarzkörpern ($\epsilon=1$) abgeschätzt:

$$\Delta L_\epsilon = |L - L_{\epsilon \neq 1}| \quad (6.11)$$

Daraus ergibt sich unter den oben genannten Voraussetzungen ein relativer Fehler in der kalibrierten lunaren Strahldichte von ca. 1%. Der überwiegende Beitrag stammt dabei von der Unsicherheit des Emissionsvermögens des kalten Schwarzkörpers, während der Beitrag des warmen Schwarzkörpers vernachlässigbar klein ist.

Der Ablesefehler der Temperatur des warmen Schwarzkörpers beträgt laut Herstellerangaben $\Delta T_w = 2,5 \text{ K}$. Für den Temperaturfehler des LN_2 -Schwarzkörpers wurde $\Delta T_k = 1 \text{ K}$ abgeschätzt. Daraus erhält man einen Strahldichtefehler aus einer Fehlerfortpflanzung nach Gl. (D.8) im Anhang D und mit Hilfe von Gl. (B.9) aus Anhang B:

$$\Delta L_T = \sqrt{\left(\frac{\partial L}{\partial T_k} \Delta T_k\right)^2 + \left(\frac{\partial L}{\partial T_w} \Delta T_w\right)^2}, \quad (6.12)$$

mit $\frac{\partial L}{\partial T_k} = (1 - A) \frac{\partial B}{\partial T} \Big|_{T_k}$ und $\frac{\partial L}{\partial T_w} = A \frac{\partial B}{\partial T} \Big|_{T_w}$. Daraus ergibt sich ein vernachlässigbarer Fehlerbeitrag aufgrund der Temperaturunsicherheit des kalten Schwarzkörpers, während der relative Strahldichtefehler aufgrund der Unsicherheit der Temperatur des warmen Schwarzkörpers 2,9 % beträgt.

Die Unsicherheit $\Delta \kappa$ wurde aus der maximalen berechneten Wellenzahlverschiebung abgeschätzt, die aus der Anpassung der gemessenen an berechnete Spektren folgt. Der Wert beträgt $5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$. Der daraus resultierende Strahldichtefehler wurde mit Hilfe von Gl. (B.10) in Anhang B wie folgt ermittelt:

$$\Delta L_\kappa = \Delta \kappa \frac{\partial L}{\partial \kappa} = \Delta \kappa \left[A \left(\frac{\partial B(T_w)}{\partial \kappa} - \frac{\partial B(T_k)}{\partial \kappa} \right) + \frac{\partial B(T_k)}{\partial \kappa} \right] \quad (6.13)$$

Dabei ergab sich ein vernachlässigbar kleiner relativer Strahldichtefehler von $4,2 \cdot 10^{-3} \%$.

Das Gesamtergebnis für den Kalibrierfehler wurde aus der linearen Fehlerfortpflanzung $|\Delta L_\varepsilon| + |\Delta L_T|$ berechnet, da die Abweichung der Strahldichte aufgrund eines Emissionsvermögens des kalten Schwarzkörpers kleiner als 1 systematisch nur ein Vorzeichen besitzt. Damit ergab sich ein aufgerundeter relativer 1σ -Fehler des kalibrierten Strahldichtespektrums von 4 %. Dieser Fehler wurde als fehlerhafte Korrektur des Eigenstrahlungsuntergrundes festgesetzt. Daher wurden in der Fehlerrechnung Vorwärtsrechnungen mit einem Offset von 4 % der Strahldichte des Kontinuums durchgeführt. Die Folge für die Unsicherheit im ZSG der ausgewerteten Spurengase ist in Tab. 6.3 dargestellt.

Spurengas	FCKW-12	HNO ₃	ClONO ₂	O ₃
relativer 1σ -Fehler im ZSG	3,5 %	4,0 %	5,5 %	7,5 %

Tab. 6.3: Typische relative 1σ -Fehler aufgrund der Unsicherheiten in der Kalibrierung der MCT-Spektren.

ii) InSb-Bereich:

Die Unsicherheiten im Emissionsvermögens (0,02) bzw. der Temperatur (2,5 K) des 423 K-Schwarzkörpers führten nach einer dem MCT-Bereich entsprechenden Fehlerrechnung - jedoch unter Verwendung der Ein-Punkt-Kalibrierbeziehung nach Gl. (5.4) - zu einer relativen Unsicherheit in der Strahldichtebestimmung von ca. 8 %. Dieser Fehler wirkt sich jedoch für den InSb-Bereich aufgrund der einfachen Kalibriermethode und den kleinen ausgewerteten Spektralbereichen nur auf einen Skalierungsfaktor der Basislinie aus, der mitangepaßt wird.

Dagegen wurde eine Fehlerrechnung aufgrund der Unsicherheit eines spektralen Offsets durchgeführt, der durch die in diesem Spektralbereich sehr geringe Eigenstrahlung verursacht wird. Die Eigenstrahlung wird zwar bei der Kalibrierung vernachlässigt, ihr Einfluß soll aber hier in einer Fehlerrechnung für den ungünstigen Fall einer starken Geräteemission berück-

sichtigt werden. Das Verhältnis der spektralen Strahldichte des Gerätes bei 2800 cm^{-1} (290 K Gerätetemperatur und 0,25 Geräteemissionsvermögen) zur entsprechenden lunaren Strahldichte (siehe Gl. (2.5)) beträgt 1 %. Dieses Verhältnis fällt zum HF-Spektralbereich bei 4040 cm^{-1} auf 0,07 % ab und ist daher dort vernachlässigbar. Daher wurde für die im InSb-Bereich ausgewerteten Spurengase außer HF Vorwärtsrechnungen mit 1 % Offset durchgeführt und die dadurch verursachten Fehler im ZSG berechnet.

Spurengas	N ₂ O	H ₂ O	HDO	CH ₄ (2833 - 2836 cm ⁻¹)	CH ₄ (2914,5 - 2915,5 cm ⁻¹)	CH ₄ (2908,7 - 2911 cm ⁻¹)	HCl
relativer 1σ-Fehler im ZSG	0,7 %	1,0 %	1,5 %	1,3 %	1,4 %	1,8 %	0,4 %

Tab. 6.4: Typischer relativer 1σ-Fehler aufgrund einer Unsicherheit von 1 % im Offset der InSb-Spektren.

6.3.1.4 Fehler aufgrund der Unsicherheiten des Apparateprofils

Die Fehler aufgrund der Unsicherheiten im eingegebenen Apparateprofil wurde mit Hilfe einer Variation des in Kap. 3.3.6 beschriebenen Dejustierungsparameters abgeschätzt. Die 1σ-Unsicherheit im Dejustierungsparameter und damit im Modulationsverlust wurde zu 10 % angenommen. Der Dejustierungsfehler wirkt sich nach Tab. 6.5 am stärksten auf die Spurengase aus, bei denen für die Auswertung schmale Absorptionslinien genutzt werden.

Spurengas	FCKW-12	HNO ₃	ClONO ₂	O ₃	N ₂ O	H ₂ O	HDO	CH ₄	HCl	HF
relativer 1σ-Fehler in %	0,9	2,0	0,3	2,8	2,0	0,9	0,6	1,7	4,0	6,0

Tab. 6.5: Typische relative 1σ-Fehler in den ZSG aufgrund von Unsicherheiten im Apparateprofil. Bei CH₄ ergaben sich für alle 3 Auswertebereiche ähnliche Fehler.

Nachträgliche Untersuchungen zeigten eine Wellenzahlabhängigkeit des Dejustierungsparameters bei stark dejustierten Spektren im Dezember. Dies wird bei dem hier benutzten einfachen Ansatz nach Kap. 3.3.6 nicht berücksichtigt. Die Wellenzahlabhängigkeit wirkt sich vor allem auf die ClONO₂-Auswertung aus, da hier der Wellenzahlabstand zum O₃-Spektralbereich, aus dem der Dejustierungsparameter ermittelt wurde, am größten ist. Ein Fit des Dejustierungsparameters an einer CO₂-Linie ergab einen 30 % geringeren Modulationsverlust im ClONO₂-Bereich. Der ClONO₂-Gehalts wurde nach einer Testauswertung mit dem kleineren Dejustierungsparameter danach bisher um bis zu 30 % überschätzt. Dieser Sachverhalt sollte aber noch näher untersucht werden, da die die Auswertung beeinflussenden CO₂- und O₃-Linien stark von den benutzten Temperatur- bzw. O₃-Profilen abhängen, die an diesen Tagen mangels Ozon- bzw. Radiosondenaufstiegen schlecht bekannt waren.

6.3.1.5 Fehler aufgrund der Unsicherheiten des benutzten Temperaturprofils

Die verwendeten Temperaturprofile wurden entweder direkt aus Daten von Radiosondenaufstiegen in Sodankylä oder aus der ECMWF-Datenbank entnommen. Die ECMWF-Temperaturdaten werden unter anderem aus Werten von Radiosondenaufstiegen der Umgebung abgeleitet. Die Sondenwerte sind mit einem statistischen und systematischen Fehler behaftet. *Wetzel (1993)* gibt 2 K für den statistischen und 0,5 K für den systematischen 1σ -Fehler an. Der Wert für den systematischen Fehler erscheint für diese Arbeit zu gering. Die Sondendaten reichen selten über 30 km Höhe und werden für größere Höhen mit Standardprofilen extrapoliert. In diesen Höhen ist der systematische Fehler daher sicher größer und hat auch signifikante Auswirkungen, da z. B. das Maximum des ClONO₂-Standardprofils in ca. 36 km Höhe liegt. Außerdem sind die in dieser Arbeit benutzten Radiosondenmessungen räumlich und zeitlich von den Spektrometernmessungen getrennt. Daher wurde für diese Arbeit ein systematischer 1σ -Temperaturfehler von 2 K über alle Höhenschichten abgeschätzt. Ein statistischer Temperaturfehler wurde hier nicht berücksichtigt, da er nach *Karbstein (1994)* für einen entsprechenden 1σ -Fehler durchweg kleinere Fehler im ZSG ergibt als der systematische Fehler.

Spurengas	FCKW-12	HNO ₃	ClONO ₂	O ₃	N ₂ O	H ₂ O	HDO	CH ₄	HCl	HF
relativer 1σ -Fehler in %	1,0	0,5	2,0	0,8	0,3	0,3	0,4	0,06	0,04	0,02

Tab. 6.6: Typischer relativer 1σ -Fehler im ZSG aufgrund der systematischen Unsicherheit von 2 K im benutzten Temperaturprofils. Bei CH₄ ergaben sich für die 3 Auswertebereiche ähnliche Fehler.

6.3.1.6 Fehler aufgrund der Unsicherheiten des Elevationswinkels

Die Unsicherheiten im Elevationswinkel wurden aus dem refraktionskorrigierten Anfangs- und Endwinkel einer Messung bestimmt. Dazu wurde die Differenz dieser beiden Winkel gebildet und der Monddurchmesser von 0,5° addiert. Dieses Ergebnis wurde als 4σ -Fehler abgeschätzt. Typische 1σ -Fehler für den Elevationswinkel lagen danach zwischen 0,2° und 0,4° bei den MCT-Messungen.

Als Eingabeparameter für RAT zur Auswertung des InSb-Spektralbereichs wurde der dem mittleren Luftmassenfaktor entsprechende Elevationswinkel benutzt. Die Unsicherheit dieses Elevationswinkels wurde aus der Unsicherheit des mittleren Luftmassenfaktors berechnet. Die Unsicherheit des mittleren Luftmassenfaktors wurde als arithmetisches Mittel der 1σ -Fehler der Luftmassenfaktoren der Einzelmessungen berechnet. Die Unsicherheiten im Luftmassenfaktor der Einzelmessungen wurde folgendermaßen abgeschätzt: Der Anfangswinkel der Messung wurde um den halben Vollmondurchmesser (0,25°) reduziert, während der Endwinkel um den entsprechenden Winkel vermehrt wurde. Die Differenzen der diesen Winkel entsprechenden Luftmassenfaktoren wurden als 4σ -Fehler benutzt. Der auf diese Weise abgeschätzte 1σ -Fehler des mittleren Elevationswinkels lag für die ausgewerteten InSb-Spektren am 05.02.1996 bei 0,34° und am 06.02.1996 bei 0,19°.

Spurengas	FCKW-12	HNO ₃	ClONO ₂	O ₃	N ₂ O	H ₂ O	HDO	CH ₄	HCl	HF
relativer 1 σ -Fehler in %	1,7	1,9	2,1	1,8	1,1	1,2	1,0	1,3	0,6	1,2

Tab. 6.7: Typischer relativer 1 σ -Fehler in den ZSG aufgrund der Unsicherheiten im Elevationswinkel. Bei CH₄ ergaben sich für die 3 Auswertebereiche ähnliche Fehler.

6.3.1.7 Fehler aufgrund der Unsicherheiten des Störgasgehalts

Der relative 1 σ -Fehler im Störgasgehalt wurde für sämtliche betrachteten Störgase zu 10 % angenommen. Nach Tab. 6.8 wirken sich die Störgasunsicherheiten auf ClONO₂ und HCl am meisten aus, da diese Gase relativ schwache Absorptionssignaturen besitzen, die von starken Linienflügeln der Störgase beeinflusst werden. Eine Erhöhung der spektralen Auflösung verkleinert diese Fehler. Diese Maßnahme würde jedoch gleichzeitig das S/N weiter verkleinern (siehe Kap. 3.4.4.4).

ausgewertetes Spurengas	Störgas	typischer relativer 1 σ - Fehler im ZSG in %	1 σ -Gesamtfehler in %
FCKW-12	H ₂ O	1,5	1,5
	CO ₂	0,1	
HNO ₃	FCKW-12	0,02	0,02
ClONO ₂	CO ₂	2,0	6,8
	O ₃	6,5	
	H ₂ O	0,3	
O ₃	H ₂ O	0,06	0,06
	CO ₂	0,003	
N ₂ O	H ₂ O	0,3	2,1
	HDO	0,8	
	CH ₄	1,8	
H ₂ O	CH ₄	2,5	2,7
	N ₂ O	0,8	
	HCl	0,3	
HDO	H ₂ O	0,4	1,3
	N ₂ O	0,4	
	CH ₄	0,9	
	O ₃	0,7	
CH ₄ (2914,5 - 2915,5 cm ⁻¹)	H ₂ O	0,01	0,01
	NO ₂	0,007	
CH ₄ (2908,7 -2911 cm ⁻¹)	H ₂ O	0,06	0,06
	NO ₂	0,002	
CH ₄ (2833 - 2836 cm ⁻¹)	H ₂ O	0,2	1,4
	HDO	1,4	
HCl	H ₂ O	0,2	6,0
	CH ₄	6,0	
	HDO	0,03	
	NO ₂	0,02	
HF	H ₂ O	0,2	0,3
	N ₂ O	0,004	
	CH ₄	0,2	

Tab. 6.8: Typische relative 1 σ -Fehler im ZSG aufgrund einer Unsicherheit von 10 % in der Bestimmung der Störgasgehalte.

6.3.1.8 Fehler durch die Unsicherheiten in den benutzten VMR-Profilen

Die Unsicherheiten in den resultierenden Zenitsäulengehalten einiger wichtiger Spurengase aufgrund von Fehlern in der Form des VMR-Startprofils wurde schon in früheren Arbeiten anhand von Spektren ähnlicher Auflösung untersucht (siehe Tab. 6.9) und wurden in dieser Arbeit übernommen.

Spurengase	FCKW-12	HNO ₃	ClONO ₂	O ₃	N ₂ O	CH ₄	HCl	HF
relative 1 σ -Fehler	0,5 %	2,3 %	1,5 %	3,6 %	1 %	1,6 %	6 %	2 %
Quellen	Wegner (1995)	Karbstein (1994)	Karbstein (1994)	Wegner (1995)	Baumann (1994)	Wegner (1995)	Baumann (1994)	Baumann (1994)

Tab. 6.9: Relative 1 σ -Fehler in den ZSG aufgrund der Unsicherheiten der VMR-Startprofile.

6.3.1.9 Unsicherheiten aufgrund der Fehler in den Liniendaten der Hitran92-Datenbank

Die systematischen Fehler in den Zenitsäulengehalten der einzelnen Spurengase, die durch Unsicherheiten der spektroskopischen Datenbasis verursacht werden, gehen nicht in die in dieser Arbeit angegebenen Fehler ein. Diese Fehler werden in Tab. 6.10 gesondert aufgeführt, da sie systematische Fehler sind, die sich auf alle ausgewerteten Spurengasgehalte gleich auswirken. Der spektroskopische Fehler setzt sich aus fehlerhaften Angaben des Linienzentrums, der Halbwertsbreite und der Linienintensität in der HITRAN92-Datenbank zusammen. Die aus den fehlerhaften Angaben des Linienzentrums resultierenden Fehler werden vernachlässigt, da mit RAT die Wellenzahlverschiebung des Linienzentrums der berechneten Linien der auszuwertenden Gase angepaßt wurde. Aus den in der Literatur abgeschätzten Unsicherheiten in den Linienintensitäten und Halbwertsbreiten (bzw. Wirkungsquerschnitten bei FCKW-12 und ClONO₂) kann auf den Fehler des Säulengehaltes der Gase geschlossen werden (Wetzel (1993)). Die Fehler für die Gase N₂O, H₂O, HDO und CH₄ waren für die in dieser Arbeit gewählten Spektralbereiche der Auswertung leider nicht aus der Literatur ermittelbar.

Spurengas	Auswertebereich [cm ⁻¹]	Unsicherheiten im ZSG [%]	Quelle
FCKW-12	918 - 925	10 - 20	Ballard et al. (1988)
HNO ₃	867,55 - 868,3	5 - 13	Perrin et al. (1982)
ClONO ₂	779,80 - 780,40	10 - 15	Ballard et al. (1988)
O ₃	996,5 - 998,5	2 - 5	Rothman et al. (1992)
HCl	2775,65 - 2775,80	1 - 2	Rothman et al. (1992)
HCl	2925,50 - 2926,30	1 - 2	Rothman et al. (1992)
HF	4038,80 - 4039,09	2 - 5	Rothman et al. (1992)

Tab. 6.10: Systematische 3 σ -Größtfehler in den Zenitsäulengehalten aufgrund von spektroskopischen Unsicherheiten der benutzten Liniendaten.

6.3.2 Zusammenfassung der Fehler

In Tab. 6.11 sind sämtliche typische 1σ -Unsicherheiten mit den Fehlerquellen der einzelnen Spurengase zusammengefaßt, die aus einzelnen Spektren ermittelt wurden. Der Gesamtfehler ergibt sich aus der geometrischen Addition der Einzelfehler.

Fehlerquelle	FCKW-12	HNO ₃	ClONO ₂	O ₃	N ₂ O	H ₂ O	HDO	CH ₄	HCl	HF
Rauschen	0,4	3,5	6,0	0,25	2,7	1,3	2,7	0,6	12,5	10,0
Lunare Strahlungscharakteristik	1,7	1,1	6,7	2,0	-	-	-	-	-	-
Kalibrierung	3,5	4,0	5,5	7,5	0,7	1,0	1,5	1,5	0,4	-
Apparateprofil	0,9	2,0	0,3	2,8	2,0	0,9	0,6	1,7	4,0	6,0
Temperaturprofil	1,0	0,5	2,0	0,8	0,3	0,3	0,4	0,06	0,04	0,02
Elevationswinkel	1,7	1,9	2,1	1,8	1,1	1,2	1,0	1,3	0,6	1,2
Störgase	1,5	0,02	6,8	0,06	2,0	2,7	1,3	0,5	6,0	0,2
VMR-Profile	0,5	2,3	1,5	3,6	1,0	-	-	1,6	6,0	2,0
Gesamtfehler	4,8	6,6	13,0	9,3	4,3	3,5	3,6	3,2	15,7	11,9

Tab. 6.11: Zusammenfassung der typischen 1σ -Fehler in % des ZSG ohne spektroskopische Fehler. Bei CH₄ wurde das Ergebnis einer Fehlerfortpflanzung nach Gl. (D.12) für das gewichtete Mittel aus den 3 Auswertebereichen verwendet.

6.3.3 Ermittlung des Gesamtfehlers im Spurengasgehalt für MCT-Messungen während eines Tages

Es wurden je nach den Witterungsverhältnissen der Meßtage jeweils 2 bis 5 qualitativ gute MCT-Meßspektren ausgewählt und ausgewertet. Zu jedem ausgewerteten Spektrum wurde eine Fehlerrechnung durchgeführt für alle in Tab. 6.11 angegebenen Fehlerquellen und der Gesamtfehler berechnet. Als Ergebnis des Zenitsäulengehaltes eines Spurengases für einen Tag wurde eine mit diesem Gesamtfehler gewichtete Mittelung der Ergebnisse der Einzelspektren nach Gl. (D.10) in Anhang D durchgeführt. Um den Fehler dieses Tagesergebnisses zu berechnen, wurden für jedes Spektrum die während eines Meßtages statistisch abhängigen von den statistisch unabhängigen Fehlern unterschieden (siehe Tab. 6.12) und beide Fehlerarten getrennt geometrisch addiert. Dies wurde durchgeführt, da sich -im Gegensatz zu den statistisch abhängigen Fehlern- die statistisch unabhängigen Fehler eines Tages aufgrund unterschiedlicher Vorzeichen gegenseitig aufheben können. Deshalb wurden die statistisch unabhängigen Gesamtfehler eines Tages mit Hilfe einer geometrischen Fehlerfortpflanzung nach Gl. (D.12) und der statistisch abhängige Gesamtfehler mit Hilfe einer arithmetischen Fehlerfortpflanzung nach Gl. (D.13) berechnet. Die Ergebnisse beider Fehlerarten wurden dann geometrisch zum Gesamtfehler des Spurengasgehaltes für einen Tag addiert.

statistisch abhängige Fehlerquellen	statistisch unabhängige Fehlerquellen
Unsicherheiten im Temperaturprofil	Spektrales Rauschen
Unsicherheiten im VMR-Profil der ausgewerteten Spurengase	Unsicherheiten im Elevationswinkel
Unsicherheiten in der Kalibrierung	Unsicherheiten in der Bestimmung des Störgasgehalts
Unsicherheiten in der Strahlungscharakteristik des Mondes	
Unsicherheiten im Apparateprofil	

Tab. 6.12: Unterscheidung von statistisch abhängigen und unabhängigen Fehlern während eines Meßtags.

6.4 Tabellarischer Überblick über die Ergebnisse der Meßkampagne im Winter 1995/96

In der Tab. 6.13 sind die Ergebnisse sämtlicher ausgewerteter MCT-Mondspektren zusammengefaßt. Die an den Tagen 30. und 31.01.96 und 04.02.96 gemessenen Sonnenspektren wurden zusätzlich ausgewertet. Diese Ergebnisse sind entsprechend gekennzeichnet aufgeführt. Es werden für jeden Tag die aus den Einzelspektren bestimmten Zenitsäulengehalte, das daraus bestimmte gewichtete Tagesmittel und die prozentualen 1σ -Fehler angegeben. In Tab. 6.14 sind die Auswerteergebnisse der am 05. und 06.02.1996 gemessenen mit den Luftmassenfaktoren gewichtet gemittelten InSb-Mondspektren aufgeführt. Da der InSb-Monddetektor erst Ende Dezember geliefert wurde und aufgrund schlechter Witterungsverhältnisse konnten leider nur an diesen beiden Tagen genügend InSb-Spektren mit einem zur Auswertung ausreichenden S/N gewonnen werden.

6 Die Auswertung der Mondspektren

Datum	Meß- beginn [UT]	F12 [10 ¹⁵ Mol./cm ²]	HNO ₃ [10 ¹⁶ Mol./cm ²]	ClONO ₂ [10 ¹⁵ Mol./cm ²]	O ₃ [10 ¹⁸ Mol./cm ²]
03/12/95	18.58	10,8 (1 ± 4,34%)	2,45 (1 ± 9,00%)	2,64 (1 ± 13,4%)	6,37 (1 ± 7,30%)
	19.30	11,2 (1 ± 4,26%)	2,34 (1 ± 9,20%)	2,17 (1 ± 13,8%)	6,47 (1 ± 7,00%)
	20.01	11,2 (1 ± 4,23%)	2,28 (1 ± 9,40%)	2,54 (1 ± 13,0%)	6,39 (1 ± 7,30%)
	21.13	11,4 (1 ± 4,27%)	2,20 (1 ± 8,40%)	2,54 (1 ± 11,4%)	6,41 (1 ± 7,30%)
	gew. Mittel	11,2 (1 ± 3,26%)	2,32 (1 ± 6,20%)	2,48 (1 ± 6,80%)	6,41 (1 ± 7,20%)
04/12/95	18.27	12,1 (1 ± 3,93%)	2,27 (1 ± 8,01%)	2,13 (1 ± 14,8%)	6,63 (1 ± 7,40%)
	18.40	12,2 (1 ± 3,99%)	2,21 (1 ± 7,52%)	2,51 (1 ± 12,3%)	6,67 (1 ± 7,38%)
	18.53	12,1 (1 ± 3,94%)	2,18 (1 ± 7,53%)	2,06 (1 ± 14,2%)	6,61 (1 ± 7,35%)
	19.06	12,2 (1 ± 4,05%)	2,18 (1 ± 7,60%)	1,82 (1 ± 15,2%)	6,62 (1 ± 7,30%)
	gew. Mittel	12,2 (1 ± 2,91%)	2,21 (1 ± 5,81%)	2,17 (1 ± 7,64%)	6,63 (1 ± 7,33%)
05/12/95	18.29	12,2 (1 ± 4,31%)	1,62 (1 ± 11,1%)	1,69 (1 ± 15,4%)	7,54 (1 ± 7,77%)
	18.42	12,2 (1 ± 4,19%)	1,65 (1 ± 11,9%)	2,02 (1 ± 17,4%)	7,44 (1 ± 8,12%)
	19.08	12,1 (1 ± 4,08%)	1,56 (1 ± 11,6%)	2,24 (1 ± 14,2%)	7,42 (1 ± 8,01%)
	20.17	12,2 (1 ± 4,49%)	1,65 (1 ± 12,8%)	2,15 (1 ± 18,1%)	7,39 (1 ± 7,8%)
	gew. Mittel	12,1 (1 ± 3,32%)	1,62 (1 ± 7,24%)	2,03 (1 ± 8,55%)	7,45 (1 ± 7,89%)
06/12/95	18.03	12,5 (1 ± 4,50%)	1,73 (1 ± 6,48%)	2,90 (1 ± 12,6%)	9,03 (1 ± 8,64%)
	18.55	12,5 (1 ± 4,48%)	1,70 (1 ± 7,92%)	2,97 (1 ± 12,2%)	8,89 (1 ± 9,72%)
	19.15	12,5 (1 ± 4,46%)	1,70 (1 ± 6,54%)	2,94 (1 ± 12,1%)	8,90 (1 ± 8,49%)
	23.27	11,6 (1 ± 3,77%)	1,68 (1 ± 8,25%)		8,94 (1 ± 7,88%)
	23.46	11,9 (1 ± 5,09%)	1,70 (1 ± 7,58%)	3,33 (1 ± 11,6%)	9,14 (1 ± 8,21%)
	gew. Mittel	12,2 (1 ± 3,64%)	1,71 (1 ± 5,43%)	3,04 (1 ± 6,96%)	8,99 (1 ± 8,47%)
07/12/95	14.26	12,2 (1 ± 7,71%)	1,80 (1 ± 6,97%)		10,4 (1 ± 13,8%)
	14.55	11,8 (1 ± 6,53%)	1,71 (1 ± 6,99%)		10,0 (1 ± 14,5%)
	gew. Mittel	12,0 (1 ± 6,21%)	1,76 (1 ± 6,28%)		10,2 (1 ± 14,0%)
08/12/95	17.59	10,3 (1 ± 5,06%)	1,82 (1 ± 9,20%)	3,32 (1 ± 16,5%)	9,80 (1 ± 10,1%)
	18.18	10,2 (1 ± 4,82%)	1,82 (1 ± 9,10%)	3,99 (1 ± 9,87%)	9,82 (1 ± 9,73%)
	20.02	9,77 (1 ± 4,64%)	1,90 (1 ± 9,95%)	4,07 (1 ± 9,64%)	9,45 (1 ± 8,93%)
	22.31	9,35 (1 ± 4,69%)	1,82 (1 ± 13,0%)		9,33 (1 ± 8,09%)
	gew. Mittel	9,88 (1 ± 4,05%)	1,84 (1 ± 6,59%)	3,92 (1 ± 6,65%)	9,57 (1 ± 8,97%)
09/12/95	17.29	9,94 (1 ± 4,96%)	1,98 (1 ± 9,00%)		9,28 (1 ± 11,6%)
	19.18	9,18 (1 ± 4,20%)	1,84 (1 ± 10,8%)	3,10 (1 ± 13,2%)	9,16 (1 ± 9,45%)
	19.31	9,52 (1 ± 4,26%)	1,82 (1 ± 10,7%)	3,48 (1 ± 11,9%)	9,33 (1 ± 9,39%)

6 Die Auswertung der Mondspektren

Datum	Meß- beginn [UT]	F12 [10 ¹⁵ Mol./cm ²]	HNO ₃ [10 ¹⁶ Mol./cm ²]	ClONO ₂ [10 ¹⁵ Mol./cm ²]	O ₃ [10 ¹⁸ Mol./cm ²]
	20.02	9,35 (1 ± 4,22%)	1,87 (1 ± 10,5%)	3,45 (1 ± 12,1%)	9,36 (1 ± 9,14%)
	gew. Mittel	9,46 (1 ± 3,50%)	1,89 (1 ± 6,64%)	3,36 (1 ± 7,45%)	9,28 (1 ± 9,58%)
10/12/95	21.50	9,16 (1 ± 7,17%)	1,79 (1 ± 9,98%)	3,51 (1 ± 17,4%)	7,54 (1 ± 8,10%)
	22.32	9,08 (1 ± 4,70%)	1,59 (1 ± 11,4%)	3,19 (1 ± 19,3%)	7,32 (1 ± 7,90%)
	22.46	9,00 (1 ± 4,42%)	1,56 (1 ± 12,8%)	2,93 (1 ± 21,1%)	7,30 (1 ± 7,95%)
	gew. Mittel	9,06 (1 ± 3,49%)	1,67 (1 ± 7,53%)	3,26 (1 ± 11,6%)	7,39 (1 ± 7,94%)
05/01/96	14.48	9,99 (1 ± 6,40%)	1,91 (1 ± 6,95%)		7,90 (1 ± 11,4%)
	15.02	9,99 (1 ± 6,12%)	1,88 (1 ± 6,87%)	3,56 (1 ± 14,3%)	7,66 (1 ± 10,8%)
	15.16	9,91 (1 ± 5,89%)	1,88 (1 ± 6,86%)	4,33 (1 ± 11,8%)	7,34 (1 ± 10,2%)
	19.15		1,72 (1 ± 10,1%)	4,17 (1 ± 13,1%)	
	gew. Mittel	9,96 (1 ± 5,30%)	1,87 (1 ± 6,08%)	4,07 (1 ± 8,38%)	7,61 (1 ± 10,6%)
06/01/96	21.52	11,8 (1 ± 4,39%)	2,30 (1 ± 12,1%)	2,63 (1 ± 32,0%)	6,93 (1 ± 7,29%)
	22.05	11,6 (1 ± 5,20%)	2,43 (1 ± 4,83%)	2,56 (1 ± 33,0%)	6,91 (1 ± 7,26%)
	gew. Mittel	11,7 (1 ± 3,60%)	2,37 (1 ± 9,05%)	2,60 (1 ± 23,3%)	6,92 (1 ± 7,25%)
07/01/96	17.45	10,4 (1 ± 4,72%)	2,27 (1 ± 6,68%)	4,40 (1 ± 9,92%)	7,43 (1 ± 10,7%)
	17.58	10,4 (1 ± 4,55%)	2,12 (1 ± 10,4%)	5,09 (1 ± 8,17%)	7,21 (1 ± 9,74%)
	18.11	10,4 (1 ± 4,65%)	2,12 (1 ± 6,96%)	4,44 (1 ± 9,78%)	7,02 (1 ± 9,32%)
	18.24	10,3 (1 ± 4,32%)	2,09 (1 ± 6,84%)	4,85 (1 ± 8,83%)	6,97 (1 ± 9,44%)
	gew. Mittel	10,3 (1 ± 3,69%)	2,16 (1 ± 6,22%)	4,74 (1 ± 5,11%)	7,14 (1 ± 9,51%)
30/01/96 Sonne	09.58	10,3 (1 ± 4,38%)	2,26 (1 ± 3,59%)	2,21 (1 ± 8,87%)	9,17 (1 ± 4,63%)
	11.29	9,92 (1 ± 4,83%)	2,44 (1 ± 3,67%)	2,26 (1 ± 9,03%)	9,69 (1 ± 4,75%)
	12.47	9,92 (1 ± 11,8%)	2,42 (1 ± 4,07%)	2,45 (1 ± 12,2%)	9,00 (1 ± 6,34%)
	gew. Mittel	10,1 (1 ± 3,2%)	2,37 (1 ± 3,01%)	2,28 (1 ± 5,86%)	9,33 (1 ± 4,18%)
31/01/96 Sonne	08.44	10,4 (1 ± 9,16%)	2,47 (1 ± 4,32%)	1,44 (1 ± 28,3%)	8,50 (1 ± 5,89%)
	09.22	10,4 (1 ± 6,27%)	2,34 (1 ± 4,05%)	1,60 (1 ± 17,9%)	8,07 (1 ± 5,22%)
	gew. Mittel	10,4 (1 ± 5,19%)	2,40 (1 ± 3,41%)	1,55 (1 ± 15,2%)	8,26 (1 ± 4,69%)
04/02/96 Sonne	10.06	9,92 (1 ± 3,29%)	2,33 (1 ± 3,74%)	4,11 (1 ± 7,96%)	9,16 (1 ± 8,90%)
	11.18	9,92 (1 ± 3,04%)	2,25 (1 ± 3,68%)	4,06 (1 ± 7,80%)	8,85 (1 ± 4,31%)

6 Die Auswertung der Mondspektren

Datum	Meß- beginn [UT]	F12 [10 ¹⁵ Mol./cm ²]	HNO ₃ [10 ¹⁶ Mol./cm ²]	ClONO ₂ [10 ¹⁵ Mol./cm ²]	O ₃ [10 ¹⁸ Mol./cm ²]
	gew. Mittel	9,92 (1 ± 2,26%)	2,29 (1 ± 3,14%)	4,08 (1 ± 5,75%)	8,91 (1 ± 4,99%)
Mond	16.37	9,83 (1 ± 5,90%)	2,25 (1 ± 6,63%)	5,00 (1 ± 8,06%)	7,70 (1 ± 10,4%)
	16.52	9,83 (1 ± 5,67%)	2,22 (1 ± 6,54%)	4,66 (1 ± 8,69%)	7,69 (1 ± 10,5%)
	17.05	9,83 (1 ± 5,59%)	2,17 (1 ± 6,73%)	4,76 (1 ± 8,81%)	7,75 (1 ± 10,2%)
	gew. Mittel	9,83 (1 ± 5,08%)	2,22 (1 ± 5,60%)	4,82 (1 ± 5,20%)	7,71 (1 ± 10,1%)
05/02/96	19.27	10,1 (1 ± 7,58%)	2,23 (1 ± 6,45%)	4,07 (1 ± 9,10%)	7,87 (1 ± 13,3%)
	19.40	10,1 (1 ± 4,57%)	2,13 (1 ± 6,25%)	4,12 (1 ± 8,86%)	7,89 (1 ± 9,55%)
	19.53	9,97 (1 ± 4,60%)	2,18 (1 ± 6,53%)	4,58 (1 ± 8,62%)	7,86 (1 ± 9,58%)
	20.07	9,88 (1 ± 4,64%)	2,13 (1 ± 6,62%)	4,61 (1 ± 8,65%)	7,85 (1 ± 9,48%)
	20.20	9,97 (1 ± 4,42%)	2,20 (1 ± 6,33%)	4,38 (1 ± 8,86%)	7,93 (1 ± 9,35%)
	20.33	9,88 (1 ± 4,43%)	2,10 (1 ± 6,44%)	4,64 (1 ± 8,50%)	7,89 (1 ± 9,32%)
	gew. Mittel	9,96 (1 ± 4,34%)	2,16 (1 ± 5,60%)	4,41 (1 ± 4,16%)	7,88 (1 ± 9,7%)
06/02/96	22.55	9,42 (1 ± 13,5%)	2,28 (1 ± 6,33%)	4,39 (1 ± 9,20%)	7,82 (1 ± 8,96%)
	23.08	9,67 (1 ± 13,7%)	2,26 (1 ± 6,35%)	4,33 (1 ± 9,32%)	7,95 (1 ± 8,88%)
	23.25	9,75 (1 ± 4,33%)	2,19 (1 ± 6,83%)	4,41 (1 ± 10,1%)	8,01 (1 ± 8,98%)
	gew. Mittel	9,72 (1 ± 5,76%)	2,25 (1 ± 5,80%)	4,37 (1 ± 5,76%)	7,93 (1 ± 8,91%)

Tab. 6.13: Zenitsäulengehalte der im MCT-Bereich ausgewerteten Spurengase im Winter 1995/96.

ausgewertete Spurengase im InSb- Spektralbereich	ZSG vom 05/02/96 (18.51 - 23.05 UT)	ZSG vom 06/02/96 (20.24 - 22.48 UT)	Moleküle/cm ²
N ₂ O	6,09 (1 ± 4,33%)	5,85 (1 ± 4,16%)	10 ¹⁸
H ₂ O	8,52 (1 ± 5,36%)	8,19 (1 ± 4,5%)	10 ²¹
HDO	1,84 (1 ± 3,87%)	1,71 (1 ± 3,79%)	10 ¹⁸
CH ₄	3,43 (1 ± 3,36%)	3,35 (1 ± 3,09)	10 ¹⁹
HCl (gesamt)	2,87 (1 ± 14,7%)	2,50 (1 ± 17,9%)	10 ¹⁵
HCl (stratosphärisch)	1,93 (1 ± 18,5%)	1,66 (1 ± 22,9%)	10 ¹⁵
HF	1,88 (1 ± 10,4%)	1,85 (1 ± 13,4%)	10 ¹⁵
NO ₂	< 3,56	< 4,15	10 ¹⁵

Tab. 6.14: Zenitsäulengehalte der im InSb-Bereich ausgewerteten Spurengase im Winter 1995/96.

7 Diskussion der Ergebnisse vom Winter 1995/96

7.1 Einordnung der Ergebnisse

Um die Genauigkeit der durch die Mondmessungen und die angewandte Kalibrier- und Auswertemethode erzielten Ergebnisse einzuordnen, wurden die Säulengehalte der erfaßten Spurengase zum einen mit den Ergebnissen der an gleichen bzw. folgenden Tagen mit demselben Instrument gewonnenen Sonnenmessungen und zum anderen mit den unabhängig erzielten Ergebnissen anderer Meßgeräte verglichen.

7.1.1 Vergleich mit Bruker-Sonnenmessungen

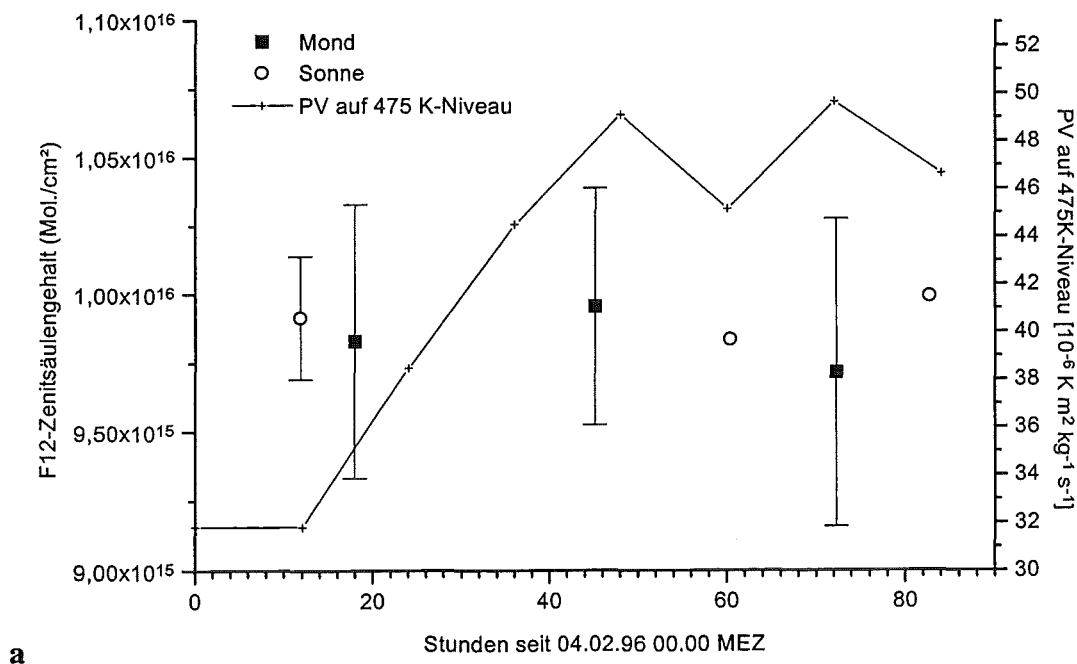
Zum Vergleich der Ergebnisse mit Sonnenmessungen wurde die Tage 04. und 06.02.1996 herangezogen, da hier Sonnen- und Mondmessungen am gleichen Tag gewonnen werden konnten. Die Säulengehalte aus Sonnenmessungen am 06.02.1996 wurden von *Richter (1997)* ausgewertet.

In Tab. 7.1 sind die relativen Abweichungen $\Delta = 2 \frac{ZSG_{\text{Sonne}} - ZSG_{\text{Mond}}}{ZSG_{\text{Sonne}} + ZSG_{\text{Mond}}}$ zwischen aufeinanderfolgenden Sonnen- und Mondmessungen (gewichtete Mittel) für alle ausgewerteten Spurengase aufgeführt. Dazu wird der 1σ -Fehler der Mondmessungen angegeben. Im MCT-Bereich wurden zusätzlich die Abweichungen im CO_2 -Gehalt angegeben, der aus der Linie bei $780,5 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt wurde (siehe Kap. 6.2.4.4). Das Auswerteergebnis von CO_2 hängt stark vom korrekt gewählten spektralen Untergrund ab (siehe z. B. *Karbstein (1995)*). CO_2 hat ein über die ganze Atmosphärenhöhe konstantes VMR, das sich in dem hier betrachteten Vergleichszeitraum von höchstens einem Tag nicht ändert. Der CO_2 -Gehalt ändert sich im Gegensatz zu den meisten anderen gemessenen Spurengasen nicht durch dynamische oder chemische atmosphärische Prozesse. Allerdings hängt der ausgewertete CO_2 -Gehalt stark vom benutzten Temperaturprofil ab. Die zur Auswertung benutzten Druck- und Temperaturprofile waren bei Sonnen- und Mondmessungen innerhalb eines Tages gleich. Die in der Tab. 7.1 angegebenen Abweichungen sind relativ gering und haben an beiden Tagen unterschiedliche Vorzeichen. Dies ist ein Hinweis, daß keine systematischen Fehler durch die verwendete Kalibriermethode entstehen. Für die signifikanten Abweichungen der Spurengase HNO_3 , O_3 und ClONO_2 bzw. H_2O und HDO werden in Kap. 7.3 Erklärungsmöglichkeiten gegeben.

Spurengas	CO ₂	O ₃	HNO ₃	ClONO ₂	FCKW-12	CH ₄	N ₂ O	H ₂ O	HDO	HCl ¹	HF
Δ in % am 04.02.96	-6,1	14,4	3,1	-16,5	0,9	-	-	-	-	-	-
1 σ -Fehler des Mondergeb- nisses in %	-	10,1	5,6	5,2	5,1	-	-	-	-	-	-
Δ in % am 06.02.96	6,4	7,3	12,6	-8,3	1,2	2,5	0,8	11,4	10,5	18,3	-1,4
1 σ -Fehler des Mondergeb- nisses in %	-	8,9	5,8	5,8	5,8	3,1	4,2	4,5	3,8	17,9	13,4

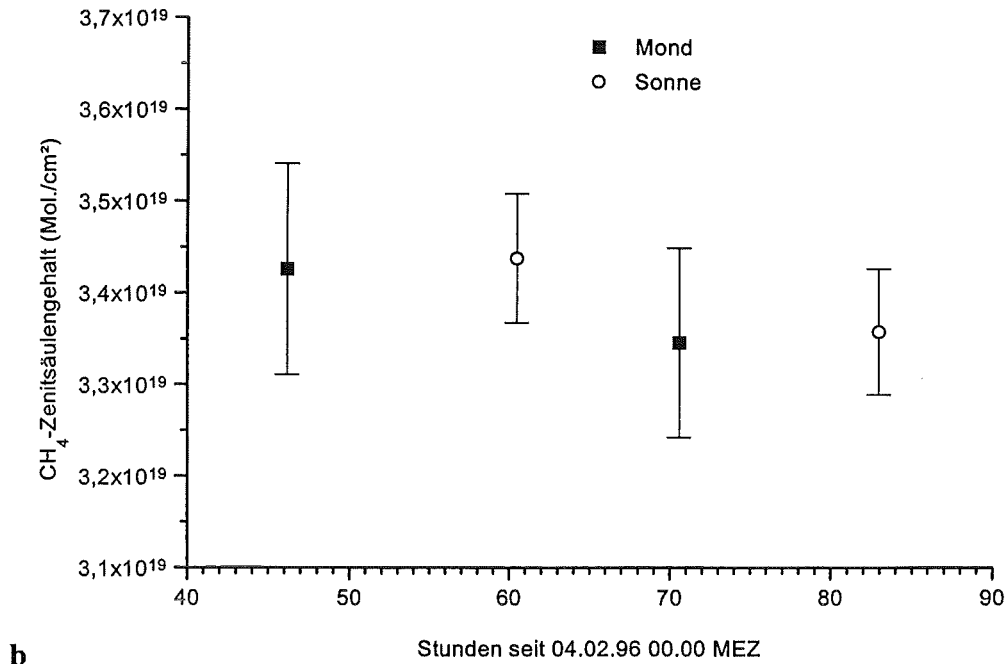
Tab. 7.1: Relative Abweichungen zwischen den ZSG aus Sonnen- und Mondmessungen, die am gleichen Tag durchgeführt wurden.

Außerdem sollen die im Zeitraum vom 04. bis 07.02.1996 gewonnenen, aufeinanderfolgenden Sonnen- und Mondmessungen für die dynamisch und chemisch langsam veränderlichen troposphärischen Spurengase FCKW-12, CH₄ und N₂O verglichen werden (siehe Abb. 7.1). Der Bodendruck änderte sich in diesem Zeitraum nur geringfügig. Die Säulengehalte aus Sonnenmessungen am 06. und 07.02.1996 wurden von Richter (1997) ausgewertet. Die FCKW-12-Säulengehalte stimmen sehr gut überein und liegen an allen Tagen innerhalb der 1 σ -Fehlerbalken der Mondmessungen. Im InSb-Bereich zeigen insbesondere die sehr geringen Abweichungen der Spurengase CH₄ und N₂O die Genauigkeit der in Kap. 5.4.2 beschriebenen Methode der gewichteten Mittelung der Einzelspektren auf. Die in Abb. 7.1 gezeigten Ergebnisse von CH₄ und N₂O stimmen außerdem sehr gut mit im Februar 1992 und 1994 in Esrange bestimmten Werten überein (Adrian et al. (1994), Blumenstock et al. (1997)).

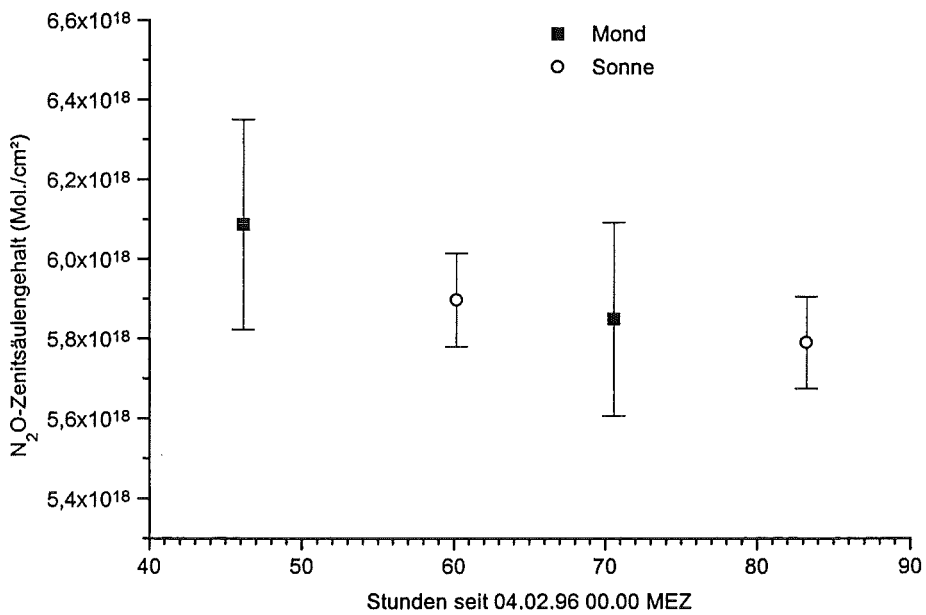


¹ Hier wurden die Fitergebnisse des HCl-Gesamtprofils verglichen.

7 Diskussion der Ergebnisse vom Winter 1995/96



b



c

Abb. 7.1 a: FCKW-12-Zenitsäulengehalte aus Sonnen- und Mondmessungen zwischen 04. und 07.02.1996. Die Fehler der Sonnenmessungen am 06. und 07.02.1996 waren kleiner als 1% und wurden deswegen nicht eingetragen.

b: CH₄-Zenitsäulengehalte aus Sonnen- und Mondmessungen zwischen 05. und 07.02.1996.

c: N₂O-Zenitsäulengehalte aus Sonnen- und Mondmessungen zwischen 05. und 07.02.1996.

7.1.2 Vergleich mit den Ergebnissen anderer Meßgeräte

7.1.2.1 Vergleich mit TOVS²-Ozondaten

TOVS mißt den globalen Ozonsäulengehalt der Atmosphäre mit einem Infrarotspektrometer von einem polarumlaufenden Orbit aus mit einer räumlichen Auflösung von 1,25° am Boden. Es werden täglich Morgen- und Abendwerte gemessen, wobei zum Vergleich mit den Mondmessungen nur die Abendwerte verwendet wurden. Die 1 σ -Meßfehler von TOVS werden mit 7-10% angegeben (*Grant (1989)*). Die Mondmessungen zeigen nach Abb. 7.2 innerhalb der Meßfehler insgesamt eine gute Übereinstimmung mit den TOVS-Daten außer im Zeitraum vom 06. bis 08.12.95, während dem signifikant höhere Ozongehalte gemessen wurden. Da der O₃-Säulengehalt zeitlich und räumlich stark variieren kann, können diese Abweichungen durch die schlechte räumliche Auflösung von TOVS bzw. durch die zeitliche Trennung der Messungen verursacht sein.

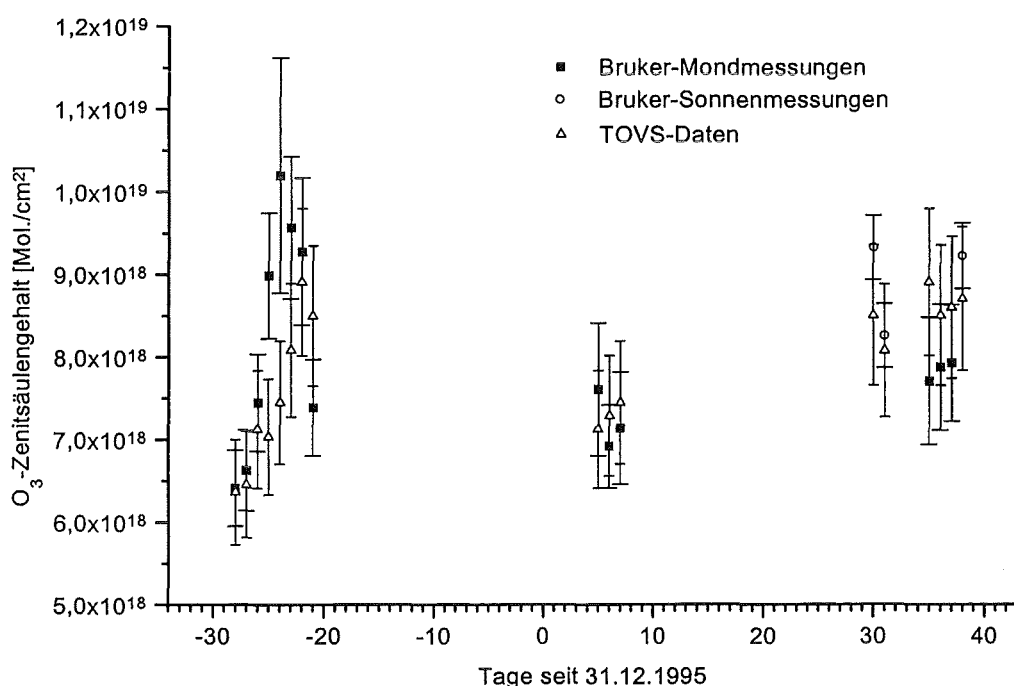


Abb. 7.2: Ozon-Zenitsäulengehalte aus Brukermessungen und TOVS-Satellitendaten.

7.1.2.2 Vergleich mit DOAS³- und LIDAR⁴-Ozondaten

In Abb. 7.3 wurden die gemessenen Ozonsäulengehalte mit den Meßergebnissen eines Gitterspektrometers verglichen, das seit Januar 1996 auch auf Esrange im visuellen bzw. UV-Bereich betrieben wurde und dessen Daten nach der DOAS-Methode ausgewertet wurden (*Kenntner (1997)*). Der 1 σ -Meß- und Auswertefehler wird dabei zu 12% angegeben. Die erhaltenen Ozongehalte stimmen nur am 31.01.96 gut überein, an den anderen Tagen ergaben sich mit der DOAS-Methode meist signifikant höhere Ozongehalte. Da vom 04. bis 07.02.96

² TIROS Operational Vertical Sounder auf den NOAA TIROS meteorologischen Satelliten.

³ Differential Optical Absorption Spectroscopy mit einem Gitterspektrometer im visuellen bzw. UV-Bereich

⁴ LIght Detection And Ranging

auch die TOVS- und Lidar-Daten signifikant kleiner als die DOAS-Daten sind, läßt sich ein systematischer Fehler in den DOAS-Daten dieser Tage nicht ausschließen.

Außerdem wurden die Bruker-Ozondaten mit den Ergebnissen eines Lidar-Instrumentes verglichen, das auf der Nordnorwegischen Insel And ya betrieben wurde (Hansen et al. (1997)), die ca. 250 km nordwestlich von Esrange liegt. Die gemessenen Ozongehalte stimmen insgesamt gut überein; nur am 06.01.96 und am 07.02.96 ergeben sich signifikante Unterschiede, die durch die räumliche Trennung der Meßgeräte erklärt werden können.

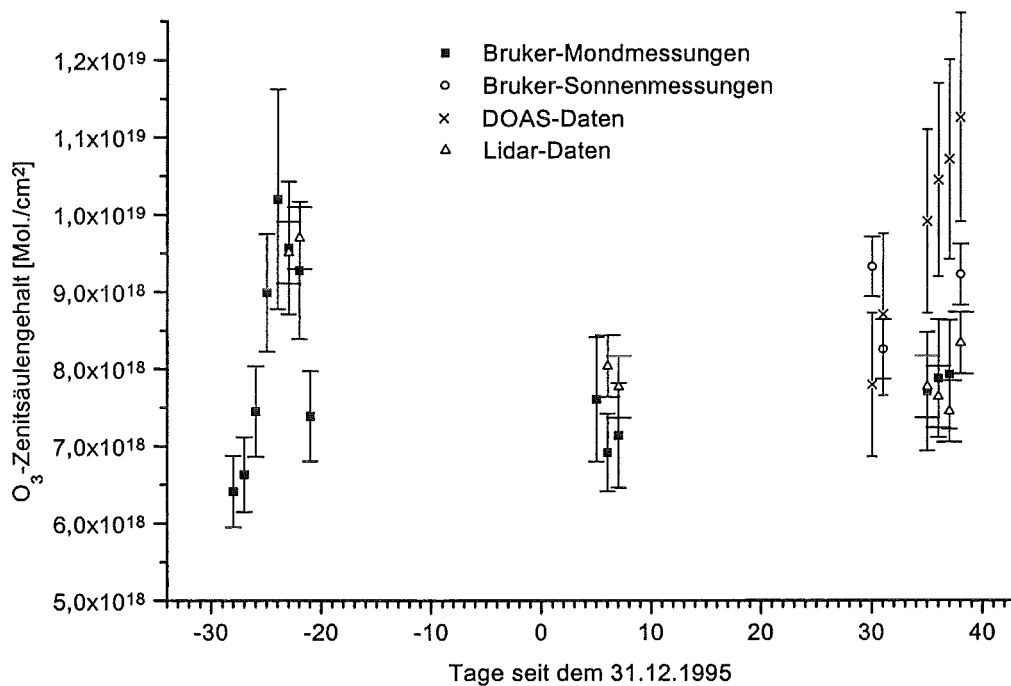


Abb. 7.3: Ozon-Zenitsäulengehalt, erhalten aus Bruker- bzw. DOAS-vis/UV-Messungen in Esrange und LIDAR-Messungen in And ya (69,28° Nord, 16,01° Ost).

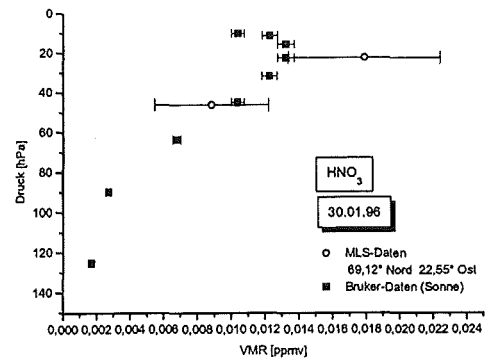
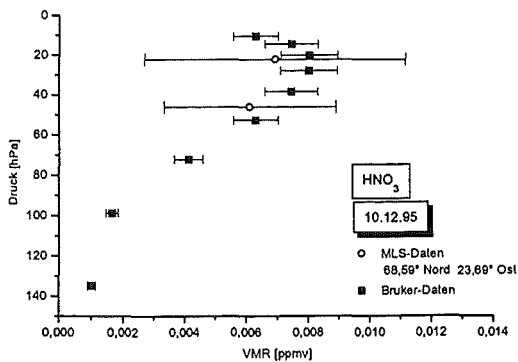
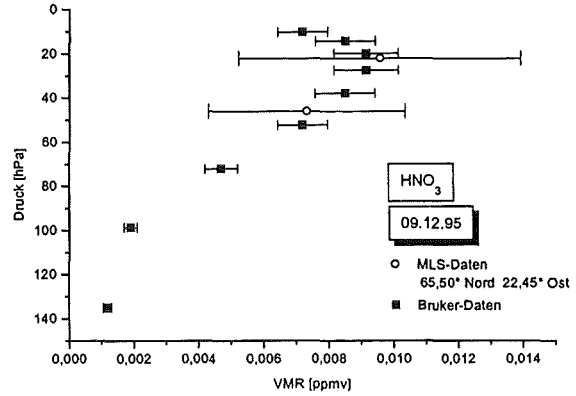
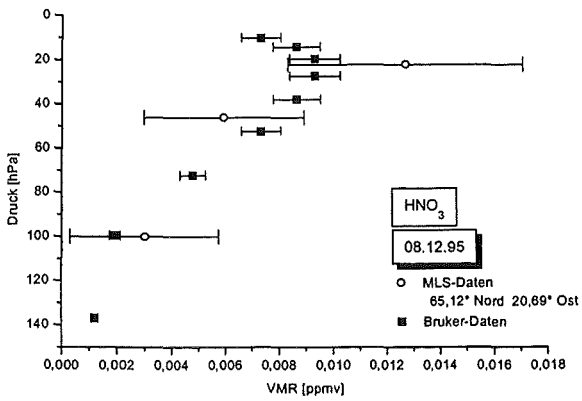
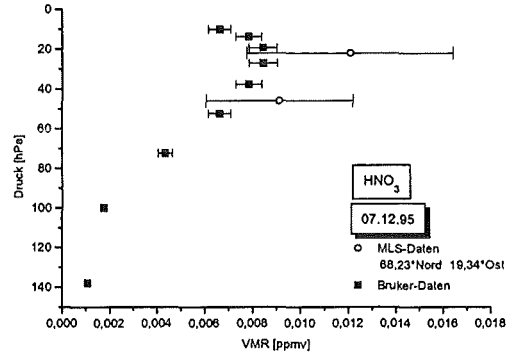
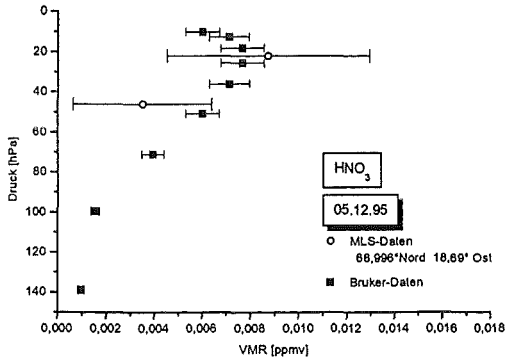
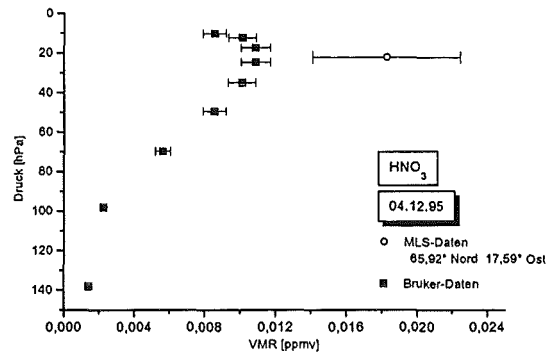
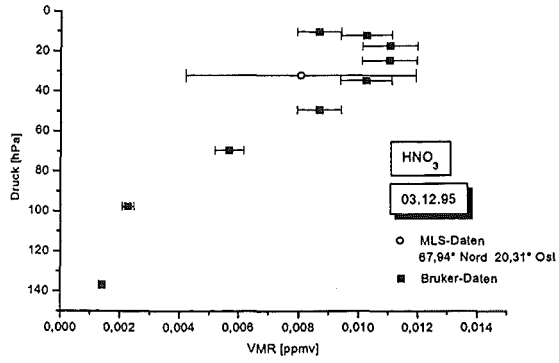
7.1.2.3 Vergleich mit MLS⁵-HNO₃-Daten

Die gemessenen HNO₃-Daten wurden mit den Daten des Satellitengerätes MLS (diese Daten sind unter der Internetadresse daac.gsfc.nasa.gov im Pfad /data/uars/mls per ftp öffentlich verfügbar) verglichen. Leider ist die Qualität der MLS-HNO₃-Daten relativ schlecht, da das HNO₃ nur als Nebenprodukt aus der Flanke einer Ozonlinie abgeleitet wird. MLS liefert wissenschaftlich auswertbare HNO₃-VMR für die 100 hPa, 46 hPa und 22 hPa-Druckflächen im Bereich des Maximums des VMR-Profiles. Allerdings sind oft nur für noch weniger Druckflächen Daten vorhanden bzw. sie fehlen für mehrere Tage. Die vertikale Auflösung wird zu 6 km und die horizontale zu 400 km angegeben, so daß die Vergleichbarkeit mit den punktuellen Bodenmessungen eingeschränkt ist. Außerdem ist das zum Vergleich benutzte skalierte Startprofil des Fitergebnisses nur bedingt mit anderen gemessenen Profilen vergleichbar. Da HNO₃ jedoch ein ausgeprägtes VMR-Maximum besitzt, in dem der Hauptteil des HNO₃-Säulengehaltes konzentriert ist, wurde der Vergleich in Abb. 7.4 trotzdem durchgeführt. Die

⁵ Microwave Limb Sounder auf dem UARS-Satellit (Upper Atmospheric Research Satellite)

7-Diskussion der Ergebnisse vom Winter 1995/96

Werte stimmen an den meisten Tagen relativ gut überein. Am 04.12.95 liefern die Mondmessungen signifikant kleinere Werte. Am 09.12.95 stimmen die Werte sehr gut überein.



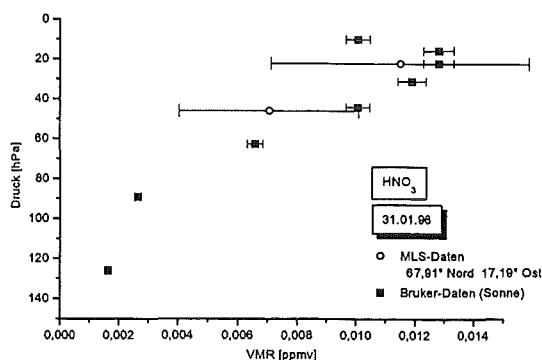


Abb. 7.4: Vergleich des mit dem Bruker-Gerät gemessenen HNO_3 -Gehalts (skaliertes Standardprofil) mit MLS-Daten auf 22, 46 bzw 100 hPa-Druckflächen (soweit vorhanden). Die Fußpunkte der MLS-Messungen sind angegeben.

Insgesamt läßt sich aus diesen Vergleichen der Schluß ziehen, daß die Ergebnisse der Mondmessungen keine größeren unbekannt systematischen Fehler aufweisen. Einzelne signifikante Abweichungen können auch durch andere Ursachen wie chemisch oder dynamisch verursachte Änderungen der Säulengehalte bedingt sein (siehe Kap. 7.3), wenn man die räumliche und zeitliche Trennung der Messungen mitberücksichtigt.

7.2 Die stratosphärischen Bedingungen im Winter 1995/96

7.2.1 Großskalige arktische Bedingungen

Zum größten Teil stammen die Informationen zur Beurteilung der meteorologischen Bedingungen während der Meßkampagne 1995/96 aus ECMWF-Daten, die vom NILU⁶-Institut bereitgestellt werden. Dabei handelt es sich um eine Reihe von unterschiedlichen Daten wie Temperatur, PV und Trajektorienanalysen für verschiedene potentielle Temperaturen (entsprechend verschiedener Höhen, siehe Anhang A).

Großskalig betrachtet und verglichen mit früheren Winter war dieser Winter durch langandauernde, sehr tiefe stratosphärische Temperaturen mit Rekordwerten gekennzeichnet. Damit war dieser Winter eine Ausnahmeerscheinung in dem lange bekannten 2-Jahreszyklus der arktischen stratosphärischen Temperaturen, der einen eher warmen Winter erwarten ließ. Die Temperatur fiel an vielen aufeinanderfolgenden Tagen seit Anfang Dezember 1995 unter die zur Bildung von PSC I nötige Temperatur; an einigen Tagen waren die Temperaturen tief genug zur PSC II-Bildung (siehe Kap. 2.1.3.1). Januar 1996 war einer der 5 kältesten Januare der Aufzeichnungen der Freien Universität Berlin (seit Januar 1965; Naujokat *et al.* (1996)), während der Februar 1996 einer der 4 kältesten Februare war. Es zeigt sich, daß die Temperaturen trotzdem meistens deutlich über denen der Antarktis liegen. Der Polarwirbel blieb bis Mitte März stark entwickelt.

Nach der zweiten Dezemberwoche bis Anfang März blieben die minimalen Temperaturen in einer Höhe entsprechend 465 K potentieller Temperatur unter der Grenze zur Bildung von Typ I-PSCs. Dies führte aufgrund von heterogenen Prozessen schon Mitte Dezember 1995 zu

⁶ Norwegisches Institut für Luftuntersuchungen

einer wesentlichen Fläche von aktiviertem Chlor innerhalb der sonnenbeschienenen Vortex (siehe Kap. 2.1.3.2). Der Anstieg des ClO-Gehalts (siehe Kap. 2.1.3.3) war nach MLS-Messungen Ende Dezember 1995 größer als in den vorhergehenden Jahren (*Santee et al. (1996)*). Der über der Vortex gemittelte ClO-Gehalt war im Februar 1996 höher als je in der Arktis zuvor beobachtet. Dieser hohe ClO-Gehalt blieb länger bestehen als in den Jahren zuvor.

MLS-Ozonbeobachtungen zeigen im Winter 1995/96 eine größere Abnahme an Ozon in der unteren Stratosphäre als in den 4 vorhergehenden Winter. Der Ozonverlust in der unteren Stratosphäre der Nordhemisphäre zwischen Ende Dezember 1995 und Anfang März 1996 betrug ca. 2/3 desjenigen der Südhemisphäre bzw. ca. 0,7% pro Tag (*Manney et al. (1996)*).

7.2.2 Bedingungen über dem Meßort

Abb. 7.5 zeigt PV- und Abb. 7.6 Temperaturdaten über Esrange in einer Höhe entsprechend einer potentiellen Temperatur von 475 K (ca. 19 km) nach ECMWF-Analysen. Als Rand des Polarwirbels wurde in dieser Höhe nach *Brandtjen et al. (1994)* eine PV zwischen 30 und 42 $\frac{\text{K m}^2}{\text{kg s}}$ angenommen, die dem Bereich des größten PV-Gradienten entspricht. In Tab. 7.2 sind

die stratosphärischen Bedingungen über dem Meßort während der Meßtage eingetragen. In der dritten Spalte ist vermerkt, ob nach ECMWF-Druck-Temperatur-Analysen über die gesamte Stratosphärenhöhe die Bildung von PSCs über dem Meßort möglich war. In der vierten Spalte sind die Ergebnisse von ECMWF-Analysen der Rückwärtstrajektorien über 10 Tage eingetragen, insbesondere, ob, wann und wie lange die einströmende Luft die Möglichkeit eines PSC-Kontakts hatte.

Die Bildungstemperatur der PSC Typ II über dem Meßort wurde nie dauerhaft erreicht, während jedoch die Bildungstemperatur für PSC I einige Tage unterschritten wurde. Zusätzlich zu der prinzipiellen Möglichkeit der PSC-Bildung aufgrund der tiefen Temperaturen gab es einen weiteren Hinweis auf deren Existenz durch eine Beobachtung einer ausgedehnten PSC am 30. und 31.01.1996 am Himmel über der Esrange-Forschungsstation. Diese beiden Tage waren die Meßtage mit den geringsten stratosphärischen Temperaturen und der höchsten PV über dem Meßort. Allerdings muß beachtet werden, daß die tatsächlichen stratosphärischen Temperaturen über dem Meßort aufgrund von Leewellen-Effekte am nahen norwegischen Gebirge wesentlich geringer als die ECMWF-Werte werden können.

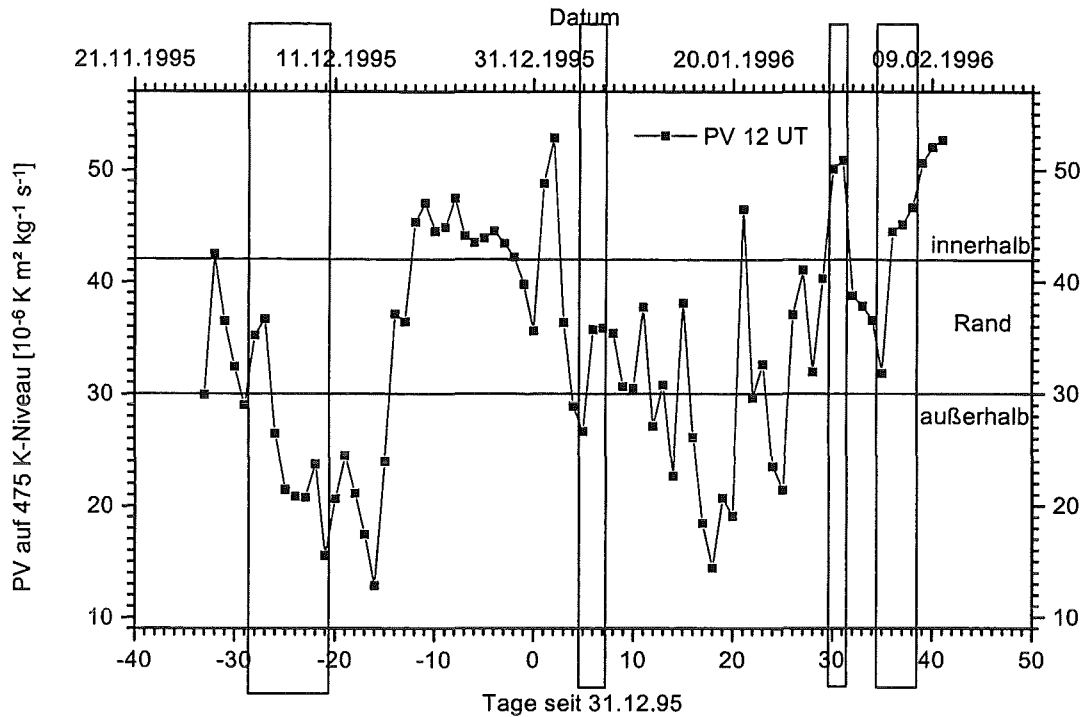


Abb. 7.5.: Potentielle Vorticity in einer Höhe entsprechend 475 K potentieller Temperatur über dem Meßort. Die Meßtage liegen innerhalb der Rechtecke. Außerdem wurde die hier benutzte Definition des Randes des Polarwirbels eingezeichnet.

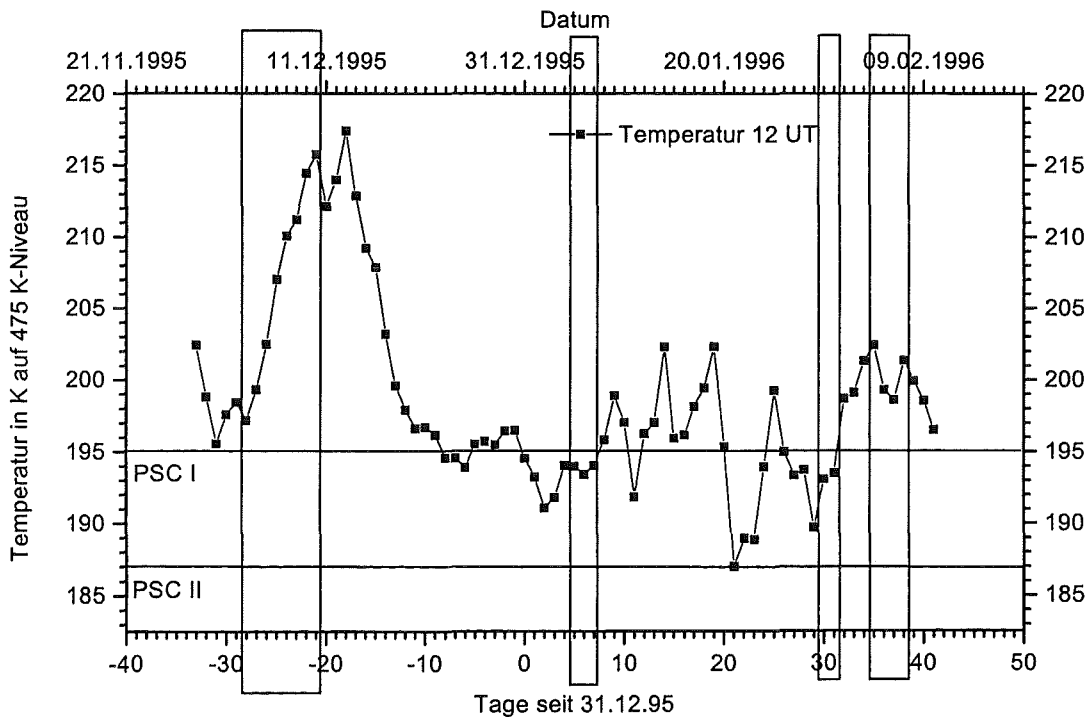


Abb. 7.6: Die Temperatur auf 475 K-Niveau über dem Meßort. Die Meßtage liegen innerhalb der Rechtecke. Außerdem wurden die Grenzen der Bildungstemperaturen von PSCs Typ I bzw. II eingezeichnet.

7 Diskussion der Ergebnisse vom Winter 1995/96

Datum	Lage des Meßorts in Bezug zur Vortex	PSC-Bildungsmöglichkeit über dem Meßort (gesamte Höhe)	10 Tage-Rückwärtstrajektorienanalyse der Luft		
			350 K-Niveau	475 K-Niveau	550 K-Niveau
03/12/95	Rand	ja (PSC I)	von Nord aus der Vortex	von Nordwest aus der Vortex	von Nordwest aus der Vortex
04/12/95	Rand	nein	von Nordost aus der Vortex 20 h PSC-Kontakt vor 24 bis 48 h	von Nordwest aus Vortexrand	von Nord aus der Vortex
05/12/95	außerhalb	nein	von Nord	von Nord	von Nord
06/12/95	außerhalb	nein	von Nordwest	von Nordwest	von Nordwest
07/12/95	außerhalb	nein	von Nordwest	von Nordwest	von Nordwest
08/12/95	außerhalb	nein	von West	von West	von West
09/12/95	außerhalb	nein	von West	von West	von West
10/12/95	außerhalb	nein	von West	von West	von West
05/01/96	außerhalb	ja (PSC I)	von West aus Vortexrand	von West aus Vortexrand	von West aus Vortexrand 14 h PSC-Kontakt innerhalb der letzten 24 h
06/01/96	Rand	ja (PSC I)	von West aus Vortexrand 14 h PSC-Kontakt innerhalb der letzten 24 h	von West aus Vortexrand 8 h PSC-Kontakt vor 24 bis 48 h	von West aus Vortexrand 30 h PSC-Kontakt innerhalb der letzten 24 h bzw. vor 144 bis 168 h
07/01/96	Rand	ja (PSC I)	von West aus Vortexrand 16 h PSC-Kontakt innerhalb der letzten 24 h	von West aus Vortexrand	von West aus Vortexrand
30/01/96	innerhalb	ja (PSC I beobachtet)	von Nordwest aus der Vortex	von Nordwest aus der Vortex 42 h PSC-Kontakt innerhalb der letzten 48 h bzw. vor 144 bis 192 h	von Nordwest aus der Vortex 20 h PSC-Kontakt vor 144 bis 168 h

7 Diskussion der Ergebnisse vom Winter 1995/96

Datum	Lage des Meßorts in Bezug zur Vortex	PSC-Bildungsmöglichkeit über dem Meßort (gesamte Höhe)	10 Tage-Rückwärtstrajektorienanalyse der Luft		
			350 K-Niveau	475 K-Niveau	550 K-Niveau
31/01/96	innerhalb	ja (PSC I beobachtet)	von Nordwest aus der Vortex 10 h PSC-Kontakt vor 24 bis 48 h	von Nordwest aus der Vortex 52 h PSC-Kontakt innerhalb der letzten 24 h bzw. vor 192 bis 240 h	von Nordwest aus der Vortex 4 h PSC-Kontakt vor 240 bis 264 h
04/02/96	Rand	nein	von Nord aus der Vortex	von West aus dem Vortexrand 2 h PSC-Kontakt vor 144 bis 168 h	von West aus dem Vortexrand
05/02/96	innerhalb	nein	von Nord aus der Vortex 32 h PSC-Kontakt vor 24 bis 72 h bzw. vor 120 bis 144 h	von West aus der Vortex 8 h PSC-Kontakt vor 144 bis 168 h	von West aus der Vortex 6 h PSC-Kontakt vor 240 bis 268 h
06/02/96	innerhalb	nein	von Nord aus der Vortex 40 h PSC-Kontakt vor 24 bis 96 h	von West aus der Vortex	von West aus der Vortex 2 h PSC-Kontakt vor 240 bis 264 h
07/02/96	innerhalb	nein	von Nord aus der Vortex 64 h PSC-Kontakt vor 24 bis 120 h	von West aus der Vortex	von West aus der Vortex 10 h PSC-Kontakt vor 216 bis 240 h

Tab. 7.2: Stratosphärische meteorologische Bedingungen über dem Meßort (aus ECMWF-Analysen) und Informationen über die Geschichte der gemessenen Luftmassen.

7.3 Interpretation der gemessenen Spurengasgehalte

Das wesentliche Problem bei der Interpretation von gemessenen Säulengehalten besteht in der Unterscheidung zwischen rein dynamisch bestimmten Variationen und chemischen Einflüssen. Die drei wichtigsten dynamischen Vorgänge sollen im folgenden näher beschrieben werden:

- **Diabatisches Absinken:** Die Luft kühlt sich im Polarwirbel während des Winters durch Abstrahlung im Infraroten ab. Dies hat ein Absinken der Luft innerhalb des Polarwirbels zur Folge. Dabei strömt Luft am unteren Wirbelrand aus, während sie in der höheren Atmosphäre in den Wirbel einströmt. Bei stratosphärischen Spurengasen wie HNO_3 , ClONO_2 und O_3 , die in der Höhe ein größeres VMR besitzen, nimmt daher der Zenitsäulengehalt zu. Bei troposphärischen Spurengasen wie FCKW-12 oder N_2O nimmt der Säulengehalt dagegen ab, da diese ein mit der Höhe abnehmendes VMR-Profil besitzen.
- **Adiabatische Vertikalbewegung:** Beispiele dieser Bewegung sind das Überströmen einer stationären Antizyklone in der Troposphäre oder Leewelleneffekte an der Norwegischen Gebirgskette. Dies führt zu einem Aufsteigen und damit zur Abkühlung der Luft in der Stratosphäre. Ein solches Aufsteigen führt zu einer Abnahme der Säulengehalte stratosphärischer Gase, da das Maximum der VMR zum niedrigeren Druck hin verschoben wird. Aus Gründen der Massenerhaltung muß damit ein horizontales Ausströmen der Luft aus der Säule einhergehen.
- **Horizontale Advektion:** In diesem Fall hat die Luft der gemessenen Säule keinen einheitlichen Ursprung, sondern stammt zum Beispiel teilweise aus mittleren Breiten und teilweise aus dem Polargebiet.

Um eventuelle Abweichungen von einem rein dynamischen Verhalten feststellen zu können, wurden die Spurengase, von denen längere Zeitreihen gewonnen werden konnten, miteinander korreliert. Wie Abb. 7.7 zeigt, sollten die drei Gase O_3 , HNO_3 und ClONO_2 bei reinem diabatischem Absinken, das durch den DOS-Faktor aus Gl. (6.5) in Kap. 6.1.1 beschrieben werden kann, deutlich linear miteinander korrelieren.

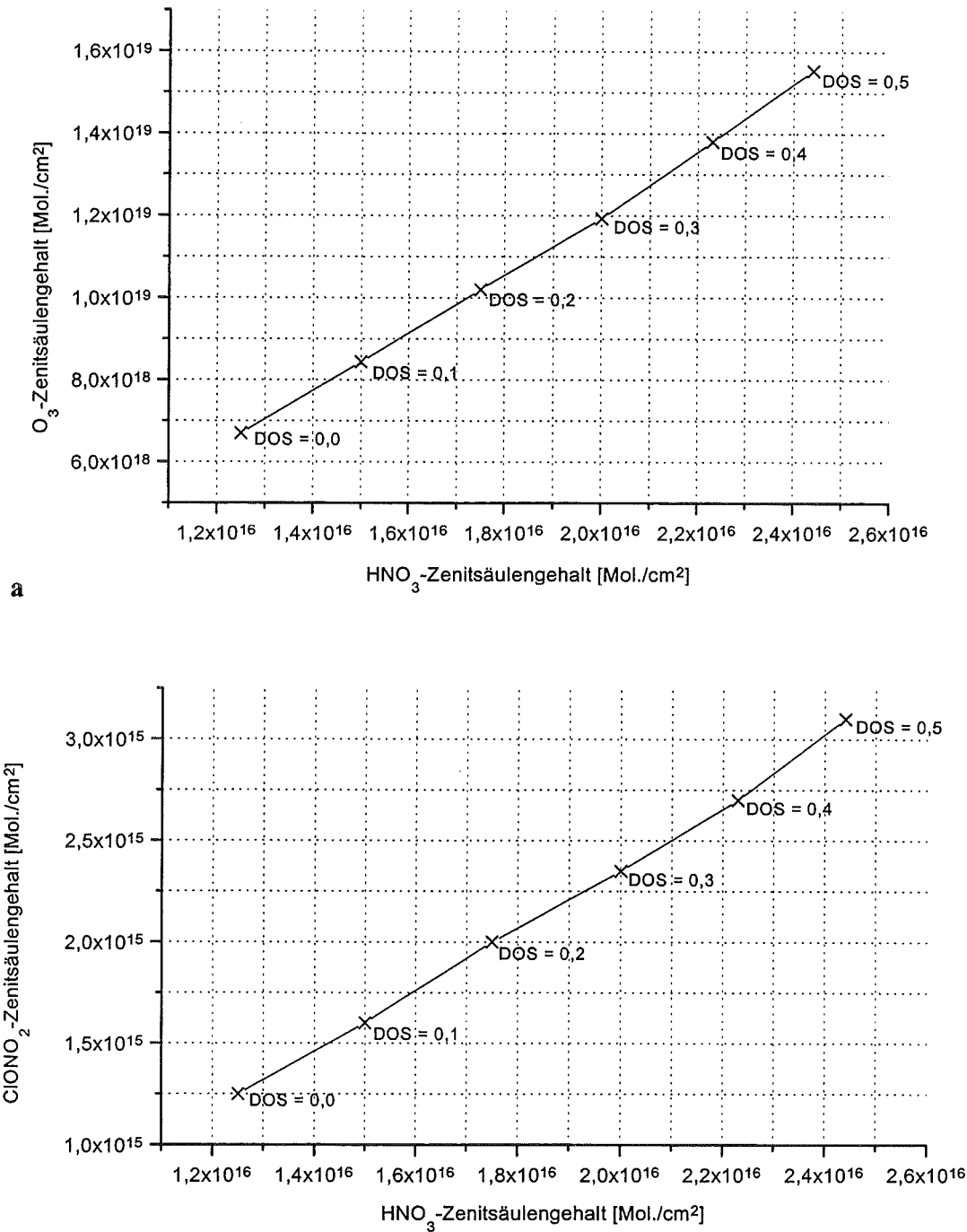


Abb. 7.7: Korrelation zwischen Ozon(a)- bzw. Chlornitrat(b)- und HNO₃-Gehalt aufgrund von diabatischem Absinken (berechnet durch „Downwelling“ mit verschiedenen DOS-Faktoren). Als Ausgangswerte (DOS = 0,0) wurden typische Säulengehalte außerhalb des Polarwirbels benutzt (nach Höpfner (1994)).

Der Zeitraum vom 04. bis 07.02.96 soll bei der Interpretation einiger Spurengase näher betrachtet werden, da fast ununterbrochen Mond- bzw. Sonnenmessungen durchgeführt werden konnten. Außerdem lagen in diesem Zeitraum die 2 Meßtage (05.02. und 06.02.96) mit auswertbaren InSb-Mondspektren. Die Vortex bewegte sich auf den Meßort zu, so daß im betrachteten Beobachtungszeitraum der gesamte Randbereich der Vortex über den Meßort wan-

derte. Dieser Sachverhalt ist in der starken Erhöhung der PV vom 04. auf den 05.02.96 erkennbar (siehe Abb. 7.5).

7.3.1 FCKW-12

Die FCKW-12-Säulengehalte schwanken während der Dezember- und Januarmondphase sehr stark (siehe Abb. 7.8, teilweise über 20% Unterschied), korrelieren aber nicht mit den PV-Werten. Die gemessenen FCKW-12-Gehalte korrelieren nach Abb. 7.9 mit dem am Meßort bestimmten Bodendruck. Dies kann durch aufsteigende bzw. absinkende troposphärische Luft erklärt werden, wodurch sich durch Advektion von Luft der Säulengehalt troposphärischer Spurengase ändert. Der Mittelwert über alle Mondmessungen beträgt $1,05 \cdot 10^{16}$ Mol./cm², während *Notholt et al. (1997)* in Spitzbergen einen über die Jahre 1992-1995 gemittelten Wert von $1,00 \cdot 10^{16}$ Mol./cm² findet.

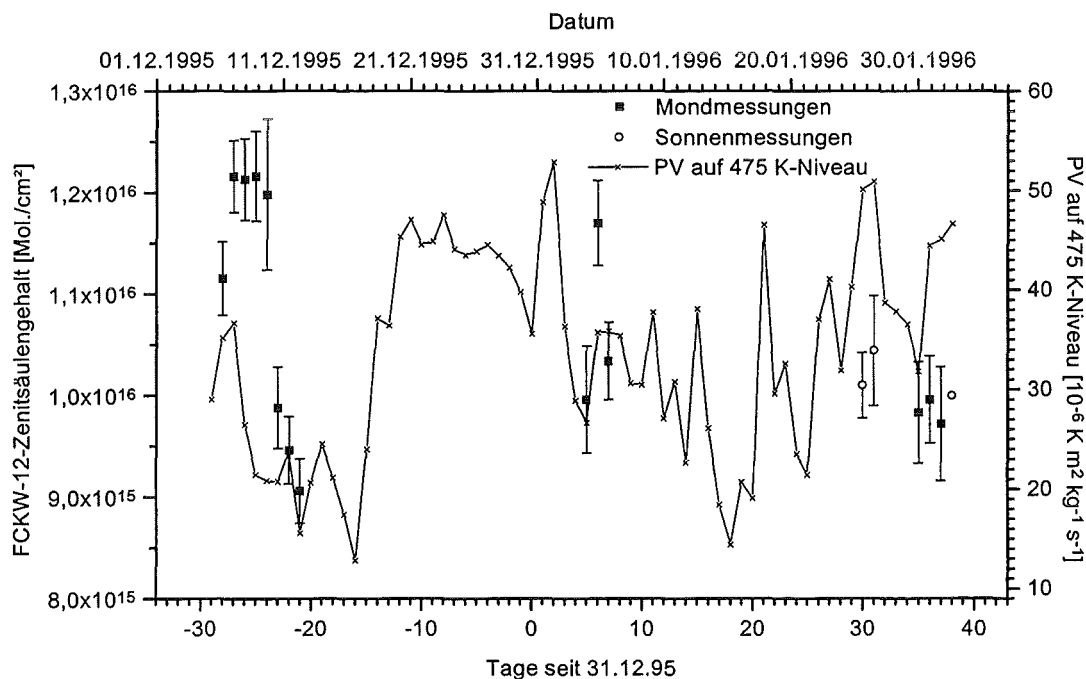


Abb. 7.8: FCKW-12-Zenitsäulengehalt und PV auf 475 K-Niveau über dem Meßort.

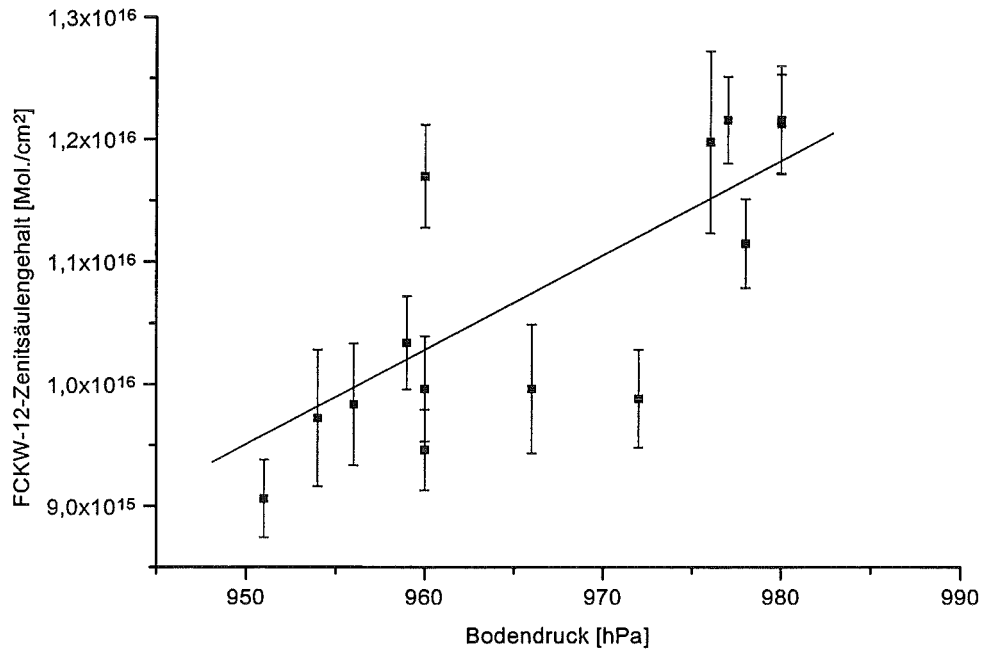


Abb. 7.9: Korrelation des FCKW-12-Säulengehalts mit dem Bodendruck am Meßort.

7.3.2 HNO₃

In Abb. 7.10 ist die Zeitserie der gemessenen HNO₃-Gehalte zusammen mit den PV-Werten auf dem 475 K-Niveau dargestellt. Die gemessenen Werte sind typisch für den Winter in Kiruna und stimmen gut mit den Ergebnissen aus Sonnenmessungen am gleichen Meßort überein, die im November 1994 bzw. Ende Januar bis Anfang Februar 1995 gewonnen wurden (*Blumenstock et al. (1996)*).

Die HNO₃-Säulengehalte korrelieren deutlich mit den PV-Werten (siehe Abb. 7.11). Dies läßt sich jedoch nicht allein durch dynamische Prozesse erklären, sondern wird auch durch eine HNO₃-Zunahme aufgrund heterogener chemischer Prozesse an PSC-Oberflächen (nach (R15)-(R18) in Kap. 2.1.3.2) innerhalb der Vortex verursacht (*Blom et al. (1995)*). An Tagen mit potentiellen bzw. beobachteten PSCs über dem Meßort ist keine signifikante Verminderung des Säulengehaltes durch eine eventuelle Entfernung von HNO₃ aus der Gasphase durch Sedimentation von PSC-Partikeln festzustellen. Außerdem besteht keine eindeutige Korrelation der HNO₃-Gehalte mit der stratosphärischen Temperatur. Eine positive Korrelation dieser Werte wäre ein Anzeichen von Kondensations- und Verdampfungsprozessen von PSCs. Nach *Blumenstock et al. (1997)* ist diese Korrelation bei Messungen innerhalb der Vortex im weiteren Verlauf des Winters 1996 vorhanden. Außerdem wird von den gleichen Autoren eine Abnahme des HNO₃-Gehalts Ende März 1996 aufgrund von Photolyse beobachtet.

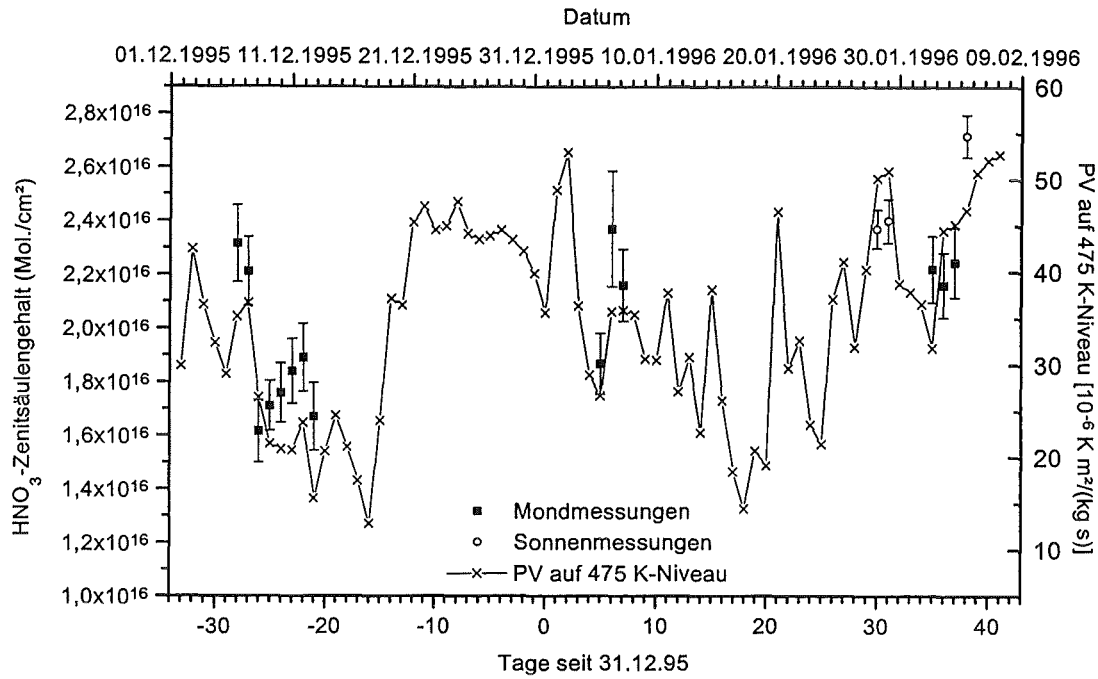


Abb. 7.10: HNO₃-Zenitsäulengehalt und PV auf 475 K-Niveau.

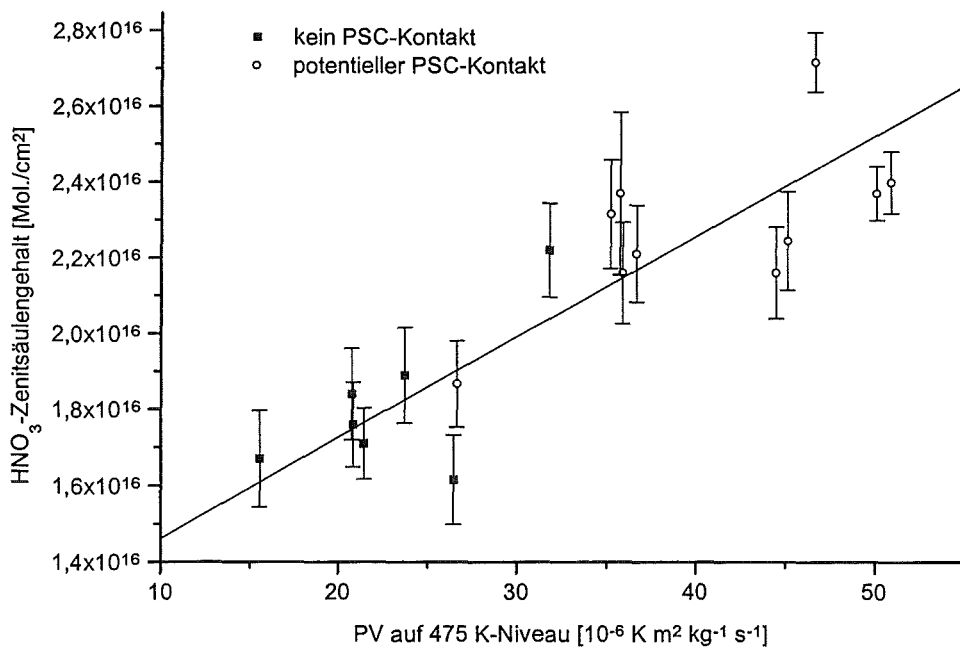


Abb. 7.11: Korrelation zwischen HNO₃-Zenitsäulengehalt und PV auf 475 K-Niveau. Tage mit potentielltem PSC-Kontakt nach Tab. 7.2 werden von Tagen ohne PSC-Kontakt unterschieden. Die Ausgleichsgerade wurde für die Meßpunkte ohne PSC-Kontakt berechnet.

In Abb. 7.12 sind die Ergebnisse der HNO₃-Messungen im Zeitraum vom 04. bis 07.02.96 mit Sonne bzw. Mond als Strahlungsquelle eingetragen. Die am 04.02.1996 durch beide Meßmethoden gewonnenen HNO₃-Gehalte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen gut überein, während zwischen 05. und 07.02.1996 bei Sonnenmessungen signifikant höhere Werte erhalten

werden. Außer systematischen Auswertefehlern gibt es drei plausible Erklärungsversuche für die großen Unterschiede der beobachteten Säulengehalte der aufeinanderfolgenden Messungen:

- Am 05. bis 07.02.96 traten große Unterschiede der Elevationswinkel der Beobachtungen in Richtung Süden auf. Die Mondmessungen wurden bei einem Elevationswinkel von im Mittel 20° gemessen, während die Sonnenmessungen bei einem Winkel von ca. 6° durchgeführt wurden. Diese Werte betragen am 04.02.96 10° bzw. 6° und weisen damit einen geringeren Unterschied auf. Bei Annahme des Maximums des HNO_3 -VMR-Profiles in 25 km Höhe führt die Winkeldifferenz vom 05. bis 07.02.96 auf einen Abstand der Fußpunkte des mit Sonnen- bzw. Mondmessungen beobachteten HNO_3 -Maxima von ca. 170 km, während sich am 04.02.96 nur ein Abstand von ca. 95 km ergibt. Da im Zeitraum vom 05. bis 07.02.96 in Richtung des Polarwirbelrandes gemessen wurde, wo die HNO_3 -Gehalte stark variieren können, kann mit dieser Argumentation die beobachtete vermeintliche Tag-Nacht-Variation begründet werden.
- Im Randbereich des Polarwirbels kann eine starke zeitliche und räumliche Variabilität der Gasgehalte auftreten, die durch horizontale Advektion von Luft außerhalb der Vortex bedingt ist.
- Die beobachtete Tag-Nacht-Variation trat im inneren Vortexrand bzw. im Inneren der Vortex auf. Als Erklärungsmöglichkeit bietet sich daher eine Folge der Sonneneinstrahlung am Tage an. In PSC I steht der HNO_3 -Gasphasengehalt mit dem in der PSC gebundenen HNO_3 -Gehalt im Dampfdruckgleichgewicht. Aufgrund der Sonneneinstrahlung und der damit verbundenen Erwärmung der PSC-Teilchen kann sich der HNO_3 -Gasphasengehalt am Tage erhöhen. Allerdings ist diese Erklärung in diesem Fall fragwürdig, da die Grenztemperatur zur Bildung von PSC I im betrachteten Beobachtungszeitraum nach ECMWF-Analysen über dem Meßort nie unterschritten wurde. Allerdings strömte nach Tab 7.2 in diesen Tagen Luft auf dem 350 K-Niveau von Norden aus der Vortex, die sehr lange Kontakt mit PSCs hatte.

Notholt et al. (1997) berichten auch über signifikante Tag-zu-Tag-Variationen von HNO_3 im Winter über Spitzbergen, die weder mit HF (d.h. nicht durch dynamische Prozesse verursacht sind) noch mit PSC-Ereignissen korrelieren.

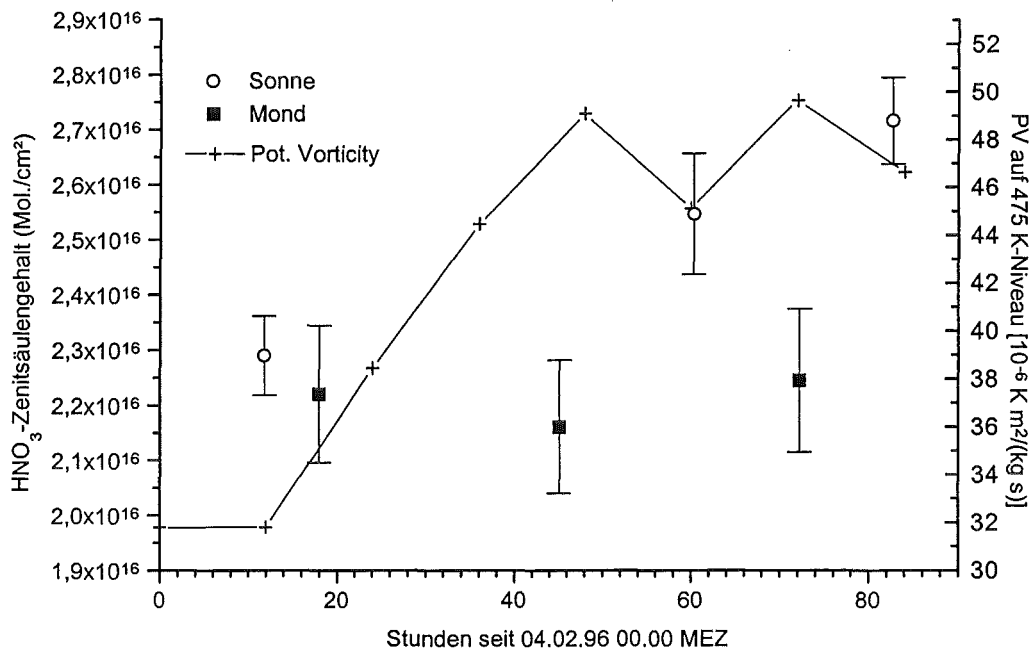


Abb. 7.12: HNO₃-Zenitsäulengehalt, gemessen mit der Sonne bzw. dem Mond als Strahlungsquelle zwischen dem 04.02. und 07.02.1996.

7.3.3 ClONO₂

Die kurzfristige Variation des Chlornitrat-Zenitsäulengehalts wird außer durch dynamische Prozesse hauptsächlich durch heterogene Reaktionen auf PSC-Oberflächen bestimmt. ClONO₂ wird dabei hauptsächlich durch Oberflächenreaktionen an den über dem Meßort auftretenden PSCs vom Typ I abgebaut (siehe (R15) und (R16) in Kap. 2.1.3.2). Dabei entstehen Chlormoleküle, die nach Sonnenaufgang photolysiert werden und den katalytischen Ozonabbau einleiten. In dem hier betrachteten Zeitraum des Polarwinters spielt die Photolyse von ClONO₂ aufgrund der geringen bzw. nicht vorhandenen Sonneneinstrahlung kaum eine Rolle. Der Anstieg des ClONO₂-Gehalts gegen Ende des Winters innerhalb des Polarwirbels wird durch die Reaktion des aktivierten Chlors (ClO) mit NO₂ verursacht (siehe (R10) in Kap. 2.1.2).

In Abb. 7.13 ist die Zeitreihe der ClONO₂-Messungen dargestellt. Auffällig sind die sehr hohen ClONO₂-Gehalte im Dezember und Januar. Dies scheint auf eine frühe Konversion von HCl in ClONO₂ zu deuten. Auch *Notholt et al. (1997)* beobachteten in den Jahren 1992-1995 schon ab November bis Ende Dezember auf Spitzbergen einen ClONO₂-Gehalt von $2\text{-}4 \cdot 10^{15}$ Mol./cm². Die früher im November bzw. Ende Januar in Kiruna gemessenen ClONO₂-Werte liegen bei ca. $2 \cdot 10^{15}$ Mol./cm² (*Blumenstock et al. (1996)*). Allerdings sollten die Probleme mit der Anpassung eines wellenzahlabhängigen Dejustierungsparameters nicht aus dem Auge verloren werden, die in Kap. 6.3.1.4 angesprochen wurden und die einen systematischen Fehler der ClONO₂-Auswertung im Dezember und Januar verursacht haben könnten.

7 Diskussion der Ergebnisse vom Winter 1995/96

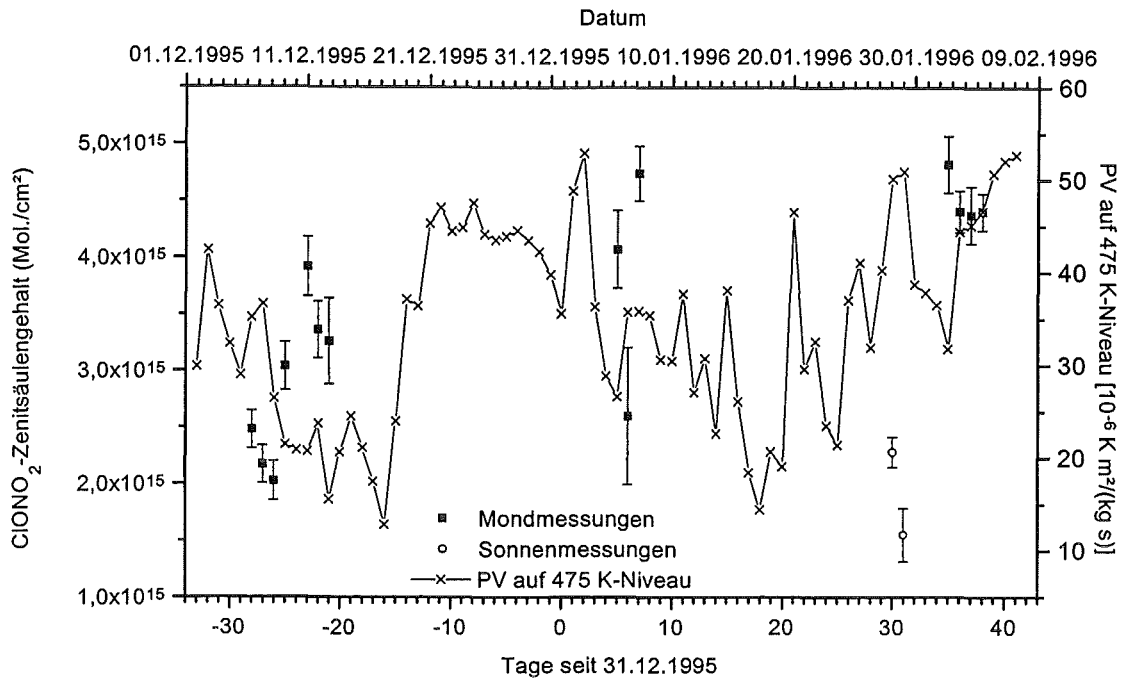


Abb. 7.13: ClONO_2 -Zenitsäulengehalte und PV auf 475 K-Niveau.

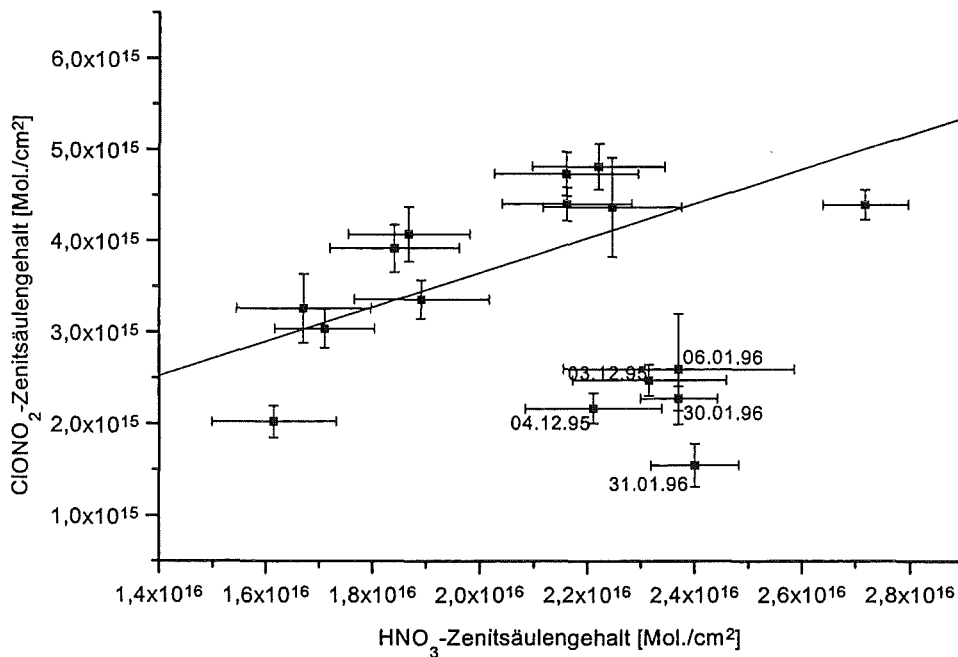


Abb. 7.14: Korrelation zwischen HNO_3 - und ClONO_2 -Zenitsäulengehalte. Die Ausgleichsgerade wurde ohne die mit Meßdatum markierten Werte berechnet.

In Abb. 7.14 ist der ClONO_2 -Gehalt über dem HNO_3 -Gehalt aufgetragen. Deutlich ist bei den meisten Meßwerten die nach Abb. 7.7b erwartete dynamisch bedingte positive Korrelation zu erkennen. Nur die gekennzeichneten Punkte weichen deutlich davon ab. Dies kann auf einen durch heterogene chemische Prozesse verringerten ClONO_2 -Gehalt zurückgeführt werden. Nach Tab. 7.2 wurden am 30. und 31.01.96 PSCs direkt über dem Meßort beobachtet. Am

06.01.96 bestand die Möglichkeit der PSC-Bildung über dem Meßort. Außerdem konnte die Luft nach Trajektorienanalysen auf 350 bzw. 550 K-Niveau sehr lange in PSC-Kontakt stehen. Auffällig ist der im Vergleich zum vorhergehenden und darauffolgenden Tag deutlich geringere ClONO₂-Gehalt an diesem Tag (siehe Abb. 7.13). Diese Tatsache läßt sich mit dem an diesem Tag über hohe Atmosphärenschichten und lange Zeiträume möglichen PSC-Kontakt erklären. Auch am 03.12.95 gab es nach ECMWF-Analysen eine Bildungsmöglichkeit für PSC I auf 550 K-Niveau über dem Meßort. Der abweichende Meßpunkt vom 04.12.95 ist etwas schwieriger zu deuten, da nach ECMWF-Analysen keine PSC-Bildungsmöglichkeit direkt über dem Meßort vorlag. Eine Analyse der Rückwärtstrajektorie zeigt jedoch die Möglichkeit eines 20-stündigen PSC-Kontakts der beobachteten Luftmasse auf 350 K Niveau vor einem Tag (siehe Tab. 7.2). Diese Zeit scheint zu kurz gewesen zu sein, um das auf der PSC aktivierte Chlor nach Gl. (R10) in Kap. 2.1.2 wieder in das Reservoirgas ClONO₂ einzubinden.

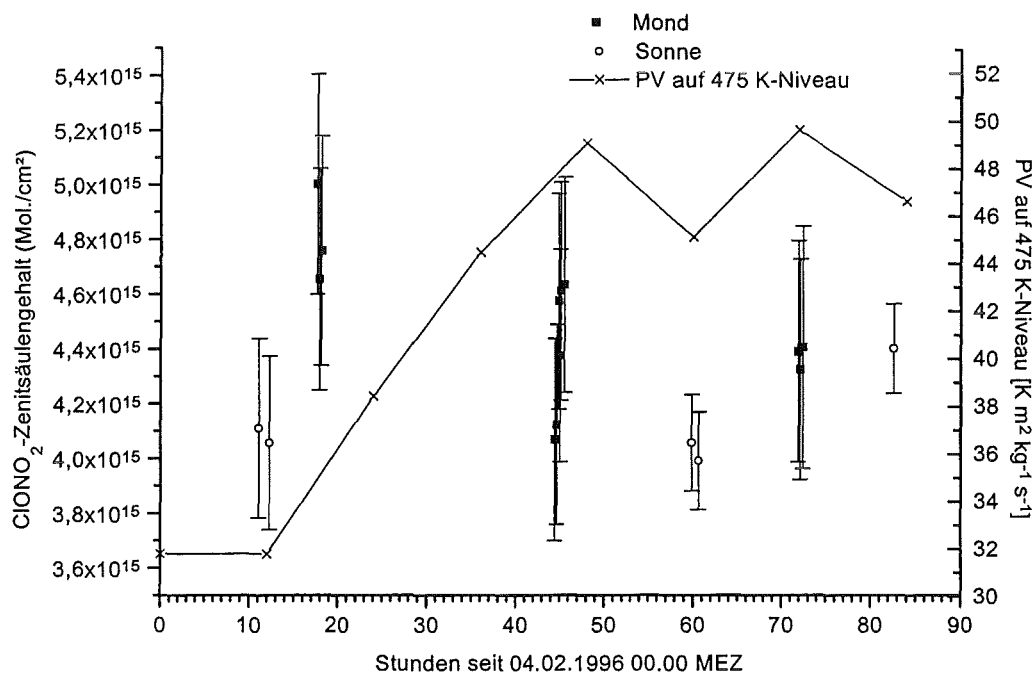


Abb. 7.15: ClONO₂-Zenitsäulengehalt, gemessen mit der Sonne bzw. dem Mond als Strahlungsquelle zwischen dem 04.02. und 07.02.1996.

In Abb. 7.15 sind die Ergebnisse der ClONO₂-Messungen im Zeitraum vom 04. bis 07.02.96 eingetragen. Zur Verdeutlichung der statistischen Streuungen der Meßpunkte wurden die Einzelmessungen eingetragen. Dabei stimmt die direkt aus den Meßpunkten der Mondmessungen vom 05.02.96 bestimmte Standardabweichung gut mit den berechneten einzelnen statistischen 1σ-Fehlern überein.

Die Ergebnisse der Sonnen- und Mondmessungen vom 05. bis 07.02.96 zeigen keine signifikanten Unterschiede und liegen bei aufeinanderfolgenden Tagen innerhalb der Fehlergrenzen. Am 04.02.96 sind die durch Mondmessungen bestimmten abendlichen ClONO₂-Gehalte signifikant höher als die durch Sonnenmessungen bestimmten Mittagswerte. Im Verlauf der Nacht zum 05.02.96 zog der Vortexrand über den Meßort. Daher läßt sich der hohe abendliche ClONO₂-Gehalt mit einem zu dieser Jahreszeit schon mehrfach beobachteten ClONO₂-

Kragen (z.B. *Blom et al. (1995)*) am Vortexrand erklären. Dieser kann durch Advektion von NO_2 -reicher Luft von außerhalb der Vortex und Reaktion (R10) (siehe Kap. 2.1.2) entstehen. Dafür spricht auch der zur Mittagszeit des 06.02.96 wieder signifikant reduzierte ClONO_2 -Gehalt, als die Vortex weiter über den Meßort vorgedrungen war.

7.3.4 O_3

Die Zeitserie von Ozon ist zusammen mit der PV über dem Meßort in Abb. 7.16 dargestellt. Die gemessenen Werte und ihre starke Streuung sind typisch für den Winter in Kiruna und stimmen gut mit den Ergebnissen aus Sonnenmessungen am gleichen Meßort überein, die im November 1991 bzw. Ende Januar bis Anfang Februar 1992 gewonnen wurden (*Adrian et al. (1994)*). Es konnte keine eindeutige Korrelation der Ozonsäulengehalte mit der PV festgestellt werden.

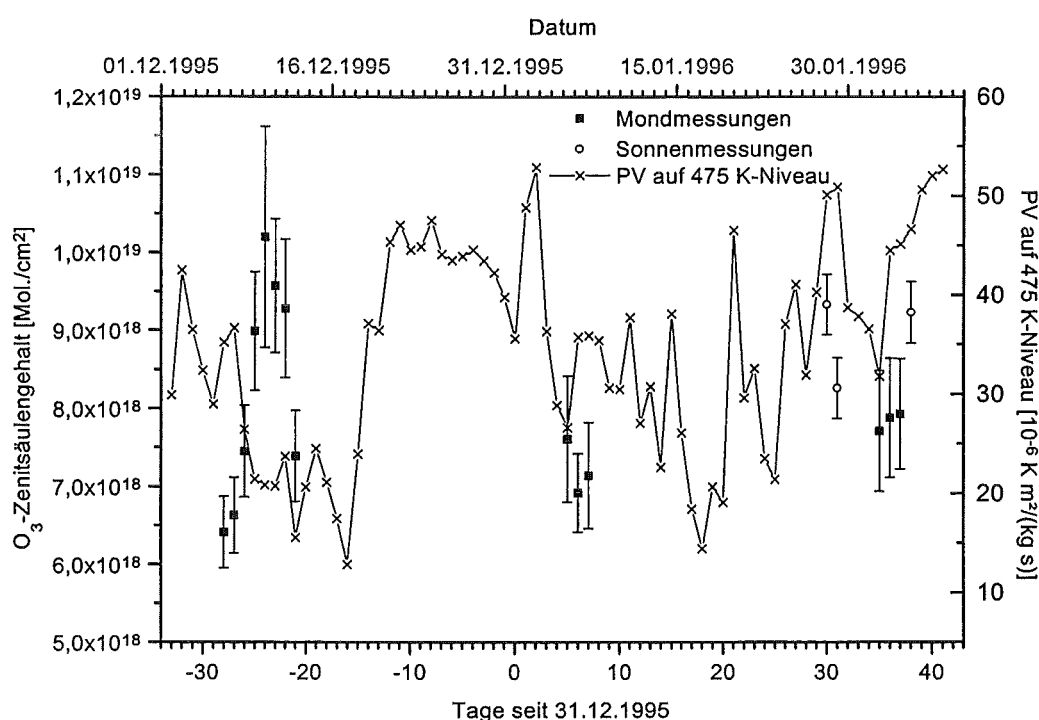


Abb. 7.16: Ozon-Zenitsäulengehalt und PV auf 475K-Niveau.

In Abb. 7.17 ist der Ozongehalt über dem HNO_3 -Gehalt aufgetragen. Dabei werden die Meßpunkte nach der Lage zur Vortex über dem Meßort unterschieden. Deutlich sind zwei unterschiedliche positive Korrelationen zu erkennen, je nachdem, ob sich der Meßort innerhalb oder außerhalb der Vortex befand. Dies läßt sich darauf zurückführen, daß innerhalb des Polarwirbels entweder der Ozongehalt verringert oder der HNO_3 -Gehalt erhöht war bzw. beides zutrifft. Für den ersten Fall spricht ein im Vergleich zu den vorhergehenden Wintern sehr geringer mittlerer Ozongehalt in der Vortex, der über den gesamten Winter zu beobachten war (*Manney et al. (1996)*). Andererseits ist eine photochemische Ozonzerstörung angesichts der Tatsache, daß die Mehrzahl der Messungen noch während der Polarnacht durchgeführt wurden, wohl von geringerer Bedeutung. Ein erhöhter HNO_3 -Gehalt innerhalb der Vortex wird aufgrund heterogener Reaktionen nach (R15)-(R18) erwartet und nach Abb 7.11 auch beob-

achtet. Eine Entscheidung zwischen den verschiedenen Erklärungsmöglichkeiten ist jedoch mit den vorhandenen Meßwerten nicht zu treffen.

Eine positive Korrelation des Ozongehalts mit der stratosphärischen Temperatur auf 475K-Niveau ist für die Messungen dieser Arbeit nicht erkennbar. Diese Korrelation wurde aus DOAS-Messungen im Frühjahr 1996 in Esrange abgeleitet (*Kenntner (1997)*) und läßt sich nur durch chemische Prozesse erklären. Daß die Korrelation im hier betrachteten Zeitraum der Polarnacht bzw. kurz nach Ende der Polarnacht nur sehr schwach ausgeprägt ist, läßt sich auf die untergeordnete Rolle des chemisch-photolytischen Ozonabbaus im Beobachtungszeitraum zurückführen.

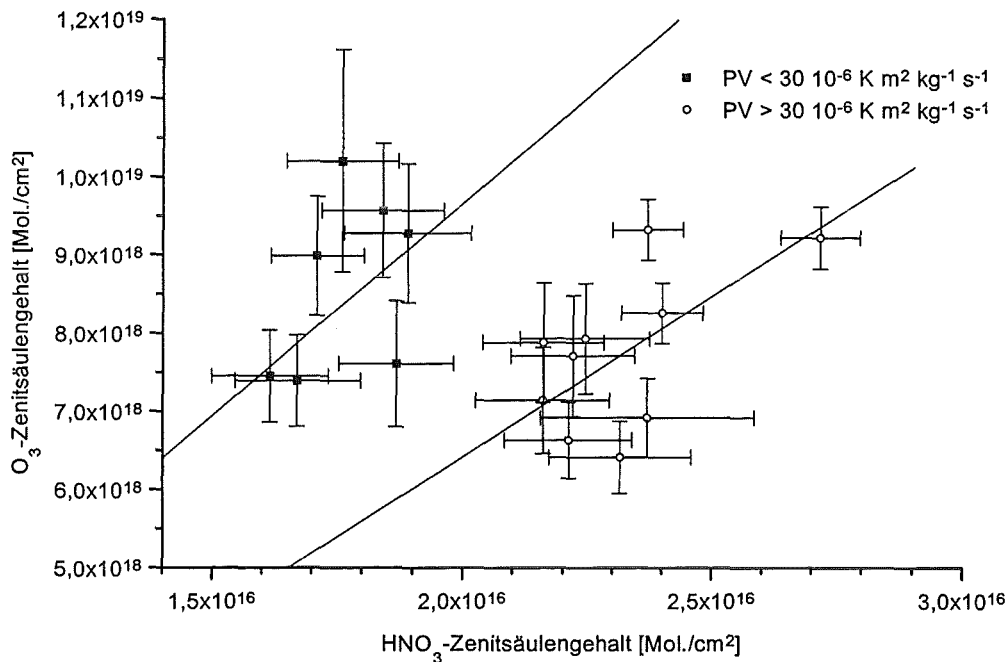


Abb. 7.17: Korrelation zwischen Ozon- und HNO_3 -Zenitsäulengehalt. Die Meßpunkte werden danach unterschieden, ob sie innerhalb oder außerhalb der Vortex liegen mit einem bei einer PV von $30 \cdot 10^{-6} \text{ K m}^2 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$ auf 475 K-Niveau definierten äußeren Vortexrand.

In Abb. 7.18 sind die Ergebnisse der Ozonmessungen im Zeitraum vom 04. bis 07.02.96 aufgetragen. Außerdem wurden zum Vergleich die über dem Meßort ermittelten TOVS-Satellitendaten hinzugefügt, die jeweils morgens und abends gemessen wurden. Die abendliche Mondmessung am 04.02.96 beschreibt den signifikanten Abfall der Säulengehalte beim Vordringen des Polarwirbels über den Meßort im Vergleich zur vorher erfolgten Sonnenmessung. Die mit Sonnen- bzw. Mondmessungen erhaltenen Ozongehalte weichen nicht signifikant von den TOVS-Werten ab. Dagegen wurde bei der Mondmessung in der Nacht vom 06.02.96 auf den 07.02.96 ein signifikant niedrigerer Wert als der der darauffolgenden Sonnenmessung erhalten. Auch am Vortag deutet sich ein in der Nacht kleinerer Ozongehalt an. Nach TOVS-Konturdarstellungen der Ozonsäule am 05. bis 07.02.96 ist ein sehr großer Ozongradient über dem Meßort zu erkennen, der in Nord-Süd-Richtung verläuft und einen in Richtung Vortexzentrum stark abnehmenden Ozongehalt beschreibt. Nach der gleichen Argumentation wie beim HNO_3 in Kap. 7.3.2 kann dies auf den im Vergleich zu den Mondmessungen kleinen Elevationswinkel der Sonnenmessungen zurückgeführt werden, so daß tags-

über eher in Richtung zum äußeren Vortexrand und deshalb ozonreicherer Luft gemessen wird.

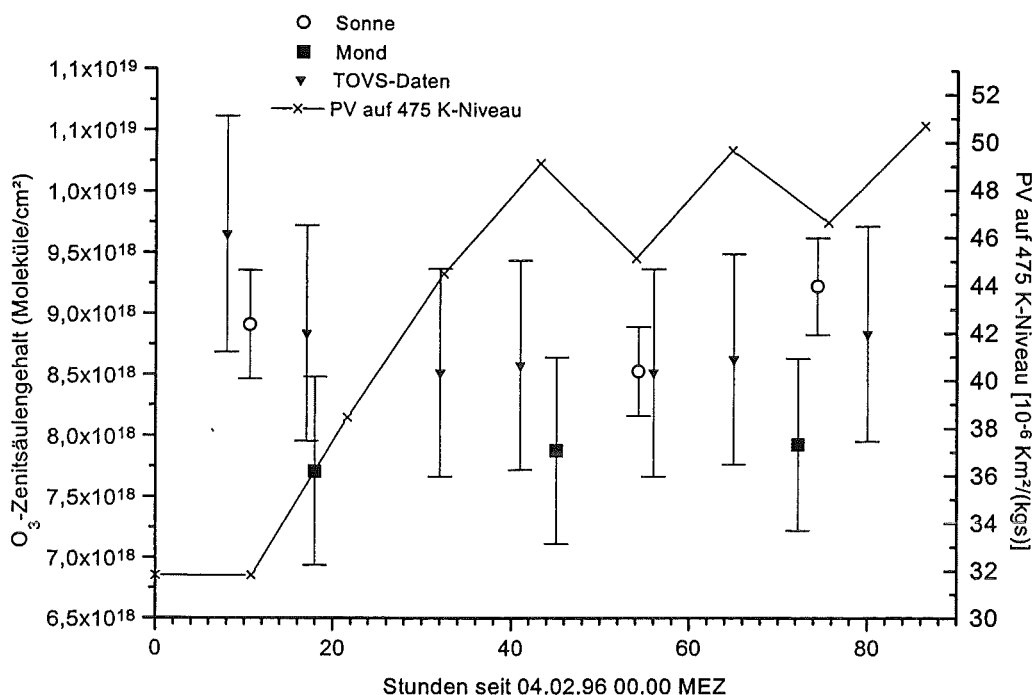


Abb. 7.18: Ozon-Zenitsäulengehalt, gemessen mit der Sonne bzw. dem Mond als Strahlungsquelle zwischen dem 04.02. und 07.02.1996. Zusätzlich sind TOVS-Satellitenmessungen eingezeichnet, die täglich morgens und abends einen Meßpunkt liefern.

7.3.5 HCl

In Abb. 7.19 ist das Ergebnis der HCl-Auswertung dargestellt, bei der das gesamte Startprofil skaliert wurde. Die Mond- bzw. Sonnenmessungen vom 05. (ca. 46 Stunden seit 04.02.96 00.00 MEZ) bzw. 06.02.96 (ca. 60 Stunden) zeigen eine gute Übereinstimmung, während der HCl-Säulengehalt der Mondmessung am 06.02.96 (ca. 70 Stunden) ca. 15% kleiner ist als derjenige der vorhergehenden bzw. darauffolgenden Sonnenmessung.

Außerdem sind in Abb. 7.19 sowohl für die Sonnen- wie auch für die Mondmessungen die rein stratosphärischen HCl-Säulengehalte aufgetragen, die mit der RAT-Option „Profilfit aufwärts“ erhalten wurden. Mit dieser Option wird der Troposphären- und Stratosphärenanteil getrennt angepaßt. Die Tropopause wird dabei in einer Höhe von 10 km gesetzt. Hier ergibt sich ein qualitativ den Säulengehalten entsprechendes Bild und ebenfalls ein signifikant niedrigerer Gehalt für die Mondmessung am 06.02.96.

Als Erklärung für die kleineren „Mondwerte“ des stratosphärischen HCl-Gehalts kann der große Unterschied der Mond- bzw. Sonnenelevationswinkel dienen, wenn der Argumentation entsprechend wie bei HNO₃ in Kap. 7.3.2 gefolgt wird und angenommen wird, daß der HCl-Gehalt innerhalb der Vortex aufgrund von Chloraktivierung kleiner ist als außerhalb der Vortex.

Das Verhältnis der HCl- zu den ClONO₂-Säulengehalten (HCl/ClONO₂) beträgt ca. 0,6 während der betrachteten Tage. Der im Vergleich zu den von *Blumenstock et al. (1996 und 1997)*

vor der Chloraktivierung bzw. außerhalb der Vortex gemessenen Werten von 2 - 4 sehr niedrige Wert zeigt eine starke Konversion von HCl in ClONO₂ innerhalb der Vortex an.

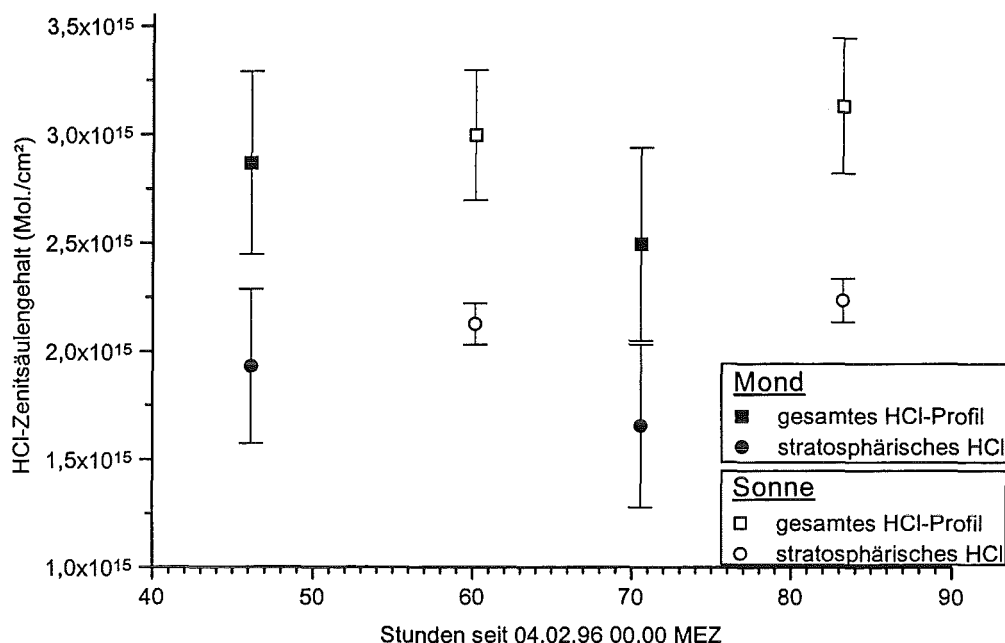


Abb. 7.19: HCl-Zenitsäulengehalte, gemessen mit der Sonne bzw. dem Mond als Strahlungsquelle zwischen dem 05.02. und 07.02.1996. Hier wurden die Profile über die gesamte Höhe skaliert bzw. unter Anwendung der RAT-Option „Profilfit aufwärts“ der stratosphärische HCl-Gehalt berechnet.

7.3.6 HF

Die aus den Mondspektren ausgewerteten HF-Säulengehalte stimmen nach Abb. 7.20 gut mit den aus Sonnenmessungen erhaltenen Werte überein. Sämtliche Werte liegen deutlich innerhalb der bestimmten 1 σ -Fehlergrenzen der Mondmessungen. Die beobachteten HF-Gehalte sind typisch für Messungen innerhalb der Vortex. Da HF als stratosphärisches Spurengas chemisch stabil ist, kann es als Indikator für dynamische bedingte Veränderungen der Säulengehalte stratosphärischer Spurengase dienen. Dies wird durch eine Korrelation der HF-Gehalte mit der PV belegt (siehe z.B. *Blumenstock et al. (1997)*). Daher kann die nur geringe Änderung der HF-Gehalte in Abb. 7.20 mit der geringen Variabilität der PV während der Meßtage gedeutet werden. Durch Bildung des Verhältnisses der Säulengehalte der interessierenden Spurengase zum HF-Gehalt kann ein für Vergleiche besser geeigneter, von dynamischen Änderungen bereinigter Wert erhalten werden.

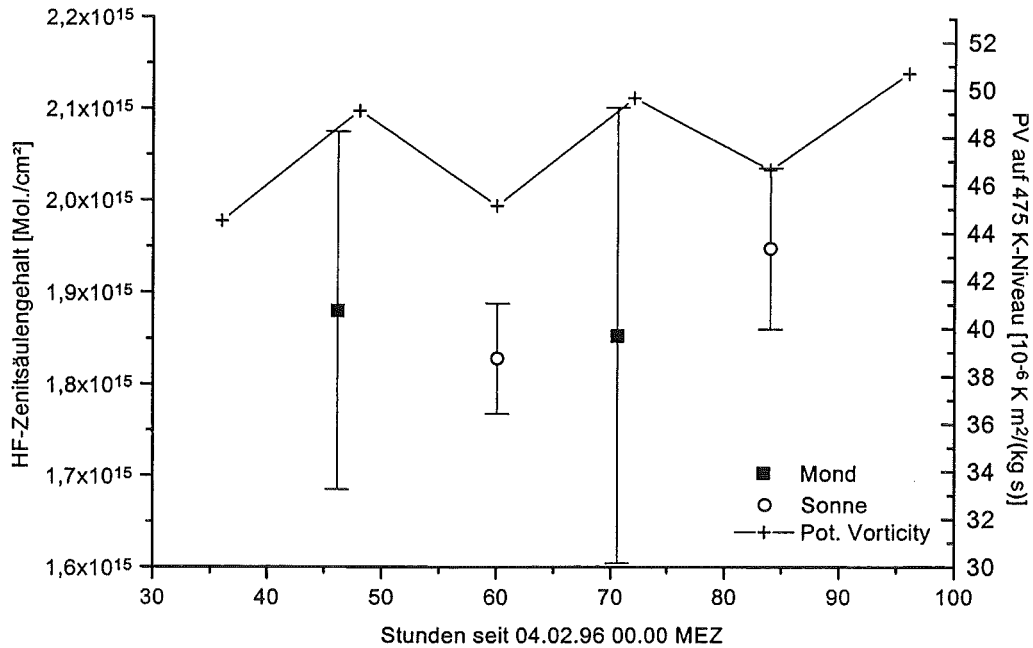


Abb. 7.20: HF-Zenitsäulengehalt, gemessen mit der Sonne bzw. dem Mond als Strahlungsquelle zwischen dem 05.02. und 07.02.1996.

So beträgt während der betrachteten Tage das mittlere Verhältnis ClONO_2/HF ca. 2,35. Dieser hohe Wert (vor der Chloraktivierung bzw. außerhalb des Polarwirbels liegt der Wert zwischen 1 und 2) ist ein Hinweis für eine frühe Rückbildung von ClO nach (R10) in Kap. 2.1.2 in das Reservoirgas ClONO_2 am Randbereich des Polarwirbels (*Blumenstock et al. (1996)*). Dagegen ist das Verhältnis HCl/HF von ca. 1,4 (vor der Chloraktivierung bzw. außerhalb des Polarwirbels liegt der Wert zwischen 3 und 4) sehr klein. Der hohe ClONO_2 -Gehalt und der kleine HCl-Gehalt deutet, wie schon in Kap. 7.3.5 festgestellt, auf eine Konversion von HCl in ClONO_2 hin.

Das mittlere Verhältnis $(\text{ClONO}_2 + \text{HCl})/\text{HF}$ beträgt ca. 3,8. Vor der Chloraktivierung bzw. außerhalb der Vortex liegt dieser Wert zwischen 4 und 5 (*Notholt et al. (1997)*). Wegen der geringen Differenz und der großen Fehler lassen sich daraus leider keine Schlüsse auf den Anteil von aktiviertem Chlor am gesamten Chlorgehalt innerhalb der Vortex ziehen.

7.3.7 H₂O

Die Wasserdampfgehalte werden nach Abb. 7.21 nachts signifikant niedriger gemessen als tagsüber (ca. 10% Unterschied). Dies lässt sich mit dem durch die Sonneneinstrahlung erfolgten Verdunsten bzw. Sublimieren von Bodenwasser bzw. Eis begründen, das tagsüber zu einem höheren Wasserdampfgehalt in der bodennahen Troposphäre führt.

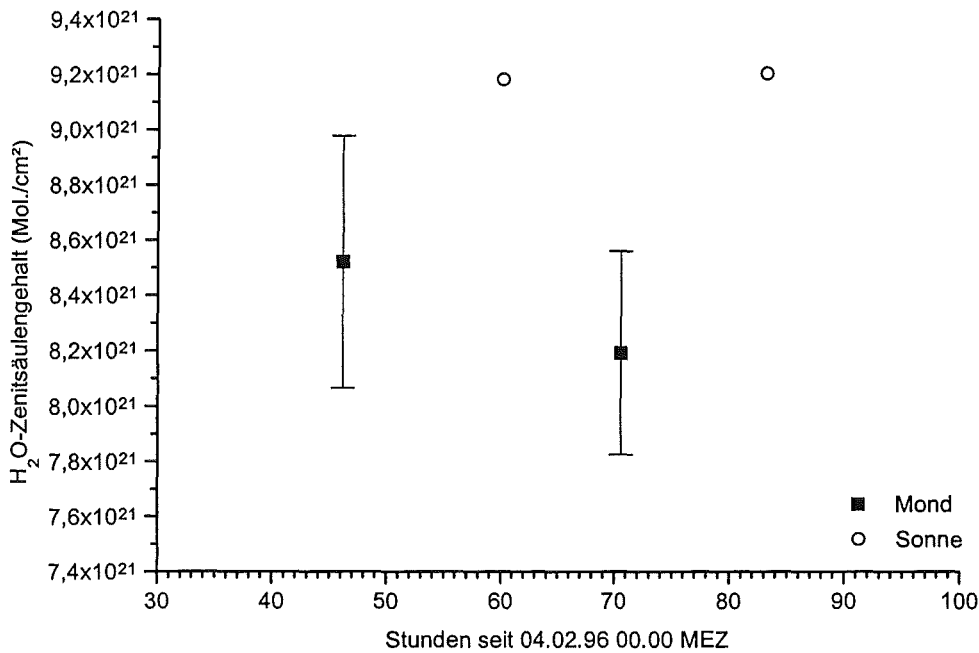


Abb. 7.21: H₂O-Zenitsäulengehalt, gemessen mit der Sonne bzw. dem Mond als Strahlungsquelle zwischen dem 05.02. und 07.02.1996. Die Fehler der Sonnenmessungen am 06. und 07.02.96 wurden zu Werten kleiner als 1% bestimmt und deshalb nicht eingezeichnet.

7.3.8 HDO

Auch bei HDO (Isotopomer des Wassermoleküls mit dem Wasserstoffisotop Deuterium) ist nach Abb. 7.22 ein Tagesgang zu erkennen, wenn auch weniger ausgeprägt als bei H₂O.

Beobachtete Verhältnisse von Isotopengehalte werden in der sogenannten δ -Notation in Promille beschrieben:

$$\delta D = \left[\frac{(D/H)_{\text{obs}}}{(D/H)_{\text{ref}}} - 1 \right] \cdot 1000 \quad (7.1)$$

Die Referenzzusammensetzung D/H des standard mean ocean water (SMOW) beträgt 0,00031069. In der Troposphäre ist das schwerere HDO natürlich deutlich unterrepräsentiert.

Das Verhältnis des HDO-Gehalts zum H₂O-Gehalt gehorcht einem temperaturabhängigen Jahreszyklus (*Meier (1997)*). Dabei besteht eine positive lineare Korrelation mit der mittleren troposphärischen Temperatur. Das aus den Mondmessungen abgeleitete δD beträgt -319 ± 43 , während aus Sonnenmessungen $\delta D = -338 \pm 9$ folgt. *Meier (1997)* hat mit bodengebundener FTIR-Spektroskopie in den Jahren 1993 bis 1995 auf Spitsbergen (79°N, 12°E) Ende März bzw. Anfang April ähnliche Werte gefunden (über das ganze Jahr von -500 bis -250). Dies läßt sich mit den in dieser Arbeit gefundenen Werten vereinbaren, da die Temperaturen zu dieser Jahreszeit nach dem Ende der Polarnacht Anfang März mit jenen in Esrange Anfang Februar vergleichbar sind.

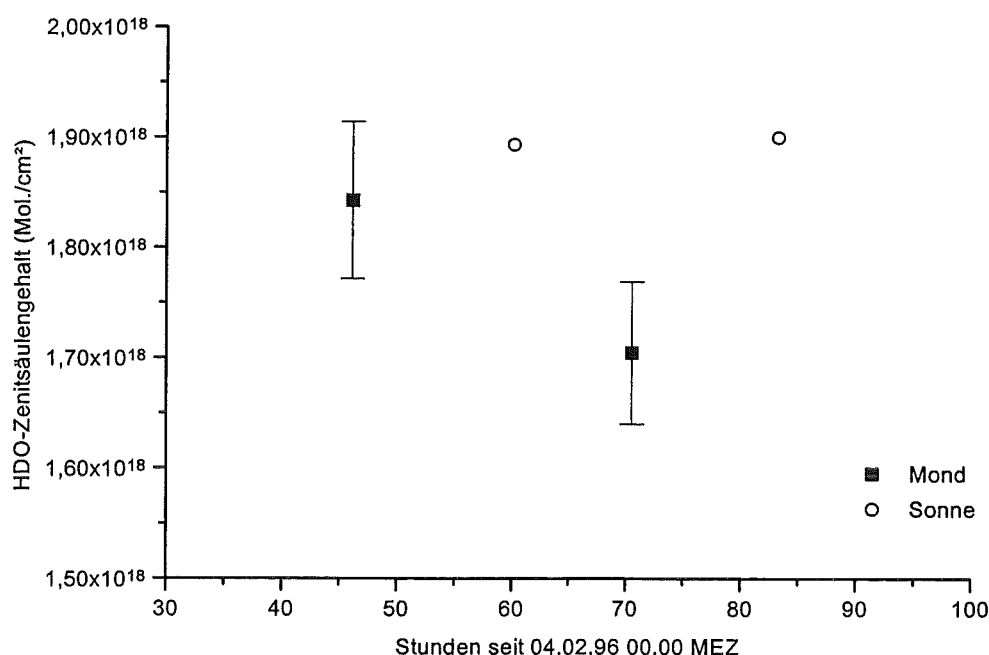


Abb. 7.22: HDO-Zenitsäulengehalt, gemessen mit der Sonne bzw. dem Mond als Strahlungsquelle zwischen dem 05.02. und 07.02.1996. Die Fehler der Sonnenmessungen am 06. und 07.02.96 wurden zu Werten kleiner als 1% bestimmt und deshalb nicht eingezeichnet.

7.3.9 NO₂

NO₂ ist ein stratosphärisches Spurengas mit einem ausgeprägten Maximum des VMR-Profiles in ca. 40 km Höhe. NO₂ zeigt einen ausgeprägten Tagesgang aufgrund von Photolyseprozessen. Nach Modellen von *Ko et al. (1984)* steigt die NO₂-Dichte während des Tages kontinuierlich an bzw. fällt während der Nacht kontinuierlich ab. Der Grund für diese Prozesse ist die einsetzende N₂O₅-Photolyse zu Tagesbeginn bzw. die nach Sonnenuntergang beginnende Rückbildung von N₂O₅. Dabei erfolgt ein sprunghafter Anstieg bzw. Abfall der Moleküldichten kurz nach Sonnenuntergang bzw. Sonnenaufgang.

Die aus den Mondmessungen am 05. und 06.02.96 gegen 22 Uhr UT bestimmten NO₂-Obergrenzen von $3,56 \cdot 10^{15}$ bzw. $4,15 \cdot 10^{15}$ Moleküle/cm² sind um einen Faktor von ca. 2 höher als die von *Richter (1997)* am 06. und 07.02.96 aus Sonnenmessungen bestimmten Mittagswerte ($1,36 \cdot 10^{15}$ ($1 \pm 9,6\%$) bzw. $1,79 \cdot 10^{15}$ ($1 \pm 6,2\%$) Mol./cm²). Da diese Obergrenzen vergleichsweise hoch liegen, läßt sich aus den Mondmessungen keine Aussage ableiten.

Als Resultat ergibt sich, daß schon im frühen Winter (Anfang Dezember 1995) Hinweise auf Chloraktivierung im Polarwirbel beobachtet wurden. Dies läßt sich mit der aus MLS-Messungen gewonnenen Aussage von *Santee et al (1996)* vereinbaren, die Mitte Dezember eine wesentliche Fläche mit aktiviertem Chlor bzw. Ende Dezember die im Vergleich zu allen vorhergehenden UARS-Jahren größte ClO-Anreicherung im Polarwirbel beobachteten.

Insgesamt läßt sich der Schluß ziehen, daß bodengebundene Messungen mit dem Mond als zusätzliche Strahlungsquelle eine gute Methode zur Überbrückung der Polarnacht sind. Dadurch kann der Beginn der Chloraktivierung beobachtet werden und es können heterogene

7 Diskussion der Ergebnisse vom Winter 1995/96

chemische Prozesse an PSCs untersucht werden, die in der Polarnacht sehr häufig auftreten. Außerdem können nach Sonnenaufgang im Frühjahr Tag-Nacht-Variationen von Säulengehalten bestimmter Spurengase beobachtet werden, wodurch schnelle dynamische, chemische und photolytische Prozesse näher untersucht werden können.

8 **Schlußfolgerungen und Ausblick**

In der Arbeit wurden die apparativen Änderungen am Fourierspektrometer Bruker IFS 120 M beschrieben, die die Messung von atmosphärischen Absorptionsspektren mit dem Mond als Infrarotstrahlungsquelle ermöglichen.

Um den spektralen Untergrund im MCT-Spektralbereich zu beseitigen, der durch die Eigenstrahlung des Instruments verursacht wird, wurden die lunaren Spektren radiometrisch kalibriert. Dazu wurde eine komplexe Zwei-Punktkalibrierung angewandt, die die unterschiedlichen Phasen der Eigen- und Mondstrahlung berücksichtigt. Um die Eigenstrahlung des Gerätes zu erfassen, wurde ein kalter Schwarzkörper entwickelt, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt und als kalte Referenzquelle eingesetzt wird. Die kalibrierten Spektren konnten mit dem Strahlungsübertragungsprogrammpaket SCAIS/RAT ausgewertet werden, das die atmosphärische Eigenemission der Spurengase berücksichtigt.

Das S/N im InSb-Spektralbereich konnte erhöht werden, indem mehrere nacheinander gemessene InSb-Spektren mit den jeweiligen Luftmassenfaktoren gewichtet gemittelt wurden. Die daraus erhaltenen Spektren konnten als Transmissionsspektren ausgewertet werden.

Die Auswertergebnisse der lunaren Spektren wurden sowohl im InSb- als auch im MCT-Spektralbereich mit den Ergebnissen solarer Spektren verglichen, die am gleichen Tag gemessen wurden. Dabei ergaben sich für dynamisch und chemisch langsam veränderliche Spurengase gute Übereinstimmungen der bestimmten Zenitsäulengehalte, die innerhalb der berechneten 1σ -Fehlergrenzen der Mondmessungen lagen. Folglich konnten unbekannt systematische Fehlerquellen bei der Kalibrierung und Auswertung der Mondspektren ausgeschlossen werden.

Aus den Vergleichen mit den Ergebnissen aus Sonnenmessungen Anfang Februar 1996 konnten signifikante Tag-Nacht-Variationen einiger Spurengase festgestellt werden.

Mit dem Mond als Strahlungsquelle kann die Polarnacht, die in Kiruna von Mitte November bis Mitte Januar dauert, überbrückt werden, und die in der Polarnacht ablaufenden Prozesse können studiert werden. So konnten im Winter 1995/96 bereits während der Vollmondphase Anfang Dezember 1995 Hinweise auf die Aktivierung von Chlor beobachtet werden.

Eine Folgerung aus dieser Arbeit ist die Forderung nach Mondspektren -vor allem InSb-Mondspektren- mit wesentlich höherem S/N als die bisher gemessenen. Damit könnte die Auswertegenauigkeit vor allem für die Spurengase mit schwachen Signaturen wie ClONO_2 und HCl bzw. HF wesentlich verbessert werden. Dabei spielt allerdings immer eine Abwägung von Aufwand und Nutzen eine große Rolle. Es ist z.B. vorteilhaft, daß mit demselben Instrument Sonnen- und Mondmessungen durchgeführt werden können, so daß die instrumentellen Änderungen für Mondmessungen unter diesen Nebenbedingungen durchgeführt werden sollten.

Prinzipiell läßt sich die Qualität der Spektren von schwachen Quellen wie dem Mond durch Erhöhung des sogenannten throughput $A \Omega$ eines Instrumentes erreichen, wobei A die Fläche der Aperturöffnung und Ω der beobachtete Raumwinkel ist. Da der maximale Raumwinkel der Vollmondscheibe vorgegeben ist, kann dies nur durch Vergrößerung der Aperturöffnung erzielt werden. Eine derartige Aperturvergrößerung erfordert allerdings eine entsprechend

8 *Schlußfolgerungen und Ausblick*

vergrößerte Fläche des Strahlteilers, dessen Preis mit der Größe überproportional ansteigt.

Im Bereich der Detektoren läßt sich nur im MCT-Bereich eine Verbesserung der Detektorempfindlichkeit erwarten, da der InSb-Detektor schon signalrauschbegrenzt mißt. Wesentlich reinere MCT-Detektoren als die benutzten sind allerdings kommerziell nicht erhältlich, aber es bleibt die weitere stürmische Entwicklung im Bereich der Halbleiterdetektoren abzuwarten. Als vorläufige Lösung sollten entsprechend dem InSb-Bereich angewandten Verfahren auch im MCT-Bereich mehrere hintereinander aufgenommene Spektren mit den Luftmassenfaktoren gewichtet gemittelt werden.

Zur Verbesserung der Kalibrierengenauigkeit im MCT-Bereich kann in Zukunft eine in neuen Bruker-Softwareversionen vorhandene Option zur Berücksichtigung von Detektor-Nichtlinearitäten angewandt werden, da sich die auf den Detektor fallenden Strahldichten bei Messungen mit dem Mond bzw. dem LN₂-Schwarzkörper als Strahlungsquelle um einen Faktor von mehr als 20 unterscheiden.

Desweiteren scheint die bisherige Modellierung der Dejustierung durch RAT nicht genau genug zu sein. Insbesondere scheint eine Wellenzahlabhängigkeit der Linienverbreiterung zu bestehen. Diese Beobachtungen sollten allerdings noch genauer untersucht und modelliert werden.

Interessant erscheinen weitere Untersuchungen von Tagesgängen einzelner Spurengase. Ein ozonrelevantes Spurengas mit ausgeprägtem Tagesgang, das bisher nicht berücksichtigt wurde, ist N₂O₅, das durch eine Erweiterung des Transmissionsbereichs des MCT-Filters eventuell beobachtet werden könnte. Außerdem sollte der Tagesgang von HNO₃ genauer untersucht werden, wenn PSCs über dem Meßort existieren, um eventuelle Verdampfungs- und Kondensationsprozesse nachzuweisen. Der Tagesgang von ClONO₂ aufgrund von Photolyse sollte im späten Frühjahr bei intensiverer Sonneneinstrahlung untersucht werden.

Literaturverzeichnis

Adrian, G. P., M. Baumann, T. Blumenstock, H. Fischer, A. Friedle, L. Gerhardt, G. Maucher, H. Oelhaf, W. Scheuerpflug, P. Thomas, O. Trieschmann, A. Wegner

First results of ground-based FTIR measurements of atmospheric trace gases in north Sweden and Greenland during EASOE

Geophys. Res. Letters, 21, No. 13, 1343-1346, 1994

Adrian, G. P., T. v. Clarmann, H. Fischer, H. Oelhaf

Trace Gas Measurements with the ground-based MIPAS Experiment during the Arctic Winters 1990 to 1992

IRS '92: Current Problems in Atmospheric Radiation; Ed.: Sirje Keevallik, Olavi Kärner; Deepak Publishing, Hampton, Virginia; 359-362, 1993

Ballard, J., W. B. Johnston, M. R. Gunson, P. T. Wassel

Absolute Absorption Coefficients of ClONO₂ Infrared Bands at Stratospheric Temperatures

JGR, 93(D2), 1659-1665, 1988

Baumann, M.

Ableitung von Spurengassäulengehalten aus MIPAS-LM-Spektren: Fehlerrechnung

Diplomarbeit im Fach Meteorologie, Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Universität Karlsruhe, Forschungszentrum Karlsruhe, 1994

Bell, R. J

Introductory Fourier Transform Spectroscopy

Academic Press (New York and London), 1972

Beneking, H.

Praxis des elektronischen Rauschens

Bibliographisches Institut AG, Mannheim, 1971

Blom, C. E., H. Fischer, N. Glatthor, T. Gulde, M. Höpfner, and C. Piesch

Spatial and temporal variability of ClONO₂, HNO₃, and O₃ in the Arctic winter of 1992/1993 as obtained by airborne infrared emission spectroscopy

JGR, 100, No. D5, 9101-9114, 1995

Blumenstock, T.

persönliche Mitteilungen, 1994

Blumenstock, T., H. Fischer, A. Friedle, F. Hase, J. Schreiber, and P. Thomas

Column amounts of trace gases measured by ground-based FTIR spectroscopy near Kiruna, Sweden, during winter 1994/95

Proceedings of the third European workshop on Polar stratospheric ozone, Schliersee, 1995, EC-Air Pollution Research Report 56, 340, 1996

Blumenstock, T., H. Fischer, A. Friedle, F. Hase and P. Thomas

Column Amounts of ClONO₂, HCl, HNO₃, and HF from Ground-Based FTIR Measurements Made Near Kiruna, Sweden, in Late Winter 1994

Journal of Atm. Chem., 26, 311-321, 1997

Literaturverzeichnis

Blumenstock, T., S. Fietze, H. Fischer, M. Richter, G. P. Stiller, P. Thomas, A. Meier, H. Nakajima

Time Series of HNO₃ Column Amounts Measured by Ground-based FTIR Spectroscopy at Kiruna (Sweden) in Winter 1995/96 and 1996/97

Harris, N. R. P.

Polar Stratospheric Ozone 1997: Proceedings of the 4th European Symp., Schliersee, September 22 - 26, 1997

Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 1998, S. 411 - 414

Air Pollution Research Report; 66

EUR-18032 EN (1998)

Booth, R. S., J. W. Brault, A. Labeyrie

High Resolution in Astronomy

Geneva Observatory, 1985

Bosch, K.

Großes Lehrbuch der Statistik

R. Oldenbourg Verlag München Wien, 1996

Brandtjen, R., T. Klüpfel, D. Perner, and B. M. Knudson

Airborne measurements during the European Arctic Stratospheric Ozone Experiment: Observation of OCIO

Geophys. Res. Letters, Vol. 21, No. 13, 1367-1370, 1994

Brigham, E. O.

Schnelle Fourier-Transformation

6., korrigierte Auflage, R. Oldenbourg Verlag München Wien, 1995

Bruker

IFS 120 M, User's Manual

Bruker GmbH, Karlsruhe, 1994

Chapman, S.

A theory of upper atmospheric ozone

Mem. Roy. Meteorol. Soc., 3, 103, 1930

v. Clarmann, T.

RAT: A Computational Tool for Retrieval of Atmospheric Trace Gas Profiles from Infrared Spectra

KfK-Report 5423, 1994 (Forschungszentrum Karlsruhe, Postfach 3640, D-76021 Karlsruhe, Germany)

v. Clarmann, T., G. Wetzela, H. Oelhaf, F. Friedl-Vallon, A. Linden, G. Maucher, M. Seefeldner, O. Trieschmann

ClONO₂ vertical profile and estimated mixing ratios of ClO and HOCl in winter Arctic stratosphere from Michelson interferometer for passive atmospheric sounding limb emission spectra

Journal of Geophysical Research, Vol. 102, No. D13, 16.157-16.168, 1997

Crutzen, P. J.

Ozone production rates in an oxygen, hydrogen-nitrogen oxide atmosphere

J. Geophys. Res., 76, 7311-7327, 1971

Echle, G., H. Oelhaf, and A. Wegner

Measurement of atmospheric parameters with MIPAS

ESA Contract 9597/91/NL/SF, Final Report, 1992

Literaturverzeichnis

Farman, J. C., B. G. Gardiner, J. D. Shanklin

Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction
Nature, 315, 207-210, 1985

Fischer, H.

Remote Sensing of Atmospheric Trace Constituents using Fourier Transform Spectroscopy
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 306-314, 1992

Flaud, J.-M., C. Camy-Peyret, J. W. Brault, C. P. Rinsland, D. Cariolle

Nighttime and Daytime variation of atmospheric NO₂ from ground-based infrared measurements
Geophys. Res. Letters, Vol. 15, No. 3, 261-264, 1988

Friedle, A.

Fehleranalyse der Interferogrammaufnahme des Fourierspektrometers MIPAS-LM
Diplomarbeit im Fach Physik, Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Universität Karlsruhe,
Forschungszentrum Karlsruhe, 1993

Gerhardt, L.

Absoluteichung des Fourierspektrometers MIPAS-LM
Diplomarbeit im Fach Physik, Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Universität Karlsruhe,
Forschungszentrum Karlsruhe, 1991

Gerthsen, C., H. O. Kneser, H. Vogel

Physik
15. Auflage, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1986

Grant, W. B.

Ozone Measuring Instruments for the Stratosphere
Vol. 1 of Collected works in Optics, Optical Society of America, Washington, D. C., 1989

Graseby Infrared

InSb Data Sheet
Datenblatt, 1995

Gronholz, J., W. Herres

Understanding FT-IR Data Processing
Instruments & Computers, Teil 1: Vol. 1, 1984, Teil 2: Vol. 3, 1985

Hampson, J.

Photochemical behavior of the ozone layer
Canadian Armament Research and Development Establishment (CARDE) Technical Note 1627, 11-18,
1964

Hansen, G., T. Svenøe, M. P. Chipperfield, A. Dahlback, and U. Hoppe

Evidence of substantial ozone depletion in winter 1995/96 over Northern Norway
Geophys. Res. Lett., Vol. 24, No. 7, 799-802, 1997

Hase, F.

Messung des Apparateprofils eines hochauflösenden FTIR-Spektrometers
Diplomarbeit am Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Forschungszentrum und Universität
Karlsruhe, 1996

Hase, F.

persönliche Mitteilungen, 1995

Hecht, E.

Optik

Addison-Wesley (Deutschland) GmbH, 1989

Herrmann, J.

Großes Lexikon der Astronomie

Mosaik Verlag GmbH, München, 1980

Höpfner, M.

Das flugzeuggetragene Fernerkundungsexperiment MIPAS-FT: Auswertung und Interpretation der arktischen Meßkampagnen 1991/92 und 1992/93

Dissertation, genehmigt von der Fakultät Physik der Universität Karlsruhe, Bericht des Kernforschungszentrums Karlsruhe KfK 5438, 1994

Judson, EG&G

J15D Series HgCdTe Detector operating instructions

Product Bulletin 212, 1994

Judson, EG&G

Final test data for photoconductive MCT-Detector

Datenblatt, 1988, 1992 und 1993

Karbstein, H.

Bestimmung von Säulengehalten atmosphärischer Spurengase aus mit Eigenstrahlung überlagerten IR-Spektren

Diplomarbeit im Fach Physik, Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Universität Karlsruhe, Forschungszentrum Karlsruhe, 1994

Kenntner, M.

DOAS-vis/UV Messungen stratosphärischer Spurengase im arktischen Winter 1995/96

Diplomarbeit am Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg, 1997

Keyes, R.J.

Optical and Infrared Detectors

Topics in applied physics, Vol. 19; Second corrected and updated edition; Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1980

Kingston, R. H.

Detection of Optical and Infrared Radiation

Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1978

Ko, M. K. und N. D. Sze

Diurnal Variation of ClO: Implications for the Stratospheric Chemistries of ClONO₂, HOCl and Hcl

Journal of Geographic Research, Vol. 89, No. D7, 11610-11632, 1984

Kohlrausch

Praktische Physik 1

B. G. Teubner Verlag, Stuttgart, 23. Auflage, 1985

Kuchling, Horst

Taschenbuch der Physik

Fachbuchverlag Leipzig, 16. Auflage, 1996

Kuntz, M.

Bestimmung der Höhenverteilung stratosphärischer Spurengase aus Emissionsspektren eines bodengebundenen Millimeterwellen-Radiometers

Dissertation, genehmigt von der Fakultät Physik der Universität Karlsruhe, Wissenschaftlicher Bericht des Forschungszentrums Karlsruhe FZKA 5719, 1996

LaRocca, A. J.

Artificial Sources

in „The Infrared Handbook“ von W. L. Wolfe und G. J. Zissis; Environmental Research Institute of Michigan, Ann Arbor, Mich.; Kap. 2, S. 2-2-2-4; 1985

Lillequist, G. H.

Allgemeine Meteorologie

F. Vieweg + Sohn, GmbH, Verlag, Braunschweig, 1974

Lohrengel, J. und R. Hohn

Gesamtemissionsgrad von zwei neuartigen schwarzen Beschichtungen

Mitteilungen der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt 100, S. 343-347, Mai 1990 (Bertelsmann Fachverlage Wiesbaden, Verlag Vieweg, Postfach 1546, 65005 Wiesbaden)

Lucas, J. W., R. R. Garipay, W. A. Hagemeyer, J. M. Saari, J. W. Smith, and G. Vitkus

Lunar Surface Temperatures and Thermal Characteristics: Surveyor 5 Science Results

J. Geophys. Res., 73, No. 22, 7209-7219, 1968

Manney, G. L., M. L. Santee, L. Froideveaux, J. W. Waters, and R. W. Zurek

Polar vortex conditions during the 1995-96 Arctic winter: Meteorology and MLS ozone

Geophys. Res. Lett., 23, No. 22, 3203-3206, 1996

Meier, A.

Determination of atmospheric trace gas amounts and corresponding natural isotopic ratios by means of ground-based FTIR spectroscopy in the high Arctic

Berichte zur Polarforschung 236, 1997 (Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung, D-27515 Bremerhaven)

Michelson, A. A.

Light Waves and Their Uses

University of Chicago Press 1902

Murcray, F. H., D. G. Murcray, and W. J. Williams

Infrared Emissivity of Lunar Surface Features: 1. Balloon-Borne Observations

J. Geophys. Res., 75, No. 14, 2662-2669, 1970

Nash, D. B.

Infrared reflectance Spectra (4-12 μm) of Typical Lunar Samples

Geophys. Res. Lett., 18, 2145-2147, 1991.

Naujokat, B. and S. Pawson

The cold stratospheric winters 1994/1995 and 1995/1996

Geophys. Res. Lett., 23, No. 25, 3703-3706, 1996

Notholt, J.

The Moon as a light source for FTIR measurements of stratospheric trace gases during the polar night: application for HNO₃ in the Arctic

J. Geophys. Res., 99, 3607-3614, 1994

- Notholt, J., G. Toon, F. Stordal, S. Solberg, N. Schmidbauer, E. Becker, A. Meier, and B. Sen**
Seasonal variations of atmospheric trace gases in the high Arctic at 79°N
J. Geophys. Res., 102, 12.855-12.861, 1997
- Perrin, A., J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, V. Jaouen, R. Farrenq, G. Guelachvili, Q. Kou, F. Le Roy, M. Morillon-Chapey, J. Orphal, M. Badaoui, J.-Y. Mandin, V. Dana**
Line Intensities in the 11- und 7,6 µm Bands of HNO₃
Journal of Molecular Spectroscopy, 160, 524-539, 1993
- Redemann, E.**
Ein FORTRAN-Rechenprogramm zur Berechnung der atmosphärischen Transmission und Strahldichte
Report des Meteorologischen Instituts der Ludwigs-Maximilians-Universität in München, 1984
- Reichert, J.**
ASME, Version 1,5a
Astronomieprogramm, 1993
- Revercomb, H. E., H. Buijs, H. B. Howell, D. D. LaPorte, W. L. Smith, and L. Stromovsky**
Radiometric calibration of IR Fourier transform spectrometers: solution to a problem with the high-resolution interferometer sounder
Applied Optics 27, 3210-3218, 1988
- Richter, M.**
Auswertung hochaufgelöster, solarer IR-Spektren aus dem Winter 1995/96: NO_x in der polaren Stratosphäre
Diplomarbeit am Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Forschungszentrum und Universität Karlsruhe, 1997
- Rothmann, L. S., R. R. Gamache, R. H. Tipping, C. P. Rinsland, M. A. H. Smith, D. C. Benner, V. M. Devi, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, A. Perrin, A. Goldman, S. T. Massie, L. R. Brown, and R. A. Toth**
The HITRAN Molecular Database: Editions of 1991 and 1992
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, Vol. 48, No. 5/6, 469-507, 1992
- Santee, M. L., G. L. Manney, W. G. Read, L. Froidevaux, and J. W. Waters**
Polar vortex conditions during the 1995-96 Arctic winter: MLS ClO and HNO₃
Geophys. Res. Lett., 23, No. 22, 3207-3210, 1996
- Scheffler, H und H. Elsässer**
Physik der Sterne und der Sonne
BI-Wissenschaftsverlag, 2. Auflage, 1990
- Schoeberl, M.R., D.L. Hartmann**
The dynamics of the stratospheric polar vortex and its relation to springtime ozone depletions
Science, 251, 46-52, 1991
- Schreiber, J.**
Untersuchung und Reduktion der Eigenstrahlung des Fourierspektrometers BOMEM-DA2
Diplomarbeit am Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Forschungszentrum und Universität Karlsruhe, 1994
- Schreiber, J., T. Blumenstock, and H. Fischer**
Effects of the self-emission of an IR Fourier-transform spectrometer on measured absorption spectra
Applied Optics 35, 6203-6209, 1996

Schreiber, J., T. Blumenstock, and F. Hase

Application of a calibration method to lunar FTIR spectra using a liquid nitrogen-cooled high-emissivity blackbody

Applied Optics 36, 8168-8172, 1997

Stahl, K. und G. Miosga

Infrarottechnik

Dr. Alfred Hüthig Verlag Heidelberg, 1986

Stiller, G. P., T. v. Clarmann, A. Wegner, M. Baumann, E. Frank, and H. Oelhaf

Retrieval of tropospheric versus stratospheric partitioning of HCl from ground-based MIPAS FTIR spectra

J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, Vol. 54, No. 5, 899-912, 1995

Stiller, G. P.

Persönliche Mitteilungen, 1995

Stolarski, R. S., R. J. Cicerone

Stratospheric chlorine: A possible sink for ozone

Can. J. Chem., 52, 1610-1615, 1974

Tietze, U. und C. Schenk

Halbleiter- Schaltungstechnik

Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978

Toon, O. B., P. Hamill, R. P. Turco, J. Pinto

Condensation of HNO₃ and HCl in the winter polar stratospheres

Geophys. Res. Lett., 13, 1284-1287, 1986

Toon, G. C., C. B. Farmer, L. L. Lowes, P. W. Schaper, J.-F. Blavier and R. H. Norton

Infrared Aircraft Measurements of Stratospheric Composition over Antarctica during September 1987

J. Geophys. Res., 94, No. D14, 16,571-16,596, 1989

Toon, G.C., C. B. Farmer, P. W. Schaper, L. L. Lowes, and R. H. Norton

Evidence for subsidence in the 1989 Arctic winter stratosphere from airborne infrared composition measurements

J. Geophys. Res., 97, 7963-7970, 1992

Vincent, J. D.

Fundamentals of Infrared Detector Operation and Testing

Wiley series on pure and applied optics, John Wiley & Sons, 1990

Walcher, W.

Praktikum der Physik

B. G. Teubner Verlag, Stuttgart, 1989

Weddigen, C., C. E. Blom, and M. Höpfner

Phase corrections for the emission sounder MIPAS-FT

Applied Optics 32, 4586-4589, 1993

Wegner, A.

Auswertung und Interpretation von bodengebundenen Absorptionsmessungen im infraroten Spektralbereich mit MIPAS-LM

Dissertation, genehmigt von der Fakultät Physik der Universität Karlsruhe, Wissenschaftlicher Bericht des Forschungszentrums Karlsruhe FZKA 5631, 1995

Literaturverzeichnis

Wetzel, G.

Eignung der Infrarotspektroskopie zur Fernerkundung troposphärischer Spurengase

Dissertation, genehmigt von der Fakultät Physik der Universität Karlsruhe, Bericht des Kernforschungszentrums Karlsruhe KfK 5183, 1993

Wofsy, S. C., M. B. McElroy, Y. L. Yung

The chemistry of atmospheric bromine

Geophys. Res. Lett., 2, 215-218, 1975

Würfel, P.

Physik der Solarzellen

Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, 1995

Anhang A

Potentielle Temperatur und potentielle Vorticity

Die potentielle Temperatur θ ist definiert als die Temperatur, die ein Luftpaket mit den Zustandsgrößen T und p annimmt, wenn es trockenadiabatisch (isentrop) und damit reversibel auf den Druck von $p_0 = 1000$ hPa gebracht wird. Der erste Hauptsatz der Thermodynamik führt unter der Bedingung der vollständigen Wärmeisolation des Luftpakets von der Umgebung zu der Poissonschen Gleichung:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{c_p - c_v}{c_p}} \quad (\text{A.1})$$

Durch Einsetzen von θ für T_1 und p_0 für p_1 ergibt sich die Definitionsgleichung der potentiellen Temperatur:

$$\theta = T \left(\frac{p_0}{p} \right)^{\frac{c_p - c_v}{c_p}} \quad (\text{A.2})$$

Hierbei sind c_p und c_v die spezifischen Wärmekapazitäten bei konstantem Druck bzw. konstantem Volumen. Für trockene Luft ist $\frac{c_p - c_v}{c_p} \approx 0,286$. Da die potentielle Temperatur bei

isentropen Prozessen erhalten bleibt, sind Flächen gleicher potentieller Temperatur identisch mit Isentropenflächen.

Eine weitere Erhaltungsgröße bei isentropen und reibungsfreien Strömungen ist die potentielle Vorticity PV (oder potentielle Wirbelstärke). Eine einfache skalare Definition der potentiellen Vorticity in isentroper Form ergibt sich nach Anwendung meteorologischer Näherungen:

$$PV = \eta_\theta \frac{\partial \theta}{\partial p} \quad (\text{A.3})$$

$\eta_\theta = -g(f + \zeta_\theta)$ ist die absolute Vorticity im θ -System. Hierbei wird die Erdbeschleunigung g , der Coriolisparameter f und die relative Vorticity im θ -System verwendet. Der Coriolisparameter verknüpft die Corioliskraft C mit der Geschwindigkeit v in der Horizontalebene $C = f v$, wobei $f = 2 \omega \sin \varphi$ die doppelte Winkelgeschwindigkeit der Erde um den lokalen Zenit in der geographischen Breite φ ist. Die relative Vorticity $\zeta_\theta = \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_\theta - \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_\theta$ beschreibt die

zweidimensionale Rotation von Partikeln innerhalb einer Strömung bei konstanter potentieller Temperatur. Dabei sind u und v die x - und y -Geschwindigkeitskomponenten. Die Einheit der

potentiellen Vorticity ist $\left[\frac{\text{K m}^2}{\text{s kg}} \right]$.

Für eine ausführliche Herleitung und Diskussion dieser Erhaltungsgrößen sei auf die umfangreiche Literatur zur meteorologischen Dynamik verwiesen (z. B. *Lillequist (1974)*).

Anhang B:

Strahlungsgrößen

Die Leistung Φ (Strahlungsfluß), die von einer Senderfläche dA_1 auf eine Empfängerfläche dA_2 im Abstand R_{12} gestrahlt wird, kann auf zwei Weisen betrachtet werden (*Würfel (1995)*):

- Vom Sender aus gesehen geht der Strahlungsfluß $d\Phi_1$ von allen Punkten der Fläche dA_1 in den Raumwinkel $d\Omega_2 = dA_2/R_{12}^2$.
- Vom Empfänger aus gesehen kommt der Strahlungsfluß $d\Phi_2$ auf alle Punkte der Fläche dA_2 aus dem Raumwinkel $d\Omega_1 = dA_1/R_{12}^2$.

Dabei ist natürlich $d\Phi_1 = d\Phi_2$.

Der je Raumwinkel abgestrahlte bzw. empfangene Strahlungsfluß wird Strahlstärke I genannt (*Kuchling (1996)*):

$$I = \frac{\partial\Phi}{\partial\Omega} \quad (\text{B.1})$$

Die Strahlstärke bleibt beim Transport von Strahlung durch das Vakuum erhalten.

Die auf eine Fläche senkrecht zur Strahlrichtung $A_S = A \cos\vartheta$ bezogene ab- oder zugestrahlte Strahlungsfluß Φ nennt man Strahlungsflußdichte E (ϑ ist der Winkel zwischen der Verbindungslinie Sender-Empfänger und der Normalen der Fläche A):

$$E = \frac{\partial\Phi}{\partial A_S} \quad (\text{B.2})$$

Die Strahldichte S ist definiert als der je Raumwinkel und der senkrecht zur Strahlrichtung liegenden Fläche abgestrahlte bzw. empfangene Strahlungsfluß Φ :

$$S = \frac{\partial^2\Phi}{\partial\Omega \partial A_S} \quad (\text{B.3})$$

Die spektrale Strahldichte L ist definiert als die je Wellenzahlintervall $d\kappa$ abgestrahlte bzw. aufgenommene Strahldichte:

$$L = \frac{\partial^3\Phi}{\partial\Omega \partial A_S \partial\kappa} \quad (\text{B.4})$$

Die spektrale Strahldichte bzw. die Strahldichte ändern sich beim Transport von Strahlung durch das Vakuum selbstverständlich auch nicht.

Eine Fläche, deren Strahlstärke von der Beobachtungsrichtung über ein Kosinusgesetz abhängt, nennt man einen Lambertschen Strahler. Das Lambertsche Gesetz lautet (*Gerthsen (1986)*):

$$I(\vartheta) = I_0 \cos \vartheta \quad (\text{B.5})$$

I_0 ist die Strahlstärke in der Beobachtungsrichtung senkrecht zur Fläche. Eine solche Fläche erscheint aus allen Richtungen betrachtet gleich hell, d.h. die Strahldichte ist unabhängig von der Beobachtungsrichtung (z.B. die Sonnenoberfläche von der Randverdunklung abgesehen und näherungsweise auch die Mondoberfläche).

Der Strahlungsfluß eines Flächenelementes ∂A einer Kugeloberfläche in den Raumwinkel $\partial \Omega$ beträgt:

$$\partial^2 \Phi = L \partial \Omega \partial A \cos \vartheta \quad (\text{B.6})$$

Eine Integration über die Fläche der dem Empfänger zugewandten Halbkugel ergibt den vom Empfänger detektierten Gesamtstrahlungsfluß:

$$\Phi = L \Omega_E \pi R^2 \quad (\text{B.7})$$

Ω_E bedeutet hier den Raumwinkel des Empfängers vom Strahler aus gesehen, während R der Kugelradius des Strahlers ist. Der Strahlungsfluß von einer Kugel ist also genauso groß wie von einer Scheibe mit demselben Radius, die senkrecht auf der Verbindung Strahler-Empfänger steht.

Jeder Körper mit der Temperatur $T > 0 \text{ K}$ emittiert elektromagnetische Strahlung, sogenannte thermische Strahlung, deren Spektralverteilung mit Hilfe des *Planckschen Strahlungsgesetzes* beschrieben werden kann. Die spektrale Strahldichte $B(\kappa, T)$ eines Schwarzen Körpers (Absorptionsvermögen $\alpha = 1$) lautet nach dem Planckschen Strahlungsgesetz:

$$B(\kappa, T) = 2hc^2 \frac{\kappa^3}{e^{\frac{hc\kappa}{kT}} - 1} \quad (\text{B.8})$$

Dabei ist κ die Wellenzahl (das Inverse der Wellenlänge), $h = 6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ das Plancksche Wirkungsquantum, $c = 2,99792 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ die Lichtgeschwindigkeit und $k = 1,3806 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$ die Boltzmann-Konstante. Die spektrale Strahldichteverteilung hängt somit nur von der Temperatur des Schwarzen Körpers ab. Die Ableitungen der Planckfunktion (B.8) nach der Temperatur und der Wellenzahl werden für eine Fehlerabschätzung benötigt. Sie lauten:

$$\frac{\partial B(\kappa, T)}{\partial T} = B(\kappa, T) \frac{hc\kappa}{kT^2} \left[1 - e^{-\frac{hc\kappa}{kT}} \right]^{-1} \quad (\text{B.9})$$

$$\frac{\partial B(\kappa, T)}{\partial \kappa} = B(\kappa, T) \left(\frac{3}{\kappa} - \frac{hc}{kT} \left[1 - e^{-\frac{hc\kappa}{kT}} \right]^{-1} \right) \quad (\text{B.10})$$

Die spektrale Photonenflußdichte $F(\kappa)$, d.h. die Anzahl der pro Fläche und Wellenzahlintervall $d\kappa$ in einen Raumwinkel Ω ausgesandten Photonen eines Schwarzen Strahlers folgt aus (B.8) zu:

$$F(\kappa, T) = \int B(\kappa, T) \frac{1}{hc \kappa} d\Omega \quad (\text{B.11})$$

Die in Kap. 3.4 benutzte Photonenflußdichte Q ergibt sich daraus zu: $Q(T) = \int_0^{\infty} F(\kappa, T) d\kappa$.

Das *Wiensche Verschiebungsgesetz* beschreibt, wie sich die Wellenzahl κ_m des Maximums der Planckschen Strahldichteverteilung proportional mit der Temperatur zu höheren Werten verschiebt:

$$\kappa_m = b T, \text{ mit } b = 1,96 \text{ K}^{-1} \text{cm}^{-1} \quad (\text{B.12})$$

Das Maximum der Planckfunktion erhält man durch Nullsetzen der Gl. (B.10).

Die Strahlungsstärke E_S eines Schwarzen Körpers ergibt sich durch die Integration der spektralen Strahldichte über alle Wellenzahlen und den Raumwinkel:

$$E_S(T) = \sigma T^4 \quad (\text{B.13})$$

$\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4}$ ist die Stefan-Boltzmann-Konstante.

Bei einem beliebigen thermischen Strahler ist die spektrale Strahldichte natürlich nicht materialunabhängig. Mit Hilfe einer Materialkonstanten $\alpha(\kappa)$, dem spektralen Absorptionsvermögen, wird die spektrale Strahldichte eines beliebigen Körpers auf die zur gleichen Wellenzahl gehörende spektrale Strahldichte eines Schwarzen Körpers der gleichen Temperatur zurückgeführt. $\alpha(\kappa)$ gibt an, wie groß der Anteil ist, der von der einfallenden Strahlung absorbiert wird und in thermische Energie umgewandelt wird. Im thermischen Gleichgewicht ist nach dem *Kirchhoffschen Strahlungsgesetz* der von einem Körper absorbierte Strahlungsanteil gleich dem emittierten Anteil, der durch das Emissionsvermögen $\varepsilon(\kappa)$ beschrieben wird:

$$\varepsilon(\kappa) = \alpha(\kappa) \tag{B.14}$$

Da $\alpha(\kappa) < 1$ und damit auch $\varepsilon(\kappa) < 1$ ist, bleibt die spektrale Strahldichte L_{em} eines realen Temperaturstrahlers stets kleiner als die eines Schwarzen Körpers bei der gleichen Temperatur und Wellenzahl:

$$L_{\text{em}}(\kappa, T) = \varepsilon(\kappa) B(\kappa, T) \tag{B.15}$$

Für einen Körper, der Strahlung teilweise reflektiert bzw. für Strahlung teilweise durchlässig ist, hängt das Emissionsvermögen vom Reflexionsvermögen ρ und Transmissionsvermögen τ ab. Da die Energie der einfallenden Strahlung erhalten bleibt, ergibt sich:

$$\varepsilon(\kappa) = 1 - \tau(\kappa) - \rho(\kappa) \tag{B.16}$$

Anhang C

Die Fouriertransformation

In diesem Kapitel werden auf Definitionen von *Brigham (1995)* zurückgegriffen.

Das Fourierintegral ist definiert durch den Ausdruck:

$$H(\kappa) = \int_{x=-\infty}^{+\infty} h(x) e^{-i2\pi\kappa x} dx \quad (\text{C.1})$$

Wenn das Integral für alle Werte von κ existiert, dann definiert Gl. (C.1) die Fouriertransformierte $H(\kappa)$ von $h(x)$.

Die inverse Fouriertransformation ist definiert durch:

$$h(x) = \int_{\kappa=-\infty}^{+\infty} H(\kappa) e^{i2\pi\kappa x} d\kappa \quad (\text{C.2})$$

Stehen $h(x)$ und $H(\kappa)$ nach den Gln. (C.1) und (C.2) zueinander in Beziehung, bilden diese beiden Funktionen ein Fouriertransformationspaar. Diese Beziehung wird symbolisiert durch:

$$h(x) \circ \longrightarrow \bullet H(\kappa) \quad (\text{C.3})$$

Nach Aufspaltung der e-Funktion nach der Eulerschen Formel verschwindet für ein gerades Fouriertransformationspaar $h(x)$ und $H(\kappa)$ das Integral mit dem ungeraden Sinus-Term. Danach erhalten wir die Fourierkosinustransformation:

$$H(\kappa) = \int_{x=-\infty}^{+\infty} h(x) \cos(2\pi\kappa x) dx \quad (\text{C.4})$$

und ihre Rücktransformation:

$$h(x) = \int_{\kappa=-\infty}^{+\infty} H(\kappa) \cos(2\pi\kappa x) d\kappa \quad (\text{C.5})$$

Anhang C: Die Fouriertransformation

Ortsbereich	$h(x)$	\longleftrightarrow	$H(\kappa)$ Ortsfrequenzbereich
Rechteckfunktion: $\text{rect}\left(\frac{x}{L}\right) := \begin{cases} 0 & \text{für } x > \frac{L}{2} \\ \frac{1}{2} & \text{für } x = \frac{L}{2} \\ 1 & \text{für } x < \frac{L}{2} \end{cases}$			$L \text{ sinc}(L\kappa)$ mit $\text{sinc } z := \frac{\sin(\pi z)}{\pi z}$ (C.6)
Dreieckfunktion: $\Lambda\left(\frac{x}{L}\right) := \begin{cases} 1 - \frac{ x }{L} & \text{für } x \leq L \\ 0 & \text{für } x > L \end{cases}$			$L \text{ sinc}^2(L\kappa)$ (C.7)
Harmonische Schwingungen: $e^{-i2\pi\kappa_0 x}$ $\cos(2\pi\kappa_0 x)$ $\sin(2\pi\kappa_0 x)$			$\delta(\kappa - \kappa_0)$ (Diracsche Deltafunktion) $\frac{1}{2}[\delta(\kappa + \kappa_0) + \delta(\kappa - \kappa_0)]$ (C.8) $\frac{i}{2}[\delta(\kappa + \kappa_0) - \delta(\kappa - \kappa_0)]$
Konstante: K			$K \delta(\kappa)$ (C.9)
Impulsfolge (Diracsche Kammfunktion): $\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(x - n \Delta x)$			$\frac{1}{\Delta x} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta\left(\kappa - \frac{n}{\Delta x}\right)$ (C.10)
Gaußfunktion: $\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha x^2}$			$e^{-\frac{\pi^2 \kappa^2}{\alpha}}$ (C.11)
„starke“ Apodisationsfunktion von Norton und Beer (1976): $C_0 + C_2 \left[1 - \left(\frac{x}{L}\right)^2\right]^2 + C_4 \left[1 - \left(\frac{x}{L}\right)^2\right]^4$ mit $C_0 = 0,045335$; $C_2 = 0,554883$ und $C_4 = 0,399782$			$C_0 \text{ sinc } a$ $+ C_2 \frac{-8 \left[\left(1 - 3/a^2\right) \text{sinc } a + \left(3/a^2\right) \cos a \right]}{a^2}$ $+ C_4 \frac{384 \left[\left(1 - 45/a^2 + 105/a^4\right) \text{sinc } a \right]}{a^4}$ $+ C_4 \frac{384 \left[5/a^2 \left(2 - 21/a^2\right) \cos a \right]}{a^4}$ mit $a = 2 \pi \kappa L$ (C.12)

Tab. C.1: Einige wichtige Fouriertransformationspaare.

Das Faltungstheorem

Die Beziehung zwischen dem Faltungsintegral

$$y(x) = \int_{\tau=-\infty}^{+\infty} g(\tau) h(x - \tau) d\tau = g(x) * h(x) \quad (\text{C.13})$$

und ihrer Fouriertransformierten ist ein sehr wichtiges und leistungsfähiges Instrument der modernen Analysis. Wenn $H(\kappa)$ die Fouriertransformierte von $h(x)$ und $G(\kappa)$ die Fouriertransformierte von $g(x)$ sind, dann ist $G(\kappa) H(\kappa)$ die Fouriertransformierte von $g(x) * h(x)$. Das Faltungstheorem läßt sich somit durch das Transformationspaar

$$g(x) * h(x) \circ \longrightarrow G(\kappa) H(\kappa) \quad (\text{C.14})$$

ausdrücken. Analog gilt:

$$g(x) h(x) \circ \longrightarrow G(\kappa) * H(\kappa) \quad (\text{C.15})$$

Die diskrete Fouriertransformation

Um eine Auswertung der Fourierintegrale mit Hilfe eines Digitalrechners zu ermöglichen, ist ein modifiziertes Fouriertransformationspaar (die diskrete Fouriertransformation) nötig, die die kontinuierliche Fouriertransformierte so gut wie möglich approximiert. Um die Fouriertransformierte von $h(x)$ mit den Methoden der digitalen Signalverarbeitung ermitteln zu können, ist es notwendig, $h(x)$ äquidistant mit einer Kammfunktion abzutasten:

$$\hat{h}(x) = h(x) \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(x - n\Delta x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} h(n\Delta x) \delta(x - n\Delta x) \quad (\text{C.16})$$

Hierbei wird $\hat{h}(x)$ als Abtastsignal und Δx als Abtastperiode bezeichnet. Das Abtastsignal besteht also aus einer unendlichen Folge äquidistanter Deltafunktionen, deren Gewichte den Funktionswerten von $h(x)$ an den Auftretsstellen der Deltafunktionen entsprechen. Nach dem Faltungstheorem ist die Fouriertransformierte des Abtastsignals die Fouriertransformierte von $h(x)$ gefaltet mit einer Kammfunktion der Periode $1/\Delta x$:

$$\hat{h}(x) \circ \longrightarrow H(\kappa) * \frac{1}{\Delta x} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta\left(\kappa - \frac{n}{\Delta x}\right) \quad (\text{C.17})$$

Dies bedeutet, daß $H(\kappa)$ sich im Abstand $1/\Delta x$ periodisch wiederholt. Um eine Bandüberlappung (aliasing) zu vermeiden, muß $1/\Delta x$ größer sein als $2\kappa_c$ (Nyquist-Abtastrate), wobei κ_c die höchste Frequenz mit $H(\kappa) \neq 0$ ist. Daraus folgt das Abtasttheorem, das besagt, daß sich eine kontinuierliche Funktion aus ihren Abtastwerten mit dem Abstand $\Delta x = 1/(2\kappa_c)$ eindeutig rekonstruieren läßt, wenn die Fouriertransformierte der Funktion für alle Frequenzen größer als κ_c identisch Null ist.

Zur Herleitung des diskreten Fouriertransformationspaares ist es außerdem noch notwendig,

die Begrenzung des Abtastsignals aufgrund der endlichen Menge der mit dem Digitalrechner zu verarbeitenden Daten zu berücksichtigen. Dies entspricht einer Multiplikation des Abtast-

$$\text{signals mit einer Rechteckfunktion } R(x) = \begin{cases} 1 & \text{für } -\frac{\Delta x}{2} < x < X_0 - \frac{\Delta x}{2}, \text{ wobei } X_0 = N \Delta x \text{ die} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Länge des Begrenzungsintervalles ist, d.h. daß N Deltafunktionen innerhalb des Begrenzungsintervalls liegen:

$$\hat{h}(x) R(x) = \sum_{k=0}^{N-1} h(k\Delta x) \delta(x - k\Delta x) \quad (\text{C.18})$$

Im κ -Bereich folgt aus dieser Begrenzung eine Faltung mit einer sinc-Funktion, die zu einer Begrenzung der spektralen Auflösung führt.

Der letzte Schritt der Modifizierung des ursprünglich kontinuierlichen Fouriertransformationspaares zu einem diskreten Fouriertransformationspaar ist die Abtastung (d.h. Multiplikation mit einer Kammfunktion) der Fouriertransformierten:

$$H(\kappa) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \tilde{H}(n\kappa_0) \delta(\kappa - n\kappa_0), \text{ mit } \kappa_0 = \frac{1}{X_0} \quad (\text{C.19})$$

Dies entspricht nach dem Faltungstheorem der Faltung des begrenzten Abtastsignals Gl.

$$\text{(C.18) mit } X_0 \sum_{r=-\infty}^{+\infty} \delta(x - rX_0), \text{ die zu einer } X_0\text{-periodischen Fortsetzung des begrenzten Ab-}$$

tastsignals führt. κ_0 wird $1/X_0$ gewählt, um eine Überlappung im x -Bereich zu vermeiden. Die letztendliche Approximation $\tilde{h}(x)$ zu $h(x)$ läßt sich daher beschreiben mit:

$$\tilde{h}(x) = X_0 \sum_{r=-\infty}^{+\infty} \left[\sum_{k=0}^{N-1} h(k\Delta x) \delta(x - k\Delta x - rX_0) \right] \quad (\text{C.20})$$

Daraus folgt für die Fourierkoeffizienten $\tilde{H}(n\kappa_0) = \tilde{H}\left(\frac{n}{X_0}\right) = \tilde{H}\left(\frac{n}{N\Delta x}\right)$:

$$\tilde{H}\left(\frac{n}{X_0}\right) = \frac{1}{X_0} \int_{-\Delta x/2}^{X_0 - \Delta x/2} \tilde{h}(x) e^{-i2\pi n x / X_0} dx = \sum_{k=0}^{N-1} h(k\Delta x) e^{-i2\pi k n \Delta x / X_0} \quad (\text{C.21})$$

Damit ergibt sich die diskrete Fouriertransformation zu:

$$\tilde{H}\left(\frac{n}{N\Delta x}\right) = \sum_{k=0}^{N-1} h(k\Delta x) e^{-i2\pi k n / N} \quad (\text{C.22})$$

und die inverse diskrete Fouriertransformation zu:

$$\tilde{h}(k\Delta x) = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} H\left(\frac{n}{N\Delta x}\right) e^{i2\pi nk/N} \quad (\text{C.23})$$

Die Schlangensymbole sollen daran erinnern, daß die diskrete Transformation hier eine Approximation der kontinuierlichen Fouriertransformation darstellt. Es ist wichtig, sich vor Augen zu halten, daß dieses Transformationspaar eine Periodizität in beiden Fourierräumen verlangt. Die diskrete Fouriertransformation fand erst mit der Entwicklung der schnellen Fouriertransformation (FFT), einem Algorithmus zur schnellen rechnergestützten Auswertung der diskreten Fouriertransformation, umfangreiche Anwendungen.

Anhang D

Einige Begriffe aus der Statistik

Hier sollen nur einige in der Arbeit verwendete Begriffe und Zusammenhänge erklärt werden, bei Interesse an deren Vertiefung sei z.B auf *Bosch (1996)* verwiesen.

Die Normalverteilung

Die Normalverteilung spielt in der Praxis eine zentrale Rolle. Viele in der Praxis vorkommende stetige Zufallsvariablen sind -wenigstens näherungsweise- normalverteilt. Ein Grund dafür sind die zentralen Grenzwertsätze.

Eine normalverteilte Zufallsvariable x besitzt die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung $p(x)$ mit dem Mittelwert \bar{x} und der Varianz σ^2 bzw. der Standardabweichung σ (Gaußsche Glockenkurve):

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}} \quad (\text{D.1})$$

Zwischen $\bar{x} - \sigma$ und $\bar{x} + \sigma$ liegt 68,3 %, zwischen $\bar{x} - 2\sigma$ und $\bar{x} + 2\sigma$ 95,4 % und zwischen $\bar{x} - 3\sigma$ und $\bar{x} + 3\sigma$ 99,7 % der Wahrscheinlichkeitsmasse.

Das arithmetische Mittel \bar{x} von n diskreten Zufallsvariablen x_i ist definiert als:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n p(x_i) x_i \quad (\text{D.2})$$

Die Standardabweichung σ (Streuung) einer diskreten Zufallsvariablen x ist die Quadratwurzel aus der Varianz. Sie besitzt die gleiche Dimension wie die Beobachtungswerte x_i und der Mittelwert \bar{x} .

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} = \sqrt{\sum_{i=1}^n p(x_i) (x_i - \bar{x})^2} = \sqrt{\overline{x^2} - \bar{x}^2} \quad (\text{D.3})$$

Die Streuung einer normalverteilten Zufallsvariablen reduziert sich durch wiederholte Messung. Die Streuung des Mittelwerts von n Messungen mit derselben Standardabweichung σ beträgt:

$$\Delta\bar{x} = \sqrt{\frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n \sigma_i^2} = \sqrt{\frac{1}{n^2} n \sigma^2} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (\text{D.4})$$

Die Poissonverteilung

Die Poissonverteilung beschreibt die Häufigkeit, mit der ein bestimmtes Ereignis innerhalb einer bestimmten Zeitspanne eintritt. Die poissonverteilte diskrete Zufallsvariable x mit dem Mittelwert \bar{x} hat die Wahrscheinlichkeiten $p(x)$:

$$p(x = k) = \frac{\bar{x}^k}{k!} e^{-\bar{x}} \text{ für } k = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{D.5})$$

Der Parameter \bar{x} hängt dabei von der gewählten Zeitspanne ab. Mit Hilfe der Gl. (D.5) läßt sich zeigen, daß für die Varianz der poissonverteilten Zufallsvariablen gilt:

$$\sigma^2 = \bar{x} \quad (\text{D.6})$$

Grundlagen der Fehlerrechnung

Oft ist das Ergebnis eines Experiments eine Kombination aus Messungen mehrerer Größen. Die zu bestimmende Größe y sei also eine Funktion mehrerer anderer Größen z_i : $y = f(z_i)$.

Wenn die Unsicherheiten der z_i bekannt sind, ergibt sich der Fehler von y nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz:

$$\Delta y = \sum_{i=1}^k \left| \frac{\partial f(z_i)}{\partial z_i} \right| \Delta z_i \quad (\text{D.7})$$

Dies folgt analytisch aus der Taylor-Entwicklung der Funktion f . Die Absolutstriche sorgen dafür, daß man den maximalen Fehler von y erhält, der bei ungünstigster Kombination der Einzelfehler zustandekommen kann. Deswegen wird diese Fehlerfortpflanzung nur zur Abschätzung von abhängigen systematischen Fehlern angewandt, deren kombinierte Abweichungen sich in ein und dieselbe Richtung verstärken können.

Zufällige oder statistische Fehler sind Abweichungen, die ebensooft in positiver wie in negativer Richtung erfolgen (*Gerthsen (1986)*). Die kombinierte Standardabweichung dieser Fehler bzw. von unabhängigen systematischen Fehlern ergibt sich als geometrische Addition der Einzelfehler:

$$\Delta y = \sqrt{\sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial f(z_i)}{\partial z_i} \right)^2 \sigma_{z_i}^2} \quad (\text{D.8})$$

Dieses Fehlerfortpflanzungsgesetz von Gauß gibt eine mildere Schätzung des Gesamtfehlers als Gl. (D.7). Dieses Gesetz folgt daraus, daß sich die Wahrscheinlichkeiten unabhängiger Ereignisse zur Wahrscheinlichkeit des Gesamtereignisses multiplizieren und sich damit die Exponenten aus Gl. (D.1) addieren.

Gibt man sich allgemein n Zahlen (Gewichte) w_1, w_2, \dots, w_n vor mit $0 \leq w_i \leq 1$ für alle i und

$$\sum_{i=1}^n w_i = 1, \text{ so heißt}$$

$$\bar{x}^w = \sum_{i=1}^n w_i x_i \quad (\text{D.9})$$

ein gewichtetes arithmetisches Mittel.

Häufig ist es notwendig, Meßwerte für die gleiche physikalische Größe, die jedoch mit unterschiedlicher Genauigkeit bestimmt sind, zu einem Gesamtmittelwert zusammenzufassen und die Standardabweichung dieses Gesamtmittelwerts zu bestimmen. Zur Berechnung des Gesamtmittelwertes $\bar{\bar{x}}$ bewertet man die einzelnen Mittelwerte \bar{x}_i mit Gewichtungsfaktoren g_i (Gewichte), die man umgekehrt proportional zu der jeweiligen Varianz σ_i^2 wählt (Walcher (1989), in dieser Arbeit wurde $g_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$ gewählt). Der in dieser Weise gewichtete Mittelwert

aus allen k verschiedenen Einzelbestimmungen ist dann:

$$\bar{\bar{x}} = \frac{\sum_{i=1}^k g_i \bar{x}_i}{\sum_{i=1}^k g_i} \quad (\text{D.10})$$

Der Proportionalitätsfaktor in den Gewichten kürzt sich fort. Zur Bestimmung der Unsicherheit σ_g des Gesamtmittelwertes wird eine Fehlerfortpflanzungsrechnung nach Gl. (D.7) bzw. Gl. (D.8) durchgeführt. Dazu wird angenommen, daß sich jeder Fehler σ_i der Einzelbestimmungen aus einem unabhängigen Fehler $\sigma_{u,i}$ und einem abhängigen Fehler $\sigma_{a,i}$ zusammensetzt:

$$\sigma_i = \sqrt{\sigma_{u,i}^2 + \sigma_{a,i}^2} \quad (\text{D.11})$$

Dann ergibt sich der unabhängige Gesamtfehler $\sigma_{u,g}$ nach Gl. (D.8) zu:

$$\sigma_{u,g} = \sqrt{\sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial \bar{\bar{x}}}{\partial \bar{x}_i} \right)^2 \sigma_{u,i}^2} = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^k \frac{\sigma_{u,i}^2}{\sigma_i^4}}}{\sum_{i=1}^k \frac{1}{\sigma_i^2}} \quad (\text{D.12})$$

Der abhängige Gesamtfehler $\sigma_{a,g}$ ergibt sich nach Gl. (D.7) zu:

$$\sigma_{a,g} = \sum_{i=1}^k \left| \frac{\partial \bar{\bar{x}}}{\partial \bar{x}_i} \right| \sigma_{a,i} = \frac{\sum_{i=1}^k \frac{\sigma_{a,i}}{\sigma_i^2}}{\sum_{i=1}^k \frac{1}{\sigma_i^2}} \quad (\text{D.13})$$

Die gesamte Unsicherheit σ_g der Messung wird dann: $\sigma_g = \sqrt{\sigma_{u,g}^2 + \sigma_{a,g}^2}$.

Eine weitere wichtige Anwendung ist die Methode der kleinsten Quadrate nach Gauß (Ausgleichsrechnung), die am Beispiel der linearen Regression gezeigt werden soll. Man hat eine Größe y gemessen, von der man annimmt, daß sie linear von einer anderen Größe x abhängt. Meßwerte von y liegen für n x -Werte vor, d.h. man verfügt über n Wertepaare (x_i, y_i) . Gesucht ist die Gerade $y = a + b x$, die die Meßwerte am besten beschreibt, d.h. gesucht sind die Werte von a und b , für die die Summe S der Quadrate der vertikalen Abstände zwischen den Meßpunkten und der Geraden so klein wie möglich ist, d.h.:

$$S = \sum_{i=1}^n (y_i - a - b x_i)^2 = \min \quad (\text{D.14})$$

Man findet dieses Minimum durch Nullsetzen der Ableitungen von S nach a und b . Daraus folgt:

$$a = \bar{y} - b \bar{x} \quad (\text{D.15})$$

$$b = \frac{\sum x_i y_i - \bar{x} \sum y_i}{\sum x_i^2 - \bar{x} \sum x_i} \quad (\text{D.16})$$

Kompliziertere Abhängigkeiten kann man oft durch geeignete Auftragung auf lineare zurückführen.

Um den Grad der Korrelation von Zufallsvariablen zu beschreiben, sollen noch die Größen Kovarianz und Korrelationskoeffizient eingeführt werden. Die Kovarianz zweier Zufallsvariablen x und y ist folgendermaßen definiert:

$$\sigma_{xy} = \overline{xy} - \bar{x} \bar{y} \quad (\text{D.17})$$

Falls die Kovarianz verschwindet, heißen die Zufallsvariablen unkorreliert. Unabhängige Zufallsvariablen sind auch immer unkorreliert. Alle Varianzen und Kovarianzen einer Zufallsvariablen können zu der Kovarianzmatrix $S_x(i,j)$ zusammengefaßt werden, die symmetrisch und nichtnegativ definit ist:

$$S_x(i,j) = \overline{(x_i - \bar{x}_i)(x_j - \bar{x}_j)} \quad (\text{D.18})$$

Die Diagonalelemente $S_x(i,i)$ geben die Varianzen der einzelnen Komponenten an.

Der Korrelationskoeffizient r ist definiert durch:

$$r = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_x \sigma_y} \quad (\text{D.19})$$

Er gibt ein Maß für den linearen Zusammenhang der Zufallsgrößen x und y . Er ist auf die Werte $-1 \leq r \leq +1$ beschränkt. Im Falle $|r| = 1$ liegen sämtliche Meßwerte auf der Regressionsgeraden. Die Steigung b der Regressionsgerade, der sogenannte Regressionskoeffizient, kann damit folgendermaßen geschrieben werden:

$$b = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_x^2} = r \frac{\sigma_y}{\sigma_x} \quad (\text{D.20})$$

Anhang E

Empfindlichkeits- und Transmissionskurven

In diesem Anhang werden die ausgemessenen Empfindlichkeits- bzw. Transmissionskurven der benutzten Detektoren und optischen Filter dargestellt.

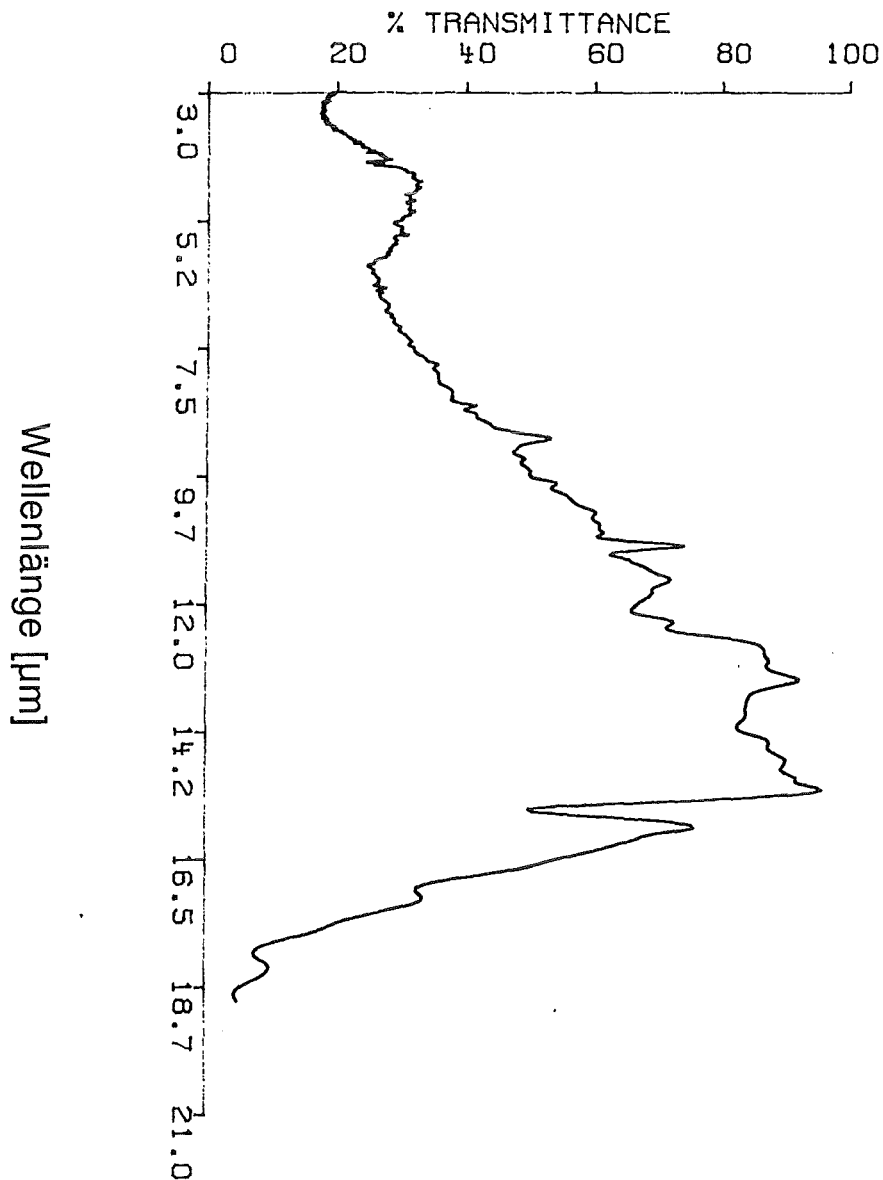


Abb. E.1: Relative spektrale Empfindlichkeit des MCT-Sonnendetektors.

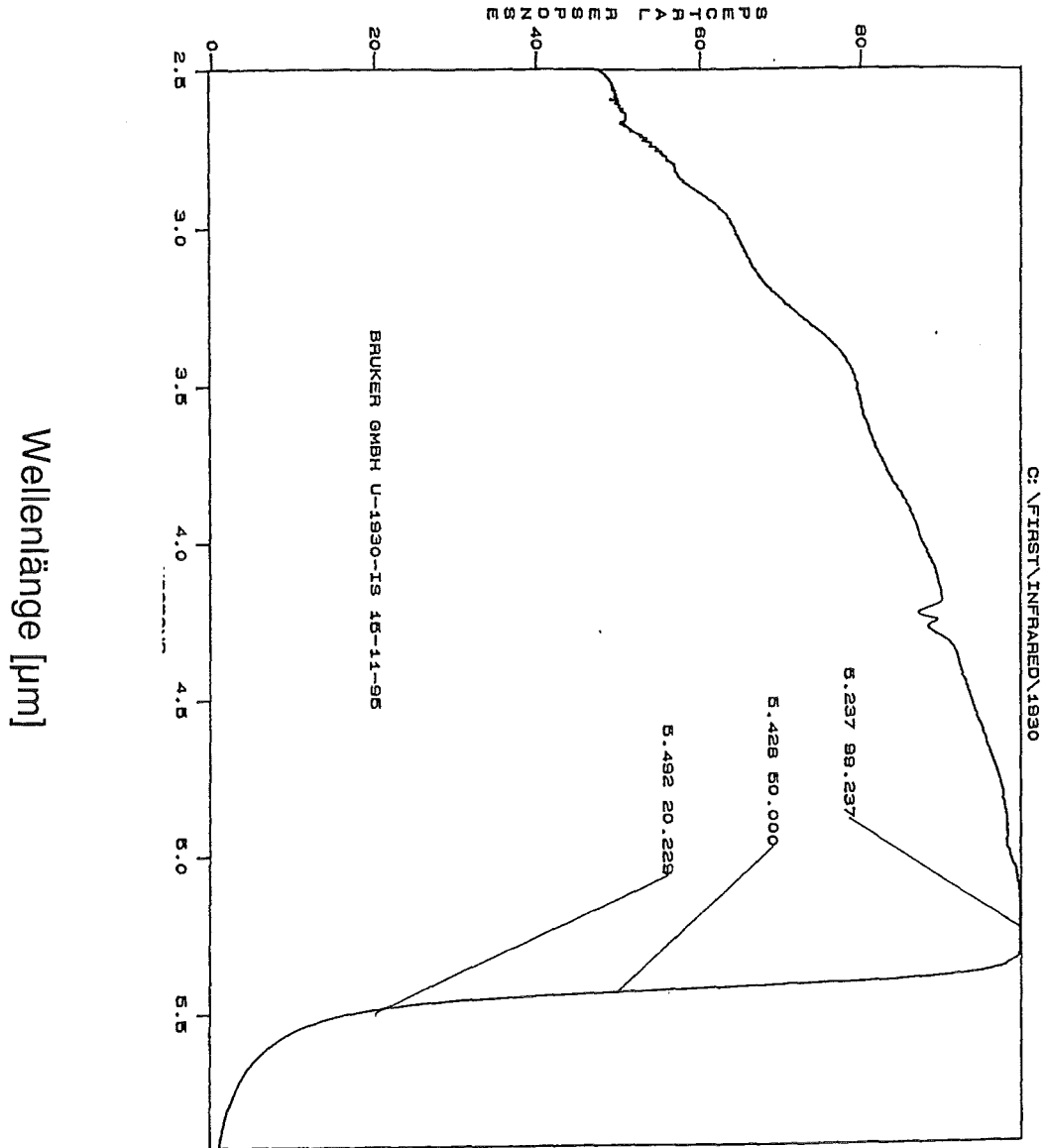


Abb. E.2: Relative spektrale Empfindlichkeit des InSb-Monddetektors.

Anhang E: Empfindlichkeits- und Transmissionskurven

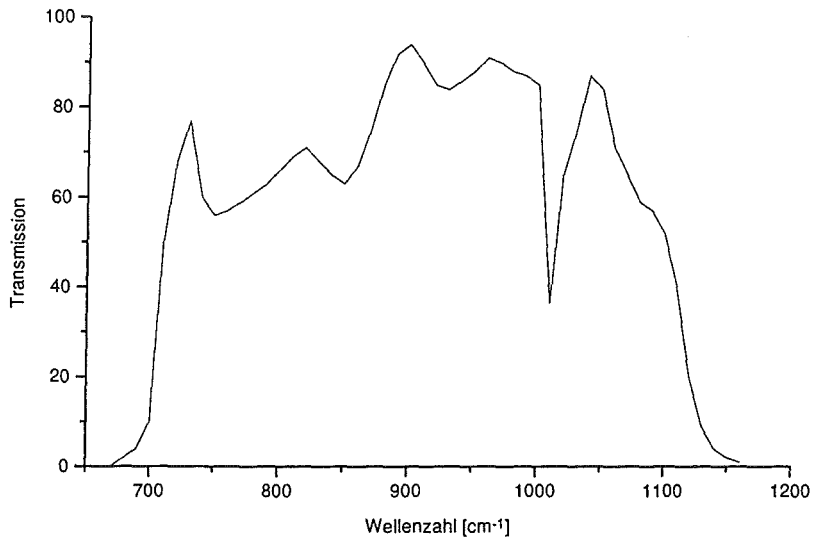


Abb. E.3: Transmissionskurve des optischen Filters vor dem MCT-Monddetektor. Der starke Abfall der Transmission bei ca. 1000 cm⁻¹ ist nicht real, sondern ein Artefakt durch das Meßgerät.

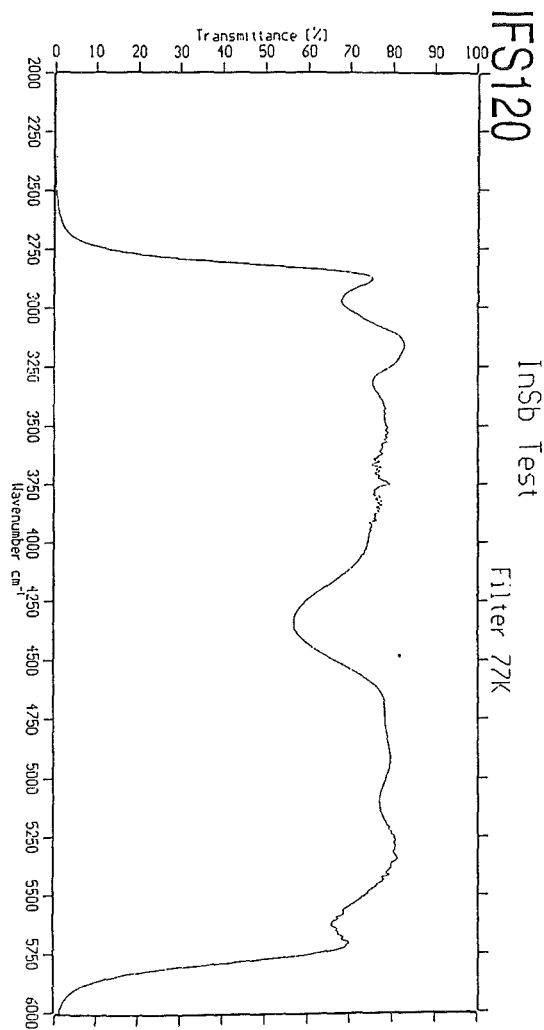


Abb. E.4: Transmissionskurve des Kurzpaß-Kaltfilters für den InSb-Monddetektor.

Anhang F

Die Opus-Macros zur Kalibrierung

1) Kalibrierung der MCT-Spektren: revercom.mac

Macro: REVERCOM.MAC

```
=====
1      (1) Make compatible
      Input File(s): [400:ScSm] [401:PhSm]   Output File(s): [406:PhSm]
2      (2) Make compatible
      Input File(s): [400:ScSm] [402:ScSm]   Output File(s): [407:ScSm]
3      (3) Make compatible
      Input File(s): [400:ScSm] [403:PhSm]   Output File(s): [408:PhSm]
4      (4) Make compatible
      Input File(s): [400:ScSm] [404:ScSm]   Output File(s): [409:ScSm]
5      (5) Make compatible
      Input File(s): [400:ScSm] [405:PhSm]   Output File(s): [410:PhSm]
6      (6) Spectrum Calculator
      Input File(s): [400:ScSm] [406:PhSm]   Output File(s): [411:ScSm]
7      (7) Spectrum Calculator
      Input File(s): [400:ScSm] [406:PhSm]   Output File(s): [412:ScSm]
8      (8) Spectrum Calculator
      Input File(s): [407:ScSm] [408:PhSm]   Output File(s): [413:ScSm]
9      (9) Spectrum Calculator
      Input File(s): [407:ScSm] [408:PhSm]   Output File(s): [414:ScSm]
10     (10) Spectrum Calculator
      Input File(s): [409:ScSm] [410:PhSm]   Output File(s): [415:ScSm]
11     (11) Spectrum Calculator
      Input File(s): [409:ScSm] [410:PhSm]   Output File(s): [416:ScSm]
12     (12) Spectrum Calculator
      Input File(s): 12 files: [411] ...[416]   Output File(s): [417:TR]
13     (13) Black Body
      Input File(s): [400:ScSm]   Output File(s): [418:ScSm]
14     (14) Black Body
      Input File(s): [400:ScSm]   Output File(s): [419:ScSm]
15     (15) Spectrum Calculator
      Input File(s): [417:TR] [418:ScSm] [419:ScSm] [419:ScSm]   Output Fi
16     (16) Spectrum Calculator
      Input File(s): [420:TR]   Output File(s): [421:TR]
17     (17) Unload Files
      Input File(s): 15 files: [406] ...[420]   No Output File
18     (18) Display Spectrum 421
      Autoscale selected Spectrum
```

List of Variables
=====

FILE VARIABLE: 400 = Mondspektrum
FILE VARIABLE: 401 = Mondphasenspektrum
FILE VARIABLE: 402 = 50°C-SK-Spektrum
FILE VARIABLE: 403 = 50°C-SK-Phasenspektrum
FILE VARIABLE: 404 = LN₂-SK-Spektrum
FILE VARIABLE: 405 = LN₂-SK-Phasenspektrum
FILE VARIABLE: 406 = @result406
FILE VARIABLE: 407 = @result407
FILE VARIABLE: 408 = @result408
FILE VARIABLE: 409 = @result409
FILE VARIABLE: 410 = @result410
FILE VARIABLE: 411 = @result411
FILE VARIABLE: 412 = @result412
FILE VARIABLE: 413 = @result413
FILE VARIABLE: 414 = @result414
FILE VARIABLE: 415 = @result415
FILE VARIABLE: 416 = @result416
FILE VARIABLE: 417 = @result417
FILE VARIABLE: 418 = @result418
FILE VARIABLE: 419 = @result419
FILE VARIABLE: 420 = @result420
FILE VARIABLE: 421 = @result421

Eingabe: aus Vorwärts- und Rückwärtsscan gemittelttes Mondspektrum und entsprechendes Phasenspektrum, 323 K-Schwarzkörperspektrum und entsprechendes Phasenspektrum, LN₂-Schwarzkörperspektrum und entsprechendes Phasenspektrum.

Zeile 1 - 5: Sämtliche Schwarzkörper- und Phasenspektren werden zum Mondspektrum kompatibel gemacht, d.h. der Digitalisierungsabstand der spektralen Datenpunkte wird entsprechend interpoliert.

Zeile 6 - 11: Real- und Imaginärteile sämtlicher Spektren werden berechnet.

Zeile 12: $A(\kappa)$ wird nach Gl. (5.9) berechnet.

Zeile 13 - 14: Planckfunktion für 323 K bzw. 78 K wird berechnet.

Zeile 15: Die spektrale Strahldichte des Mondspektrums wird nach Gl. (5.8) bestimmt.

Zeile 16: Das Ergebnisspektrum wird durch 10.000 dividiert, um die Strahldichteeinheit $W/(cm^2 \text{ sr cm}^{-1})$ zu erhalten.

Zeile 17: Alle nicht benötigten Zwischenergebnisse werden heruntergeladen.

Zeile 18: Das kalibrierte Mondspektrum wird auf dem Bildschirm dargestellt.

2) Berechnung von mit dem Luftmassenfaktor gewichtet gemittelten InSb-Transmissionsspektren: airmass.mac

Macro: AIRMASS.MAC

```
=====
1      (1) Dialog: No. 3, untitled

2 / \  (2) Start Loop, Loop Index = 0
      For Each: 400
3 | |  (3) Black Body
  | |  Input File(s): [400:ScSm]   Output File(s): [402:ScSm]
4 | |  (4) Black Body
  | |  Input File(s): [400:ScSm]   Output File(s): [403:ScSm]
5 | |  (5) Black Body
  | |  Input File(s): [400:ScSm]   Output File(s): [404:ScSm]
6 | |  (6) Spectrum Calculator
  | |  Input File(s): [403:ScSm] [404:ScSm]   Output File(s): [405:ScSm]
7 | |  (7) Make compatible
  | |  Input File(s): [400:ScSm] [401:PwSm]   Output File(s): [406:PwSm]
8 | |  (8) Spectrum Calculator
  | |  Input File(s): [400:ScSm] [406:PwSm] [405:ScSm] [402:ScSm]   Output Fil
9 | |  (9) Calculate: <Zähler>+1=<Zähler>
  | |
10 | |  (10) Dialog: No. 2, untitled
  | |
11 | |  (11) Calculate: <Zenitwinkel>/180*3.1415927=<Zenitwinkel>
  | |
12 | |  (12) Calculate: <mittlerer Air-mass-Faktor>+1/cos(<Zenitwinkel>)=<mittl
  | |
13 | |  (13) Spectrum Calculator
  | |  Input File(s): [407:TR]   Output File(s): [408:TR]
14 | |  (14) Unload Files
  | |  Input File(s): [402] [403] [404] [405] [406] [407]   No Output File
15 \ /  (15) End Loop, Loop Index = 0

16      (16) Calculate: <mittlerer Air-mass-Faktor>/<Zähler>=<mittlerer Air-mass
17      (17) Calculate: 180/3.1415927*acos(1/<mittlerer Air-mass-Faktor>)=<mittl
18      (18) Send Message: mittlerer Airmassfaktor=<mittlerer Air-mass-Faktor>
      Message on ScreenTimeout after 10 sec.
19      (19) Send Message: mittlerer Zenitwinkel=<mittlerer Zenitwinkel>
      Message on ScreenTimeout after 10 sec.
20 / \  (20) Start Loop, Loop Index = 1
      For Each: 408
21 | |  (21) Spectrum Calculator
  | |  Input File(s): [408:TR]   Output File(s): [409:TR]
22 | |  (22) Unload Files
  | |  Input File(s): [408]   No Output File
23 | |  (23) Display Spectrum 409
  | |  Autoscale all Spectra
24 \ /  (24) End Loop, Loop Index = 1

25      (25) Send Message: Die Ergebnisspektren muessen alle miteinander multipl
      Message on ScreenTimeout after 10 sec.
```

```
-----  
List of Variables  
=====
```

FILE VARIABLE:	400 = InSb-Mondspektren
FILE VARIABLE:	401 = 150°C-SK-Powerspektrum
*NUMERIC:	VV(150°C)/VV(Mond) = 1
*NUMERIC:	Zenitwinkel = 0.0187583412646931
*NUMERIC:	Zähler = 9
*NUMERIC:	mittlerer Air-mass-Faktor = 0.417048515291403
*NUMERIC:	mittlerer Zenitwinkel = 0.417048515291403
FILE VARIABLE:	402 = @result402
FILE VARIABLE:	403 = @result403
FILE VARIABLE:	404 = @result404
FILE VARIABLE:	405 = @result405
FILE VARIABLE:	406 = @result406
FILE VARIABLE:	407 = @result407
FILE VARIABLE:	408 = @result408
FILE VARIABLE:	409 = @result409

Eingabe: Zähler, mittlerer Airmass-Faktor und mittlerer Zenitwinkel auf 0 setzen. Vorverstärkerverhältnis der 423 K-Schwarzkörper- zur Mondmessung eingeben. Danach sämtliche InSb-Spektren hintereinander eingeben.

Zeile 3 - 5: Planckfunktionen für 423 K, 370 K und 5800 K werden berechnet.

Zeile 6: Die extraterrestrische Strahldichte des Mondes nach Gl. (2.5) wird berechnet.

Zeile 7: Das 423 K-Schwarzkörper-Betragspektrum wird zum Mondspektrum kompatibel gemacht.

Zeile 8: Das InSb-Mondspektrum wird nach Gl. (5.4) ohne Index k kalibriert und durch die extraterrestrische lunare Strahldichte dividiert => einzelne Transmissionsspektren.

Zeile 9: Der Spektrenzähler wird bei jeder Schleife um 1 erhöht.

Zeile 10: Der Zenitwinkel der Einzelspektren muß eingegeben werden.

Zeile 11: Der eingegebene Zenitwinkel wird in Bogenmaß umgerechnet.

Zeile 12: Die Luftmassenfaktoren werden aufaddiert.

Zeile 13: Die einzelnen Transmissionsspektren werden mit dem inversen Luftmassenfaktor potenziert.

Zeile 14: Sämtliche nicht benötigten Zwischenergebnisse werden heruntergeladen.

Zeile 16: Der mittlere Luftmassenfaktor wird bestimmt.

Zeile 17: Der mittlere Zenitwinkel wird berechnet.

Zeile 18 - 19: Der mittlere Luftmassenfaktor bzw. Zenitwinkel erscheint auf dem Bildschirm.

Zeile 21: Nach Gl. (5.17) werden die Terme unter dem Multiplikationssymbol berechnet. Dazu werden die Ergebnisspektren aus Zeile 13 mit $\overline{m_{\text{air}}}$ /Zähler potenziert.

Zeile 25: Um das resultierende mittlere Transmissionsspektrum zu erhalten, müssen sämtliche auf dem Bildschirm erscheinenden Spektren nach Gl. (5.17) miteinander multipliziert werden.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1: Berechnete extraterrestrische lunare Strahldichtevertelung im interessierenden Spektralbereich.....	10
Abb. 2.2: Berechnete extraterrestrische lunare Strahldichtevertelung im Spektralbereich des langwelligen Detektorkanals. Die gestreute solare Strahldichte ist nicht zu erkennen, da sie nahe der Nulllinie liegt.....	10
Abb. 2.3: Berechnete extraterrestrische lunare Strahldichtevertelung im Spektralbereich des kurzwelligen Detektorkanals.....	11
Abb. 2.4: Detail eines atmosphärischen Absorptionsspektrums, das mit der Sonne als Strahlungsquelle gewonnen wurde. Deutlich sind OH-Absorptionslinien zu erkennen, die ihren Ursprung in der solaren Photosphäre haben. Die spektrale Auflösung beträgt $0,0035 \text{ cm}^{-1}$	11
Abb. 2.5: Detail eines atmosphärischen Absorptionsspektrums, das mit dem Mond als Strahlungsquelle gewonnen wurde. Die OH-Absorptionslinien aus Abb. 2.4 sind nicht vorhanden. Die spektrale Auflösung beträgt $0,02 \text{ cm}^{-1}$	12
Abb. 3.1: Das Prinzip eines Michelson Interferometers.....	14
Abb. 3.2: Die verschiedenen Strahlungsbeiträge in der komplexen Ebene für eine konstante Wellenzahl: S_e : Strahlung der externen Quelle; S_b : Strahlung der Eingangsoptik; S_u : Strahlung der Detektoroptik; S_r : Strahlteileremission; S_i : resultierende Eigenstrahlung; S : resultierendes Meßspektrum.....	20
Abb. 3.3: Modulationsverlust m aufgrund von Dejustierung, die durch eine Dreiecksapodisation des Interferogramms modelliert wird.....	22
Abb. 3.4: Die in den Vorverstärkern benutzte invertierende Schaltung des Operationsverstärkers Op.	25
Abb. 3.5: Prinzipschaltung des MCT-Vorverstärkers.....	26
Abb. 3.6: Prinzipschaltung des InSb-Vorverstärkers.....	27
Abb. 4.1: Der prinzipielle optische Aufbau des Fourierspektrometers Bruker IFS 120 M.....	36
Abb. 4.2: Das von BLIP-Detektoren bei der cut-off-Wellenlänge theoretisch maximal erreichbare D_{peak}^* das für $\eta = 1$, eine Umgebungstemperatur von 295 K und einem Durchmesser des Detektorgesichtsfelds von 30° nach Gl. (2.65) berechnet wurde.....	38
Abb. 4.3: Messungen der Standardabweichung σ des Rauschens mit dem MCT-Monddetektor.....	40
Abb. 4.4: Messungen der Standardabweichung σ des Rauschens mit dem InSb-Sonnendetektor ohne optischen Filter.....	41
Abb. 5.1: Prinzipieller Aufbau des LN_2 -Schwarzkörpers (nicht maßstabsgerecht).....	47
Abb. 5.2: Lunares MCT-Rohspektrum vom 06. Februar 1996 (23.21 - 23.33 UT, Esrange). 48	
Abb. 5.3: Phasenspektren mit einer spektralen Auflösung von 4 cm^{-1} aus Messungen mit verschiedenen Strahlungsquellen: Mond, 323K-Schwarzkörper und LN_2 -Schwarzkörper (78 K). Das Phasenspektrum des LN_2 -Schwarzkörpers zeigt starke spektrale Variationen aufgrund von thermischer Strahlteileremission.....	49

Abb. 5.4: Gemessene Spektralwerte bei einer Wellenzahl von 900 cm^{-1} für Schwarzkörpertemperaturen zwischen 78 und 673 K als Funktion der entsprechenden Planckschen Strahldichte.....	50
Abb. 5.5: Das Spektrum aus Abb. 5.2, das mit einem 323 K- und 423 K-Schwarzkörper nach der im Text beschriebenen Methode kalibriert wurde. Diese Kalibrierung ist falsch, da der instrumentelle Eigenstrahlungsuntergrund nicht korrekt berücksichtigt wird.	51
Abb. 5.6: Das Spektrum aus Abb. 5.2, das nach der im Text beschriebenen komplexen Zweipunkt- Methode unter Benutzung des LN_2 - und des 323 K-Schwarzkörpers korrekt kalibriert wurde. Eingezeichnet sind außerdem die Strahldichteverteilungen nach Planck für die Temperaturen der Mondoberfläche (370 K), der am Boden gemessenen Lufttemperatur (258 K). Die Strahldichteverteilung für den Untergrund der gesättigten Bande stratosphärischen Ozons bei 1040 cm^{-1} wurde angepaßt und ergab eine Temperatur von 220 K.	52
Abb. 5.7: Einzelnes lunares InSb-Rohspektrum.....	53
Abb. 5.8: a: Spektrum aus Abb. 5.7, das mit einem 423 K-Schwarzkörper kalibriert wurde..	54
Abb. 5.9: Linearitätsmessungen mit dem InSb-Detektor für verschiedene Feedbackwiderstände des Vorverstärkers (Vorverstärkerstufen VV von 0 bis 2). Bei den Messungen mit VV = 1 und 2 wurden die Verhältnisse der Feedbackwiderstände zum Feedbackwiderstand mit VV = 0 dividiert.	55
Abb. 5.10: Zur Definition des Luftmassenfaktors.	56
Abb. 5.11: a: Lunares Transmissionsspektrum, das aus acht mit den Luftmassenfaktoren gewichtet gemittelten kalibrierten InSb-Spektren berechnet wurde.	58
Abb. 5.12: Zusammenhang der gemessenen spektralen Strahldichte bei $2806,7\text{ cm}^{-1}$ (außerhalb von Absorptionen) mit dem Luftmassenfaktor für Messungen vom 04.12.95.....	59
Abb. 5.13: Zusammenhang der gemessenen spektralen Strahldichte in der CH_4 -Absorptionslinie bei $2914,9\text{ cm}^{-1}$ mit dem Luftmassenfaktor für Messungen vom 04.12.95.	60
Abb. 5.14: Zusammenhang der gemessenen spektralen Strahldichte in der CH_4 -Absorptionslinie bei $2914,9\text{ cm}^{-1}$ mit dem Luftmassenfaktor für Messungen vom 05.02.96.	60
Abb. 6.1: Verwendete VMR-Profile der ausgewerteten Spurengase. Für ClONO_2 ist außer dem Standardprofil für polare Breiten das mit dem MIPAS-Ballongerät am 13. Januar 1992 innerhalb des Polarwirbels gemessene Profil dargestellt. Für O_3 und H_2O sind typische Profile eines Ozonsondenaufstiegs in Sodankylä dargestellt, die mit Standardprofilen extrapoliert wurden.....	65
Abb. 6.2: Fitergebnis für O_3 . Sämtliche Signaturen stammen von Ozon. Gemessenes und berechnetes Spektrum sind hier meist nicht voneinander zu unterscheiden.	68
Abb. 6.3: Fitergebnis für FCKW-12. Die nicht gekennzeichneten Signaturen stammen von FCKW-12.	69
Abb. 6.4: Fitergebnis für HNO_3 . Sämtliche Signaturen stammen von HNO_3	70
Abb. 6.5: a: Fitergebnis für ClONO_2	72
b: dieselben Spektren wie in a, nur ohne Berücksichtigung von ClONO_2 im berechneten Spektrum.	72
Abb. 6.6: Fitergebnis für N_2O . Die schlechte Anpassung der CH_4 -Linien bei $2807,6\text{ cm}^{-1}$ wird auf fehlerhafte Liniendaten zurückgeführt.	73
Abb. 6.7 a, b und c: Fitergebnisse für CH_4 . Sämtliche nicht gekennzeichnete Strukturen stammen von CH_4	75
Abb. 6.8: Fitergebnis für H_2O	76

Abb. 6.9: Fitergebnis für HDO.....	77
Abb. 6.10: a: Fitergebnis für HCl.....	78
b: Detail im Bereich der HCl-Linie.	78
Abb. 6.11: Fitergebnis für die HCl-Linie mit der RAT-Option „Profilfit aufwärts“.....	79
Abb. 6.12: a: Fitergebnis für HF.....	80
b: Detail bei der HF-Linie.....	80
Abb. 6.13: Vorwärtsrechnung für die NO ₂ -Signatur bei 2914,63 cm ⁻¹ , bei der die Differenz des gemessenen zum berechneten Spektrum den σ -Wert des Rauschens überschreitet. .	81
Abb. 7.1 a: FCKW-12-Zenitsäulengehalte aus Sonnen- und Mondmessungen zwischen 04. und 07.02.1996. Die Fehler der Sonnenmessungen am 06. und 07.02.1996 waren kleiner als 1% und wurden deswegen nicht eingetragen.....	98
b: CH ₄ -Zenitsäulengehalte aus Sonnen- und Mondmessungen zwischen 05. und 07.02.1996.	98
c: N ₂ O-Zenitsäulengehalte aus Sonnen- und Mondmessungen zwischen 05. und 07.02.1996.	98
Abb. 7.2: Ozon-Zenitsäulengehalte aus Brukermessungen und TOVS-Satellitendaten.	99
Abb. 7.3: Ozon-Zenitsäulengehalt, erhalten aus Bruker- bzw. DOAS-vis/UV-Messungen in Esrange und LIDAR-Messungen in And ya (69,28° Nord, 16,01° Ost).....	100
Abb. 7.4: Vergleich des mit dem Bruker-Gerät gemessenen HNO ₃ -Gehalts (skaliertes Standardprofil) mit MLS-Daten auf 22, 46 bzw 100 hPa-Druckflächen (soweit vorhanden). Die Fußpunkte der MLS-Messungen sind angegeben.	102
Abb. 7.5.: Potentielle Vorticity in einer Höhe entsprechend 475 K potentieller Temperatur über dem Meßort. Die Meßtage liegen innerhalb der Rechtecke. Außerdem wurde die hier benutzte Definition des Randes des Polarwirbels eingezeichnet.	104
Abb. 7.6: Die Temperatur auf 475 K-Niveau über dem Meßort. Die Meßtage liegen innerhalb der Rechtecke. Außerdem wurden die Grenzen der Bildungstemperaturen von PSCs Typ I bzw. II eingezeichnet.	104
Tab. 7.2: Stratosphärische meteorologische Bedingungen über dem Meßort (aus ECMWF-Analysen) und Informationen über die Geschichte der gemessenen Luftmassen.	106
Abb. 7.7: Korrelation zwischen Ozon(a)- bzw. Chlornitrat(b)- und HNO ₃ -Gehalt aufgrund von diabatischem Absinken (berechnet durch „Downwelling“ mit verschiedenen DOS-Faktoren). Als Ausgangswerte (DOS = 0,0) wurden typische Säulengehalte außerhalb des Polarwirbels benutzt (<i>nach Höpfner (1994)</i>).	108
Abb. 7.8: FCKW-12-Zenitsäulengehalt und PV auf 475 K-Niveau über dem Meßort.	109
Abb. 7.9: Korrelation des FCKW-12-Säulengehalts mit dem Bodendruck am Meßort.....	110
Abb. 7.10: HNO ₃ -Zenitsäulengehalt und PV auf 475 K-Niveau.....	111
Abb. 7.11: Korrelation zwischen HNO ₃ -Zenitsäulengehalt und PV auf 475 K-Niveau. Tage mit potentielltem PSC-Kontakt nach Tab. 7.2 werden von Tagen ohne PSC-Kontakt unterschieden. Die Ausgleichsgerade wurde für die Meßpunkte ohne PSC-Kontakt berechnet.	111
Abb. 7.12: HNO ₃ -Zenitsäulengehalt, gemessen mit der Sonne bzw. dem Mond als Strahlungsquelle zwischen dem 04.02. und 07.02.1996.....	113
Abb. 7.13: ClONO ₂ -Zenitsäulengehalte und PV auf 475 K-Niveau.	114
Abb. 7.14: Korrelation zwischen HNO ₃ - und ClONO ₂ -Zenitsäulengehalte. Die Ausgleichsgerade wurde ohne die mit Meßdatum markierten Werte berechnet.	114
Abb. 7.15: ClONO ₂ -Zenitsäulengehalt, gemessen mit der Sonne bzw. dem Mond als Strahlungsquelle zwischen dem 04.02. und 07.02.1996.....	115

Abb. 7.16: Ozon-Zenitsäulengehalt und PV auf 475K-Niveau.....	116
Abb. 7.17: Korrelation zwischen Ozon- und HNO ₃ -Zenitsäulengehalt. Die Meßpunkte werden danach unterschieden, ob sie innerhalb oder außerhalb der Vortex liegen mit einem bei einer PV von $30 \cdot 10^{-6} \text{ K m}^2 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$ auf 475 K-Niveau definierten äußeren Vortexrand.	117
Abb. 7.18: Ozon-Zenitsäulengehalt, gemessen mit der Sonne bzw. dem Mond als Strahlungsquelle zwischen dem 04.02. und 07.02.1996. Zusätzlich sind TOVS-Satellitenmessungen eingezeichnet, die täglich morgens und abends einen Meßpunkt liefern.....	118
Abb. 7.19: HCl-Zenitsäulengehalte, gemessen mit der Sonne bzw. dem Mond als Strahlungsquelle zwischen dem 05.02. und 07.02.1996. Hier wurden die Profile über die gesamte Höhe skaliert bzw. unter Anwendung der RAT-Option „Profilfit aufwärts“ der stratosphärische HCl-Gehalt berechnet.....	119
Abb. 7.20: HF-Zenitsäulengehalt, gemessen mit der Sonne bzw. dem Mond als Strahlungsquelle zwischen dem 05.02. und 07.02.1996.	120
Abb. 7.21: H ₂ O-Zenitsäulengehalt, gemessen mit der Sonne bzw. dem Mond als Strahlungsquelle zwischen dem 05.02. und 07.02.1996. Die Fehler der Sonnenmessungen am 06. und 07.02.96 wurden zu Werten kleiner als 1% bestimmt und deshalb nicht eingezeichnet.....	121
Abb. 7.22: HDO-Zenitsäulengehalt, gemessen mit der Sonne bzw. dem Mond als Strahlungsquelle zwischen dem 05.02. und 07.02.1996. Die Fehler der Sonnenmessungen am 06. und 07.02.96 wurden zu Werten kleiner als 1% bestimmt und deshalb nicht eingezeichnet.....	122
Abb. E.1: Relative spektrale Empfindlichkeit des MCT-Sonnendetektors.....	149
Abb. E.2: Relative spektrale Empfindlichkeit des InSb-Monddetektors.	150
Abb. E.3: Transmissionskurve des optischen Filters vor dem MCT-Monddetektor. Der starke Abfall der Transmission bei ca. 1000 cm^{-1} ist nicht real, sondern ein Artefakt durch das Meßgerät.....	151
Abb. E.4: Transmissionskurve des Kurzpaß-Kaltfilters für den InSb-Monddetektor.....	151

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1: Eigenschaften der beiden PSC-Typen.....	5
Tab. 2.2: Verschiedene Verhältnisse von Strahldichten bei Wellenzahlen im lang- bzw. kurzwelligen Detektorkanal zur Verdeutlichung der Bedingungen bei Mondmessungen. $B(T)$ ist die Plancksche Strahldichte und L_M wird nach Gl. (2.5) bestimmt.....	12
Tab. 4.1: Vergleich der Mond- und Sonnendetektoren. Die angegebenen Daten wurden den Datenblättern für die Detektoren entnommen (<i>Judson (1988, 1992 bzw. 1993) und Graseby (1995)</i>).....	37
Tab. 6.1: Die typischen Standardabweichungen des Rauschens, das resultierende S/N und die typischen relativen 1σ -Fehler in den berechneten ZSG.....	84
Tab. 6.2: Typischer relativer 1σ -Fehler der ZSG der im MCT-Bereich ausgewerteten Spurengase aufgrund der Unsicherheiten in der lunaren Strahlungscharakteristik.....	84
Tab. 6.3: Typische relative 1σ -Fehler aufgrund der Unsicherheiten in der Kalibrierung der MCT-Spektren.....	86
Tab. 6.4: Typischer relativer 1σ -Fehler aufgrund einer Unsicherheit von 1 % im Offset der InSb-Spektren.....	87
Tab. 6.5: Typische relative 1σ -Fehler in den ZSG aufgrund von Unsicherheiten im Apparateprofil. Bei CH_4 ergaben sich für alle 3 Auswertebereiche ähnliche Fehler.....	87
Tab. 6.6: Typischer relativer 1σ -Fehler im ZSG aufgrund der systematischen Unsicherheit von 2 K im benutzten Temperaturprofils. Bei CH_4 ergaben sich für die 3 Auswertebereiche ähnliche Fehler.....	88
Tab. 6.7: Typischer relativer 1σ -Fehler in den ZSG aufgrund der Unsicherheiten im Elevationswinkel. Bei CH_4 ergaben sich für die 3 Auswertebereiche ähnliche Fehler.....	88
Tab. 6.8: Typische relative 1σ -Fehler im ZSG aufgrund einer Unsicherheit von 10 % in der Bestimmung der Störgasgehalte.....	89
Tab. 6.9: Relative 1σ -Fehler in den ZSG aufgrund der Unsicherheiten der VMR-Startprofile.....	90
Tab. 6.10: Systematische 3σ -Größtfehler in den Zenitsäulengehalten aufgrund von spektroskopischen Unsicherheiten der benutzten Liniendaten.....	90
Tab. 6.11: Zusammenfassung der typischen 1σ -Fehlers in % des ZSG ohne spektroskopische Fehler. Bei CH_4 wurde das Ergebnis einer Fehlerfortpflanzung nach Gl. (D.12) für das gewichtete Mittel aus den 3 Auswertebereichen verwendet.....	91
Tab. 6.12: Unterscheidung von statistisch abhängigen und unabhängigen Fehlern während eines Meßtags.....	92
Tab. 6.13: Zenitsäulengehalte der im MCT-Bereich ausgewerteten Spurengase im Winter 1995/96.....	95
Tab. 6.14: Zenitsäulengehalte der im InSb-Bereich ausgewerteten Spurengase im Winter 1995/96.....	95
Tab. 7.1: Relative Abweichungen zwischen den ZSG aus Sonnen- und Mondmessungen, die am gleichen Tag durchgeführt wurden.....	97
Tab. 7.2: Stratosphärische meteorologische Bedingungen über dem Meßort (aus ECMWF-Analysen).....	106

Tab. C.1: Einige wichtige Fouriertransformationspaare 141

Verzeichnis der Abkürzungen und Größen

Abkürzungen:

Abb.	Abbildung
BLIP	Background limited infrared photodetector
DOAS	Differential optical absorption spectroscopy
DOS	Degree of subsidence (Absinkfaktor)
ECMWF	European center for medium range weather forecast
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoff
FFT	Fast Fourier Transformation
Gl.	Gleichung
HITRAN	High transmission
IMK	Institut für Meteorologie und Klimaforschung im Forschungszentrum Karlsruhe
InSb	Indiumantmonid
IR	Infrarot
K	Kelvin
Kap.	Kapitel
Lidar	Light detection and ranging
LN ₂	flüssiger Stickstoff
MCT	Mercury-Cadmium-Telluride-Legierung
MLS	Microwave limb sounder
Mol.	Moleküle
Op	Operationsverstärker
PSC	Polar stratospheric cloud
PV	Potentielle Vorticity
rad	Radian
RAT	Retrieval of atmospheric trace gas profiles
RMS	Root of mean square
SCAIS	Simulation code for atmospheric infrared spectra
sr	Steradian

Verzeichnis der Abkürzungen und Größen

Tab.	Tabelle
TOVS	TIROS operational vertical sounder
UARS	Upper atmospheric research satellite
UV	Ultraviolett
VMR	Volume mixing ratio
ZPD	Zero path difference
ZSG	Zenitsäulengehalt

Größen:

α	Absorptionsvermögen
A_D	Fläche des Detektorelementes
$B(\kappa, T)$	Planckfunktion
C	Elektrische Kapazität
c	Lichtgeschwindigkeit
Δ	Relative Abweichung
D^*	Spezifisches Nachweisvermögen (detectivity)
ε	Emissionsvermögen
e	Ladung eines Ladungsträgers
E	Strahlungsflußdichte
E_e	Elektrische Feldstärke
E_g	Energiedifferenz zwischen Valenz- und Leitungsband
f	Brennweite, Frequenz
Φ	Strahlungsfluß
$\phi(\kappa)$	Phasenspektrum
$F(\kappa)$	Spektrale Photonenflußdichte
G	Photoleitungsgewinn
η	Quanteneffizienz
h	Plancksches Wirkungsquantum
I	Stromstärke, Strahlstärke
$IG(x)$	Interferogramm
φ	Zenitwinkel
κ	Wellenzahl

Verzeichnis der Abkürzungen und Größen

k	Boltzmannkonstante
$k(\kappa)$	Absorptionskoeffizient
K	Jakobische Matrix
λ	Wellenlänge
L	Maximale optische Wegdifferenz
$L(\kappa)$	Spektrale Strahldichte
$L_M(\kappa)$	Extraterrestrische spektrale Strahldichte des Mondes
μ	Beweglichkeit
m_{air}	Luftmassenfaktor
N	Ladungsträgeranzahl
n	Ladungsträgerkonzentration
NEP	Äquivalente Rauschleistung (noise equivalent power)
Q	Photonenflußdichte
R	Elektrischer Widerstand, Detektorempfindlichkeit (responsivity)
$r(k)$	Antwortfunktion des Spektrometers
σ	Standardabweichung
σ_e	Elektrische Leitfähigkeit
$S(\kappa)$	Betrag des Spektrums
$S(\kappa)$	Komplexes Spektrum
S/N	Signal-zu-Rausch-Verhältnis
S_x	Kovarianzmatrix des Retrievals
S_y	Kovarianzmatrix des Meßspektrums
T	Temperatur
τ	Mittlere Lebensdauer
$\tau(\kappa)$	Optische Dicke
U	Spannung
W	Watt
Ω	Raumwinkel
x	Optische Wegdifferenz
z	Höhe über N.N.