

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich – Mathematischen

Gesamtfakultät

der

Ruprecht – Karls – Universität

Heidelberg

vorgelegt von

Diplom Physiker André Merten

geboren in Gotha

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Januar 2008

Neues Design von Langpfad-DOAS-Instrumenten basie-
rend auf Faseroptiken und Anwendungen der Untersu-
chung der urbanen Atmosphäre

Gutachter: Prof. Ulrich Platt
Prof. Thomas Leisner

Zusammenfassung

Neues Design von Langpfad-DOAS-Instrumenten basierend auf Faseroptiken und Anwendung in der Untersuchung der urbanen Atmosphäre

Mit Hilfe von Differentieller Optischer Absorptionsspektroskopie (DOAS) in Verbindung mit sehr langen Lichtwegen, lassen sich viele Spurengase in der Atmosphäre nachweisen. Damit ist die DOAS-Methode ein wichtiges Verfahren zu Quantifizierung gasförmiger Schadstoffemissionen und der Erforschung des photochemischen Smogs. In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass durch die Verwendung von Faseroptiken die spektrale Charakterisierung der verwendeten Lichtquelle deutlich verbessert und damit die Nachweisgrenzen gesenkt werden können. Dies wurde sowohl an einem Vielfachreflektionssystem (White-Zelle) als auch an einem Langpfad-DOAS-Teleskop (LP-DOAS) nachgewiesen. Für das LP-DOAS-Instrument ergab sich ein vollständig neues Konstruktionsprinzip. Durch die Kombination von Sende- und Empfangsfasern in einem Bündel, vereinfacht sich der Aufbau gegenüber den der herkömmlichen Langpfad-Teleskopen in Koaxialausführung erheblich und führt zu einer höheren Signalintensität aufgrund besserer Transmissionseigenschaften. Dies konnte auch durch Modellierungen gezeigt werden. Damit werden kleinere und robustere DOAS-Messinstrumente mit erweitertem Einsatzgebiet möglich.

Mit LP-DOAS wurden während der MCMA-2006-Kampagne in Mexiko-Stadt neben NO_2 , O_3 , SO_2 , HCHO , HONO und Glyoxal eine Vielzahl von flüchtigen aromatischen Kohlenwasserstoffen als Vorläufer für sekundäre organische Aerosole (SOA) gemessen. Dabei wurden auch die polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe Naphthalin und erstmalig Methylnaphthalin nachgewiesen. Bei Messungen in Heidelberg konnte Naphthalin auch außerhalb von Ballungszentren mit LP-DOAS gemessen werden.

In dieser Arbeit wird ein neues Software-Paket „LabDOAS“ zur effizienten Ausführung von DOAS-Messungen, Analysen von Spektren und automatischer Auswertung vorgestellt.

Abstract

New Design of Longpath-DOAS instruments based on fibre optics and applications in the study of the urban atmosphere

With Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS) in combination with very long light paths, many important trace gases in the atmosphere can be detected. Therefore this technique is important for the quantification of gaseous emissions of pollution and the study of the photochemical smog. This thesis deals with the improvement of the spectral characterization of the light source and thus the reduction of the detection limit, by the use of optical fibres. This was proved at a White-multi-reflection cell and a Longpath-DOAS instrument (LP-DOAS). The combination of emitting and receiving fibres in one bundle, offers a new set-up for a LP-DOAS instrument. which is simpler and easier to handle than the commonly used coaxial-style set-up. This new fibre set-up resulted also in a higher signal intensity, due to the better transmission characteristic, which was also studied by modelling the theoretical transmission of the old and the new set-up. Therefore smaller and more robust instruments with an enhanced field of applications are possible.

During the MCMA 2006 campaign in Mexico City, species like NO_2 , O_3 , SO_2 , HCHO , HONO , Glyoxal and aromatic volatile organic compounds as precursors for secondary organic aerosol (SOA) formation, were measured with LP-DOAS. Also the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) Naphthalene and for the first time Methylnaphthalene were measured. Naphthalene was also detected by LP-DOAS in Heidelberg.

Additional a new software package “LabDOAS” for efficient DOAS-measurements, analysis of spectra and an automatic evaluation is presented in this thesis.

Neues Design von Langpfad-DOAS-Instrumenten ba-
sierend auf Faseroptiken und Anwendungen der Unter-
suchung der urbanen Atmosphäre

vorgelegt von

Diplom Physiker André Merten

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	17
2	SPURENGASE UND CHEMIE IN DER URBANEN TROPOSPHÄRE	21
2.1	Stickoxide NO _x	21
2.2	Schwefeloxide SO _x	21
2.3	Flüchtige Kohlenwasserstoffe (VOC)	22
2.3.1	Quellen von NMVOC	22
2.4	Photochemischer Smog- „Sommersmog“	23
2.4.1	Quellen von atmosphärischen Radikalen	23
2.4.2	Photochemie	24
2.4.3	Quellen für HO _x -Radikale	25
2.4.4	Das Nitrat-Radikal	27
2.4.5	Photochemischer Kreislauf von NO ₂ , NO und Ozon	27
2.4.6	VOC- und NO _x -Limitierung der Ozonbildung	28
2.4.7	Photochemie der Alkane	29
2.4.8	Photochemie der Alkene	30
2.4.9	Photochemie aromatischer Kohlenwasserstoffe	31
2.5	Polyaromatische Kohlenwasserstoffe	33
2.6	Photochemie und Sekundäre Organische Aerosole	36
3	DIFFERENTIELLE OPTISCHE ABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE	39
3.1	Lambert-Beersches-Gesetz und DOAS-Prinzip	39
3.1.1	Berücksichtigung von Streuung und Transmission der Apparatur	40
3.1.2	DOAS-Verfahren mit Anpassung eines Polynoms	42
3.1.3	DOAS-Verfahren mit Hochpassfilterung	42
3.2	Methoden zur Linearen Anpassung	43
3.2.1	Gewichteter LLSF	44
3.3	Bestimmung der Fehler des ungewichteten LLSF	45
3.3.1	Autokorrelation/Autokovarianz der Reststruktur	45
3.4	Monte-Carlo-Test zur Untersuchung von Fitfehler, Nachweisgrenze und Plausibilität des Fitergebnisses	47
3.4.1	Test auf Fitfehler	47
3.4.2	Test auf Nachweisgrenze	47
3.4.3	Test auf Plausibilität	48
3.4.4	Beispiel für Testverfahren	48
3.5	Digitale Filterung und DOAS	50

3.5.1	Eigenschaften der Faltung.....	51
3.5.2	Hochpassfilterung.....	51
3.5.3	Beschreibung von Filtern im Frequenzraum.....	52
3.5.4	Gauß-/Binomialfilter.....	53
3.5.5	Entwurf verbesserte Filter – FIR-Filter mit Fensterung des Filterkerns.....	54
3.5.6	FIR-Schmalband-Filter.....	56
3.5.7	Savitsky-Golay-Filter.....	57
3.5.8	Zusammenfassung der Eigenschaften verschiedener Filter.....	58
3.6	Modellierung von Referenzspektren - Faltung von Wirkungsquerschnitten..	59
3.6.1	Durchführung der Faltung.....	60
3.6.2	Faltung im Intensitätsraum.....	60
3.6.3	Vollständige Modellierung der hochaufgelösten optischen Dichte - Vermeidung des I ₀ -Effekts.....	61
3.6.4	Interferenz von Aromaten mit Sauerstoff-Banden.....	62
3.7	Optimierung der Wellenlängenkalibrierung.....	65
3.7.1	Optimierung der Parameter für Wellenlängenkalibrierung.....	66
3.7.2	Simplex-Verfahren.....	66
3.7.3	Optimierung mit Nebenbedingungen.....	67
3.7.4	Optimierung in der Praxis der Auswertung.....	67
3.8	Kreuzkorrelationen und Aussagekraft des DOAS-Modells.....	68
3.8.1	Kreuzkorrelationen zwischen Wirkungsquerschnitten.....	69
3.8.2	Einfluss der Kreuzkorrelation auf Fitfehler.....	70
3.8.3	Korrelation zwischen Kombinationen von Strukturen.....	70
3.8.4	Unterdrückung von Kreuzkorrelation durch a priori Annahmen.....	71
4	SPEKTROGRAPH, DETEKTOR UND LICHTQUELLE.....	73
4.1	Der Spektrograph.....	73
4.2	Der Photodiodenzeilen- Detektor.....	74
4.3	Quarzfaser.....	75
4.4	Xenon-Hochdrucklampen als Lichtquellen für Aktiv-DOAS-Messungen.....	78
4.4.1	Spektrum von Xenon-Hochdrucklampen.....	79
4.4.2	Einfluss der Variabilität des Lampenspektrums auf DOAS-Messungen.....	80
4.4.3	Charakterisierung des Lampenspektrums.....	80
4.5	Xenon Hochdruck-Lampe als Faserlichtquelle.....	81
4.5.1	Einkoppelung mit Spiegeln.....	81
4.5.2	Einkoppelung mit Linsen.....	82
4.5.3	Einfluss der Abbildungsfehler.....	82
4.6	Ursachen von Reststrukturen.....	85
5	FASERLICHTQUELLE AN DER WHITE-ZELLE.....	87
5.1	Aufbau und Strahlengang der White-Zelle.....	87
5.1.1	Ein- und Auskoppelteleskope der White-Zelle.....	88

5.2	Untersuchungen an White-Zelle des IUP in Heidelberg.....	88
5.3	Verbesserung des Rauschen mit Fasereinkoppelung.....	89
5.4	Untersuchungen an der White-Zelle an der EUPHORE-Kammer des CEAM/Valencia.....	90
5.4.1	Fasereinkoppelung an EUPHORE-White-Zelle.....	91
5.5	Rauschtests mit Fasereinkoppelung an EUPHORE-White-Zelle.....	92
5.5.1	Testmessung in reiner Atmosphäre.....	92
5.5.2	Zeitliche Entwicklung Lampenspektrums auf langen Lichtweg.....	92
5.5.3	Thermische Schwankung des Spektrographen.....	93
5.5.4	Test der Kurzschluss-Optik an White-Zelle.....	94
5.6	Behandlung von Lampenstrukturen.....	97
5.7	Testmessung mit NO₂.....	100
5.7.1	NO ₂ -Testmessung bei Direkteinkoppelung.....	100
5.7.2	NO ₂ -Messung mit Fasereinkoppelung.....	101
5.7.3	NO ₂ -Messung mit Kurzschlussystem.....	103
5.8	Laserjustage der White Zelle.....	105
5.8.1	Laserjustage mit Viersegmentphotodioden.....	105
5.8.2	Laserjustage mit Webcam.....	105
5.8.3	Anpassung an Bedingung in EUPHORE-Kammer.....	105
6	LANGPFAD-DOAS-INSTRUMENT BASIEREND AUF FASEROPTIK.....	109
6.1	Langpfad-DOAS-Messungen mit getrennten Empfangs und Sendeteleskop	109
6.2	Gemeinsames Empfangs- und Sendeteleskop - Koaxialsystem nach Axelson	109
6.2.1	Retroreflektoren.....	110
6.3	Realisierte Aufbauten von Koaxialtyp-Langpfad-Teleskopen am IUP in Heidelberg.....	111
6.3.1	Teleskop mit Brennweite von 1,5m.....	111
6.3.2	Teleskop mit 60cm Brennweite.....	113
6.4	Testmessungen mit Koaxialtyp-Teleskop und direkter Einkoppelung der Lichtquelle.....	115
6.5	Fasereinkoppelung am Koaxialtyp-Teleskop.....	120
6.5.1	Messung von Spurengasen mit Fasereinkoppelung.....	120
6.5.2	Zeitliche Veränderung des Lampenspektrums.....	124
6.6	Kombiniertes Sende/Empfangsfaserbündel am Langpfad-Teleskop.....	126
6.6.1	Vergleich Intensität zwischen Faser und Koaxialsystem.....	128
6.6.2	Kurzschluss-System für das Faserlangpfad-Teleskop.....	130
6.6.3	DOAS-Messungen in der Atmosphäre mit Kombinationsfaserbündel.....	130
6.6.4	Faserbündel 7+1 mit 150µm-Zentralfaser.....	130
6.6.5	Faserbündel 6+1 mit 200µm-Faser.....	131
6.6.6	Erfahrungen aus weiteren Messkampagnen und Ausblick.....	135

6.7	Einfluss des Fasertyps auf die Qualität der Spektren.....	136
6.7.1	Langpfad-Messung im Bereich des Nahen Infrarot	137
6.8	Temperaturstabilisierte Leuchtdioden als Lichtquelle für das Faserlangpfadteleskop	138
6.8.1	Atmosphärenmessungen mit fasergekoppelter und temperierter LED	141
6.8.2	Entfernung der Etalonstruktur durch Sperrbandfilter.....	141
6.9	Übersicht über erreichte Reststrukturen.....	144
6.10	Zusammenfassung und Ausblick – Faseroptik am Langpfad-Teleskop.....	144
7	MATHEMATISCHE MODELLIERUNG DES LANGPFAD-TELESKOPS ...	149
7.1	Berechnung des Strahlenganges über Ray-Tracing.....	149
7.2	Software zur zweidimensionalen Modellierung	149
7.3	Strahlengang des Koaxialtyp-Langpfads.....	150
7.3.1	Ebener Spiegel als Reflektor	152
7.4	Faserlangpfad mit Retroreflektoren.....	152
7.4.1	Berechnung des Versatzes in der Bildebene	155
7.4.2	Faserlangpfad mit ebenem Spiegel als Reflektor	155
7.4.3	Simulation von realisierten Teleskopkonfigurationen	156
7.4.4	Einfluss der sphärischen Abberation auf die Bildaufweitung.....	158
7.4.5	Bestimmung der optimalen Reflektorgröße	160
7.4.6	Aufweitung durch Fehler der Spiegeloberfläche, des Reflektors oder Turbulenzen in der Atmosphäre	163
7.5	Aufweitung durch Beugung.....	164
7.6	Einfluss der Turbulenz auf die Abbildungsqualität.....	165
7.7	Mathematische Modellierung der Transmission am Koaxialtyp-Teleskop... 169	
7.7.1	Modellierung durch ein Monte-Carlo-Experiment	169
7.7.2	Analytische Modellierung des Koaxial-Langpfad	169
7.7.3	Bestimmung des optimalen Radius des Empfangsteleskops.....	170
7.7.4	Modellierung der Intensitätsverteilung durch Faltung mit Point Spread Function 171	
7.8	Mathematische Modellierung der Transmission am Faserlangpfad-Teleskop 173	
7.8.1	Modellierung des Faserlangpfad durch ein Monte-Carlo-Experiment	173
7.8.2	Modellierung durch Faltung mit PSF.....	174
7.8.3	Analytische Modellierung des Faserlangpfadteleskops	174
7.8.4	Berücksichtigung zusätzlicher Bildaufweitung durch Turbulenz in Atmosphäre und Spiegelfehler.....	179
7.8.5	Transmission bei Überstrahlung des Reflektors.....	180
7.8.6	Optimierung der Transmission bei Überstrahlung des Reflektors.....	182
7.9	Vergleich mit gemessenen Intensitätsprofilen	183

7.10	Vergleich von gemessener mit modellierter Transmission.....	185
7.10.1	Theoretische Transmission.....	185
7.10.2	Messung der Transmission.....	188
7.10.3	Vergleich von Teleskopen verschiedener F-Zahl.....	189
7.11	Zusammenfassung Modellierung des Faserlangpfad-Teleskops.....	190
8	LANGPFAD-DOAS-MESSUNGEN IN MEXIKO-STADT WÄHREND DER MCMA 2006-KAMPAGNE	193
8.1	MCMA 2006 als Teil des Milagro-Projektes.....	193
8.1.1	Mexiko-Stadt als Beispiel für Luftverschmutzung in Mega-Städten	193
8.1.2	Die MILAGRO – Kampagne	193
8.2	Ausgewählte Ergebnisse aus der MCMA 2003-Kampagne.....	194
8.2.1	Ergebnisse VOC-Studien.....	194
8.2.2	Direkte Beobachtung von NO ₃ -Radikalen	195
8.2.3	MCMA-2003 Photochemie	195
8.3	Ziele der MCMA 2006 Kampagne.....	198
8.4	Geographische und meteorologische Bedingungen.....	198
8.4.1	Geographische Gegebenheiten	198
8.4.2	Meteorologische Bedingungen während der MCMA-2006.....	199
8.5	Instrumentierung mit Langpfad-DOAS-Teleskopen	201
8.5.1	DOAS1 – „HMT-Teleskop“	201
8.5.2	DOAS2- „Nashville-Teleskop“	202
8.5.3	Messprogramm	204
8.5.4	Kalibrierung und Küvettenspektren.....	205
8.6	Methodik und Software zur Evaluierung der Spektren	206
8.6.1	Anforderung an Aussteuerung und Aufaddieren der Spektren	206
8.7	Auswertung der Daten vom Langpfad-Teleskop DOAS1	207
8.7.1	Auswertung von NO ₂ und salpetriger Säure (HONO)	207
8.7.2	Auswertung von O ₃ , SO ₂ und HCHO.....	208
8.7.3	Auswertung von Toluolaldehyden und Benzaldehyd.....	210
8.7.4	Auswertung von Styrol, Benzaldehyd, Kresolen, Naphthalin und anderen Polyaromaten.....	215
8.7.5	Auswertung von Toluol, Xylolen und Ethylbenzol.....	222
8.7.6	Auswertung von Benzol	227
8.8	Spektrographenstreulicht und gemessene optische Dichte.....	230
8.8.1	Korrektur von Spektrographenstreulicht für langen Lichtweg.....	232
8.8.2	Korrektur von Spektrographenstreulicht durch a priori Information über einzelne Absorber.....	232
8.8.3	Korrektur der Optischen Dichte anhand Sauerstoff-Wulfbanden	233
8.8.4	Korrektur der optischen Dichte anhand Ozonabsorption	234
8.8.5	Korrektur von Spektrographenstreulicht durch „additives Polynom“	235
8.9	Auswertung der Spektren von Langpfad-Teleskop DOAS2	237

8.9.1	Korrektur von Atmosphärenstreulicht.....	237
8.9.2	Auswertung von Glyoxal und NO ₂	237
8.9.3	Auswertung von salpetriger Säure (HONO)	241
8.9.4	Auswertung von SO ₂ , O ₃ und HCHO	244
8.9.5	Auswertung des NO ₃ - Radikals.....	247
8.10	Zusammenfassung der Zeitreihen der Langpfad-DOAS-Messungen.....	249
8.10.1	Mittlere Tagesgänge	255
8.10.2	Korrelation zwischen aromatischen Verbindungen	259
8.11	Vergleich mit Ergebnissen vom Protonen-Transfer- Reaktions-	
	Massenspektrometer (PTR-MS)	261
8.11.1	Vergleich LP-DOAS mit PTRMS: Benzol	261
8.11.2	Vergleich LP-DOAS mit PTRMS: Toluol	262
8.11.3	Vergleich LP-DOAS mit PTRMS: Xylole und Ethylbenzol	263
8.11.4	Vergleich LP-DOAS mit PTRMS: Phenol und Styrol.....	263
8.11.5	Konzentrationsfeldanalyse	268
8.12	Zusammenfassung und Ausblick - Langpfad-DOAS-Messungen bei der	
	MCMA-2006-Kampagne	270
9	NAPHTHALIN-MESSUNGEN IN HEIDELBERG	273
9.1	Messungen von Dezember 2005 - Januar 2006.....	274
9.2	Messung im Februar 2007	277
9.3	Zusammenfassung der Messung von Naphthalin in Heidelberg	281
10	SOFTWAREPAKET ZUR DOAS-MESSUNG UND AUSWERTUNG	283
10.1	Bisherige Softwarekonzepte und Anforderung für DOAS-Messungen	284
10.2	LabVIEW als Plattform für eine Mess- und Auswertesoftware.....	285
10.3	Das LabDOAS-Programmpaket.....	286
10.4	DOAS-Messung und automatische Auswertung - LabDOAS Measurement	286
10.4.1	Bisher integrierte Ansteuerungen von Instrumenten.....	286
10.4.2	Verwaltung der Spektren.....	287
10.4.3	Konfiguration des Messregimes.....	288
10.4.4	Automatische DOAS-Auswertung.....	289
10.5	Das Evaluierungs-Programm LabDOAS Analysis	290
10.5.1	Einlesen und Korrigieren von Spektren	291
10.5.2	Mathematische Funktionen	292
10.5.3	Durchführung der DOAS-Auswertung	293
10.5.4	Zeitreihen von Konzentrationen.....	295
10.5.5	Analyse von Reststrukturen	297
10.5.6	Exportieren von Graphiken oder Daten	298

10.6	LabDOAS Calibration – Wellenlängenkalibrierung und Faltung der Wirkungsquerschnitte.....	298
10.7	Zusammenfassung und Ausblick zum LabDOAS-Programmpaket	300
11	SCHLUSSBETRACHTUNGEN UND AUSBLICK	301
12	LITERATURVERZEICHNIS.....	307

1 Einleitung

Luftverschmutzung ist eines der hauptsächlichen Umweltprobleme in urbanen Gebieten. Besonders gilt dies für die weltweit wachsenden Megastädte mit mehr als zehn Millionen Einwohnern. Bevölkerungswachstum und zunehmende Industrialisierung haben die unausweichliche Nachfrage nach mehr Energie, größeren Einsatz fossiler Brennstoffe und stärkeren Emissionen von Schadstoffen in die Atmosphäre zur Folge. Damit ist Luftverschmutzung nicht nur eines der zentralen Umweltprobleme dieses Jahrhunderts, sondern auch mit ernstzunehmenden gesundheitlichen Folgen und ökonomischen Kosten verbunden.

Zu den wichtigsten Luftschadstoffen, die in Ballungszentren emittiert werden, gehören unter anderem Kohlendioxid (CO_2), Schwefeloxide (SO_x), Stickoxide (NO_x), Kohlenmonoxid (CO), flüchtige Kohlenwasserstoffe (volatile organic compounds - VOC), Metalloxide und Aerosole. Letztere bestehen meist aus Ruß, Sulfate, Nitraten und organischen Material. Die Hauptquellen von Luftverschmutzung sind der Einsatz von fossilen Kraftstoffen im Verkehr, die Erzeugung von Elektrizität und industrielle Prozesse.

Einmal emittiert werden Spurengase und Aerosole durch die Atmosphäre transportiert, bis sie durch physikalische und chemische Prozesse entfernt werden. Oft unterliegen die Schadstoffe chemischen Reaktionen und physikalischen Veränderungen, hervorgerufen durch Sonneneinstrahlung. Diese Reaktionen führen zur Bildung von Photooxidantien (z.B. Ozon) und sekundären Aerosolen, einschließlich säurehaltiger Gase. Dieses Phänomen ist als Sommersmog bekannt. Die Lebensdauer der Schadstoffe in der Atmosphäre, bestimmt die Reichweite ihres Einflusses. Manche wasserlösliche Stoffe werden sehr schnell durch Niederschläge ausgewaschen. In anderen Fällen verbleiben bestimmte Substanzen, wie Halogenverbindungen, für Jahrzehnte in der Atmosphäre und können auch die Stratosphäre erreichen (Molina et al. 2006).

Aufgrund des Transports durch die Atmosphäre beeinflussen einmal emittierten Substanzen und ihre Reaktionsprodukte, Ökosysteme und die Gesundheit der Bevölkerung in großen geographischen Maßstäben. Darüber hinaus haben diese Einfluss auf die Sichtweite, Wettersysteme und Niederschläge, und auf das globale Klima. Troposphärisches Ozon, ein Produkt der VOC- NO_x -Chemie, ist außerdem ein sehr effizientes Treibhausgas (IPCC 2007). Suspendierte Partikel in der Atmosphäre (Dunst) reflektieren oder absorbieren Sonnenlicht, vermindern die Sichtbarkeit und verändern das atmosphärische Energiebudget. Andere Substanzen, wie Methan, Kohlenmonoxid, und die meisten Organo-Halogenverbindungen, verbleiben für viele Jahre in der Atmosphäre und verbreiten sich über den gesamten Globus. Viele dieser langlebigen Substanzen spielen eine bedeutende Rolle bei der globalen Erwärmung. Diese können, gegebenenfalls die Stratosphäre erreichen und im Falle von chlor- oder bromhaltigen Verbindungen die stratosphärischen Ozonschicht negativ beeinflussen.

Während viele Prozesse, z.B. die photochemische Bildung von troposphärischen Ozon aus Emissionen von Stickoxiden und flüchtigen Kohlenwasserstoffen weitgehend bekannt sind, sind andere sehr komplexe Prozesse, wie die geografische Umverteilung von Schadstoffen und die Entwicklung ihrer chemischen, physikalischen und optischen Eigenschaften, sowie der Mechanismus einer möglichen Entfernung aus der Atmosphäre bisher nur zum Teil verstanden (Molina et al. 2006).

Aufklärung über die chemischen und physikalischen Prozesse in der Atmosphäre erfordert

die Messung von Spurenstoffkonzentration im Bereich von ppb bis in sub-ppt Bereich¹. Die Methode der Differentiellen Optischen Absorptionsspektroskopie (DOAS) ermöglicht, zusammen mit sehr langen Absorptionswegen von einigen hundert Metern bis zu vielen Kilometern, denn Nachweis von einer Vielzahl von Spurenstoffen, die eine wichtige Rolle in der Chemie der Troposphäre oder auch der Stratosphäre spielen. So wurde kurz nach der Einführung von DOAS, erstmals salpetrige Säure in der Atmosphäre nachgewiesen (*Perner und Platt 1979*). Als Beispiel für weitere wichtige Substanzen, die im sichtbaren bzw. ultravioletten Spektralbereich gemessen werden können seien Ozon, Schwefeldioxid, Stickstoffdioxid, Formaldehyd und das Nitradikal genannt. Aus der Gruppe der flüchtigen Kohlenwasserstoffe lassen sich die wichtigsten aromatischen Verbindungen in urbaner Atmosphäre (z.B. Benzol, Toluol und Xylol) mit der DOAS-Methode nachweisen. Deren Abbau durch Photooxidation und Beteiligung an der Bildung sekundärer organischer Aerosole, einer Begleiterscheinung des Sommersmogs, ist Gegenstand aktueller Forschung. Ein wichtiges Abbauprodukt der Photooxidation von Aromaten, das Glyoxal, kann ebenfalls mit dem DOAS-Verfahren nachgewiesen werden. Neben den monozyklischen Aromaten, können auch einige polyzyklische aromatische Verbindungen, wie das Naphthalin und mit dieser Arbeit erstmals auch Methylnaphthalin, mit DOAS nachgewiesen werden. Des Weiteren lassen sich auch einige Halogenverbindungen, die in der Chemie der maritimen Grenzschicht von Bedeutung sind mit DOAS nachweisen.

Das DOAS-Verfahren beruht auf der mathematischen Trennung schmalbandiger Absorptionsstrukturen der Spurengase von breitbandigen Strukturen. Letztere werden hervorgerufen durch Streuprozesse oder auch durch die Transmissionseigenschaften der Optik. In der Gewinnung der atmosphärischen Absorptionsspektren wird zwischen zwei Verfahren unterschieden:

Aktives DOAS: Das Licht einer künstlichen Lichtquelle wird nach Durchgang durch die Atmosphäre empfangen und mit dem Spektrographen analysiert. Dabei steht der Lichtweg fest und die spektrale Charakterisierung der Lichtquelle erfolgt mit Hilfe einer Kurzschluss-Optik. Dadurch können Konzentrationen direkt aus der Stärke der Absorptionsstrukturen bestimmt werden. Die Methode ist auch in der Nacht und für Wellenlängen unter 290nm einsetzbar, dafür aber mit einem relativ hohem technischen Aufwand verbunden.

Passives DOAS: Als Lichtquelle dient die Sonne, deren Licht entweder auf direktem Wege oder durch Streuung auf das Empfangsteleskop gelangt. Durch Messung bei verschiedenen Winkeln werden unterschiedliche Lichtwege erreicht, anhand derer Spurengasabsorptionen detektiert werden können. Die Länge der Lichtwege kann insbesondere bei Streulichtmessungen nur durch die Modellierung von Strahlungstransportprozessen abgeschätzt werden. Dafür ist der technische Aufwand geringer als bei Aktiv-DOAS-Messungen. Passiv-DOAS Geräte können auch an Bord von Flugzeugen, Ballonen und Satelliten eingesetzt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird nur auf den Einsatz von Aktiv-DOAS-Instrumenten, also der White-Zelle und dem Langpfad-Teleskop bei Verwendung von breitbandigen Lichtquellen wie Xenon-Hochdrucklampen oder Leuchtdioden eingegangen.

¹ Konzentrationen atmosphärischer Spurenstoffe werden oft in Einheiten des Mischungsverhältnisses angegeben. ppt bedeutet parts per trillion und entspricht der Anzahl der Moleküle des Spurenstoffs in einer Gesamtzahl von 10^{12} Teilchen. Mischungsverhältnisse sind als zur Konzentration proportionale Größe zu verstehen. Da bei den Messungen immer Konzentrationen bestimmt wurden, werden in dieser Arbeit Konzentrationseinheiten verwendet. Bei der Umrechnung von Konzentrationen in Mischungsverhältnisse wurden, wenn nicht anders angegeben, Normalbedingungen angenommen, d.h. $T=293\text{K}$ und $p=1013\text{ hPa}$. 1 ppt entsprechen $2,46 \cdot 10^7\text{ cm}^{-3}$, 1 ppb $2,46 \cdot 10^{10}\text{ cm}^{-3}$ und 1 ppm $2,46 \cdot 10^{13}\text{ cm}^{-3}$.

Die Herausforderung bei DOAS-Messungen von Spurenstoffen besteht im Nachweis von zum Teil sehr schwachen Absorptionsstrukturen, die weniger als ein Promille an optischer Dichte betragen können. Dies stellt sehr hohe Anforderung sowohl an das Instrument, also der optischen Realisierung der Messtrecke, sowie an den Spektrographen und den Detektor, als auch an die Auswertung der Spektren. Um solch schwache Absorptionsstrukturen nachweisen zu können, muss nicht nur das Rauschen des Detektors, eine Photodioden- oder CCD-Zeile, deutlich geringer als diese Strukturen sein, sondern auch das Spektrum der Lichtquelle mit höchster Genauigkeit bestimmt werden. Diesem Aspekt wurde im Rahmen dieser Arbeit besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

Die Realisierung sehr langer Absorptionsstrecken von einigen Kilometern bedeutete bisher einen hohen technischen und logistischen Aufwand. Durch den Einsatz von Faseroptiken werden kleinere und einfacher zu bedienende Langpfad-DOAS-Instrumente ermöglicht.

In der Auswertung der Spektren ist eine möglichst gute Trennung des breitbandigen Untergrundes von den schmalbandigen Absorptionen der Spurengase erforderlich. Besondere Sorgfalt ist nötig wenn sehr schwache Absorber, bei gleichzeitiger Anwesenheit von starken schmalbandigen Absorptionsstrukturen, nachzuweisen sind. Dies erfordert eine sehr genaue Modellierung der Absorptionsquerschnitte. Eine große Fehlerquelle besteht dabei in abweichenden Wellenlängenkalibrierungen. Diese müssen innerhalb der Auswertung durch ein Optimierungsverfahren korrigiert werden.

Eine große Bedeutung kommt der Software zur korrekten Durchführung der Messung, als auch der Auswertung der Spektren zu. Die DOAS-Methode ermöglicht die automatische Auswertung von Spektren und damit die Bestimmung der Konzentrationen von Spurenstoffen. Dies ist in der Vergangenheit, aufgrund der Beschränkung bisher zur Verfügung stehender Programme, nicht genutzt worden. Dadurch blieb die Methode bisher wenigen Spezialisten vorbehalten. Deshalb wurde ein neues Software-Paket erstellt, mit dem eine effizientere Durchführung der Messung sowie der Auswertung möglich wird. Zusammen mit der verbesserten Konstruktionsweise der Langpfad-DOAS-Instrumente, ergeben sich neue mögliche Anwendungen für diese Methode der quantitativen Analyse von Spurenstoffen.

Übersicht über dieses Dokument

In Kapitel 2 wird ein Überblick über die Chemie der urbanen Grenzschicht gegeben. Dabei wird auf die Entstehung von Sommersmog, die Rolle von freien Radikalen und die Photooxidation von flüchtigen Kohlenwasserstoffen insbesondere der Aromaten eingegangen.

Die Differentielle Optische Absorptionsspektroskopie wird in Kapitel 3 beschrieben. Nach der mathematischen Formulierung des DOAS-Prinzips, wird besonders auf die Auswirkung von Reststrukturen und die Korrelation unter Absorbern eingegangen. Es wird ein Verfahren vorgestellt mit dem sich Auswertergebnisse auf Plausibilität testen lassen. Besonderes Gewicht wird auf die Einsetzbarkeit verschiedener digitaler Filter für die DOAS-Auswertung gelegt. Beschrieben wird auch die Modellierung von Absorptionsstrukturen aus Literaturreferenzen. Dabei werden Interferenzen zwischen hochaufgelösten Absorptionsstrukturen und Einfluss auf die Spektrenauswertungen in dieser Arbeit untersucht.

In Kapitel 4 werden neben den Komponenten von DOAS-Instrumenten, wie Spektrograph, Photodiodenzeilenkamera, Quarzfasern, vor allem Xenon-Hochdrucklampen als Lichtquellen für Aktiv-DOAS-Messungen beschrieben. Bisher wurde durch unzureichende spektrale Charakterisierung dieser Lichtquellen, die Qualität der Auswertungen eingeschränkt. Besonders galt dies in Wellenlängenbereichen in denen das Spektrum der Xenon-Lampe starke schmalbandige Strukturen enthält.

Mit der Koppelung von Xenon-Lichtquelle und DOAS-Instrument über Quarzfaser lässt sich die Charakterisierung deutlich verbessern.

Die fasergekoppelte Lichtquelle wurde zuerst an einem Multirefleksionsinstrument, einer White-Zelle, getestet. Diesem Test an der White-Zelle des IUP in Heidelberg und an der White-Zelle der EUPHORE-Kammer des CEAM/Valencia, widmet sich Kapitel 5. Durch die verbesserte spektrale Charakterisierung der Lichtquelle mit Hilfe Fasereinkoppelung, konnten die Reststruktur in der DOAS-Spektrenauswertung und damit die Nachweisgrenzen verringert werden.

Kapitel 6 beschreibt den Einsatz der fasergekoppelten Lichtquelle am DOAS-Langpfad-Teleskop. Auch hier ließ sich eine deutliche Verbesserung der Charakterisierung der Lichtquelle und damit der Auswertung erreichen. Mit der Kombination von Einkoppel- und Auskoppelfasern in einem Bündel, ergab sich ein neues Konstruktionsprinzip für Langpfad-Teleskope, dass leichter bedienbare, sowie kleinere Teleskope ermöglicht und deren Transmission über der herkömmlicher DOAS-Teleskope liegen. Damit kann der Einsatzbereich von DOAS-Langpfad-Messungen erheblich erweitert werden. Neben Xenon-Hochdrucklampen wurde auch eine fasergekoppelte Leuchtdiode erfolgreich als Lichtquelle für DOAS-Messungen eingesetzt.

In Kapitel 7 werden die Strahlengänge des herkömmlichen Koaxialtyp- und des neuen Fasertyp-Langpfad-Teleskops modelliert und die theoretischen Transmissionen beider Anordnungen berechnet. Dabei konnte die Überlegenheit der neuen Anordnung bestätigt werden.

Feldmessungen mit zwei Langpfad-DOAS-Instrumenten im Rahmen der MCMA-2006-Kampagne als Teil des MILAGRO-Projektes in Mexiko-Stadt im März 2006, werden in Kapitel 8 vorgestellt. Mexiko-Stadt ist die zweitgrößte städtische Agglomeration mit einer sehr hohen Belastung durch Luftschadstoffe und steht hier als Modell für die atmosphärischen Bedingungen in Megastädten.

Als Ergebnis liegt ein umfangreicher Datensatz an Zeitreihen von Stickstoffdioxid (NO_2), dem Nitratradikal (NO_3), salpetrigerer Säure (HONO), Formaldehyd (HCHO), Schwefeldioxid (SO_2), Ozon (O_3) sowie gasförmigen aromatischen Verbindungen, unter anderem Naphthalin, vor. Dabei konnten erstmalig 1-Methylnaphthalin und sehr wahrscheinlich auch 2-Methylnaphthalin, sowie p- und m-Toluolaldehyd mit der DOAS-Methode nachgewiesen werden. Daneben wurden bis jetzt nicht zugeordnete spektrale Strukturen entdeckt, von denen drei aufgrund ihrer ausgeprägten Tagesgänge mit hoher Wahrscheinlichkeit zu bisher nicht identifizierten Spurenstoffen gehören. Deren Quelle wird in Kraftfahrzeugemissionen vermutet.

In Kapitel 9 werden Langpfad-Messungen von Naphthalin in Heidelberg vorgestellt. Bei diesen konnte Naphthalin erstmals mit Langpfad-DOAS-Technik außerhalb von Ballungszentren nachgewiesen werden.

Kapitel 10 ist der zu Durchführungen von DOAS-Messungen und zu deren Auswertung notwendigen Software gewidmet. Die Anforderungen an ein modernes Software-Konzept zur Steuerung von DOAS-Instrumenten und zur Analyse der Spektren werden untersucht und ein LabView-basiertes Programmpaket „*LabDOAS*“ vorgestellt, in welchem diese Anforderungen umgesetzt wurden. Das zugehörige Messprogramm unterstützt bestmöglichst den Benutzer bei der Einrichtung des DOAS-Instrumentes und ermöglicht die automatische Auswertung von Spektren. Damit kann ein DOAS-Instrument als autonomer Monitor für Luftschadstoffe verwendet werden. Ein zusätzliches Analyseprogramm bietet vielfältige Methoden zur Analyse und Verwaltung der Spektren, sowie von aus diesen gewonnenen Konzentrationszeitreihen.

2 Spurengase und Chemie in der urbanen Troposphäre

In der Troposphäre laufen eine Vielzahl physikalisch-chemischer Prozesse ab, bei denen Spurengase sowohl aus natürlichen, als auch anthropogenen Quellen beteiligt sind. Im folgendem werden Spurengase und Prozesse die für die Chemie der urbanen Troposphäre von Bedeutung sind vorgestellt.

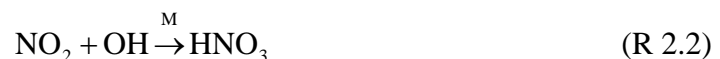
2.1 Stickoxide NO_x

Stickoxide ($NO_x=NO+NO_2$) spielen eine bedeutende Rolle in der Chemie der Atmosphäre. Stickoxide werden vor allem als NO bei Verbrennungsprozessen emittiert. Voraussetzung für die Bildung aus atmosphärischen Sauerstoff und Stickstoff sind sehr hohe Temperaturen wie z.B. in Verbrennungsmotoren oder Blitzkanälen entstehen.



Eine schnelle Abkühlen der Abgase verhindert die Rückreaktion. Global ist Verbrennung von fossilen Brennstoffen ist mit 64% die Hauptquelle von NO und NO_2 die als NO_x zusammengefasst werden. Weitere Quellen sind Vegetationsbrände zu 14%, Bodenbakterien zu 11% und Blitze zu 10% (*IPCC 2001*). Während in ländlichen Regionen die Konzentrationen zwischen 0,2-10ppb liegt, können in Städten Werte von 10ppb-1000ppb erreicht werden (*Seinfeld und Pandis 2006*).

Die dominante Senke für Stickoxide in der Troposphäre stellt am Tage die Bildung von Salpetersäure (HNO_3) unter Reaktion mit dem OH-Radikal und einem Stoßpartner M dar:



HNO_3 wird vor allem durch Auswaschen bei Niederschlägen („sauerer Regen“) entfernt. In der Nacht ist die Bildung von NO_3 , N_2O_5 und ein wichtige Senke (R 2.19).

2.2 Schwefeloxide SO_x

Schwefeldioxid reagiert unter troposphärischen Bedingungen in der Gas- und der wässrigen Phase und wird sowohl trocken, als auch über Niederschläge abgeschieden. Es entsteht durch die Verbrennung schwefelhaltiger Brennstoffe und wird von Vulkanen emittiert. In der Gasphase ist die Reaktion mit dem OH-Radikal dominierend und führt in einer Reaktion, bei welcher die Radikalkette erhalten bleibt, zu Schwefeltrioxid.



Bei Anwesenheit von Wasser reagiert dieses sehr schnell zu Schwefelsäure und ist damit eine weitere Ursachen für saueren Regen.



Die Lebenszeit von SO_2 in der unteren Troposphäre beträgt bei Berücksichtigung aller Senken etwa einen Tag (*Seinfeld und Pandis 2006*).

2.3 Flüchtige Kohlenwasserstoffe (VOC)

Flüchtige organische Substanzen (auch VOCs von Volatile Organic Compounds) umfassen eine Vielzahl von Stoffen, die sämtlich ein Kohlenstoffgrundgerüst haben also Alkane, Alkene, Aromaten sowie deren Derivate wie z.B. Säuren, Alkohole oder Ketone. Sie können die unterschiedlichsten Einwirkungen auf die Umwelt haben wie großräumig die Bildung von Photooxidantien verursachen, lokal als Geruchsbelästigung wirken oder krebserregend sein (z.B. Benzol). Allein aus der Gesamtemission kann daher nicht auf das Wirkungspotenzial geschlossen werden. Die Gesamtmenge der Emissionen ist jedoch in Hinblick auf die Rolle der flüchtigen organischen Verbindungen als Vorläufer sekundärer Luftverunreinigungen von Bedeutung. Zusammen mit Stickstoffoxiden führen sie zur Bildung von bodennahem Ozon (2.4.5).

Auf globaler Skala liegt die biogene Emission der Vegetation von VOC eine Größenordnung über der von petrochemischer Produktion. (Goldstein et al.2007). Die dominierende Substanz ist dabei das Isopren.

Hauptquellen anthropogener Kohlenwasserstoffe in Städten sind Abgase von Kraftfahrzeugen, die Verdunstung von Kraftstoffen, sowie die Verdunstung von Lösungsmitteln.

2.3.1 Quellen von NMVOC

Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen ohne Methan (NMVOC) entstanden in Deutschland noch 1990 zu mehr als der Hälfte bei unvollständig ablaufenden Verbrennungsvorgängen, hiervon zu drei Vierteln aus Kraftfahrzeugen. Neben dem Ausstoß von Abgasen stammen aus dem Verkehr auch Emissionen durch Verdunstung am Fahrzeug bei der Tankbelüftung, durch Undichtigkeiten (vor allem am Vergaser) sowie bei der Verteilung des leichtflüchtigen Ottokraftstoffes (Lagerung, Umschlag und Betankung).

Durch den starken Rückgang der Emissionen aus dem Verkehr ist in Deutschland heute die mit Abstand wichtigste Quellkategorie die Verwendung von Lösemitteln und lösemittelhaltigen Produkten. Weitere Emissionen entstehen in der Landwirtschaft (Dünger) und in der Industrie. Auch kleine Feuerungsanlagen emittieren nennenswerte Mengen von VOCs. Größere Kraftwerksanlagen und Industriefeuerungen verursachen hingegen nur sehr geringe Emissionen. Von 1990 bis 2005 konnten in Deutschland die NMVOC-Emissionen von 3,6 Mio. t auf 1,25 Mio. t gesenkt und somit um etwa zwei Drittel zurückgeführt werden (UBA 2007, Abbildung 1).

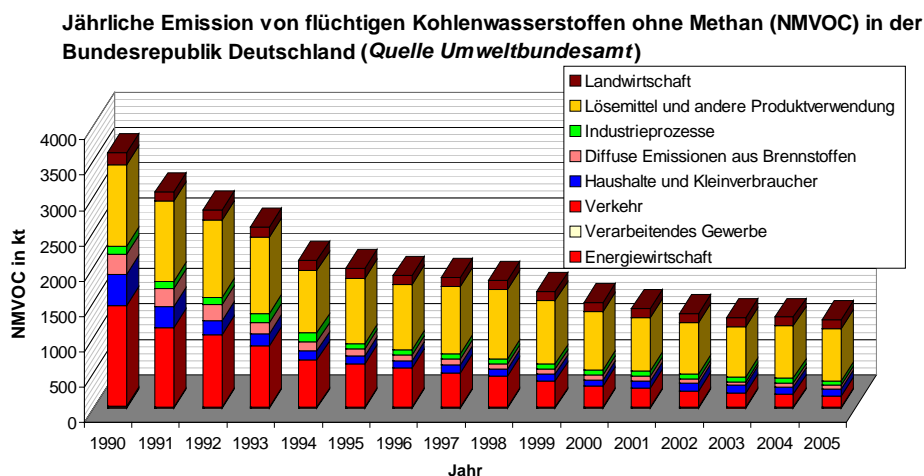


Abbildung 1 Jährliche Emission von Nichtmethan-VOCs in Bundesrepublik Deutschland (Umweltbundesamt UBA 2007)

Für die weltweite Entwicklung ist dies jedoch nicht repräsentativ. Vor allem in Schwellen- und Entwicklungsländern steigt die Emission von VOC wie auch anderen Luftschadstoffen

im allgemeinen weiterhin an. Verbesserung an Motoren, Zusammensetzung der Kraftstoffe und Einführung von Katalysatoren setzten sich weniger schnell durch und werden durch Bevölkerungswachstum und erhöhte Motorisierung ausgeglichen.

Neben dem Formaldehyd können die wichtigsten flüchtigen aromatischen Kohlenwasserstoffe mit der DOAS-Langpfad-Technik in der Atmosphäre nachgewiesen werden (siehe z.B. Kap8). Durch das aromatische Elektronensystem bei dem die π -Elektronen delokalisiert sind, ist ihre Absorption zu weit größeren Wellenlängen als bei den Alkanen oder Alkenen verschoben. Bei monozyklische Aromaten liegt die Absorption zwischen 250 und 290nm. Mit steigender Ringzahl verschiebt sich die Absorption weiter zu höheren Wellenlängen, (*Haken und Wolf 1998*) allerdings ist dies mit immer schwächere differentieller Struktur verbunden (Abbildung 2).

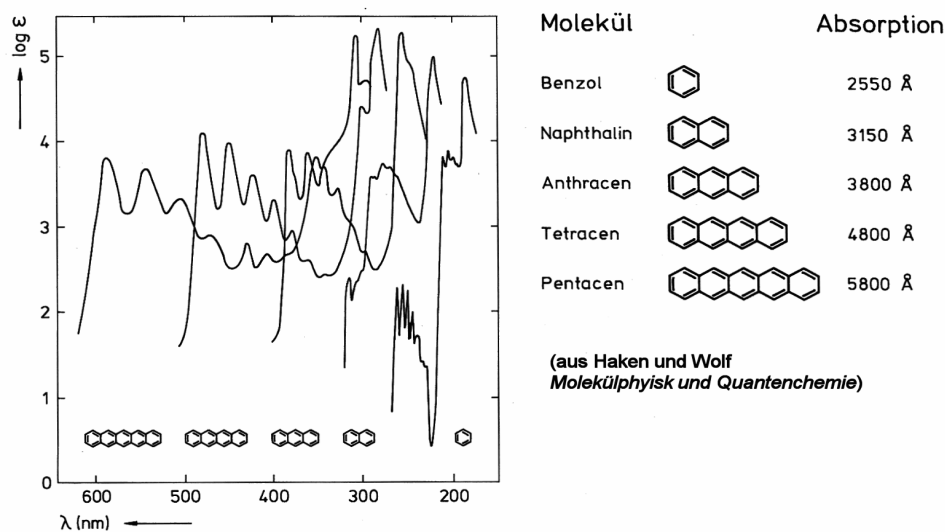


Abbildung 2 Vergleich der Absorptionen von aromatischen Verbindungen mit steigender Ringzahl (flüssige Phase)

Als Beispiele für DOAS-Messungen von Aromaten sei auf folgende Arbeiten verwiesen: Barbara Trost (Aromatenmessung in Heidelberg *Trost 1994*), Thomas Etzkorn (Bestimmung von Wirkungsquerschnitten von Aromaten, *Etzkorn 1999*) Ralf Ackermann (Messung in Straßentunneln mit White-Zelle, *Ackermann 2000*) sowie Rainer Volkamer (verbesserte Quantifizierung der Sauerstoffabsorption *Volkamer 1998*, Photooxidationsstudien von BTX-Aromaten in Smog-Kammerexperimenten *Volkamer 2001*).

2.4 Photochemischer Smog- „Sommersmog“

Unter Photochemischen Smog wird die Bildung von Ozon unter Sonneneinstrahlung und Anwesenheit erhöhter NO_x - und VOC-Werte verstanden, bei der die Konzentration von Ozon über den natürlichen Werte von etwa 40ppb überschreitet. Damit verbunden ist u.a. auch eine Bildung von sekundären organischen Aerosolen, sowie Aldehyden und Peroxyacetylnitrat (PAN).

2.4.1 Quellen von atmosphärischen Radikalen

Radikale sind chemische Verbindungen, die aufgrund eines ungepaarten Elektron in der Valenzschale hochreaktiv sind. Reaktion mit anderen Molekülen können sowohl als radikalische Substitution, als auch Addition erfolgen und führen zu neuen Radikalen. Es entsteht somit eine Reaktionskette, bis diese durch Reaktion zweier Radikale miteinander ihren Abbruch findet. In der Atmosphäre kommen den freien Radikalen eine besondere Bedeutung zu, da über diese (und dem Ozon), anthropogen und biogen emittierte Kohlen-

wasserstoffe abgebaut werden. Man spricht deshalb auch vom „Waschmittel der Atmosphäre“. Die wichtigsten Radikale am Tage sind das Hydroxylradikal OH^\bullet und das Hydroperoxyradikal HO_2^\bullet . Diese werden oft mit dem Ausdruck HO_x zusammengefasst.

Das OH-Radikal wird am Tage gebildet und reagiert sehr schnell mit Kohlenwasserstoffen. Die Konzentration liegt am Tage bei Sonnenschein zwischen $2\text{-}10\cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$. In der Nacht liegt die Konzentration bis zu zwei Größenordnungen unter den Tageswerten (*Plass-Dülmer et al. 1998*).

In der Nacht wird ihre Rolle zum Teil vom NO_3 -Radikal (10^8 cm^{-3}) übernommen, wobei dieses mit den meisten Kohlenwasserstoffen viel langsamer reagiert als das OH-Radikal.

Mit der in dieser Arbeit verwendeten breitbandigen DOAS-Technik lassen sich OH und HO_2 -Radikal nicht messen, da die entsprechenden optischen Dichten zu gering sind, bzw. im Fall des HO_2 zu wenig strukturiert sind. Das OH-Radikal kann aber mit hochauflösender Laser gestützter Langpfad-DOAS-Technik, oder mit der laserinduzierten Fluoreszenz nachgewiesen werden. (*Brauers et al. 1996*). Dies ist hier auch insofern von Interesse da mit diesem auch erstmals Naphthalin, spektroskopisch in der Atmosphäre nachgewiesen wurde. Die hier verwendete DOAS-Verfahren mit breitbandige Lichtquelle ist aber sehr gut geeignet die wichtigsten Vorläufersubstanzen, HCHO, HONO und Ozon zu messen. Zusammen mit dem aktinischen Fluss von der Sonne, gemessen mit Spektralradiometrie, lassen sich die Photolysefrequenzen J_i bestimmen und aus diesen die Bildungsrate für das OH-Radikal abschätzen. Tatsächlich war ein Ziel der in Kapitel 8 beschriebenen MCMA-2006 Kampagne, den Zusammenhang zwischen Vorläufersubstanzen und OH-Konzentration besser zu quantifizieren.

2.4.2 Photochemie

Die Photolyse von Spurengasen ist die Hauptquelle von Radikalen in der Atmosphäre. Die Photolysefrequenz J_i der Substanz i ergibt sich zu

$$J_{i,j} = \int Q(\lambda) \sigma_i(\lambda, T) \Phi_{i,j}(\lambda, T) d\lambda, \quad (2.6)$$

aus Photonenflussdichte oder solarem aktinischer Fluss $Q(\lambda)$, dem Wirkungsquerschnitt der entsprechenden Substanz $\sigma_i(\lambda)$ sowie die spektrale photolytische Quanteneffizienz $\Phi_{ij}(\lambda)$. Wobei die letzte Größe dem Verhältnis der photolysierten Molekülen und der Zahl der absorbierten Photonen der Wellenlänge λ entspricht. Mit dem Index j werden mehrere mögliche Photolysekanäle berücksichtigt.

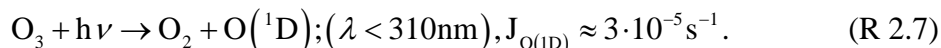
Tabelle 1 zeigt die wichtigsten Photolysereaktion atmosphärischer Substanzen zusammen mit der maximalen Photolysewellenlänge. Oberhalb dieser Wellenlängen reicht die Energie der Photonen nicht um die Photodissoziation auszulösen. Der aktinische Fluss wird entsprechend der Absorption von Gasen und Extinktion durch Streuung nach dem Lambert-Beer-Gesetz geschwächt. Deshalb nimmt J_i mit der Höhe zu. Die Abschwächung der Einstrahlung durch die Emission von Spurengasen und Aerosolen führt damit zu einer Veränderung der Photolysefrequenzen und somit des Radikalbudget. Dieses wiederum hat Einfluss auf viele chemische Prozesse, wie z.B. dem Abbau von Schadstoffen.

Tabelle 1 Grenzwellenlänge der Photolyse wichtiger atmosphärische Substanzen,(vereinfachte Darstellung) nach Seinfeld und Pandis 2006

Photolysereaktion	λ_{\max}
$O_2 \xrightarrow{h\nu} O + O$	240nm
$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2OH^\bullet$	290nm
$O_3 \xrightarrow{h\nu} O_2(a^1\Delta_g) + O(^1D)$	310nm
$HCHO \xrightarrow{h\nu} H^\bullet + HCO^\bullet$	337nm
$HCHO \xrightarrow{h\nu} H_2 + CO$	365nm
$HONO \xrightarrow{h\nu} NO + OH^\bullet$	390nm
$NO_2 \xrightarrow{h\nu} NO + O(^3P)$	420nm
$NO_3 \xrightarrow{h\nu} NO_2 + O(^3P)$	700nm
$NO_3 \xrightarrow{h\nu} NO + O_2$	580nm

2.4.3 Quellen für HO_x-Radikale

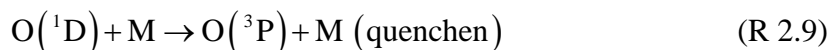
Hydroxyl-Radikale werden durch die Photolyse von Ozon erzeugt, bei der ein angeregtes Sauerstoffatom O(¹D) entsteht



Durch sehr schnelle Reaktion mit Wasserdampf entstehen zwei OH-Radikale:



Alternativ kann das angeregte Sauerstoffatom auch durch Stöße mit Luftmolekülen, also N₂ oder O₂ in den Grundzustand überführt werden.

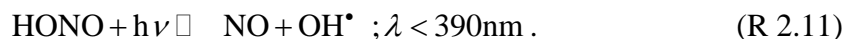


Dies geschieht in der unteren Troposphäre in 90% der Fälle aufgrund der höheren Konzentration von H₂O. Auf der Basis der obigen drei Reaktionsgleichungen lässt sich Bildungsrate des Hydroxylradikals zu

$$P(\text{OH}) = \frac{2J_{O(^1D)} [O_3] k_{H_2O} [H_2O]}{k_{O_2} [O_2] + k_{N_2} [N_2] + k_{H_2O} [H_2O]} \quad (2.10)$$

bestimmen. Dabei sind k_{O_2} , k_{N_2} und k_{H_2O} die Reaktionskonstanten für (R 2.8) und (R 2.9)

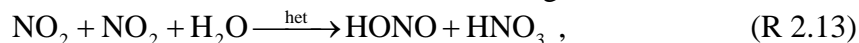
Während der Morgenstunden ist die Photolyse von salpetriger Säure eine wichtige OH-Quelle



Für die Bildungsrate gilt somit

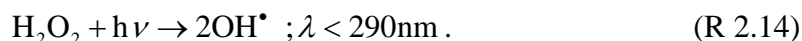
$$P(\text{OH})_{\text{HONO}} = J_{\text{HONO}} [\text{HONO}]. \quad (2.12)$$

Am Tage ist HONO-Konzentration aufgrund der Photolyse sehr niedrig. HONO wird durch heterogene Reaktion von NO₂ mit einem Wassermolekülen gebildet z.B.



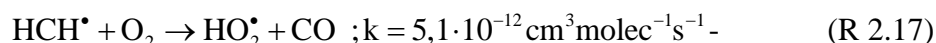
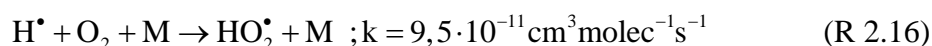
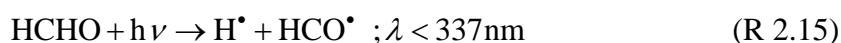
und stellt damit ein wichtiges Reservoir für das OH-Radikal dar. Eine umfangreiche Untersuchung vor allem der heterogene Bildung von HONO an städtischen Oberflächen unter Zuhilfenahme von Langpfad- und Whitezellen-DOAS-Messungen findet sich bei *Trick 2004*. Höhenprofile von HONO wurden u.a. von Hans-Jörg Veitel mittels Langpfad-DOAS-Technik in Heidelberg gemessen (*Veitel 2002*).

Die Photolyse von Wasserstoffperoxid ($[H_2O_2] \approx 1\text{-}4$ ppbv (*Finlayson-Pitts und Pitts, 2000*)) ist mit $J_{H_2O_2} \approx 7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ein weitere, wenn auch untergeordnete Quelle für das OH-Radikal

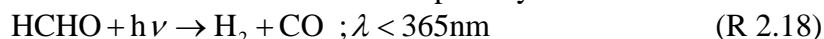


In der Nacht werden OH und HO_2 durch Reaktion von Alkenen mit Ozon oder dem NO_3 -Radikal gebildet (*Platt et al. 1990*) gebildet.

HO_2 -Radikale werden auch durch die Photolyse von Formaldehyd oder länger-kettigen Aldehyden gebildet. Am wichtigsten Beispiel von Formaldehyd geschieht dies entweder über die Reaktion mit Hydroxy- oder dem Methylradikal:



Formaldehyd kann auch zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid photolysieren.



Eine ausführliche Darstellung über die Bedeutung von Formaldehyd findet sich in der Dissertation von Claudia Hak (*Hak 2006*) die u.a. auf Langpfad-DOAS-Messungen, auf im Ballungsraum von Mailand und Mexiko-Stadt beruhen.

In Abbildung 3 wird der die HO_x -Produktionsrate von HONO, HCHO und Ozon während der MCMA-2003 Kampagne in Mexiko Stadt gezeigt. Dabei ist Formaldehyd die wichtigste Quelle für HO_x außer in den frühen Morgenstunden in der die HONO-Photolyse dominierend ist.

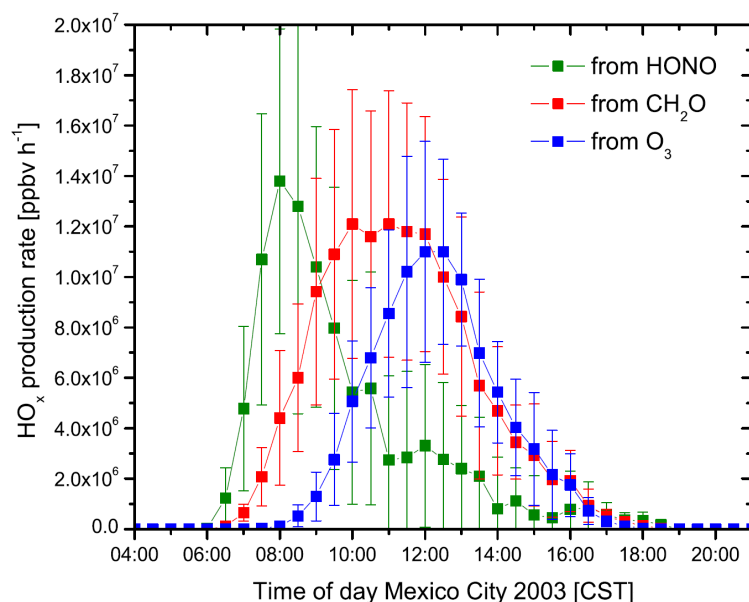
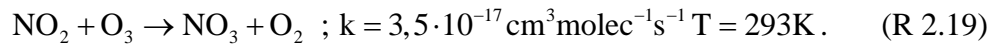


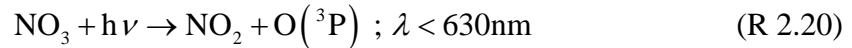
Abbildung 3 Mittlere Tagesgang der HO_x -Radikalproduktionsrate von HONO, HCHO, und O_3 während MCMA-2003 Kampagne (Mexiko-Stadt April-Mai 2003 aus *Hak 2006*). Formaldehyd ist die wichtigste HO_x -Quelle am Tag.

2.4.4 Das Nitrat-Radikal

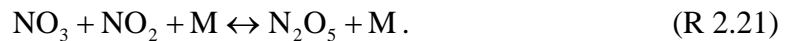
Die Reaktion von NO_2 mit Ozon ist die einzige wesentliche Bildungsreaktion für das NO_3 -Radikal



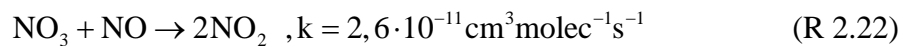
Tagsüber wird NO_3 sehr schnell photolysiert, mit Lebensdauer von 5 Sekunden und Konzentrationen im sub-ppt-Bereich.



Bei Anwesenheit von NO_2 stellt sich sehr schnell ein Gleichgewicht mit Distickpentoxid ein (*Seinfeld und Pandis 2006*)



Neben Gasphasen-Reaktionen mit NO

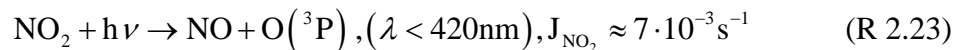


und Kohlenwasserstoffen, sind heterogene Reaktion und Niederschläge die hauptsächliche Senke für NO_3 . Die NO_3 -Konzentration in der Nacht kann zwischen wenigen ppt und einigen hundert ppt schwanken (*Finlayson-Pitts und Pitts, 2000*).

Das Nitrat-Radikal kann mit dem DOAS-Verfahren nachgewiesen werden. Bei einem Lichtweg von 5km beträgt die Nachweisgrenze zwischen 5-10ppt. Zur Bedeutung des NO_3 -Radikals und Messung mit DOAS-Langpfad-Technik sei als Beispiel auf die Dissertation von Andreas Geyer (*Geyer 2000*) verwiesen.

2.4.5 Photochemischer Kreislauf von NO_2 , NO und Ozon

Bei Anwesenheit von NO und NO_2 im Sonnenlicht, erfolgt die Bildung von Ozon durch die Photolyse von NO_2 bei Wellenlängen unter 420nm



wobei M einem Stoßpartner entspricht der die überschüssige Schwingungsenergie des angeregten Sauerstoffatoms aufnimmt. Mit fast der gleichen Geschwindigkeit wie es gebildet wurde reagiert Ozon mit NO und NO_2 wird regeneriert.



Damit stellt sich ein photostationäres Gleichgewicht zwischen Ozon, NO und NO_2 ein:

$$\left. \frac{d[\text{O}_3]}{dt} \right|_{\text{PSG}} = J_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2] - k_{\text{R}2.25} [\text{NO}] \cdot [\text{O}_3]_{\text{PSG}} = 0 \quad (2.26)$$

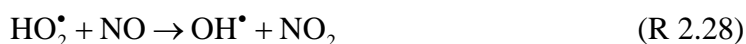
Dadurch stehen NO und NO_2 bei gegebener Ozonkonzentration und aktinischen Fluss in einem festen Verhältnis, dem so genannten Leighton-Verhältnis zu einander.

$$\frac{[\text{NO}]}{[\text{NO}_2]} = \frac{J_{\text{NO}_2}}{k_{\text{R}2.13} [\text{O}_3]_{\text{PSG}}} \quad (2.27)$$

Das Gleichgewicht stellt sich in Abhängigkeit von der NO-Konzentration bei 1ppb in 36min und bei 10 ppb innerhalb $\approx 3,6$ min ein (*Seinfeld und Pandis 2006*).

Die vor allem am Rand von Ballungszentren gemessenen Ozonwerte lassen sich nicht nach (2.27) mit den gleichzeitig bestimmten NO_x -Konzentrationen in Einklang bringen. Deshalb muss noch ein weiterer Reaktionsschritt zur Bildung von NO_2 aus NO ohne Reaktion mit

Ozon existieren. Dieser besteht in Reaktion von NO mit dem HO₂- oder einem anderen Peroxyradikal.



Diese Radikale entstehen aus der Photooxidation von Kohlenwasserstoffen die im folgenden diskutiert wird. Einen Überblick auf die Reaktionssysteme die zur Ozonentstehung beitragen wird in Abbildung 4 gegeben. Die Ozonproduktion wird angetrieben durch die NO₂-Photolyse und die Oxidation von NO welche wiederum durch die Photooxidation von Kohlenwasserstoffen ermöglicht wird. Formaldehyd, Ozon und salpetrige Säure fungieren als zusätzliche Reservoirs für das Hydroxylradikal, welches die zentrale Rolle im photochemischen Kreislauf spielt. Die Wirkung dieser Reaktionssysteme schlägt sich in den mittleren Tagesgängen wichtiger Substanzen sowie der Photolysefrequenz von Mexiko-Stadt im März 2006 in Abbildung 5 nieder. Emittede Kohlenwasserstoffe, hier die Aromate, werden durch Photooxidation abgebaut und es entstehen u. a. HCHO und Glyoxal (2.4.9). Dabei werden mehr Radikale gebildet als verbraucht und verstärken somit die Bildung von Ozon. Zu berücksichtigen ist, dass die Tagesgänge auch durch den Verlauf der planetaren Grenzschichtdicke beeinflusst werden.

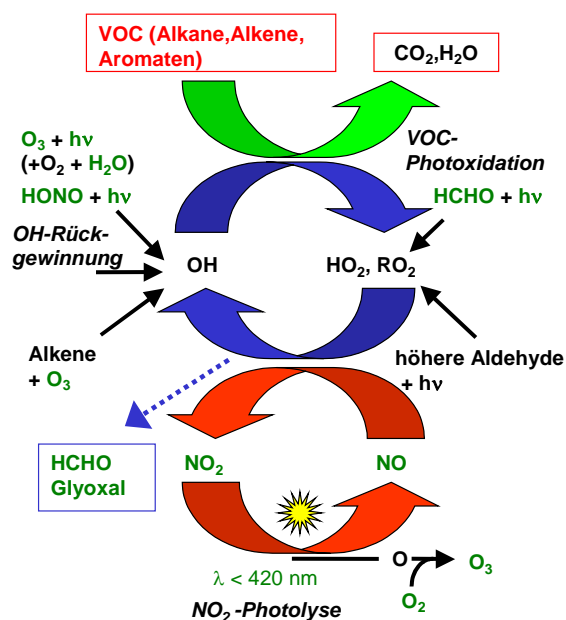


Abbildung 4 Reaktionszyklen von Ozon und Stickoxiden unter dem Einfluss von ROx (nach Trick 2004)

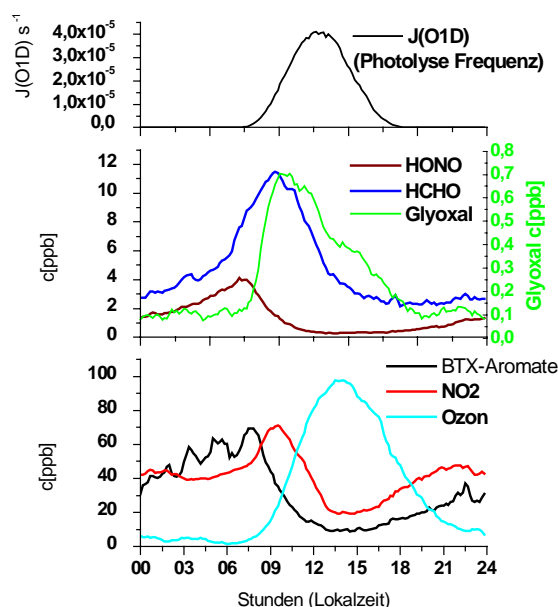


Abbildung 5 Mittlere Tagesgänge der Photolysefrequenz $J(\text{O}^{\text{1D}})$, HONO, HCHO; Glyoxal, NO₂, Ozon und der BTX-Aromate (Benzol, Toluol, Xylole) von Mexiko-Stadt März 2006

2.4.6 VOC- und NO_x-Limitierung der Ozonbildung

Die Entstehung von Ozon wird durch die Anwesenheit von VOCs und Stickoxiden in oben beschriebener Weise bestimmt. Modellierungen zeigen, dass die Ozonkonzentration stark nichtlinear von den Anfangswerten für NO_x und die VOCs abhängt. Bei Studien dieser Art wird die Entwicklung einer Luftmasse inklusiver des Transports und Ausdehnung d.h. Verdünnung, unter Variation der Anfangsbedingungen modelliert. Abbildung 6 zeigt das Ergebnis einer solchen Studie für Atlanta als Ozon-Isopleth-Graph (Jeffries und Crouse 1990). Dabei ist erkennbar dass für einen festem NO_x-Startwert eine Erhöhung der VOC-Konzentration ab einem bestimmten Punkt keine Erhöhung der Ozonkonzentration

zur Folge hat. Damit ist Ozonproduktion NO_x -limitiert. Umkehrt ergibt sich der VOC-limitierte Fall wenn eine Erhöhung der NO_x -Konzentration keine Steigerung der Ozonproduktion zur Folge hat.

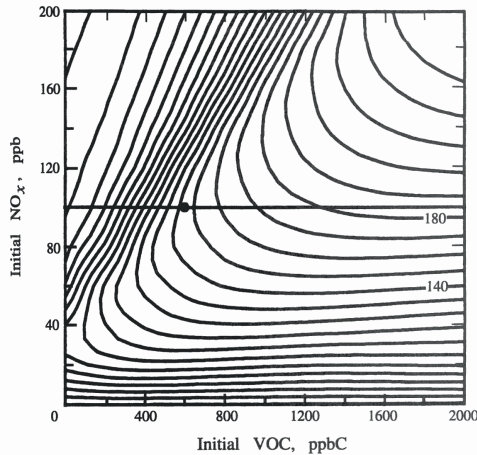


Abbildung 6 Ozon-Isopleth-Graph basierend auf der Simulation der Chemie entlang von Luftmassen-Trajektorien in Atlanta (*Jeffries und Crouse 1990*). Jedes Isopleth ist 10ppb höher in O_3 wenn man sich nach rechts bewegt.

2.4.7 Photochemie der Alkane

Nichtmethan-Alkane stellen 60% der NMVOC in Mexiko-Stadt da (*Molina et al. 2007*). Von diesen fallen 35% auf Propan und 25% auf Butan. Alkane reagieren, sowohl mit dem OH- als auch dem NO_3 -Radikal durch H-Abstraktion



Die Reaktion mit NO_3 ist von geringerer Bedeutung (<10%) (*Seinfeld und Pandis*). Der Alkylrest R^\bullet reagiert sehr schnell mit Sauerstoff zum Alkylperoxy-Radikal



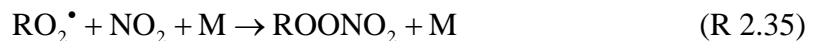
Dieses reagiert mit Stickstoffmonoxid entweder zu



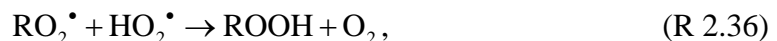
und bewirkt damit die oben beschriebene Regenerierung von NO_2 und ist ein Beispiel für die Entstehung von Sommersmog, oder zu



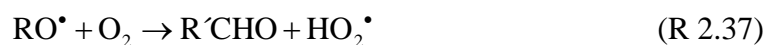
und bildet das Alkylnitratradikal, dabei überwiegt erstere Variante (*Seinfeld und Pandis 2006*). Das Alkylperoxy-Radikal RO_2^\bullet kann auch mit NO_2 zu Peroxynitraten reagieren



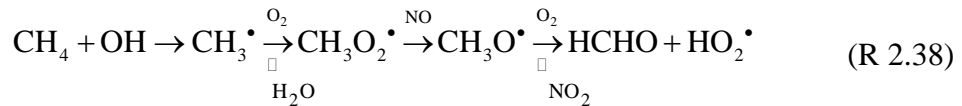
und dem Abbruch der Radikalreaktionskette bewirken. Damit bestimmen die Stickoxide die Konzentration von freien Radikalen in der Atmosphäre. Möglich sind auch Reaktionen mit dem OH_2 -Radikal



oder anderen RO_2^\bullet -Radikalen. Das Alkoxy-Radikal RO^\bullet aus (R 2.33) kann mit Sauerstoff ein Aldehyd und HO_2 -Radikal bilden



Womit durch (R 2.28) erneut OH gebildet werden kann. Über Reaktionen wie diese werden Alkane in der Atmosphäre abgebaut. Der Weg führt dabei meist über das Formaldehyd. Dieses entsteht zum Beispiel auch aus Methan durch folgende (vereinfachte) Reaktionskette:



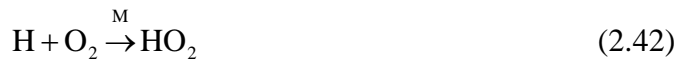
Der weitere Abbau erfolgt entweder durch das OH-Radikal



oder durch Photolyse nach (R 2.15) und (R 2.18). Kohlenmonoxid reagiert mit OH-Radikal zu Kohlendioxid und Wasserstoffatom.



und weiter zum HO₂-Radikal



Für die Photooxidation von einem Methanmolekül wird ein OH-Radikal verbraucht, aber 2 OH-Radikale erzeugt (Seinfeld und Pandis 2006).

2.4.8 Photochemie der Alkene

Alkene werden sowohl über die Reaktion mit Hydroxylradikal als auch über NO₃ und Ozon abgebaut. In Mexiko-Stadt stellen sie 6% der NMVOC da. Davon fallen 40% auf Ethen (Molina et al.2007). Als Beispiel werden Reaktionen von Propen mit dem OH-Radikal (Abbildung 7) und NO₃ Radikal (Abbildung 8) gezeigt. Als Produkte entstehen Aldehyde (hier Formaldehyd und Ethanal) sowie Nitratopropyl(peroxy)-Radikal und HO₂-Radikal. Die Reaktion mit Ozon führt über einen Angriff der Doppelbindung zunächst zu Ozoniden, die anschließend schnell zu Ketonen bzw. Aldehyden und einem Biradikal zerfallen (Seinfeld und Pandis 2006).

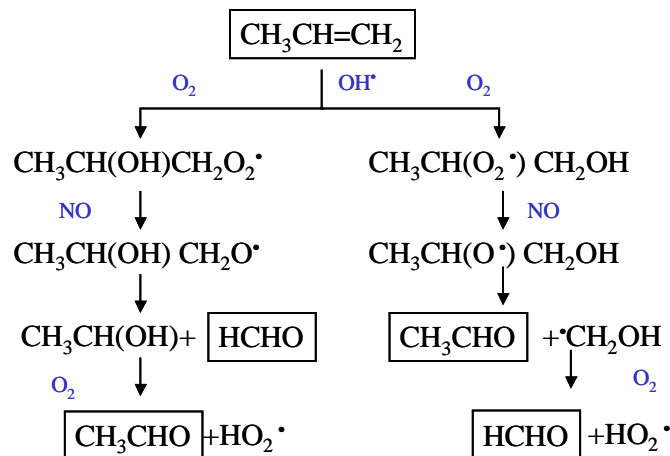


Abbildung 7 Reaktionsmechanismus von Propen mit OH-Radikal führt zu Formaldehyd oder Ethanal und einem Hydroperoxylradikal

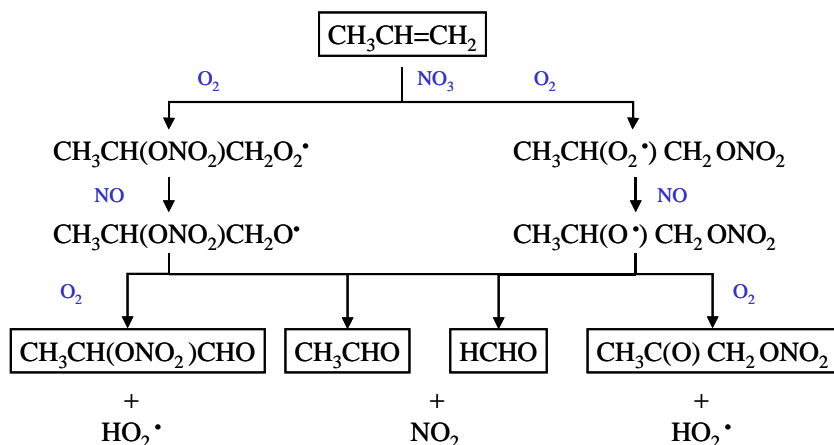


Abbildung 8 Reaktionsmechanismus von Propen mit NO_3 -Radikal führt zu Formaldehyd oder Ethanal und Nitratopropyl(peroxy)-Radikal

2.4.9 Photochemie aromatischer Kohlenwasserstoffe

Die am häufigsten vorkommenden aromatischen Bestandteile von Emissionen aus Abgasen oder Lösungsmitteln sind in der Reihenfolge ihres Vorkommens Toluol, Xylol, Ethylbenzol und Benzol (Abbildung 9). Weiterhin wichtig sind 1,3,5- und 1,2,4-Trimethylbenzol. Darüber hinaus existieren noch weitere Benzolderivate mit mehr und längeren Seitenketten. Diese kommen dann in immer geringeren Konzentration vor und zeigen ein wenig ausgeprägte spektrale Struktur so dass diese nicht mehr mit der DOAS-Technik nachgewiesen werden können.

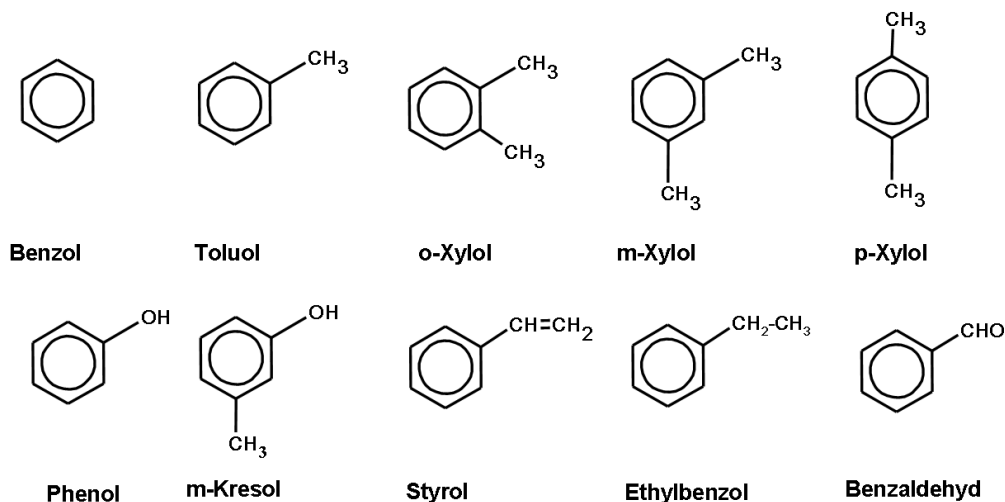


Abbildung 9 Beispiele für wichtige monozyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Aromatische Verbindungen haben einen Anteil von 16% an den NMVOC in Mexiko-Stadt (Molina et al. 2007). Benzol, Toluol und die Xylole werden oft als BTX-Aromaten, bzw. mit Ethylbenzol als BTXE-Aromaten zusammengefasst. Die drei Xylolisomere zeigen sehr unterschiedliche Reaktionskonstanten für die Reaktion mit dem OH-Radikal (Atkinson 1994). Deshalb ist es wichtig diese unterscheiden zu können, was aufgrund ihrer unterschiedlichen Absorptionsstruktur gut mit DOAS möglich, aber z.B. der Massenspektroskopie versagt ist. Die Konzentrationen von Phenol, Styrol und Benzaldehyd sind meist deutlich geringer, aufgrund der ausgeprägten Absorptionsstruktur sind diese aber ebenfalls in verschmutzter städtischer Atmosphäre gut mit dem DOAS-Verfahren (Ackermann 2000) nachzuweisen.

Die BTEX-Aromate werden vor allem durch Reaktion mit dem OH-Radikal abgebaut. Dabei kann das OH-Radikal an einem Alkylrest (H-Abstraktion, zu 10%) oder direkt am

Ring (zu 90%) angreifen und zur Bildung eines (Methyl)-Hydrocyclohexadienyl-Radikals („OH-Addukt“) führen (Abbildung 10). Die Abstraktion von Wasserstoffatomen führt hauptsächlich zur Bildung von aromatischen Aldehyden.

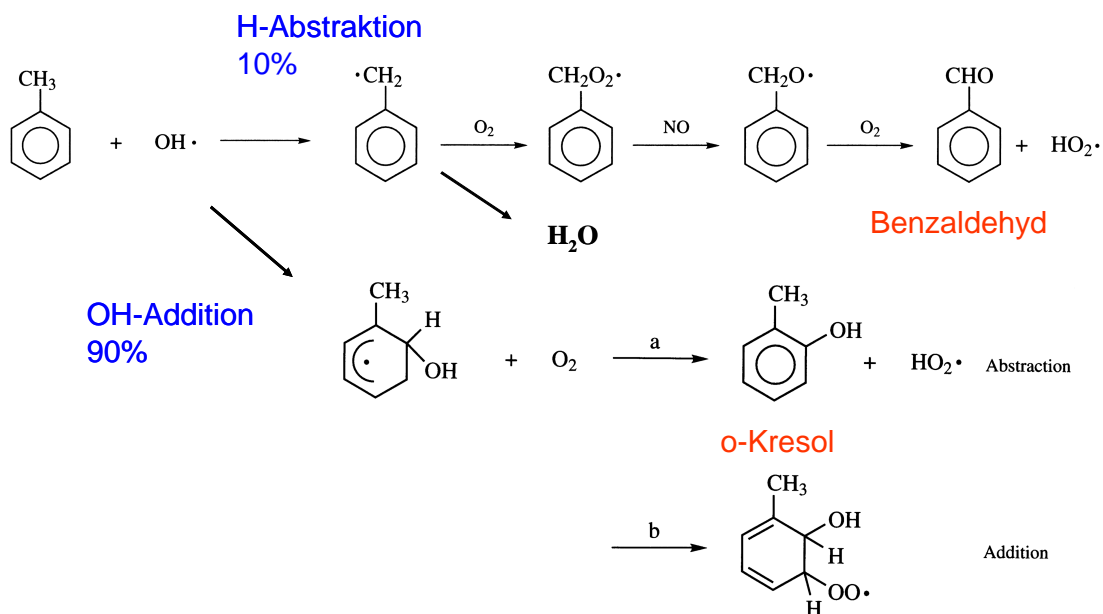
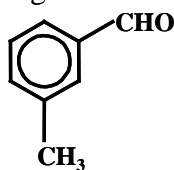
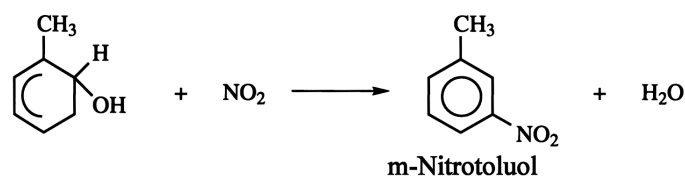


Abbildung 10 Photooxidation von Toluol mit Bildung von Bendaldehyd, o-Kresol (Seinfeld und Pandis, 2006)

Ähnliche Reaktionswege existieren auch für Benzol oder die Xylole. Mit letzteren führt die H-Abstraktion am Methylrest zur Bildung von Toluolaldehyden z.B. m-Toluolaldehyden.



Die NO₂-Reaktion mit dem OH-Addukt führt zu den Nitroaromaten:



Nitrotoluole absorbieren zwar im selben Bereich wie die anderen monozyklischen Aromate, zeigen aber kaum differentielle spektrale Strukturen.

Reaktion des OH-Addukts mit dem Sauerstoff-Molekül führt zur Bildung von Kresolen (H-Abstraktion Abbildung 10) oder zur Bildung eines aromatischen Peroxy-Radikal durch Addition an den Ring (Calvert et al. 2002).

Alkylperoxy-Radikale reagieren im allgemeinen mit NO zu Alkoxyradikalen (R 2.33). Bei aromatischen Peroxy-Radikalen wird stattdessen eine Zyklisierung mit Bildung eines bi-zyklischen Radikals vermutet (Abbildung 11).

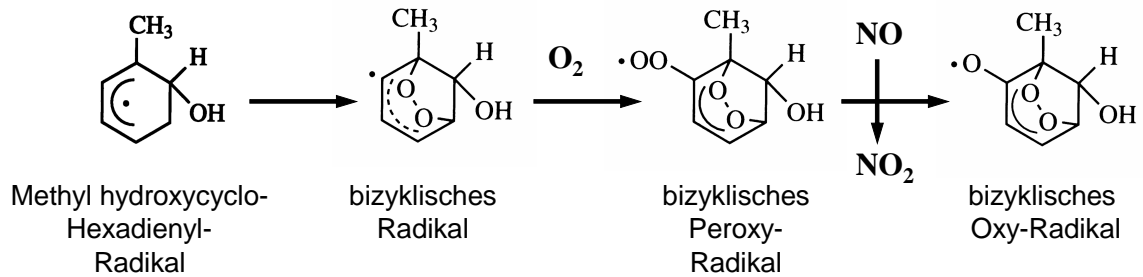
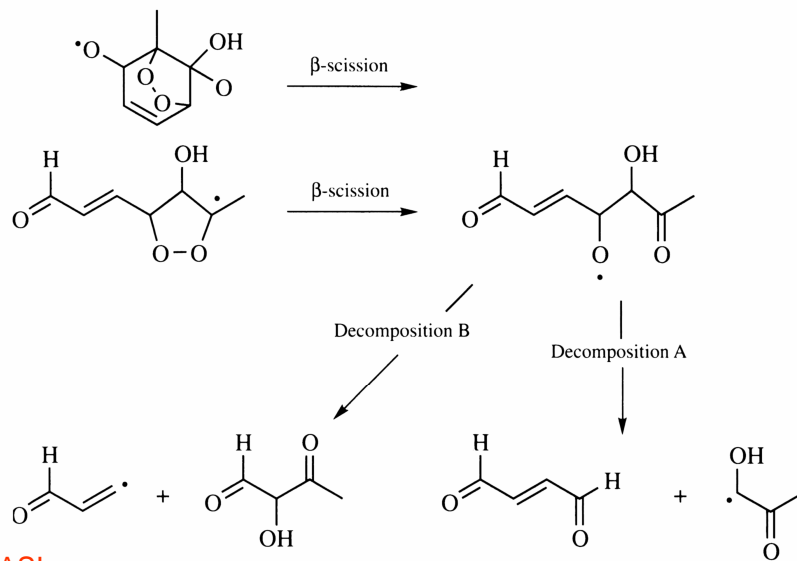


Abbildung 11 Vermutete Reaktionen des Touol-OH-Addukts (Calvert et al. 2004)

Dieses bildet mit O₂ ein bitykisches Peroxyradikal welches unter Oxidation von NO zum bitykischen Oxyradikal reagiert (Seinfeld und Pandis 2006).



Messbar mit DOAS!

Typische beobachtete Produkte:

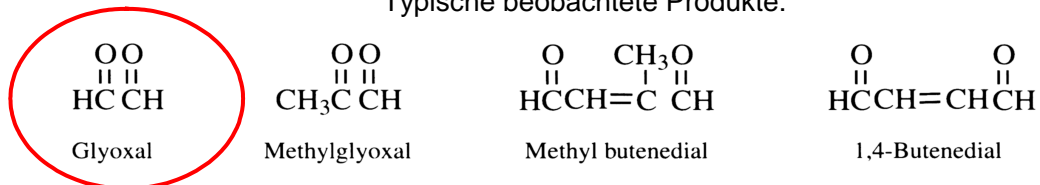


Abbildung 12 Ringöffnung des bitykischen Oxyradikals als Beispiel für den Abbauweg von aromatischen Verbindungen. Typische beobachtete Produkte sind Aldehyde und Ketone von denen das Glyoxal mit DOAS beobachtet werden kann (Graphik nach Seinfeld und Pandis 2006)

Typische beobachtete gasförmige Produkte der Ringöffnung sind Dialdehyde wie Glyoxal (Ethandial), Methylglyoxal und Butenedial. Deren Nachweis in Atmosphäre ist damit eine Indikation für die Photooxidation von Aromaten. Glyoxal kann mit DOAS-Verfahren nachgewiesen. In der Atmosphäre gelang dies erstmals während der MCMA-2003 Kampagne (Volkamer et al. 2005) mit Langpfad-DOAS-Technik. Mittlerweile gibt es auch Messungen von Glyoxal durch satellitengestützte Instrumenten (Beirle et al. 2004) mit Streulicht-DOAS-Technik am Boden (Sinreich et al. 2007).

2.5 Polyaromatische Kohlenwasserstoffe

Polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs) bestehen aus zwei oder mehreren aromatischen Ringen. Der einfachste (annelierte) Vertreter ist das Naphthalin C₁₀H₈ mit zwei,

gefolgt vom Phenanthren $C_{14}H_{10}$ und Anthracen $C_{14}H_{10}$ mit jeweils drei Ringen (Abbildung 2).

Polyaromatische Kohlenwasserstoffe sind ursprünglich bekannt als Bestandteile des Steinkohleteers. In urbaner Atmosphäre kommen sie vor allem durch Emission bei unvollständiger Verbrennung vor. Hauptquellen sind Abgase vor allem von Dieselmotoren und Heizungsanlagen. Hauptsenke ist die Reaktion mit dem OH-Radikal und führt zu Lebensdauern von weniger als einem Tag (Atkinson und Arey, 1994).

Während Naphthalin selbst nicht als karzinogen gilt, kann die Reaktion mit OH- oder NO_3 zu mutagenen Nitronaphthalinen führen (Sasaki et al. 1997). Naphthalin und Methyl-naphthaline befinden sich aufgrund ihres hohen Dampfdruckes hauptsächlich in der Gasphase während höhere Polyaromate vor allem an Partikeln vorkommen. Die einfachste nichtannelierte aromatische Substanz ist das Biphenyl mit zwei Benzolringen ($C_6H_5-C_6H_5$). Tabelle 2 zeigt die Dampfdrücke sowie Schmelz- und Siedepunkte einiger mono- und polyzyklischer Aromate.

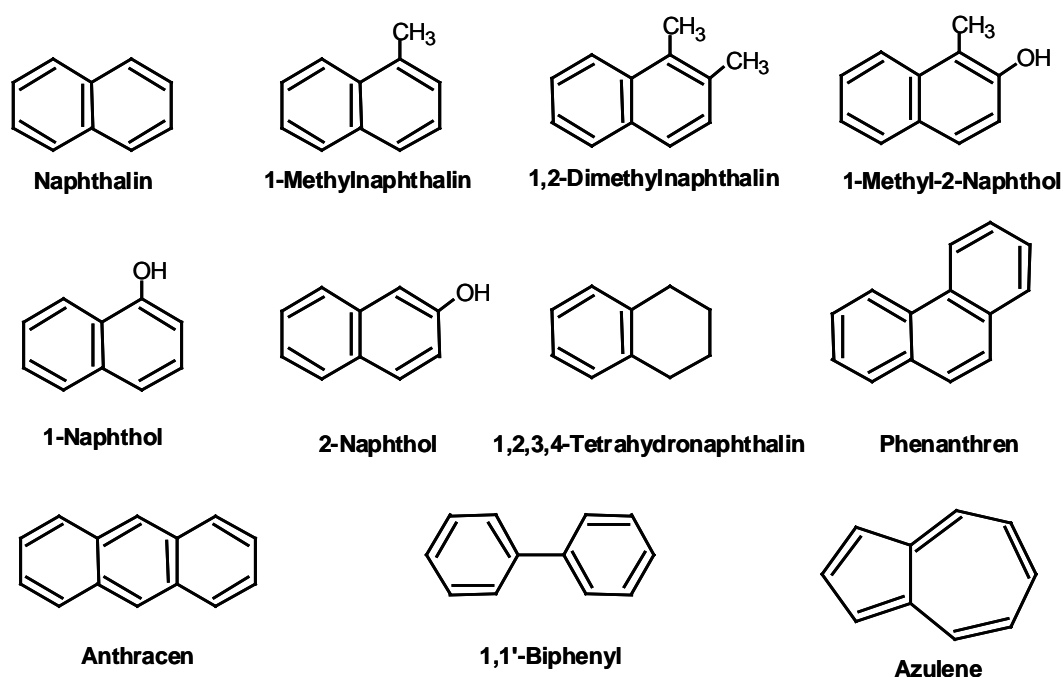


Abbildung 13 Beispiele für Polyaromaten

PAHs wurden bisher vor allem mit Chromatographie und Protonen-Transferreaktions-Massenspektroskopie (PTR-MS) (Hewitt et al. 2003) gemessen. Brandenburger et al. 1997 benutzte Laserspektroskopie und eine White-Zelle in Verbindung mit DOAS-Technik zur Messung von Naphthalin. Dabei wurden in ländlicher Gegend Werte zwischen 2 und 16 ppt gefunden. Naphthalin-Messungen in der Gasphase wurde mit lasierinduzierter Fluoreszenz von Martinez et al. 2003 in Nashville TN, Houston TX und New York City, und vorgenommen. Dabei wurden vereinzelt maximale Werten von (250 ± 6) ppt gemessen. Für New York ergab sich ein mittleres Tagesgangmaximum von 40 ppt in der Morgenstunden und ein Minimum von 12 ppt am Nachmittag. Die Korrelation zu NO_x betrug $r^2=0,56$ die zu CO 0,56 und zu den Nichtmethan-VOC 0,42, womit der Verkehr als Hauptquelle angesehen wurde.

Naphthalin und seine Derivate mit Alkylgruppen mit ein oder zwei Kohlenstoffatomen gehören zu den am häufigsten in der Atmosphäre anzutreffenden polyzyklischen Kohlenwasserstoffen in der Gasphase. Der Abbau verläuft hauptsächlich über Reaktionen mit dem OH-Radikal. In Smogkammerexperimenten wurden verschiedene Dicarbonyle als Produkte unter Ringöffnung und sowie ringerhaltende Produkte vermutlich Epoxide gefunden.

Tabelle 2 Physikalische Eigenschaften einiger Aromate und Polyaromate (Schwarzenbach et al. 2003)

		M [g/mol]	Tm [°C]	Tb [°C]	log ps/Pa
Benzol	C6H6	78,1	5,5	80,1	4,1
Toluol	C7H8	92,2	-95	110,6	3,57
Phenol	C6H6O	94,1	40,9	181,8	1
2-Nitrophenol	C6H5NO3	139,1	44,7	215	1,26
Naphthalin	C10H8	128,2	80,2	218	1,05
1-Methylnaphthalin	C11H10	142,2	-22	244	0,92
Biphenyl	C12H10	154,2	71	255,9	0,11
2-CBP (PCB)	C12H9Cl	188,6	34	274	-0,3
Phenanthren	C14H10	178,2	101	339	-1,66
Anthracen	C14H10	178,2	217,5	341	-3,01

M-molare Masse, Tm- Schmelzpunkt, Tb-Siedepunkt, ps/Pa Dampfdruck bei 20°C

Unter den sekundären Produkten fanden sich Phthalsäureanhydrid und deren Derivate (Wang et al. 2007). Abbildung 14 zeigt ein Beispiel für ein Reaktionsschema für Naphthalin mit dem OH-Radikal. In Tabelle 3 werden Reaktionskonstanten für Gasphasenreaktionen von einigen PAH mit OH-Radikal, NO₃-Radikal und Ozon sowie die Lebensdauer gegenüber der Reaktion mit OH ($1,6 \cdot 10^6$ Molek·cm⁻³ gezeigt (Atkinson und Arey 1994). Im Allgemeinen sind Gasphasenreaktion von Polyaromaten weit weniger bekannt als die von Alkanen oder Alkenen.

Tabelle 3 Reaktionskonstanten bei Raumtemperatur für Gasphasen-Reaktion von OH-, NO₃-Radikal sowie O₃, sowie Lebensdauer für Reaktion mit OH-Radikal für einige PAH und Nitro-PAH nach (Atkinson und Arey 1994)

	k(OH)	k(NO ₃)	k(O ₃)	Lebensdauer mit OH ^{a)}
PAH				
Naphthalin	$2,16 \cdot 10^{-11}$	$3,6 \cdot 10^{-29}$ [NO ₂]	$< 2 \cdot 10^{-19}$	8,0 h
1-Methylnaphthalin	$5,3 \cdot 10^{-11}$	$7,7 \cdot 10^{-29}$ [NO ₂]	$< 1,3 \cdot 10^{-19}$	3,3 h
2-Methylnaphthalin	$5,2 \cdot 10^{-11}$	$1,08 \cdot 10^{-27}$ [NO ₂]	$< 4 \cdot 10^{-19}$	3,3 h
2,3-Dimethylnaphthalin	$2,16 \cdot 10^{-11}$	$1,55 \cdot 10^{-27}$ [NO ₂]	$< 2 \cdot 10^{-19}$	2,3 h
Dimethylnaphthalin				
Biphenyl	$7,2 \cdot 10^{-12}$	$3,6 \cdot 10^{-29}$ [NO ₂]	$< 2 \cdot 10^{-19}$	2 Tage
Fluoren	$1,3 \cdot 10^{-11}$		$< 2 \cdot 10^{-19}$	1,1 Tage
Phenanthren	$1,1 \cdot 10^{-11}$			5,6 h
Anthracen	$1,3 \cdot 10^{-11}$			1,3 h
Nitro-PAH				
1-Nitronaphthalin	$5,4 \cdot 10^{-12}$	$3,0 \cdot 10^{-29}$ [NO ₂]	$< 6 \cdot 10^{-19}$	2,7 Tage
2-Nitronaphthalin	$5,6 \cdot 10^{-12}$	$2,7 \cdot 10^{-29}$ [NO ₂]	$< 6 \cdot 10^{-19}$	2,6 Tage

^{a)} 12-Stunden OH-Konzentration von $1,6 \cdot 10^6$ Molek·cm⁻³

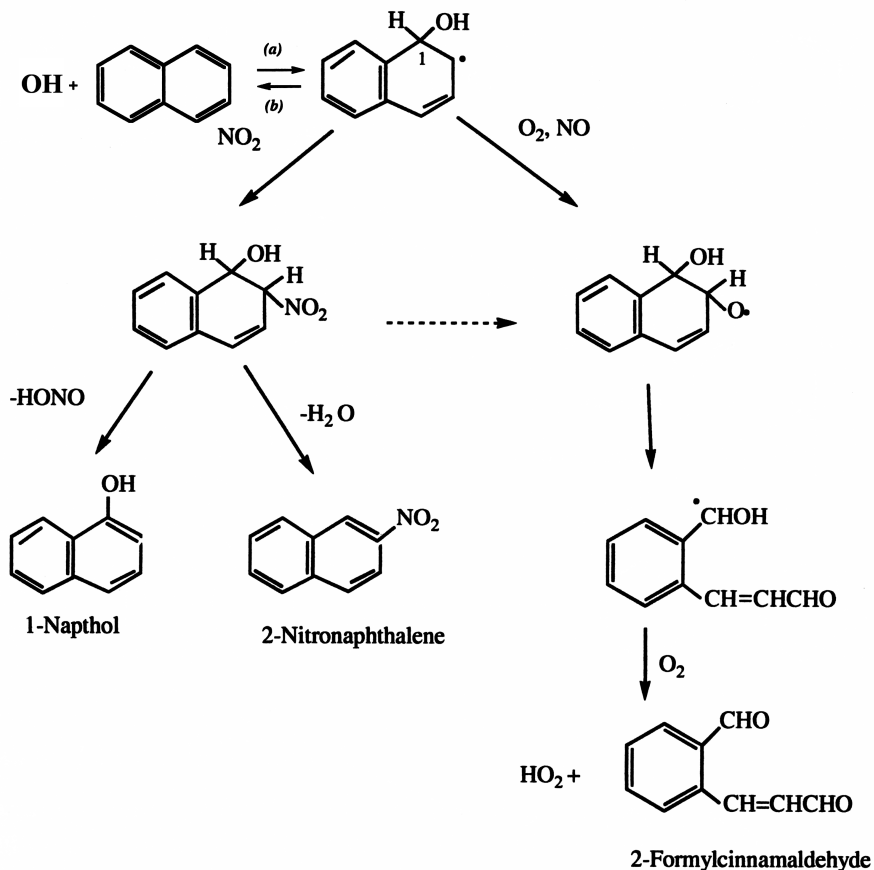


Abbildung 14 Reaktionsschema für Naphthalin mit dem OH-Radikal und Folgereaktionen nach Sasaki et al. 1997 entnommen aus Calvert et al. 2002

2.6 Photochemie und Sekundäre Organische Aerosole

Neben Spurengasen sind Aerosole eine weitere wichtige Gruppe von Substanzen in der Atmosphäre, mit sowohl natürlichen Ursprung als auch anthropogenen Quellen. Aerosole haben großen Einfluss auf den Strahlungshaushalt der Erde, dessen genaues Ausmaß noch Gegenstand der Forschung ist (IPCC 2006), auf Niederschlagsverteilung (Seinfeld und Pandis 2006) und die Gesundheit der Bevölkerung.

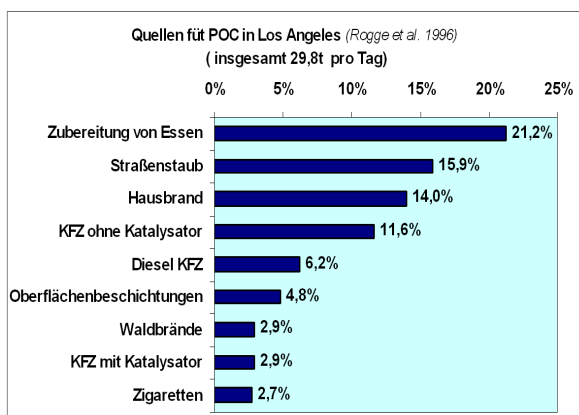


Abbildung 15 Quellen für primäre organische Aerosole aus Rogge et al. 1996

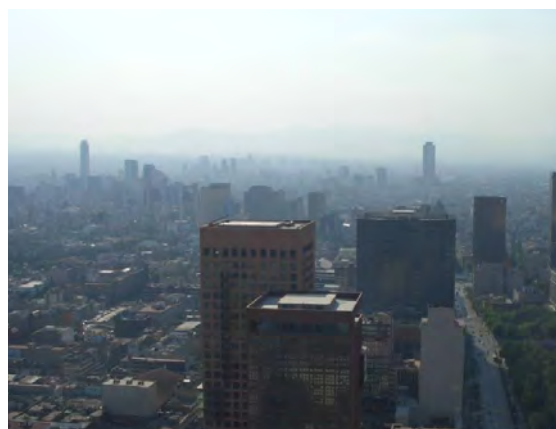


Abbildung 16 Smog über Mexiko-Stadt März 2006 (Foto von R.Sinreich)

Bei Aerosolen aus organischen Komponenten wird dabei zwischen primären organischen Aerosolen und sekundären unterschieden. Während primäre organische Aerosole direkt emittiert werden, Abbildung 15 zeigt eine Quellenstudie aus Los Angeles, werden sekundäre erst aus gasförmigen Vorläufersubstanzen durch Kondensation gebildet und sind damit ein Teil des Sommersmogs.

Das Prinzip der Bildung von sekundären organischen Aerosolen wird in Abbildung 17 illustriert. Ausgangsstoffe sind VOC in mit hohem Dampfdruck, die sich in der Gasphase befinden. Durch Photooxidation mit dem OH- oder Radikal reagieren diese zu Substanzen mit geringeren Dampfdruck z.B. Säuren (z.B. Calvert *et al.* 2002). Diese können entweder weiter zu Formaldehyd oder ähnlichen Substanzen abgebaut werden, oder es kommt zur Kondensation und damit zur Bildung von Partikeln. In stark belasteten Ballungszentren wie z.B. Mexiko-Stadt ist dies mit sehr schnellen Abnahme der Sichtweite bei einsetzender Photochemie verbunden (Abbildung 16).

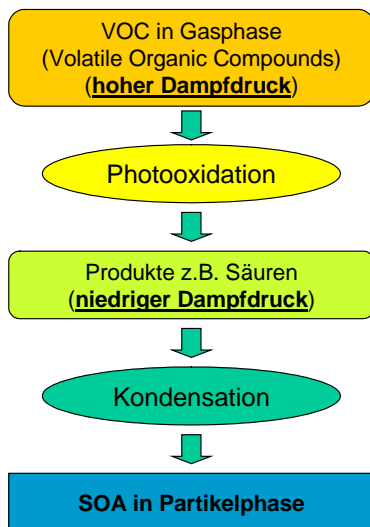


Abbildung 17 Schema der Bildung von sekundären organischen Aerosolen SOA

In Abbildung 18 werden Messungen von Glyoxal als Indikator für die Aromatenoxidation, hydrogenierten (HOA) und oxidierten organischen Aerosolen (OOA) sowie von Nitraten und Ruß (BC-black carbon) in Mexiko-Stadt gezeigt (Volkamer *et. al.* 2006). Deutlich ist zu erkennen, dass die Bildung der OOA erst nach Start der Aromatenoxidation und parallel zu denen der Nitrate erfolgt.

Die Kenntnisse über die Bildung von SOA aus gasförmigen Vorläufersubstanzen ist noch lückenhaft. Dies zeigt der untere Graph von Abbildung 18. In diesem ist über die Konzentration an oxidierten VOC ($\Delta\text{VOC}_{\text{SOA}}$) die gemessenen OOA und die modellierten SOA aufgetragen. OOA und $\Delta\text{VOC}_{\text{SOA}}$ sind sehr gut korreliert. Jedoch liegt die Konzentration der gemessenen OOA bis Faktor 10 über dem Modell. Nach diesem sind für Bildung von SOA die Photooxidation von Aromaten zu 80%, von Alkenen zu 16% und die der Alkane zu 4% verantwortlich. Aufklärung über diese Abweichung war eine der Motivation zur Messung von OH_x -Vorläufersubstanzen und aromatischer VOC während der MCMA-2006 Kampagne, die in dieser Arbeit behandelt wird (Kapitel 8).

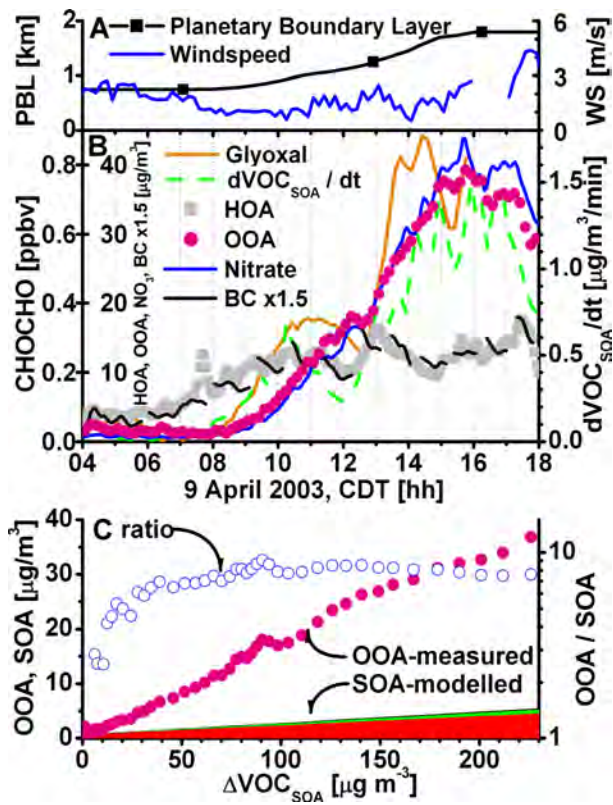


Abbildung 18 Messung von Glyoxal, Nitraten, Ruß (BC), Hydrogenierten organischen Aerosolen (HOA), Oxygenated Organic Aerosols (OOA) sowie der Bildungsrate $dVOC_{SOA}/dt$ in Mexiko-Stadt, sowie Vergleich von modellierten SOA und gemessenen OOA (rot-Aromaten, grün-Alkene, schwarz-Alkane). Grafik aus *Volkamer et al. 2006*

3 Differentielle Optische Absorptionsspektroskopie

Die Methode der Differentiellen Optischen Absorptionsspektroskopie (DOAS) ermöglicht die gleichzeitige Messung von mehreren Absorbern in der Atmosphäre unter der Berücksichtigung der Extinktion durch Streuung und ohne die Kenntnis der absoluten Intensität der Lichtquelle. Diese Verfahren wurde erstmals von *Perner et al. 1976* zum Nachweis vom OH-Radikal mit Laserspektroskopie und von *Platt 1978* zur Messung von SO₂ eingesetzt. Die DOAS-Methode führte in den vergangenen zwei Jahrzehnten zu einer Vielzahl von Anwendungen in der Untersuchung der Verteilung von Spurengasen in der Atmosphäre und ermöglichte die Aufklärung von deren Quellen und Senken sowie Reaktionswegen.

3.1 Lambert-Beersches-Gesetz und DOAS-Prinzip

Die Transmission von Licht der Wellenlänge λ , bei Anwesenheit eines Absorbers der Konzentration c mit dem Wirkungsquerschnitt $\sigma(\lambda)$ über die Strecke L , wird durch das bekannte Gesetz von Lambert und Beer beschrieben

$$I(\lambda, L) = I_0(\lambda) \cdot e^{-\sigma(\lambda) \cdot c \cdot L}. \quad (3.1)$$

Dabei wird hier nicht nur eine Wellenlänge betrachtet, sondern gleichzeitig ein ganzer Spektralbereich von einigen Nanometern Breite in hoher Auflösung berücksichtigt. Erst dies ermöglicht die gleichzeitige Bestimmung von Gemischen sowie die Abtrennung von störenden spektralen Signalen.

Das Produkt von Absorptionsquerschnitt, Konzentrationen und Länge der Absorptionsstrecke wird als optische Dichte bezeichnet

$$D(\lambda) = \sigma(\lambda) \cdot c \cdot L \quad (3.2)$$

und ist im Idealfall gleich dem negativen Logarithmus aus dem Quotienten der Intensität nach und vor Durchgang durch den Absorber

$$D(\lambda) = -\ln \left(\frac{I(\lambda, L)}{I_0(\lambda)} \right). \quad (3.3)$$

Die Konzentration eines einzelnen Absorbers lässt sich dann wie folgt bestimmen:

$$c = \frac{D(\lambda)}{\sigma(\lambda) \cdot L}. \quad (3.4)$$

Liegen mehrere Absorber vor, so ergibt sich die gesamte optische Dichte als Überlagerung, der optischen Dichten der einzelnen Absorber.

$$D(\lambda) = \sum_i \sigma_i(\lambda) \cdot c_i \cdot L. \quad (3.5)$$

Ist die Konzentration nicht gleichmäßig verteilt, so muss statt dem Produkt von Weglänge und Konzentration durch das Integral der Konzentration über die Strecke benutzt werden

$$D(\lambda) = \sum_i \int_0^L \sigma_i(\lambda) c_i(l) dl. \quad (3.6)$$

Das Integral wird im allgemeinen durch die Säulendichte ersetzt

$$s_i = \int_0^L c_i(l) dl. \quad (3.7)$$

und es ergibt sich folgender Ausdruck

$$D(\lambda) = \sum_i \sigma_i(\lambda) \cdot s_i. \quad (3.8)$$

Die Auflösung von (3.8) nach den Säulendichten erfolgt mit linearer Anpassung und wird in 3.2 diskutiert. Voraussetzung für die Auflösbarkeit ist, dass die Wirkungsquerschnitte unterschiedliche Strukturen in λ zeigen, also hinreichend orthogonal zueinander sind.

Nicht berücksichtigt werden hier die Abhängigkeit der Absorptionsquerschnitte von Druck und Temperatur, die bei Messungen in der unteren Troposphäre vernachlässigt werden können. Weiterhin nicht berücksichtigt werden Fehler hervorgerufen durch ungleichmäßige zeitliche Verteilung der Absorber (siehe Stutz 1996).

3.1.1 Berücksichtigung von Streuung und Transmission der Apparatur

Die Intensität des Lichts bei Durchgang durch die Atmosphäre wird nicht nur durch die molekulare Absorptionen, sondern auch durch die Streuung an Molekülen (Rayleigh-Streuung) und Partikeln (Mie-Streuung), sowie Turbulenz beeinflusst. Zusätzlich muss auch die Transmission der Apparatur berücksichtigt werden (Abbildung 19). Gleichung (3.1) wird deshalb um einen Faktor $B(\lambda)$ erweitert

$$I(\lambda, L) = I_0(\lambda)B(\lambda) \cdot e^{-\sum_i \sigma_i(\lambda) \cdot c_i \cdot L} \quad (3.9)$$

$$B(\lambda) = T(\lambda)R(\lambda)M(\lambda)$$

der die Transmission des Optischen Aufbaus $T(\lambda)$, Extinktion durch die Rayleigh-Streuung $R(\lambda)$ und die Mie-Streuung $M(\lambda)$ zusammenfasst. Dabei folgt die Abschwächung durch Streuung ebenfalls nach dem Lambert-Beerschen-Gesetz:

$$R(\lambda) = e^{-\varepsilon_R(\lambda)L} e^{-\varepsilon_M(\lambda)L} \quad (3.10)$$

mit dem Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_R(\lambda)$ der Rayleigh- bzw. $\varepsilon_M(\lambda)$ Mie-Streuung.

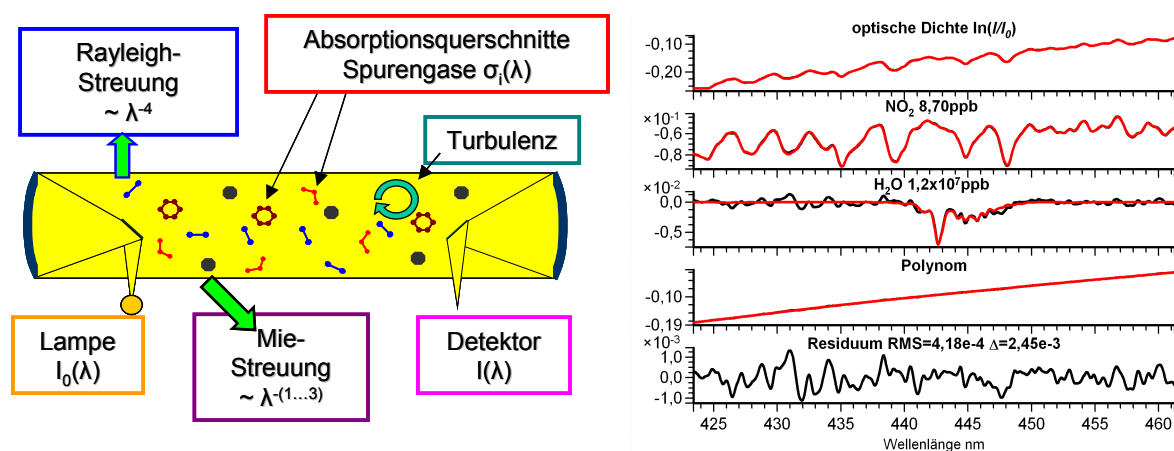


Abbildung 19 Bei Durchgang durch die Atmosphäre wird das Licht nicht nur durch die Absorption von Gasen $\sigma_i(\lambda)$ sondern auch durch Streuung an Molekülen (Rayleigh-), Partikeln (Mie-) und die Turbulenz beeinflusst. (linker Graph) Die Transmission des Aufbaus muss ebenfalls berücksichtigt werden. Dies kann zum Beispiel durch ein Polynom geschehen, wie das Auswertbeispiel im rechten Graph zeigt.

Die gemessene optische Dichte lässt sich somit beschreiben als

$$D(\lambda) = -\ln\left(\frac{I(\lambda, L)}{I_0(\lambda)}\right) = -\ln\left(B(\lambda)e^{-L\sum_i \sigma_i(\lambda)c_i}\right) \quad (3.11)$$

$$D(\lambda) = L\sum_i \sigma_i(\lambda)c_i - \ln B(\lambda)$$

Das lineare Modell für die optische Dichte muss um einen Term, der Transmission und Streuung beschreibt erweitert werden.

$$D(\lambda) = \sum_i \sigma_i(\lambda) c_i L + b(\lambda); \quad b(\lambda) = -\ln B(\lambda) \quad (3.12)$$

Dabei kann $b(\lambda)$ um mehrere Größenordnungen über der durch die Absorption von Spurengasen hervorgerufenen optischen Dichte ($\sim 10^{-4}$) liegen. Ohne diesem Term in der linearen Anpassung zu berücksichtigen können die Säulendichten $s_i = c_i L$ nicht bestimmt werden. Eine direkte Quantifizierung von $b(\lambda)$ ist praktisch nicht möglich. So ist die Transmission $T(\lambda)$ aufgrund der langen Lichtwege und der vielen Einflüsse nur in der Größenordnung bestimmbar. Für die Behandlung der Mie-Streuung wäre zudem eine genaue Kenntnis über Verteilung der Partikelgrößen notwendig. Eine Abtrennung ist möglich weil $b(\lambda)$ nur wenig von λ , abhängt, also nur sehr breitbandige Strukturen enthält, während Molekülabsorptionen oft aus sehr hochfrequenten, d.h. schmalbandigen Strukturen bestehen. So gilt für die Mie-Streuung $M(\lambda) \sim \lambda^{-(1..3)}$ und für die Rayleighstreuung $R(\lambda) \sim \lambda^{-4}$. Dagegen verursachen die elektronischen Übergänge zusammen mit der Schwingungsstruktur von vielen Spurengasen Strukturen von einigen Nanometern oder weniger. Damit brauchen nur schnellveränderliche oder differentielle Anteile der optischen Dichte zur Auswertung herangezogen werden (Platt 1994).

Ein Beispiel für eine DOAS-Auswertung einer Langpfad-Messung wird neben vielen anderen in den folgenden Kapiteln in Abbildung 19 (rechts) gezeigt. Zu sehen sind die gemessene optische Dichte die sich aus der Absorption von NO_2 und Wasser, sowie einer breitbandigen Struktur zusammensetzt. Diese wird durch ein Polynom 5. Grades beschrieben. Abbildung 20 zeigt die differentiellen (hochaufgelösten) Wirkungsquerschnitte typischer Substanzen die mit der DOAS-Methode im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich nachgewiesen werden.

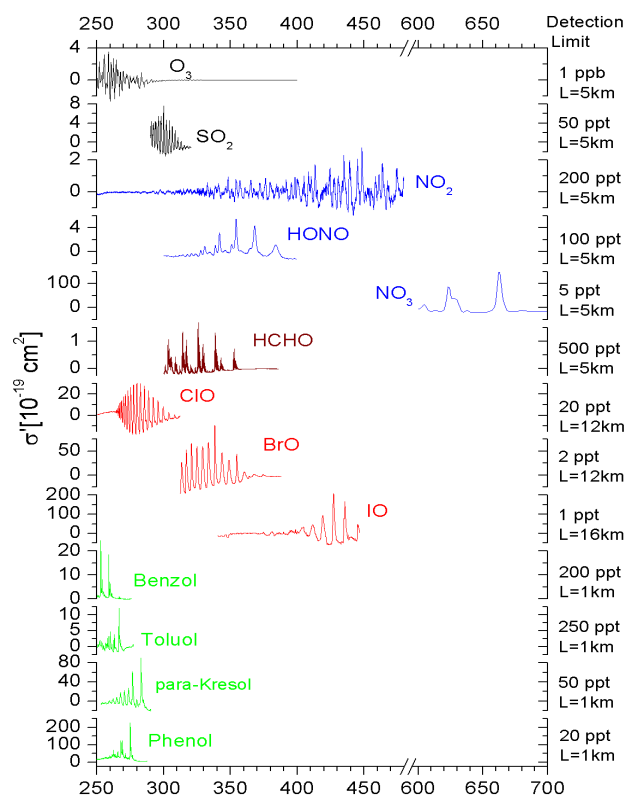


Abbildung 20 Differentielle (hochaufgelöste) Absorptionswirkungsquerschnitte wichtiger Substanzen die mit DOAS nachgewiesen werden können. Auf der rechten Seite sind die typische Nachweisgrenzen mit zugehörigen Lichtwegen angegeben.

3.1.2 DOAS-Verfahren mit Anpassung eines Polynoms

Eine Möglichkeit der Behandlung der breitbandigen Strukturen ist die Modellierung durch ein Polynom von niedrigem Grad in λ (Platt 1994)

$$D(\lambda) = \sum_i^m \sigma_i(\lambda) c_i L + \sum_j^n a_j \lambda^j \quad (3.13)$$

und den Polynomkoeffizienten a_j , die zusammen mit den Säulendichten in der linearen Anpassungen bestimmt werden. Der Grad des Polynoms muss so gewählt werden, dass zusammen mit den Wirkungsquerschnitten die optische Dichte möglichst gut modelliert und die Reststruktur minimiert wird. Dies ermöglicht eine optimale Nutzung der in der Struktur der Wirkungsquerschnitte enthaltenen Information. Der Fit des Polynoms kann als ein adaptiver Filter angesehen werden. Unter Umständen besteht aber die Gefahr, bei einem zu hohen Polynomgrad und hoher Reststruktur, Artefakte zu erzeugen. Deshalb muss der Grad des Polynoms so gewählt werden, dass die Wirkungsquerschnitte nicht durch dieses beschrieben werden können. Ist dies nicht möglich, so sollte auf die Methode der Hochpassfilterung zurückgegriffen werden.

3.1.3 DOAS-Verfahren mit Hochpassfilterung

Breitbandige Strukturen können vor der linearen Anpassung entfernt werden, indem ein Hochpassfilter auf (3.12) angewandt wird

$$H[D(\lambda)] = \sum_i^m H[\sigma_i(\lambda)] c_i L \quad (3.14)$$

$$H[b(\lambda)] \stackrel{!}{=} 0. \quad (3.15)$$

Der Hochpassfilter ist sowohl auf die gemessene optische Dichte, als auch auf die Wirkungsquerschnitte anzuwenden. Weiterhin muss der verwendete Filter einer linearen Operation entsprechen. Dies ist bei durch Faltung realisierten Filtern gegeben. Durch die Filterung werden die Wirkungsquerschnitte in einen differentiellen und einen breitbandigen Anteil zerlegt.

$$\sigma_i(\lambda) = H[\sigma_i(\lambda)] + T[\sigma_i(\lambda)]. \quad (3.16)$$

Nur ersterer wird für die Auswertung benutzt. Der Filter muss so gewählt werden, dass Bedingung (3.15) erfüllt wird und im differentiellen Anteil hinreichend Information zur Ermittlung der Säulendichten enthalten sind. Die Eignung verschiedener digitaler Filter für DOAS-Auswertung werden in 3.5 untersucht.

Ergänzend soll noch auf eine Variierung des Modells hingewiesen werden. Ohne Berücksichtigung der Extinktion durch Streuung lässt sich (3.11) auch schreiben als

$$\ln I(\lambda) = \alpha \ln I_0(\lambda) - L \sum_i \sigma_i(\lambda) c_i. \quad (3.17)$$

Der Faktor α repräsentiert hier die unbekanntes Transmission der Optik. Statt der optischen Dichte wird in der DOAS-Auswertung oft das logarithmierte Atmosphärenspektrum $\ln I$ modelliert, indem $\ln I_0$ in die lineare Anpassung einbezogen wird. Dies führt oft zu verbesserten Ergebnissen, insbesondere wenn I_0 selbst starke Strukturen enthält. Außerdem können so zeitliche Schwankungen in der Kanal-Wellenlängenzuordnung zwischen Atmosphärenspektrum $I(\lambda)$ und der Lampenreferenzspektrum $I_0(\lambda)$ ausgeglichen werden (siehe 3.7).

3.2 Methoden zur Linearen Anpassung

Zur Auflösung des Modells der optischen Dichte von Gleichung (3.12) nach den Säulendichten, müssen sowohl optische Dichte als auch die Wirkungsquerschnitte diskretisiert auf die Kanäle k des Detektors vorliegen.

$$D(\lambda_k) = \sum_{i=1}^m \sigma_i(\lambda_k) s_i, \quad (3.18)$$

wobei die $\sigma_i(\lambda_k)$ auch das Polynom beinhalten können. Gleichung (3.18) kann als Vektorgleichung

$$\begin{pmatrix} D(\lambda_{k=1}) \\ \vdots \\ D(\lambda_{k=n}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \overrightarrow{\sigma_1(\lambda_K)} & \dots & \overrightarrow{\sigma_m(\lambda_K)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_1 \\ \vdots \\ s_m \end{pmatrix}, \quad (3.19)$$

oder in Matrizenform dargestellt werden

$$\vec{y} = \mathbf{C}\vec{\alpha}. \quad (3.20)$$

Wobei \vec{y} die gemessene optische Dichte und der Lösungsvektor $\vec{\alpha}$ die zu bestimmenden Säulendichten enthält. Matrix \mathbf{C} besteht aus den Vektoren des Modells, also den Wirkungsquerschnitten und eventuell auch aus den Komponenten des Polynoms als Spaltenvektoren. Aufgrund des Rauschens der Messwerte \vec{y} und Fehler der Wirkungsquerschnitte in \mathbf{C} kann diese Gleichung nicht vollständig erfüllt werden. Mit Einführung des Differenzvektors \vec{r} , der auch als Reststruktur oder Residuum bezeichnet wird, ergibt sich.

$$\mathbf{C}\vec{\alpha} - \vec{y} = \vec{r}; \quad \mathbf{C} \in \mathbb{R}^{N \times n}; \vec{y} \in \mathbb{R}^N \quad (3.21)$$

(Zeidler et al. 1996) Die Auflösung nach $\vec{\alpha}$ kann also unter der Minimierung des Betrages des Differenzvektors \vec{r} erfolgen

$$|\mathbf{C}\vec{\alpha} - \vec{y}| = |\vec{r}| \stackrel{!}{=} \min. \quad (3.22)$$

Die Minimierung des Betrags ist äquivalent zur Minimierung des Skalarprodukts

$$\vec{r}^T \vec{r} = (\mathbf{C}\vec{\alpha} - \vec{y})^T (\mathbf{C}\vec{\alpha} - \vec{y}) = \vec{\alpha}^T \mathbf{C}^T \mathbf{C} \vec{\alpha} - 2(\mathbf{C}^T \vec{y})^T \vec{\alpha} + \vec{y}^T \vec{y} = \text{Min}!. \quad (3.23)$$

Mit Einführung von $\mathbf{A} = \mathbf{C}^T \mathbf{C} \in \mathbb{R}^{n \times n}$ und $\vec{b} = \mathbf{C}^T \vec{y} \in \mathbb{R}^n$ erhalten wir

$$\vec{r}^T \vec{r} = \vec{\alpha}^T \mathbf{A} \vec{\alpha} - 2\vec{b}^T \vec{\alpha} + \vec{y}^T \vec{y} = \text{Min}!. \quad (3.24)$$

Dies führt auf die so genannte Normalengleichung

$$\mathbf{A}\vec{\alpha} + \vec{b} = 0 \quad (3.25)$$

und kann unter anderem mit Matrixinversion gelöst werden

$$\vec{\alpha} + \mathbf{A}^{-1} \vec{b} = 0. \quad (3.26)$$

Den Lösungsvektor $\vec{\alpha}$ erhalten wir damit zu

$$\vec{\alpha} = (\mathbf{C}^T \mathbf{C})^{-1} \mathbf{C}^T \vec{y}. \quad (3.27)$$

Die Matrix $\mathbf{A} = \mathbf{C}^T \mathbf{C}$ enthält die Skalarprodukte der Spaltenvektoren untereinander, in unserem Fall die der Wirkungsquerschnitte und $\vec{b} = \mathbf{C}^T \vec{y}$ die Skalarprodukte der Wirkungsquerschnitte mit den Messwerten, also der optischen Dichte. Matrix $(\mathbf{C}^T \mathbf{C})^{-1} \mathbf{C}^T$ wird auch als Pseudoinverse bezeichnet (NI 2004). Bei dieser Methode wird die quadratische Abweichung des Modells von den Messwerten minimiert, deshalb spricht man auch von der Methode der kleinsten Quadrate oder Linear-Least-Square-Fit (LLSF). Dabei ist für die

oben beschriebene Methode Voraussetzung, dass die Spaltenvektoren von \mathbf{C} linear unabhängig und alle Kanäle hinsichtlich des Fehlers gleichwertig sind. Sind die Vektoren linear abhängig, so kann keine Matrixinversion erfolgen. Auch wenn diese nicht vorliegt, wird die Aussagekraft des Modells stark beeinträchtigt wenn Absorptionsquerschnitte eine starke Ähnlichkeit, also Korrelation zeigen. Diese wird über den Korrelationskoeffizienten gemessen, der hier wie folgt bestimmt wird

$$\rho_{ij} = \frac{\overline{\sigma}_i^T \overline{\sigma}_j}{\sqrt{(\overline{\sigma}_i^T \overline{\sigma}_i)(\overline{\sigma}_j^T \overline{\sigma}_j)}}, \quad (3.28)$$

und damit den normierten Nebendiagonalelementen von $\mathbf{C}^T \mathbf{C}$ entspricht. Die Werte bewegen sich zwischen -1 (vollständig antikorreliert) und $+1$ (vollständig korreliert), wobei ein Betrag von eins linearer Abhängigkeit entspricht. Zeigen zwei Absorber eine hohe Korrelation, so kann besonders bei einer hohen Reststruktur schlecht zwischen diesen unterschieden werden. Methoden die Korrelationen zu unterdrücken werden in 3.8 diskutiert.

Die Auflösung von (3.22) mittels Matrixinversion oder auch Normalengleichung ist in der Praxis nicht die eleganteste Lösung hinsichtlich Geschwindigkeit und numerische Stabilität. Es existieren verschiedene gängige numerische Verfahren zur Lösung linearer Gleichungen. Dazu eignen sich beispielsweise das SVD-Verfahren (single value decomposition), die QR-Faktorisierung, das Verfahren nach Givens oder nach Householder. Diese unterscheiden sich durch die Behandlung von numerischen Problemen. Bei der DOAS-Auswertungen können diese auftreten, wenn die Wirkungsquerschnitte einen sehr großen Wertebereich überstreichen (z.B. $\text{NO}_2 \sim 10^{-19}$, $\text{H}_2\text{O} \sim 10^{-25} \text{ cm}^2$ bei 450nm).

Wird zusätzlich noch ein Polynom in den Fit miteinbezogen, so können die verschiedenen Verfahren sehr unterschiedliche Ergebnisse liefern und zum Teil auch versagen. Dieses Problem konnte behoben werden, in dem die anzufittenden Strukturen alle auf normiert und nachträglich die Säulendichten wieder entsprechend korrigiert wurden. Dadurch ergaben sich keine wesentlichen Unterschiede zwischen den Verfahren außer in der Ausführungsdauer. Die Methode nach Givens erwies sich in den meisten Fällen als die schnellste wurde deshalb in dieser Arbeit eingesetzt. Eingesetzt wurden in dieser Arbeit LLSF-Routinen von LabView (NI2004). Diese würden auch nach den Fehlern der einzelnen Kanälen gewichteten Fit ermöglichen, was jedoch nur selten eingesetzt wird.

Eine Darstellung von Methoden zur Durchführung von LLSF findet sich unter anderen bei *Press et al. 1986*. Die Anwendbarkeit auf die DOAS-Auswertung wurde besonders von *Stutz 1996* untersucht.

3.2.1 Gewichteter LLSF

Für den Fall, dass die Kanäle in ihrem Fehler eine ungleichmäßige Gewichtung zeigen, kann das Minimierungsproblem folgenderweise dargestellt werden

$$\chi^2 = \sum_{k=1}^n \left(\frac{r_k}{\varepsilon_k} \right)^2 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i - \sum_{k=1}^{N-1} \sigma_j x_{kj}}{\varepsilon_k} \right)^2 = \min!. \quad (3.29)$$

Dabei stellt ε_i den zuvor bekannten Fehler in der Intensität des k -ten Kanals dar. Damit wird die Abweichung vom Modell für Kanäle mit geringen Fehler höher gewichtet als mit hohem Fehler. Dies ist die allgemeine Form der linearen Anpassung. Die Fehler ε_i könnten z.B. aus Schwankungen des Spektrums der Lichtquelle gewonnen werden. So zeigt das Spektrum der für DOAS-Messungen oft verwendeten Xenonhochdrucklampe, im Bereich der Xenonlinien eine deutlich erhöhte Schwankung (Kapitel 5). Dieser Bereich würde dann

niedriger gewichtet und eventuellen Schwankungen in den Lampenstrukturen würden sich weniger stark auf das Ergebnis auswirken.

3.3 Bestimmung der Fehler des ungewichteten LLSF

Folgt man dem bekanntem Schema zur Fehlerfortpflanzung, dann sollte sich die Fehler der Elemente von $\vec{\alpha}$ aus dem Messfehler von \vec{y} ergeben

$$\Delta\vec{\alpha} = (\mathbf{C}^T\mathbf{C})^{-1} \mathbf{C}^T \Delta\vec{y}. \quad (3.30)$$

Funktioniert die lineare Anpassung richtig dann gilt $|\Delta\vec{y}| = |\vec{r}|$ (Stutz 1996). Da aus (3.21) $\mathbf{C}^T\vec{r} \equiv 0$ folgt, kann der Differenzvektor nicht direkt in (3.30) eingesetzt werden. Stattdessen wird der Fehler nach Albritton et al. 1976 aus den Hauptdiagonalelementen von $\mathbf{Q} = (\mathbf{C}^T\mathbf{C})^{-1}$ und der Wurzel aus dem quadratischen Mittel (RMS) der Reststruktur bestimmt

$$\Delta\alpha_i = \frac{1}{n} \sqrt{\vec{r}^T \mathbf{Q}_{ii} \vec{r}} = RMS \sqrt{Q_{ii}}. \quad (3.31)$$

Sind die Wirkungsquerschnitte zueinander orthogonal, so entsprechen die Hauptdiagonalelemente den reziproken Skalarprodukten $Q_{ii} = (\vec{\sigma}_i^T \vec{\sigma}_i)^{-1}$.

Berechnung der Fehler nach Gleichung (3.31) ist nur gültig wenn die Elemente von \vec{y} unabhängig sind und die Reststruktur \vec{r} nur aus weißem Rauschen besteht. Beide Bedingungen sind in der Regel bei DOAS-Auswertungen verletzt. So sind zum einen benachbarte Kanäle aufgrund der endlichen Breite der Apparatefunktion nicht unabhängig von einander, sondern korreliert. Damit ist der Gehalt an Information niedriger als es die Zahl der Kanäle annehmen lässt. Außerdem besteht die Reststruktur selten aus weißem Rauschen, sondern zeigt Strukturen, d.h. dass benachbarte Kanäle ebenfalls korreliert sind. Von Stutz 1996 wurden deshalb Monte-Carlo-Test mit simulierten Spektren und korrelierten Reststrukturen unternommen und gezeigt, dass (3.31) den Fehler bei typischen DOAS-Auswertungen um Faktor 2 bis 3 unterschätzt.

Wenn die benachbarte Kanäle stark korreliert sind bedeutet dies, dass Zusammenfassen benachbarte Kanäle („dezimieren“ des Vektors) nicht zu einem Informationsverlust führt. Tatsächlich ändern sich die Säulendichten nicht signifikant, wenn zwei, drei oder auch vier jeweils benachbarte Kanäle zu einem zusammengefasst werden. Die Reststruktur wird dabei nur um den hochfrequenten Anteil vermindert. Der dominierende niederfrequente Anteil bleibt erhalten. Verringert werden jedoch die Elemente von Matrix $\mathbf{A} = \mathbf{C}^T\mathbf{C}$ welche die Skalarprodukte $\vec{\sigma}_i^T \vec{\sigma}_j$ enthält. Nimmt man an, dass jeweils zwei benachbarte Kanäle identisch sind mit $\sigma_{k+1} = \sigma_k$; $k = 2n$ $n \in \mathbb{N}$, so gilt für das Skalarprodukt

$$\sum_k^N \sigma_k \sigma_k = 2 \sum_k^{N/2} \sigma_{2k} \sigma_{2k}; \quad N = 2n \quad n \in \mathbb{N} \quad (3.32)$$

und es ergibt sich $(2\mathbf{C}^T\mathbf{C})^{-1} = \frac{1}{2}\mathbf{Q}$ und für den Fehler $\Delta\alpha_i = RMS \sqrt{2Q_{ii}}$. Der Fehler würde also um den Faktor $\sqrt{2}$ unterschätzt, wenn jeweils zwei benachbarte Kanäle vollständig korreliert sind.

3.3.1 Autokorrelation/Autokovarianz der Reststruktur

Information darüber ob ein Signal aus weißen Rauschen besteht oder Strukturen enthält, liefert die Autokorrelationsfunktion. Für kontinuierliche Funktionen $x(t)$ lautet diese

$$R_{xx}(t) = x(t) \otimes x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} x(\tau) x(t + \tau) d\tau, \quad (3.33)$$

während sich im diskrete Falle

$$R_j = \sum_{k=0}^{n-1} x_k x_{j+k} \quad ; \quad j = -(n-1), (n-2), \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots, n-1 \quad (3.34)$$

ergibt. Besteht \vec{x} das Signal nur aus weißem Rauschen, so enthält R_j nur für $j = 0$ wesentliche Anteile, kann also annähernd durch eine Delta-Funktion beschrieben werden. Sind jedoch ausgedehnte Strukturen in \vec{x} vorhanden, so ergeben sich auch für $|j| > 0$ positive Werte (Abbildung 21). Die Anzahl der Kanäle nach denen R_j auf die Hälfte des Wertes bei $j = 0$ abgefallen ist, eignet sich als Maß für die Autokorrelation. Wird das quadratische Mittel zuvor auf eins normiert, so erhält man die Autokovarianz-Funktion (Zeidler et al. 1996)

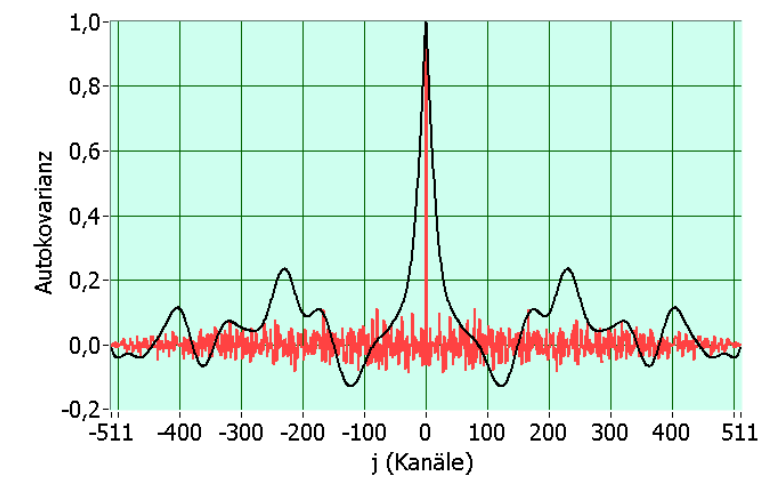


Abbildung 21 Vergleich der Autokovarianz-Funktionen für weißes Rauschen (rot) und für ein Signal, das ausgedehnte Strukturen enthält (schwarz)

Der höhere Fehler bei Reststrukturen die nicht aus weißem Rauschen bestehen, lässt sich erklären in dem erneut (3.27) $\vec{\alpha} = (\mathbf{C}^T \mathbf{C})^{-1} \mathbf{C}^T \vec{y}$ betrachtet wird. $\mathbf{C}^T (\vec{y} + \vec{u})$ entspricht den Skalarprodukten der Wirkungsquerschnitte mit dem Messvektor plus der unbekannt Struktur. Enthält \vec{u} nur Rauschen so sind die Elemente $\mathbf{C}^T \vec{u}$ sehr klein und es gilt

$$\vec{u} \approx \vec{r} \quad (3.35)$$

Dass die Skalarprodukte $\mathbf{C}^T \vec{u}$ nicht null sind, ist eine Folge des endlichen Intervalls. Mit wachsende Autokorrelation von \vec{u} nimmt die Wahrscheinlichkeit zu, dass \vec{u} mit den Wirkungsquerschnitten korreliert ist. Dies führt zu einem entsprechend höheren Skalarprodukt. Abbildung 22 zeigt die Entwicklung des Korrelationskoeffizienten zwischen zwei aus simulierten weißen Rauschen erzeugten Signalen und anschließender Tiefpassfilterung. Mit zunehmender Filterung nimmt die Autokorrelation zu und damit auch die mittlere Korrelation zu einem anderen Signal, wenn dieses nicht nur weißes Rauschen enthält.

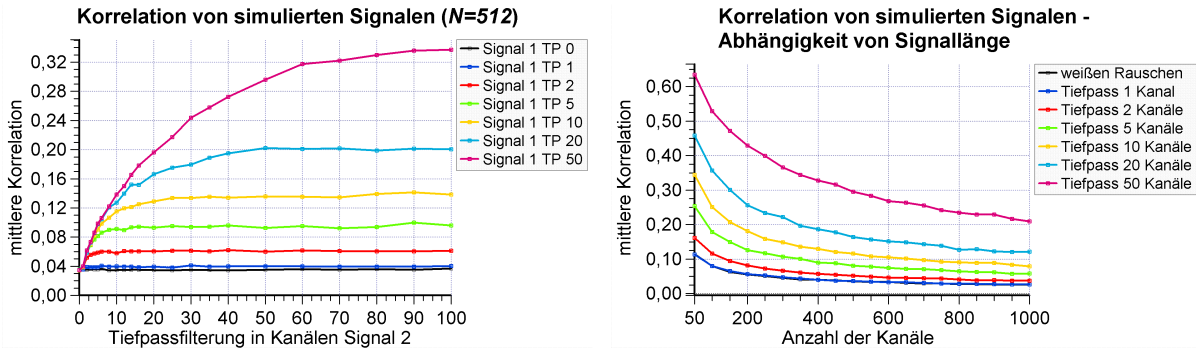


Abbildung 22 Mittlerer Korrelationskoeffizient zwischen zwei simulierten Signalen erzeugt aus weißen Rauschen und unterschiedlicher Tiefpassfilterung. („TP 50“: Tiefpassfilterung unterdrückt Strukturen schmaler als 50 Kanäle).

3.4 Monte-Carlo-Test zur Untersuchung von Fitfehler, Nachweisgrenze und Plausibilität des Fitergebnisses

Um den Einfluss von korrelierten Reststrukturen auf das jeweilige Fitergebnis zu untersuchen wurde folgendes Verfahren in Anlehnung an die Monte-Carlo-Test nach *Stutz 1996* vorgenommen: Anhand der Reststruktur werden Signale \vec{r} künstlich erzeugt, die dieser in ihre Autokorrelationsfunktion ähneln und die über die gleiche Standardabweichung verfügen. Dies lässt sich auf zwei Wegen erreichen:

- Gaußsches weißes Rauschen wird erzeugt und tiefpassgefiltert
- Die Reststruktur wird fouriertransformiert, die Phase durch Zufallswerte ersetzt und anschließend zurücktransformiert (Abbildung 24)

\vec{r} wird als Messvektor betrachtet und die Fitprozedur darauf angewandt. Dies wird oft (etwa 100 bis Mal 1000) wiederholt. Die Mittelwerte der Elemente des Koeffizientenvektors $\vec{\alpha}$, werden als Standardabweichungen $\langle a_i \rangle = \Delta\alpha_i$ der Säulendichten betrachten. Diese Prozedur ist schnell genug um sie für die Auswertung jedes Spektrums einzusetzen. Die so erhaltenen Fehler sind in der Regel zwischen zwei und dreimal größer als nach Gleichung (3.31). Dies stimmt gut mit der Beobachtung von *Stutz 1996* gut überein. Es zeigte sich, dass die Fehler weitestgehend unabhängig von einer Dezimierung oder Tiefpassfilterung sind, so lange das Fitergebnis sich dadurch nicht wesentlich ändert.

3.4.1 Test auf Fitfehler

Dieses Verfahren lässt sich erweitern, in dem von der gemessenen optischen Dichte die Reststruktur subtrahiert, durch eine simulierte Struktur ersetzt und die Fitprozedur darauf angewendet wird.

$$\vec{D}' = \vec{D} - \vec{r} + \vec{r}' \quad (3.36)$$

Dies wird mehrmals wiederholt und aus den Fitkoeffizienten ein Histogramm erstellt (Abbildung 25). Die Standardabweichung der Fitkoeffizienten kann dann als Fehler für die Säulendichten verwendet werden. Wird zusätzlich die Optimierung der Wellenlängenkalibrierung („shift&squeeze“) zugelassen, so lässt sich deren Einfluss auf die Fehler untersuchen. Allerdings ist dies dann sehr zeitaufwendig, und lässt sich in der Praxis nicht für jedes Spektrum anwenden.

3.4.2 Test auf Nachweisgrenze

Mit einer Modifizierung lässt sich mit oben beschriebenen Verfahren direkt die Nachweisgrenze für einen bestimmten Absorber ermitteln. Dazu wird von der gemessenen optischen

Dichte, die von der Auswertung ermittelte Dichte des Absorber subtrahiert und die Reststruktur durch die simulierte ersetzt

$$\vec{D}' = \vec{D} - SD_i \vec{\sigma}_i - \vec{r} + \vec{r}' . \quad (3.37)$$

Dann sollte sich für den Fitkoeffizienten des fraglichen Absorbers eine Gaußverteilung mit dem Mittelwert 0 ergeben. Als Nachweisgrenze wird die zweifache Standardabweichung benutzt (Abbildung 26).

3.4.3 Test auf Plausibilität

Bei im Vergleich zur Reststruktur schwachen Absorbern stellt sich die Frage, inwieweit das Ergebnis (der Fitkoeffizient oder Säulendichte) auch durch eine andere, zufällige Struktur erzielt werden könnte. Dazu wird wie in 3.4.2 die zum fraglichen Absorber gehörende optische Dichte und die Reststruktur von der gemessenen optischen Dichte subtrahiert und durch ein Signal gleicher quadratischer Abweichung ersetzt

$$\vec{D}' = \vec{D} - SD_i \vec{\sigma}_i - \vec{r} + \vec{r}' + \vec{D}_i' . \quad (3.38)$$

Werden auf diese Weise Fitkoeffizienten erhalten die, in der Nähe des ursprünglichen Wertes oder darüber liegen, so ist das Ergebnis zu verwerfen bzw. als sehr unsicher anzusehen. Auftragen im Histogramm ermöglicht eine Aussage zu viel Prozent das Fitergebnis durch zufällige Strukturen erreicht werden würde (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**).

3.4.4 Beispiel für Testverfahren

Diese drei Verfahren werden an einen Beispiel mit der Auswertung von Glyoxal demonstriert. In Abbildung 24 ist das Glyoxal zugeordnete Signal sowie die Reststruktur zu sehen. Deutlich ist erkennbar dass die Reststruktur nicht nur aus Rauschen besteht. Die Konzentration wurde zu $c=1,08\text{ppb}$ mit einem Fehler von $\Delta c=0,04\text{ppb}$ nach Gleichung (3.31) bestimmt. In Abbildung 24 wird als Beispiel die Variation der optischen Dichte von Glyoxal und der Reststruktur, sowie der Autokovarianzfunktionen gezeigt.

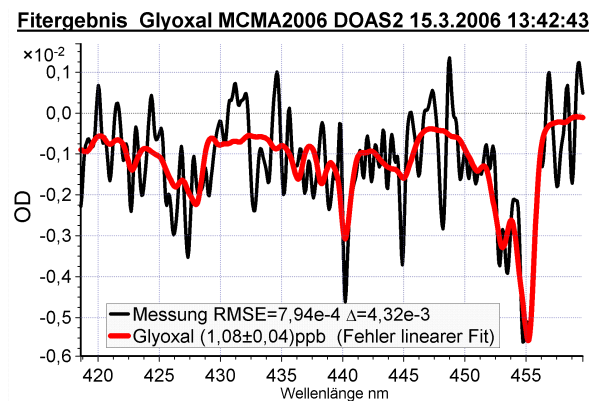


Abbildung 23 Beispiel für Auswertung von Glyoxal (1,08±0,04)ppb. Gezeigt wird der angepasste Wirkungsquerschnitt (rot) sowie Summe aus Modell und Residuum (schwarz). Das Residuum zeigt deutliche Strukturen.

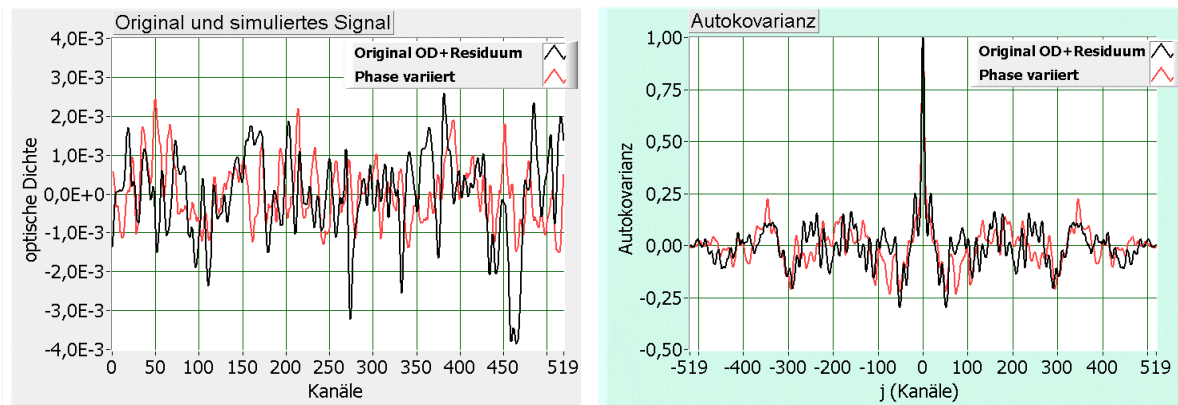


Abbildung 24 Beispiel für Variation einer Struktur durch setzen der Phase auf zufällige Werte (links). Variiert wird hier die dem Glyoxal zugeordnete optische Dichte und das Residuum aus Abbildung 23. Schwarz ist die originale Struktur, rot die variierte. Das quadratische Mittel ist jeweils das selbe. Rechts wird die Autokovarianz (oder Autokorrelationsfunktion) für beide Signale gezeigt.

Test des Fitfehlers-Variation der Reststruktur

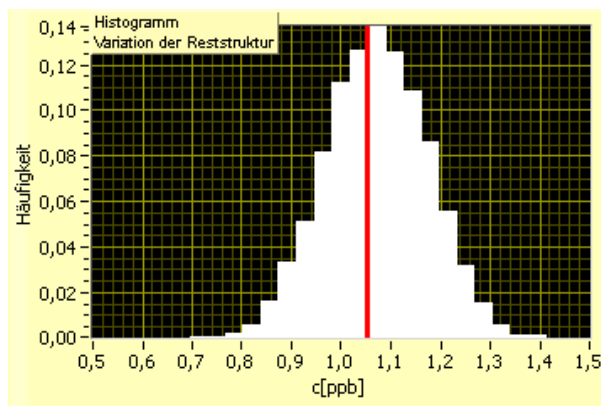


Abbildung 25 Histogramm zur Bestimmung des Fitfehlers

In der optischen Dichte wird das Residuum der Glyoxalauswertung durch künstliches Signal ersetzt und der Fit erneut ausgeführt. Das Histogramm zeigt die Häufigkeitsverteilung der somit erreichten Glyoxalkonzentrationen. Der Mittelwert entspricht der zuvor ermittelten Konzentration von 1,08ppb. Die Werte streuen mit $\Delta c = 0,1$ ppb mehr als der Fehler des linearen Fits mit 0,04ppb angibt.

Der tatsächliche Fehler der DOAS-Auswertung ist also 0,1ppb.

Test der Nachweisgrenze

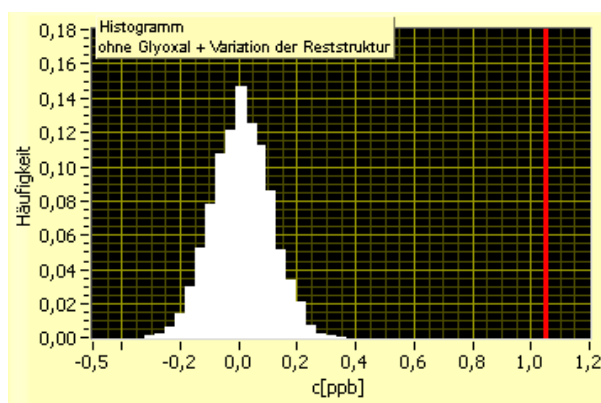
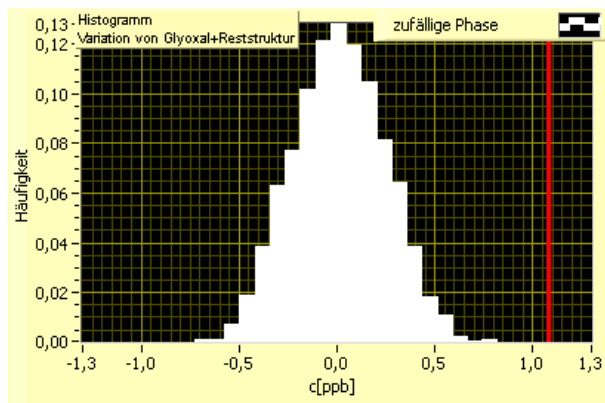


Abbildung 26 Histogramm zur Bestimmung der Nachweisgrenze

Von der optischen Dichte wird das Glyoxalsignal subtrahiert, und Residuum durch ein künstliches Signal ersetzt. Die Konzentrationen streuen jetzt um $c = 0$ ppb, mit $\Delta c = 0,1$ ppb. Nimmt man das zweifache Koinzidenzintervall als Nachweisgrenze, also 0,2ppb, so liegen 98% aller Werte innerhalb der Grenze.

Test auf Plausibilität – Ergebnis auch durch zufällige Struktur erreichbar?



Glyoxalsignal und Residuum werden in der optischen Dichte durch ein künstliches Signal ersetzt. In diesem Fall wird bei 2000 Versuchen nicht ein einziges Mal die ursprüngliche Konzentration von 1,08ppb erreicht. Die Streuung ist mit $\Delta c = 0,23 \text{ ppb}$ deutlich höher als der oben bestimmte Fitfehler von 0,04ppb.

Dies zeigt, dass bei Ungewissheit über die Herkunft einer Struktur der Fitfehler bzw. die Nachweisgrenze nicht zur Beurteilung ausreicht.

Abbildung 27 Histogramm zum Testen der Plausibilität des Ergebnisses

Zur Durchführung dieser Testverfahren wurde das Programm „DOAS-Plausibilitätstest“ als Teil des *LabDOAS*-Programm-Pakets erstellt. Es wird von *LabDOAS-Analyis* aufgerufen und ermöglicht ein schnelles Überprüfen des Auswertergebnisses für einzelne Spektren.

3.5 Digitale Filterung und DOAS

Neben der Behandlung der breitbandigen Strukturen durch Anfitten eines Polynoms, ist deren Entfernung durch Hochpassfilterung eine oft genutzte Methode. Weiterhin kann digitale Filterung zur Unterdrückung von Rauschen (Tiefpass), Kreuzkorrelationen zwischen Wirkungsquerschnitten und weiteren störenden Strukturen verwendet werden (Bandpass- oder Bandsperre). Filter werden immer dann eingesetzt, wenn gewünschte und störendes Signale aus unterschiedlichen Frequenzbereichen stammen.

Obwohl digitale Filterung ein weit verbreitetes und gut verstandenes Werkzeug in der Signalverarbeitung ist, wurde dessen Einsatzmöglichkeiten für DOAS bisher nur wenig untersucht. Die Verwendung beschränkte sich bisher auf den Einsatz von Dreiecksglättung und Savitsky-Golay-Filtern.

Der Einsatz von weiteren, als den bisher zur Verfügung stehenden Filtern und eine einfache Anwendbarkeit sowohl auf die gemessenen Spektren, als auch auf die Wirkungsquerschnitte war eine wichtige Motivation für die Erstellung des Software-Pakets *LabDOAS* (Kapitel 10).

Glättung mit Dreiecksfilter

Bei der bisher verwendeten Dreiecksglättung ergibt sich der neue Wert an der Stelle i aus der gewichteten Mittelung von drei benachbarten Kanälen:

$$f_i = \frac{1}{4}x_{i-1} + \frac{1}{2}x_i + \frac{1}{4}x_{i+1} \quad (3.39)$$

Die Intervallgrenzen werden gesondert behandelt mit

$$f_0 = \frac{3}{4}x_0 + \frac{1}{4}x_1. \quad (3.40)$$

Entsprechendes gilt für den rechten Rand des Intervalls. Stärkere Glättung wird durch mehrfache Anwendung erreicht. (3.39) stellt eine Faltung mit einer Dreiecksfunktion dar. Die Definition der kontinuierlichen Faltung der Funktion $x(t)$ mit dem Faltungskern $g(t)$ lautet:

$$f(t) = (x * g)(t) = \int_0^t x(\tau) g(t - \tau) d\tau. \quad (3.41)$$

Im diskreten Fall ergibt sich, daraus

$$f_i = \sum_{j=0}^{N-1} x_{i-j} g_j. \quad (3.42)$$

Der Faltungskern oder Filter g wird über das Signal x geschoben, mit diesem multipliziert und an jeder Position die Summe gebildet. Stellt g_j einen Tiefpassfilter dar, so muss dessen Integral identisch mit eins sein, um keine Skalierung zu erhalten.

3.5.1 Eigenschaften der Faltung

Die Faltung hat folgende für uns wichtige Eigenschaften:

- (i) $f * g = g * f$ (Kommutativität)
 - (ii) $f * (g * h) = (f * g) * h$ (Assoziativität)
 - (iii) $f * (g + h) = f * g + f * h$ (Distributivität)
 - (iv) Aus $f * g = 0$ folgt $f = 0$ oder $g = 0$
- (3.43)

Anders ausgedrückt bildet die Faltung einen nullteilerfreien kommutativen Ring bezüglich der Multiplikation (Zeidler 1996).

Filter die sich durch Faltung realisieren lassen werden auch als FIR-Filter (finite impulse response) oder gleitender Durchschnitt bezeichnet. Aus (ii) folgt, dass die Reihenfolge von hintereinanderausgeführten Faltungen vertauscht werden kann. Damit kann die mehrfache Anwendung des Dreiecksfilters auf das Signal auf eine Faltung reduziert werden:

$$f = x * h * \dots * h = x * (h * \dots * h) = x * g \quad (3.44)$$

Der Faltungskern g ergibt sich durch mehrfache Faltung der Dreiecksfunktion mit sich selbst. Dies ergibt einen Binomialfilter und kann durch eine Gaußkurve angenähert werden (Abbildung 28)

$$g_k = \frac{1}{2\sigma\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{k^2}{\sigma^2}\right); \quad \sigma = \frac{FWHM}{2\sqrt{-\ln 0,5}}. \quad (3.45)$$

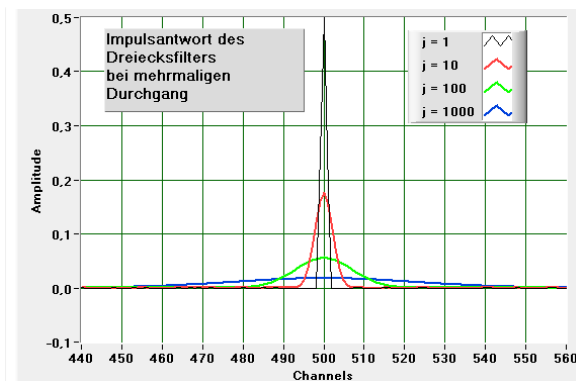


Abbildung 28 Mehrfache Faltung des Dreiecksfilters, mit sich selbst führt zu einer Binomialfunktion die durch Gaußfunktion angenähert werden kann.

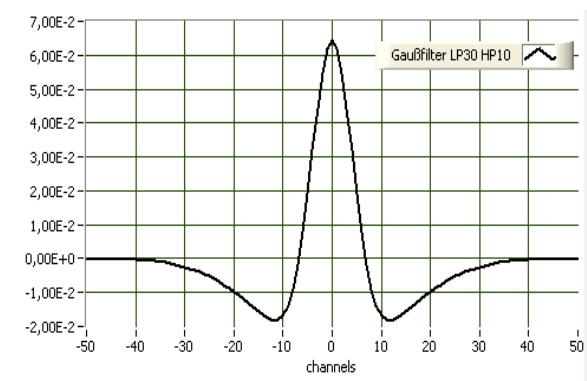


Abbildung 29 Filterkoeffizienten eines Bandpass-Filters als Hintereinanderausführung von Gauß-Tiefpass und -Hochpass

Die Definition des Filters über seine Halbwertbreite ist viel intuitiver als über die Anzahl der Ausführungen für den Dreiecksfilter. Die Gaußfunktion ist unendlich ausgedehnt. Für den Einsatz als Filterkern muss sie auf ein Intervall beschränkt werden. Dieses sollte etwa die fünffache Halbwertsbreite betragen.

3.5.2 Hochpassfilterung

Hochpassfilterung erfolgt indem vom Signal, seine tiefpassgefilterte Variante subtrahiert wird

$$H[x] = x - T[x] = x - x * g. \quad (3.46)$$

In früheren Arbeiten über DOAS wurde oftmals die Division verwendet. Dies ist nur im Intensitätsraum gültig und stellt deshalb im allgemeinen eine unnötige Verkomplizierung und häufige Fehlerquelle dar².

Subtraktion und Faltung können in der Reihenfolge vertauscht werden, indem der Identitätsoperator verwendet wird.

$$x - x * g = (I - T)[x] \quad (3.47)$$

Dieser entspricht der Faltung mit der δ -Funktion.

$$x - x * g = x * (\delta - g) \quad (3.48)$$

Hintereinanderausführung von Tief- und Hochpass führt zu einem Bandpass oder Bandsperfilter. Auch dies kann mit Hilfe einer Faltung durchgeführt werden Abbildung 29.

$$\begin{aligned} F[x] &= H[T[x]] \\ f &= x * g * h = x * (g * h) \end{aligned} \quad (3.49)$$

3.5.3 Beschreibung von Filtern im Frequenzraum

Nach dem Faltungstheorem, ist die Faltung im Ortsraum äquivalent zur Multiplikation der Fouriertransformierten im Frequenzraum (*Jähne 1989*):

$$f(t) * g(t) \xleftrightarrow[\mathfrak{F}^{-1}]{\mathfrak{F}} F(\omega) G(\omega) \quad (3.50)$$

Damit ergibt sich die Übertragungsfunktion des Filters aus der Fouriertransformation des Faltungskerns $\mathfrak{F}g(t) = G(\omega)$. Dies ist eine komplexe Funktion. Von Interesse ist hier der Betrag $|G(\omega)|$. Dieser gibt an in wie weit, bestimmte Frequenzen durchgelassen oder unterdrückt werden und wird deshalb als Frequenzgang bezeichnet. Abbildung 30 zeigt eine Illustration des Frequenzganges eines idealen (rot) und eines realen (schwarz) Tiefpassfilters. Die y-Achse ist hier in wie üblich für solche Darstellungen in Dezibel angegeben $(-20 \log(I/I_0))$. Ein realer Filter erreicht im Durchlassbereich nicht vollständig eine Transmission von eins und ebenfalls keine vollständige Sperrdämpfung. Im gegebenen Beispiel erfolgt im Sperrbereich eine Unterdrückung um -60dB oder um einen Faktor von 1000. Für viele andere Anwendungen wäre dies ausreichend, für das DOAS-Verfahren wird aber oft eine noch viel stärkere Dämpfung benötigt, wenn breitbandige Strukturen die einer optischen Dichte von eins oder mehr entsprechen auf unter 10^{-4} gedrückt werden müssen. Dies würde dann einer Sperrdämpfung vom Faktor 10^5 bzw. -120dB entsprechen. Ein realer Filter zeigt keinen scharfen Übergang zwischen Sperr- und Durchlassbereich, sondern durchläuft einen Übergangsbereich. Dabei wird das Verhältnis zwischen der Frequenz mit einer Unterdrückung von -3dB zu der mit -20dB als Kantensteilheit bezeichnet. Nicht weiter eingegangen wird an dieser Stelle auf den Phasengang, der bei durch Faltung realisierten Filtern mit symmetrischen Koeffizienten einen linearen Verlauf hat. Damit ist

² Mit Hochpassfilterung von optischer Dichte $D(\lambda)$ und Wirkungsquerschnitten $\sigma_i(\lambda)$ per Division durch das tiefpassgefilterte Signal, wird die Linearität des zugrundeliegende Modells für die optische Dichte verletzt:

$$\frac{D(\lambda)}{T[D(\lambda)]} = \frac{\sum_i \sigma_i(\lambda) s_i}{T[\sum_i \sigma_i(\lambda) s_i]} = \frac{\sum_i \sigma_i(\lambda) s_i}{\sum_i T[\sigma_i(\lambda)] s_i} \neq \sum_i \frac{\sigma_i(\lambda)}{T[\sigma_i(\lambda)]} s_i$$

gewährleistet, dass Komponenten unterschiedlicher Frequenz nicht relativ zu einander verschoben werden.

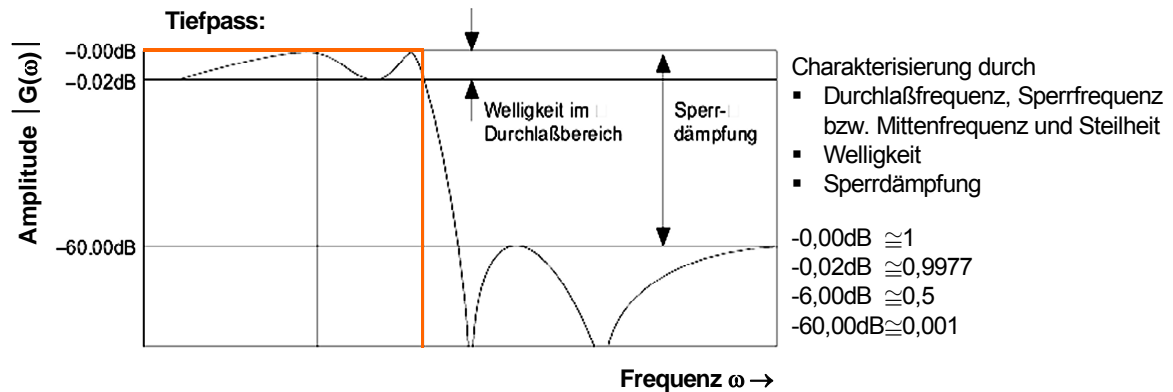


Abbildung 30 Beschreibung eines Filters im Frequenzbereich (nach NI 2004)

Üblicherweise wird die Charakteristik eines Filters als Frequenzgang $G(\omega)$ mit ω in Hertz dargestellt, dargestellt. Für die Spektroskopie ist statt der Frequenz die Angabe der entsprechenden Strukturbreite besser geeignet. Deshalb wird in den folgenden Beispielen die Filtercharakteristik als Funktion der Strukturbreite in Kanälen angegeben. Diese kann als reziproke Frequenz angesehen werden. Als Beispiel hat eine Sinusfunktion mit einer Periode von 100 Kanälen eine Strukturbreite von 50 Kanälen.

3.5.4 Gauß-/Binomialfilter

In Abbildung 31 wird die Filtercharakteristik für verschiedene Tiefpässe realisiert durch Faltung mit Gaußfunktion dargestellt. Zusätzlich werden die Anzahl der Iteration bei Realisierung durch Dreiecksfaltung angegeben. Den Gang des zugehörigen Hochpassfilters erhält man durch Negation und Addition von eins.

Die Fouriertransformierte einer Gaußfunktion ist ebenfalls eine Gaußfunktion. Dadurch zeigt die Übertragungsfunktion $G(\omega)$ keine Welligkeit, aber auch nur eine geringe Steilheit, die nicht verändert werden kann. Als Tiefpassfilter hat dieser Filter eine hohe Dämpfung im Sperrbereich und ist damit zur Unterdrückung von elektronischen Rauschen geeignet. Für den entsprechenden Hochpassfilter ergibt sich nur eine geringe Sperrdämpfung für Strukturen schmaler als die maximale Breite, insbesondere wenn auch Strukturen mit einer Breite von 100 Kanälen durchgelassen werden sollen.

Einen Unterschied zwischen mehrfache Dreiecksglättung und einfacher Faltung mit Gaußfunktion ergibt sich jeweils an den Intervallrändern. Durch die Begrenzung entstehen Artefakte die vom jeweiligen Signalverlauf abhängen. Damit ist in den Bereichen an den Ränder, die etwa der halben Filterlänge entsprechen, die Linearität verletzt und sollten nicht in die Auswertung einbezogen werden. Während bei der Dreiecksglättung dieses Problem mittels Gleichung (3.40) vermindert wird, geschieht dies bei der Faltung mit der Gaußfunktion (oder anderen Filtern) durch konstante Extrapolation des Intervalls. Beide Methoden führen zu durchaus unterschiedlichen Ergebnissen anhand deren jedoch keiner der beiden der Vorzug gegeben werden kann.

Die Artefakten an den Rändern ließen sich nur weiter unterdrücken, wenn das Signal zu den Rändern hin unterdrückt würde.

Gauß/Binomial-Filter (Tiefpass)

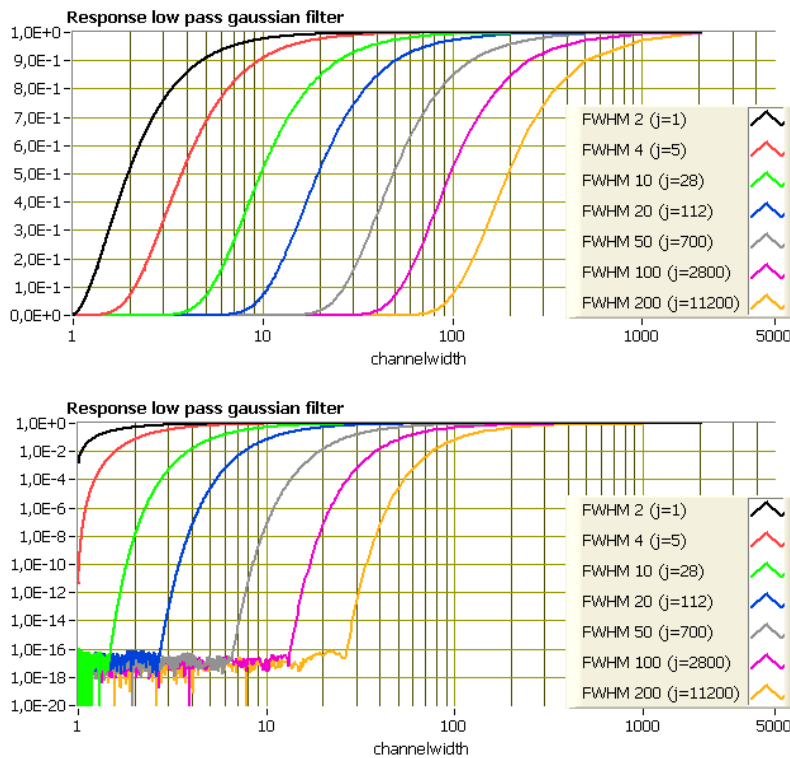


Abbildung 31 Beispiele für Responsefunktionen verschiedener Gauß/Binomial-Filter

FT von Gauß-Funktion ist wieder eine Gauß Funktion

- + Numerisch stabil
- + Keine Überschinger/Welligkeit
- + hohe Speedämpfung

- großer Übergangsbe-
reich
- geringe Steilheit
- nicht beeinflussbar da
nur ein Parameter
- große Filterlänge

3.5.5 Entwurf verbesserte Filter – FIR-Filter mit Fensterung des Filterkerns

Um Filter mit einem anderen Charakteristik, z.B. höhere Steilheit zu erhalten, wird zunächst der Frequenzgang des idealen Filters mit der gewünschten Kantenlage erzeugt. Durch inverse Fouriertransformation ergibt sich als Filterkern eine im Prinzip unendlich ausgedehnte Sinc(x)-Funktion (Abbildung 33, Mitte schwarze Kurve.). Diese muss beschnitten werden, den der Filter sollte ein deutlich kleineres Intervall umfassen als das zu filternde Signal. Ansonsten würden durch die Ränder des Signalintervalls Artefakte im gesamten Filterergebnis erzeugt. Die Länge des Filters wird als Rang bezeichnet. Die Beschneidung der Sinc(x)-Funktion führt dann aber zu Überschwingern und Welligkeit im des Frequenzganges. Dies ist auch als Gibbs-Phänomen bekannt. Durch Multiplikation mit einer so genannten „Fenster-Funktion“, werden die Ränder des Filters abgeschwächt und damit sowohl die Überschwinger als auch die Welligkeit unterdrückt. Solche Filter werden als „gefensterte FIR-Filter“ bezeichnet. (Cerna 2000, Harris 1978)

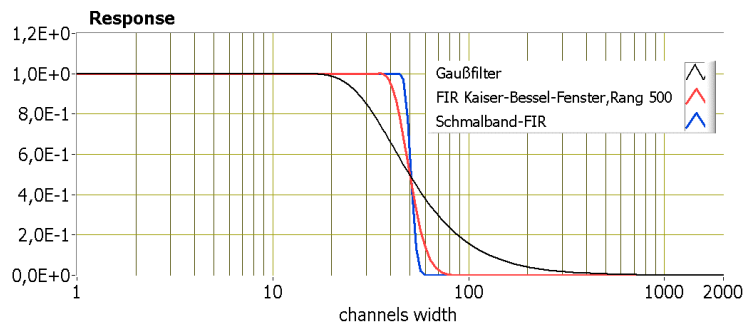


Abbildung 32 Charakteristiken von Gauß-, gefensterten-FIR und Schmalband-FIR Hochpassfilter

Finite Impuls Responses Filter (FIR)

Ziel: Filter mit höhere Kantensteilheit

Methode 1: inverse FT von idealen Frequenzgang und Beschneidung der Impulsantwort

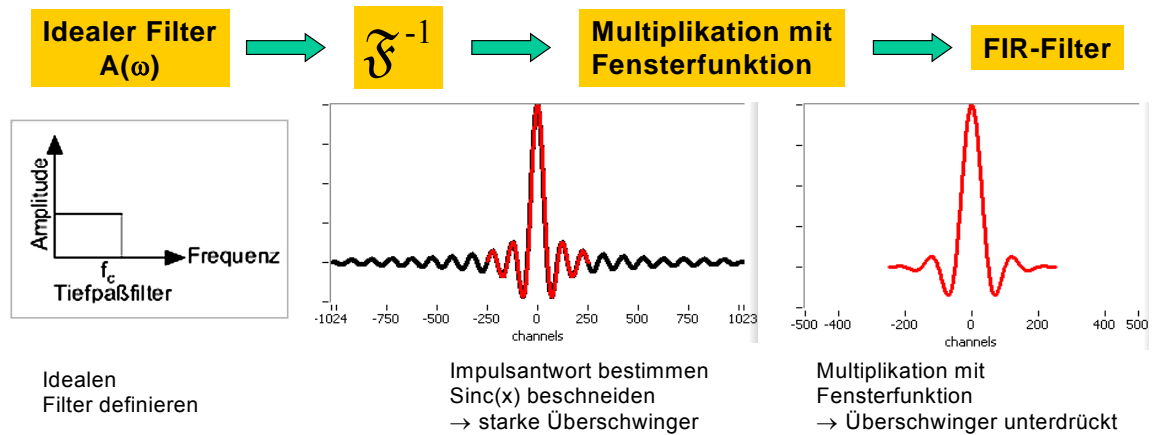


Abbildung 33 Schema zur Erstellung eines FIR-Filters mit Hilfe der Fensterung

In Abbildung 34 werden die Charakteristiken von auf diese Weise erzeugten FIR-Tiefpassfiltern mit einem Rang von 500 und einer Kantenlage bei 50 Kanälen gezeigt. Das heißt Strukturen einer Breite von 50 Kanälen werden zu 50% unterdrückt. Dabei entspricht die rote Kurve einem Filter ohne Multiplikation mit Fensterfunktion und einem Rang von 500 Kanälen und hat ein deutlich höhere Kantensteilheit als der ebenfalls eingezeichnete Gaußfilter (schwarz). Dafür ist eine deutliche Welligkeit zu erkennen und die Sperrdämpfung ist erheblich niedriger. Durch Multiplikation mit einer so genannten Kaiser-Bessel-Fensterfunktion (NI2004) wird die Welligkeit fast vollständig unterdrückt und die Sperrdämpfung verbessert. Dafür ist die Kantensteilheit etwas geringer (grüne Kurve). Wird der Rang, also die Länge des Filters auf 250 verringert, so nimmt die Kantensteilheit weiter ab (blau). Die Konstruktion eines (FIR)-Filters ist immer ein Kompromiss zwischen maximaler Dämpfung, geringer Welligkeit, hoher Kantensteilheit und möglichst kurzer Filterlänge. Als Hochpassfilter zeigen gefensterter FIR-Filter eine geringere maximale Sperrdämpfung als der Gauß/Binomial-Filter. Dafür ist durch die höhere Steilheit der Sperrbereich deutlich größer (Abbildung 32). Sollte die Sperrdämpfung nicht ausreichend sein, um den breitbandigen Untergrund, der meist von einem konstanten Anteil dominiert wird, zu unterdrücken, so kann der FIR-Filter mit einem Gauß-Filter oder einem Polynom von sehr niedrigen Grad kombiniert werden.

FIR-Filter mit Fensterung (Tiefpass)

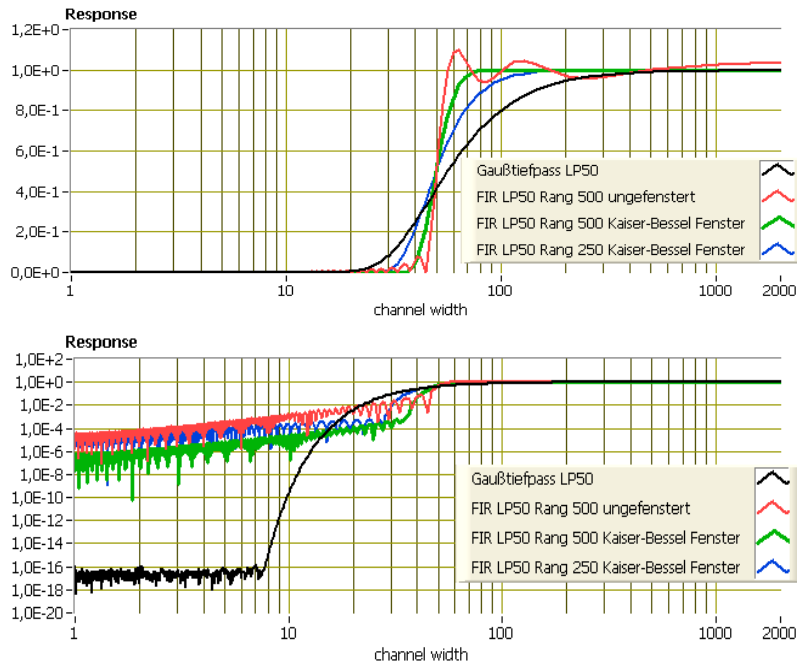


Abbildung 34 Responsefunktionen für verschiedene FIR-Tiefpassfilter mit Fensterung

Filterwahl durch Grenzfrequenz, Rang und Fenster

- + Numerisch stabil
- + höhere Steilheit/ kleiner Übergangsbereich
- + einstellbare Steilheit
- + hohe Sperrdämpfung (Hochpass)
- Überschwingen (Gibbs Phänomen)
- geringere Sperrdämpfung (Tiefpass)

3.5.6 FIR-Schmalband-Filter

Eine weitergehende Variante des FIR-Filters sind FIR-Schmalband-Filter. Diese erlauben höhere Kantensteilheit, bei stärkerer Sperrdämpfung als gefensterte FIR-Filter (Abbildung 32) und werden deshalb oft für Bandpass- bzw. Bandsperrefilter eingesetzt (Abbildung 35, *Harris 1978*). Der Algorithmus zur Erstellung der Filterkoeffizienten ist wesentlich komplizierter als bei gefensterten FIR-Filter. Deshalb wird auf die Darstellung an dieser Stelle verzichtet. Die Definition erfolgt durch Angabe von Grenz- und Sperrfrequenz, der Sperrdämpfung und Welligkeit. Für den Schmalbandfilter wurden die in LabView vorhandene Routine benutzt und in LabDOAS integriert. Nachteilig ist, dass die Parameter sehr sorgfältig gewählt werden müssen, da bei einigen Kombinationen numerische Probleme auftreten können. Ein Beispiel für die Anwendung eines Bandsperrefilters zur Unterdrückung von Etalonstrukturen im Spektrum von Leuchtdioden findet sich in Kapitel 6.

FIR-Schmalband-Filter: Tiefpass und Bandstoppe

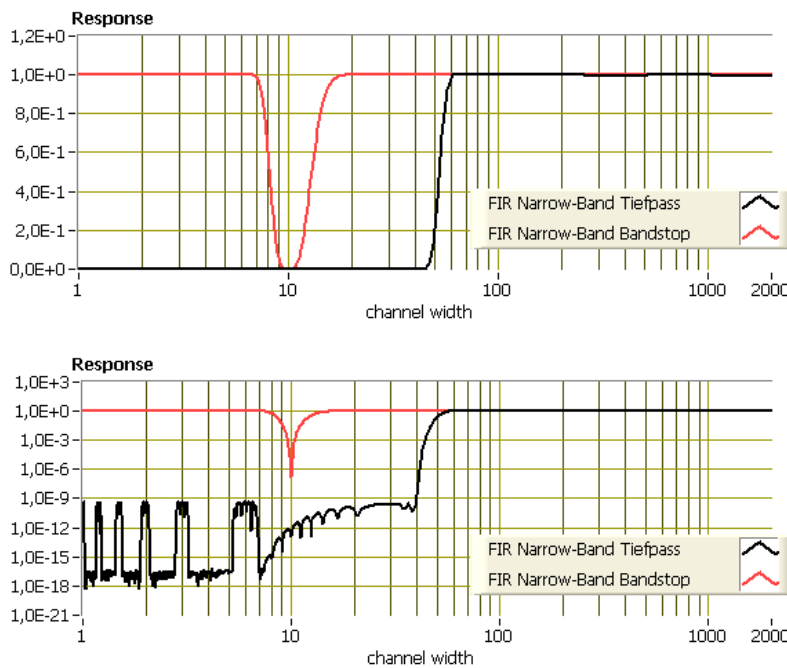


Abbildung 35 Beispiel für Responsefunktionen für FIR-Schmalband Tiefpass (schwarz) und Bandstop

Angabe von

- Grenzfrequenz
 - Sperrfrequenz
 - Sperrdämpfung
 - Welligkeit
- + höhere Steilheit/
+ größere Sperrdämpfung als bei gefensterter FIR möglich
+ kürzere Filter als bei gefensterten FIR
- numerische Probleme bei bestimmten Parameterkombinationen

3.5.7 Savitsky-Golay-Filter

Savitsky-Golay-Filter wurden bisher schon vereinzelt für DOAS Auswertungen eingesetzt (Volkamer *et al.* 1998). Diese lassen sich ebenfalls durch Faltung realisieren. Die Konstruktion des Filters geht dabei aber nicht von Amplitudenfunktion $G(\omega)$ aus. Stattdessen wird das Filterergebnis an der Stelle m durch lokale Polynomapproximation in einem Intervall um den Stützpunkt $[m - a \dots m + a]$ bestimmt. Der Grad des Polynoms muss dazu kleiner als das Intervall sein. Der Wert an der Stelle m wird dann durch den Wert des Polynoms ersetzt und das Intervall zu Punkt $m+1$ verschoben. Nach Press *et al.* 1986 bleiben auf diese Weise die statistischen Merkmale des Signals besser erhalten. Diese Filter stellt zunächst einen Tiefpass dar. Abbildung 36 zeigt die Amplitudenfunktion für einen Savitsky-Golay-Filter bei dem ein Intervall (Fenster) von jeweils 50 Kanälen nach in positive und negative Richtung und ein Polynom 4. Grades verwendet wurde. Zusätzlich ist der entsprechende Hochpassfilter dargestellt. Die Kantenlage liegt hier bei etwa einer Strukturweite von 50 Kanälen. Dies ergibt sich nicht direkt aus der Intervallbreite von 2×50 , sondern aus der Kombination von Intervallbreite und Grad des Polynoms. Damit ist die Definieren des Filters verhältnismäßig umständlich. Der Tiefpassfilter zeigt eine geringe Sperrdämpfung und hohe Welligkeit im Sperrbereich. Der Hochpassfilter zeigt das entsprechend umgekehrte Verhalten.

Wie bereits erwähnt, kann der Savitsky-Golay-Filter auch als Faltung realisiert werden und wäre damit in der Ausführung viel schneller. Die Impulsantwort erhält man durch Anwendung des Filters auf einen Impuls, in dem dieser auf dem gewählten Intervall durch ein Polynom ersetzt wird. Abbildung 37 zeigt dazu ein Beispiel. Die Beschränkung auf ein Intervall entspricht einem Abschneiden der eigentlich unendlich ausgedehnten Impulsantwort und erzeugt damit die starke Welligkeit.

Die Methode der Abschnittswisen Approximation des Signals ermöglicht aber eine spezielle Behandlung der Ränder, in dem unsymmetrische Intervalle benutzt werden. Somit

lassen sich Artefakten an den Rändern viel besser vermeiden, als es mit der Faltung möglich wäre.

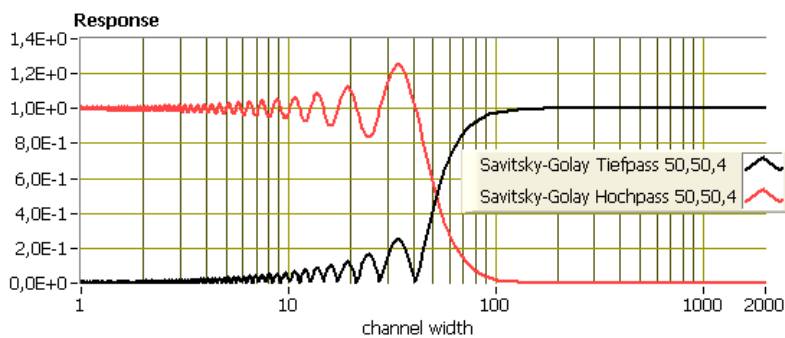
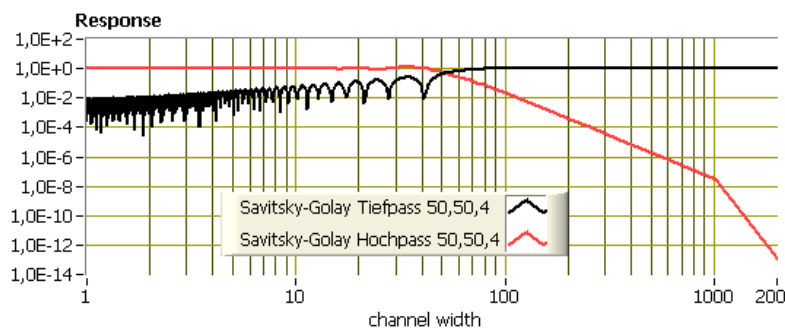


Abbildung 36
Responsefunktion für Savitsky-Golay-Tiefpass und Hochpass

- + höhere Steilheit als Binomialfilter
- + hohe Sperrdämpfung bei Hochpass
- + bestes Verhalten an Intervallgrenzen



- geringere Steilheit als gefensterter FIR
- hohe Welligkeit
- umständliche Definierung
- Höhere Rechenaufwand

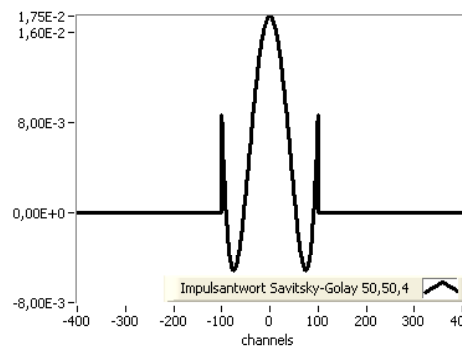


Abbildung 37 Impulsantwort des Savitsky-Golay-Filters mit 50,50,4

3.5.8 Zusammenfassung der Eigenschaften verschiedener Filter

In Tabelle 4 wird eine qualitative Übersicht über die Eignung der untersuchten Filter für DOAS gegeben. In vielen Fällen bestehen keine großen Unterschiede zwischen den verschiedenen Arten der Filter. Für bestimmte Situationen kann das Ergebnis aber auch wesentlich von der Wahl des Filters abhängen. Ist zum Beispiel eine sehr scharfe Trennung zwischen erwünschten und störenden Signalen erforderlich, so ist der Binomial- oder Gaußfilter, welcher der herkömmlichen mehrfachen Dreiecksfaltung entspricht ungeeignet. Hier sollte ein FIR-Filter eingesetzt werden. Bezieht sich die Auswertung auf Strukturen, die sich nahe am Rand des Spektralbereichs befinden, so sollte auf den Savitsky-Golay-Filter zurückgegriffen werden, da dieser die geringsten Artefakte an den Rändern erzeugt.

Tabelle 4 Vergleich von für DOAS geeigneten digitalen Filtern

	Binomial/Gaußfilter	FIR-Filter	Savitsky-Golay
Kantensteilheit	schlecht	Gut	mittel
Sperrdämpfung Tiefpass	gut	mittel (gefenstert FIR) gut (Schmalband)	schlecht
Sperrdämpfung Hochpass	mittel	Mittel (gefenstert) gut (Schmalband)	gut
Welligkeit im Durchlassbereich	gut	Gut	gut (Tiefpass) schlecht (Hochpass)
Verhalten an Intervallgrenzen	mittel	mittel	gut
Bedienbarkeit	einfach	mittel...aufwendig	mittel

3.6 Modellierung von Referenzspektren - Faltung von Wirkungsquerschnitten

Für die DOAS-Auswertung werden Referenzen $\sigma_i(\lambda)$ benötigt, die möglichst genau den Absorptionsstrukturen entsprechen, die mit dem Spektrographen gemessen werden. Eine Abweichung würden eine Reststruktur ergeben, welche proportional zur Säulendichte ist und unter Umständen den Nachweis von schwächeren Absorbern unmöglich macht. Referenzspektren können im einfachsten Fall durch Aufnahme von Küvettenpektren mit dem auch für die Atmosphärenmessung verwendeten Spektrograph erzeugt werden. Man erhält damit die Absorptionsstrukturen, wie sie auch bei der Atmosphärenmessung gesehen würden. Für Feldmessungen ist dies oft aber nicht möglich, da aufgrund der Zahl oder der Kurzlebigkeit der Substanzen, ein zu großer Aufwand damit verbunden wäre. In diesem Fall muss auf Wirkungsquerschnitte aus der Literatur zurückgegriffen und diese an Auflösung des Spektrographs angepasst werden. Diese Anpassung modelliert die Vorgänge im Spektrograph, die letztendlich zu dem mit der Photodiodenzeile oder CCD-Kamera aufgenommenen Spektrum führen:

- 1) Abbildung des Eintrittspaltes mit endlicher Größe auf den Detektor
- 2) Zuordnung der Wellenlängen auf Position am Detektor entsprechend der Beugung am Gitter
- 3) Diskretisierung des Spektrums durch die Kanäle des Detektors

Auf dem Detektor entsteht das nach Wellenlängen räumlich aufgespaltete Bild des Eintrittspaltes. Das Bild, welches bei monochromatischem Licht entsteht, wird als Spalt- oder Apparatfunktion bzw. in der Sprache der linearen Systemtheorie, als Impulsantwort bezeichnet. Für eine beliebige Wellenlängenkomposition des Lichts ergibt sich das Bild auf dem Detektor durch Faltung mit der Spaltfunktion als Faltungskern. Als Spaltfunktion kann eine einzelne Spektrallinie z.B. einer Quecksilber-Niederdrucklampe verwendet werden.

Die Kanal-Wellenlängenzuordnung wird ebenfalls anhand des Spektrums einer Spektrallampe bestimmt. Dazu müssen zwei, besser drei oder vier Spektrallinien im benutzten Wellenlängenbereich vorhanden sein.

Die Kanal-Wellenlängenzuordnung wird durch ein Polynom ersten oder zweiten Grades ausgedrückt. Dabei ist es wichtig, dass diese Beziehung möglichst linear, im für die Aus-

wertung herangezogenen Bereich ist. Denn ein nichtlinearer Zusammenhang würde auch eine Änderung der Spaltfunktion mit der Wellenlänge bedeuten und die Modellierung könnte nicht durch eine einfache Faltung erfolgen.

Die Diskretisierung kann ebenfalls als Faltung betrachtet werden, nur diesmal mit einer Rechteckfunktion als Faltungskern.

Anforderung an Auflösung von Literaturwirkungsquerschnitten

Die Faltung mit der Spaltfunktion kann auch als Tiefpassfilterung des Literaturwirkungsquerschnitts angesehen werden. Deshalb muss dessen spektrale Auflösung deutlich höher als die des Spektrographen sein. Ist dies nicht der Fall, so müssen die Messspektren wiederum mit der Spaltfunktion bei Aufnahme des Literaturwirkungsquerschnittes gefaltet werden. Dies wird als Kreuzfaltung bezeichnet. Ist diese nicht bekannt, so kann auch eine zusätzliche Tiefpassfilterung der gemessenen optischen Dichte der Fehler teilweise ausgeglichen werden. Die notwendige spektrale Auflösung des Wirkungsquerschnittes hängt von der Natur der Absorptionsstruktur der jeweiligen Substanz ab. Enthält diese keine differentiellen Strukturen, die schmäler als die Spaltfunktion sind, so ist keine wesentlicher höhere Auflösung notwendig. Dies gilt z.B. für aromatische Kohlenwasserstoffe oder salpetrige Säure, bei denen die Rotationsbanden so stark verbreitert sind, dass diese vollständig überlappen. Für Substanzen mit einer sehr ausgeprägten Rotationsstruktur, die darüber hinaus in der Atmosphäre hohe optische Dichten erzeugen, wie NO₂, Wasser oder Sauerstoff ist eine sehr Auflösung, unter Umständen bis zu den einzelnen Rotationslinien, notwendig.

Anforderung an Qualität der Spaltfunktion

Für die Umsetzung von 1) muss die Spaltfunktion sehr gut bekannt, also hinreichend häufig abgetastet werden. Andererseits wird eine möglichst schmale Spaltfunktion für eine hohe spektrale Auflösung angestrebt. Dabei muss sichergestellt werden, dass die Spaltfunktion mindestens eine Halbwertsbreite von 5 Kanälen aufweist, um die durch die Diskretisierung hervorgerufenen Fehler hinreichend klein zu halten (*Friess 2001*). Um Skalierung des Wirkungsquerschnitts zu vermeiden, wird die Fläche unter der Spaltfunktion auf eins normiert.

3.6.1 Durchführung der Faltung

Zur Durchführung der Faltung müssen sowohl Wirkungsquerschnitt als auch Spaltfunktion auf dem gleichen äquidistanten Gitter vorliegen. Dies kann durch lineare oder Spline-Interpolation von Wirkungsquerschnitt und Spaltfunktion erreicht werden. Hierbei sollte ein hohe Abtastrate entsprechend der Auflösung des Wirkungsquerschnittes verwendet werden. Zuvor wird die Wellenlängengachse in Kanäle umgerechnet. Nach der Faltung des hochaufgelösten Wirkungsquerschnitts mit der Spaltfunktion erfolgt die Diskretisierung auf die Auflösung des Detektors mit Hilfe eine weiteren Faltung. Oft können jedoch beide Faltungen zu einer zusammengefasst werden. Dazu wird Wirkungsquerschnitt gleich auf die Auflösung des Spektrographen umgerechnet und mit direkt mit der Spaltfunktion gefaltet. Dies bedeutet einen geringeren Rechenaufwand.

3.6.2 Faltung im Intensitätsraum

Bisher wurde noch nicht berücksichtigt, dass mit dem Spektrographen keine Absorptionswirkungsquerschnitte, sondern Intensitäten gemessen werden. Da Logarithmieren und Faltung mit der Apparatefunktion $g(\lambda)$ nicht vertauschen,

$$\ln(g(\lambda) * e^{-\sigma(\lambda)cL}) \neq -cL(g(\lambda) * \sigma(\lambda)) \quad (3.51)$$

muss Exakterweise die Faltung im Intensitätsraum durchgeführt werden. Ansonsten würde sich ein mit der jeweiligen optischen Dichte zunehmender Fehler ergeben. Dazu wird aus dem Wirkungsquerschnitt durch Multiplikation mit der zu erwartenden Säulendichte $s = cL$, die optische Dichte gebildet und diese negiert und exponentiert. Nach der Faltung wird dann wieder logarithmiert und durch die Säulendichte dividiert. Vertauschung ist nur bei kleinen optischen Dichten gestattet und wird durch die Näherung

$$e^{-\sigma(\lambda)cL} \approx 1 - \sigma(\lambda)cL . \quad (3.52)$$

gerechtfertigt.

In Abbildung 38 wird das Schema der Modellierung der Referenzspektren zusammen mit der Wellenlängenkalibrierung dargestellt, wie es im Programm *LabDOAS-Calibration* umgesetzt wurde (siehe Kapitel 10).

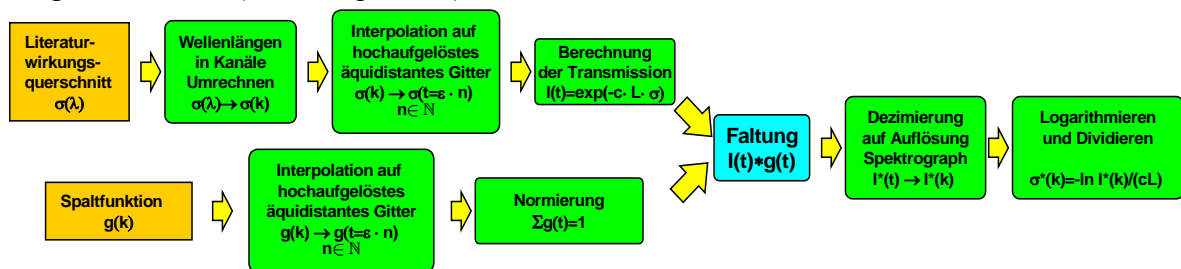


Abbildung 38 Schema der Modellierung der Referenzspektren durch Faltung mit der Spaltfunktion $g(k)$. Bei der Faltung im Intensitätsraum muss eine a priori Annahme für die Konzentration vorliegen.

3.6.3 Vollständige Modellierung der hochaufgelösten optischen Dichte - Vermeidung des I_0 -Effekts

Bei obiger Vorgehensweise werden die Wirkungsquerschnitte getrennt betrachtet und verarbeitet. Tatsächlich stellt das Spektrum, welches im Spektrographen auf die Detektorzeile abgebildet wird, eine Superposition von hochaufgelösten Strukturen verschiedener Absorber dar. Dabei kann es zu Interferenzen zwischen Absorbieren kommen, die bei niedrigerer Auflösung nicht berücksichtigt werden. Ursache ist die Nichtvertauschbarkeit von Multiplikation und Faltung:

$$\left(g(\lambda) * e^{-\sigma_1(\lambda)c_1L}\right)\left(g(\lambda) * e^{-\sigma_2(\lambda)c_2L}\right) \neq g(\lambda) * e^{-\sigma_1(\lambda)c_1L - \sigma_2(\lambda)c_2L} \quad (3.53)$$

Zur Modellierung muss die optische Dicht hochaufgelöst nachgebildet, in eine Transmissi- on umgerechnet und gefaltet werden.

Diese Methode ist in der Infrarotspektroskopie aufgrund der starken Absorptionslinien oft zwingend notwendig, insbesondere wenn diese in Sättigung gehen (*Frankenberg 2005*). Für die UV/Vis-Spektroskopie in der Atmosphäre in Verbindung mit Langpfad-Technik sind in der Regel andere Fehler dominierend. Eine Ausnahme können starke Wasserlinien (*Lotter 2006*) oder die Sauerstoff-Herzbergbanden zwischen 242 und 280 nm bilden (*Volkamer 1998*). Für Passiv-DOAS-Messungen bei denen Direktlicht- oder Streulicht der Sonne verwendet wird, ist die Interferenz mit dem Fraunhoferspektrum zu beachten und wird auch als Fraunhofer- I_0 -Effekt bezeichnet (*Fries 2001*).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auf eine vollständige Modellierung jedoch verzichtet, da dies ein erheblichen Mehraufwand an Programmierung und Rechenzeit bedeuten würde. Zum Einem würden sich durch Modellierung bei hoher Auflösung viel größere Datenmen- gen ergeben und zu anderen ist die Auflösung nach den Säulendichten nicht mehr allein durch Anwendung der linearen Anpassung möglich, sondern muss im Rahmen eines Opti- mierungsverfahrens iterativ erfolgen.

Alternativ zur vollständigen Modellierung im hochaufgelösten Intensitätsraum, kann das Problems linearisiert werden, in dem die Faltung der Wirkungsquerschnitte von starken Absorbern unter der Berücksichtigung der Interferenzen anderer starker und hochaufgelöster Absorber erfolgt. Mit diesen Wirkungsquerschnitten wird dann die normale DOAS-Auswertung unter Anwendung der linearen Anpassung ausgeführt (Fries 2001). Voraussetzung ist eine sehr genaue Kenntnis der Absorptionsstruktur, der Spaltfunktion und der Kalibrierung. Nur dann kann tatsächlich eine Korrektur erfolgen, die zur Verbesserung der Auswertung führt.

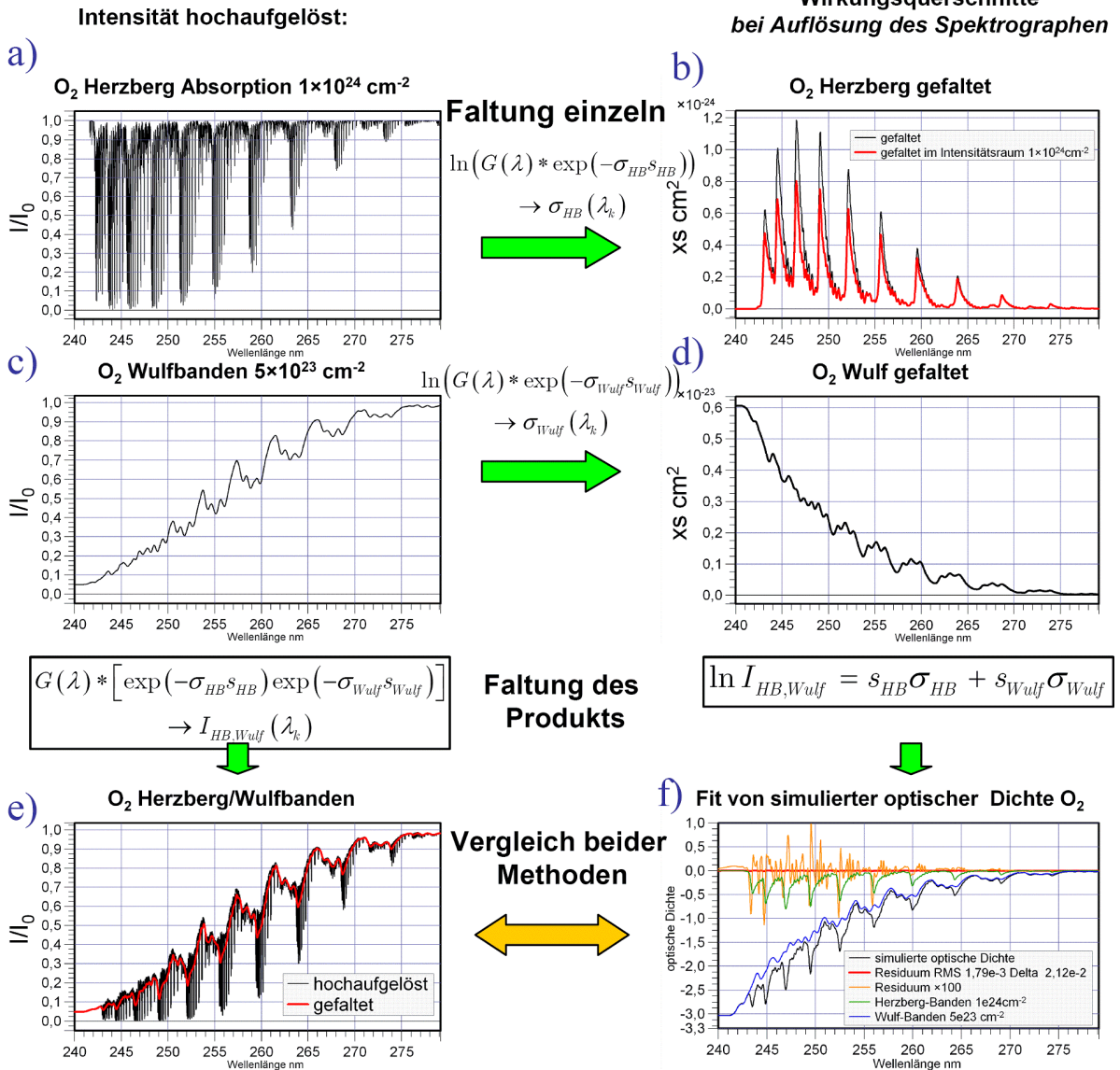
3.6.4 Interferenz von Aromaten mit Sauerstoff-Banden

Interferenz von Herzbergbanden mit Wulfbanden oder Ozon

Um ein Beispiel, das Messungen dieser Arbeit betrifft zu zeigen, wird die Interferenz der Sauerstoff-Herzbergbanden mit den Sauerstoff-Wulfbanden bzw. Ozon untersucht. Dies sind die in dieser Arbeit am stärksten auftretenden Absorber, wobei nur die Herzbergbanden ausgeprägte hochaufgelöste differentielle Absorptionen zeigen. In Abbildung 39 a) wird zunächst die Transmission nur der Herzbergbanden bei einer Sauerstoffsäulendichte von 10^{24} cm^{-2} , dies entspricht einen Absorptionweg von rund 2 km bei Normaldruck, gezeigt. Für die stärksten Banden ist die Transmission I/I_0 fast null. Faltung und Logarithmieren können nicht mehr vertauscht werden b). Die Transmission der Wulfbanden, welche durch Stöße mit Sauerstoff und Stickstoffmolekülen induziert werden, zeigt Abbildung 39b). Hier liegen nicht so starke Strukturen wie für die Herzbergbanden vor. Faltung und Logarithmieren können vertauscht werden (d). In e) ist das hochaufgelöste Produkt der Transmission von Herzberg- und Wulfbanden, so wie das Ergebnis der Faltung mit der Spaltfunktion $T(\lambda)$ zu sehen. Wird die so modellierte optische Dichte durch die einzeln gefaltete Wirkungsquerschnitte linear angepasst, so ergeben sich für die starken Banden Reststrukturen von $1,8 \cdot 10^{-3}$ RMS und einer maximalen Differenz von $2,1 \cdot 10^{-2}$. Diese sind aber erst unterhalb von 260 nm relevant und würden somit den Nachweis von Benzol beeinträchtigen. Ein weitere wichtiger Absorber in diesem Bereich ist das Ozon.

Abbildung 40 zeigt die hochaufgelöste Transmission von Sauerstoff (10^{24} cm^{-2}) und von Ozon mit Säulendichte von $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, dies entspricht eine Konzentration von 102ppb auf 2km, sowie die gefaltete Transmission. Durch die zusätzliche Ozonabsorption sinkt die Transmission bei der stärksten Herzberg-Banden auf 10^{-5} . Solche geringen Transmissionen sind praktisch nicht mehr messbar, da zum einen das Rauschen größer ist und speziell in diesem Fall das Spektrographenstreulicht ein bis zwei Größenordnungen darüber liegt (Kapitel 8). Damit gehen die stärksten Banden praktisch in Sättigung. Nimmt man an, dass die minimale Transmission $5 \cdot 10^{-4}$ beträgt, so ergeben sich erhebliche Reststrukturen bei der linearen Anpassung durch die einzeln gefalteten Wirkungsquerschnitte, (Abbildung 41) in der Größenordnung von 0,1 optischer Dichte für die stärksten Banden. Damit ist eine DOAS-Auswertung für Wellenlängen unter 260nm bei hohen Ozonkonzentration und Lichtwegen über 2 km nur sehr schwer möglich.

Faltung im Intensitätsraum am Beispiel Herzberg- und Wulfbanden vom Sauerstoff



**Abweichung bei starken Banden
Max. Differenz=2,1· 10⁻²**

Abbildung 39 Interferenz von starken differentiellen Absorbieren am Beispiel der Sauerstoff-Herzbergbanden (Säulendichte 1·10²⁴cm⁻²) und Sauerstoff-Wulfbanden (Säulendichte 5·10²³cm⁻²) bei Faltung mit hochaufgelöster Spaltfunktion G(λ) (Herzberg-Banden von

O₂ Herzberg/Wulfbanden × Ozon 5×10¹⁷cm⁻²

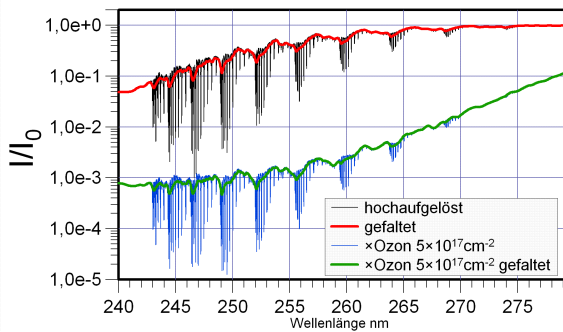


Abbildung 40 Hochaufgelöste Transmission bei Absorption von Sauerstoff ($s=10^{24} \text{ cm}^{-2}$) und mit hoher Ozonsäulendichte ($5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$). Für die stärksten Banden ist die Transmission so gering, dass diese praktisch in Sättigung gehen.

Fit von simulierter optischer Dichte O₂×5e17cm⁻² Ozon mit minimaler Transmission von 5e-4

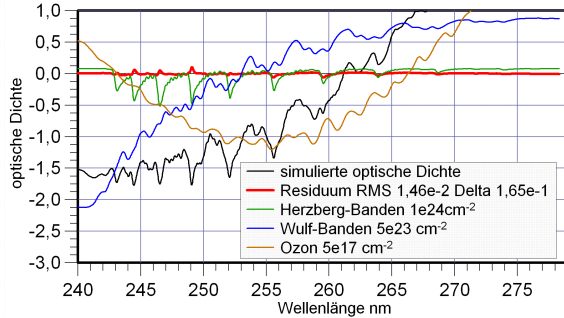
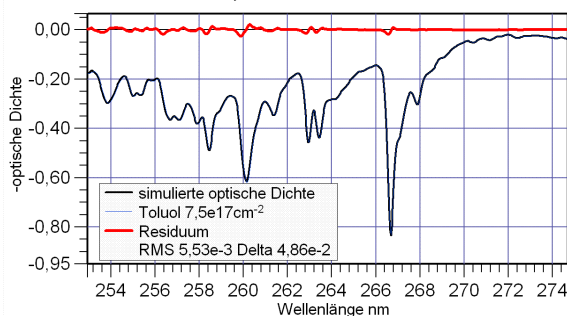


Abbildung 41 Lineare Anpassung von modellierter optischer Dichte (schwarz) aus linker Abbildung, bei Ozonsäulendichte von $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ und Beschränkung der Transmission auf minimal $5 \cdot 10^{-4}$, durch im einzelnen gefaltete Wirkungsquerschnitte. Es ergibt sich eine hohe Reststruktur (rot) von maximal 0,16 für die stärksten Banden.

Interferenz von Herzbergbanden mit Toluol und Benzol

Ähnliche Untersuchungen wurden auch mit weiteren Absorbieren in diesem Bereich vorgenommen, z.B. mit Toluol und Benzol, welche in verschmutzter Atmosphäre ebenfalls zu sehr hohen optischen Dichten führen können. Allerdings lagen diese nicht in höhere Auflösung als für die Messung verwendet vor (Etzkorn 1999). Bei einer Sauerstoffsäulendichte von $1 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-2}$ ergaben sich für 150ppb Toluol, das entspricht $s_{\text{Toluol}}=7,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, eine Reststruktur von $\text{RMS}=5,5 \cdot 10^{-3}$ und für 20ppb Benzol ($s_{\text{Benzol}}=1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) ein RMS von $2,5 \cdot 10^{-3}$ (Abbildung 42). In der Realität sind diese möglicherweise noch höher, falls die Absorption von Toluol oder Benzol noch feinere aber stärkere Strukturen zeigen, als in der hier vorliegenden Auflösung.

Fit von simulierter optischer Dichte mit Toluol 7,5e17cm⁻²



Fit von simulierter optischer Dichte mit Benzol 1e17cm⁻²

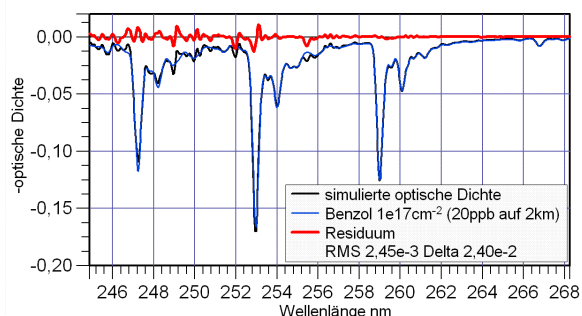


Abbildung 42 Starke Absorptionen von Toluol (hier $s_{\text{Toluol}}=7,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, entspricht etwa 150ppb bei 2km) oder Benzol (hier $s_{\text{Benzol}}=1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, entspricht etwa 20ppb bei 2km) führen ebenfalls zu Interferenz mit den Sauerstoff-Herzbergbanden.

Die entstehenden Reststrukturen können als Fehler in der Kanal-Wellenlängen-Zuordnung fehlinterpretiert werden. Tatsächlich lassen sich die gezeigten Abweichungen auch durch die nichtlineare Anpassung der Kanal-Wellenlängen-Zuordnung weitestgehend unterdrücken. Allerdings führt dies potentiell zur Erhöhung der Fehler der Säulendichten. Konzentrationen an Toluol oder Benzol wie hier verwendet, sind aber selbst für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen in Mexiko-Stadt eine Ausnahme. Da außerdem dort die Sauerstoffabsorption aufgrund des niedrigeren Luftdrucks um 23% niedriger ist, wurde auf eine weitere Behandlung der Interferenzen für die Auswertung verzichtet.

3.7 Optimierung der Wellenlängenkalibrierung

Das lineare Modell von Gleichung (3.18) berücksichtigt nicht Abweichungen in der Wellenlängenkalibrierung zwischen Messspektrum und dem der Lampenreferenz. Diese werden durch thermische und mechanische Instabilität des Spektrographen verursacht. Dabei können Abweichungen die wenige Prozent eines Kanals betragen, dies entspricht bei den hier genutzten Auflösungen etwa 0,0007nm, zu einer erheblichen Erhöhung des Residuums führen und die Detektion schwacher Absorber stark einschränken. Die Abweichung in der Wellenlängenkalibrierung lässt sich wie folgt beschreiben (Fries 2001):

$$I(\lambda_k) \rightarrow I(\lambda_k^*) \quad \lambda_k^* = \lambda_k + s_0 + s_1(\lambda_k - \lambda_z) + s_2(\lambda_k - \lambda_z)^2 \quad (3.54)$$

Dabei ist λ_k die Mittelwellenlänge des k-ten Pixels oder Kanals der Detektorzeile. s_0 stellt die Verschiebung („shift“), s_1 die Skalierung durch Streckung oder Stauchung („squeeze“) und s_2 die quadratische Abweichung dar. Mit λ_z wird gewöhnlich auf die Mitte des Wellenlängenintervalls gesetzt, kann aber bei Bedarf auch variiert werden.

Weit schwere als Verschiebung zwischen Messspektrum I und Referenz I_0 , die durch Temperierung des Spektrographen stark reduziert werden kann, wiegen meist Abweichung zur Wellenlängenkalibrierung der (Literatur-)Wirkungsquerschnitte:

$$\sigma_i(\lambda_k) \rightarrow \sigma_i(\lambda_k^*) \quad \lambda_k^* = \lambda_k + s_{0,i} + s_{1,i}(\lambda_k - \lambda_{C,i}) + s_{2,i}(\lambda_k - \lambda_{C,i})^2 \quad (3.55)$$

Stammen die Wirkungsquerschnitte aus unterschiedlichen Quellen, so zeigen diese meist eine unterschiedliche Kalibrierung. Eine exakte Kalibrierung ist vor allem für Substanzen mit starken differentielle Absorptionsstrukturen für eine hochwertige DOAS-Auswertung notwendig. Deshalb müssen Abweichungen in der Kanal-Wellenlängen-Zuordnung korrigiert werden.

Die Verschiebung und Stauchung um Bruchteile von Kanälen erfordert die Interpolation des Signalverlaufs zwischen den Stützstelle λ_k . Als guter Kompromiss zwischen Geschwindigkeit und Genauigkeit der Interpolation erwies sich die Verwendung von kubischen B-Splines. Dabei wird der Signalverlauf zwischen den Stützstellen durch kubische Funktionen approximiert. Diese sind so gewählt, dass sie an den Stützstelle zweimal stetig differenzierbar aneinander anschließen (Zeidler et al. 1996). Der Wert an der Stelle λ^* ergibt sich zu

$$y(\lambda^*) = Ay(\lambda_K) + By(\lambda_k) + Cy'(\lambda_k) + Dy'(\lambda_k) + 1, \quad (3.56)$$

mit der zweiten Ableitung $y'(\lambda_k)$ und mit

$$\begin{aligned} A &= \frac{\lambda_{k+1} - \lambda^*}{\lambda_{k+1} - \lambda_k}, & B &= 1 - A \\ C &= \frac{1}{6}(A^3 - A)(\lambda_{k+1} - \lambda_k)^2 \\ D &= \frac{1}{6}(B^3 - B)(\lambda_{k+1} - \lambda_k)^2 \end{aligned} \quad (3.57)$$

Geht man von Wellenlänge zur Nummer des Kanals über

$$\lambda_k \rightarrow k; \quad I(\lambda_k) = I_k, \quad (3.58)$$

so ergibt sich die neue Stützstelle zu

$$k^* = k + v_{0,i} + v_{1,i}(k - v_{3,i}) + v_{2,i}(k - v_{3,i})^2. \quad (3.59)$$

Die Interpolation vereinfacht sich zu

$$y_{k^*} = Ay_k + By_k + Cy_k' + Dy_k' + 1 \quad (3.60)$$

und

$$\begin{aligned} A &= k + 1 - k^* ; B = 1 - A \\ C &= \frac{1}{6}(A^3 - A) ; D = \frac{1}{6}(B^3 - B) \end{aligned} \quad (3.61)$$

Die numerischen Fehler die bei der Interpolation auftreten, lassen sich abschätzen, in dem ein typisches Signal, z.B. ein Wirkungsquerschnitt mit vielen Strukturen, wie NO_2 , verschoben und gestreckt, diese Operation anschließend wieder rückgängig gemacht und die Abweichung zum Original bestimmt wird. Die Wurzel aus mittleren quadratische Abweichungen liegt dabei um einen Faktor von 10^6 unter dem ursprünglichen Signal und damit zwei bis drei Größenordnungen unter den anderen auftretenden Fehlern.

Die Interpolation ist sehr zeitaufwendig, deshalb wurde für Gleichungen (3.60) und (3.61) dafür eine Routine in C++ erstellt und in das hier verwendete Programm *LabDOAS* eingebunden (Kapitel 10). Zur Bestimmung des Interpolanten, mit den Ableitungen zweiten Grades wurde die entsprechende Funktion von LabView benutzt (NI 2004).

3.7.1 Optimierung der Parameter für Wellenlängenkalibrierung

Die Parameter $v_{0,i} \dots v_{3,i}$ mit welchen die Kanal-Wellenlängenzuordnung am besten korrigiert wird, werden im Rahmen eines Optimierungsverfahrens bestimmt. Das zu minimierende Kriterium ist dabei, die Größe der Reststruktur (RMS), die sich jeweils für den linearen Fit (3.18) mit den verschobenen und gestreckten Wirkungsquerschnitten bzw. der Messspektren ergibt. Die Koeffizienten als Ergebnis des linearen Fit, also die Säulendichten, hängen nicht linear von den Parameter $v_{0,i} \dots v_{3,i}$ ab. Deshalb wird oft von nichtlinearer Anpassung gesprochen. Tatsächlich ist das verwendete DOAS-Modell weiterhin linear, da keine Sättigungseffekte oder Veränderung der Linienform berücksichtigt werden. Nichtlinear ist die Optimierung der Wellenlängenkalibrierung, in welche der lineare Fit eingebettet ist und zwar deshalb, weil die Reststruktur als Funktion der Parameter $v_{0,i} \dots v_{3,i}$ nicht linear von diesen abhängt.

Es existieren verschiedene Verfahren zur Lösung des Optimierungsaufgabe, oft wird der Levenberg-Marquardt-Algorithmus verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch das Simplex-Verfahren benutzt. Dabei wurde auf die in LabView vorhandenen Routinen zurückgegriffen und entsprechend für die Bedürfnisse der DOAS-Auswertung modifiziert.

3.7.2 Simplex-Verfahren

Der Downhill-Simplex-Algorithmus, auch Nelder-Mead-Verfahren genannt, arbeitet ohne partielle Ableitungen. Der Downhill-Simplex-Algorithmus besteht darin, ein Minimum der Funktion $f(\vec{x})$ mit einfachen geometrischen Körpern, genauer mit Simplexen, zu bestimmen. Ein Simplex ist im zweidimensionalen Raum ein Dreieck, im dreidimensionalen Raum ein Tetraeder und so weiter. Es müssen $(n + 1)$ jeweils n -dimensionale Startpunkte vorhanden sein, die das Ausgangssimplex bilden. Mit dem Algorithmus wird ein neues Simplex durch elementare Operationen wie Spiegelungen, Expansionen und Kontraktionen generiert. Das Minimum befindet sich schließlich in einem sehr kleinen Simplex (NI 2004). Abbildung 43 zeigt eine Illustration des Verfahren für die Bestimmung des Minimums einer zweidimensionalen Funktion $z = f(x, y)$. Ausgehend von Werten z an den drei Startpunkten, die das schwarze Dreieck bilden, wird ein neuer Punkt durch Spiegelung an einer Seite des Dreiecks und Stauchung bestimmt, in einer Richtung in der das Minimum vermutet wird und es entsteht das rote Dreieck. Durch Verkleinerung der Dreiecke wird sich dem Minimum immer weiter genähert, bis eine Abbruchbedingung erreicht ist.

Diese kann eine maximale Zahl von Iterationen sein oder die minimale Differenz in $f(\vec{x})$, die von Schritt zu Schritt erreicht wird.

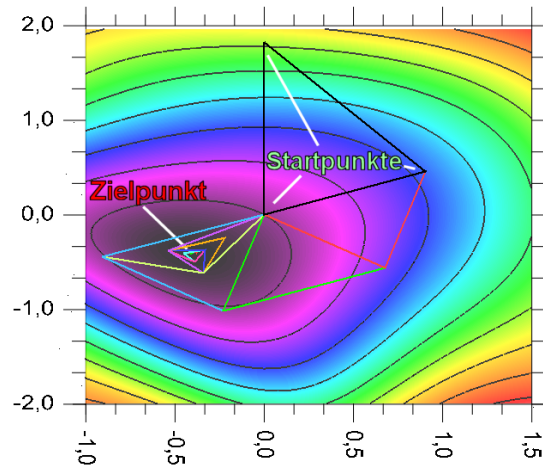


Abbildung 43 Illustration des Simplex-Algorithmus für die Bestimmung des Minimums einer zwei-dimensionalen Funktionen.

Wie bei allen Optimierungsverfahren, hängt das Ergebnis mitunter stark von den Startwerten ab. In der Praxis wird ein Startpunkt vorgegeben und die anderen aus der Angabe von Schrittweiten bestimmt. Diese müssen sorgfältig an die Problemstellung angepasst sein. So sind im Fall der Wellenlängenkalibrierung, für den linearen („squeeze“) und quadratischen Term viel kleinere Schrittweite nötig als für den Term der eine Verschiebung („shift“) verursacht. Eine zu große Schrittweite führt oft dazu, dass der Algorithmus sehr lange bis zum Erreichen der Konvergenz benötigt oder ein lokales Minimum findet, welches nicht plausibel ist. In unserem Fall könnte dies eine zu große Verschiebung sein. Ist die Schrittweite zu klein, kann es passieren, dass alle Startpunkte auf einer Ebene der Fehlerfläche liegen und damit keine Richtung für den nächsten Stützpunkt festgelegt werden kann. Der Algorithmus muss in diesem Fall zunächst die Schrittweite erhöhen. Andererseits kann bei zu kleiner Schrittweite das Verfahren in einem Nebenminimum hängen bleiben. Generell bieten Optimierungsverfahren keine Garantie das globale Minimum zu erreichen. Bei Unsicherheit ob dieses gefunden wurde, sollte der Algorithmus erneut, diesmal aber mit veränderten Startwerten und Schrittweiten, ausgeführt werden.

3.7.3 Optimierung mit Nebenbedingungen

Verschiebung und Streckung von Spektrum und Wirkungsquerschnitten birgt die Gefahr Artefakte zu erzeugen, vor allem bei Reststruktur, welche nicht aus weißen Rauschen bestehen. Vermindern lässt sich dies, in dem die Verschiebung und Streckung begrenzt werden. Damit erfolgt die Optimierung unter Nebenbedingungen. Realisiert wird dies, indem zur Fehlerfunktion, die sich aus dem RMS des linearen Fit ergibt, ein Strafterm bei Überschreiten der Nebenbedingungen addiert wird. Dieser Term hängt von der Differenz des jeweiligen Parameters zum gesetzten Grenzwert ab. Auf diese Weise werden die gesetzten Grenzen nicht scharf eingehalten. Dafür wird ein Oszillieren des Simplex-Algorithmus verhindert.

3.7.4 Optimierung in der Praxis der Auswertung

Für die Auswertung einer Messreihe von Spektren, sollte die Wellenlängenkalibrierung der Absorptionswirkungsquerschnitte nur einmal, z.B. anhand von Küvettenpektren bestimmt werden. Dies ermöglicht die Kalibrierung unabhängig von anderen Absorbern. Anschließend sollten die Parameter für die Wirkungsquerschnitte festgehalten und nur noch die

Verschiebung des Atmosphärenspektrums und der Lampenreferenz aufgrund thermischer Instabilität des Spektrographen ausgeglichen werden.

Damit die Kalibrierung eines Wirkungsquerschnittes anhand der Minimierung der Reststruktur erfolgen kann, muss die entsprechende Absorption deutlich stärker als die Reststruktur sein. Ansonsten kann es geschehen, dass durch Verschiebung des Wirkungsquerschnitts die Reststruktur ausgeglichen wird. In so einem Fall kann nicht entschieden werden ob die ursprüngliche Reststruktur aus dem Fehler der Wellenlängenkalibrierung resultiert oder andere Ursachen hat. Die in dieser Arbeit erhaltenen Kalibrierungen des Spektrographen stimmten, mit denen der verwendeten Wirkungsquerschnitte so gut überein, dass nur für sehr starke Absorber wie NO₂, SO₂, O₃, O₂ und einiger aromatische Kohlenwasserstoffe eine Korrektur notwendig war. Dadurch ließ sich das Residuum so weit reduzieren, dass auch schwächere Absorber wie HONO oder HCHO nachgewiesen werden konnten.

3.8 Kreuzkorrelationen und Aussagekraft des DOAS-Modells

Eine möglichst gute Modellierung der optischen Dichte ist Bedingung um die Säulendichten genau zu bestimmen und auch sehr schwacher Absorber nachzuweisen. Dies könnte durch eine hohe Zahl von angepassten Absorbern und ein Polynom von hohem Grad geschehen. Durch Kreuzkorrelationen zwischen den Absorbern und auch dem Polynom verliert das Modell aber an Aussagekraft. Dieses Problem ist in Abbildung 44 dargestellt. Wie die Kreuzkorrelationen durch Hochpassfilterung und Nutzen von a Priori Informationen vermindert werden kann, wird im folgendem dargestellt. Das Aufstellen des Modells für die optische Dichte, stellt im allgemeinen immer einen Kompromiss zwischen optimaler Modellierung aller in Frage kommenden Absorber und einer möglichst großen Aussagefähigkeit über die interessierenden Substanzen dar. Um dies zu erreichen, müssen die anzupassenden Absorber, der Auswertebereich und die Filterung sorgfältig gewählt werden. Bisher basiert diese Auswahl vor allem auf der Erfahrung des jeweiligen Benutzers. Unter Einbeziehung von Erkenntnissen aus der Theorie der Signaldetektion (Vyacheslav 2001, Hippenstiel 2002) sollte es in Zukunft möglich sein, die Parameter systematisch so zu bestimmen, dass eine optimale Auswertung erreicht wird.

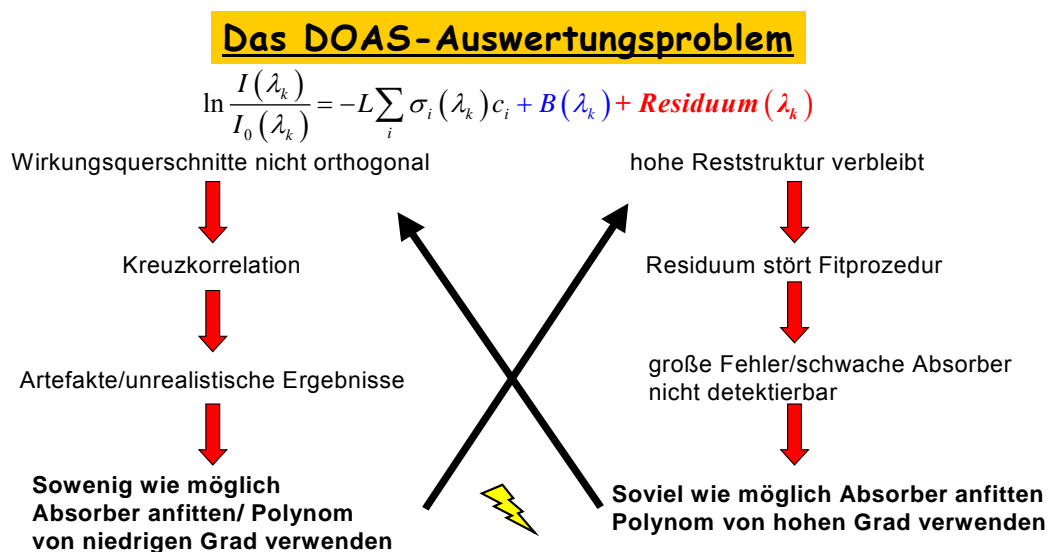


Abbildung 44 Die DOAS-Auswertung ist ein Kompromiss zwischen optimaler Modellierung der gemessenen optischen Dichte und möglichst geringer Kreuzkorrelation zwischen den Parametern des Modells

3.8.1 Kreuzkorrelationen zwischen Wirkungsquerschnitten

Ähneln sich die Absorptionsstrukturen zweier Substanzen, d.h. zeigen die Wirkungsquerschnitte eine hohe Korrelation, dann können diese vor allem bei niedrigen Signal-zu-Rauschverhältnis schlecht unterschieden werden. Gemessen wird die Korrelation nach Gleichung (3.28) über die normierten Skalarprodukte zwischen den Wirkungsquerschnitten. Aus Abbildung 22 wissen wir, dass die Wahrscheinlichkeit für eine hohe Korrelation zwischen zwei Signalen mit der Breite deren Strukturen, also mit deren Autokorrelation zunimmt. Daraus lässt sich schließen, dass durch Filterung breiter Strukturen die Kreuzkorrelation verringert wird. Abbildung 45 zeigt dazu ein Beispiel wie es in ähnlicher Weise bereits von *Volkamer et al 1998* beschrieben wurde: Die Querschnitte von m- und o-Xylol zeigen in ihrer breitbandigen Struktur einen sehr ähnlichen Verlauf. Da dieser die Signale dominiert, sind sie zu einem hohen Grad korreliert. Hochpassfilterung unterdrückt die breitbandigen Strukturen. m- und o-Xylol sind nun durch ihre ausgeprägte differentielle Struktur gut unterscheidbar.

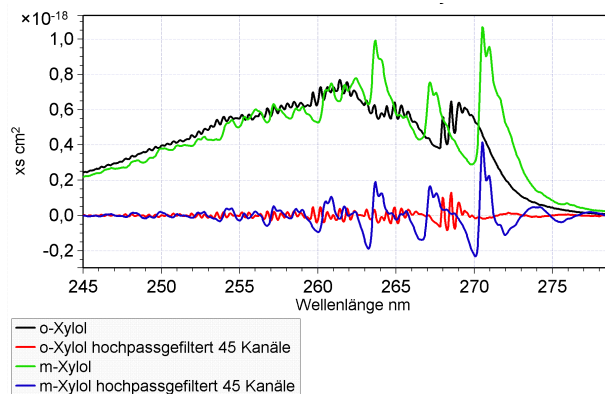


Abbildung 45 m- und o-Xylol Wirkungsquerschnitte zeigen in ihrer breitbandigen Struktur einen ähnlichen Verlauf und sind somit korreliert. Durch Hochpassfilterung wird dieser unterdrückt.

In Abbildung 46 werden die Beträge der Korrelationskoeffizienten von Querschnitten aus dem UV-Bereich (261 bis 275nm, 330 Kanäle) als Matrix dargestellt. Im linken Graph ergibt sich für viele Kombinationen eine hohe Korrelation. Im rechten Graph ist die Korrelation nach Hochpassfilterung mit einem FIR-Filter der Strukturen breiter als 45 Kanäle unterdrückt, stark reduziert.

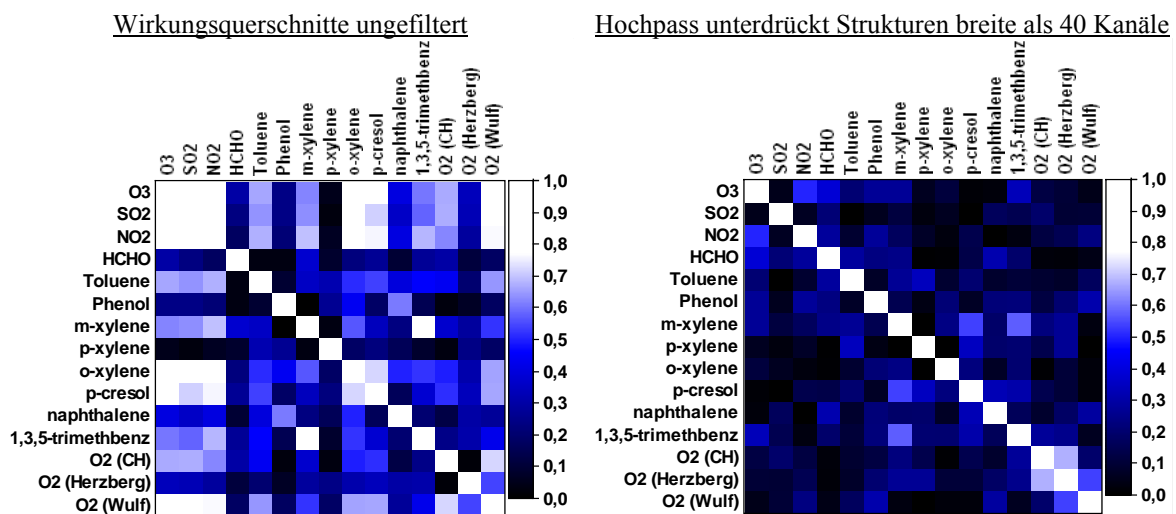


Abbildung 46 Kreuzkorrelation zwischen Absorptionsstrukturen lassen sich durch Hochpassfilterung oft stark unterdrücken (Korrelation zwischen Absorptionsstrukturen, 261 bis 275nm, 330 Kanäle, Dispersion 0,04nm/Kanal)

3.8.2 Einfluss der Kreuzkorrelation auf Fitfehler

Durch die Korrelation wird der Fitfehler erhöht. Wie stark dies geschieht hängt von den jeweiligen Signalen und vor allem von der Reststruktur ab. Um ein Beispiel zu geben werden aus gaußischem Rauschen und Tiefpassfilterung sowie Orthogonalisierung zwei Signale \vec{a} und \vec{b} erzeugt. Durch Kombination dieser wird eine gewünschte Korrelation ρ zwischen den Vektoren $\vec{\sigma}_1$ und $\vec{\sigma}_2$ eingestellt, welche die Wirkungsquerschnitte darstellen.

$$\vec{\sigma}_1 = \rho \vec{a} + (1 - \rho) \vec{b}; \quad \vec{\sigma}_2 = \vec{b}; \quad \vec{a}^T \vec{b} = 0 \quad (3.62)$$

Beide werden erneut auf eins normiert und aus diesem sowie Rauschen \vec{r} das Testsignal modelliert.

$$\vec{x} = c_1 \vec{\sigma}_1 + c_2 \vec{\sigma}_2 + \vec{r} \quad (3.63)$$

Dabei wird $c_1 = c_2 = 1$ gewählt. Auf dieses Signal wird die lineare Anpassung angewandt, der relative Fehler für die Koeffizient bestimmt und über ρ aufgetragen. In Abbildung 47 werden die Ergebnisse für Signale mit einer mittleren Strukturweite von 40 Kanälen und einer Störung aus weißem Rauschen (links) bzw. mit Strukturen vom im Mittel 5 Kanälen gezeigt. Die Signallänge betrug in allen Fällen 256 Kanäle. Jeder Wert ergab sich aus Mittelung über 1000 Versuche.

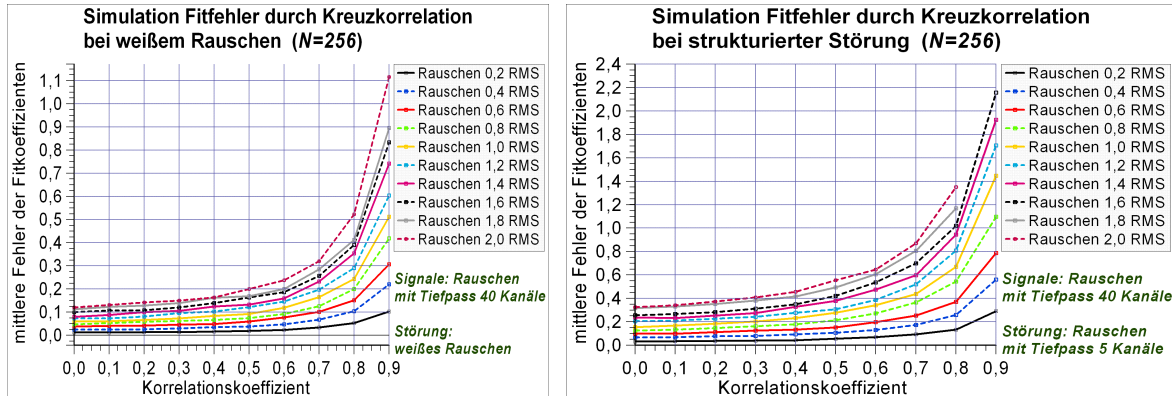


Abbildung 47 Simulation zum Einfluss von Kreuzkorrelation und Reststrukturen auf den relativen Fitfehler. Die Testsignale werden aus weißem Rauschen mit anschließender Tiefpassfilterung erzeugt.

Ohne zusätzliche Störung ergibt sich auch bei sehr hoher Korrelation kein Fehler in den Koeffizienten. Durch ein Residuum wird der relative Fehler mit zunehmender Korrelation stark erhöht. Dabei zeigt sich erneut, dass ein strukturiertes Residuum zu höheren Fehlern führt, als weißes Rauschen. In diesem Fall liegt der Fehler um einen Faktor 2 bis 3 mal höher als bei weißem Rauschen.

3.8.3 Korrelation zwischen Kombinationen von Strukturen

Werden wie im Bereich der Absorption der aromatischen Kohlenwasserstoffe, sehr viele Absorber benötigt, so ist nicht nur die Korrelation zwischen je zwei Absorbern zu berücksichtigen, sondern auch von Kombinationen von Absorbern. Um dies zu quantifizieren wird untersucht wie gut sich eine Absorptionsstruktur durch die restlichen sowie das Polynom anpassen lässt










$$\frac{\vec{\sigma}_j}{|\vec{\sigma}_j|} = \sum_{i \neq j}^N \vec{\sigma}_i s_j + \sum_k^P a_j \lambda^k \quad (3.64)$$

Die Normierung erfolgte um mit

$$\rho_{M,j} = 1 - |\vec{r}| \quad (3.65)$$

ein Maß für Korrelation, die im folgenden multiple Korrelation genannt wird, zu erhalten. In Abbildung 48 wurde dieser Koeffizient für eine Reihe von Wirkungsquerschnitten aus dem UV-Bereich bestimmt. Bedingt durch die hohe Zahl, ist die multiple Korrelation sehr groß. Durch Hochpassfilterung lässt sich diese zum Teil deutlich senken. Mit dieser Methode lässt sich auch der Einfluss der Anpassung der Wellenlängenkalibrierung auf die Korrelation untersuchen.

Wirkungsquerschnitte ungefiltert:

O3	0,96	
SO2	0,93	
Toluene	0,63	
Phenol	0,80	
Ethylbenzene	0,80	
m-Xylene	0,90	
p-Xylene	0,74	
o-Xylene	0,92	
p-Cresol	0,86	
Naphthalene	0,59	
1,3,5-Trimethylbenzene	0,93	
O2-Wulf	0,84	
O2-Herzberg	0,61	

Hochpassfilterung 45 Kanäle:










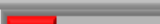



O3	0,81	
SO2	0,87	
Toluene	0,51	
Phenol	0,65	
Ethylbenzene	0,66	
m-Xylene	0,64	
p-Xylene	0,63	
o-Xylene	0,72	
p-Cresol	0,79	
Naphthalene	0,31	
1,3,5-Trimethylbenzene	0,75	
O2-Wulf	0,66	
O2-Herzberg	0,34	

Abbildung 48 Vielfache Kreuzkorrelation nimmt mit der Anzahl angefitteten Absorber stark zu, insbesondere wenn zusätzlich ein Polynon (hier 3. Grades) angefittet werden muss. Durch Hochpassfilterung lässt sich dies zum Teil unterdrücken.

3.8.4 Unterdrückung von Kreuzkorrelation durch a priori Annahmen

Verbieten von negativen Säulendichten

Trotz Hochpassfilterung ist die multiple Korrelation aufgrund der großen Zahl von Querschnitten noch sehr hoch. Eine wirkungsvolle Methode zur Unterdrückung von Korrelation besteht im Verbieten von negativen Säulendichten. Abbildung 49 wiederholt das obige Beispiel, diesmal werden keine negativen Säulendichten bzw. Fitkoeffizienten zugelassen. Dadurch wird die Multiple-Korrelation sehr stark unterdrückt, besonders wenn zusätzlich Hochpassfilterung eingesetzt wird. Dabei wird praktisch die Zahl der jeweils angefitteten Strukturen reduziert. Hier wird die Beschränkung auf positive Koeffizienten durch ein iteratives Verfahren erreicht. Dabei werden nach der linearen Anpassungen, für den nächsten Schritt alle Querschnitte ausgeschlossen, für die sich ein negativer Koeffizient ergab. Dies wird solange durchgeführt bis keine negativen Koeffizienten mehr auftreten.

Ein Problem dabei ist, dass bei einer anderen Reihenfolge dieses Ausschließen, sich ein anderes Ergebnis ergeben kann. Als korrekte Alternative zu diesem Verfahren müsste statt der linearen Anpassung ein Optimierungsverfahren mit Nebenbedingungen eingesetzt werden, welches dann aber bedeutend zeitaufwendiger wäre.

Ungefiltert (negative Säulendichten verboten) Hochpassfilterung 45 Kanäle (negative Säulendichten verboten)

O3	0,27		O3	0,14	
SO2	0,12		SO2	0,07	
Toluene	0,20		Toluene	0,12	
Phenol	0,31		Phenol	0,18	
Ethylbenzene	0,27		Ethylbenzene	0,09	
m-Xylene	0,48		m-Xylene	0,25	
p-Xylene	0,22		p-Xylene	0,11	
o-Xylene	0,26		o-Xylene	0,16	
p-Cresol	0,41		p-Cresol	0,22	
Naphthalene	0,31		Naphthalene	0,17	
1,3,5-Trimethylbenzene	0,48		1,3,5-Trimethylbenzene	0,24	
O2-Wulf	0,18		O2-Wulf	0,12	
O2-Herzberg	0,35		O2-Herzberg	0,02	

Abbildung 49 Verbieten von negativen Fitkoeffizienten reduziert die multiple Kreuzkorrelation

Fixieren einzelner Säulendichten

Das Verbieten von negativen Konzentration entspricht der Nutzung von a priori Annahmen. Dies lässt sich noch erweitern, wenn für bestimmte Absorber bereits die Konzentrationen bekannt sind. Dann kann die zugehörige Absorptionsstruktur vor dem Fitprozess von den optischen Dichte subtrahiert und somit die Kreuzkorrelation weiter verringert werden. Angewendet wurde dies z.B. für Strukturen von Formaldehyd und Styrol in oben verwendeten Spektralbereich für die Auswertung von MCMA-2006-Kampagne (Kapitel 8). Zur Umsetzung müssen die Säulendichten aus zuvor ausgewerteten Zeitreihen ausgelesen werden. Eine solche Funktion wurden in das Programm *LabDOAS-Analysis* integriert (Kapitel 10).

4 Spektrograph, Detektor und Lichtquelle

4.1 Der Spektrograph

In dieser Arbeit wurden Spektrographen vom Typ „ACTON Spectra Pro 500“ und „Acton Spectra Pro 300“ eingesetzt. (Im folgenden werden diese Acton 500 bzw. Acton 300 genannt). Diese Geräte beruhen auf einem von *Czerny und Turner 1930* entwickelten Aufbau. Das zu analysierende Licht wird auf den Eintrittspalt variabler Breite fokussiert. Dieser befindet sich im Brennpunkt eines sphärischen Spiegels und wirft das so parallelisierte Licht auf ein Reflexionsstrichgitter. Über einen zweiten sphärischen Spiegel wird das spektral zerlegte Licht auf den Detektor, hier eine Photodiodenzeilenkamera (PDZ) fokussiert. In dieser Arbeit wird das Licht über eine Quarzfaser bzw. eine Bündel von Fasern in den Spektrographen eingekoppelt. Dazu muss sich das Faserende möglichst nahe an der Position des Spaltes befinden um eine optimale Abbildung und damit spektrale Auflösung zu gewährleisten.

Tabelle 5 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Daten der beiden verwendeten Spektrograph-Typen.

Tabelle 5 Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Spektrographen

Spektrograph	F-Zahl	NA	verwendete Gitter	Blaze-Wellenlänge	Dispersion
Acton 500	6,9	0,07	600 Striche/mm	300 nm	3,08nm/mm (0,077nm/Kanal)
Acton 300	4,1	0,12	1800 Striche/mm	250 nm	1,54nm/mm (0,039nm/Kanal)

Wahl des Wellenlängenbereichs

Das Wechseln der Gitter bzw. das Drehen der einzelnen Gitter auf die gewünschte Wellenlänge erfolgt mit einem computergesteuerten Schrittmotor, mit einer von Toleranz von $\pm 0,5$ Schritten. Während nach dem Wechsel des Gitters eine erneute Wellenlängenkalibrierung zwingend notwendig ist, zeigte sich in der Praxis, dass bei periodischen Anfahren verschiedener Wellenlängenbereiche mit einem Gitter die Kalibrierung weitestgehend erhalten bleibt. Dies gilt insbesondere dann, wenn das bei Schrittmotoren übliche Spiel ausgeglichen wird. Eine oft beobachtete leichte Änderung der Wellenlängenzuordnung konnte stattdessen auf thermische Instabilität zurückgeführt werden.

Temperaturstabilisierung

Um Änderungen in der Kanal-Wellenlängen-Zuordnung minimieren wurde der Spektrograph mittels Styropor isoliert und mit Heizfolien und Temperaturfühler (PT1000) ausgestattet, um die Temperatur auf einige Grad über der Umgebungstemperatur zu stabilisieren. Der digitale PID-Regler ist im „DOAS-Controller“ von Hoffmann Meßtechnik GmbH integriert. Mit diesem lässt sich prinzipiell eine Stabilisierung auf 0,1K erreichen. In der Praxis funktionierte die Regelung jedoch oft nur fehlerhaft, so dass häufig ein Driften von einigen Kelvin beobachtet wurde. Besonders nachteilig ist das Fehlen einer automatischen Wahl der besten Regelparameter, eine Funktion, die bei Digitalen PID-Reglern Stand der Technik ist. Somit wäre es erforderlich die Parameter an die jeweiligen Umgebungsbedingungen anzupassen. Dies ist aber vor allem bei Feldmessungen mit großen Temperaturschwankungen zwischen Tag und Nacht nicht durchführbar. Ein prinzipieller Fehler offenbarte sich in der Steuerung der Heizleistung. Diese erfolgte über Pulsweitenregelung mit einer Periode von 40 Sekunden. Werden Spektren entsprechend häufig aufgenommen,

so ist eine Schwankung der Kalibrierung von etwa 0,045 Kanälen mit der Periode von 40 Sekunden zu beobachten. In Kapitel 5 und 6 wird an einem Beispiel gezeigt, dass sich dadurch das spektrale Rauschen mehr als verdoppelt. Die Auswirkung von durch Temperaturschwankungen hervorgerufenen Verschiebungen des Spektrums auf der Kamera kann durch die Optimierung der Kalibrierung in der DOAS-Fitprozedur zum Teil wieder ausgeglichen werden. Dabei erhöht sich jedoch der Fehler für den DOAS-Fit.

4.2 Der Photodiodenzeilen-Detektor

Der verwendete Detektor basiert auf einer Photodiodenzeile von der Firma Hamamatsu (Typ 3904-1024), bestehend aus 1024 Silizium-Photodioden. Jede dieser Dioden ist 25µm breit und 2,5 mm hoch. Die PDZ ist in einem vakuumdichten Gehäuse untergebracht und kann über eine zweistufige Peltierkaskade gekühlt werden. Diese Kamera ist eine Eigenentwicklung des Instituts für Umweltphysik und wurde von Hoffman Meßtechnik GmbH, Rauenberg hergestellt. Der Einsatz von Photodiodenzeilen und dabei auftretende Probleme wurden von *Stutz 1991* und *Stutz 1996* ausführlich diskutiert.

Funktionsweise der Photodiode

Eine Photodiode ist eine in Sperrichtung gepolte pn-Diode, bei der im Halbleitermaterial durch Photonen Elektronen-Loch-Paare erzeugt werden (*Hinsch 1996*). Diese wird hier betrieben in dem die Sperrschichtkapazität zunächst durch Anlegen einer Spannung von 2,06V aufgeladen wird. Nach Trennung von der Spannungsquelle, führen die durch Bestrahlung erzeugten Ladungsträger zu einer Entladung der Sperrschichtkapazität. Die zum Wiederaufladen auf die ursprüngliche Spannung benötigte Ladung wird gemessen und ist proportional zur Anzahl der eingefallenen Photonen (*Stutz 1991*). Dabei entspricht die Kapazität der Diode von 10pF bei einer Spannung von 2,06V $1,286 \cdot 10^8$ Photoelektronen.

Dunkelstrom

In der Sperrschicht können Ladungsträger auch durch thermische Anregung erzeugt werden. Dieser so genannte Dunkelstrom ist proportional zur Belichtungszeit und kann durch Aufnahme bei abgedunkelten Detektor, für jede Diode der Zeile charakterisiert werden. Darüber hinaus lässt sich der Dunkelstrom durch Kühlen der Zeile auf Temperaturen zwischen -15 bis -30°C stark unterdrücken, da er exponentiell von der Temperatur abhängt. Dies bedeutet, dass die Temperatur möglichst konstant gehalten werden muss um eine Veränderung des Dunkelstroms zu verhindern. Durch die Kühlung wird gleichzeitig das Schrotrauschen des Dunkelstroms verringert (*Hinsch 1996*).

Auslesen der PDZ

Nach der Integrationszeit werden einzelnen Photodioden der Zeile auf beschriebene Weise ausgelesen und die Signale elektronisch verstärkt. Um negative Messwerte aufgrund von Rauschen auszuschließen, wird ein Offsetsignal addiert. Dieses muss bei der Auswertung berücksichtigt werden. Es ist nicht von der Auslesezeit abhängig, sondern von der Anzahl des Auslesens, also den aufaddierten „Scans“ pro Spektrum. Das Signal wird dann mit einem 16-bit Analog-Digital-Wandler (ADC) digitalisiert und von dort zum PC übertragen. Dazu wurde der DOAS-Controller von Hoffman-Meßtechnik benutzt. Der Controller kann intern Spektren aufaddieren. Dies ist in der Regel notwendig, da mit maximal 65535 Zählern pro Scans das Photonen- und das Digitalisierungsrauschen zu hoch für die Anforderungen des DOAS-Verfahrens ist. Da der Controller nur über eine serielle Schnittstelle verfügt, benötigt jedoch das Übertragen von 1024 Kanälen an den PC ca. 2 Sekunden. Über den Controller erfolgt auch die Regelung der Temperatur der PDZ sowie des Spektrographs. In dieses Gerät sind daneben noch Schrittmotorencontroller zum Verfahren des Teleskops oder ähnlichem integriert.

Etalon-Effekt

Bei Photodiodenzeilen kann durch das Vorhandensein einer Oberflächenschicht ein Fabry-Perrot-Etalon Effekt auftreten. Dieser kommt durch die Interferenz der Schutzschicht zustande. Dieser Effekt wurde von (Stutz 1991) untersucht. Durch die starke Kühlung gefriert Wasser auf der Zeile und kann ebenfalls zum Etalon-Effekt führen. Aus diesem Grund wird der Detektor regelmäßig evakuiert und anschließend mit ca. 1,2 bar trockenem Argon 5.0 oder besserer Qualität gefüllt. Wird die PDZ ohne Schutzschicht betrieben um Etalonstrukturen zu verhindern, so kann diese durch Feuchtigkeit oder Partikel auf der Zeile beschädigt werden. Auch aus diesem Grunde ist das Auspumpen bzw. Trocknen der Kamera notwendig.

Memory-Effekt

Ein weiterer Effekt den Photodiodenzeilen zeigen, ist der so genannte Memory-Effekt. Dabei zeigen sich Strukturen eines Messspektrums im darauf folgenden Spektrum wieder, jedoch mit umgekehrten Vorzeichen. Dies lässt sich gut bei intensiven Emissionslinien einer Quecksilberdampflampe beobachten. Stutz 1996 hat den Memory-Effekt ausführlich untersucht, allerdings gibt es hierfür noch keine befriedigende Erklärung. Der Effekt lässt sich durch mehrmaliges Auslesen der abgedunkelten Zeile minimieren. Ist die Integrationszeit der Messung deutlich größer als die Minimale von $60\mu\text{s}$, so kann auch ohne Abdunkelung durch schnelles Auslesen mit $60\mu\text{s}$ Integrationszeit, der Memory-Effekt stark unterdrückt werden. Dies wird auch als Auslesen von Dummy-Spektren bezeichnet.

4.3 Quarzfasern

Quarzfasern als Lichtleiter werden zur Einkopplung des Lichts in den Spektrographen benutzt. Damit sind zwei Vorteile verbunden, zum einen werden Spektrograph und Empfangseinheit, sei es für Aktive-DOAS-Messungen an White-Zelle oder Langpfad-Teleskop oder bei Passiv-DOAS-Messungen, mechanisch entkoppelt und zum anderen wird die Abbildung in den Spektrographen fest definiert und damit stabilisiert. Letzteres ist von entscheidender Bedeutung für die Qualität der Spektren, bei Verwendung von Gitterspektrographen mit Zeilenkameras, denn eine Änderung der Ausleuchtung von Gitter oder PDZ würde zu hohen Reststrukturen führen (Stutz 1996).

Fasern sind dielektrische Wellenführungen für den Bereich der optischen Lichtwellen und werden deshalb häufig als Lichtwellenleiter (LWL) bezeichnet. Die Lichtübertragung beruht auf der Totalreflexion innerhalb der Faser. Eine Faser besteht aus einem zentralen Bereich, dem Kern aus hochwertigem Quarzglas, umgeben von einem Mantel ebenfalls aus Quarzglas oder bei niedrigeren Anforderungen auch aus Plastik. Die Totalreflexion wird durch den größeren Brechungsindex n_1 im Kern gegenüber den des Mantels n_2 ermöglicht. Über unterschiedliche Dotierungen mit GeO_2 , TiO_2 oder F_2 wird der gewünschte Brechungsindex erreicht. Der Unterschied der Brechungsindizes beträgt einige Prozent. Lichtstrahlen, die sich im Kern mit einem Winkel unterhalb des Grenzwinkels β der Totalreflexion mit

$$\sin \beta = n_2/n_1 \quad (4.1)$$

ausbreiten, verbleiben innerhalb des Kerns, während Strahlen mit großem Winkel den Kern verlassen. Wie in einem Hohlleiter für Mikrowellen breiten sich diskrete Wellenmoden aus. Erfolgt die Einkoppelung aus einem Medium mit dem Brechungsindex $n_0 \approx 1$ so ergibt sich für den Akzeptanzwinkel α

$$NA = \sin \alpha = \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \quad (n_1 > n_2). \quad (4.2)$$

Dieser ist der maximale Winkel unter dem Licht in die Faser eingekoppelt werden kann (Abbildung 50). Der Sinus dieses Winkels wird als Numerische Apertur NA bezeichnet.

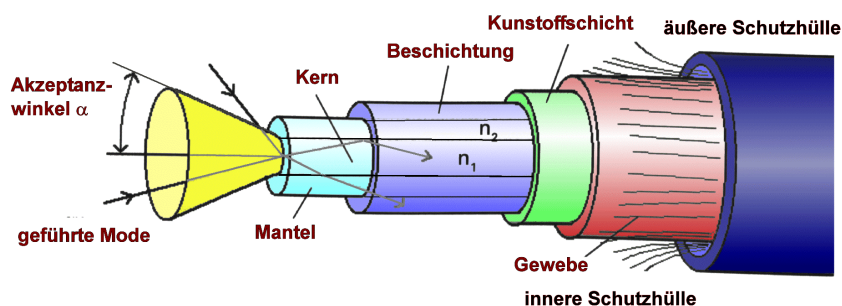


Abbildung 50 Aufbau einer Glasfaser (nach Linos Photonics, 1999)

Nur Licht, das mit einem Winkel kleiner als α in den Kern eintritt, kann innerhalb der Faser geführt werden, sonst geht es nach kurzer Strecke im Fasermantel verloren. Technisch werden drei Fasertypen unterschieden:

- Multimodefasern mit Stufenprofil (step index)
- Multimodefasern mit Gradientenprofil (graded index)
- Monomodefasern mit Stufenprofil

In dieser Arbeit wurden Multimodefasern mit Stufenprofil verwendet. Dabei wurden Kerndurchmesser von 100 bis 600 μm und numerische Aperturen von 0,1 bis 0,22 verwendet. Multimodefasern werden immer dann verwendet, wenn große Wellenlängenbereiche zu übertragen sind und eine hohe Transmission gefordert ist. Außerdem müssen die Fasern in Kerndurchmesser und Numerischer Apertur an Lichtquelle bzw. Transmissionsoptik und den Spektrographen angepasst sein.

Querschnittswandler

Für die Einkoppelung in den Spektrographen wurden Fasern mit Kerndurchmesser von 100 oder 200 μm und einer NA von 0,1 oder 0,12 verwendet. Mit diesen wird die notwendige spektrale Auflösung erreicht. Da jedoch einerseits bei der Einkoppelung in solch eine Faser, diese meist überstrahlt wird und andererseits die Höhe der Diodenzeile von 2,5mm nicht ausgenutzt wird, geht viel an Intensität verloren. Deshalb bestand die Idee einen Querschnittswandler einzusetzen, bei dem mehrere Fasern in einem Bündel so angeordnet werden, dass sie auf der Eintrittsseite eine Kreisfläche und auf der Spektrographenseite des Bündels eine Linie und damit den Eintrittspalt bilden (Veitel 2002). Damit steht potentiell eine größere Empfangsfläche bei gleicher spektraler Auflösung zur Verfügung. Allerdings muss zunächst das Licht über eine dickere Einzelfaser gemischt werden, damit alle Fasern des Bündels die gleiche Intensität erhalten. Ansonsten würde eine ungleichmäßige Ausleuchtung des Gitters und der PDZ zu störenden Strukturen führen. Da die Koppelung von einer Faser auf ein Faserbündel mit hohen Verlusten verbunden ist, ergab sich jedoch nur ein geringer vom jeweiligen Aufbau abhängiger Gewinn an Intensität.

Dämpfung

Durch Absorption in Quarzglas und durch Streuung an Verunreinigungen und Inhomogenitäten wird das Licht in der Faser gedämpft. Bei dem hier verwendeten Typ von UV/Vis-Fasern beträgt die Dämpfung bei 500nm ca. 10db/km und bei 250nm etwa 300db/km. Für 5m Faser ergibt dies eine Transmission 99% bei 500nm und 79% bei 250nm. Damit werden die Transmissionsverluste bei den hier verwendeten Fasern vor allem durch die Koppelungsverluste, die Erfahrungsgemäß bei etwa 20% liegen, bestimmt.

Solarisation

Wird eine Faser als Faserlichtquelle eingesetzt und dabei von einer Xenon-Lampe beleuchtet, so wird sie dabei sehr starker UV-Strahlung ausgesetzt. Durch den dabei auftretenden Solarisationseffekt, würde die Transmission schnell sehr stark beeinträchtigt werden. Deshalb werden für diesen Zweck spezielle solarisationsresistente Fasern eingesetzt. Bei diesen liegt eine besonders hohe Konzentration von OH-Ionen vor, welche den zerstörenden Einfluss von UV-Strahlung unter 250nm abfangen. Dies funktioniert jedoch nur zeitlich begrenzt, so dass die Fasern nach einigen Wochen bis Monaten unter intensiver Bestrahlung blind werden können (z.B. *Heraeus 2007*).

Neben starker UV-Strahlung kann auch thermische Belastung die Fasern zerstören. Dies kann durch die Absorption von Strahlung des nahen Infrarots durch starke OH-Absorptionen geschehen. Wird Licht mit einem Winkel oberhalb des Akzeptanzwinkels auf die Faser gerichtet, so verlässt es den Kern und wird schnell in Mantel oder Beschichtung absorbiert. Dies könnte bei entsprechender Intensität, zu einer starken lokalen Erhitzung der Faser und damit zu ihrer Zerstörung führen. Wenn möglich sollten, in der Messung nicht genutzte Wellenlängenbereiche schon vor der Faser unterdrückt werden, um eine lange Lebensdauer der Faser zu erreichen.

Konfiguration als Lichtwellenleiter

Die Fasern sind in der Regel umgeben von einer Schutzschicht aus Kunststoffen. Damit wird die Faser vor mechanischer Beanspruchung geschützt. Da der Brechungsindex der Hülle wieder über dem des Mantels liegt, wird weitestgehend vermieden, dass Licht im Mantel geleitet wird oder dass Licht von außen eindringen kann.

Zur einfachen Montage sind Fasern als Lichtleitkabel in der Regel mit, speziellen standardisierten Steckern ausgestattet. Der hier verwendete SMA-Typ, ist zwar aus Sicht der Kopplungseffizienz zwischen zwei Fasern die schlechteste Wahl, da immer ein Luftspalt überbrückt werden muss, ist aber für die praktische Arbeit und vor allem das Testen verschiedene Konfigurationen am besten geeignet. Sind zwei Fasern zu koppeln, so kann durch entsprechend der Brechzahl des Kerns gewähltes Immersionsöl, der Kopplungsverlust stark reduziert werden. Für Wellenlängen unter 290nm stand jedoch kein passendes Immersionsöl zur Verfügung. Außerdem lässt es sich nicht für die Kopplung von Beleuchtungsfasern einsetzen, da es nach experimentellen Beobachtungen das verwendete Immersionsöl (Hersteller Nye optical products) der hohen Intensität an UV-Licht nicht standhält.

Quarzfaser-Modenmischer

Photodiodenzeilen haben eine von der Ausleuchtungsrichtung abhängige Empfindlichkeit (*Stutz und Platt 1997*). Um künstliche Strukturen im Spektrum zu vermeiden, ist eine gleichmäßige Ausleuchtung der PDZ (und des Gitters) notwendig. Diese könnte durch eine Streuscheibe vor dem Eintrittsspalt erreicht werden, ist jedoch mit einem Lichtverlust von rund 90% verbunden (*Stutz 1996*).

Eine effizientere Mischung des Lichts lässt sich mit Quarzfasern erreichen. Zunächst wird durch die Einkoppelung über eine Faser die Abbildung in den Spektrograph besser definiert und ist damit stabiler als bei Verwendung von Spiegel- oder Linsensystemen. Weiterhin kann der Effekt der „Modenmischung“ genutzt werden: Dabei führen kleine Biegungen und Ungenauigkeiten im Brechungsindex und der Fasergeometrie neben einem Intensitätsverlust in den Fasern auch zu einer Mischung der Moden (*Marcuse 1973*).

Die Anwendung von Modenmischung bei Einsatz von Photodiodenzeilen wurde von *Stutz 1996* untersucht. Dazu wurde ein Quarzfasermodenmischer entworfen, mit dem sich eine gleichmäßige Ausleuchtung der PDZ bei einer deutlich höheren Transmission als durch eine Streuscheibe erzielen lässt. Die Faser wird hierbei bewusst mechanisch belastet, in-

dem sie zwischen zwei Aluminiumblöcke eingespannt wird (Abbildung 51). Durch Moosgummi wird die Faser dabei vor einer zu starken Belastung geschützt. Die Kraft auf die Fasern beträgt etwa 2N. Zeitliche Instabilitäten durch thermische Effekte oder Bewegung der Faser durch Wind oder Verfahren des Teleskops werden ausgeglichen, in dem die Faser mittels einem kleinen Lüfter bewegt wird. Ziel ist die Mittelung über verschiedenen mechanischen Zustände und damit einer zeitlich stabileren Transmission durch die Faser. Eine Alternative dazu wäre, die Faser durch ständige Erschütterungen z.B. durch die Membran eines Lautsprechers in Bewegung zu setzen.

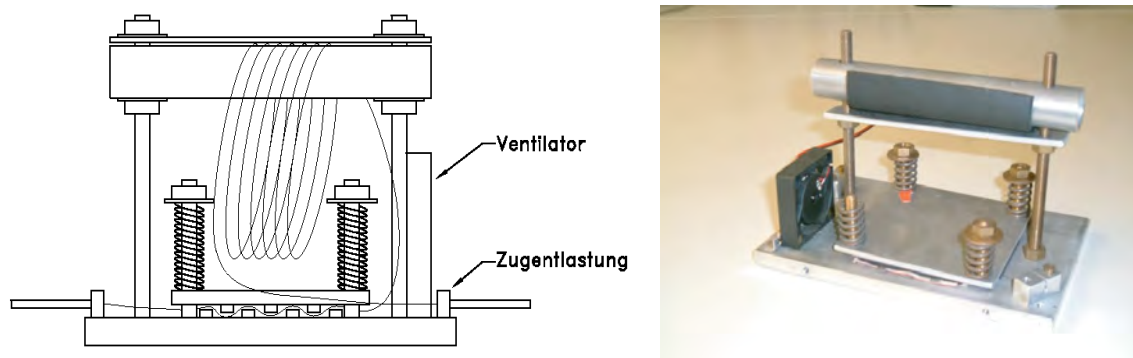


Abbildung 51 Realisierung eines Modenmischers, bei dem die Faser zwischen Grundplatte und Deckplatte über Aussparungen geführt wird. Durch die Spiralfedern wird der Druck auf die Fasern eingestellt. Zusätzlich wird die Faser in Wicklungen gelegt und durch Rohr und oberen Blechstreifen fixiert. Ein kleiner Ventilator sorgt für kontinuierliche aber zufällige Bewegung der Faser (Graphik links aus *Hermes 2000* Foto rechts aus *Tschritter 2007*).

4.4 Xenon-Hochdrucklampen als Lichtquellen für Aktiv-DOAS-Messungen

Für Aktiv-DOAS-Messungen mit sehr langen Lichtwegen, werden Lichtquellen mit hoher Strahlungsdichte und speziell bei Messungen im ultravioletten Spektralbereich mit hoher Farbtemperatur benötigt. Beide Anforderungen werden durch Xenon-Hochdrucklampen erfüllt. Diese bestehen aus einem Quarzkolben mit zwei Elektroden gefüllt mit unter hohem Druck (ca. 10bar) stehenden Xenon-Gas (Abbildung 52 bzw. Abbildung 53) Durch Anlegen einer Zündspannung von 50-90KV wird das Xenon-Gas bei etwa 6000K plasmatisiert und ein Lichtbogen gebildet. Da sich im Betrieb der Druck auf 50 bis 100 bar erhöht, müssen Xe-Hochdruck-Lampen in einem gesicherten Lampenhaus betrieben werden. Entscheidend für den Einsatz in Langpfadspektroskopie ist nicht der Strahlungsfluss, bzw. Lichtstrom, sondern die Strahlungsdichte, bzw. Leuchtdichte. Diese hängt neben dem Strom durch das Plasma vor allem von dessen Größe ab. Als Beispiel wird für die hier verwendete Lampe vom Typ XBO450W/2 vom Hersteller Osram eine Leuchtdichte von 38000Cd/mm^2 angegeben. Je kleiner der Lichtbogen um so größer ist die Strahlungsdichte bei gleichem Strahlungsfluss. Die Größe des Lichtbogens wird durch Druck, Form und Abstand der Elektroden bestimmt. Ein kleiner Lichtbogen führt aber zu schnellen Abnutzung der Wolframelektroden und damit zur kürzeren Lebensdauer und unruhigem Brennverhalten, also zum Flackern der Lampe.

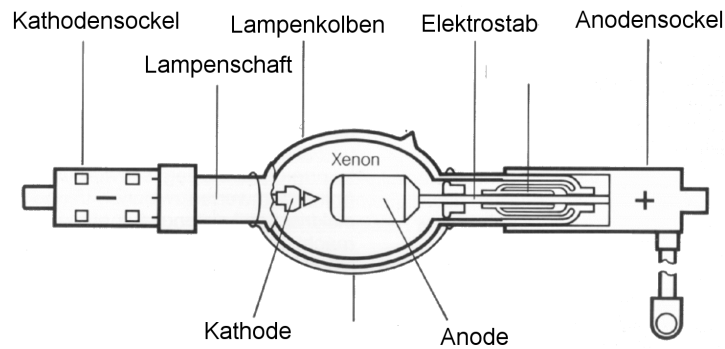


Abbildung 52 Xenon-Lampe nach (Osram 1996)



Abbildung 53 Foto einer Xenon-Lampe vom Typ XBO 450W/2 (Osram 2000)

4.4.1 Spektrum von Xenon-Hochdrucklampen

Das emittierte Spektrum ist vor allem das eines thermischen Strahlers überlagert von Xenon-Emissionslinien (Abbildung 54). Dieses Spektrum ist je nach Lampentyp sehr verschieden. Während der thermische Anteil über das Plancksche Strahlungsgesetz von der Temperatur des Lichtbogens abhängt, wird die Linienform der Emissionslinien neben der Temperatur vom Druck bestimmt. Dabei beeinflusst die Temperatur zusammen mit dem Druck, die Linienform durch Doppler- und Druckverbreiterung. Dies wird deutlich, wenn man das Spektrum einer Lampe mit großem Brennfleck und damit niedrigere Temperatur und Druck wie der Osram XBO 450, mit dem einer Lampe mit kleinem Brennfleck aber höheren Druck und Temperatur wie der SX5002 von SUPERIOR QUART PRODUCTS (baugleich mit dem Typ PLI) vergleicht (Abbildung 55). Während die XBO 450 relativ starke, scharfe Emissionslinien zeigt, sind die der SX5002 aufgrund der höheren Druckverbreiterung flacher und breiter. Gelingt es nur den heißesten und damit hellsten Bereich dieser Lampe abzubilden, z.B. mit einer 100 μ m-Faser, so verschwinden die Linien fast vollständig. Dies zeigt aber, dass das Emissionsspektrum über den Lichtbogen nicht konstant ist. Aufgrund des extremen Temperaturgradienten am Lichtbogen von einigen Tausend K/mm hängt die Doppler- und Druckverbreiterung und damit die Linienform sehr stark von der Position auf dem Lichtbogen bzw. von der Größe der Fläche ab, die in das jeweilige DOAS-Instrument abgebildet wird. Ändert sich die optische Abbildung, so ändert sich auch das Lampenspektrum. Da der Lichtbogen zeitlich nicht stabil ist, etwa durch turbulente Strömungen im Plasma und Alterung der Elektroden, verändert sich das beobachtete Spektrum auch mit der Zeit. Umfangreiche Untersuchungen zur Stabilität des Leuchtflecks von drei verschiedenen Lampentypen wurden von Thorsten Hermes vorgenommen (Hermes 2000).

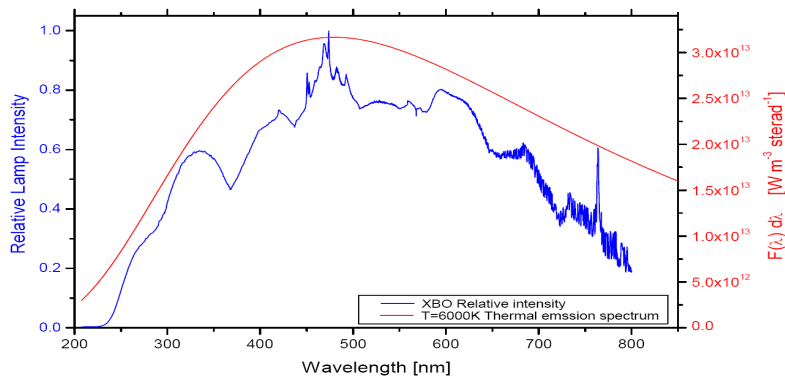


Abbildung 54 Spektrum einer Xenonhochdruck-Lampe vom Typ XBO450/W2 mit Intensität in relativen Einheiten im Vergleich zum Planckspektrum eines Strahlers mit einer Temperatur von 6000K. Graphik von Kern 2004a.

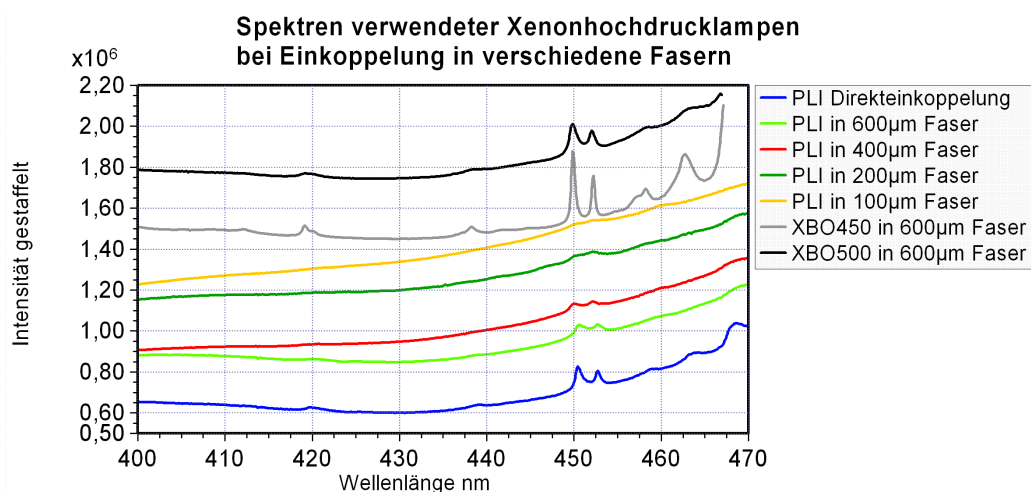


Abbildung 55 Vergleich der Spektren von verwendeten Xenonhochdrucklampen im Bereich von 400 bis 470nm bei verschiedenen Arten der Abbildung. (Intensität wurde jeweils angepasst, Spektren sind gestaffelt dargestellt d.h. der Ursprung wurde jeweils oben verschoben)

4.4.2 Einfluss der Variabilität des Lampenspektrums auf DOAS-Messungen

Die zeitliche Stabilität des Lampenspektrums I_0 ist von entscheidender Bedeutung für die Qualität der DOAS-Messung. Während Intensitätsänderung durch das Flackern des Lichtbogens durch das DOAS-Prinzip (Hochpassfilterung) ausgeglichen wird, verursachen die Änderungen in den Emissionslinien schmalbandige spektrale Strukturen. Im besten Fall führen diese nur zu einer Erhöhung der Reststruktur und damit zur Verminderung der Nachweisgrenze. Es kann aber auch zur Fehlinterpretation von Lampenstrukturen als Absorber kommen, wenn eine gewisse Korrelation zwischen gesuchter Absorptionsstruktur und Lampenspektrum vorliegt. Dies ist oft der Fall da es sich bei den Abweichungen in den Lampenstrukturen nicht um weißes Rauschen handelt. Der Einfluss solcher Strukturen auf die DOAS-Auswertung wurde untersucht unter anderen von *Hermes 2000*, *Peters 2005* und *Hak 2006*.

4.4.3 Charakterisierung des Lampenspektrums

Das Lampenspektrum I_0 wird gemessen ohne, dass das Licht die Messstrecke durchläuft und atmosphärischen Absorptionen unterliegt. Dies dient nicht nur zur Charakterisierung der Lampe, sondern auch des Detektors, d.h. z.B. der unterschiedlichen Empfindlichkeiten auf der Diodenzeile. Ein optisches System, welches dieses leistet, wird im folgenden Kurzschluss-Optik genannt. Beim Langpfad-Teleskop kann dies durch periodisches Einfahren

von zusätzlichen Spiegeln oder Ausrichten auf einen in der Nähe gelegenen Reflektor geschehen. Bei einem Multirefektionssystem, wie der White-Zelle, wird dies durch Verfahren auf eine Konfiguration mit nur wenigen Reflektionen erreicht. Da es in der Regel nicht möglich ist, mit der Kurzschluss-Optik bei direkter Einkoppelung exakt die gleiche Fläche des Lichtbogens, wie in der Messung abzubilden, kann die Lampe nicht vollständig charakterisiert werden. Die Kurzschluss-Optik „sieht“ dann ein anderes Lampenspektrum als über die Messtrecke gemessen würde.

Befindet sich im Falle der White-Zelle, diese in einer Smog-Kammer, so kann die Lampenreferenz auch vor der Durchführung eines Experiments in saubere Atmosphäre auf dem bei der Messung verwendet Lichtweg durchgeführt werden. Der Vorteil dabei ist, dass Mess- und Lampenspektren auf dem selben Lichtweg, also selben optischen Konfiguration aufgenommen werden und dass auch der atmosphärische Untergrund z.B. Sauerstoffabsorptionen bei UV-Messungen charakterisiert wird. Man erhält dadurch kleinere Reststrukturen. Problematisch ist hier jedoch die zeitliche Stabilität der Lampe. Aufgrund dieser Probleme bei der direkten Einkoppelung der Xenon-Lampe, wurde die Einkoppelung über Quarzfasern eingeführt. Dies bringt folgende Vorteile:

1. Die Faser sieht immer die gleiche Fläche des Lichtbogens.
2. Das Modenmischen in der Faser führt zu einem homogenisierten Strahlungsfeld und damit räumlich gleichmäßiger verteilten Spektrum.
3. Lichtquelle und DOAS-Instrument sind mechanisch entkoppelt

Die Fasereinkoppelung wurde sowohl an der White-Zelle, als auch am Langpfadteleskop erfolgreich getestet und wird jetzt dauerhaft eingesetzt. Insbesondere am Langpfadteleskop ergaben sich damit völlig neue Konstruktionsprinzipien und Anwendungsmöglichkeiten.

Im Folgenden wird die Beleuchtungsoptik für die Faser und die Tests an den White-Zellen am IUP in Heidelberg und am CEAM in Valencia sowie für das Langpfad-Teleskop beschrieben.

4.5 Xenon Hochdruck-Lampe als Faserlichtquelle

Entscheidend für den Einsatz der Faserlichtquelle ist die möglichst effiziente Beleuchtung der Faser durch die Xenon-Hochdrucklampe. Dabei muss die Abbildung an den Durchmesser des Lichtbogens, den Durchmesser der Faser und die numerische Apertur, also den Öffnungswinkel der Faser angepasst sein.

4.5.1 Einkoppelung mit Spiegeln

Um die bei Linsen auftretende chromatische Abberation zu vermeiden wurde zunächst, eine Einkoppeloptik mit Spiegeln favorisiert. Ein erster Versuch wurde bereits von T. Hermes beschrieben (*Hermes 1999*). Dabei wird das Licht des Xenonbogens zunächst über ein Newton-Teleskop parallelisiert und auf ein weiteres Newton-Teleskop gerichtet, welches das Licht auf die im Brennpunkt befindliche Faser abbildet (Abbildung 56). Allerdings wurden nur Transmissionsgrade zwischen 2 bis 9% festgestellt, wobei die Methode zur Bestimmung der Transmission nicht klar ersichtlich ist. Da bekanntermaßen Quarzfasern eine erheblich höhere Transmission aufweisen, wurde der Versuch wiederholt. Diesmal mit der Vereinfachung, dass am Teleskop welches die Faser beleuchtet, selbige direkt in den Brennpunkt gesetzt wurde. Anschließend wurde das Einkoppelteleskop durch einen 90°-Off-Axis-Parabolspiegel ersetzt. Dieser ermöglicht eine Abbildung ohne Abschattung durch Umlenkspiegel. Um die Transmission dieses Aufbaus zu messen wurde anstelle der Xenon-Lampe eine Faser als Lichtquelle eingesetzt. Diese wurde direkt von einer Xenon-

Lampe beleuchtet. Die Transmission wurde dann durch Vergleich der Intensität der beiden Fasern bestimmt.

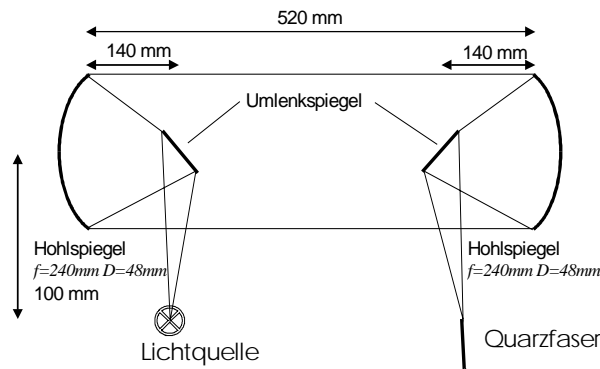


Abbildung 56 Einkopplungssystem genutzt von *Hermes 1999*

Es ergab sich für 200 μ m-Faser eine Transmission (sichtbare Spektralbereich) zwischen 60% mit dem Newtonteleskop und 80% mit dem Off-Axis-Parabolspiegel. Dieser Aufbau wurde deshalb an der White-Zelle eingesetzt (Kapitel 5). Die richtige Justage des Off-Axis-Parabolspiegels ist jedoch sehr aufwendig und eine x-y-z-Positionierung wird dazu benötigt. Weiterhin sind diese Spiegel in ausreichende Güte für den UV-Bereich unter 280nm nur schwer zu beziehen und sehr teuer.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der direkten Abbildung mit nur einem sphärischem Spiegel. Dies wurde von J.Boßmeyer an der White-Zelle der Saphir-Kammer am Forschungszentrum Jülich eingesetzt (*Boßmeyer 2006*).

4.5.2 Einkoppelung mit Linsen

Die einfachste Methode zur Einkoppelung ist die Abbildung mit Linsen. Hier tritt jedoch das Problem der chromatischen Abberation auf und schränkt die Nutzung für einen weiten Wellenlängenbereich stark ein, insofern nicht Achromate verwendet werden. Für den UV-Bereich standen diese jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht zur Verfügung. Dieser Nachteil kann jedoch zum Vorteil gewendet werden, wenn man berücksichtigt, dass oft nicht der gesamte Spektralbereich vom tiefen UV (240nm) bis ins nahe IR (1500nm) verwendet wird. Dann kann die Abbildung auf den gewünschten Bereich optimiert und die chromatische Abberation als Bandpassfilter genutzt werden. Dies ist insbesondere für Messungen im UV unter 300nm von Interesse, da größere Wellenlängen in bis zu zwei Größenordnungen höheren Intensitäten vorliegen und zu Streulicht im Spektrograph führen würden. Es hat sich gezeigt, dass bei einer Optimierung der Abbildung auf 260nm das sichtbare Licht um mehr als eine Größenordnung reduziert wird. Werden zwei Linsen benutzt so lässt sich dieser Effekt noch verstärken.

4.5.3 Einfluss der Abbildungsfehler

Mit numerischen Aperturen der Fasern von über 0,1 und Abbildungsmaßstab von etwa 1:1 befindet man sich nicht mehr im Bereich der Gausschen Näherung (*Perez 1996*). Damit spielen Abbildungsfehler, vor allem die sphärische Abberation, eine erhebliche Rolle. Damit wird ein Punkt nicht mehr näherungsweise wieder auf einen Punkt abgebildet, sondern auf eine Fläche. Numerische Simulation mit Winlens (Linios AG) zeigen, dass bei einer 1:1 Abbildung mit einer Bikonvex-Linse (f=25mm, Durchmesser 25mm) die Abbildungsfehler mit mittleren Abweichung von 1,3mm den Durchmesser einer 600 μ m Faser erheblich übersteigen. Besser ist die Verwendung von zwei Plankonvex-Linsen (f=50mm, Durchmes-

ser 25mm) bei denen Quelle und Bild sich im jeweiligen Brennpunkt befinden und den planen Seiten zugewandt sind (Abbildung 57). Der mittlere Abbildungsfehler verringert sich dann auf 0,3mm. Ob diese Fehler zu berücksichtigen sind, hängt vor allem von der Größe des Lichtbogens ab. Während bei einer neuingesetzten Lampe des Typs PLI der Bogen eine Größe von 200...300µm hat, also kleiner als die meist verwendeten 600µm-Fasern ist, spielt er bei der Osram XBO450 mit etwa 2mm Brennfleck-Durchmesser keine Rolle.

Von großer Bedeutung ist die sphärische Abberation aber bei der Kopplung von dünneren Fasern ($\leq 200\mu\text{m}$) untereinander, etwa um unterschiedliche Numerische Aperturen anzupassen. Aufgrund der Fehler lassen sich keine höheren Kopplungsgrade als bei direkter Koppelung der SMA-Stecker erreichen. Dies würde nur mit Asphären gelingen.

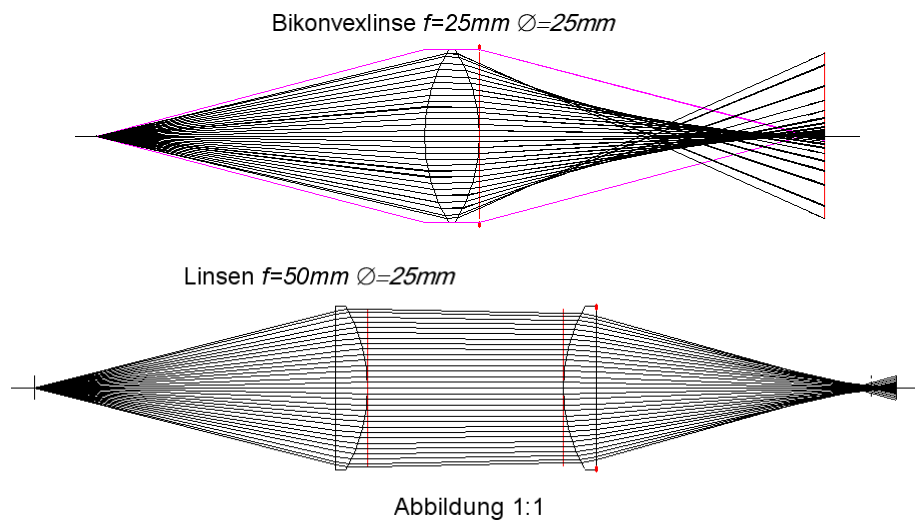


Abbildung 57 Vergleich der Abbildungsfehler bei Verwendung einer Bikonvex-Linse im Vergleich zu zwei Plankonvexlinsen

Für diese Arbeit wurden Lampenhäuser der Hersteller Hoffman-Meßtechnik GmbH bzw. Müller GmbH verwendet, welche nicht mit einer Abbildungsoptik ausgerüstet sind. Es sind jedoch auch kommerziell Faserlichtquellen auf der Basis von Xenon-, Quecksilber- oder Deuterium-Hochdrucklampen erhältlich. Eine solche Lichtquelle könnte den Einsatz bei Feldmessung erheblich erleichtern.

4.6 Ursachen von Reststrukturen

In der folgenden Tabelle 6 sind mögliche Ursachen für Reststrukturen bei DOAS-Messungen und Gegenmaßnahmen aufgezählt.

Tabelle 6 Fehlerquellen und Ursachen für Reststrukturen bei Aktive-DOAS-Messungen mit möglichen Gegenmaßnahmen

Quelle der Reststruktur	Maßnahme
<i>Photonenrauschen</i>	<i>Anzahl der Photonen erhöhen, längere Integrationszeit</i>
<i>Schrotrauschen der Elektronik</i>	<i>Kühlen des Detektors/Elektronik, höhere Anzahl von Scans</i>
<i>Digitalisierungsfehler</i>	<i>höhere Anzahl von Scans, bessere Aussteuerung</i>
<i>Schwankungen des Lampenspektrums</i>	<i>Stabile Lichtquelle/Stromversorgung verwenden, Kurzschluss-Optik verbessern z.B. durch Fasereinkoppelung, häufiger Referenzen aufnehmen</i>
<i>Geänderte Diodenempfindlichkeit („optisches Rauschen“)</i>	<i>Häufiger Referenzen aufnehmen, Temperaturstabilisierung der Kamera überprüfen, Kamera auspumpen/Dichtheit überprüfen, Detektor vor Staub und Feuchtigkeit schützen</i>
<i>Geänderte Ausleuchtung der Diodenzeile</i>	<i>Spektrograph thermostatisieren, Ausleuchtung verbessern durch Querschnittswandler und/oder Modenmischung</i>
<i>Geänderte Belichtung des Gitters</i>	<i>wie oben</i>
<i>Fehler im Wirkungsquerschnitt</i>	<i>Wellenlängenkalibrierung Überprüfen/Optimieren in DOAS-Prozedur, Faltung verbessern, Prüfen ob Spaltfunktion genügend aufgelöst und konstant über Auswertebereich?</i>
<i>Absorptionslinien in Sättigung</i>	<i>Faltung im Intensitätsraum durchführen bzw. gesamte Fitprozedur</i>
<i>Hintergrundstreulicht, Fraunhoferlinien Streulicht im Spektrograph</i>	<i>Hintergrund Charakterisieren durch Abschatten der Lichtquelle nicht verwendete Spektralbereiche mit Filtern unterdrücken, mit Blenden Überstrahlung von Spiegeln und Gitter im Spektrograph verhindern, nullte Ordnung abfangen</i>

5 Faserlichtquelle an der White-Zelle

Eine White-Zelle ermöglicht es auf engem Raum von einigen Metern, durch Vielfachreflexion sehr lange Lichtwege bis zu einigen Kilometern für die Absorptionsspektroskopie zu erreichen. Damit ist sie ideal für den Einsatz in so genannten Smog-Kammern, in welchen Experimente zur Chemie der Atmosphäre in großen, aber abgeschlossenen Volumina durchgeführt werden. White-Zellen werden aber auch für Feldmesskampagnen eingesetzt, bei denen es nicht möglich oder gewünscht ist einen Lichtweg von einigen Kilometern auf freier Strecke zu realisieren. Als Beispiel seien Messungen von Aromaten und anderen Verbindungen in Straßentunneln genannt (Ackermann 2000).

5.1 Aufbau und Strahlengang der White-Zelle

Die ursprüngliche Idee stammt von White (White 1942) und (White 1976). Nach dieser werden ein Feldspiegel und zwei Rückspiegel mit gleicher Brennweite im doppelten Abstand der Brennweite angeordnet, so dass 1:1 Abbildungen vom Feldspiegel abwechselnd über einen der beiden Rückspiegel erfolgt (Abbildung 58). Dadurch wird das über das Einkoppelteleskop auf den ersten Rückspiegel B gerichtet Licht, mehrfach zwischen dem Feldspiegel A und den Rückspiegeln B und C reflektiert. Auf dem Feldspiegel bildet sich damit ein Muster der vergrößerten Bilder der Lichtquelle.

Aufbau des White-Vielfach-Reflektions-Systems

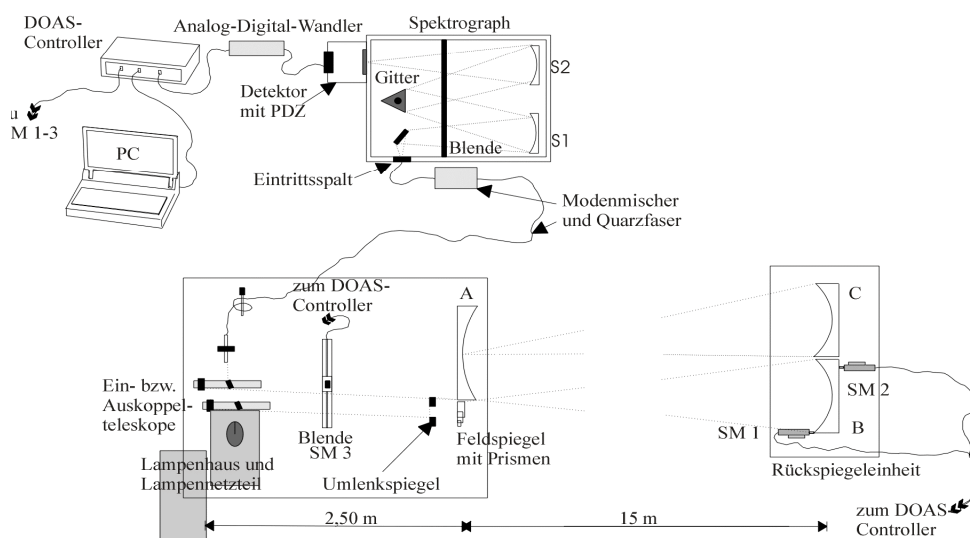


Abbildung 58 Schema der White-Zelle mit Direkteinkoppelung aus (Trick 2000)

Durch Anbringen von drei Prismen an der Seite des Feldspiegels wird der Lichtweg verachtfacht (Ritz 1992). Dabei wird ein Prisma zweifach und eines vierfach durchlaufen. Über Schrittmotoren an den Rückspiegeln wird der Strahlengang und damit die Länge des Lichtweges gewählt. Dabei kann zwischen 16, 48, 80, 112 und 144 Reflektionen gewählt werden. Bei 16 Reflektionen werden nur die Prismen und der rechte Rückspiegel B passiert. Bei 144 Reflektionen werden zwischen zwei Durchgängen der Prismen der Feldspiegel und der linke Rückspiegel C siebenmal passiert. 144 Reflektionen entsprechen bei einem Abstand von 15m einem Lichtweg von 2160m. Die White-Zelle wird jeweils so oft vom Strahl durchlaufen bis das Bild der Lichtquelle neben Feldspiegel bzw. Prismen fällt und vom Auskoppelteleskop empfangen wird.

Spiegelbeschichtungen

Eine hohe Zahl von 112 bzw. 144 Reflektion ist nur bei entsprechend hoher Reflektivität von Feldspiegel und Rückspiegel möglich. Deshalb werden für den Nachweis sehr geringer Absorptionen wie von salpetrigerer Säure, Formaldehyd und auch NO₂ dielektrische Spiegel verwendet, die im entsprechenden Wellenlängenbereich optimiert wurden. Für den Nachweis von NO₃ wurden silberbeschichtete Spiegel und für die aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen mit Absorptionen zwischen 250 und 290nm aluminiumbeschichtete Spiegel benutzt. Dabei können jedoch nur meist nur 16 bis 80 Reflektionen erreicht werden.

5.1.1 Ein- und Auskoppelteleskope der White-Zelle

Die Ein- und Auskoppelteleskope dienen der Anpassungen der F-Zahlen oder Numerischen Apertur der White-Zelle ($F=100$ bei $f=7,5m$ und 15cm Rückspiegeldurchmesser) an die des Spektrographen ($F=6,9$ für Acton 500). Abbildung 63 zeigt Ein- und Auskoppelteleskope, wie sie ursprünglich eingesetzt wurden. Das Einkoppelteleskop, ein Newton-Teleskop, erzeugt ein 14,2-fach vergrößertes Bild der Lichtquelle, an der Eintrittspupille an der Seite des Feldspiegels. Das Auskoppelteleskop empfängt das Licht aus der Zelle und erzeugt durch entsprechende Verkleinerung von 14,2, das Bild der Lichtquelle auf einer Faser mit 200 μ m Durchmesser, über welche das Licht in den Spektrograph geleitet wird. In dieser Arbeit wurden Untersuchungen an den White-Zellen vom IUP in Heidelberg und an der EUPHORE-Kammer des CEAM in Valencia/Spanien vorgenommen. Tabelle 7 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Daten der beiden Aufbauten. Eine ausführliche Beschreibung des Aufbaus und von damit durchgeführten Messungen befinden sich unter anderen bei *Ritz 1992*, *Pundt 1993*, *Volkamer 1998*, *Etzkorn 1999*, *Ackerman 2000* und *Trick 2000*.

Zur Vollständigkeit soll erwähnt werden, dass die White-Zelle am IUP ursprünglich mit einer Fasereinkoppelung ausgestattet war (*Ritz 1992* und *Pundt 1993*). Zur Beleuchtung der Faser, sowie für die Ein- und Auskoppelung, wurden achromatische Linsenobjektive verwendet. Diese enthielten jedoch Glaslinsen und waren somit nicht für UV-Anwendungen geeignet. Deshalb wurde auf Ein- und Auskoppelung mit Newton-Teleskopen umgestellt.

5.2 Untersuchungen an White-Zelle des IUP in Heidelberg

Erste Tests mit der Fasereinkoppelung wurden an einer White-Zelle in Heidelberg von November 2003-März 2004 durchgeführt.

Verbesserung des konventionellen Aufbaus

Die White-Zelle wurde zunächst in der bestehenden Konfiguration getestet. Dabei zeigte sich das sowohl Ein- und Auskoppelteleskop nicht über die benötigte Stabilität, als auch Freiheitsgrade zur Justage verfügten. Das Einkoppelteleskop wurde mit einer Vertikalverstellung mit Hilfe eines Drehtisches ausgerüstet und zwar so dass sich Umlenkspiegel und Lichtbogen auf der Drehachse befinden (Abbildung 59). Dies erleichterte die Justage erheblich. Am Auskoppelteleskop wurde der Umlenkspiegel entfernt und die Faser direkt in den Fokus gesetzt. Dabei vermeidet eine leicht schräge Abbildung Abschattungen. Auch hier wurde die Justage deutlich vereinfacht und die Intensität wurde um ca. 20% erhöht.

Einkoppelung über Quarzfaser

Nach Intensitäts- und Rauschtests mit Direkteinkoppelung wurde die Xenon-Lampe entfernt und an die Stelle des Lichtbogens eine Faser mit 600 μ m Durchmesser, einer Numeri-

schen Apertur von 0,22 und einer Länge von 2m gesetzt. Diese wurde mittels Off-Axis-Parabolspiegel ($f=100\text{mm}$) und Sphärischen Spiegel ($f=100\text{mm}$) von der Xenon Lampe vom Typ PLI beleuchtet (Abbildung 60). Die am Ausgang der White-Zelle gemessene Intensität betrug etwa 80% des Wertes der direkten Einkoppelung. Dies deckt sich gut mit der zuvor untersuchten Transmission der Faser. Im Prinzip könnte auf den Umlenkspiegel verzichtet werden, in dem die Faser direkt vor den sphärischen Spiegel des Auskoppelteleskops gesetzt würde. Dies wurde später an der EUPHORE White-Zelle durchgeführt.

Da die Faser selbst eine Blende darstellt, kann auf die Einkoppelblende auf Höhe des Hauptspiegels verzichtet werden. Diese diente dazu den Eintrag von Streulicht in die White-Zelle zu beschränken. Diese könnte das Messsignal überlagern und ungewollte, Photoreaktionen verursachen. Auf dem Feldspiegel bzw. Prismen erscheint in dem sich ergebenden Punktmuster, nun das vergrößerte Bild der Faseröffnung. Dieses Bild ist als eine fast gleichmäßig ausgeleuchtete Fläche bedeutend ruhiger als zuvor das Bild des Lichtbogens.

Tabelle 7 Technische Daten der Heidelberger und EUPHORE-White-Zelle

	IUP-Heidelberg	EUPHORE CEAM/Valencia
Spiegelabstand	15m	8m
Durchmesser Feldspiegel	25cm	25cm
Durchmesser Rückspiegel	15cm	15cm
Lichtweg über Prismen (16 Reflektionen)	240m	128m
Lichtweg mit 144 Reflektionen	2160m	1152m
Numerische Apertur (F-Zahl)	0,005 (100)	0,0094 (53)
Vergrößerung Einkoppelteleskop	14,2	7,6
Brennweite Einkoppelteleskop	165mm	246mm
Durchmesser Spiegel Einkoppelteleskop	25mm	40mm
Durchmesser 45%-Umlenkspiegel	10mm	17mm

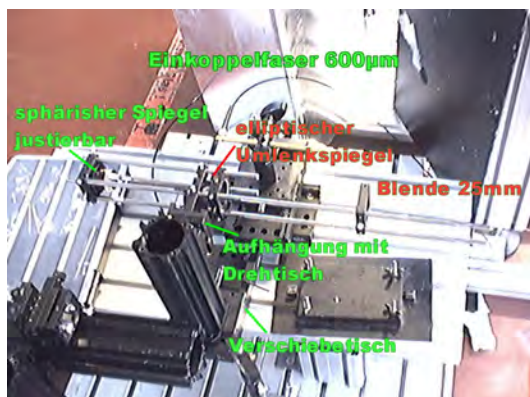


Abbildung 59 Neues Einkoppelteleskop für IUP-White-Zelle. Die Xenon-Lampe ist hier durch Fasereinkoppelung ersetzt.

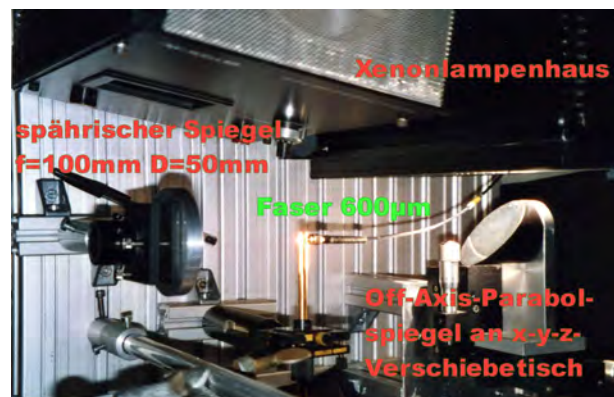


Abbildung 60 Beleuchtung der Einkoppelfaser durch Kombination von Off-Axis-Parabolspiegel ($f=100\text{mm}$) Spiegel und sphärischen Spiegel.

5.3 Verbesserung des Rauschen mit Fasereinkoppelung

Im Vergleich zur direkten Einkoppelung ergab sich eine deutliche Verbesserung des spektralen Rauschens im Bereich von 480 bis 550nm (Abbildung 61). Für den Rauschtest wurden jeweils zwei hintereinander aufgenommene Spektren logarithmiert, bandpassgefiltert und voneinander subtrahiert. Der Tiefpassfilter wurde angewendet um Rauschen der Auswertelektronik zu unterdrücken. In Abbildung 61 wurden die Zeitreihen der Wurzel mittleren quadratischen Abweichung (root mean square error, RMSE) und der maximalen Dif-

ferenz (Delta) für die jeweilige Konfiguration aufgetragen. Dabei ergibt sich bei Direkteinkoppelung im Mittel ein RMSE von $1,9 \cdot 10^{-4}$ und eine Differenz von $1,1 \cdot 10^{-3}$, während bei Einsatz der Fasereinkoppelung die Werte mit $1 \cdot 10^{-4}$ RMSE und $5,8 \cdot 10^{-4}$ für die Differenz etwa bei der Hälfte lagen. Diese Reduzierung des Rauschens ist zum einen auf das Mischen der Moden in der Faser und zum anderen auf die nun leichter mögliche, gezielte Abbildung des heißesten Bereiches des Lichtbogens mit der stärksten Druckverbreiterung zurückzuführen. Anwendung eines Modenmischers an der Einkoppelfaser, d.h. gezieltes Quetschen der Faser, führte zu keiner reproduzierbaren Verringerung des Rauschens.

Weiterhin wurden erste Tests zur räumlichen Abhängigkeit des Spektrums der Lichtquelle unternommen. Dabei zeigte sich, dass nach Abbildung über die Faser das Spektrum deutlich homogener über den Strahl verteilt ist. Dies ermöglicht eine bessere Charakterisierung in mit Hilfe eines optischen Kurzschlussystems und wurde an der White-Zelle der EUPHORE-Kammer am CEAM/Valencia genauer untersucht.

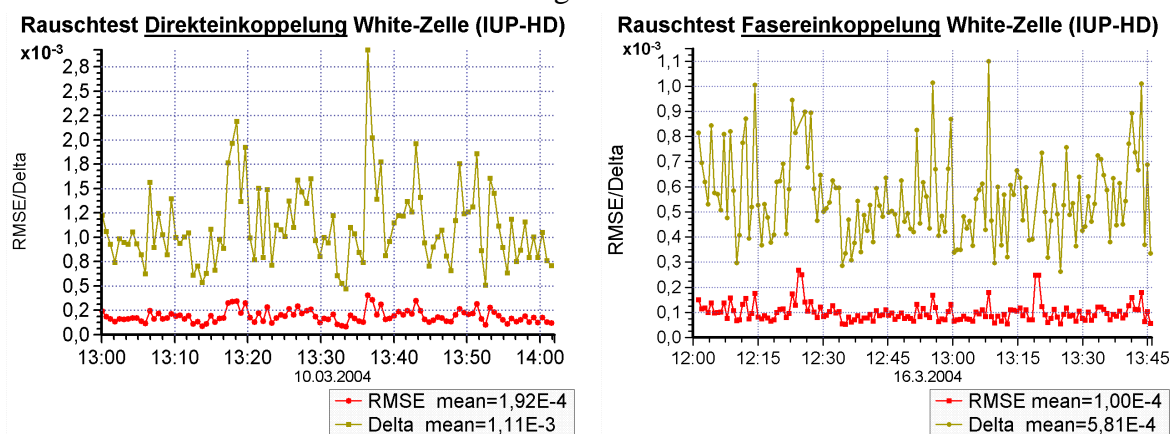


Abbildung 61 Rauschtest an White-Zelle, IUP-Heidelberg. Lampe PLI500W, Wellenlängenbereich 484..547nm, Gaußtieffpassfilter unterdrückt Strukturen schmäler als 4 Kanäle, Hochpassfilter unterdrückt Strukturen breiter als 60 Kanäle, 500Scans/Spektrum

5.4 Untersuchungen an der White-Zelle an der EUPHORE-Kammer des CEAM/Valencia

Im Unterschied zur White-Zelle am IUP/Heidelberg ist die EUPHORE-White-Zelle fest in die Smog-Kammer am CEAM (Centro de los Estudios Ambientales del Mediterráneo), Valencia/ Spanien integriert. Für die folgenden Untersuchungen hatte dies den Vorteil mit praktisch spurengasfreier Atmosphäre arbeiten zu können, um so nur die von Lampe bzw. Instrument hervorgerufenen Strukturen ohne die Absorption von NO_2 oder anderen Absorbieren, außer Sauerstoff und Wasser zu untersuchen.

Der optische Aufbau folgt prinzipiell der zuvor beschriebenen Heidelberger White-Zelle. Eine Besonderheit ist, dass sich Ein- und Auskoppeloptik unter dem Kammerboden, auf einer an der Labordecke befestigten Plattform befinden (Abbildung 62). Dies verkompliziert die Justage deutlich im Vergleich zum mobilen Aufbau, da eine direkte Beobachtung des Lichtstrahles in der Zelle bei Justage an der Einkoppelung nicht möglich ist. Die Kammer selber wird durch ein rundes Teflonzelt mit 8,5m Durchmesser und 200m^3 -Volumen gebildet. Sie verfügt über eine zurückfahrbare Abdeckung um zwischen Dunkelchemie und Photochemie wählen zu können.

Eine ausführliche Beschreibung der Smog-Kammer sowie der White-Zelle findet sich in den Dissertationen von Etzkorn (Etzkorn 1999) und Volkamer (Volkamer 2001). Die Justage der White-Zelle mittels Laserdioden und Digitalkameras wird in 5.8 beschrieben.

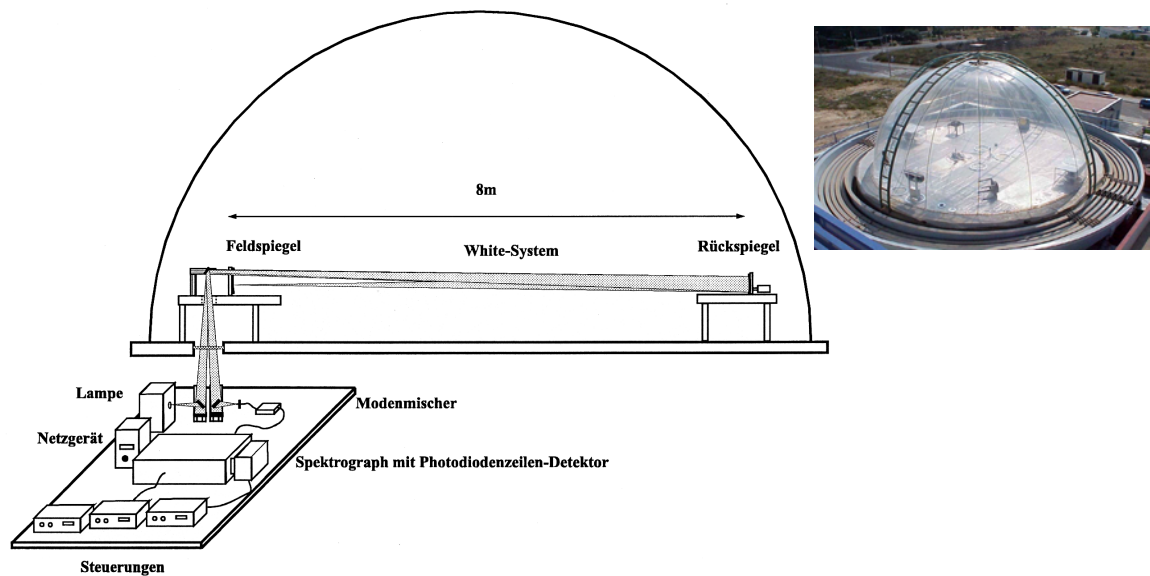


Abbildung 62 DOAS-White-Zelle am Europäischen Photoreaktor EUPHORE am CEAM/Valencia (Graphik aus *Etzkorn 1999*)

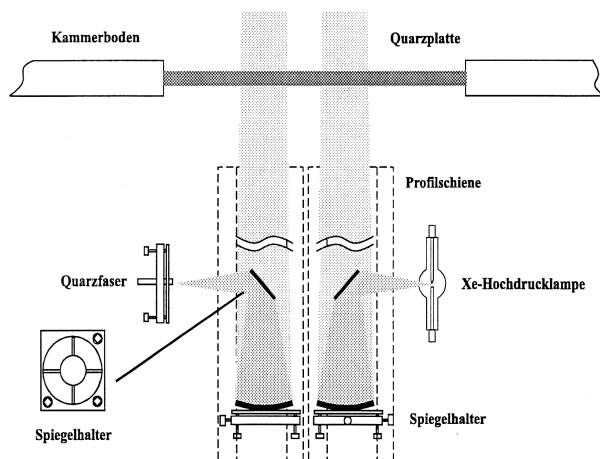


Abbildung 63 Ursprüngliche Ein- und Auskoppelung an der White-Zelle der EUPHORE-Kammer (nach *Etzkorn 1999*)

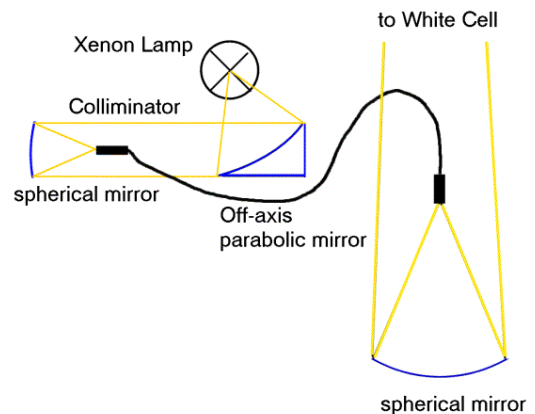


Abbildung 64 Neue Fasereinkoppelung an EUPHORE-White-Zelle. Die Auskoppelung arbeitet analog dazu mit einen sphärischen Spiegel und Faser zum Spektrograph.

5.4.1 Fasereinkoppelung an EUPHORE-White-Zelle

Nach Testmessungen mit dem bestehenden Aufbau wurde auf Fasereinkoppelung umgestellt. Die Beleuchtung der Faser erfolgt mittels 90°-Off-Axis-Parabolspiegel ($f_{\text{effektiv}}=50\text{mm}$ Durchmesser 50mm) und Hohlspiegel ($f=100\text{mm}$, Durchmesser 50mm). Am Einkoppelteleskop wurde die Beleuchtungsfaser direkt über dem Hohlspiegel, ohne Verwendung des Umlenkspiegels positioniert. Da der Hohlspiegel hier einen Durchmesser von 40mm hat, ist die Abschattung durch die Faser sehr gering. Die Positionierung einer Faser gestaltet sich viel einfacher, als zuvor des schweren Lampenhauses, des Umlenkspiegels und des Hohlspiegels. Damit wurde die Justage deutlich vereinfacht. Eine weitere angenehmer Effekt für die Justage der Zelle ist, dass die Faseröffnung eine scharfe Abbildungen auf dem Feldspiegel der Zelle ergibt. (Das Punktmuster auf dem White-Zellen-Hauptspiegel und den Prismen.) Ist das Einkoppelteleskop richtig eingestellt, so erhält man ein scharfes, vergrößertes Bild auf Höhe des Feldspiegels und dann auch für die einzelnen Reflektionen

auf diesem. Bei der direkten Einkoppelung konnte dies so nicht beobachtet werden, da der Lichtbogen der Xenon-Lampe keine scharfe Grenze hat und somit auch kein scharfes Bild, ähnlich dem der Faser ergeben kann.

Am Auskoppelteleskop wurde ebenfalls auf den Umlenkspiegel verzichtet und so die Justage weiter vereinfacht. Weiterhin wurde der Hohlspiegel am Auskoppelteleskop mit $f=246\text{mm}$ durch einen mit kürzerer Brennweite von $f=100\text{mm}$ ersetzt um eine bessere Fokussierung auf die Auskoppelfaser (Kerndurchmesser $100\mu\text{m}$) zu erzeugen. Dadurch erhöhte sich die Intensität um ca. 80%.

5.5 Rauschtests mit Fasereinkoppelung an EUPHORE-White-Zelle

Bei den im folgendem beschriebenen Messungen wurde eine Lampe vom Typ eine Osram XBO450W/2 verwendet. Die Spiegel der White-Zelle trugen dielektrische Beschichtung für den Bereich von 395 bis 460nm. Dies ermöglicht eine hohe Anzahl von Reflektionen und einen entsprechend langen Lichtweg, in einem Spektralbereich in dem sich starke Xenon-Linien befinden und üblicherweise zur Messung von NO_2 verwendet wird.

5.5.1 Testmessung in reiner Atmosphäre

Die Kammer wurde gespült und mit künstlicher Atmosphäre also $80\%\text{N}_2/20\%\text{O}_2$ gefüllt um Messungen ohne Spurengasabsorptionen im untersuchten Spektralbereich von 395 bis 460nm durchzuführen. Gemessen wurden auf einem langen Lichtweg (1152m, 144 Reflektionen) und auf einem kurzen Lichtweg (128m, 16 Reflektionen) um die Kurzschluss-Optik zu testen. Diese Messungen wurden sowohl an dem herkömmlichem Aufbau mit Direkteinkoppelung, als auch mit der Fasereinkoppelung durchgeführt. Aufgrund der Umbauzeit konnte dies nur im Abstand von einigen Tagen geschehen. Um Temperaturschwankungen möglichst auszuschließen, wurden die Messungen bei geschlossener Kammerabdeckung durchgeführt.

Die Spektren wurden logarithmiert und bandpassgefiltert (Gaußfilter Tiefpass unterdrückt Strukturen schmäler als 4 Kanäle, Hochpass unterdrückt Strukturen breiter als 60 Kanäle). Zur Auswertung wurde ein Bereich von 402 bis 457nm herangezogen. Für jedes Spektrum wurden 80 Scans aufaddiert. Zum Ausgleich von thermischen Instabilitäten des Spektrographs wurde die Optimierung der Wellenlängenkalibrierung („shift&squeeze“) zugelassen.

5.5.2 Zeitliche Entwicklung Lampenspektrums auf langen Lichtweg

Abbildung 65 zeigt als Maß für das Residuum die Wurzel aus der quadratischen Abweichung (RMSE) zwischen aktuellen und zu Beginn der Messung aufgenommenem Spektrum. Ohne Fasereinkoppelung (rote Kurve) steigt die Abweichung bereits nach einer Stunde auf Werte größer als $1 \cdot 10^{-3}$ an und nach fünf Stunden beträgt sie bereits $2,5 \cdot 10^{-3}$. Mit Fasereinkoppelung (blaue Kurve) verbleibt die Abweichung für fünf Stunden unter $4 \cdot 10^{-4}$ RMSE. Bei dieser Art der Auswertung erfolgt mit der Wahl des ersten Spektrums als Referenz eine willkürliche Auszeichnung eines Spektrums aus dem ganzen Set. Deshalb wird in Abbildung 66 die Standardabweichung pro Kanal über jeweils alle Spektren dargestellt. Auch hier zeigt sich eine deutliche Reduzierung des Rauschens bei der Fasereinkoppelung gegenüber der direkten Einkoppelung des Xenon-Bogens. Hohe Abweichungen ergeben sich dann vor allem bei Wellenlängen an denen die Xenon-Lampe starke Linien zeigt.

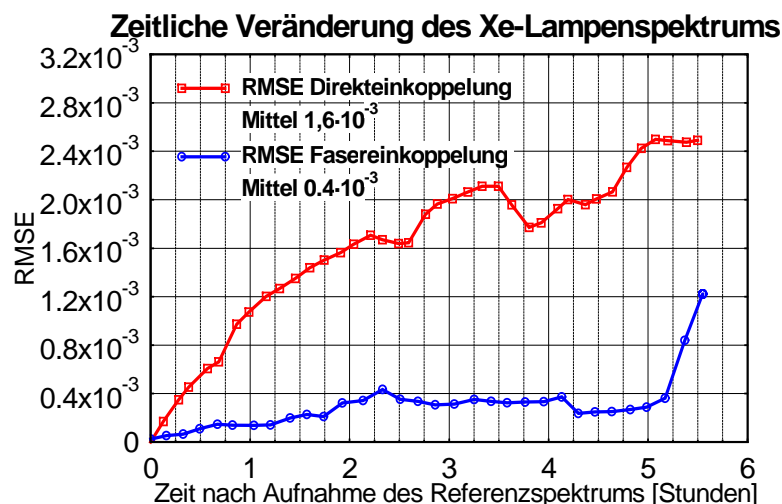


Abbildung 65 Zeitliche Entwicklung der Abweichung (RMSE) zwischen Lampenspektren mit (blau) und ohne (ohne) Fasereinkoppelung

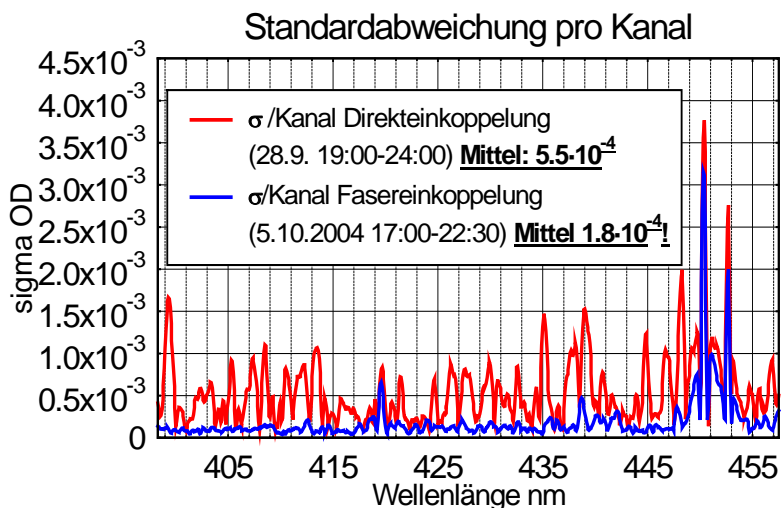


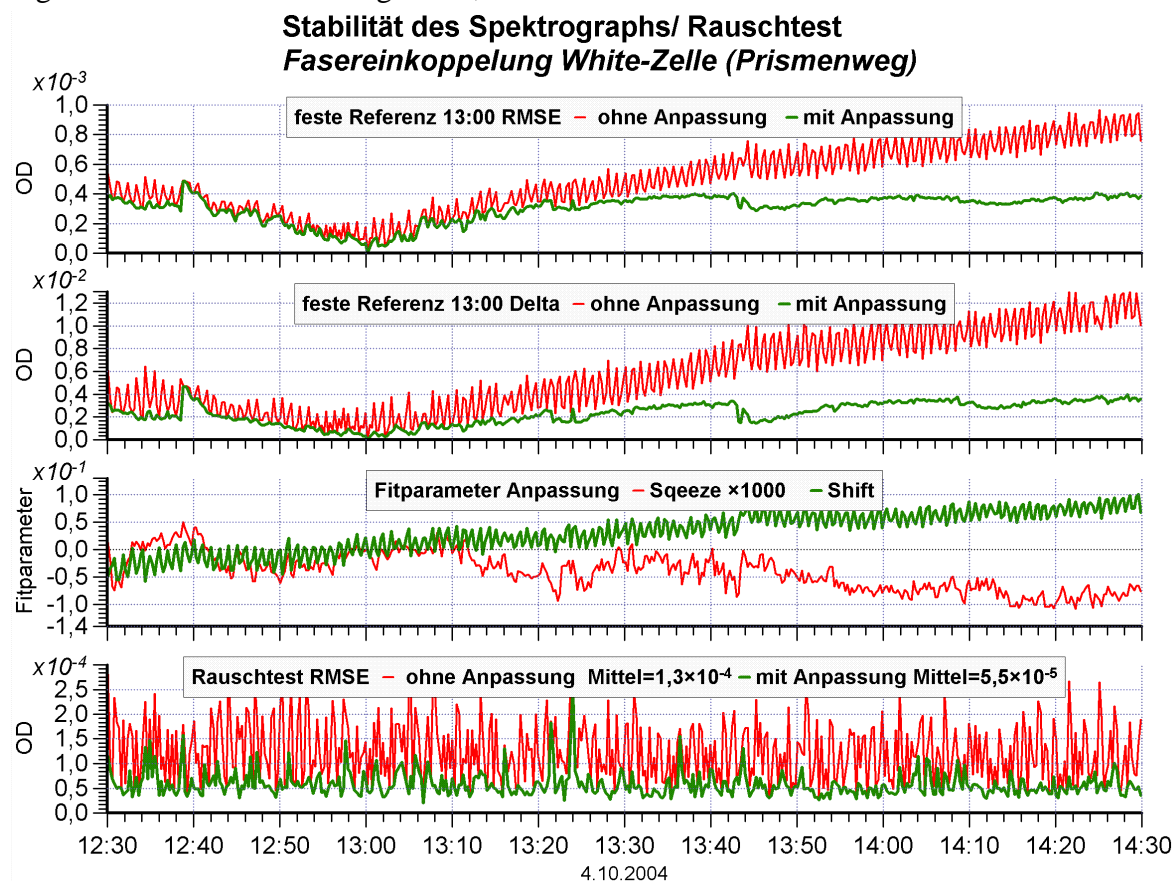
Abbildung 66 Standardabweichung pro Kanal für Lampenspektren aufgenommen mit (blau) und ohne (rot) Fasereinkoppelung

Die Standardabweichung pro Kanal könnte zur Durchführung eines gewichteten linearen Anpassungen verwendet werden. Damit würden Kanäle aus dem Bereich starker Abweichung geringer gewichtet und würden damit die DOAS-Auswertung weniger beeinflussen. Dies wurde jedoch nur zu Testzwecken eingesetzt.

5.5.3 Thermische Schwankung des Spektrographen

Dass die nachträgliche mathematische Optimierung der Wellenlängenkalibrierung notwendig ist, zeigt ein Beispiel dargestellt in Abbildung 67. Hierzu wurden auf dem kurzen Lichtweg (16 Reflektionen über die Prismen), in Abständen von 12 Sekunden Spektren (402-429nm) aufgenommen (9s Integrationszeit plus 3 Sekunden Auslesen und Verarbeiten). Die Xenonlampe wurde über die 600µm-Faser eingekoppelt. Alle Spektren werden bezogen auf eine feste Referenz, aufgenommen um 13:00, ausgewertet. Es wurde ein Zeitraum ausgewählt in dem es nicht zu einem Springen des Lichtbogens kam. Ohne Anpassung der Wellenlängenkalibrierung steigt das Rauschen kontinuierlich an. Dies wird durch die Anpassung der Kalibrierung fast vollständig ausgeglichen. Auffällig ist neben dem langfristigen Anstieg, bei der als Ursache Temperaturdrift des Spektrographen vermutet wird, eine Oszillation mit einer Periode von etwa 40 Sekunden. Diese fällt bei Messungen

auf dem langen Lichtweg oder bei Einsatz am Langpfad-Teleskop in der Regel nicht auf, da dann die Integrationszeiten meist mehr als eine Minute betragen. Als Ursache konnte die Temperaturregelung für den Spektrographen ausfindig gemacht werden, welche die Heizleistung über Pulsweitenregelung steuert und deren Periodenlänge 40 Sekunden beträgt. Neben der Zeitreihe der Reststruktur werden auch die für die Parameter für die Verschiebung und die lineare Skalierung angegeben. Durch die Oszillation kommt es zu einer Verschiebung der Kalibrierung von 0,045 Kanälen. Über den Zeitraum von zwei Stunden ergibt sich eine Verschiebung von 0,17 Kanälen.



Referenz um 13:00 Bereich 402...457nm 80..120 Scans pro Spektrum
Gaußfilter LP4, HP60 Kanäle 150...850 Lampe: XBO450W/2

Abbildung 67 Test der Stabilität des Spektrographs. Ohne Anpassung der Kalibrierung ergibt sich eine hohe Reststruktur. Die Oszillation wird durch die Pulsweitenregelung der Heizleistung der Temperaturregelung verursacht. Beim Rauschtest werden zwei jeweils aufeinander folgender Spektren verglichen.

Für Spektren welche nur wenige Minuten vor oder nach der Referenz aufgenommen wurden ergibt sich ein sehr geringes Rauschen von unter $1 \cdot 10^{-4}$ RMS, mit größerem zeitlichen Abstand steigt dies auf bis zu $5 \cdot 10^{-4}$ an. Dies kann auch durch die Anpassung der Kalibrierung nicht ausgeglichen werden. Hier kommt neben der Veränderung des Lampenspektrums auch eine der Diodenempfindlichkeit als Ursache in Frage. Damit ist ein Rauschtest bei welchem nur in kurzen zeitlichen Abstand aufeinander folgende Spektren berücksichtigt werden, kein ausreichendes Verfahren um die Qualität einer DOAS-Messungen vorherzusagen.

5.5.4 Test der Kurzschluss-Optik an White-Zelle

Ein Kurzschluss-Spektrum lässt sich an der White-Zelle durch Wahl des kürzesten Lichtweges, dem Prismenweg mit hier 128m, aufnehmen. Da dazu der rechte Rückspiegel gedreht werden muss, wird die Lichtquelle unter einem anderen Winkel abgebildet. Bei di-

rekter Einkoppelung des Lichtbogens erscheint dabei ein leicht verändertes Spektrum. Werden die logarithmierten und gefilterten Spektren von langen und kurzen Lichtweg übereinander gelegt (Abbildung 68), so lässt sich vor allem bei den stärksten Linien ein Unterschied feststellen. In der Differenz (Abbildung 69) treten jedoch deutlich Abweichungen im Bereich der Xenon-Linien hervor. Es ergibt sich ein RMSE von $4,2 \cdot 10^{-3}$ und eine maximale Differenz von $4,8 \cdot 10^{-2}$. Durch Anfitzen des Lampenspektrums vom kurzen Lichtweg an das vom langen Lichtweg, kann die Differenz erheblich verringert werden.

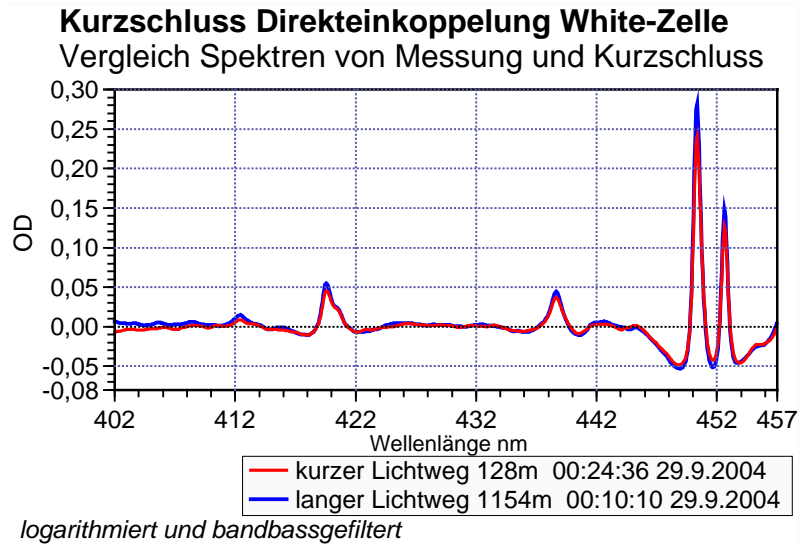


Abbildung 68 Test des Kurzschluss-Systems an White-Zelle bei Direkteinkoppelung durch Wechsel auf kurzen Lichtweg (Prismenweg) Vergleich von logarithmierten und gefilterten Spektren von langen und kurzen Lichtweg

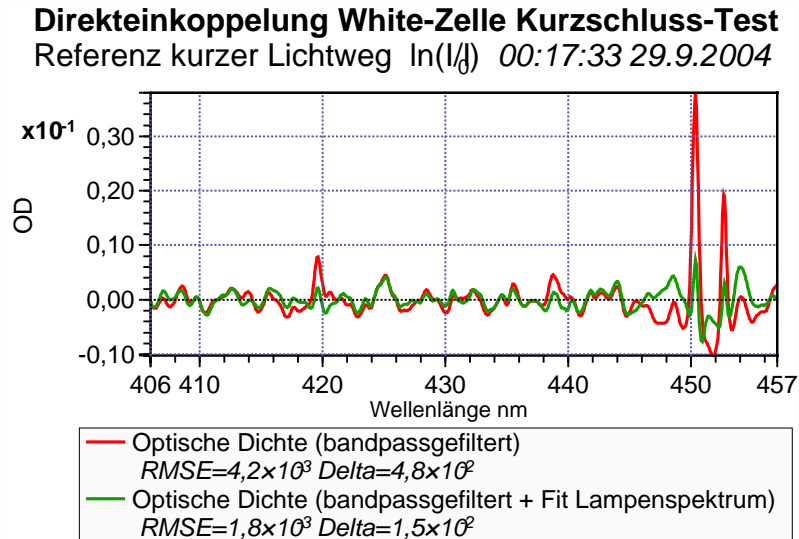


Abbildung 69 Test des Kurzschluss-Systems an White-Zelle bei Direkteinkoppelung durch Wechsel auf kurzen Lichtweg (Prismenweg). Die Differenz der logarithmierten Spektren (rote Kurve) offenbart eine große Abweichung von $1 \cdot 10^{-3}$ RMS. Durch Anfitzen des Lampenspektrums (vom kurzen Lichtweg, grün) lässt sich die Abweichung dies auf $3,6 \cdot 10^{-4}$ RMS reduzieren

Wird die Xenon-Hochdrucklampe über die 600µm-Faser in die White-Zelle eingekoppelt, so ergibt sich eine viel geringerer Abweichung zwischen langen und kurzen Lichtweg. Im Beispiel in Abbildung 70 erhält man mit $2,1 \cdot 10^{-4}$ RMS und einer maximalen Differenz von $1,7 \cdot 10^{-3}$ eine Abweichung die nicht wesentlich höher ist als zwischen Spektren die auf dem

gleichen Lichtweg aufgenommen wurden. Durch Einbeziehung des Lampenspektrums lässt sich auch hier vor allem die maximale Differenz senken.

Sowohl bei der Direkteinkoppelung als auch bei der Fasereinkoppelung wurde ein Polynom 5. Grades angefitet. Dies ist notwendig da die Reflektivität der dielektrischen Spiegel zu den Rändern des gewählten Wellenlängenbereiches abfällt. Dadurch entsteht eine breitbandige Struktur zwischen Spektren, die mit unterschiedlicher Anzahl von Reflexionen aufgenommen wurden.

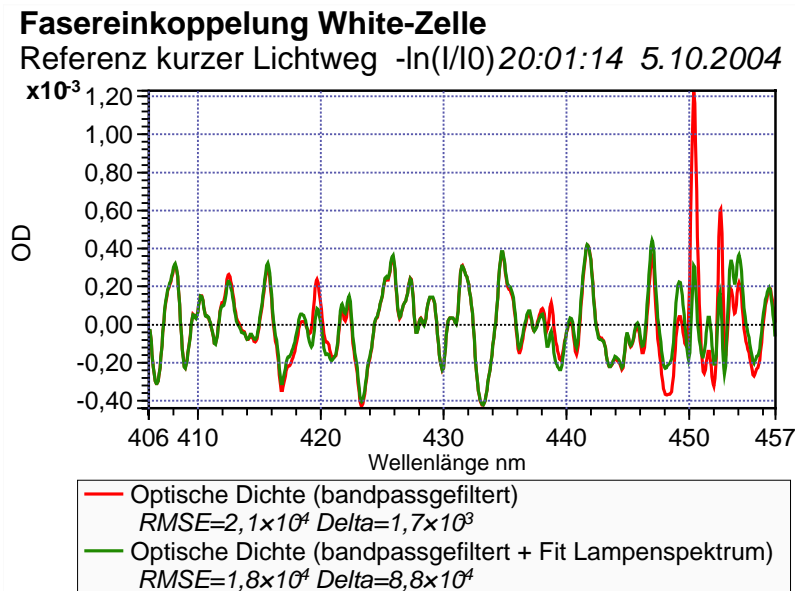


Abbildung 70 zeigt Beispiel für Test des Kurzschluss-Systems an White-Zelle bei Fasereinkoppelung durch Wechsel auf kurzen (Prismenweg). Differenz der logarithmierten Spektren (rote Kurve) ist mit $2,1 \cdot 10^{-4}$ RMS bedeutend kleiner als bei Direkteinkoppelung. Durch Anfiten des Lampenspektrums (vom kurzen Lichtweg) ergibt sich eine Reststruktur von $1,8 \cdot 10^{-4}$.

Zeitreihen der Größe der Reststruktur bei periodischen Wechsel zwischen langen und kurzen Lichtweg zeigt Abbildung 71 für die Direkteinkoppelung und Abbildung 72 Fasereinkoppelung. Dargestellt wird Verlauf von RMS und maximaler Differenz bei einem festen Spektrum als Referenz zu Beginn der Reihe bei Bildung der Differenz von der logarithmierten und gefilterten Spektren und Abzug eines angefiteten Polynoms fünften Grades. Mit dem Wechsel auf den kurzen Prismenweg ergibt sich bei der Direkteinkoppelung immer ein stark erhöhtes Residuum. Bei der Fasereinkoppelung ist der Wechsel dagegen nur wenige Minuten vor und nach Aufnahme des Referenzspektrums auszumachen. Stattdessen wird bei bedeutend geringerem Residuum die langfristige Drift von Lampenstruktur und Diodenempfindlichkeit deutlich. Dass sich beim Kurzschluss-System ein höhere Reststruktur ergibt als bei Vergleich von aufeinander folgenden Spektren vom gleichen Lichtweg, ist ein Hinweis auf die unvollständige Mischung des Lichts in der Einkoppelfaser, aber möglicherweise auch in der Faser zum Spektrographen. Da diese mit einem leicht veränderten Winkel beleuchtet wird, ist auch eine veränderte Ausleuchtung von Gitter und Detektor denkbar. Dies sollte durch den Modenmischer weitestgehend ausgeglichen werden.

Direkteinkoppelung an White-Zelle Residuumzeitreihe mit Wechsel des Lichtweges

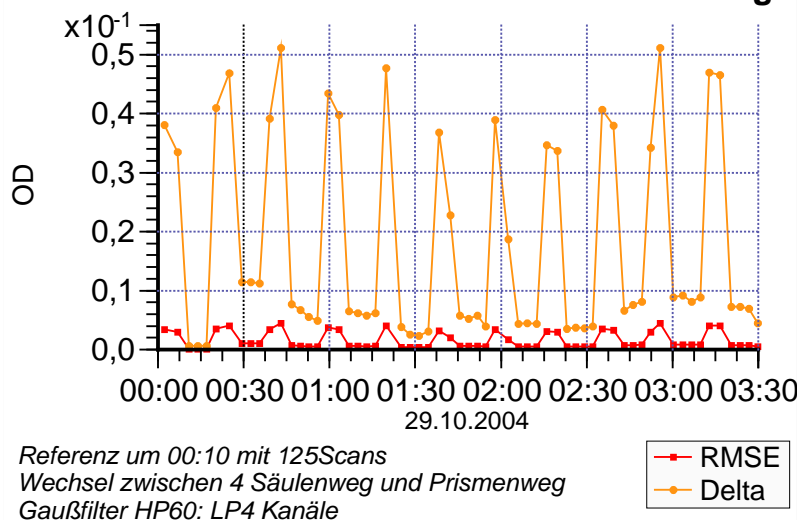


Abbildung 71 Zeitreihen von Test des Kurzschlusses an der White-Zelle bei Direkteinkoppelung durch Wechsel auf kurzen Lichtweg. Bei herkömmliche Direkteinkoppelung ergibt sich bei Wechsel ein hohes Residuum. Rechts:

Fasereinkoppelung White-Zelle Residuumzeitreihe mit Wechsel des Lichtweges

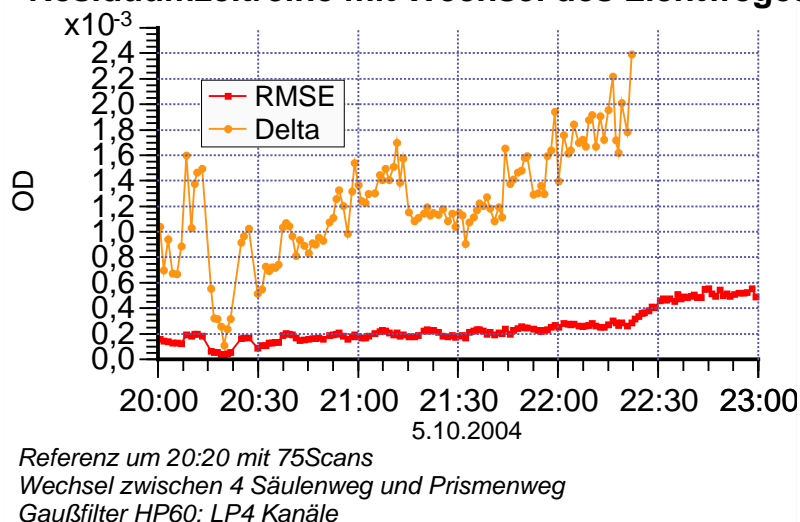


Abbildung 72 Bei Fasereinkoppelung wirkt sich der Wechsel des Lichtweges fast nicht aus. Stattdessen wird die Drift der Lampe bzw. der Diodenempfindlichkeit erkennbar.

Als Resultat lässt sich feststellen, dass durch die Fasereinkoppelung neben einer allgemeinen Verringerung des Rauschens der Lichtquelle, ein deutlich verbessertes Kurzschluss-System ermöglicht wird. Damit kann regelmäßig eine Referenzspektrum für die Lichtquelle und die PDZ erstellt werden. Mit der Direkteinkoppelung ist dies nicht möglich. Durch die veränderte Abbildung, wird ein anderer Teil des Lichtbogens mit andere Druckverbreiterung betrachtet. Dadurch erhält man vor allem im Bereich der Xenon-Linien, ein verändertes Spektrum. Ein Kurzschluss-System wäre nur für Spektralbereiche anwendbar, in dem keine Xenon-Linien vorliegen.

5.6 Behandlung von Lampenstrukturen

Mit der Fasereinkoppelung kann ein Springen des Lichtbogens und damit eine Veränderung des Lampenspektrums nicht verhindert werden. Es zeigt sich, dass diese Veränderung

nicht völlig willkürlich geschieht, sondern vor allem durch eine stärkere oder schwächere Verbreiterung der Xenon-Linien bestimmt wird. Wird eine besonders heiße Zone abgebildet, so ergeben sich stark verbreiterte Linien, aus kälteren Zonen stammen dagegen schärfere Linien. Damit lässt sich ein Spektrum einer Xenon-Hochdrucklampe, mit einer bestimmten Verbreiterung, näherungsweise durch die Superposition von anderen Spektren bei anderen Verbreiterungen darstellen. Dies ist der Grund dafür, dass sich durch Anfitzen des hochpassgefilterten Lampenspektrums anstatt der einfachen Subtraktion, sich oft die Reststruktur noch erheblich senken lässt. Wird regelmäßig ein Lampenspektrum aufgenommen, so kann zusätzlich die Differenz zwischen der Referenzen vor und nach dem aktuellen Atmosphärenspektrum hinzugezogen werden.

Ist eine regelmäßige Aufnahme von Referenzen während der Messung nicht möglich, so kann durch eine Analyse der Lampenspektren ein Modell für die Veränderungen erstellt werden. Dazu wird als Beispiel ein Set aus Reststrukturen die sich bei dem Test in leerer Kammer mit Fasereinkoppelung ergaben betrachtet (Abbildung 74 oben links). Deutlich sind die Strukturen, verursacht durch eine Änderung der Linienbreite, zu erkennen und dass die Reststrukturen untereinander sehr ähnlich sind. Dies wird durch die Korrelationsmatrix für dieses Set untermauert (Graphik rechts). Nicht nur für Elemente der Hauptdiagonale, dies entspricht Spektren die zeitlich nah bei einander liegen, sondern auch bei größeren zeitlichen Abstand ergibt sich eine hohe Korrelation. Aus diesen Strukturen könnte nun der Mittelwert und damit eine Struktur gebildet werden, um die Abweichung der Lampe zu beschreiben. Für eine genauere Beschreibung werden aber mehrere Komponenten benötigt. Angestrebt wird dazu eine möglichst genauer Beschreibung des Sets aus Reststrukturen, die aber mit möglichst wenigen „Vektoren“ auskommt. Damit lässt sich das Problem auch als Kompression des Datensatzes betrachten. Ein Verfahren, dass diese Vektoren erzeugt wird als Hauptkomponentenanalyse bezeichnet. Für diese existiert als streng mathematisches Verfahren die Karhunen-Loeve-Transformation mit der sich die beste Approximation erreichen lässt (Kil 1996). Diese ist jedoch sehr aufwendig, in der Praxis werden stattdessen andere, ebenfalls orthogonale Transformationen wie der Fouriertransformation, der Kosinustransformation (Kompression von Bilddaten im jpg-Format) oder Wavelettransformation (Kompression von Audiodaten) benutzt (Kil 1996, Merten 2003).

Für das hier vorliegende Problem wurde folgende, in Abbildung 62 dargestellte, Vorgehensweise zur Extraktion der Hauptkomponenten entworfen und in das Programm *LabDOAS-Analysis* (Kapitel 10) integriert:

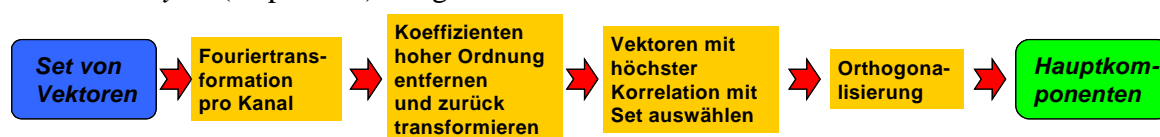


Abbildung 73 Schema der in LabDOAS Analysis umgesetzten Hauptkomponentenanalyse für Reststrukturen

Dabei wird zunächst jeder Kanal als einzelne Zeitreihe betrachtet und fouriertransformiert. Um die Datenmenge zu reduzieren werden nur Koeffizienten bis zu einer bestimmten Ordnung berücksichtigt. Nach der Rücktransformation wird der Mittelwert der Korrelation der so erhaltenen Vektoren mit jeder Reststruktur aus dem Set bestimmt. Anschließend wird eine bestimmte Anzahl mit der höchsten Korrelation ausgewählt, um das Set in ausreichender Weise zu beschreiben. Als Beispiel ergeben sich aus den Reststrukturen in Abbildung 74 folgende für vier Komponenten. In diesen finden sich die typischen während der Aufnahme aufgetretenen Veränderungen des Lampenspektrums wieder.

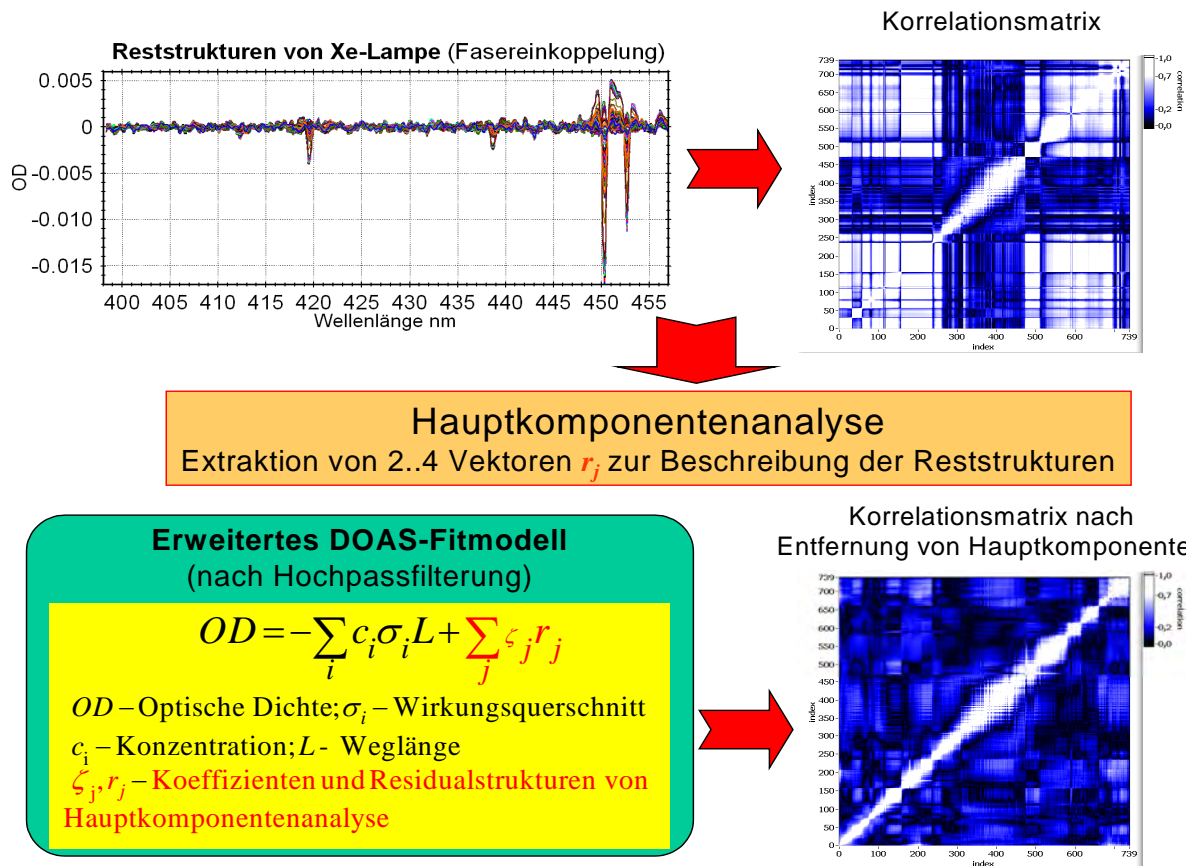


Abbildung 74 Veränderungen im Lampenspektrum sind nicht willkürlich und können damit durch wenige Komponenten beschrieben werden. Mit der Hauptkomponentenanalyse lassen sich aus einem Set von hunderten Reststrukturen wenige Vektoren extrahieren mit denen sich das Set in guter Näherung beschreiben lässt.

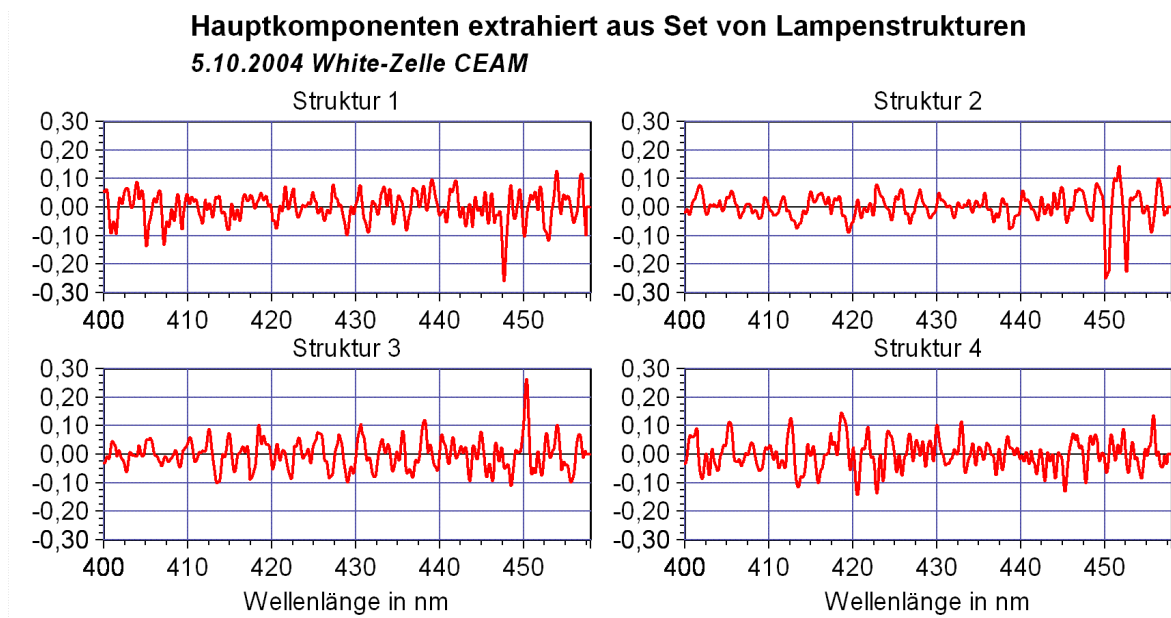


Abbildung 75 Strukturen die als Hauptkomponenten aus Set von Reststrukturen bei Lampentest extrahiert wurden. Dabei finden sich die typischerweise aufgetretenen Abweichungen des Lampenspektrums wieder.

Werden diese Strukturen an die Residuen angefitet und abgezogen, so verbleiben Strukturen die im wesentlichen nur noch Rauschen enthalten. Die entsprechende Korrelationsmatrix in Abbildung 74 unten rechts, zeigt nun nur noch für Elemente nahe der Hauptdiagonale eine erhöhte Korrelation. Diese Methode wurde im folgenden bei Testmessung von NO₂

angewandt. Dieselbe Methode kann auch zum Aufspüren von unbekanntem Absorbern, die in Kombination vorliegen, genutzt werden (Kapitel 8).

5.7 Testmessung mit NO₂

Eine kleine Menge von NO₂ (1ml) wurde in die Kammer gegeben, um eine geringe NO₂-Konzentration (ca. 2ppb) einzustellen. Aufgrund des temperaturabhängigen Gleichgewichts von NO₂ zu NO und dem Verlust an den Kammerwänden ist eine exakte Einstellung der Konzentration nicht möglich. Deshalb starten beide Experimente mit und ohne Fasereinkoppelung nicht mit exakt der selben Konzentration. Ventilatoren in der Kammer sorgten für eine gleichmäßige Verteilung. Eine halbe Stunde nach Einbringung wurde die Spülung der Kammer mit künstlicher Luft gestartet um die NO₂-Konzentration kontinuierlich zu verringern. Dabei müsste sich ein exponentieller Abfall ergeben. Auch hier wurde periodisch zwischen langen und kurzen Lichtweg gewechselt. Dies ermöglicht die Auswertung der Spektren sowohl relativ zu einem Spektrum vor der Zugabe von NO₂, als auch kontinuierlich aufgenommen Lampenspektren über den kurzen Lichtweg.

5.7.1 NO₂-Testmessung bei Direkteinkoppelung

Aus dem Test des Kurzschluss-Systems bei saubere Kammer ergab sich, dass dieses bei Direkteinkoppelung nicht anwendbar ist. Deshalb wurde die Auswertung auf die Verwendung einer festen Lampenreferenz vor Zugabe des NO₂ beschränkt. Abbildung 76 zeigt ein Beispiel für die Auswertung, mit der gemessenen bandpassgefilterten optischen Dichte (schwarz), der angepasste NO₂-Referenz (grün) von (Voigt et al 2001) und der Reststruktur (rot). Zwischen Messspektrum und Referenz liegen 20 Minuten. Gefiltert wurde mit jeweils mit einem Gaußfilter der Strukturen schmaler als 4 Kanäle und breite als 60 Kanäle unterdrückt. Die Lampenreferenz wurde vom logarithmierten Messspektrum abgezogen. Anpassung der Wellenlängenkalibrierung wurde sowohl für die Lampenreferenz als auch für den NO₂-Wirkungsquerschnitt erlaubt. Es ergibt sich so ein Residuum von $3,9 \cdot 10^{-4}$ RMS und einer Differenz von $2,8 \cdot 10^{-3}$. Die höchsten Strukturen dabei sind eindeutig den beiden starken Xenon-Linien bei 450 und 452nm zuzuordnen.

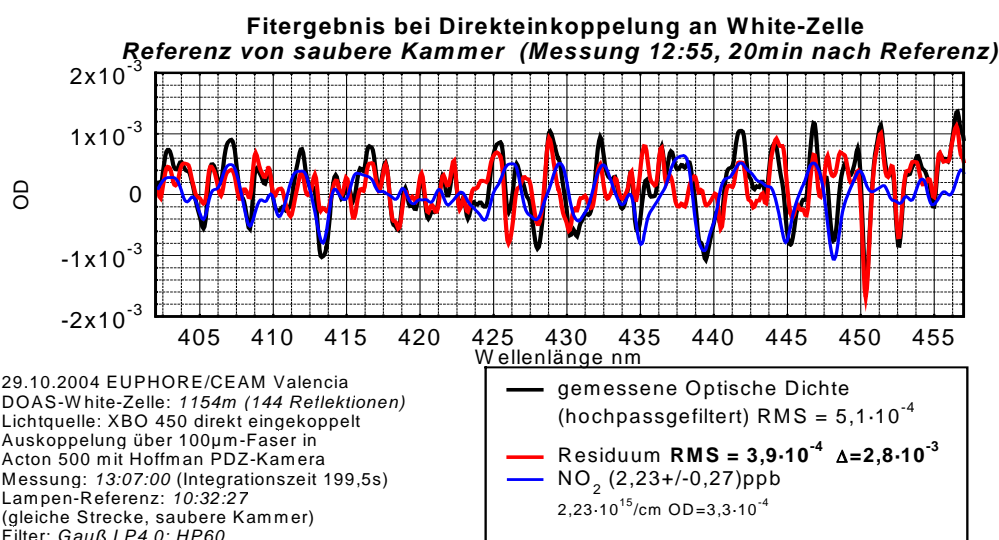


Abbildung 76 Beispiel für die Auswertung von NO₂ bei Direkteinkoppelung mit Lampenreferenz aufgenommen bei sauberer Kammer

Die zugehörigen Zeitreihen für die NO₂-Konzentration und die Reststruktur RMSE werden in Abbildung 77 gezeigt. Dabei wird neben dem Ergebnis bei Subtraktion der Lampenreferenz (rot) auch die sich bei Anfitzen von zusätzlichen Lampenstrukturen ergebenden Kur-

ven (blau) dargestellt. Ohne anfitten steigt die Reststruktur innerhalb von einer halben Stunde auf $8 \cdot 10^{-4}$ RMS an, mit Anfitten der Lampenstrukturen verbleibt sie für drei Stunden bei $5 \cdot 10^{-4}$. Nach 1,5 Stunden zeigen sich ein deutlicher Unterschied in der NO_2 -Konzentration zwischen beiden Methoden. Ohne Anfitten der Strukturen scheint die Konzentration trotz Spülung anzusteigen. Dies zeigt, dass die Lampenstrukturen die Auswertung von NO_2 nun völlig verfälschen.

Direkteinkoppelung an White-Zelle, Zeitreihen von NO_2 und Residuum
mit Lampenreferenz aufgenommen bei leerer Kammer

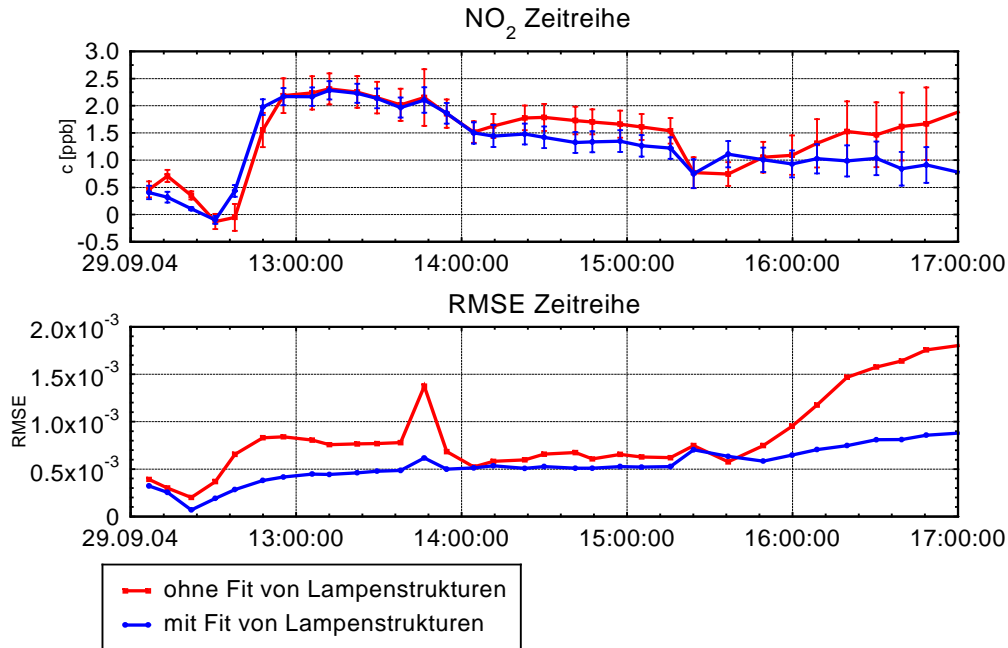


Abbildung 77 Zeitreihe von NO_2 und Reststruktur bei Direkteinkoppelung in White-Zelle mit Referenz aufgenommen bei saubere Kammer. Bei der roten Kurve wurde das bandpassgefilterte Lampenspektrum abgezogen, bei der blauen angefittet. Da nach Zugabe die Kammer gespült wurde sollte sich ein exponentieller Abfall der NO_2 -Konzentration ergeben.

5.7.2 NO_2 -Messung mit Fasereinkoppelung

Bei Einsatz der Fasereinkoppelung ergab sich, wie nach den Rauschtests erwartet wurde, ein deutlich niedrigeres Residuum als bei Direkteinkoppelung. Abbildung 77 zeigt eine Auswertung bei der die Referenz 8 Minuten zuvor bei saubere Kammer ohne NO_2 aufgenommen wurde. Pro Spektrum wurden 370 Scans aufaddiert. Es ergibt sich mit $3 \cdot 10^{-5}$ RMS und einer Differenz von $1,9 \cdot 10^{-4}$ eine Reststruktur, wie sie aus den Rauschtest erwartet werden kann. Dabei wurde das logarithmierte Lampenspektrum vom Messspektrum subtrahiert. Anpassung der Wellenlängenkalibrierung wurde sowohl für die Lampenreferenz als auch für den NO_2 -Wirkungsquerschnitt zugelassen. Es zeigte sich, dass für den NO_2 -Wirkungsquerschnitt auch eine quadratische Anpassung der Kalibrierung notwendig war. Ohne diese hätte das Residuum $8 \cdot 10^{-5}$ RMS betragen. Die Erfahrung aus den Rauschtest zeigt, dass eines solch kleine Reststruktur nur bei einem zeitlichen Abstand von wenigen Minuten erreichbar ist. Mit zunehmenden Abstand steigt diese an, allerdings auf deutliche kleinere Werte als bei direkter Einkoppelung, wie die Zeitreihen von NO_2 und Residuum aus Abbildung 79 zeigen. Nach zwei Stunden wird ein Wert von $2 \cdot 10^{-4}$ RMS erreicht. Danach kommt es zwischenzeitlich zu einem starken Anstieg (rote Kurve), der offensichtlich durch ein Springen des Lichtbogens verursacht wurde. Durch Anfitten von typischen Lampenstrukturen, welche aus Analyse von Spektren aufgenommen bei leerer Kammer gewonnen wurden, lässt sich dies aber gut abfangen (blaue Kurve). Damit wird auch der

erwartete exponentielle Konzentrationsabfall, hervorgerufen durch die Spülung, richtig wiedergegeben.

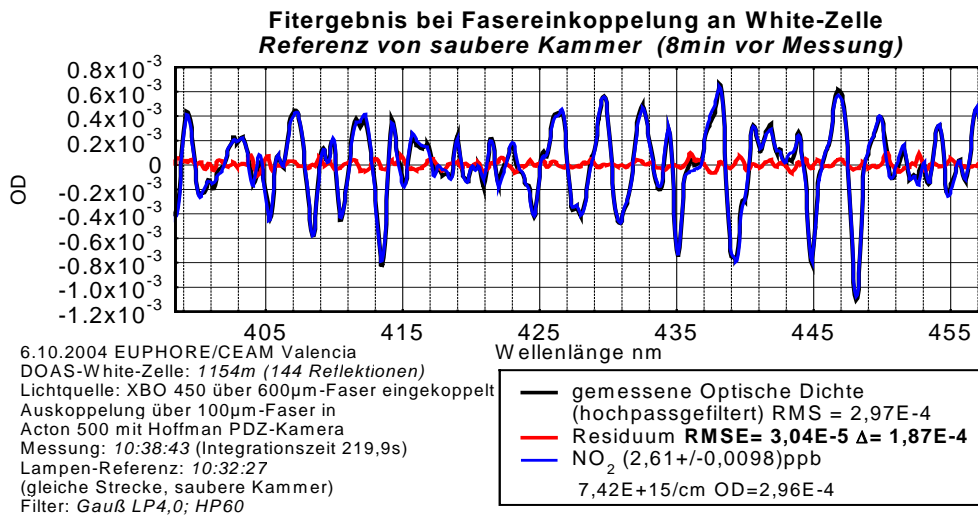


Abbildung 78 Fitergebnis bei Fasereinkoppelung an White-Zelle. Die Referenz wurde 8 Minuten zuvor bei saubere Kammer auf dem gleichen Lichtweg aufgenommen. Es ergibt sich ein Residuum von $3 \cdot 10^{-5}$ RMS und einem Delta von $1,9 \cdot 10^{-4}$.

Fasereinkoppelung an White-Zelle Zeitreihen von NO₂ und Residuum mit Lampenreferenz aufgenommen bei leerer Kammer

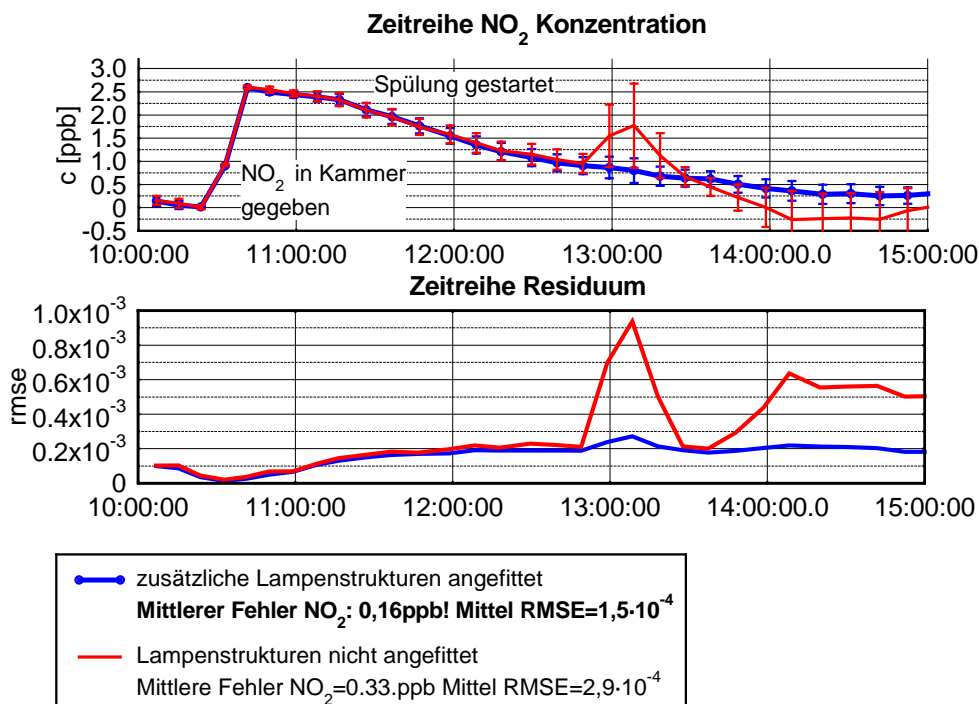


Abbildung 79 Zeitreihen von NO₂ und Residuum bei Fasereinkoppelung in White-Zelle mit Referenz I₀ aufgenommen bei sauberer Kammer Nach ca. 2,5 Stunden stören Lampenstrukturen die Messung erheblich. Einbeziehung von mittleren Lampenabweichungen fängt diese ab und es ergibt sich die erwartete NO₂-Konzentration.

In Abbildung 80 wird ein Auswertung als Beispiel für die durch Springen des Lichtbogens hervorgerufenen Struktur, gezeigt. Die Reststruktur ist mit $9,6 \cdot 10^{-4}$ RMS und einer Differenz von $1,2 \cdot 10^{-2}$ deutlich stärker als die von NO₂ hervorgerufenen Absorption, kann aber eindeutig auf die Lampe zurückgeführt werden. Mit Anfitten von zwei Lampenabweichun-

gen (Hauptkomponenten) in Abbildung 81 lässt sich die Reststruktur auf $\text{RMS}=2,8 \cdot 10^{-4}$ RMS und Differenz= $2 \cdot 10^{-3}$ drücken.

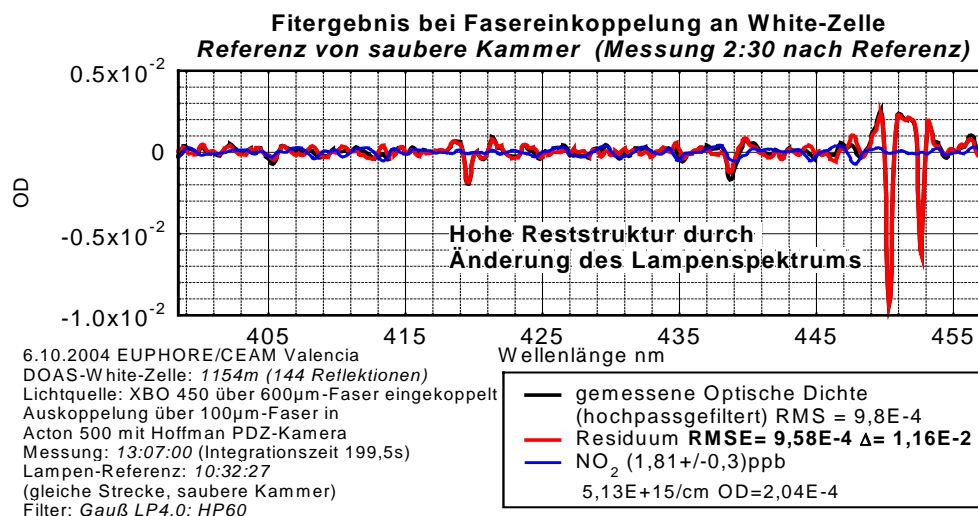


Abbildung 80 Fitergebnis bei Fasereinkoppelung an White-Zelle. 2,5 Stunden nach Aufnahme der Referenz in saubere Kammer ergibt sich eine hohe Reststruktur, hervorgerufen durch Veränderung der Xenon-Lampe.

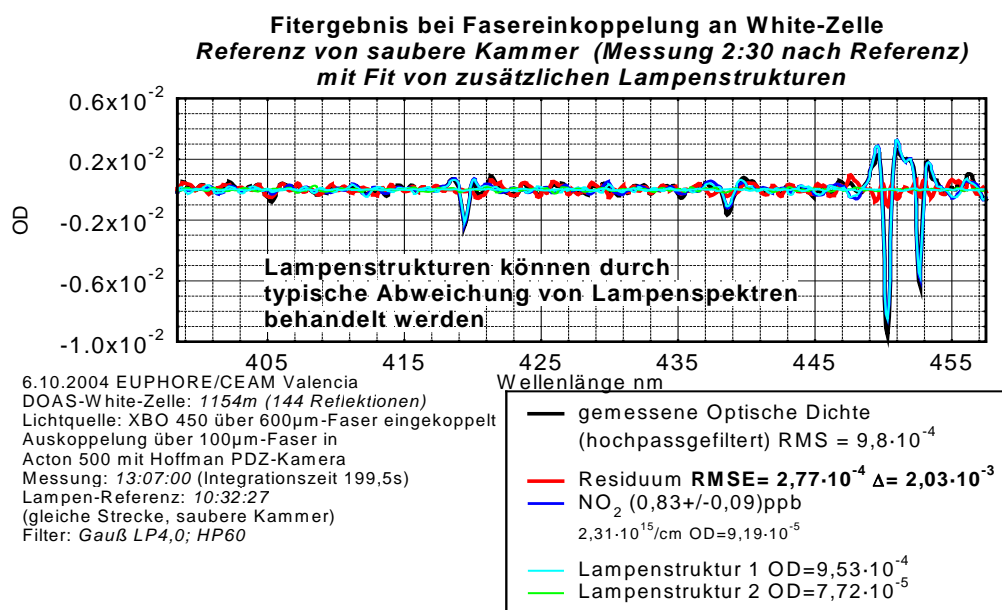


Abbildung 81 Fitergebnis bei Fasereinkoppelung an White-Zelle. Durch Einbeziehung von typischen auftretenden Abweichungen im Lampenspektrum in die DOAS-Fitprozedur, lassen sich Veränderung der Lampe abfangen.

5.7.3 NO_2 -Messung mit Kurzschlussystem

Durch die Fasereinkoppelung ist es möglich ein Spektrum, aufgenommen auf einem kurzen Lichtweg, als Referenz I_0 zu benutzen. Im Abstand von zwölf Minuten wurde der rechter Rückspiegel der White-Zelle vom langen Lichtweg („4 Säulenweg“) mit 1154m auf den kurzen Lichtweg („Prismenweg“) mit 128m geschwenkt. Bei der Auswertung wurde dann das zeitlich nächste Spektrum von diesem kurzen Lichtweg als Referenz oder Lampenspektrum benutzt. Die sich ergebenden Zeitreihen werden in Abbildung 82 gezeigt. Zunächst fällt auf, dass der zuvor beobachtete kontinuierliche Anstieg der Reststruktur ausbleibt. Die Reststruktur verbleibt zwischen $1 \cdot 10^{-4}$ und $2 \cdot 10^{-4}$ RMS. Mit der Ausnahme des starken Sprungs gegen 13:00 der hier mit $5 \cdot 10^{-3}$ RMS nur halb so stark ausfällt wie bei

Verwendung der fester Referenz. Entsprechend gut wird der exponentielle Abfall der NO_2 -Konzentration auch ohne Anfitten der Lampenreferenz wiedergegeben. Durch das Anfitten lässt sich aber das Residuum auf ein Mittel von $1,3 \cdot 10^{-4}$ RMS und damit der Fitfehler noch weiter senken. Der mittlere Fehler für NO_2 beträgt damit 0,17ppb.

Fasereinkoppelung an White-Zelle Zeitreihen von NO_2 und Residuum mit Lampenreferenz aufgenommen über Prismenweg

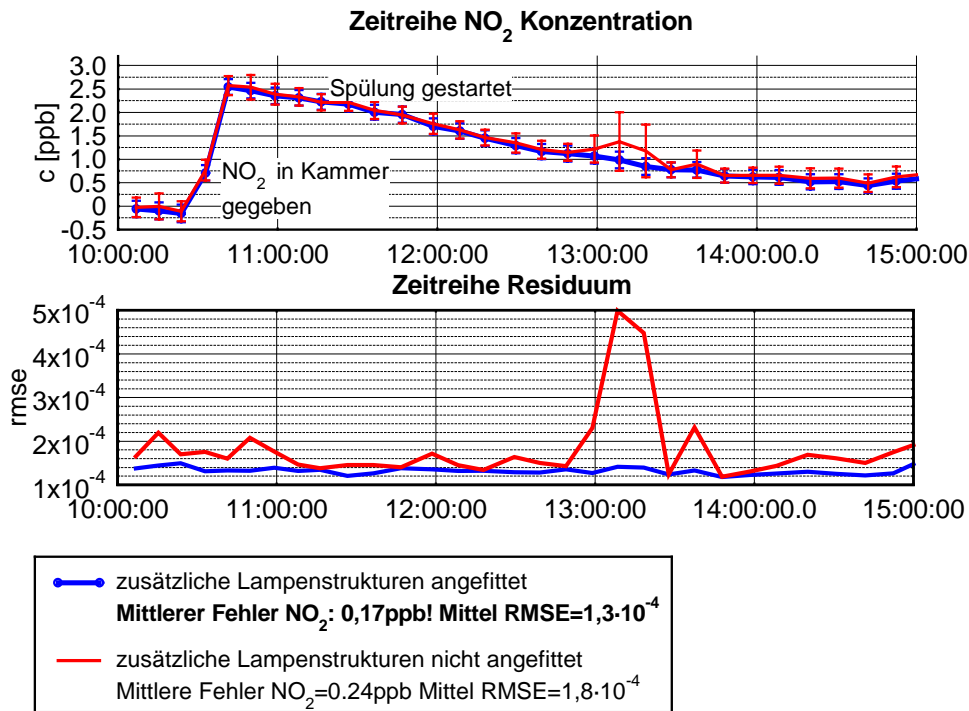


Abbildung 82 Zeitreihen von NO_2 und Residuum bei Fasereinkoppelung in White-Zelle mit Referenz I_0 periodisch gemessen auf Prismenweg. Die Reststruktur liegt dabei von Anfang an höher als bei einer Referenz bei saubere Kammer auf gleichem Lichtweg, steigt aber im allgemeinen nicht an. Sprünge des Lichtbogens wirken sich weniger stark aus.

Durch das mit der Fasereinkoppelung ermöglichte Kurzschluss-System lassen sich damit allgemein kleinere Reststrukturen und kleine Fitfehler für DOAS-Auswertung erreichen, als bei Verwendung einer festen Referenz, welche einige Stunden zuvor aufgenommen wurde. Ist der zeitliche Abstand zwischen Referenz und Messung jedoch kleiner als eine Stunde, so ist die Referenz auf gleichem Lichtweg vor Beginn des Experiments vorzuziehen.

5.8 Laserjustage der White Zelle

Der Betrieb der White Zelle erfordert eine sehr genaue Justage. Mit Hilfe der Fasereinkopplung konnte die Erstjustage erheblich vereinfacht werden. Im Messbetrieb ist jedoch die Stabilität der Spiegelausrichtung entscheidend, insbesondere die der beiden Rückspiegel. Die Abbildung auf dem Feldspiegel muss auf weniger als einen Zentimeter exakt sein. Bei einer Zellenlänge von 15m entspricht dies einem Winkel von $0,0005^\circ$. Solche Abweichungen werden durch Temperaturänderung, Wind oder Erschütterungen hervorgerufen und führen oft zu einem völligen Intensitätsverlust. In diesem Fall ist eine automatische Justage anhand der Lichtintensität schwierig und zeitaufwendig. Deshalb wurde eine von der Lichtintensität unabhängige Justage mit Diodenlasern eingeführt.

5.8.1 Laserjustage mit Viersegmentphotodioden

Dabei wird jeweils ein Laserstrahl auf einen Rückspiegel gerichtet und dessen Reflektion verfolgt. In der ursprünglich an der EUPHORE-White-Zelle von Volkamer und Ücker installierten Version bestand der Detektor aus einer Viersegment-Photodiode. Eine Abweichung von der Sollposition führt dabei zu einer ungleichmäßigen Beleuchtung der vier Segmente, anhand derer die Schrittweite für die Motoren zur Korrektur berechnet werden. Um verschiedene Lichtwege, d.h. vom Prismenweg (16 Reflektion) bis zum Viersäulenweg (144 Reflektion) überwachen zu können, wurde ein Detektor auf einen Linearmotor montiert. Die Steuerung wurde vom Messprogramm unabhängig auf einem zweiten PC mittels eines Basic-Programms durchgeführt. Dieses Aufbau funktioniert gut solange der Laserstrahl noch den Detektor trifft. Ist dies nicht der Fall, so ist eine manuelle Justage erforderlich. Außerdem müssen bei einer Neujustage der White-Zelle, z.B. nach einem Wechsel der Spiegel, Viersegment-Detektoren bzw. die Laserdioden neu ausgerichtet werden.

5.8.2 Laserjustage mit Webcam

Um die Laserjustage der White-Zelle zu verbessern und komfortabler zu gestalten, wurde von C.Kern ein Justagesystem mit Digitalkameras anstatt Viersegmentphotodioden entwickelt. Dabei wird der Reflex der Laserdiode auf eine Mattscheibe abgebildet und mittels Kamera (handelsübliche Webcam, Logitech3000) beobachtet. Vorteile sind das größere Gesichtsfeld, wodurch sich stärker Abweichungen korrigieren lassen und die graphische Oberfläche des Steuerprogramms „CamTrack“, welche eine leichtere Bedienung ermöglicht. So lassen sich verschiedene Positionen entsprechend den Lichtwegen vordefinieren, Schrittweiten der Motoren festlegen und einfache Bildverarbeitungsschritte zur optimalen Trennung von Signal und Untergrund durchführen. Dieses System wurde von C.Kern. und S.Trick an der Heidelberger White-Zelle eingesetzt (Kern 2004).

5.8.3 Anpassung an Bedingung in EUPHORE-Kammer

Um die WebCam-Laserjustage an der EUPHORE-Kammer einzusetzen, mussten verschiedene Probleme gelöst werden. So stellte sich heraus, dass bei geöffneter Kammer der Untergrund durch Sonneneinstrahlung zu stark war, um den Reflex des Laserlichts mittels Kamera zu erkennen. Dies wurde zum einen durch Laserdioden anderer Wellenlänge (620 statt 680nm) und Kombination von Farbfiltern behoben (Abbildung 83 und Abbildung 84). Weiterhin wurden verfeinerte Bildverarbeitungsmethoden integriert, um Signal und Untergrund besser zu trennen. Des Weiteren unterliegt die Kammer erheblichen mechanischen Erschütterungen beim Öffnen der Abdeckung, Temperaturschwankungen zwischen geschlossener und geöffneter Kammer sowie durch Wind welcher auf das Teflonzelt drückt

und damit auch den Kammerboden bewegt. Dies alles führt zu erheblich stärkerer Fehljustage im Vergleich zum Heidelberger Aufbau, bei welchen nur in gewissen Abständen eine Nachjustage erforderlich war. So wurde die ursprüngliche Version von CamTrack als Ad-In-Programm ausgelegt, welches vom Messprogramm (hier DOASIS) in regelmäßigen Abständen aufgerufen wurde, während die Messroutine stoppte. Die Bedingungen an der Kammer erfordern aber eine kontinuierliche Nachjustage, insbesondere dann wenn das massive Dach der Kammer geöffnet wird um von Dunkel- auf Photochemie umzustellen. Dadurch wird die stärkste Verstellung der White-Zelle verursacht, während gleichzeitig die interessantesten chemischen Prozesse stattfinden. Deshalb wurde eine neue Version von CamTrack erstellt, welche es erlaubt es als eigenständiges Programm parallel zum Messprogramm auszuführen. Dazu musste die innere Programmstruktur erheblich geändert werden, um zu verhindern, dass CamTrack 100% CPU-Zeit benötigt und das parallel ablaufende Messprogramm blockiert. So wurden z.B. Bildverarbeitungsroutinen erheblich beschleunigt.

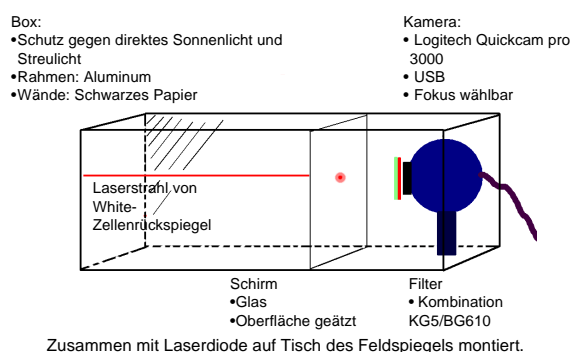


Abbildung 83 Farbfilter und Abschattung unterdrücken störend Untergrund

Abbildung 84 Ansicht der Laserjustage. Links und rechts neben dem Feldspiegel sind die Laserdioden und Kameras mit Bildschirmen angebracht. Zur Überwachung des rechten Rückspiegels wird ein größerer Schirm benötigt als für den linken, da dieser geschwenkt wird um mehrere Lichtwege anzufahren.

Weiterhin wurde die Ansteuerung der Schrittmotoren der Rückspiegel auf ISEL-Schrittmotorencontroller umgestellt. Ein Problem stellte der periodische Wechsel von langen auf kurzen Lichtweg dar, um die Lampenreferenz aufzunehmen (wird jedoch an der EUPHORE selten eingesetzt), denn die Scriptsprache von DOASIS ermöglicht kein Senden von Nachrichten an andere, unabhängige Prozesse. Deshalb wurde in CamTrack ein automatisches, periodisches Umschalten der Lichtwege eingebaut. Dies erfordert eine automatische Anpassung der Integrationszeit im Messprogramm und ein nachträgliches Sortieren der Spektren. Dieser neue Aufbau wurde erfolgreich unter Öffnen und Schließen der Smog-Kammer Abdeckung getestet siehe (Abbildung 85) und anschließend dauerhaft eingesetzt.

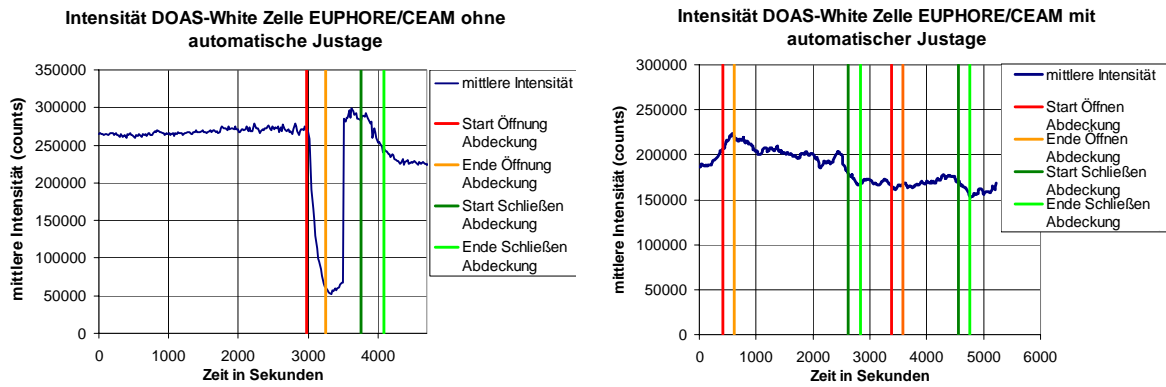


Abbildung 85 Test der Laserjustage mit Webcam und dem Programm CamTrack links) Intensitätsverlauf ohne Laserjustage rechts) Öffnen der Kammerabdeckung führt zur Dejustage. rechts) Intensitätsverlauf mit Laserjustage. Die Intensität kann beim Öffnen der Kammer weitestgehend erhalten werden

6 Langpfad-DOAS-Instrument basierend auf Faseroptik

Der Nachweis atmosphärischer Spurenstoffe im Bereich von ppb bis ppt mit Hilfe Differenzieller Optischer Absorptionsspektroskopie erfordert Absorptionswege von einigen hundert Metern bis zu einigen Kilometern. Neben der im vorigen Kapitel beschriebenen White-Zelle ist dies mit einem so genannten Langpfad-Teleskop möglich. Bei diesem Aufbau wird die Länge des Lichtweges nicht durch vielfache Reflektionen, sondern durch einen weit entfernten Reflektor erreicht. Langpfad-Teleskope sind für den Einsatz in Feldmessungen tauglicher als White-Zellen des vorgestellten Typs. Sie erfordern geringeren Justageaufwand und benötigen für lange Wege keine dielektrischen Spiegel und können so mit für einen größeren Spektralbereich eingesetzt werden. Durch den großen Abstand zum Reflektor ist die Messung von Konzentration gemittelt über einen großen räumlichen Bereich möglich, während die White-Zelle und anderen Spurengasmessgeräte typischerweise, meist bodennahe, Punktmessung liefern.

DOAS-Langpfad-Teleskope werden bisher in der Regel mit Hochdrucklampen betrieben, bei denen störende spektrale Lampestrukturen auftreten. Deshalb bestand die gleiche Motivation zum Einsatz einer Faserlichtquelle wie an der White-Zelle. Dies führte nicht nur zu einer Verringerung der Nachweisgrenze, sondern öffnete auch den Weg zu einer völlig neuen Konstruktionsweise, die nun effizientere und kleinere Langpfadteleskope ermöglicht und damit zu neuen Einsatzgebieten erschließt. Doch zunächst soll der herkömmliche Aufbau beschrieben und dessen Vor- und Nachteile diskutiert werden.

6.1 Langpfad-DOAS-Messungen mit getrennten Empfangs und Sendeteleskop

Im einfachsten Fall besteht ein Langpfad-Aufbau aus einem Sendeteleskop und am anderen Ende der Messstrecke befindlichem Empfangsteleskop (*Platt 1979*). Das Sendeteleskop ist meist ein Newton-Teleskop mit parabolischem Hauptspiegel. Die Lampe befindet sich entweder im Brennpunkt oder wird über einen Umlenkspiegel eingekoppelt. Das Empfangsteleskop ist entsprechend aus parabolischem Spiegel und Empfangsfaser in dessen Fokus aufgebaut. Brennweite und Durchmesser der Hauptspiegel müssen an den Akzeptanzwinkel der Faser sowie an die Länge des Lichtweges angepasst sein. Wesentlicher praktischer Nachteil dieses Aufbaus ist, dass an zwei weit voneinander entfernten Positionen sich sehr exakt zu justierende Aufbauten befinden die jeweils eine Stromversorgung benötigen. Außerdem können Referenzspektren der Lichtquelle nicht regelmäßig während der Messung aufgenommen werden.

6.2 Gemeinsames Empfangs- und Sendeteleskop - Koaxialsystem nach Axelson

Von *Axelson et al. 1990* wurde ein Aufbau vorgeschlagen, bei dem Sende- und Empfangseinheit in einem Teleskop vereint sind. Dieser Doppelnewton-Aufbau wurde seitdem in vielen Feldmessungen erfolgreich eingesetzt. Bei diesem Aufbau wird das Empfangsteleskop durch ein Feld aus Retroreflektoren ersetzt. Dieses sendet das Licht unter dem selben Winkel zurück und trifft damit wieder das Sendeteleskop. Durch den verdoppelten Lichtweg, verdoppelt sich auch die zu beobachtende Absorption, und die Nachweisgrenze wird halbiert. Um das zurückreflektierte Licht zu empfangen, wird zwischen Hauptspiegel und erstem Umlenkspiegel ein weiterer Planspiegel gesetzt, welcher ein Teil des Lichtes zur Empfangsfaser leitet (Abbildung 86).

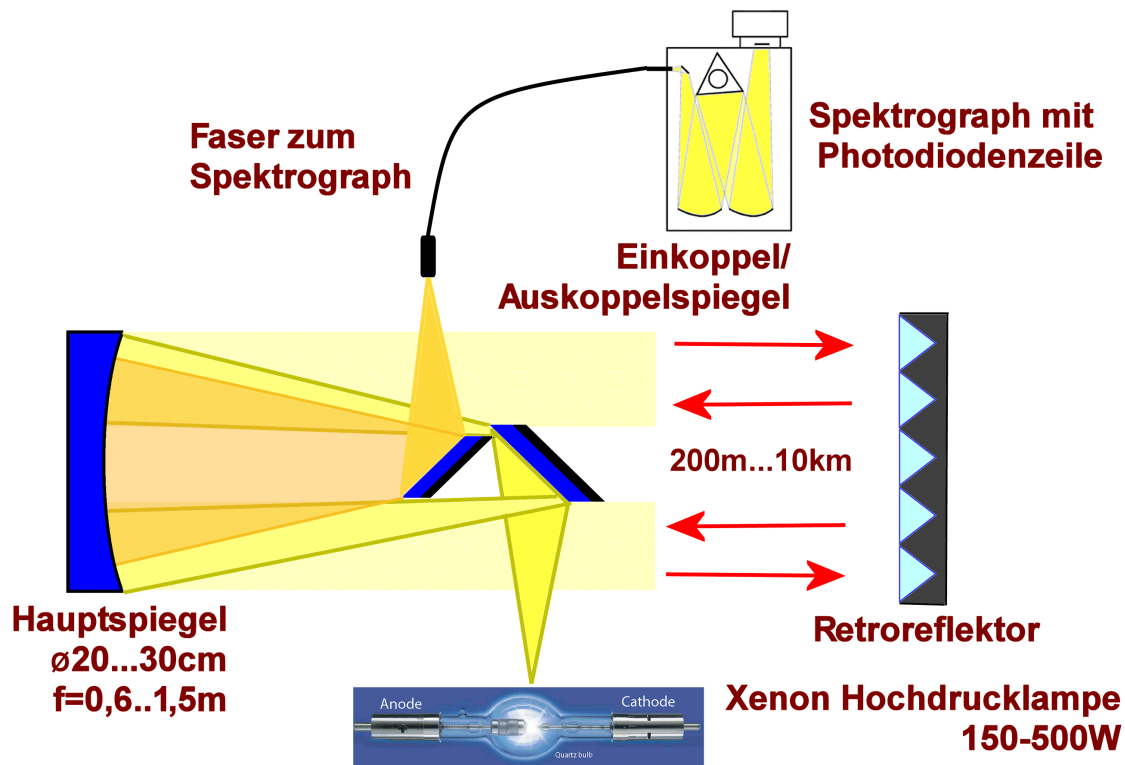


Abbildung 86 zeigt das Schema des Langpfad-Teleskops in Doppelnewton- oder Koaxialausführung. Lichtquelle, Hauptspiegel, Umlenkspiegel und Faserhalter sind auf einer Plattform angebracht. Oft wird zur besseren Justage das Lampenhaus auf einen x-y-Verschiebetisch montiert. Die Umlenkspiegel befinden sich auf einer optischen Bank und sind meist mittels Mikrometerschrauben zu justieren.

Dieser zweite Umlenkspiegel teilt den Hauptspiegel in einem äußeren Sendering und einen Empfangsbereich. Würde der Retroreflektor das Licht tatsächlich nur unter dem exakt selben Winkel reflektieren und träten keine Abweichungen aufgrund von Luftunruhen oder Abbildungsfehler auf, so würde das reflektierte Licht vollständig zurück in den Lichtbogen der Lampe gelangen. Das aber ist nicht der Fall, da es zum einen am Retroreflektor einem Strahlversatz von einigen Zentimetern kommt und zum anderen der Strahl durch Abbildungsfehler und Turbulenzen aufgeweitet wird. Dadurch trifft ein Teil des reflektierten Lichts so auf den Hauptspiegel, dass es vom Auskoppelspiegel empfangen und zur Faser gesendet werden kann.

Wie viel des vom Teleskopspiegel wieder empfangenen Lichts zur Faser gelangt, hängt sehr stark von der Größe und Position des Auskoppelspiegels ab. Dabei muss zwischen minimaler Abschattung durch den Auskoppelspiegel, welcher das ausgesendete Licht minimiert, und maximalen Empfangsbereich optimiert werden. Bei einem Spiegeldurchmesser von 30cm hat der Sendering eine optimale Ringbreite von etwa vier cm. Dies wird genauer in Kapitel 7 diskutiert, in welchem die Transmission des Koaxialtyp- als auch des neuen Fasertyp-Langpfad-Teleskops modelliert wird.

6.2.1 Retroreflektoren

Retroreflektoren reflektieren Licht unter dem Auftreffwinkel zurück zur Quelle. Sie bestehen aus drei senkrecht zu einander stehenden reflektierenden Ebenen (Abbildung 87). Diese können entweder Metallspiegel oder die Seitenflächen von entsprechend konstruierten Quarzprismen sein. Bei letzteren liegt Totalreflexion an der Quarz-Luft-Grenzschicht vor. Theoretisch können aus Metallspiegel bestehende Reflektoren eine höhere Transmission aufweisen, als aus einzelnen Quarzprismen zusammengesetzte Reflektorfelder. In der Pra-

xis werden jedoch fast nur Reflektoren aus Quarz verwendet, weil diese viel beständiger gegenüber Witterung als Metalloberflächen sind. Die Reflektivität der Reflektoren hängt vom Auftreffwinkel ab (Veitel 2002). In Abbildung 88 ist ein Reflektorfeld zu sehen wie es für diese Arbeit eingesetzt wurde. Je nach Auftreffpunkt kommt es zu einem parallelem Strahlversatz. Dies ist von großer Bedeutung für die Funktionsweise sowohl des Koaxial- als auch des Faserlangpfad-Systems. Der Versatz kann maximal dem Durchmesser eines Reflektorelementes entsprechen.

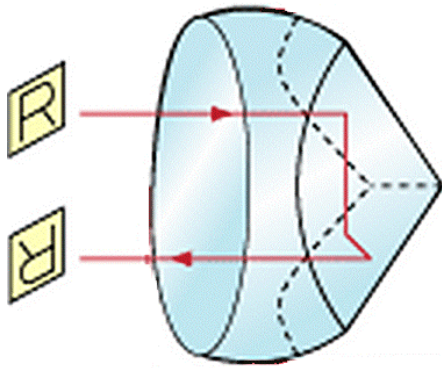


Abbildung 87 Schema eines Retroreflektors (nach Edmund Optics 2007)

Abbildung 88 Feld aus Retroreflektoren (Foto von Tschritter 2007)

6.3 Realisierte Aufbauten von Koaxialtyp-Langpfad-Teleskopen am IUP in Heidelberg

6.3.1 Teleskop mit Brennweite von 1,5m

Teleskope dieser Brennweite sind besonders für lange Lichtwege über zwei km geeignet, um die Vergrößerung des Lichtbogens und damit die benötigte Reflektorfläche zu beschränken. Da der genutzte Lichtstrom quadratisch vom Spiegeldurchmesser abhängt, muss ein möglichst großer Hauptspiegel verwendet werden. Aus praktischen und finanziellen Gründen wurde der Durchmesser auf 30 cm beschränkt. Für eine Brennweite von $f=1,5\text{m}$ stimmt die Numerische Apertur mit 0,1 mit üblicher Weise kleinsten, für die Fasern erhältlichen überein. Eine größere numerische Apertur würde ohne zusätzliche Transeroptik, nur zu einer Überstrahlung im Spektrograph führen.

Anforderung an die Spiegel

Die Spiegel müssen eine hohe Oberflächenqualität aufweisen, um die gewünschte Abbildungsgenauigkeit zu erreichen. Weiterhin wird eine hohe Reflektivität insbesondere im ultravioletten Spektralbereich benötigt. Deshalb werden mit Aluminium beschichtete Spiegel verwendet die zusätzlich mit einer Schutzschicht aus Siliziumoxid bzw. Magnesiumfluorid versehen sind. Nachteil dieser Spiegel ist die hohe Empfindlichkeit der Oberfläche, trotz vorhandener Schutzschicht.

Mechanischer Aufbau des Teleskops

Das Teleskop besteht aus einem stabilen Fuß und einen über Schrittmotoren horizontal und vertikal verstellbaren Tubus. Dieser trägt den Hauptspiegel, die beiden Umlenkspiegel, das Lampenhaus, ein bis zwei Filterräder sowie den Faserhalter und gegebenenfalls eine Kurzschlussoptik. Durch seine Größe und das Gewicht der zu tragenden Elemente (Hauptspiegel, Lampenhaus mit Kühlkörper), muss der Tubus und damit auch der Fuß sehr massiv und stabil ausgeführt werden. Damit wird jedoch das Ausrichten des Teleskops mit Hilfe

der Schrittmotoren auf den Reflektor bei einer geforderten Genauigkeit von etwa 10 Bogensekunden sehr schwierig. Die mechanische Konstruktion wurde vorwiegend aus Isel-Elementen aufgebaut, um es für den Transport leichter zerlegen zu können.

Justage des Koaxiatyp-Langpfad-Teleskop

Bedingt durch die hohe Vergrößerung bei der Abbildung auf den Reflektor müssen Lichtquelle und Umlenkspiegel auf eine Genauigkeit von $<100\mu\text{m}$ verstellbar sein. In einer Entfernung von 1500m führt eine laterale Verschiebung, z.B. der Lampe, um $100\mu\text{m}$ zu einer Verschiebung um 10cm. Der für diese Entfernung optimale Reflektor mit ca. 30cm Durchmesser wird dann schon um ein Drittel verfehlt. Deshalb wird oft das Lampenhaus auf einen Verschiebetisch angebracht. Die Umlenkspiegel können mit Mikrometerschrauben verstellt werden.

Die Erstjustage des Aufbau ist sehr zeitaufwendig, da das Verstellen eines Elementes z.B. der Lampe, das Nachstellen des Umlenkspiegels und Nachführung des gesamten Tubus fordert. Die Justage muss vorwiegend bei Dunkelheit durchgeführt werden, denn bei Tageslicht kann der Lichtstrahl nicht beobachtet werden. Sehr kritisch ist es auch die beste Position des Auskoppelspiegels zu finden, denn hier muss das Optimum zwischen minimaler Abschattung und maximalem Auskoppelbereich auf dem Hauptspiegel gefunden werden (siehe Kapitel 7).

Langzeitstabilität

Aufgrund der großen Zahl von Freiheitsgraden durch die Verstellmöglichkeiten der einzelnen Elemente (Abbildung 86), kommt es im Betrieb des Teleskop häufig zur Dejustage. Als Gründe kommen Temperaturschwankungen und Wind in Frage. In der Regel muss das Langpfad-Teleskop dieser Größe zum Teil mehrmals täglich manuell nachjustiert werden.

Kurzschlussystem

Mit dem Kurzschlussystem wird das Licht der Lampe auf die Auskoppelfaser abgebildet, ohne dass es die Atmosphäre passiert. Dies kann zum einen durch Einfahren von Spiegeln erfolgen, wie in Abbildung 89 zu sehen ist. Ein Planspiegel bildet einen Teil des Lichts vom Hauptspiegel zusammen mit zwei sphärischen Spiegeln auf die Auskoppelfaser ab. Gleichzeitig wird das Licht vom Reflektor blockiert.

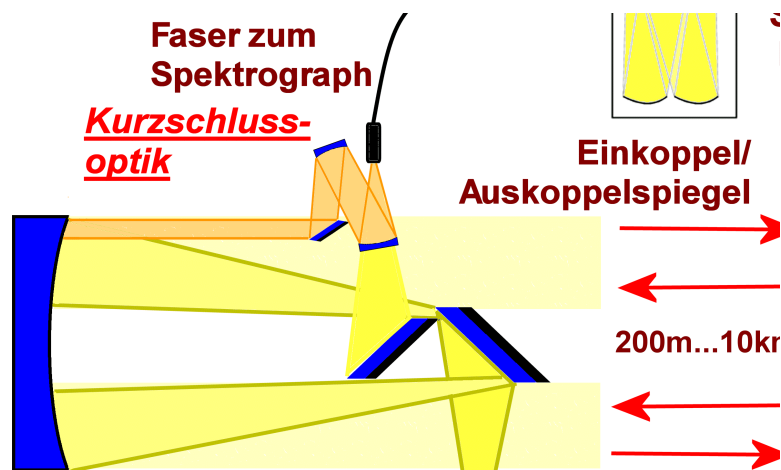


Abbildung 89 Kurzschlussystem am Langpfad-Teleskop realisiert durch Einfahren von Spiegeln. Ein Planspiegel richtet ein Teil des Lichts des vom Hauptspiegel auf einen sphärischen Spiegel. Dieser bildet zusammen mit einem weiteren sphärischen Spiegel auf die Auskoppelfaser ab. Dieser blockt gleichzeitig das Licht vom Reflektor.

Eine andere Möglichkeit ist das Ausrichten des Teleskops auf einen in der Nähe befindlichen Reflektor. Um sicherzustellen, dass möglichst alle Bereiche des Lichtbogens in die Faser abgebildet werden, wird der Reflektor in Rotation versetzt. Dadurch erhält man ein

Lampenspektrum, das sich aus Mittelung über den gesamten Lichtbogen ergeben sollte (Peters 2005).

Tabelle 8 Vergleich der wichtigsten Daten der verwendeten Langpfadteleskope in Koaxial-Ausführung

Brennweite Hauptspiegel	$f=1,5m$	$f=0,6m$
Durchmesser Hauptspiegel	30cm	20cm
Numerische Apertur (F-Zahl)	0,1 (5)	0,17 (3)
Vergrößerung 1km/ Bildgröße bei 0,3mm Brennfleck	667/ 20cm	1667/ 50cm
Vergrößerung 5km/ Bildgröße bei 0,3mm Brennfleck	3333/ 100cm	8333/ 250cm
1. Umlenkspiegel: Länge der kleinen Halbachse	8,5cm	3,5cm
2. Umlenkspiegel: Länge der kleinen Halbachse	5,5cm	3,5cm

6.3.2 Teleskop mit 60cm Brennweite

Dieses kleinere Teleskop mit einer Brennweite von $f=60cm$ und einem Hauptspiegeldurchmesser von $D=20cm$ eignet sich vor allem für kürzere Lichtwege unter 2 km. Bei längeren Lichtwegen wird der Strahldurchmesser und damit die benötigte Reflektorfläche zu groß (Kapitel 7). Das Teleskop wurde am Institut für Umwelphysik, Heidelberg in Zusammenarbeit mit der Firma Hoffman Meßtechnik GmbH, (HMT) entwickelt und wird deshalb im weiteren als „HMT-Teleskop“ bezeichnet (Abbildung 90). Eine ausführliche Beschreibung befindet sich bei H. J. Veitel, in dessen Dissertation das Teleskop zur Vermessung von HONO-Höhenprofilen verwendet wurde. Dazu wurde unter anderem auch Reflektoren an einem Fesselballon angebracht und mit diesem Teleskop verfolgt (Veitel 2002). In dieser Arbeit wurde dieses Teleskop vor allem für Messungen aromatischer Substanze während der MCMA-2006-Kampagne benutzt (Kapitel 8).

Bei dieses Teleskop sind alle optischen Elemente, einschließlich der Lichtquelle auf einer Grundplatte montiert (Abbildung 90). Diese wird durch Schrittmotoren horizontal mittels Schneckengetriebe und vertikal mittels Getrieberiemens und Gewindestange verstellt. Ein massiver Fuß sorgt für die nötige Stabilität.

Der Hauptspiegel lässt sich über Mikrometerschrauben entlang seiner optischen Achse verschieben. Damit sollte die Feinverstellung der Lampe mit Hilfe eines Verschiebetisch überflüssig werden. Es zeigte sich jedoch, dass dies nicht mit ausreichender Genauigkeit erfolgt, da der Spiegel dabei verkippt. Ein und Auskoppelspiegel sind auf einer optischen Bank montiert und können entlang dieser verfahren werden. Sie verfügen über keine Feinverstellung sondern können nur mit dem Halter gedreht und dann festgeschraubt werden. Dies erhöht zwar die Langzeitstabilität, erschwert aber erheblich die Justage. Das vom Auskoppelspiegel empfangene Licht wird über einen zusätzlichen, verstellbaren Umlenkspiegel auf die Faser zum Spektrograph abgebildet. Dieser Spiegel war aufgrund mangelnder Stabilität häufigste Ursache für eine Fehljustage.

Ein Filtrerrad für das empfangene Licht ist fest installiert, es kann jedoch nicht für das Kurzschlussystem genutzt werden. Deshalb wurde ein weiteres Filtrerrad direkt vor der Lampe installiert um den gleichen Filter für Messung über die Strecke und des Lampenspektrum zu nutzen. Dies führt aber zu einer erheblichen Abschattung.

Kurzschlussystem am HMT-Teleskop

Das Kurzschlussystem folgt hier einen anderen Aufbau als bei 6.6.2. Das Licht der Lampe wird über ein Loch im Einkoppelspiegel, eine Sammellinse und einen Umlenkspiegel di-

rekt auf die Faser abgebildet werden. Auch hier tritt das Problem der Repräsentativität des so gemessenen Lampenspektrums auf. Zusätzlich wirkt die chromatische Abberation der Linse als Wellenlängenfilter, wodurch die Intensität sehr stark von der Wellenlänge abhängt.

Mobilität des HMT-Teleskops

Das HMT-Teleskop wurde konstruiert um ein kompakteres und leichter handhabbares Gerät zu erhalten. Da jedoch die verstellbare Platte für die optischen Aufbauten fest mit dem Fuß verbunden ist und dieser ein hohes Gewicht hat, ist das Teleskop trotz geringer Abmaße, nicht gut für einen mobilen Einsatz geeignet. Sehr von Nachteil erwies sich auch, dass die vertikale Ausrichtung verloren geht, wenn der zugehörige Schrittmotoren keinen Haltestrom erhält. Diese tritt z.B. bei einem Neustart des Motorencontrollers auf.

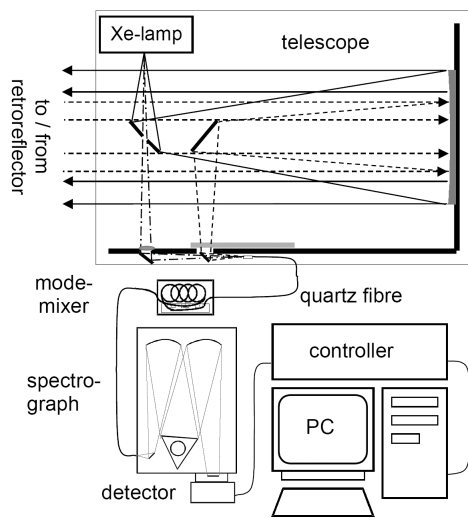


Abbildung 90 (links) Schema eines Teleskops mit 60cm Brennweite ("HMT-Teleskop"). Graphik von (Viertel 2002). Das Lampenhaus verfügt hier nicht über eine Feinverstellung. Dafür lässt sich der Hauptspiegel per Schrittmotor entlang seiner optischen Achse verschieben. Das empfangene Licht wird über einen auf einem zusätzlichen auf einen Schlitten montierten verstellbaren Planspiegel auf die Spektrographenfaser abgebildet. Durch ein Loch im Einkoppelspiegel gelangt Licht der Lampe zum Kurzschlussystem, bestehend aus einer Sammellinse und Umlenkspiegel. Aktiviert wird es durch Verfahren des Spiegels, **(rechts)** Foto des „HMT-Teleskops“.

6.4 Testmessungen mit Koaxialtyp-Teleskop und direkter Einkoppelung der Lichtquelle

Für den Vergleich zwischen herkömmlichen, Koaxialtyp-Teleskop mit Direkteinkoppelung und der in Fasereinkoppelung 6.5 wurde das unter 6.3.1 beschriebene Teleskop mit $f=1,5\text{m}$ Brennweite und 30cm Hauptspiegeldurchmesser verwendet. Wichtige technischen Daten werden in Tabelle 9 angegeben. Die als Lichtquelle eingesetzte Lampe vom Typ Xenon PLI SX5002W war nicht mehr fabrikneu und damit der Brennfleck durch Gebrauch bereits vergrößert.

Zur Auswertung wurde der Bereich von 402 bis 465nm herangezogen. In diesem sind im Lampenspektrum sowohl sehr starke Strukturen, als auch weitgehend glatte Bereiche vorhanden. Die Aufnahme der Lampenspektren erfolgte über die bereits erwähnte Kurzschluss-Optik aus drei Spiegeln. Hintergrundstreulicht wurde regelmäßig durch Blockieren der Lampe aufgenommen, um die Messspektren zu korrigieren. Zunächst wurde das Teleskop auf den Reflektor „Molkenkur“ gerichtet. Zur Auswertung wurden die Messspektren auf mindestens 40 Scans aufaddiert.

Tabelle 9 Technische Daten für Vergleich mit Faser und Direkteinkoppelung, August-Dezember 2005

Teleskop	Brennweite $f=1,5\text{m}$, Hauptspiegeldurchmesser $D=30\text{cm}$
Auskoppelfaser:	600 μm , $NA=0,22$, Länge 2m mit Modenmischer gekoppelt auf Querschnittswandler 18·100 μm , Länge 1,5m
Spektrograph	Acton 500
Gitter	600 Linien/mm, 300nm Blazewinkel, Dispersion 0,078nm/Kanal
Detektor	Hamamatsu PDZ, in Kamera von Hoffman-Meßtechnik GmbH, Rauenberg
Zentralwellenlänge	435nm
Auswertebereich	402 bis 465nm (Atmosphärenmessung)
Lichtquelle	Xenon PLI SX50002W
Einkoppelfaser	600 μm , Länge 2m
Standort Instrument	IUP-Heidelberg
Lichtweg Molkenkur	2·3045m=6090m, 13 Retroreflektorelemente
Lichtweg Physikalisches Institut	2·1511m=3022m, 5 Retroreflektorelemente

Schwankungen der Lampenstrukturen bei direkter Einkoppelung

Typische bei diesen Messungen entstehende Lampenspektren werden in Abbildung 91 gezeigt. Deutlich ist die Schwankung der Intensität der Lampe zu erkennen (oben), dies wird zum durch Springen des Leuchtfleckes aber auch durch ungenaues Verfahren des Schrittmotors, welcher die Kurzschluss-Optik bewegt, hervorgerufen. Die reine Schwankung der Lampenintensität (oberster Graph in Abbildung 91) wird durch das DOAS-Prinzip, mittels Hochpassfilter oder Anfitten eines Polynoms an die optische Dichte behandelt (mittlerer Graph). Im unteren Graph in Abbildung 91 wurde jeweils der Mittelwert pro Kanal (d.h. pro Wellenlängenbereichs) des Ensembles von Spektren abgezogen. Die Abweichungen in den differentiellen spektralen Strukturen treten so deutlich hervor. Im

gezeigten Beispiel können diese bis 0,07 in optischer Dichte erreichen und Reststrukturen in derselben Größenordnung sind in der Messung zu erwarten.

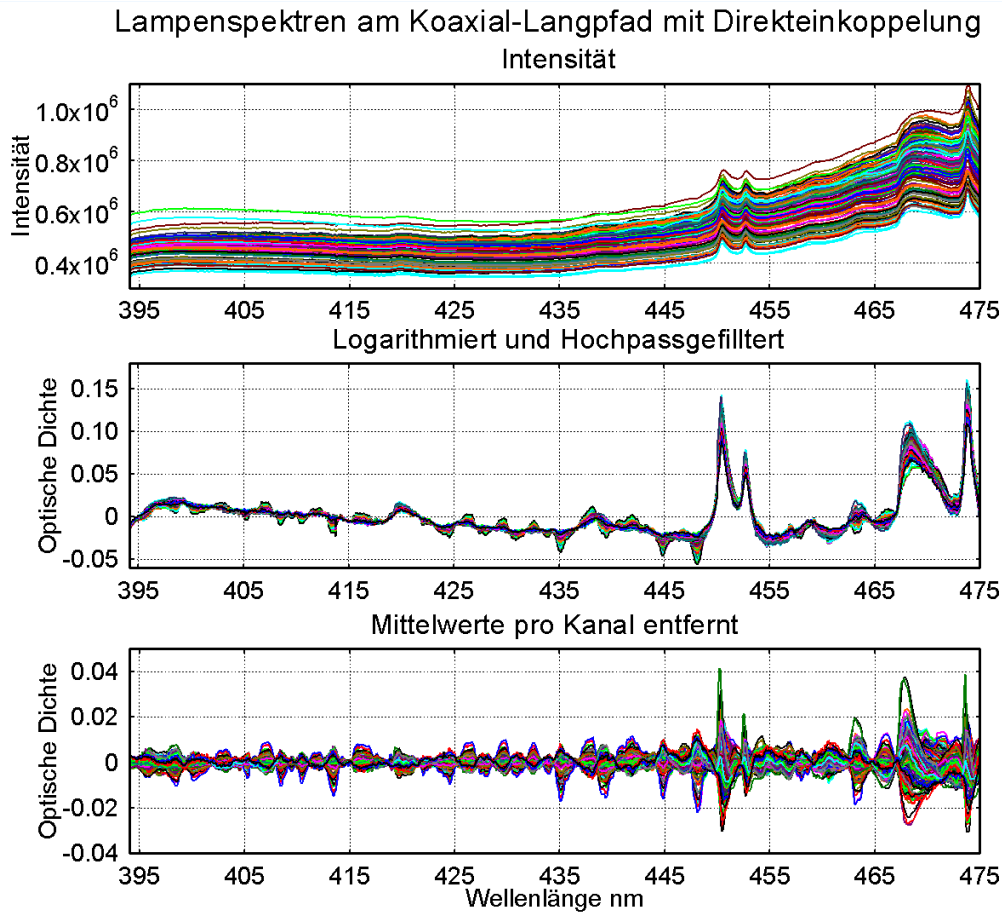


Abbildung 91 zeigt Lampenspektren aufgenommen über die Kurzschluss-Optik am Koaxialtyp-Teleskop ($f=1,5m$). Oben: Spektren zeigen Intensitätsschwankungen: Mitte: Logarithmieren und Hochpassfilterung entfernt Schwankungen der Gesamtintensität. Unten: Bei weiterer Hochpassfilterung treten Abweichungen in differentiellen Strukturen deutlich hervor.

Atmosphärenmessungen mit Koaxialtyp-Teleskop und Direkteinkoppelung

Zur Modellierung der optischen Dichte wurden folgende Wirkungsquerschnitte aus der Literatur verwendet und durch Faltung auf die Auflösung des Spektrographs umgerechnet:

NO_2	<i>Vandaele et al. 1998</i>
H_2O	<i>HITRAN 2004</i>
O_4	<i>Hermans et al. 1999</i>

Breitbandige Strukturen wurden mittels eines Polynom siebten Grades behandelt. Der relativ hohe Grad wurde aufgrund der Größe des Auswertebereiches von 800 Kanälen verwendet. Je größer der Spektralbereich, um so größer ist auch der Frequenzbereich der breitbandigen Strukturen, verursacht durch die Streuung und wellenlängenabhängige Transmission der Optik. Um elektronisches Rauschen mit Strukturen kleiner als die Spaltfunktion zu unterdrücken, wurde ein Tiefpassfilter mit gaußförmiger Impulsantwort und einer Halbwertsbreite von vier Kanälen angewendet.

Die Lampenspektren wurden auf zwei verschiedene Arten in die Auswertung einbezogen: Zu einem in dem das zeitlich nächste, logarithmierte Lampenspektrum vom logarithmierten Atmosphärenspektrum abgezogen wird, allerdings mit nichtlinearer Anpassung der Wellenlängenkalibrierung um Temperaturschwankungen auszugleichen.

$$\ln I - \ln I_0 = -L \sum_i \sigma_i c_i + Polynom \quad (6.1)$$

Bei dieser einfachen Methode wirken sich Schwankungen in der Lampenstruktur am deutlichsten aus. Die zweite Methode besteht darin zusätzlich aus den zeitlich vorhergehenden Lampenspektrum und dem nachfolgendem den Mittelwert und die Differenz zu bilden und beides in den Fit einzubeziehen.

$$\ln I = \alpha \overline{\ln I_0} + \beta \Delta[\ln I_0] - L \sum_i \sigma_i c_i \quad (6.2)$$

Dabei werden α und β ebenfalls durch die lineare Anpassung bestimmt. Diese stellt ein lineares Modell für die Veränderung des Lampenspektrums dar (siehe auch Kapitel 5).

Abbildung 92 zeigt ein Beispiel einer Auswertung nach der ersten Methode ohne Anfitten der Lampenstruktur. Die Reststruktur (rote Kurve) ist mit einem 0,08 (Delta) sehr hoch und wird eindeutig durch eine Abweichung im Lampenspektrum verursacht.

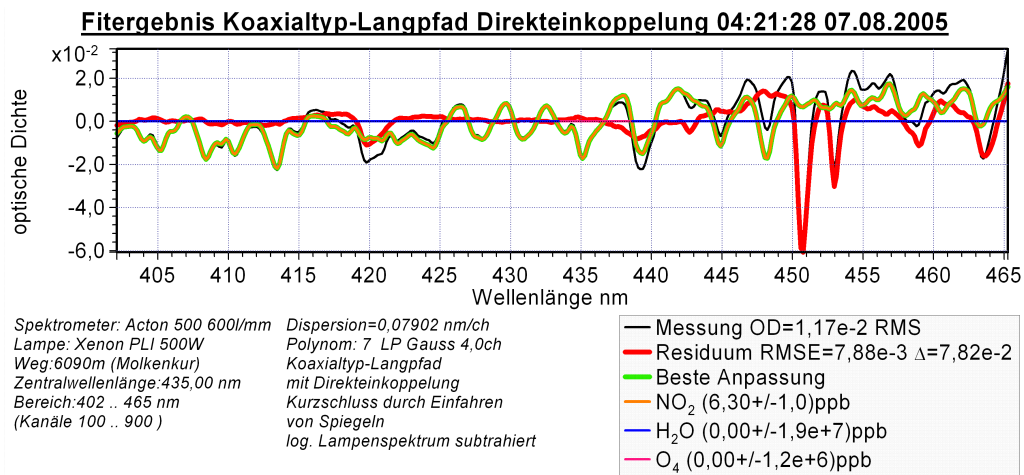


Abbildung 92 Auswertebispiel vom Koaxialtyplangpfad bei direkter Einkoppelung zeigt deutlichen Strukturen der Xenon-Lampe

Zeitreihen der Konzentration von NO₂, H₂O sowie der Größe der Reststruktur werden in Abbildung 94 gezeigt. Aus dieser ist zu entnehmen, dass Reststrukturen wie in Abbildung 92 keine Ausnahme darstellen. Durch seine stark ausgeprägte differentielle Absorption lässt sich NO₂ trotz der hohen Reststruktur noch sicher nachweisen. Die schwache Wasserabsorption ist jedoch nur dann nachweisbar, wenn die Reststruktur 3·10⁻³ RMSE nicht überschreitet.

Durch Anfitten des Lampenspektrums und der Abweichung zwischen vorangehenden und nachfolgenden Lampenspektren, lässt sich die Reststruktur erheblich senken. Vergleich der so erhaltenen Zeitreihe von NO₂ mit der ohne Anfitten der Lampe erzeugten, zeigt jedoch eine viel stärkere Streuung in der Konzentration, die so nicht plausibel ist. Das gleiche gilt für die Wasserdampfkonzentration. Der wirkliche Fehler von NO₂ nimmt somit also zu. Der Grund liegt in der Korrelation der Abweichung der Lampenstrukturen mit dem NO₂-Wirkungsquerschnitt. Unterdrücken lässt sich diese in dem die Abweichungen der Lampenstrukturen $\Delta[\ln I_0]$ zuvor zu den Wirkungsquerschnitten orthogonalisiert wird.

(Die Methode ist jedoch nur auf die Abweichung in der Lampenstruktur anwendbar. Das eigentliche Lampenspektrum wird gleichzeitig auch zur Korrektur der Diodenempfindlichkeit benutzt. Die dafür notwendige Information würde bei der Orthogonalisierung verloren gehen.)

In Abbildung 93 wird das Ergebnis der Auswertung des Spektrums aus Abbildung 92 unter Einbeziehung des Lampenspektrums und der Abweichung in den Fit gezeigt. Diesmal sind wird zur besseren Übersicht der Fit jedes Absorber und der anderen Strukturen einzeln

gezeigt. In diesem Beispiel lässt sich die starke Lampenstruktur weitgehend durch den Fit der Lampe beschreiben. Das Residuum beträgt nun nur noch $8,2 \cdot 10^{-4}$ RMS und mit einem Delta von $4,7 \cdot 10^{-3}$ (im Vergleich zu $7,9 \cdot 10^{-3}$, bzw. $7,8 \cdot 10^{-2}$).

Die sich so ergebenden Zeitreihen sind in Abbildung 95 dargestellt. Die Streuung der Konzentrationen von NO_2 und H_2O ist nun deutlich geringer als in Abbildung 94.

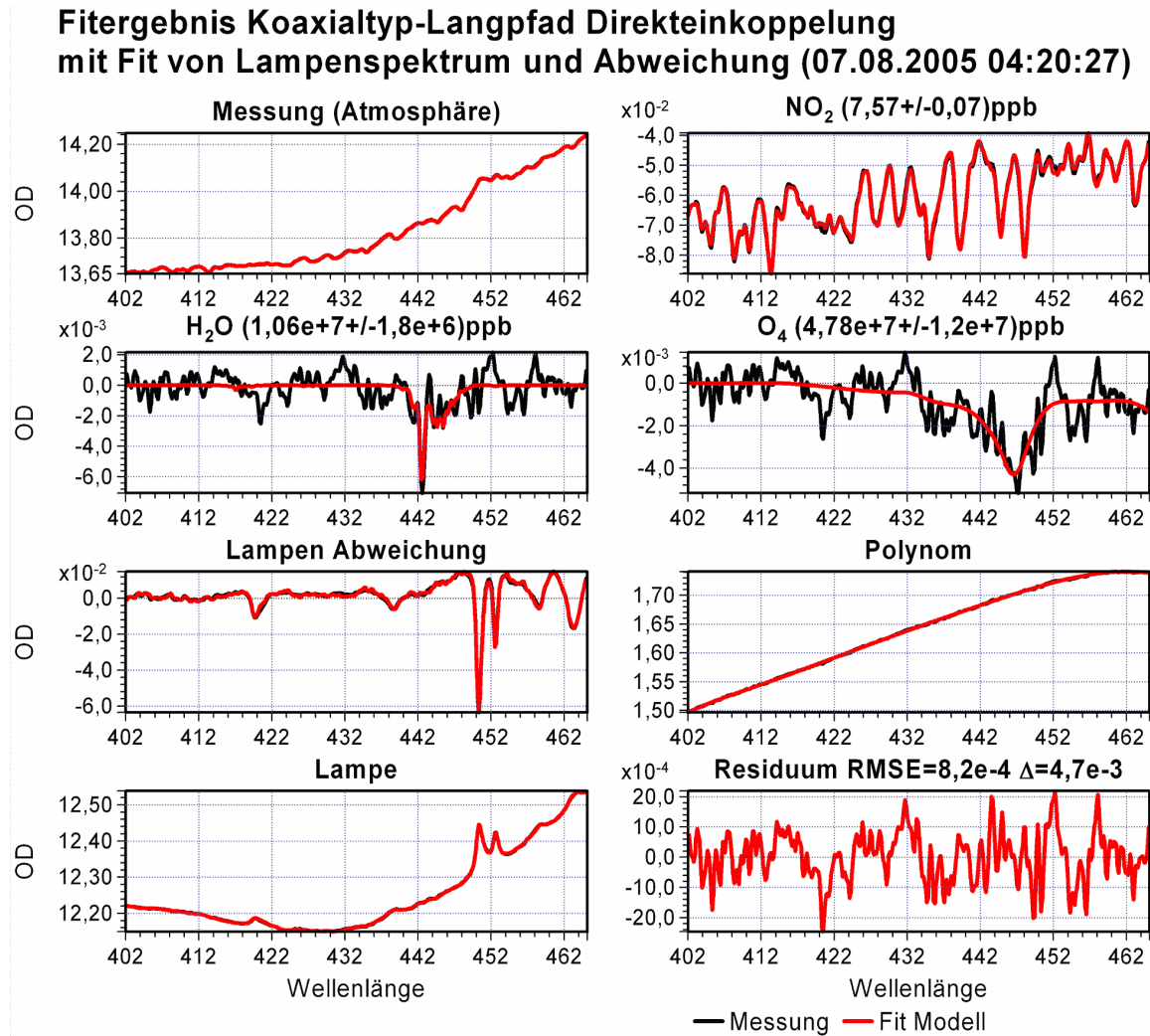
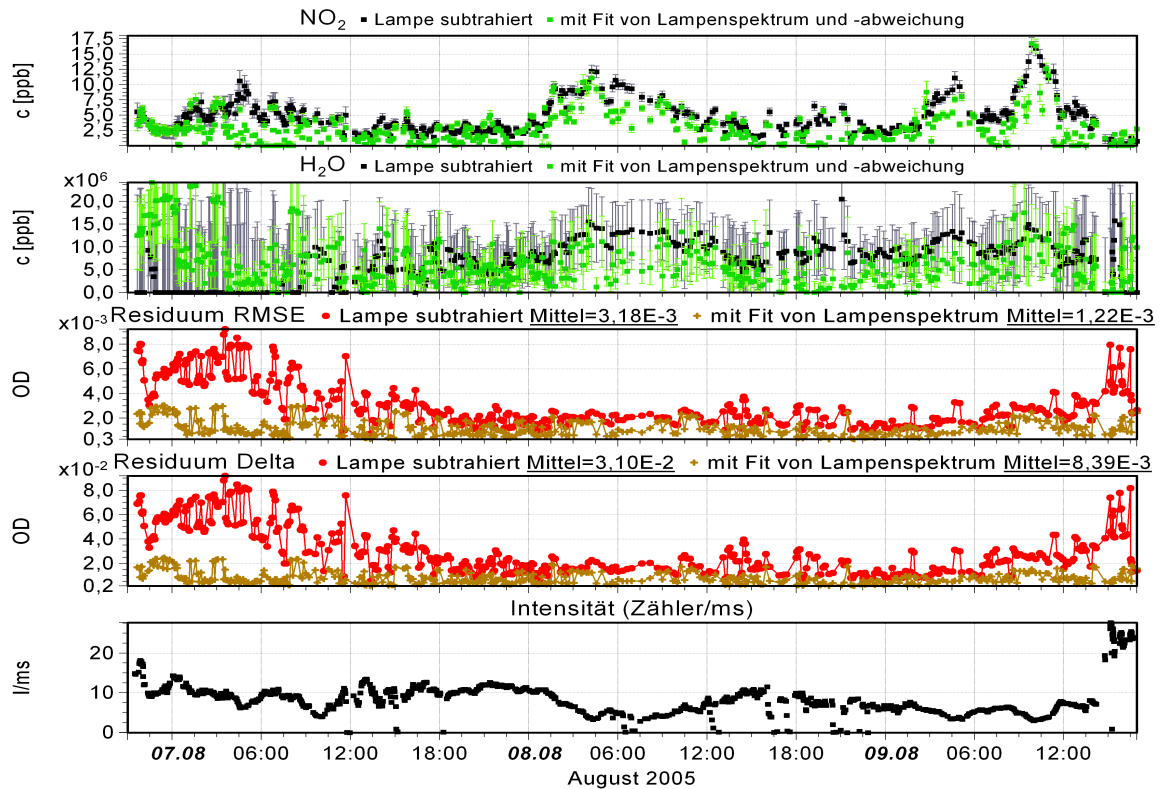


Abbildung 93 Detailliertes Auswertebispiel vom Koaxialtyp Langpfad bei direkter Einkoppelung mit Fit der Lampe und Abweichungen der Lampenspektren

Durch Modellierung der Schwankungen des Lampenspektrums lässt sich die Reststruktur und damit der Fehler deutlich verringern. Sie bleibt aber nach wie vor höher, als sie nach Bestimmung des Rauschens des PDZ-Detektors wie z.B. an der White-Zelle (siehe Kap 5.) sein dürfte. Und es verbleiben viele Spektren bei denen die DOAS-Auswertung durch die Schwankungen erheblich gestört ist. Deshalb soll im folgenden untersucht werden, wie durch Einsatz einer Quarzfasern die Charakterisierung der Lampe auch am Langpfad-Teleskop verbessert werden kann.

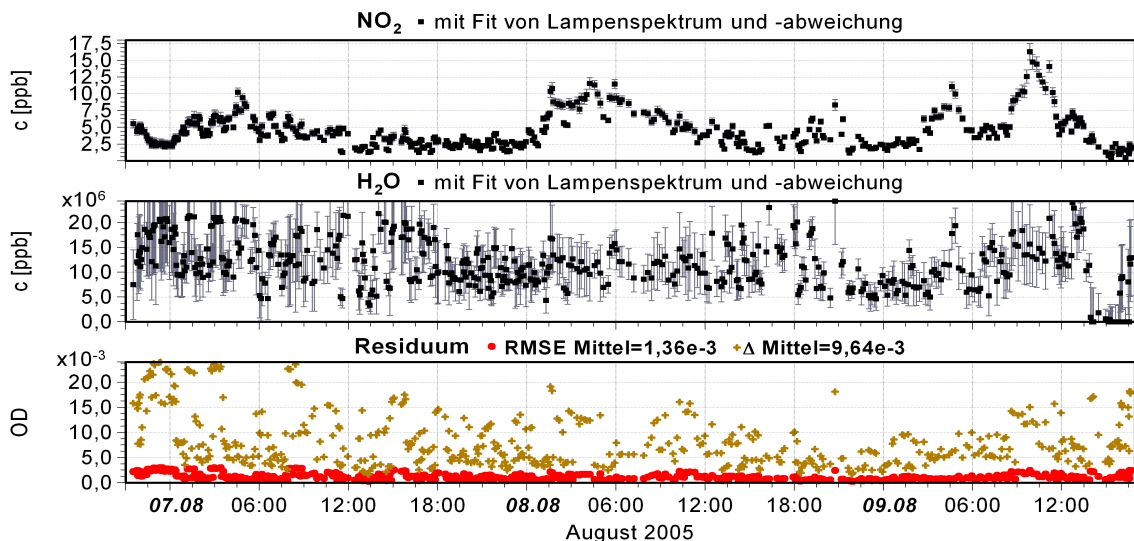
**Koaxialtyp-Langpfad mit Direkteinkoppelung 6.8-9.8.2005
Zeitreihe NO₂, H₂O, Reststruktur und Intensität**



Lampe: Xenon PLI500W direkt Einkoppelung Bereich 402..465nm (100..900)
 in Teleskop f=1,5m D=0,3m LP Gauss 4ch. Polynom 7.Grades
 Auskoppelung auf 600µm+Querschnittswandler Kurzschluss durch Einfahren
 Strecke Heidelberg IUP-Molkenkur (6090m) von Spiegeln

Abbildung 94 Zeitreihen vom Koaxialtyp Langpfad bei direkter Einkoppelung der Xenon-Lampe

**Koaxialtyp-Langpfad mit Direkteinkoppelung 6.8-9.8.2005
Zeitreihe NO₂, H₂O, Reststruktur und Intensität mit Fit Lampenspektrum
und zu Wirkungsquerschnitten orthogonalisierter Lampenabweichung**



Lampe: Xenon PLI500W direkt Einkoppelung Bereich 402..465 (100..900)
 in Teleskop f=1,5m D=0,3m LP Gauss 4ch. Polynom 7.Grades
 Auskoppelung auf 600µm+Querschnittswandler Kurzschluss durch Einfahren
 Strecke Heidelberg IUP-Molkenkur (6090m) von Spiegeln

Abbildung 95 Zeitreihe am Koaxialtyp-Langpfad bei Direkteinkoppelung mit Fit von Lampenspektrum und zu Wirkungsquerschnitten orthogonalisierten Abweichung in der Lampenstruktur

6.5 Fasereinkoppelung am Koaxialtyp-Teleskop

Der Lichtbogen der Xenon-Lampe wurde mittels einer Quarzlinse $f=20\text{mm}$ auf eine Faser mit $600\mu\text{m}$ Durchmesser, einer Länge von zwei Metern und einer Numerischen Apertur von 0,22 abgebildet. Diese Art der Einkoppelung gestaltet sich einfacher als mit zwei Parabolspiegeln, dafür muss chromatische Abberation in Kauf genommen werden. Das andere Ende der Faser wurde in den Brennpunkt des Teleskopspiegel gesetzt (Abbildung 96). Ein x-y-Verschiebetisch ermöglicht die genaue Positionierung. Im Vergleich zur direkten Einkoppelung erscheint der so ausgesendete Lichtstrahl deutlich schwächer. Dies liegt daran, dass die Faser mit $600\mu\text{m}$ kleiner als der gesamte Brennfleck mit Halo ist. Entscheidend ist jedoch die Intensität, die auf den Retroreflektor gelangt. Erfolgt die Justage und Ausrichtung auf den Reflektor bei Dunkelheit, so kann der Strahl durch Verschiebung auf der optischen Achse aufgeweitet werden, bis der Reflektor sichtbar wird. Durch Nachfahren des Teleskops und der Faser wird die Intensität optimiert. Dies ist nun viel einfacher möglich als mit dem Newton-Teleskop. Bei ausreichendem Tageslicht ergibt sich aber nun ein viel einfacherer Weg zur Justage: Das Teleskop wird so ausgerichtet, dass das scharfe Bild des Reflektors auf der optischen Achse erscheint. An dessen Stelle wird die Einkopelfaser positioniert und das Bild der Faser erscheint auf dem Reflektor. Die Justage des Auskoppelteleskops ist, solange noch kein Licht auf die Empfangsfaser fällt, nach wie vor oft nur bei Dunkelheit möglich. Mit Integrationszeiten von 2500 ms pro Scan bei 435nm wurde ein ähnliche bis leicht höhere Intensität erreicht, als wie bei der Direkteinkoppelung. Intensitätsschwankungen können jedoch auch durch veränderte atmosphärische Bedingungen hervorgerufen werden. Bei der Transmission durch die Faser muss es jedoch zu Intensitätsverlusten kommen. Diese lassen sich nun offensichtlich durch die einfachere Justage wieder ausgleichen.

6.5.1 Messung von Spurengasen mit Fasereinkoppelung

Als Kurzschluss-System wurde die Anordnung aus drei Spiegel verwendet, welche in das Teleskop eingefahren wird (Abbildung 89). Durch eine Störung beim Verfahren des Teleskops konnten nicht genügend Streulichtspektren aufgenommen werden. Ohne Korrektur würden für die am Tag aufgenommene Spektren eine erhöhte Reststruktur auftreten, die nicht durch Lampenstrukturen hervorgerufen werden. Deshalb wurde für Messungen bei Tageslicht ein logarithmiertes Streulichtspektrum zusätzlich gefittet. Abbildung 97 zeigt ein Beispiel für die Auswertung bei Fasereinkoppelung. Das Lampenspektrum wurde nicht in den Fit einbezogen, sondern zuvor vom logarithmierten Atmosphärenspektrum abgezogen. Die Reststruktur ist mit $4,38 \cdot 10^{-3}$ RMS deutlich kleiner als bei direkter Einkoppelung. Typische Xenon-Lampenstrukturen sind nicht mehr direkt erkennbar. In Abbildung 98 werden die zugehörigen Zeitreihen der Konzentrationen sowie der Reststruktur gezeigt. Bis auf wenige Ausnahmen liegt die Größe der Reststruktur unter den mit direkter Einkoppelung erreichten Werten.

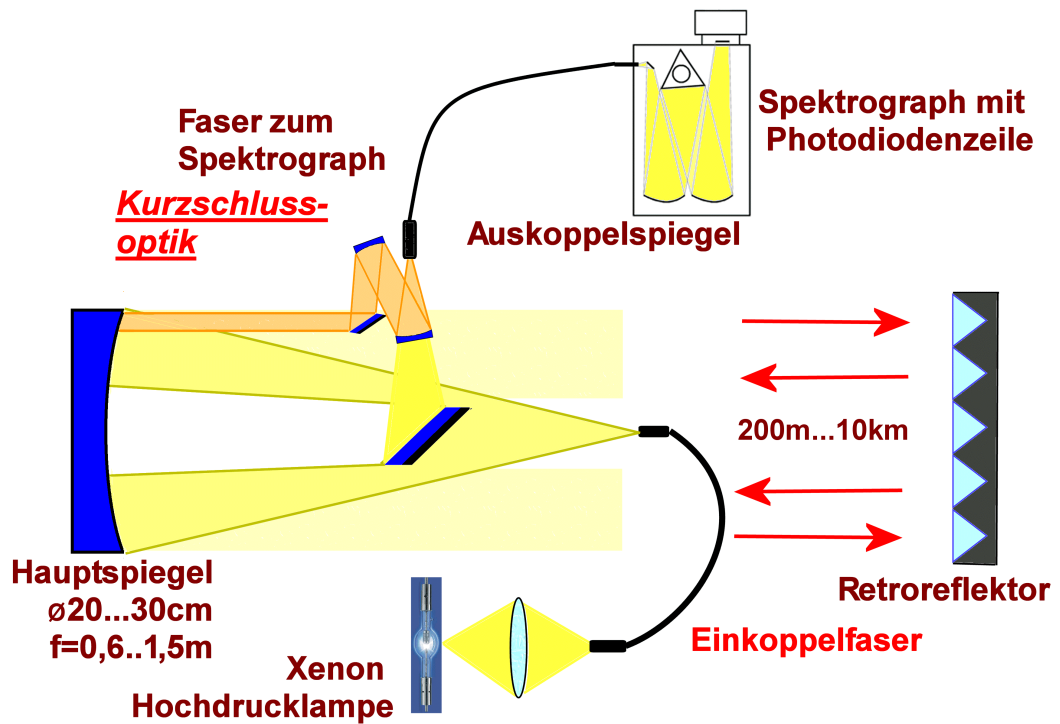


Abbildung 96 Koaxialtyp-Langpfad mit Fasereinkoppelung. Der Einkoppelspiegel wurde entfernt, stattdessen wird die Xenon-Lampe über eine Multimodefaser in das Teleskop abgebildet.

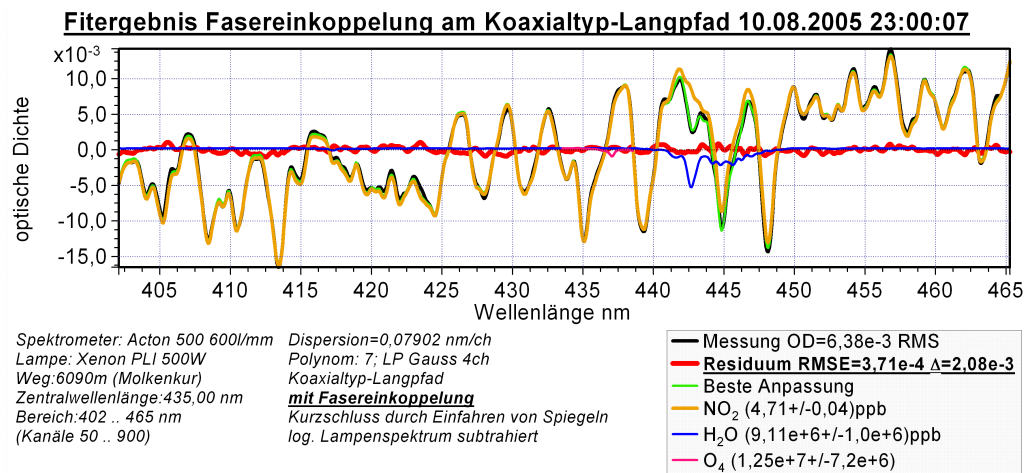
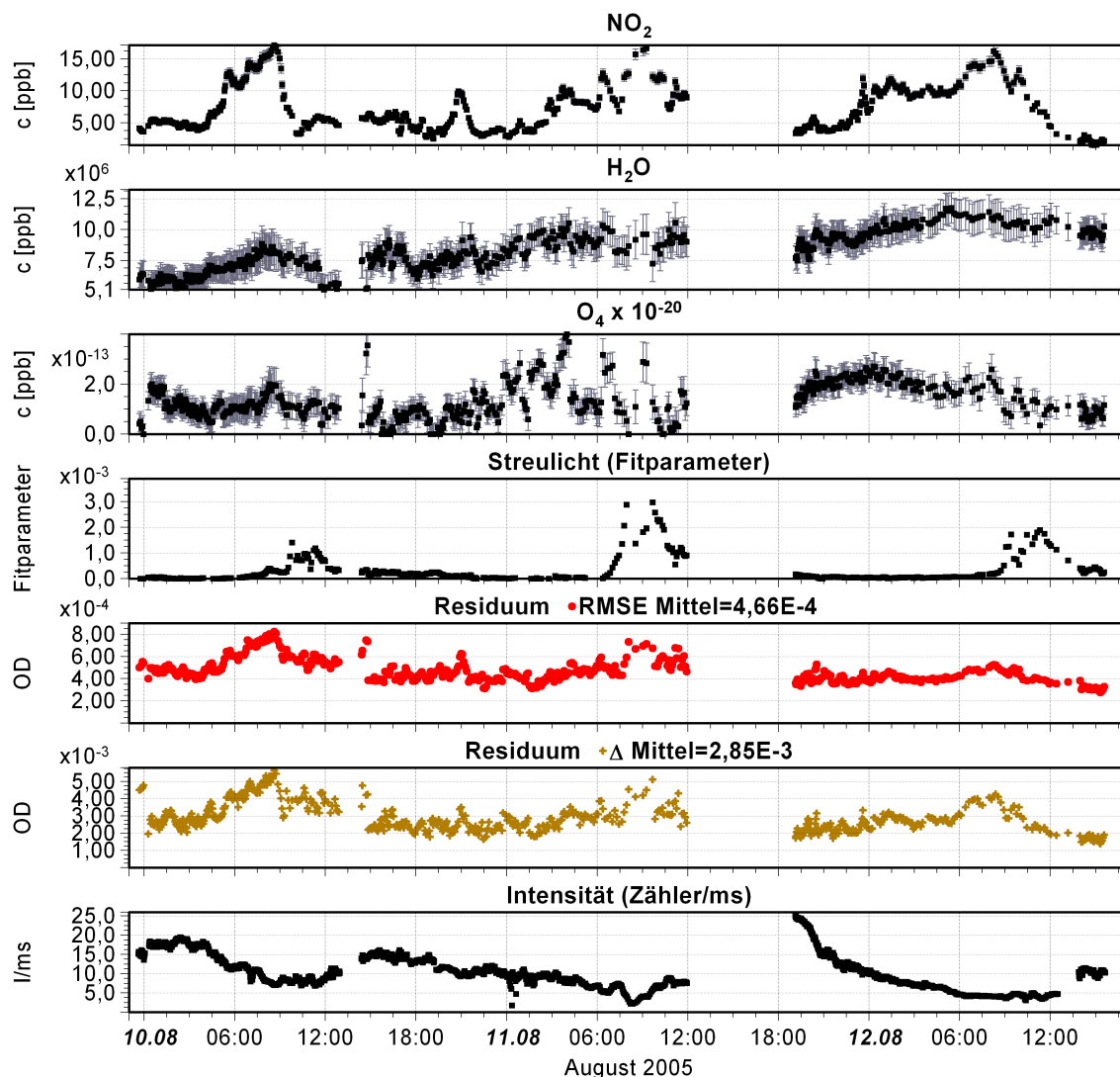


Abbildung 97 Beispiel einer Auswertung bei Fasereinkoppelung in Koaxialtyp-Teleskop vom 10.08.2005

Koaxialtyp-Langpfad mit Fasereinkoppelung 9.8-12.8.2005
 Zeitreihe NO_2 , H_2O , Reststruktur und Intensität



Lampe: Xenon PLI500W mittels 600 μm -Faser eingekoppelt Bereich 402..465nm (100..900)
 in Teleskop $f=1,5\text{m}$ $D=0,3\text{m}$ LP Gauss 4ch. Polynom 7.Grades
 Auskoppelung auf 600 μm +Querschnittswandler Kurzschluss durch Einfahren von Spiegeln
 Strecke Heidelberg IUP-Molkenkur (6090m) log. Lampenspektrum subtrahiert

Abbildung 98 Zeitreihen von NO_2 und H_2O sowie der Reststruktur und Intensität bei Fasereinkoppelung am Langpfad 9.8-12.8.2005

Die Messung wurden am 22.9.2005 wiederholt, jedoch auf einem kürzeren Lichtweg von 3022m zum Reflektor am Physikalischen Instituts. Hintergrundspektrum wurden dabei regelmäßig aufgenommen so, dass auf den Fit eines Streulichtspektrums verzichtet werden konnte.

In Abbildung 101 werden die zugehörige Zeitreihen von NO_2 , H_2O des Reststruktur und der Intensität gezeigt. Sowohl die mittlere als auch minimale Reststruktur ist in dieser Messung deutlich niedriger als im Monat zuvor. Dabei ist eine deutliche Korrelation zwischen der Größe der Reststruktur und der NO_2 Konzentration zu erkennen. Offensichtlich liegt damit ein Fehler im modellierten NO_2 -Wirkungsquerschnitt aus den Literaturwertem von *Vandaele et al. 1998* vor. Dieser ist aber im Vergleich zur optischen Dichte der NO_2 klein. Bei 16ppb, dies entspricht einer Säulendichte $2,63 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$, beträgt die differentielle optische Dichte in $\text{RMS}=0,024$ bzw. $\Delta=0,11$ die Reststruktur dagegen $\text{RMSE}=5,8 \cdot 10^{-4}$. Dies ist ein Verhältnis von 41:1. Es lässt sich auch der Korrelationskoeffizient zwischen

Wirkungsquerschnitt und Messung von NO_2 bestimmen. Dieser beträgt 0,9994 und bedeutet eine sehr gute Übereinstimmung. Aus dem Plot der Reststruktur über die NO_2 -Konzentration kann auf das Residuum, dass im Mittel ohne NO_2 erreicht würde, extrapoliert werden (Abbildung 100). Man erhält einen Wert von $\text{RMSE}=2,6 \cdot 10^{-4}$. Pro ppb NO_2 erhöht sich die Reststruktur um $1,5 \cdot 10^{-5}$.

Mit anderen Querschnitten ergab sich ein noch stärkere Fehler z.B. *Vandaele et al. 2002* oder *Voigt et al. 2001* Damit wird in üblicher urbaner Atmosphäre die Reststruktur in diesem Wellenlängenbereich zu einen bedeutenden Anteil durch den Fehler im modellierten NO_2 -Wirkungsquerschnitt bestimmt.

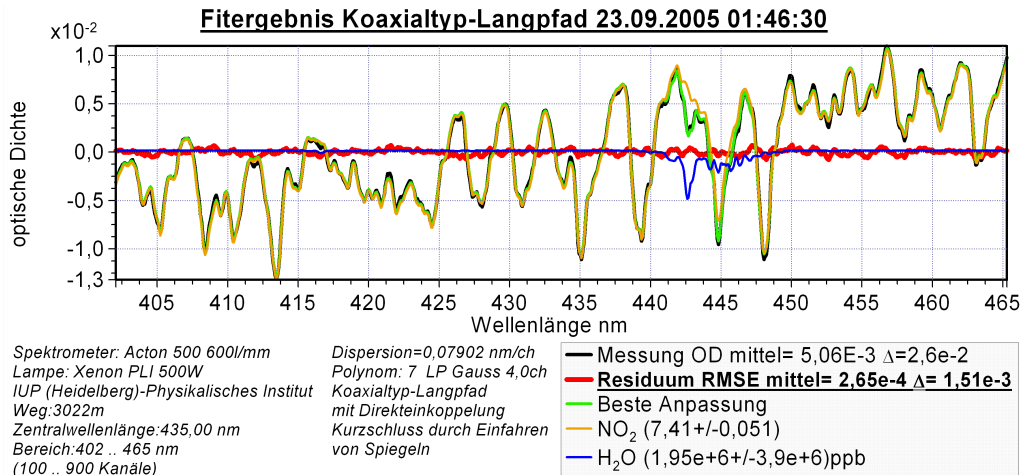


Abbildung 99 Beispiel einer Auswertung bei Fasereinkoppelung in Koaxialtyp-Teleskop vom 23.09.2005

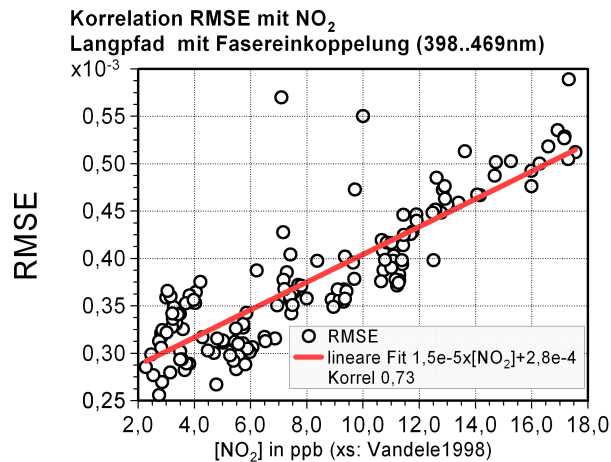
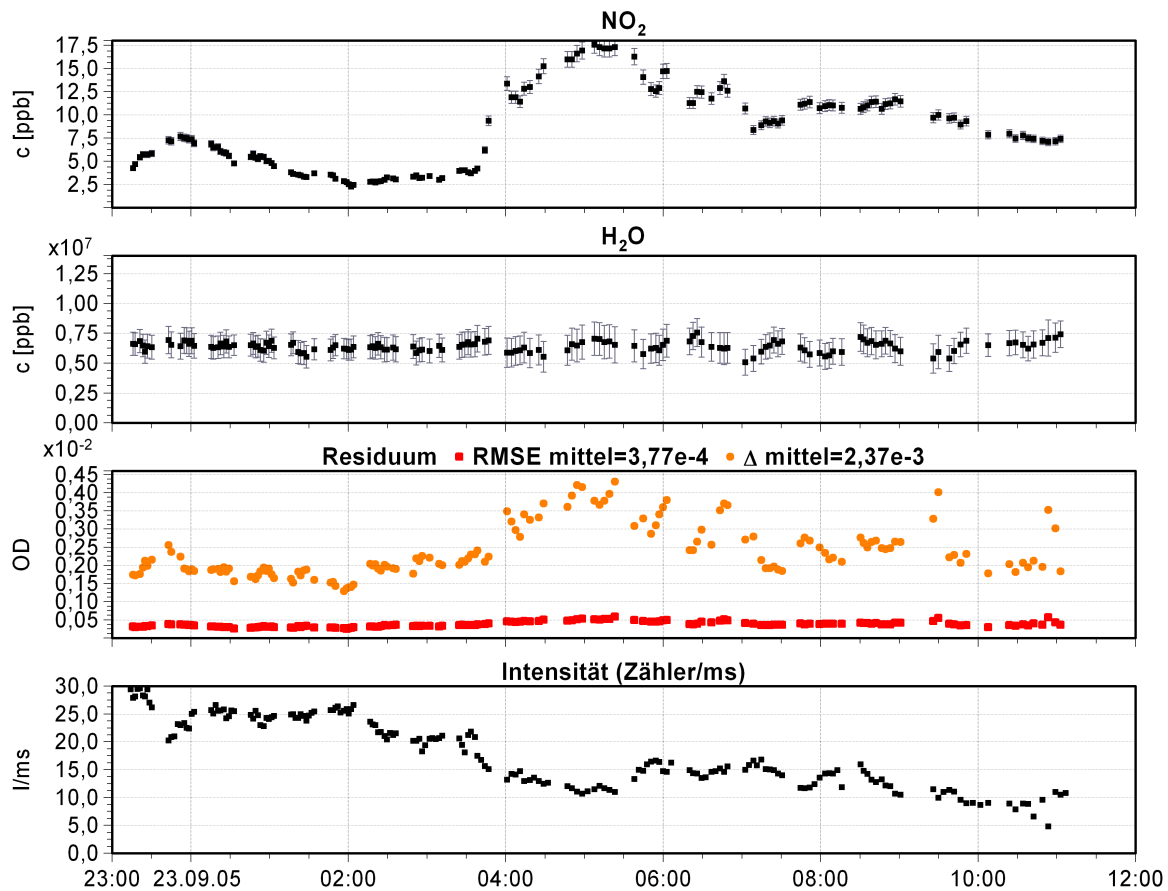


Abbildung 100 Korrelation zwischen Reststruktur und NO_2 -Konzentration

Fasereinkoppelung an Koaxialtyp-Langpfad 22-23.9.2005 Zeitreihe NO₂, H₂O, Reststruktur und Intensität



Lampe: Xenon PLI500W mittels 600µm-Faser
in Teleskop f=1,5 D=0,3m eingekoppelt
Auskoppelung auf 600µm+Querschnittswandler
Strecke IUP(Heidelberg) -Physikalisches Institut (3022m)

Bereich 402..465 nm (100..900)
LP Gauss 4ch; Polynom 7.Grades
Kurzschluss durch Einfahren von Spiegeln
log. Lampenspektrum vor Fit subtrahiert

Abbildung 101 Zeitreihen von NO₂ und H₂O sowie der Reststruktur und Intensität bei Fasereinkoppelung am Langpfad 22-23.9.2005.

6.5.2 Zeitliche Veränderung des Lampenspektrums

Um die notwendige Häufigkeit der Aufnahme des Lampenspektrums festzulegen, ist dessen zeitliche Verlauf von Interesse. Dieser wird bestimmt in dem, aus einem Set mit je 20 Scans pro Spektrum ein Lampenspektrum als „Referenz“ ausgewählt und die anderen als Messspektren benutzt werden. Aus der so entstehenden Zeitreihe (Abbildung 102) lässt sich die Zeitraum ablesen nach dem ein neues Lampenspektrum aufgenommen werden sollte um die Reststruktur im Mittel unter einen bestimmten Wert zu halten. Für Spektren die innerhalb einer Minute vor oder nach der Referenz aufgenommen wurden ergibt sich eine Rauschen von $1..1,5 \cdot 10^{-4}$ RMS. Nach fünf bis zehn Minuten ist das Rauschen schon auf Werte zwischen $3...4,5 \cdot 10^{-4}$ angestiegen. Durch Aufaddieren auf 320 Scans pro Spektrum kann das Rauschen noch um etwa $1 \cdot 10^{-4}$ gesenkt werden. Ursache für den schnellen Anstieg des Residuums kann hier sowohl eine Veränderung des Lampenspektrums als auch der Empfindlichkeit der Photodioden sein.

In diesem Beispiel wurde ein einzelnes Spektrum (um 16:43 Uhr) als Referenz herausgegriffen. Dies stellt eine willkürliche Auswahl dar, deshalb wurde im folgendem das Rauschen auf zwei weitere Methoden untersucht:

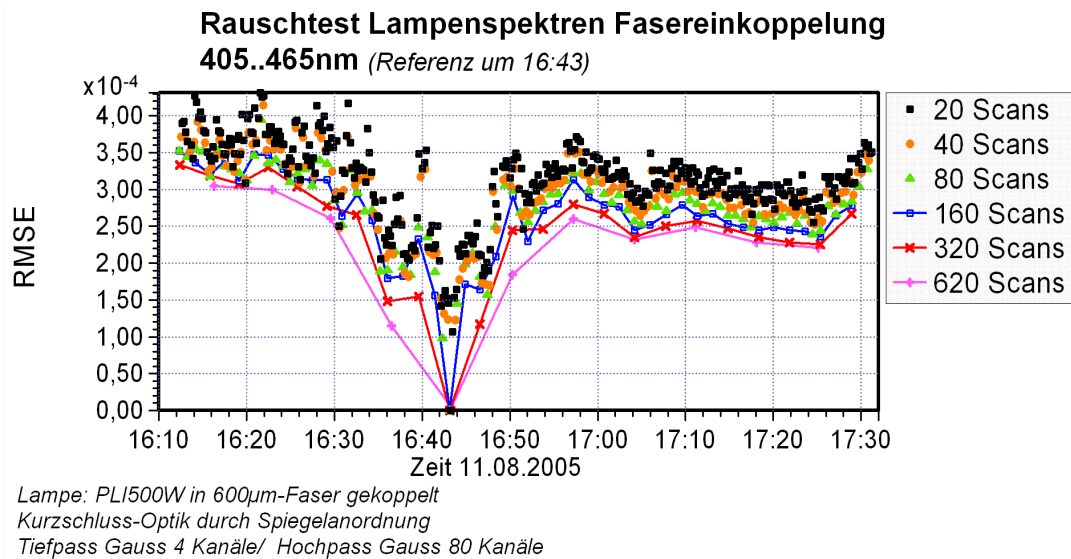


Abbildung 102 Zeitlich Verlauf der Abweichung in den Lampenspektren. Ein Spektrum um 16:43 wurde dabei als Referenz benutzt.

1. Der zeitliche Verlauf jedes einzelnen Kanals wird betrachtet und die Standardabweichung pro Kanal bestimmt. Dadurch werden systematischen Abweichungen im Spektrum entfernt. Anschließend wird Mittelwert über alle Kanäle gebildet.
2. Die Abweichung zwischen benachbarten Spektren werden bestimmt und der Mittelwert des RMS für alle Spektren gebildet. Dies ergibt das tatsächlich minimal erreichbare Reststruktur einschließlich von systematischen Drift im Spektrum der Lichtquelle oder der Detektorempfindlichkeit.

Das Ergebnis für beide Methoden in Abhängigkeit der Scans pro Spektrum wird in Abbildung 103 gezeigt. Methode 1 ist durch die blauen Quadrate und Methode zwei durch die orangen Kreise gekennzeichnet. Zugrunde liegt der gleiche Satz Spektren wie bei Abbildung 102. Während die Standardabweichung mit der Anzahl der Scans abnimmt, der Verlauf ist etwa proportional zum Reziproken aus der Wurzel der Scans, nimmt die Abweichung, also der RMSE, mit der Anzahl der aufaddierten Scans zu. Dies ist so zu verstehen, dass mit wachsender Zahl an Scans pro Spektrum der zeitliche Abstand zwischen diesen und damit auch der Drift zunimmt.

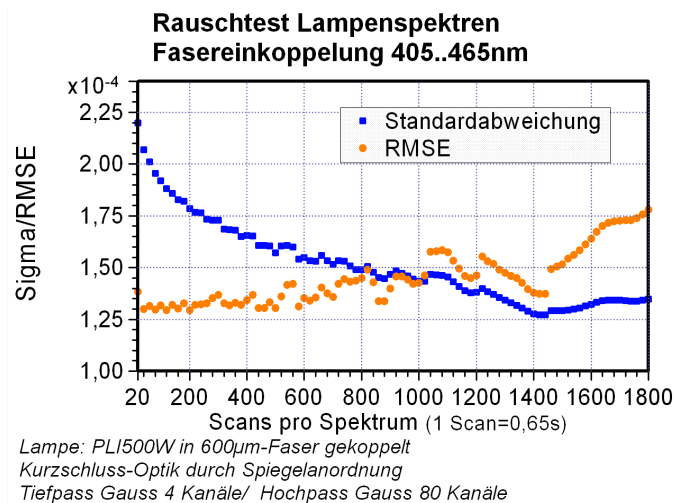


Abbildung 103 Plot der Abweichung der Lampenspektren gegen die Anzahl der aufaddierten Scans

6.6 Kombiniertes Sende/Empfangsfaserbündel am Langpfad-Teleskop

Der erfolgreiche Einsatz einer fasergekoppelten Lichtquelle am Langpfad-Teleskop ermöglicht nun, nach einem Vorschlag von Ulrich Platt, einen neuen Ansatz zur Aufteilung des DOAS-Teleskops in Sende- und Empfangseinheit. Bei dem bisher verwendeten Koaxialtyp-Teleskop nach Axelson, erfolgt die Trennung in Sende- und Empfangsteil auf den Hauptspiegel durch den Auskoppelspiegel. Dieser schirmt den Empfangsteil ab und ermöglicht vom Reflektor zurückkommende, versetzte Lichtstrahlen zu empfangen und so das Bild der Lichtquelle auf die Empfangsfaser abzubilden. Ohne diesem Auskoppelspiegel wird das Licht, welches vom Teleskop empfangen wird, wieder auf die Lichtquelle abgebildet. Dies geschieht aber nicht exakt, denn Strahlversatz an den Retroreflektoren, Abbildungsfehler an Teleskopspiegel und Reflektor sowie Turbulenz in der Atmosphäre sorgen für eine Aufweitung des Bildes. Damit kann ein Teil des Lichts vom Retroreflektor auch in der Sende-/Empfangsebene unmittelbar neben der Lichtquelle empfangen werden. Dies lässt sich realisieren, in dem statt einer einzelnen Faser ein Bündel aus Fasern aufgeteilt in Sende- und Empfangsfasern in den Brennpunkt des Teleskopspiegels gesetzt wird. Solch eine Faseranordnung ist in Abbildung 104 dargestellt. Diese entspricht einer eingesetzten Anordnung mit einer Zentralfaser mit 150µm Kern- bzw. 180µm Gesamtdurchmesser und sieben äußeren Fasern mit je 100µm Kern- bzw. 130µm Gesamtdurchmesser.

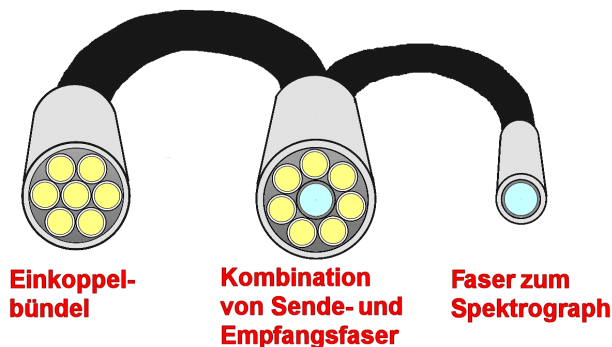


Abbildung 104 Faseranordnung mit Kombination von Sendefaserbündel und Empfangsfaser

Zentralfaser und die äußeren Fasern verfügen über jeweils ein separates Ende, über welches entweder die Lichtquelle eingekoppelt oder das empfangene Signal in den Spektrographen übertragen wird. Der nun erheblich vereinfachte Aufbau wird in Abbildung 105 gezeigt. Das Langpfad besteht nur noch aus Hauptspiegel und Faserbündel. Sitzt dieses im Brennpunkt des Spiegels so wird ein nahezu paralleler Strahl ausgesendet. Trifft dieser den Retroreflektor, so fällt das reflektierte Licht wieder auf das Faserbündel und somit automatisch auch auf die Empfangsfaser(n). Damit ergibt sich ein erheblich stabilerer Aufbau, zudem entfällt die zeitaufwendige Justage von Auskoppelspiegel und Empfangsfaser. Das System ist nun auf drei Freiheitsgrade reduziert. Dies sind die horizontale und vertikale Neigung des gesamten Teleskops und die Position des Faserbündels auf der optischen Achse d.h. die Entfernung zur Spiegeloberfläche. Da nun das Teleskop kein schweres Lampenhaus und auch keine x-y-z-Verstellung für die Empfangsfaser tragen muss, werden viel leichtere und portablere Konstruktionen möglich. Weiterhin lässt sich die Kurzschluss-Optik viel einfacher realisieren (6.6.2).

Die hier vorgestellten Experimente mit wurden mit Faserbündel durchgeführt die von Fibertech GmbH Berlin konfiguriert wurden (Fibertech 2007).

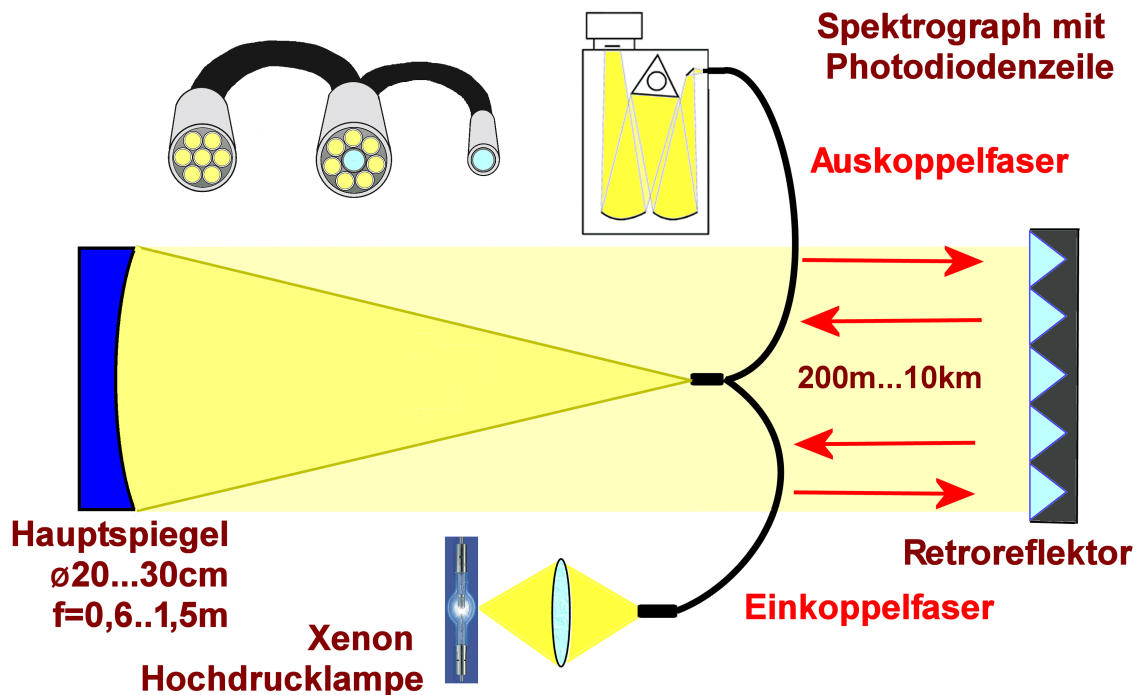


Abbildung 105 Schematischer Aufbau des Langpfad-Teleskops mit kombinierten Send-/Empfangsfaserbündel

Tests mit verschiedenen Fasernbündeln erbrachten gegenüber dem Koaxialsystem vergleichbaren Messungen, bis zu zehnmals höhere Intensitäten (6.6.1), je nach Durchmesser der Einzelfasern sowie Abstand und Größe des Reflektors (Tabelle 10). Dies geht nicht nur auf eine tatsächlich potentiell höhere Transmission des Fasersystems zurück (Kapitel 7), sondern vor allem auf die bedeutend einfachere Justage.

Dabei waren Faserbündel mit $100 \mu\text{m}$ Durchmesser der Einzelfasern denen mit $200 \mu\text{m}$ Durchmesser deutlich überlegen, obwohl die zur Transmission verfügbare Fläche 75% kleiner ist. Eine Ursache dafür ist, dass einerseits ein größeres Sendefaserbündel auch zu einem breiterem Strahl führt und damit den Reflektor stärker überstrahlt. Der andere Grund liegt in der Funktionsweise des Faserlangpfads: Erst durch eine Bildaufweitung in der Fokalebene des Teleskops gelangt auch Licht auf die Empfangsfaser(n). Damit hängt die Transmission vom Verhältnis der Aufweitung zum Faserdurchmesser ab und begünstigt somit dünnere Fasern. Außerdem zeigte sich, dass die maximale Intensität auf der Empfangsfasern in der Regel nicht bei tatsächlicher Abbildung des Faserbündels auf den Reflektor ergibt, d.h. wenn nach der geometrischen Optik scharfe Bild des Bündels auf diesem erscheint. Stattdessen ergab sich die maximale Intensität bei Defokussierung um einige Millimeter entlang der optischen Achse. Dabei konnten zwei Maxima für positive (vom Hauptspiegel weg) und negative Defokussierung beobachtet werden (siehe Abbildung 106). Der Abstand der Maxima für $200 \mu\text{m}$ Fasern betrug annähernd das Doppelte wie bei Verwendung von $100 \mu\text{m}$ Fasern. Genauere Untersuchungen dazu und den sich ergebenden Intensitäten wurden von Jens Tschritter in seiner Diplomarbeit durchgeführt (Tschritter 2007). Ergebnisse dieser Arbeit werden in Kapitel 7 benutzt um eine Modellierung des Faserlangpfad-Systems mit Messwerten zu vergleichen. In Kapitel 7 wird die Funktionsweise vom Faser- als auch Koaxialtyp-Langpfad anhand Strahlverfolgung simuliert und die theoretisch möglichen Transmissionen berechnet. Im Folgendem werden Versuche mit dem Schwerpunkt der Anwendbarkeit für DOAS-Messungen vorgestellt.

6.6.1 Vergleich Intensität zwischen Faser und Koaxialsystem

In diesem Abschnitt werden Vergleiche der Intensität von Koaxialsystem und Fasersystem beschrieben. Eine prinzipielle Schwierigkeit dabei war der teils zeitaufwendige Umbau, besonders bei Vergleich von Koaxialsystem mit Direkteinkoppelung und Fasereinkoppelung sowie bei notwendiger erneuter Justage der Einkoppelung in den Spektrographen. Die empfangene Intensität hängt sehr stark von den Witterungsbedingungen ab. Deshalb ergaben sich große Schwankungen in der so bestimmten Transmission der verschiedenen Konfigurationen.

Faserbündel 7+1 mit 150 μ m-Zentralfaser (23.9.2005)

Mit dem Koaxialsystem ausgerichtet auf den Reflektor „Molkenkur“ mit Einkoppelung über 400 μ m Faser und Auskoppelung mit 600 μ m-Faser und Querschnittswandler wurde unmittelbar vor Umbau eine Intensität zwischen 18 und 25/ms bei 435nm Zentralwellenlänge erreicht. Mit dem Fasersystem mit 7 Sendefasern 100 μ m und einer Empfangsfaser 150 μ m betrug diese 300/ms. Wurde die Zentralfaser als Sender benutzt und die äußeren Fasern als Empfänger, so betrug die Intensität ca. 70/ms. Allerdings musste das Faserbündel als Empfänger zunächst auf den Querschnittswandler gekoppelt werden, um das Licht in den Spektrographen zu leiten.

Faserbündel 6+1 mit 200 μ m-Fasern (18.1.2006)

Das hier untersuchte Faserbündel besteht aus insgesamt sieben Fasern vom Typ 200/220/247UVPI mit einem Kerndurchmesser von 200 μ m, einer Numerischen Apertur von 0,22 und einer Länge von 2m. Die äußeren sechs Fasern wurden zu einem Bündel zusammengefasst und als Sendefasern verwendet. Als Lichtquelle wurde eine Lampe vom Typ XBO450 von Osram benutzt. Diese ist deutlich schwächer als Lampen vom Typ PLI500W. Das Teleskop wurde auf einen Reflektor am Physikalischen Institut ausgerichtet. Unmittelbar vor dem Umbau auf das Fasersystem wurden Messungen mit dem Koaxialsystem und Fasereinkoppelung über 600 μ m Faser und Auskoppelung über 600 μ m-Faser plus Querschnittswandler vorgenommen. Dabei wurde eine Intensität von 2,8/ms erreicht. Mit dem Faserbündel ergab sich bei 427nm Zentralwellenlänge eine Intensität von 4 bis 6/ms. Nach verbesserter Justage am nächsten Tag konnten Intensitäten bis zu 9/ms erreicht werden

Vergleich Koaxialsystem, Faserbündel 6+1 mit 200 μ m sowie 100 μ m-Fasern (13.5.2006 bis 20.5.2006)

Bei diesem Versuch wurden nacheinander am selben Teleskop auf der selben Strecke das Koaxialsystem mit Direkteinkoppelung und Einkoppelung über 600 μ m Faser, sowie das Fasersystem mit 6 Sendefasern und einer Empfangsfaser mit jeweils 200 μ m bzw. 100 μ m Durchmesser der Einzelfasern eingesetzt. Das Teleskop wurde auf einen Reflektor in 3045m Entfernung bestehend aus 17 Retroreflektorelementen gerichtet.

Die Untersuchung konnte jedoch aufgrund eines Defekts nicht durchgehend mit der selben Lampe ausgeführt werden. Dies wurde durch das Verhältnis der Intensitäten der beiden verwendeten Lampen ausgeglichen. Da diese Messungen vorrangig der Untersuchung bei Atmosphärenmessungen auftretenden Reststrukturen dienen, wurde die Konfigurationen jeweils in Abstand von ein bis zwei Tagen gewechselt. Die in Tabelle 10 angegebenen Intensitäten beziehen sich aber auf vergleichbare Witterungsbedingungen mit guter Sicht. Zum Teil kann die höhere Intensität bei der Fasereinkoppelung in das Koaxialsystem von 120 Zählern/ms, gegenüber der direkten Einkoppelung mit 75 Zählern/ms auf bessere Wetterbedingungen zurückgeführt werden.

Es zeigte sich eine deutliche Überlegenheit des Fasersystems gegenüber dem Koaxialsystem, da 175 Zähler/ms mit dem 200 μ m bzw. 800 Zähler/ms mit dem 100 μ m-Bündel er-

reicht wurden. Die höhere Effizienz des Bündels aus 100µm-Fasern wird auch durch Modellierung des Faserlangpfads in Kapitel 7 belegt.

Tabelle 10 Vergleich der Intensitäten verschiedener Konfigurationen am Langpfad mit Brennweite $f=1,5\text{m}$ und Spiegeldurchmesser $D=0,3\text{m}$, Bereich 395..455nm, Acton 500 600l/mm, PDZ Hoffmann Messtechnik

<i>Konfiguration</i>	Maximale Intensität Zähler/ms (Integrationszeit für 90% Aussteuerung)
Koaxialtyp mit Direkteinkoppelung	75
Auskoppelung über 200µm-Faser	(730ms)
Koaxialtyp mit Fasereinkoppelung über 600µm Faser	120
	(450ms)
Auskoppelung über 200µm-Faser	
Faserlangpfad mit 6x200µm Sendefasern/ 1x200µm Empfangsfaser, $Na=0,1$	120
	(450ms)
Faserlangpfad mit 6x200µm Sendefasern/ 1x200µm Empfangsfaser, $Na=0,1$	800
	(60ms)

Vergleich Koaxialsystem und Fasersystem am HMT-Teleskop

Von Jens Tschritter wurde auch ein Vergleich an einem Teleskop mit 60cm Brennweite und 20cm Spiegeldurchmesser durchgeführt (Tschritter 2007). Abbildung 106 zeigt die Ergebnisse für die verschiedenen Konfigurationen bei Variation der Faserposition auf der optischen Achse.

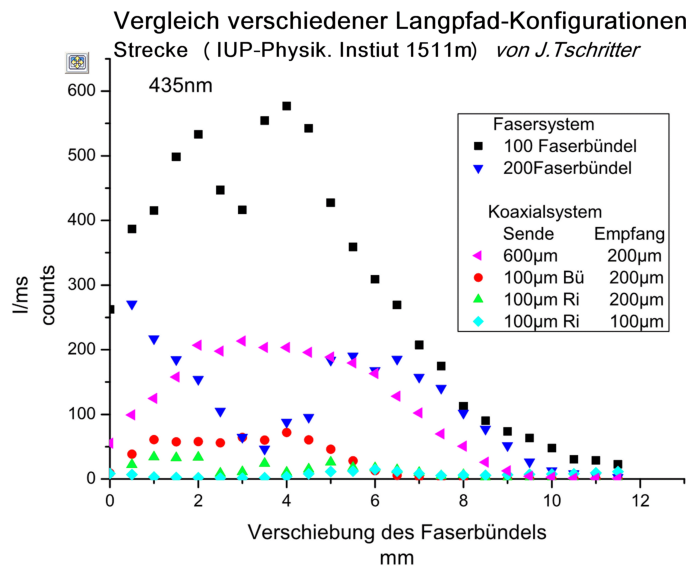


Abbildung 106 Vergleich von verschiedenen Konfigurationen an einem Langpfad-Teleskop mit $f=60\text{cm}$ Brennweite und $D=20\text{cm}$ Spiegeldurchmesser bei Verschiebung auf der optischen Achse. (aus Tschritter 2007)

Sämtliche Konfigurationen wurden an einem Tag innerhalb weniger Stunden vermessen. Der Reflektor im Abstand von 1511mm bestand aus 42 Retroreflektorelementen. In diesem Beispiel erhält man mit dem Fasersystem mit Bündel aus 100µm-Fasern etwa drei mal soviel Intensität wie mit dem Koaxialsystem mit 600µm Einkoppel- und 200µm Auskoppelfaser. Wird statt der 600µm-Faser das Bündel aus 100µm-Faser als Einkoppelung im Koaxialsystem verwendet, so verringert sich die Intensität noch einmal um Faktor vier

(rote Punkte). Damit wäre bei der gleichen eingekoppelten Lichtmenge das Fasersystem etwa 12mal effizienter als das Koaxialsystem.

In dieser Messung ist auch deutlich notwendige Defokussierung beim Fasersystem zu erkennen. Diese fällt für das Bündel aus 200 μm -Fasern (blau Dreiecke) etwa doppelt so groß aus als für das Bündel aus 100 μm -Fasern.

6.6.2 Kurzschluss-System für das Faserlangpfad-Teleskop

Zur Aufnahme eines Lampenspektrums muss der Weg, von der Sendefaser durch die Atmosphäre auf die Empfangsfaser überbrückt werden. Dies lässt sich am einfachsten mit einer Streuscheibe realisieren die automatisch vor das gemeinsame Faserbündelende gefahren wird. Wesentlich dabei ist, dass die Scheibe kein strukturiertes Absorptionsspektrum besitzt. Weiterhin muss das Material auch für den verwendeten Wellenlängenbereich geeignet sein. Für den sichtbaren und ultravioletten Bereich ist dies z.B. bei einer Streuscheibe aus Quarz gegeben, die erfolgreich eingesetzt wurde. Idealerweise sollte das Kurzschluss-System das Licht aus der Sendefaser in gleicher Weise auf die Empfangsfaser übertragen, wie es auch während der Messung über die Strecke geschehen würde. Denn zum einen ist das Licht aus der Sendefaser nicht völlig homogen, d.h. das Spektrum hängt von Ort und Winkel ab, und zum anderen kann eine ungleichmäßige Ausleuchtung der Empfangsfaser und damit von Gitter und Detektor, zu spektralen Artefakten führen. Letzteres ist ein bereits bei Koaxialtyp-Langpfad und White-Zelle untersuchtes Problem und führte zur Einführung des Modenmischers und absichtlichen Störung durch Vibrieren der Spektrographenfaser (*Stutz 1996*).

Um den Modenmischer einzusetzen, liegt in der Regel ein Teil der Faser frei in dem die Schutzhülle entfernt wurde. So kann durch die Faser besser Druck und Verbiegung ausgesetzt werden um räumliche Informationen bei der Übertragung zu unterdrücken. Dadurch wird die Faser jedoch sehr empfindlich und kann leicht brechen. Dies gilt insbesondere für Fasern mit Durchmesser kleiner als 150 μm . Da aber bei Bruch der Empfangsfaser das gesamte Bündel unbrauchbar wäre wurde in dieser Arbeit darauf verzichtet.

Ein Nachteil der bisher verwendeten Quarzscheibe war die geringe Intensität des zurück gestreuten Lichts. Die Scheibe musste dazu sehr nah an das Faserbündel gesetzt werden. Durch einen Spiegel auf anderen Rückseite der Quarzscheibe ließ sich die Intensität erheblich steigern. Trotzdem wurden für die Lampenspektren ähnliche oder höhere Integrationszeiten wie für die Atmosphärenspektren benötigt.

6.6.3 DOAS-Messungen in der Atmosphäre mit Kombinationsfaserbündel

Neben der erreichbaren Intensität ist die erzielte Reststruktur von entscheidender Bedeutung für den Einsatz des Kombinationsfaserbündels bei DOAS-Messungen. Im folgenden werden Untersuchungen mit verschiedenen Konfigurationen vorgestellt. Diese wurden alle an dem in Tabelle 9 beschriebenen Teleskop ($f=1,5\text{m}$, $D=0,3\text{m}$) getestet.

6.6.4 Faserbündel 7+1 mit 150 μm -Zentralfaser

Der Einsatz des Kombinationsfaserbündel 7+1 mit sieben 100 μm Sende- und einer 150 μm Empfangsfaser erbrachte zwar eine bedeutend höhere Intensität als das Koaxialsystem, jedoch viel auch das Residuum deutlich höher aus. Eine Beispiel Auswertung zeigt Abbildung 107. Die Reststruktur liegt mit $1,6 \cdot 10^{-3}$ RMS und $9 \cdot 10^{-3}$ etwa viermal höher als beim Koaxialsystem. Der Verlauf zeigt allerdings keinen Hinweis auf Lampenstrukturen. Bei weiteren Untersuchungen in Abschnitt 6.7 konnten die Transmissionseigenschaften der verwendeten 150 μm -Faser als Ursache ausfindig gemacht und gezeigt werden, dass sich dieser spezielle Fasertyp 150/165UVPI nicht für DOAS-Messungen eignet.

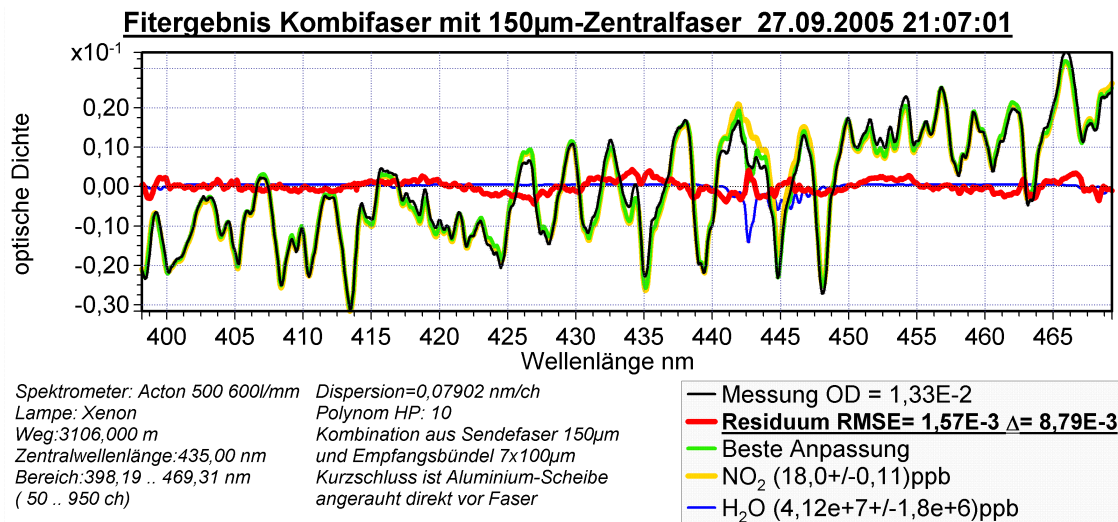


Abbildung 107 Atmosphärenmessung mit hohen Reststrukturen durch Faser mit 150µm-Durchmesser vom Typ 150/165 UVPI

6.6.5 Faserbündel 6+1 mit 200µm-Faser

Das zweite untersuchte Faserbündel besteht aus insgesamt sieben Fasern vom Typ 200/220/247UVPI mit einem Kerndurchmesser von 200µm, einer Numerischen Apertur von 0,1 und einer Länge von 2m. Die äußeren sechs Fasern wurden zu einem Bündel zusammengefasst und als Sendefasern verwendet. Die Zentralfaser wurde am einzelnen Ende mit einer Kanüle für die Aufnahme in den Spektrograph versehen. Um eine Modenmischung zu ermöglichen wurde diese unmittelbar vor dem Spektrograph in enge Schlaufen gelegt und fixiert. Im Abschnitt davor wurden Papierföhnchen an die Faser angebracht und diese mittels eines Ventilator in ständige zufällige Bewegung versetzt.

Als Lichtquelle wurde diesmal eine Xenonhochdrucklampe vom Typ Osram XBO 450 eingesetzt. Diese Lampe hat einen Leuchtfleck von ca. 3mm Durchmesser und eine geringere Leuchtdichte als die PLI500W mit 0,3mm Leuchtfleck. Der Lichtbogen brennt damit ruhiger, und das Spektrum ist stabiler. Durch den geringeren Druck fällt jedoch auch die Druckverbreiterung geringer aus (Kapitel 4). Dadurch erscheinen spektralen Xenon-Strukturen entsprechend stärker und stören die DOAS-Prozedur.

Einkoppelung über Einzelfaser zur verbesserten Mischung des Xenonlichts

Für DOAS-Messungen wurde die Lampe über eine Quarzlinse mit $f=20\text{mm}$ zunächst auf eine 600µm Faser abgebildet welche mit dem Faserbündel gekoppelt wurde. Dies dient dazu das Licht der Lampe zunächst zu Mischen, um sicherzustellen, dass alle Fasern des Sendebündels Licht mit gleicher spektraler Verteilung erhalten. In verschiedenen Versuchen konnte damit eine deutliche Verringerung des spektralen Rauschens nachgewiesen werden. Dies war jedoch kein allgemeiner Befund und es empfiehlt sich deshalb am jeweiligen Aufbau zu testen, ob die Mischung durch eine zusätzliche Faser notwendig ist, denn mit der Kopplung ein Verlust von 25 bis 50% an Intensität verbunden. Verwendung von Immersionsöl (Hersteller Dye) könnte diese Verluste zwar kurzzeitig deutlich senken, ist aber zum einen unter 290nm nicht durchlässig und für die hier auftretenden hohen Lichtintensitäten nicht geeignet.

Auswertung im Bereich 391 bis 461nm

Zunächst wurde der Bereich um 420 nm untersucht. Es ergaben sich mit $7,1 \cdot 10^{-4}$ RMS im Mittel ähnliche Werte für die Reststruktur wie am Koaxialtyp Langpfad mit Fasereinkopplung Abbildung 108 zeigt dazu Beispiel. Es ist zu erkennen, dass die im Vergleich zur PLI schmalere ausfallenden spektralen Strukturen im Bereich ab 441nm den Fit stärker stören. Beschränkung des Auswertebereich auf 394 bis 441nm liefert damit im Mittel $3,4 \cdot 10^{-4}$ RMS deutlich kleinere Werte für Reststruktur.

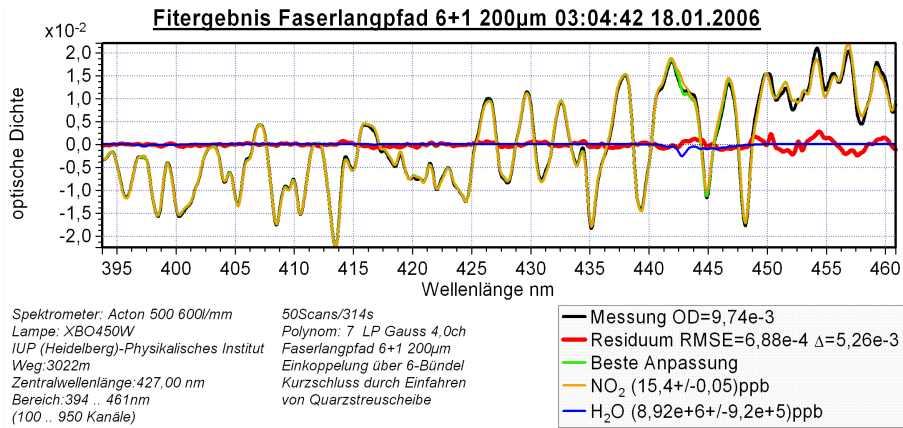
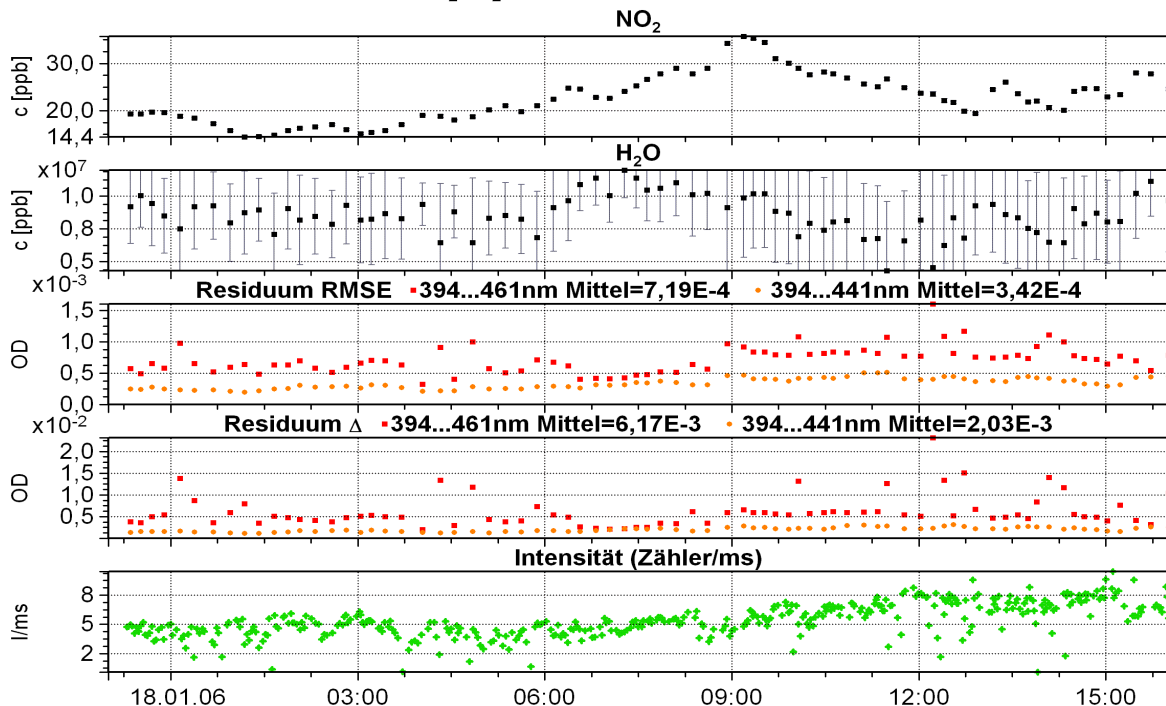


Abbildung 108 Beispielauswertung bei Einsatz von kombinierten Sende/Empfangsbündel mit 6+1 200µm-Fasern 427nm. Lampenstrukturen erhöhen das Residuum ab 440nm. Bei Beschränkung auf unter 440nm ergibt der Fit ein RMSE von $2 \cdot 10^{-4}$.

Langpfad mit Faserbündel 6+1 200µm (Bereich 394..441nm) Zeitreihe von NO₂, H₂O, Residuum und Intensität



Lampe: XBO450W
zunächst auf 600µm-Faser abgebildet, diese mit Sende/empfangsbündel gekoppelt, Auskoppelung über Zentralfaser 200µm
Teleskopspiegel $f=1,5m$ $D=0,3m$
Strecke IUP-Physikalisches Institut, Reflektor aus 5 Elementen, sehr diesig
50 Scans, LP 4ch Polynom 5. Grades

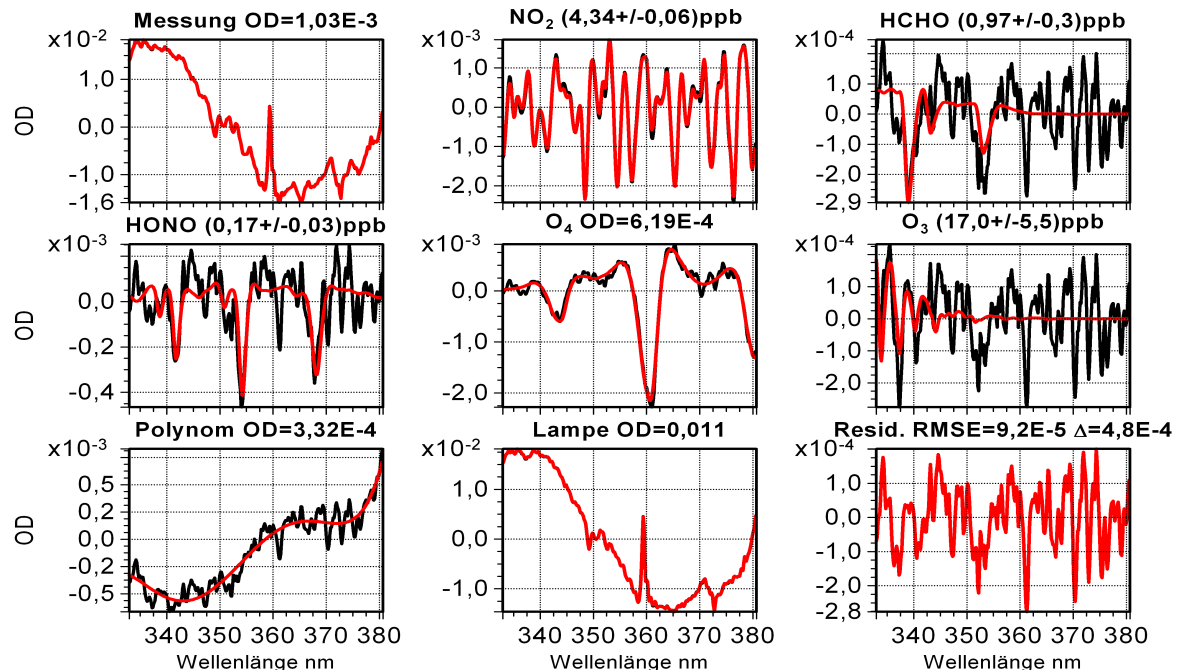
Abbildung 109 Zeitreihen von NO₂, H₂O, Reststruktur und Intensität gemessen mit Kombinationsfaserbündel 6+1 200µm im Bereich von 394 bis 441 bzw. 465nm. (50 Scans pro Spektrum, Teleskop $f=1,5m$ $D=0,3m$)

Auswertung im Bereich 333 bis 381nm

In einer weiteren Messung wurde das Gitter im Spektrograph auf 350nm Zentralwellenlänge gesetzt. Dies ist ein für DOAS-Messungen in der Atmosphäre häufig genutzter Bereich, in welchem sich neben NO₂ die Absorptionen von Formaldehyd (HCHO), salpetriger Säure (HONO), Ozon (<340nm) sowie SO₂ (<320nm) nachweisen lassen. Neben diesen ist auch das Sauerstoffdimer O₄ ein wichtiger Absorber, der zu berücksichtigen ist. Dieser Spektralbereich eignet sich besonders dafür die mit dem Aufbau erreichbare Qualität der Messung zu testen. Denn zum einen zeigt die Xenon-Hochdruck-Lampe hier nur wenig Strukturen und damit ein geringes spektrales Rauschen und zum anderen ist die Absorption von NO₂ hier deutlich schwächer als im sichtbaren Bereich. Die Messungen wurden vom 20.1. bis 22.1.2006 in Heidelberg durchgeführt. Der Reflektor befand sich auf dem Dach des Physikalischen Instituts in 1511m Entfernung. Lampenspektren wurden in einem Abstand von etwa 5 bis 8 Minuten mit Hilfe der Streuscheibe und Streulicht etwa alle 30 Minuten durch Verfahren des Teleskops aufgenommen. Die Wetterverhältnisse waren diesig, jedoch war die Sicht besser als bei den Messungen zuvor im Bereich von 420nm.

Zur Auswertung wurde der Bereich von 333 bis 381 nm gewählt. Mit Verwendung eines Polynoms 5. Grades und Tiefpassfilterung von Strukturen schmäler als vier Kanäle, sowie Fit der Lampe (aber nicht von deren Abweichungen), ergab sich ein Residuum von im Mittel $1,46 \cdot 10^{-4}$ RMS und $8,7 \cdot 10^{-4}$ Differenz. Abbildung 110 zeigt das Beispiel einer Auswertung mit besonders niedrigerer Reststruktur von $9,2 \cdot 10^{-5}$ RMS. Abbildung 111 zeigt die Zeitreihen der Konzentrationen zusammen mit der Reststruktur und der Intensität. Bemerkenswert ist der mit 50ppt kleine Fehler der HONO-Konzentration und dass sich auch am Tage keine Werte kleiner oder gleich null festzustellen sind. Die positive Korrelation von HONO zu NO₂ ist zu erkennen.

Fitergebnis Kombinationsfaserbündel 6+1 200µm 22.01.2006 08:07:39



22.01.2006 08:11:23
IT=240,0s scans=20
IT/scan=12,0s
Strecke IUP-Physikalisches Institut 3022mm
Spektrometer: Acton 500 600l/mm

Lampe: Xenon Osram XBO 450 27A
Bereich: 332,98 .. 380,68 nm (300 .. 900 ch)
Gaußfilter LP4,0; HP100,0 ch Poly:5
Fasereinkoppelung 6+1 200µm
mit Linse 20mm Quarz

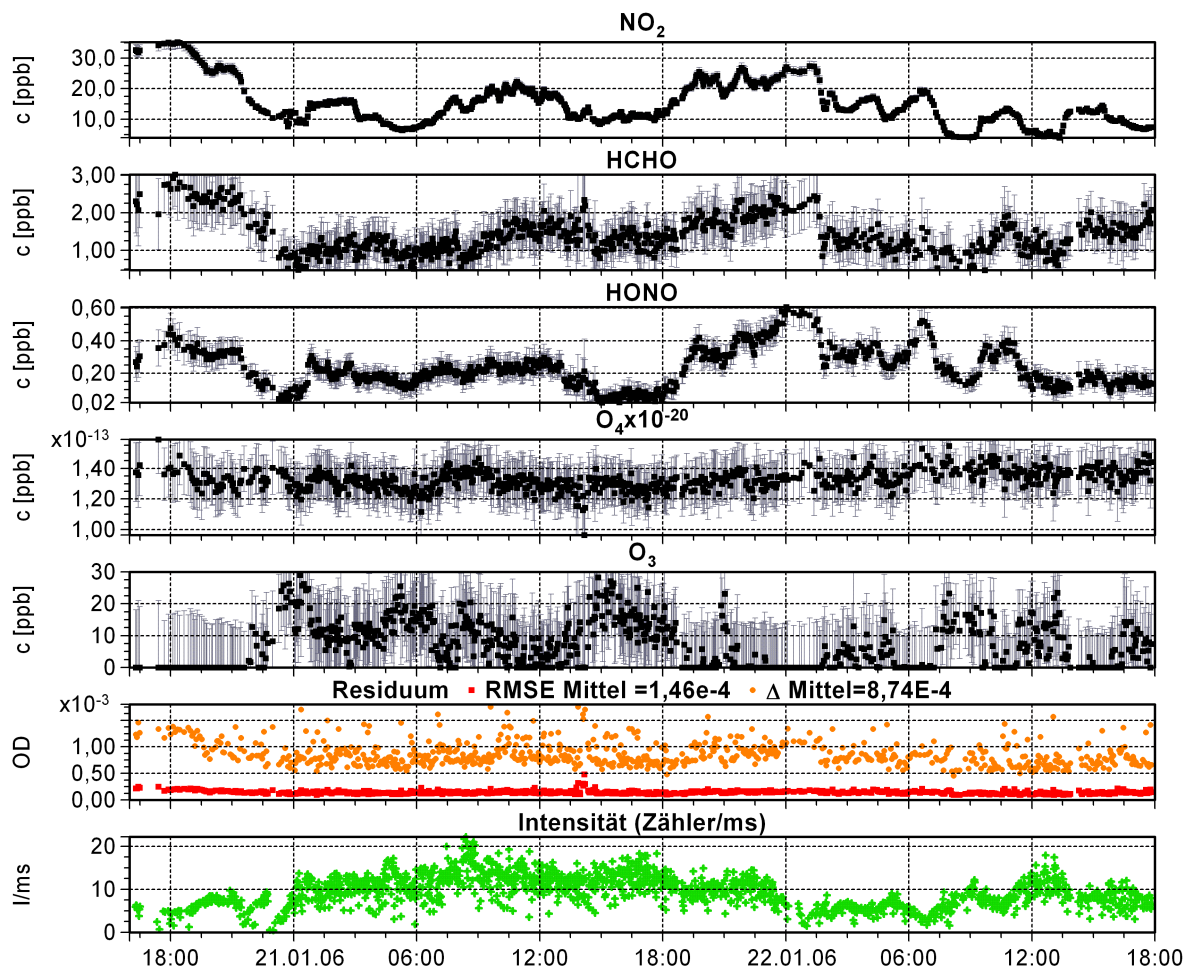
sehr diesig
Streulicht durch Verfahren des Teleskops
Reflektor besteht aus 5 Elementen

Abbildung 110 Beispielauswertung bei Einsatz des Kombinationsfaserbündels aus sechs Senderfasern und zentraler Empfangsfaser je 200µm im Bereich von 333...381nm (Teleskop $f=1,5m$, $D=0,3m$)

Zusätzlich zur Auswertung der Atmosphärenspektren, wurde auch die zeitliche Entwicklung des Lampenspektrums und dessen Rauschen im Bereich von 333 bis 381nm untersucht. In Abbildung 112 sind die entsprechenden Zeitreihen dargestellt. Für die zeitliche Entwicklung wurde die Abweichung zum ersten Lampenspektrum bestimmt. Das Rauschen wurde aus der Differenz aufeinander folgender Spektren bestimmt. Die ursprünglich zehn Scans enthaltenen Spektren wurden noch auf addiert so dass diese aus 40 bzw. 160 Scans bestehen. Durch das Aufaddieren wird das Rauschen im Mittel deutlich gesenkt. Bei 160 Scans liegt das Rauschen zum Teil wieder höher und was ein Hinweis auf Drifts im Spektrum ist. Das Rauschen liegt mit $5 \cdot 10^{-5}$ RMS und $4 \cdot 10^{-4}$ Delta für 40 Scans in dem Bereich der auch bei der Messung erreicht wurden ist.

Anpassung der Wellenlängenkalibrierung („shift&squeeze“) wurde zusätzlich für die auf 160 Scans aufaddierten Spektren vorgenommen, dabei ergab sich keine Verringerung der Reststruktur. Dies steht im Einklang mit der für diesen Zeitraum sehr stabilen Temperatur des Spektrographen.

Langpfad mit Faserbündel 6+1 200 μ m (Bereich 333..381nm)
Zeitreihe von NO₂, HCHO, HONO, O₄, O₃ sowie Residuum und Intensität



Lampe: XBO450W
zunächst auf 600 μ m-Faser abgebildet, diese mit Sendebündel gekoppelt, Auskoppelung über Zentralfaser 200 μ m
Teleskopspiegel $f=1,5m$ $D=0,3m$
Strecke IUP-Physikalisches Institut, Reflektor aus 5 Elementen, sehr diesig
20 Scans, LP 4ch HP100, Polynom 3. Grades

Abbildung 111 Zeitreihe von NO₂, HCHO, HONO, O₄ und O₃ sowie der Reststruktur bei Einsatz von kombinierten Sendempfangsbündel mit 6+1 200 μ m-Fasern im Bereich von 333...381nm.

Die hier dargestellten Ergebnisse sind von der Sicht auf die Reststruktur die besten im Rahmen dieser Arbeit erreichten bei Langpfadmessungen. An der White-Zelle der EUPHORE-Kammer am CEAM/Valencia wurden jedoch noch kleinere Reststrukturen mit baugleicher PDZ als Detektor und gleichen Lampentyp erreicht und dies in einem Wellenlängenbereich mit erheblich stärkeren Lampenstrukturalen.

Fasereinkoppelung 6+1 200µm Abweichung der Lampenspektren

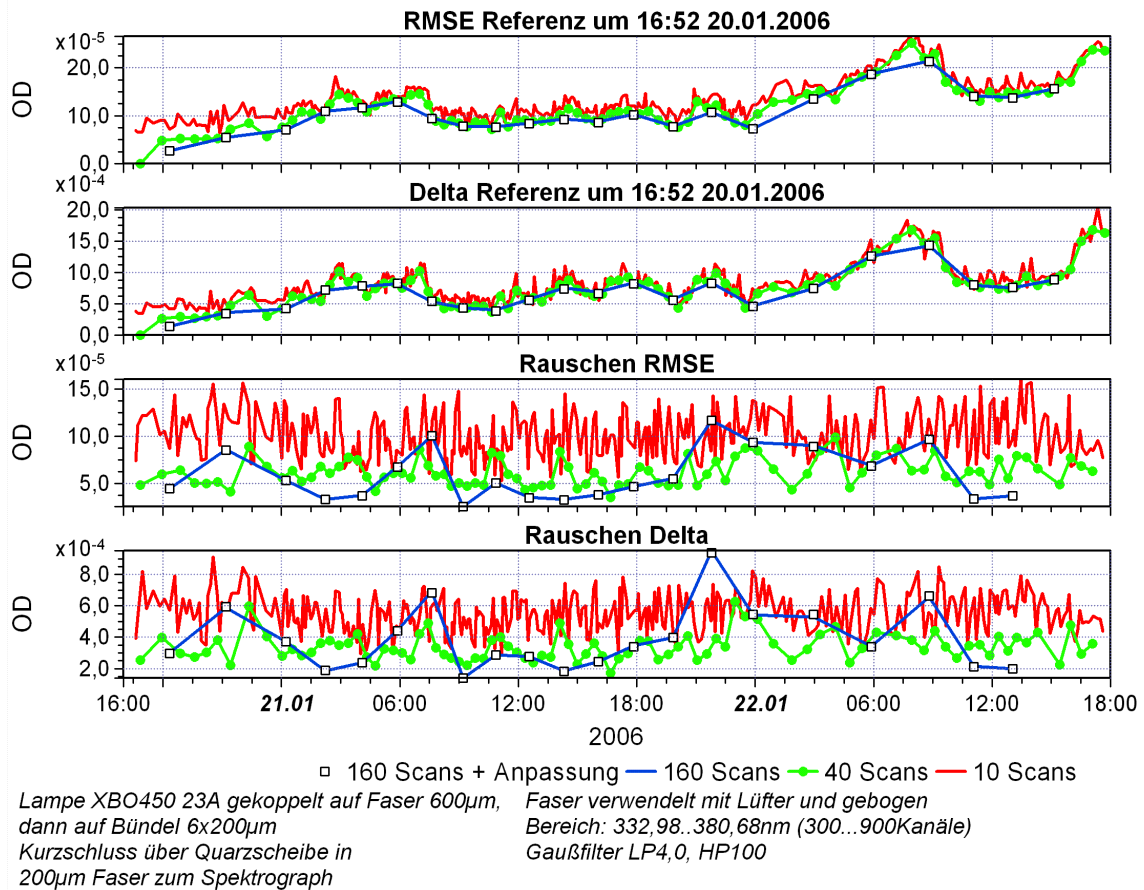


Abbildung 112 Zeitliche Entwicklung der Abweichungen der Lampenspektren bezogen auf das erste Spektrum, sowie des Rauschens als Differenz hintereinander folgender Spektren bei Einsatz von kombinierten Sende/Empfangsbündel mit 200µm-Fasern im Bereich von 333...381nm.

6.6.6 Erfahrungen aus weiteren Messkampagnen und Ausblick

Aufgrund dieser guten Ergebnisse wurde das Kombinationsfaserbündel bei darauf folgenden Langpfad-DOAS-Messungen im Rahmen der MCMA2006-Kampagne in Mexiko-Stadt für 3 Wochen eingesetzt und hat sich dabei erfolgreich bewährt (Kapitel 8). Die bei diesen Messungen auftretenden Reststrukturen fielen jedoch etwa zwei- bis dreimal höher aus. Dies kann auf die verwendete Lampe mit vom Typ PLI mit dem kleineren aber unruhigeren Leuchtfleck und sowie auf die aufgetretenen sehr hohen Säulendichten von NO₂, SO₂, O₃ und offensichtlich noch unidentifizierten Absorbern zurückgeführt werden. Am IUP in Heidelberg wurden noch weitere Messungen durchgeführt um speziell die Eignung für die Detektion von Aromaten im tiefen UV-Bereich unter 280nm zu untersuchen. Näheres dazu findet sich in Kapitel 9. Weiterhin wurde das Faserlangpfad-Teleskop bei Messkampagnen in Mace Head/Irland zur Detektion von Halogenverbindungen eingesetzt. Auf Basis dieser Technik wurde von Holger Sihler ein besonders einfaches und leicht transportierbares Teleskop konstruiert und Langpfad-Messungen an Vulkankratern durchgeführt (Sihler 2007). Zusammen mit neuen effizienten Lichtquellen wie Leuchtdioden und kleineren Spektrographen, erhält man ein kompaktes Messgerät zu Überwachungen von Spuren-

gasen mit deutlich geringeren materiellen und logistischen Aufwand, als er bisher für Langpfad-Messungen benötigt wurden ist.

6.7 Einfluss des Fasertyps auf die Qualität der Spektren

Bei Einsatz des Kombinationsfaserbündels mit einer Faser vom Typ 150/165UVPI als Empfangsfaser ergab sich ein Residuum, welches deutlich über den bei Verwendung anderer Fasern erreichten lag. Ein Beispiel für die Auswertung ist in Abbildung 107 zu sehen. Hier liegt das Residuum mit $1,57 \cdot 10^{-3}$ RMS ca. viermal höher als bei Verwendung einer Faser vom Typ 200/220UVPI als Empfangsfaser. Da sich in der Reststruktur keine typischen Lampenstrukturen finden, scheidet dessen Schwankung des Lampenspektrums als Ursache aus. Ein ähnliches Bild ergab sich, wenn die 150µm-Faser als Empfänger zunächst auf eine 600µm Faser plus Querschnittswandler in den Spektrograph gekoppelt wurde. Wurde die Faser bewegt, so führte dies zu einer starken Erhöhung der Reststruktur. Es zeigte sich das die Reststruktur auch stark von der Position der im Kurzschluss-System benutzten Streuscheibe abhing.

Um eine Beschädigung dieser, im Kombinationsbündel eingebauten, Faser als Ursache auszuschließen, wurden Testmessung mit einer zweiten Faser des selben Typs, aber in Ausfertigung als Einzelfaser durchgeführt. Diese führten aber zu den selben Ergebnissen wie bei der im Faserbündel eingesetzten Faser.

Abbildung 113 zeigt die Spektren bei direkter Einkoppelung der Xenon-Lampe in eine 150µm und 200µm Faser. Während sich bei der 200µm-Faser das gewohnte Xenonlampenspektrum ergibt, zeigt die 150µm ein deutliche wellenlängenabhängige Transmission. (Die Xenonlinien sind hier nur ganz schwach ausgeprägt, denn abgebildet wird nur das Zentrum des Lichtbogens).

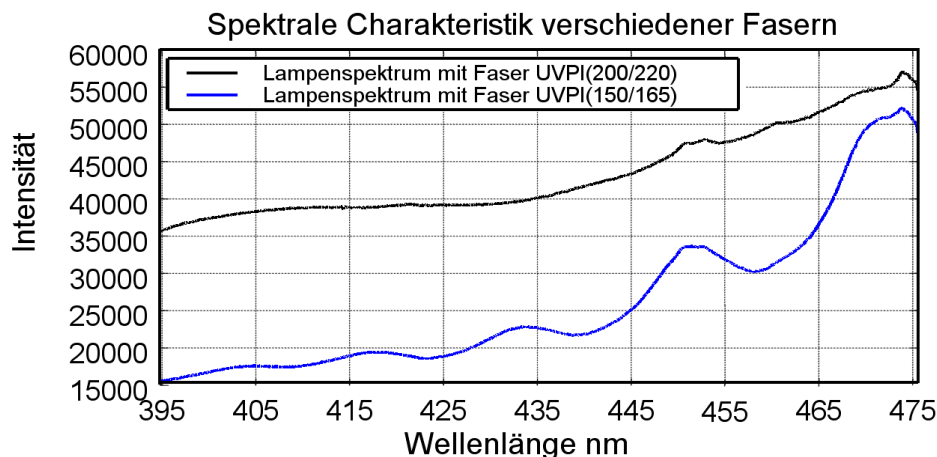


Abbildung 113 Wellenabhängige Transmission der Faser vom Typ 150/165UVPI im Vergleich zu Typ 200/220UVPI

Dies stellt für DOAS-Messungen noch keine Schwierigkeit dar, entscheidend ist die zeitliche Stabilität der Transmission. Deshalb wurde die Faser leicht in einer Weise bewegt, wie es etwa durch Wind oder bei Verfahren des Teleskops auf einen anderen Reflektor geschehen würde. Die so aufgenommen Spektren wurden jeweils durch ein Spektrum, aufgenommen bei unbewegter Faser zu Beginn der Messung, dividiert und logarithmiert. Abbildung 114 zeigt die Ergebnisse für die 150µm Faser und Abbildung 115 als Vergleich die Ergebnisse für 200µm. Die 150µm-Faser zeigt dabei Abweichungen von 10% bei leichter Bewegung bis zu 40% bei starker Biegung. Bei der 200µm-Faser ergeben sich bei leichter Biegung dagegen keine Abweichung größer als 0,05%. Erst bei sehr starker Biegung in der Nähe des minimalen Biegeradius kommt es zu stärkeren Abweichungen von

bis zu 3%. Die Ursache für die starken Transmissionsschwankungen der 150µm-Faser ist bisher nicht geklärt. Eine Charakterisierung von Seite der Faserhersteller liegt dazu nicht vor. Bei anderen Fasertypen wurden diesem Phänomen UV/Vis Bereich nicht beobachtet.

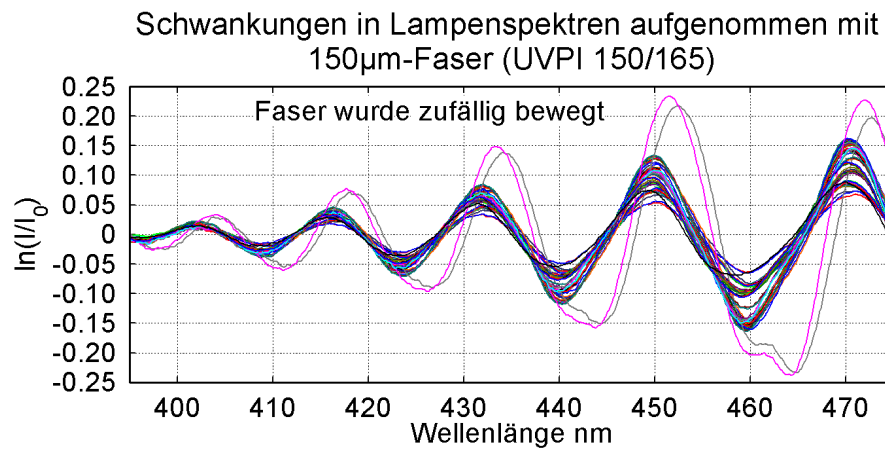


Abbildung 114 Transmission in 150µm-Faser ändert sich empfindlich bei Bewegung der Faser. Als I_0 wird Spektrum ohne Verbiegung der Faser verwendet. Es ergeben sich Differenzen bis fast 0,5 optischer Dichte.

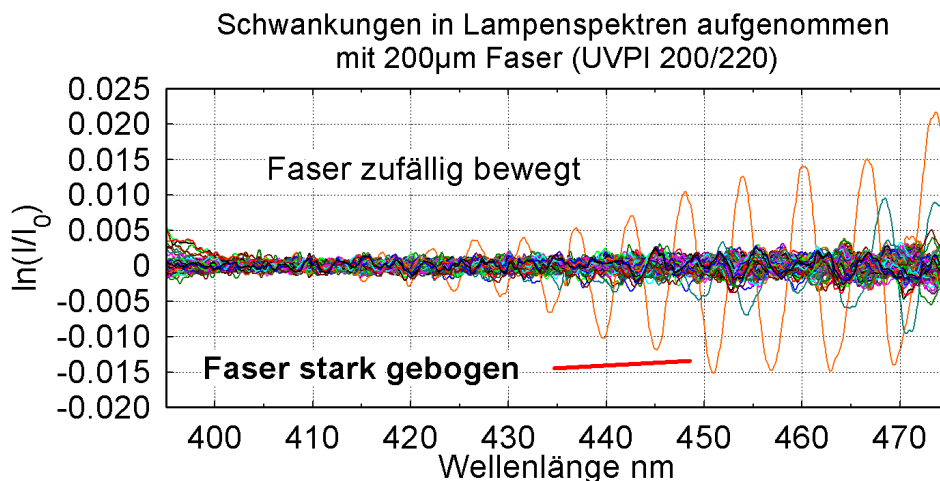


Abbildung 115 Transmission in 200µm-Faser ist weniger anfällig für Bewegung als 150µm-Faser. Die Abweichungen bleiben unter $5 \cdot 10^{-4}$. Erst starke Biegung führt zu Differenz bis 0,03.

6.7.1 Langpfad-Messung im Bereich des Nahen Infrarot

An dieser Stelle soll noch erwähnt werden, dass versuchsweise Langpfad-Messungen mit dem Fasersystem im Bereich des nahen Infrarot von 1600 bis 1660nm durchgeführt wurden, mit dem Ziel Methan und CO₂ Absorptionen zu messen. Als Detektor wurde eine speziell für den IR-Bereich ausgelegte CCD-Kamera verwendet und als Lichtquelle eine Xenonlampe vom Typ PLI benutzt. Während die Transmission für diese Art von Messung ausreichend gewesen wäre, zeigte sich sehr starke Strukturen von einigen Prozent optische Dichte, welche offensichtlich durch die 200µm Fasern des Bündel hervorgerufen wurde. Ähnlich wie bei der 150µm-Faser im UV und sichtbaren Spektralbereich ergaben sich starke Strukturen schon bei leichter Bewegung der Fasern.

6.8 Temperaturstabilisierte Leuchtdioden als Lichtquelle für das Faserlangpfadteleskop

Hochleistungsleuchtdioden sind eine interessante Alternative zu Xenonhochdrucklampen als Lichtquelle für Langpfad-DOAS-Anwendungen. Diese bieten spektrale Strahlungsdichten die mit denen von Hochdrucklampen durchaus vergleichbar sind, dabei aber nur einige Watt elektrische Leistung und einigen geringeren technischen Aufwand benötigen. Darüber hinaus existieren für den sichtbaren und infraroten Bereich Dioden die diese hinsichtlich Preis und Lebensdauer Xenonhochdrucklampen weit überlegen sind.

Die prinzipielle Einsetzbarkeit wurde bereits von Christoph Kern (*Kern 2004*) bei Direkt-einkoppelung in ein Koaxiallangpfad gezeigt. Aufgrund der geringen Intensität stellt jedoch die Justage des Teleskop, die zunächst nach Sicht erfolgen muss, eine große Schwierigkeit dar und steht einem mobilen Einsatz entgegen. Weiterhin zeigen einige der verwendeten Leuchtdioden eine starke Fabry-Perot Etalonstruktur, die sehr empfindlich von Position und Blickwinkel auf den Chip abhängt. Damit ergibt sich das gleiche Problem der Repräsentativität des über eine Kurzschluss-Optik aufgenommen Lampenspektrum wie bei der Xenonlampe. Weil dabei fast nie genau die gleiche Stelle der Lichtquelle abgebildet wird, ist eine hohe Reststruktur die Folge. Anwendung der Fasereinkoppelung sollte auch in diesem Fall zu einer verbesserten Charakterisierung des Spektrums der Lichtquelle führen. Weiterhin hängt das Spektrum einer LED über die Bandlücke von der Temperatur ab. Nach *Kern 2004* ergibt sich eine Abhängigkeit der Wellenlänge von Temperatur zwischen 0,024nm bis 0,03nm pro Kelvin. Dies bedeutet, dass eine Temperaturstabilisierung für LED notwendig ist, insbesondere dann wenn sie eine Etalonstruktur aufweisen. Die Stabilisierung lässt sich mit der Kühlung der LED kombinieren, wodurch sich deren Leistung und Lebensdauer erhöhen lässt. Die Stabilität des Spektrums hängt auch stark von der Stabilität der Stromversorgung ab. Um diese zu gewährleisten wurde eine Konstantstromquelle verwendet welche von *Kern 2004* konstruiert wurde.

Verwendet wurde eine blaue LED vom Typ LHXL-LR3C des Herstellers *FutureElectronics*. Diese LED hat eine Zentralwellenlänge von 455nm und bei einem maximalen Strom eine Leistungsaufnahme von 3900mW. Die LED lag in einer Ausführung vor bei der diese auf Epoxydharz-Platte montiert war.



Abbildung 116 Foto der verwendeten Leuchtdiode vom Typ LHLL-LR3C

Temperierung der LED

Zur Temperierung wurde eine Kaskade aus drei Peltier-Elementen eingesetzt, welche auf einen Kühlkörper montiert wurden. Die Regelung erfolgte mittels eines Analogreglers. Als Temperatursensor wurde ein PT100 eingesetzt der unmittelbar neben die Kunststoffkappe des LED-Chips angebracht wurde. Die verwendete Peltier-Kaskade mit Kühlkörper und Regler dienten ursprünglich zur Temperierung einer Photodiodenzeilenkamera. Das Kammergehäuse mit Quarzscheibe konnte evakuiert bzw. mit Stickstoff o.ä. gefüllt werden. Dadurch ließ sich Reifbildung auf der LED verhindern. Bei 20°C Außentemperatur und 700mA Diodenstrom konnte eine Temperatur von -24°C erreicht werden. Dies ist jedoch nicht die Temperatur des Chips, die im Betrieb einige Grad darüber gelegen haben dürfte.

Die LED wurde mittels Quarzlinse mit $f=50\text{mm}$ über eine $600\mu\text{m}$ -Faser in das bisher verwendete Teleskop eingekoppelt. Die Auskoppelung erfolgte hier mit Umlenkspiegel (Koaxialteleskop $f=1,5\text{m}$). Als Empfangsfaser wurde ebenfalls eine $600\mu\text{m}$ -Faser eingesetzt die mit einem Querschnittswandler gekoppelt war. Die so erreichte Intensität bei 452nm betrug etwa ein sechstel verglichen mit einer Xenonlampe vom Typ PLI bei 23A .

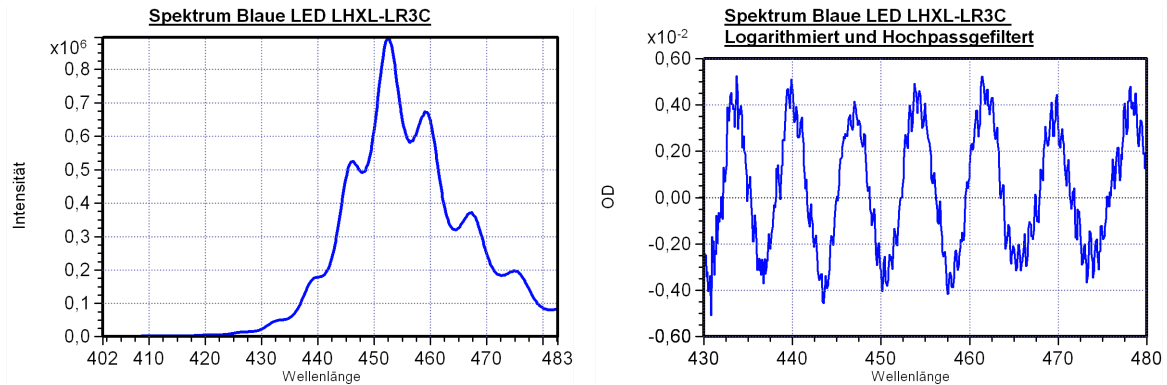


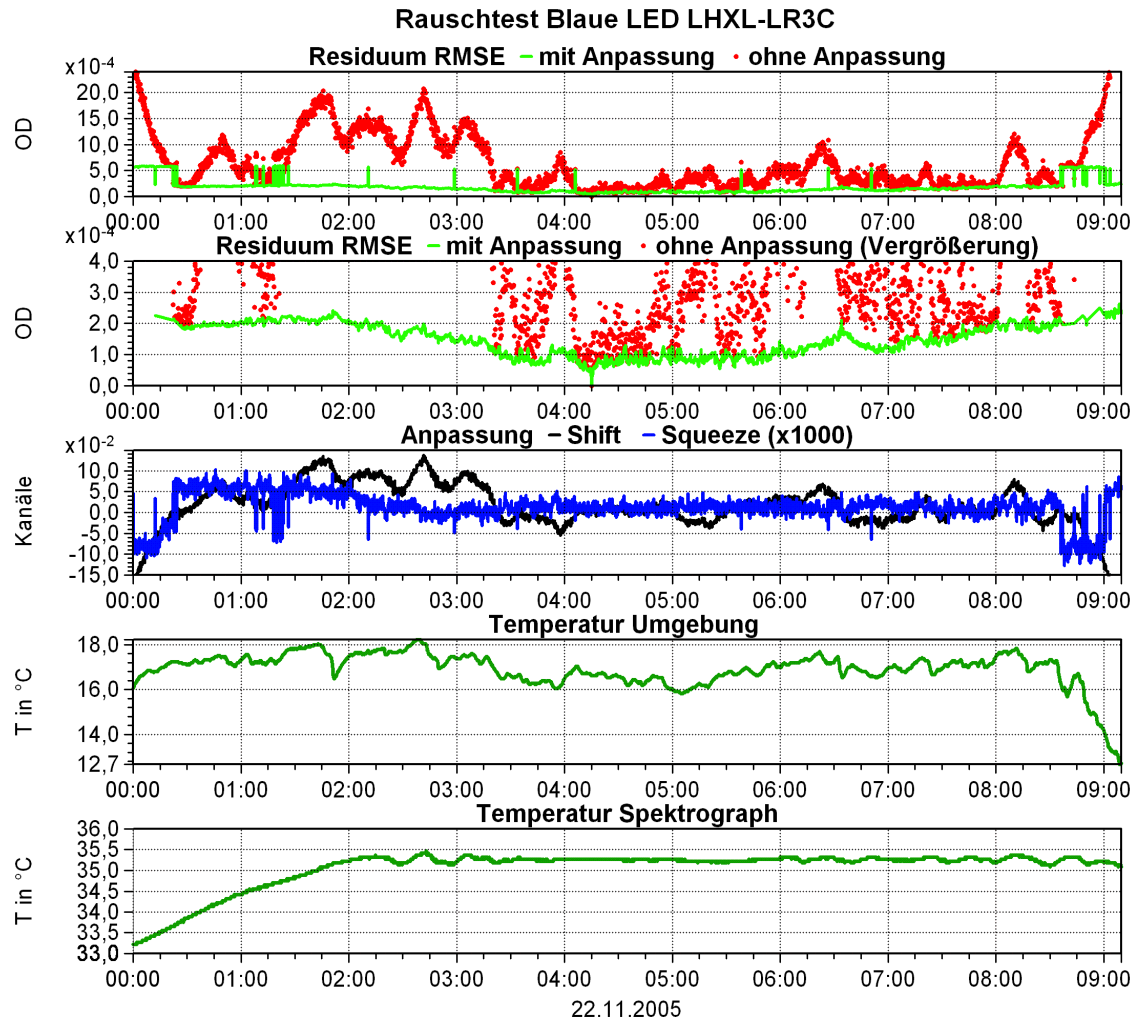
Abbildung 117 Spektren der LED LHXL-LR3C, Intensität und logarithmiert und hochpassgefiltert

Rauschtest mit temperierter LED

Für einen Rauschtest wurde die Einkoppelfaser direkt mit der Auskoppelfaser und somit über den Querschnittswandler mit dem Spektrographen verbunden. Der Diodenstrom betrug 700mA . Die Temperatur der LED wurde auf -20° stabilisiert. Nach der Einschwingphase ergaben Stichproben eine Stabilität der Temperatur von unter $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Eine Aufzeichnung der Temperatur der LED für jedes Spektrum liegt nicht vor, dafür aber für die der Außentemperatur und die des Spektrographen. Zur Untersuchung wurde ein Zeitbereich ausgewählt bei dem sich die Regelung für die Temperatur des Spektrographen sich noch in der Einschwingphase befand, als auch bereits eine stabile Temperatur erreicht wurde. Die Ergebnisse des Rauschtests werden zusammen mit den Temperaturen in Abbildung 118 gezeigt. Pro Spektrum wurden 100 Scans aufaddiert. Die gesamte Integrationszeit pro Spektrum betrug 70 Sekunden.

Alle Lampenspektren wurden gegen eine Referenz aufgenommen um 4:15 22.11.2005 ausgewertet. Die Auswertung erfolgte mit Bandpassfilterung in einem Bereich von 437 bis 477nm mit und ohne Anpassung der Wellenlängenkalibrierung. Ohne Anpassung der Wellenlängenkalibrierung ergeben sich schon nach wenigen Minuten eine Reststruktur von $2 \cdot 10^{-4}\text{RMS}$ (rote Kurve) erreicht und bis $2 \cdot 10^{-3}$ anwachsen kann. Mit Anpassung also Optimierung durch Verschiebung und Skalierung bleibt die Reststruktur für einen Zeitraum von einer Stunde vor bzw. nach der Referenz bei $1 \cdot 10^{-4}\text{RMS}$ um danach auf etwa $2 \cdot 10^{-4}$ anzusteigen. Vereinzelt finden sich höhere Werte von $5 \cdot 10^{-4}\text{RMS}$. Da diese aber als Sprünge auftreten wird eine elektronische Störung vermutet. Die Parameter „shift“ und „squeeze“ sind ebenfalls in Abbildung 118 angeben. Dabei ist zu erkennen, dass es vor allem zu einer Verschiebung der Struktur kommt. Dabei erzeugt eine Verschiebung von $0,1$ Kanälen, dies entspricht eine Wellenlängendifferenz von 7pm , eine Reststruktur von etwa $1,8 \cdot 10^{-3}$. Der Vergleich mit der Umgebungstemperatur legt einen Zusammenhang nahe. Es lässt sich hier jedoch nicht klären, ob die Ursache im Drift der Etalonstruktur der LED liegt, sich das Spektrum also tatsächlich verändert hat oder die Wellenlängenkalibrierung des Spektrographen nicht hinreichend stabil war. Ebenfalls von der Temperatur beeinflusst wird auch die Mechanik der Optik für die Abbildung der LED auf die Faser. In Abbildung 119 sind Beispiele für Reststrukturen wie sie ohne (links) und mit (rechts) Anpassung der Wellenlängenkalibrierung auftraten, zu sehen. Ohne Anpassung ergeben sich Strukturen die sich aus der Interferenz zwei zueinander verschobener Etalonstrukturen erklären lassen.

Durch die Anpassung kann diese Verschiebung weitestgehend korrigiert werden. Die Reststrukturen bestehen vor allem aus weißem Rauschen.



LED LHXL-LR3C auf -20°C stabilisiert
mit Linse auf 600µm-Faser abgebildet und
auf Querschnittswandler gekoppelt

Spektrograph Acton 500 600Linien/mm
Wellenlänge 437..477nm
(Kanäle 450..950)

Referenz ist Spektrum
von 04:15:02,8 22.11.2005
100Scans pro Spektrum
Integrationszeit: 70s

Abbildung 118 Rauschtest mit LED LHXL-LR3C (Blau). Alle Lampenspektren wurden gegen eine Referenz aufgenommen um 4:15 22.11.2005 ausgewertet.

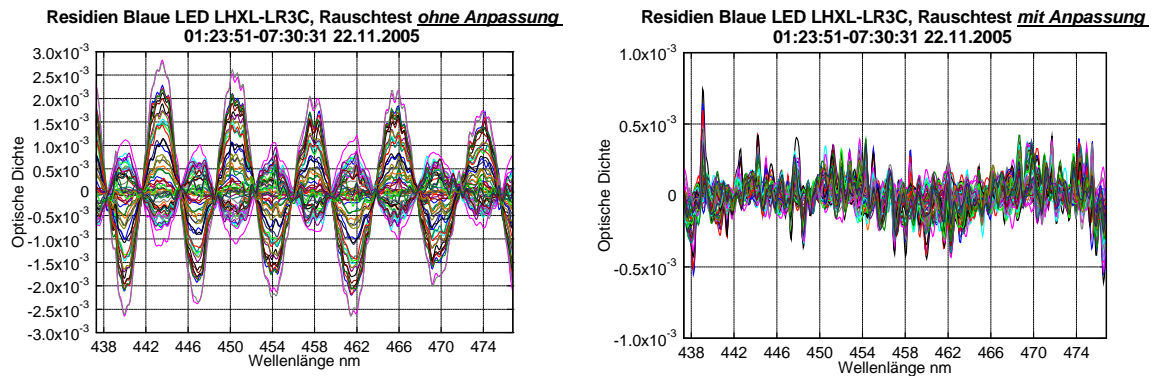


Abbildung 119 Reststrukturen aus Rauschtest mit LED LXHL-LR3C (Blau) links: ohne Anpassung: rechts: mit Anpassung („shift&squeeze“)

6.8.1 Atmosphärenmessungen mit fasergekoppelter und temperierter LED

Zum Einsatz der LED Lichtquelle für DOAS-Messungen in der Atmosphäre wurde das bisher verwendete Teleskop in Koaxialausführung mit Fasereinkoppelung verwendet und auf den Reflektor am Physikalischen Institut ausgerichtet. Als Kurzschluss-Optik wurde ein Retroreflektor benutzt, je nach Messdauer alle 10 bis 30 Minuten, in den Strahlengang gefahren wurde. Die Messungen wurden vom 23. bis 26.11.2005 durchgeführt. Abbildung 120 zeigt ein Beispiel eine Auswertung aufgeschlüsselt nach den einzelnen Absorbern. Angefittet wurden zusätzlich das Lampenspektrum, die Lampenabweichung sowie ein Polynom 3. Grades. Für das Lampenspektrum wurde die Anpassung der Wellenlängenkalibrierung erlaubt. Die Reststruktur beträgt $7,7 \cdot 10^{-4}$ RMS bzw. $3,6 \cdot 10^{-3}$ Delta und enthält keine sichtbare Etalonstruktur. Bei von Kern 2004 durchgeführten Messung mit Direkteinkoppelung der LED selben Typs, musste eine typische Etalonstruktur in die Fitprozedur einbezogen werden und entsprach eine optischen Dichte von 0,15 (Delta). Damit wurde ein Residuum von $7 \cdot 10^{-3}$ (Delta) erreicht. Es ergibt sich also die durch Fasereinkoppelung und Temperaturstabilisierung eine erhebliche Verbesserung in der Charakterisierung des Spektrums der verwendeten LED.

Fitergebnis Blaue LED LHXL-LR3C, 24.11.2005 18:13:35 Fasereinkoppelung Koaxialtyp-Langpfad

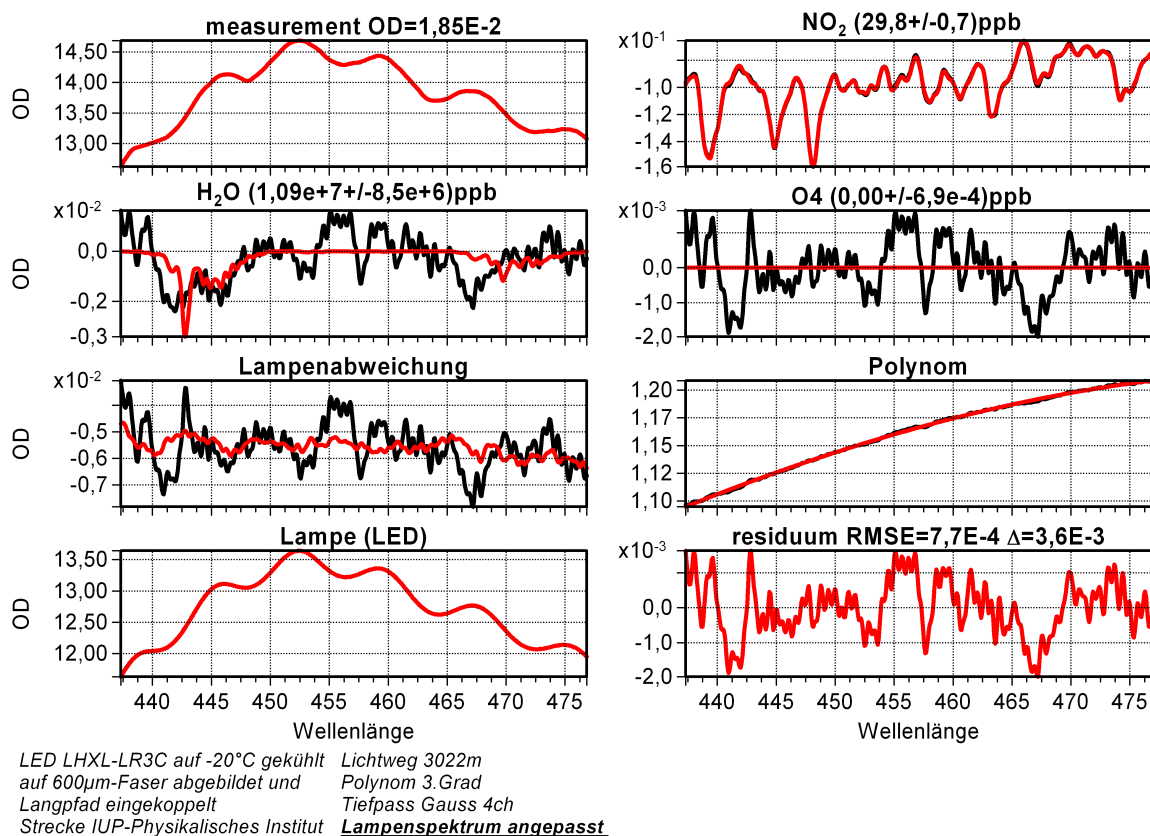


Abbildung 120 Beispielauswertung von NO_2 und H_2O mit Leuchtdiode LHXL-LR3C als fasergekoppelte Lichtquelle am Langpfad mit 20 Scans pro Spektrum.

6.8.2 Entfernung der Etalonstruktur durch Sperrbandfilter

Die durch Etalonstruktur hervorgerufene Reststruktur lässt sich annähernd durch eine Sinuskurve beschreiben, d.h. sie kann durch wenige Fourierkoeffizienten dargestellt werden. Damit kann diese durch einen entsprechend gewählten Sperrbandfilter unterdrückt werden. Zur Bestimmung der Filtercharakteristik wird die Fouriertransformierte einer typischen

Reststruktur bestimmt (Abbildung 121). Die x-Achse ist in diesem Fall keine Frequenz, sondern gibt die entsprechende Strukturbreite in Kanälen an. Es ergibt sich ein Peak zwischen 40 und 50 Kanalbreiten. Der Filter muss also Strukturen dieser Breite unterdrücken.

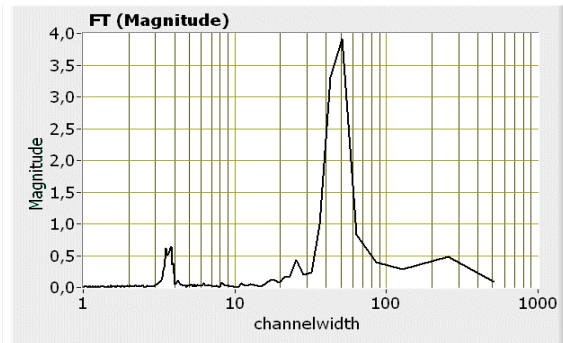


Abbildung 121 Fouriertransformierte einer durch Etaloneffekt hervorgerufenen Reststruktur

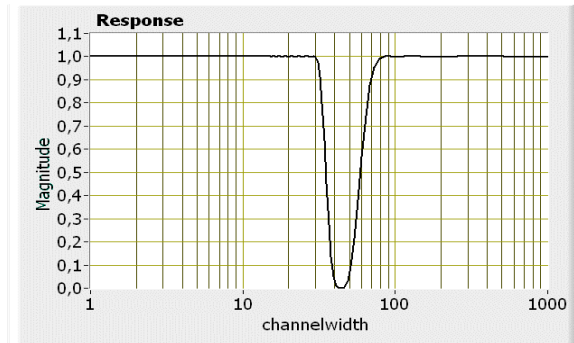


Abbildung 122 Sperrbandfilter zur Unterdrückung von Etalonstrukturen

Abbildung 122 zeigt die sich so ergebende Filtercharakteristik, wie durch Verwendung eines FIR-Schmalbandfilters erreicht wurde. Ein kleinerer Peak erscheint bei 3,8 Kanälen. Dies ist auf eine weitere Etalonstruktur zurückzuführen und wird durch Tiefpassfilterung unterdrückt.

In Abbildung 123 ist zunächst der Fit aus Abbildung 120 ohne nichtlineare Anpassung des Lampenspektrums zu sehen. Es ergibt sich die schon aus den Rauschtests bekannte sinusförmige Reststruktur. Ergebnis der Anwendung der Bandsperre wird in Abbildung 124 gezeigt. Mit $5,5 \cdot 10^{-4}$ RMS ergibt sich ein geringeres Residuum als bei nichtlinearer Anpassung ($7,7 \cdot 10^{-4}$ RMS). Dabei ist zu berücksichtigen, dass auch Spurenstoffstrukturen durch den Filter unterdrückt werden.

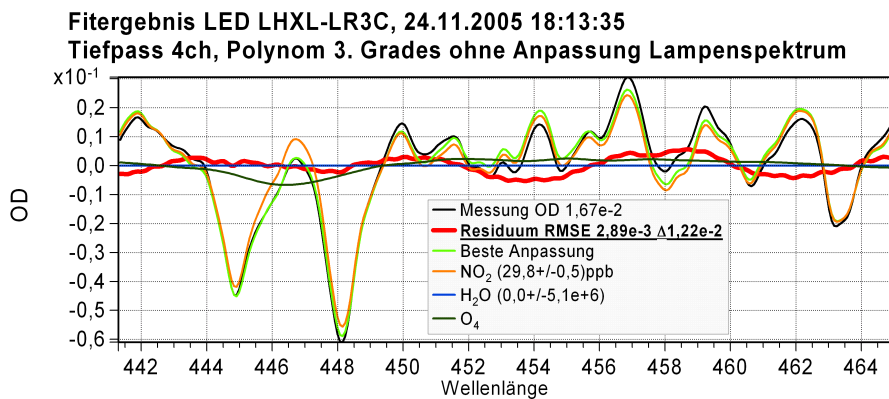


Abbildung 123 Beispielauswertung von NO_2 und H_2O mit Leuchtdiode LHXL-LR3C als Lichtquelle mit starken Etalonstrukturen der LED

Die Zeitreihe von NO_2 , Wasser sowie Reststruktur und Intensität bei Einsatz der blauen LED LHXL-LR3C wird in Abbildung 125 gezeigt. Die Etalonstruktur wurde durch Bandsperre unterdrückt und zusätzlich die nichtlineare Anpassung für die optische Dichte erlaubt. Es ergibt sich eine Reststruktur von im Mittel $5,3 \cdot 10^{-4}$ und $2,9 \cdot 10^{-3}$. Dies ist etwa 40% höher als bei Verwendung der Xenon-Lampe vom Typ PLI. Allerdings sind hierbei die höheren NO_2 Absorptionen nicht berücksichtigt. Damit ist die hier untersuchte Leuchtdiode eine gute Alternative zu den Xenon-Hochdrucklampe für DOAS-Messungen im blauen Spektralbereich.

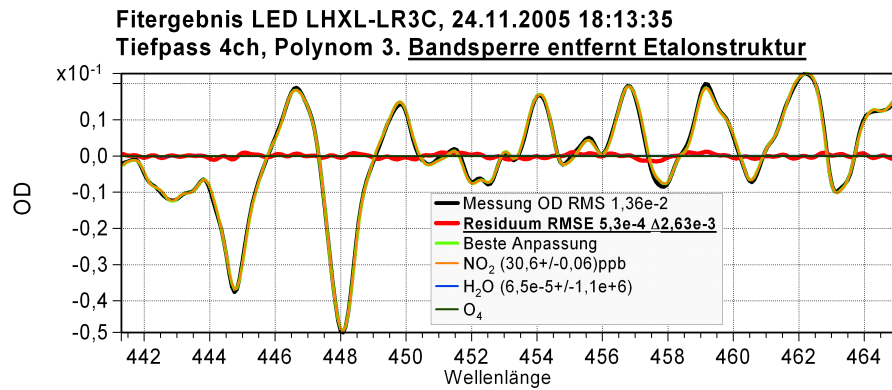
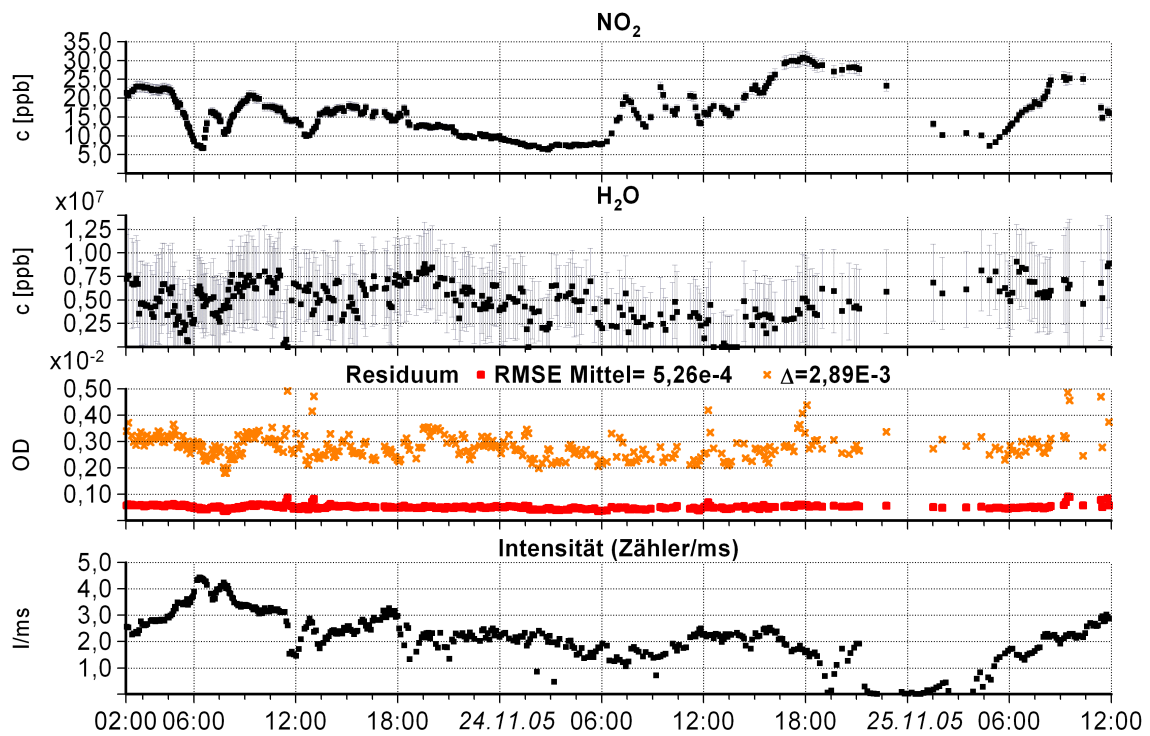


Abbildung 124 Entfernung der Etalonstruktur der Leuchtdiode LHXL-LR3C durch Bandsperre
Zeitreihe von NO_2 und Wasser gemessen mit LED LHXL-LR3C

Untersuchungen von weiteren LEDs auch im ultravioletten Bereich waren mittlerweile Gegenstand einer weiteren Diplomarbeit von Holger Sihler (*Sihler 2007*).

Blaue LED LHXL-LR3C als Lichtquelle: Zeitreihe NO_2 , H_2O und Reststruktur



LED LHXL-LR3C auf -20°C stabilisiert, Lichtweg 3022m, Bereich: 437..477nm (Kanäle450..950)
über 600 μm -Faser in Langpfad eingekoppelt, Polynom 3.Grades (nicht gezeigt O_4)
Strecke IUP-Physikalisches Institut, Tiefpass Gauss 4ch
Heidelberg (5 Retroreflektoren), + Bandsperre für Etalonstruktur

Abbildung 125 LED LHXL-LR3C (Blau) als Lichtquelle: Zeitreihen von NO_2 , H_2O , Reststruktur sowie der Intensität, bei Anpassung der Wellenlängenkalibrierung und Bandsperre für Etalonstrukturen

6.9 Übersicht über erreichte Reststrukturen

Die in diesem Kapitel am Langpfad-Teleskop mit verschiedenen Konfigurationen erreichten Reststrukturen werden in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11 Mittlere Reststrukturen (RMS und maximale Differenz bzw. „Delta“) die bei den hier vorgestellten Konfigurationen erreicht wurden. Für alle diese wurde der gleiche Spektrograph (Acton 500) mit dem gleichen Gitter 600Linien/mm verwendet. *) Lampenspektrum und Abweichung angefüttet

Konfiguration	Datum	Lichtquelle	Wellenlänge	RMS (Mittel)	Differenz (Mittel)
Koaxialsystem Direkteinkoppelung	6.-9.8.2005	PLI 500W/2	402-465nm	$3,2 \cdot 10^{-3}$ $1,2 \cdot 10^{-3*})$	$3,1 \cdot 10^{-2}$ $8,4 \cdot 10^{-3*})$
Koaxialsystem Fasereinkoppelung	9.8-12.8.2005	PLI 500W/2	402-465nm	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$
	22-23.9.2007			$3,8 \cdot 10^{-4*})$	$2,4 \cdot 10^{-3*})$
Koaxialsystem Fasereinkoppelung	23-25.11.2005	Blaue LED	437-477nm	$5,3 \cdot 10^{-4*})$	$2,9 \cdot 10^{-3*})$
Fasersystem 6x200 μ m	18.1.2006	XBO 450	394-441nm	$3,4 \cdot 10^{-4*})$	$2,0 \cdot 10^{-3*})$
			394-461nm	$7,2 \cdot 10^{-4*})$	$6,2 \cdot 10^{-3*})$
	20.-22.1.2006		333-381nm	$1,5 \cdot 10^{-4*})$	$8,7 \cdot 10^{-4*})$

6.10 Zusammenfassung und Ausblick – Faseroptik am Langpfad-Teleskop

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass mit einer fasergekoppelten Lichtquelle am DOAS-Langpfadteleskop die Charakterisierung der Lichtquelle deutlich verbessert werden kann. Dies wurde sowohl für Xenon-Hochdrucklampen als auch Leuchtdioden mit starken Etalonstrukturen nachgewiesen. Der Vorteil in der Verwendung der Fasereinkoppelung ergibt sich dabei daraus, dass immer die selbe Fläche der Lichtquelle in das DOAS-Instrument abgebildet wird. Die Faser „sieht“ somit immer das gleiche Spektrum, solange sich die Lichtquelle nicht selbst verändert. Damit wurden die in Kapitel 5 erhaltenen Ergebnisse der mit der Fasereinkoppelung an der White-Zelle bestätigt.

Mit der Kombination von Sende- und Empfangsfasern in einem Bündel, ergab sich ein neues Konstruktionsprinzip für Langpfad-Teleskope. Diese bestehen im Prinzip nur noch aus dem Hauptspiegel und dem Faserbündel nahe des Brennpunktes. Damit sind bedeutend leichtere Aufbauten möglich. Diese Fasertyp-Teleskope sind unempfindlicher gegen mechanische Störungen und viel leichter zu bedienen. Insbesondere die Justage ist gegenüber dem herkömmlichen Koaxialsystem deutlich einfacher.

Die erheblich gesteigerte Transmission des neuen Aufbaus, lässt sich zum Teil auf diese einfachere Justage zurückführen. Die höhere Transmission erlaubt entweder kürzere Integrationszeiten oder den Bau von kleineren Teleskopen, die besser für einen mobilen Einsatz geeignet sind. In Kapitel 7 wird gezeigt werden, dass auch bei optimaler Justage, das neue Fasertyp-Langpfadteleskop dem herkömmlichen Koaxialtyp-Teleskop in der Transmission überlegen ist.

Weiterhin wird ein besonders einfaches Kurzschluss-System ermöglicht, indem eine rückstreuende Scheibe vor das gemeinsame Ende des Faserbündels gesetzt wird. Damit entfällt das bisher notwendige Einfahren von Spiegelkombinationen oder das Schwenken des Teleskops auf einen in der Nähe befindlichen Reflektor.

Das neue Fasertyp-Teleskop wurde bereits bei verschiedenen Feldmesskampagnen erfolgreich eingesetzt. Die einfachere und kleinere Bauweise ermöglicht die Durchführung von Langpfad-DOAS-Messungen auch an Orten, an denen dies zuvor aufgrund des logistischen Aufwandes mit dem herkömmlichen Aufbau nicht möglich war.

Trotz der verbesserten Charakterisierung der Lichtquelle ist die Reststruktur in typischen Atmosphärenmessungen höher als sie nach dem Rauschen, bestimmt durch kurzzeitig hintereinander aufgenommene Lampenspektren, sein dürfte. Liegen die Spektren zeitlich weiter auseinander, so erhöht sich die Reststruktur deutlich. Dies kann bereits nach wenigen Minuten der Fall sein. Bei Langpfad-DOAS-Messungen liegen aber oft mehrere Minuten zwischen der Aufnahme des Atmosphären- und des Lampenspektrums.

Neben Temperaturschwankung im Spektrograph, welche durch Anpassung der Wellenlängenkalisierung („shift und squeeze“) weitestgehend ausgeglichen werden sollte und Veränderungen der Lampe wird auch eine Änderung der Empfindlichkeit der Photodiodenzeile als Ursache vermutet. Denn dieses Verhalten wurde auch in Wellenlängenbereichen beobachtet, in denen die Xenon-Lampe keine Strukturen zeigt, bzw. die entstehenden Reststrukturen nicht Lampenstrukturen zugeordnet werden können.

Langfristige Veränderungen der Diodenempfindlichkeit wurden bereits mehrfach beobachtet z.B. von *Veitel 2002*. Weitere Untersuchung zum Kurzzeitverhalten der Photodioden wurden von D. Pöhler, J. Buxmann und A. Schubert durchgeführt (siehe kommende Arbeiten). Dabei zeigte sich auch bei Verwendung von Halogenlampen ein deutlicher Anstieg der Reststruktur mit wachsendem zeitlichen Abstand der Spektren (*Pöhler 2007*). Entsprechende Messungen mit CCD-Kameras als Detektor zeigen eine weniger ausgeprägte Änderung der Empfindlichkeit und damit einen geringeren Anstieg der Reststruktur. Vergleichende Untersuchungen von Atmosphärenmessungen mit Photodiodenzeilen und CCD-Kameras unter Verwendung des Fasertyp-Teleskops, finden zur Zeit der Erstellung dieser Arbeit statt. Dabei werden auch Alternativen zu der hier verwendeten Streuscheibe für das Kurzschlussystem untersucht, um Lampenspektren in kürzeren zeitlichen Abständen aufnehmen zu können.

7 Mathematische Modellierung des Langpfad-Teleskops

Die bisher durchgeführten Versuche mit kombinierter Sende/- und Empfangsfaser haben zu einer höheren Intensität geführt, als beim Einsatz des herkömmlichen Koaxialtyp-Langpfadteleskops. Dies kann zum Teil auf eine leichtere Justage zurückgeführt werden. Um den Intensitätsgewinn aber tatsächlich zu verstehen, ist eine mathematische Modellierung notwendig, damit die optimale Kombination von Brennweite, Apertur sowie Faser- und Reflektorgröße bestimmt werden kann.

In diesem Kapitel wird zunächst der Strahlengang am Langpfadteleskop über Ray-Tracing in zwei Dimensionen modelliert und anschließend die theoretisch erreichbare Transmission für Koaxialtyp- und Faserlangpfad berechnet. Berechnungen zum Koaxialtyp-Teleskop wurden bereits in früheren Arbeiten durchgeführt *Axelson 1990*, *Rudolf 1993* und *Stutz 1996*. Diese werden zum Teil noch einmal nachvollzogen, um ein vollständiges Bild der Funktionsweise im Vergleich zum neuem Typ des Fasertyp-Teleskops zur erhalten.

7.1 Berechnung des Strahlenganges über Ray-Tracing

Ray-Tracing ist eine Standardmethode zur Berechnung des Strahlengangs in optischen Aufbauten, bei denen die Modellierung auf die geometrische Optik beschränkt werden kann. Die Methode beruht auf der Zerlegung des von der Lichtquelle ausgehenden Strahlungsfeldes in einzelne Strahlen für welche der jeweilige Weg durch die optischen Elemente berechnet wird. Die dazu nötigen Operationen sind im wesentliche die Propagation eines Strahles, Bestimmung des Auftretspunktes auf Linsen oder Spiegeln d.h. die Bestimmung des Schnittpunktes einer Gerade mit einem Paraboloid oder Kugelfläche und daraus die Berechnung des Brechungs- bzw. Reflexionswinkels. Die Intensität in der Bildebene lässt sich im einfachsten Fall aus der Anzahl der Strahlen pro Fläche bestimmen. Bei detaillierter Betrachtung wird auch die Transmission bedingt durch Absorption bzw. Streuverluste an Oberflächen sowie winkelabhängige Reflexivität bzw. Transmission (Fresnelsche Formeln) für jeden einzelnen Strahl berücksichtigt. Für eine möglichst wirklichkeitstreue Modellierung wird eine sehr hohe Anzahl von Strahlen und ein entsprechend hoher Rechenaufwand benötigt

Es existieren eine Vielzahl von Anwendungen die Ray-Tracing in unterschiedlichen Umfang anbieten. Dazu gehören frei erhältlichen Programmen wie *WinLens* mit welchen sich z.B. Spotdiagramme erstellen lassen um die Abbildungsfehler einfacher Optiken zu untersuchen, sowie kommerziell vertriebene Produkte die es ermöglichen sehr komplexe Optiken hinsichtlich Transmission oder Qualität der Abbildung zu optimieren.

7.2 Software zur zweidimensionalen Modellierung

Da zur Modellierung eines Langpfadesteleskops nur drei bzw. vier reflektierende Fläche und ein bis zwei Blenden benötigt werden, wurde auf die Anschaffung einer kommerziellen Ray-Tracing-Software verzichtet. Einfache, frei erhältliche Programme bieten jedoch keine Retroreflektoren als optische Elemente bzw. sind in der Anzahl der optischen Fläche stark limitiert so dass sich diese nicht aus Spiegel simulieren lassen. Deshalb wurde unter *LabView* das Programm *Langpfad-Sim* zur zweidimensionalen Modellierung des Strahlengangs am Langpfadteleskop erstellt. Mit der Reduzierung auf zwei Dimensionen vereinfachen sich die notwendigen Berechnungen erheblich.

Das Programm bietet die Auswahl von Brennweite, Durchmesser und Art des Hauptspiegels (parabolisch, sphärisch oder ideal) die Position und Durchmesser von Empfänger und

Sender, die Entfernung zum Reflektor und dessen Größe und ob es sich beim Reflektor um ein Array aus Retroreflektoren oder einen ebenen Spiegel handelt. Darüber hinaus kann zwischen Koaxialtyp oder Faserlangpfad gewählt werden. Für das Koaxialtyp-Langpfadteleskop wird dazu ein zusätzlicher, ebener Spiegel zwischen Brennpunkt und Hauptspiegel gesetzt. Zur Simulation des Strahlengangs wird die Sendefläche bzw. gerade gleichmäßig in Abschnitte zerlegt. Von jedem dieser Abschnitte geht ein Strahlenbündel aus, das so gewählt wird, dass der Hauptspiegel vollständig und gleichmäßig abgedeckt wird. In drei Dimensionen würde jedoch von jedem Punkt ein Büschel in Form eines Kegels ausgehen, und damit die Zahl der Strahlen linear mit dem Winkel zunehmen. Dies muss berücksichtigt werden, damit etwa der quadratische Zusammenhang zwischen Hauptspiegelradius und Transmission auch durch die zweidimensionale Modellierung richtig wiedergegeben wird. Am einfachsten gelingt dies durch entsprechende Normierung der Intensität jedes einzelnen Strahls in Abhängigkeit seines Winkels zur optischen Achse.

Durch Summe über die Intensitäten der Strahlen, welche auf die Empfangsfläche treffen, ergibt die Transmission des Systems.

Das Array aus Retroreflektoren wird dabei einfach als ein Element angesehen, das einen Strahl unter dem Einfallswinkel zurückwirft. Dabei kann ein fester oder zufälliger Versatz des Strahls innerhalb vorgegebener Grenzen erfolgen. Die Beschränkung auf zwei Dimensionen ist insofern berechtigt, da es bei rotationssymmetrischen Problemen ausreicht, den Strahlengang in einer Schnittebene auf der optischen Achse zu bestimmen. Dies gilt allerdings für das Langpfad-Teleskop nur im statistischen Mittel über alle Strahlen. Aufgrund des Strahlversatzes am Retroreflektor, jedoch nicht für den einzelnen Strahl. In einer zweidimensionalen Modellierung kann nicht berücksichtigt werden, dass ein Strahl auch aus der Ebene heraus versetzt bzw. von einer anderen in diese hinein versetzt wird. Damit kann die Intensität am Empfänger hervorgerufen durch den Strahlversatz nur abgeschätzt werden.

Das Programm *Langpfad-Sim* eignet sich aber dennoch zum Nachvollziehen des Strahlenganges, welches die Grundlage für die Berechnung der Transmission für das Koaxial- sowie Faserlangpfad bildet.

7.3 Strahlengang des Koaxialtyp-Langpfads

Die Wirkungsweise des Koaxialtyp-Langpfads besteht in der räumlichen Trennung von ausgesendeten und versetzten empfangenen Strahlen auf dem Teleskopspiegel mit Hilfe eines Empfangs- oder Auskoppelteleskops welches durch Einfügen eines ebenen Spiegels erzeugt wird (siehe dazu auch Kapitel 5). In Abbildung 126 wird der Strahlengang zunächst ohne Versatz am Reflektor gezeigt.

Zur Modellierung des Strahlengangs am Koaxialtyp-Langpfad wird die Lichtquelle direkt in den Brennpunkt des Hauptspiegels, hier am Punkt (0;0), gesetzt, da eine Einkoppelung über einen extra Umlenkspiegel das Prinzip nicht verändert. Der Scheitelpunkt des Teleskopspiegels befindet sich auf der optischen Achse im Punkt (0;-f). Der Auskoppelspiegel befindet sich ebenfalls auf der optischen Achse am Punkt (0;-a) und hat den Radius r_a . und steht hier zur Vereinfachung senkrecht zur optischen Achse. Dieser Spiegel bildet mit dem Hauptspiegel das Auskoppelteleskop. Und es gilt $r_1 = r_a f/a$. Gleichzeitig schattet dieser den inneren Teil des von der Lichtquelle ausgehenden Kegels ab (schwarze Linien). Der Hauptspiegel wirft das Licht auf das Retroreflektorfeld, dessen Abstand für die Funktionsweise unerheblich ist. Ohne Versatz laufen die Strahlen exakt den gleichen Weg zurück (rote Strahlen) ohne auf den Auskoppelspiegel zu treffen. Defokussierung oder Verwendung eines (exakten) sphärischen Spiegels würde darin nichts ändern.

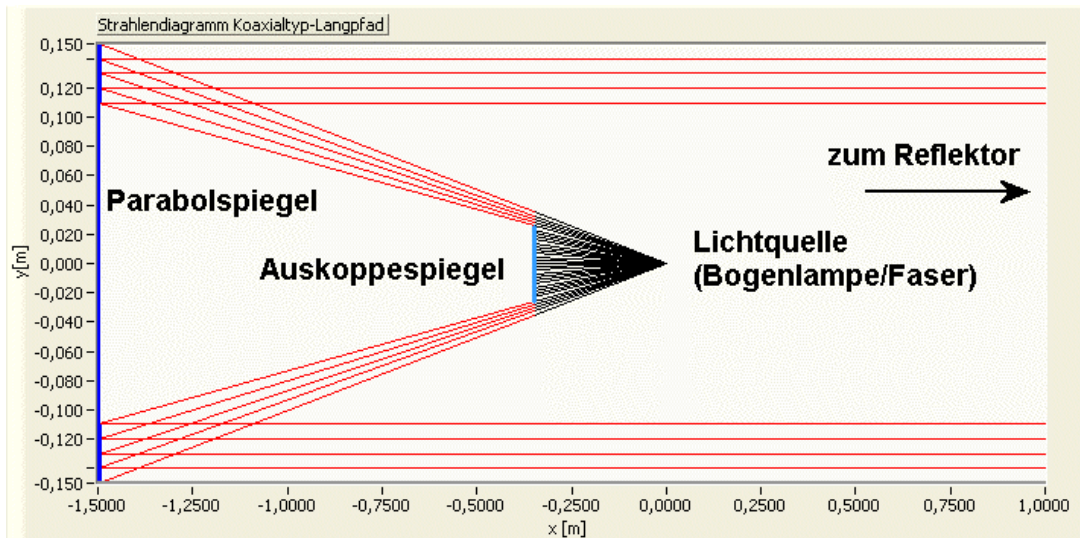


Abbildung 126 Strahlengang am Koaxialtyp-Langpfad ohne Strahlversatz durch Retroreflektoren ($f=1,5\text{m}$ Spiegeldurchmesser $D=30\text{cm}$). Die von der Lichtquelle im Brennpunkt ausgehenden Strahlen, (schwarz) werden direkt wieder auf diese abgebildet (rot). Auf den Auskoppelspiegel gelangt kein Licht.

In Abbildung 127 werden sämtliche auf den Reflektor treffende Strahlen (schwarz), gleichmäßig um 6cm nach unten versetzt. Durch den Versatz trifft ein Teil der reflektierten Strahlen (rot) auf den Auskoppelspiegel und kann getrennt vom Sender empfangen werden. Der Versatz führt aber auch dazu das der andere Teil der Strahlen den Hauptspiegel nicht mehr trifft. Wie später gezeigt wird (7.7.3), lassen sich so für die gegebene Geometrie $11,5\%$ des von der Lichtquelle auf den Hauptspiegel gerichteten Lichtes im Empfänger registrieren und zwar dann wenn entsprechende der Positionierung des Auskoppelspiegels, das optimale Verhältnis zwischen Größe des Empfangsteleskops und der Abschattung des Sendeteleskops eingestellt wird.

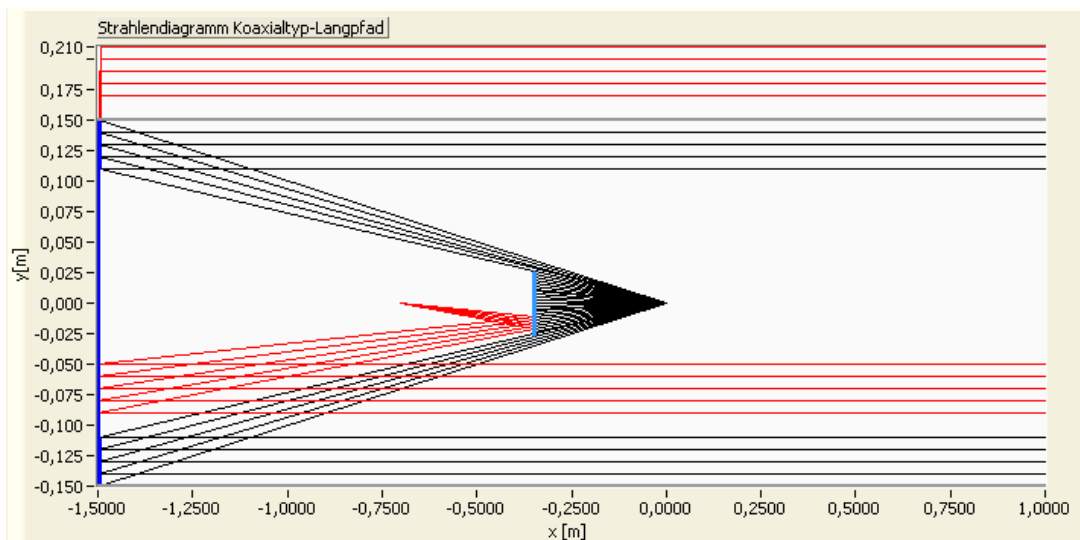


Abbildung 127 Strahlengang am Koaxialtyp-Langpfad mit Strahlversatz durch Retroreflektoren ($f=1,5\text{m}$ Spiegeldurchmesser $D=30\text{cm}$). Durch den Versatz trifft ein Teil der Strahlen (rot) auf den Auskoppelspiegel und kann getrennt vom Sender empfangen werden. Der Versatz (hier 6cm) führt aber auch dazu, dass der andere Teil der Strahlen den Hauptspiegel verfehlt.

Bei Verwendung von realen Retroreflektoren wird der Versatz in Abhängigkeit vom Aufttrittpunkt in positiver oder negative Richtung erfolgen. Der Maximale Versatz entspricht dabei dem Durchmesser des Reflektorelements. Da in der Regel mehrere Reflektoren ohne besondere Ausrichtung verwendet werden und die Strahlen vom Teleskop alle möglichen

Positionen abdecken, kann der Versatz als zufällig innerhalb des Intervall von -6cm bis $+6\text{cm}$ angesehen werden.

Um die Reflektorfläche möglichst klein zu halten. Darf sich die Lichtquelle nicht direkt im Brennpunkt des Spiegels befinden. Sondern muss so positioniert sein, dass sich auf dem Reflektor genau das vergrößerte Bild der Lichtquelle ergibt. Bei einer Brennweite von $f=1,5\text{m}$ und einen Abstand zum Reflektor von $b=1500\text{m}$ ergibt dies mit $g = (b - f)/bf = 1,5015\text{m}$ einem Abstand von $+1,5\text{mm}$ zum Brennpunkt. Die Vergrößerung ergibt sich dann zu $b/g \approx 1000$.

7.3.1 Ebener Spiegel als Reflektor

Ergänzend wird noch der Strahlengang bei Verwendung eines ebenen Spiegels, anstatt der Retroreflektoren in Abbildung 128 präsentiert. Dadurch lässt sich die Anordnung als zwei aufeinander gerichtete Teleskope im doppelten Abstand betrachten. Je nach Abstand und Fokussierung erreichen entsprechend aufgeweitete Strahlen nun den Hauptspiegel des Teleskops. Nach dieser Simulation treffen 23% des ausgesendeten Strahlen auf die Empfangsfaser.

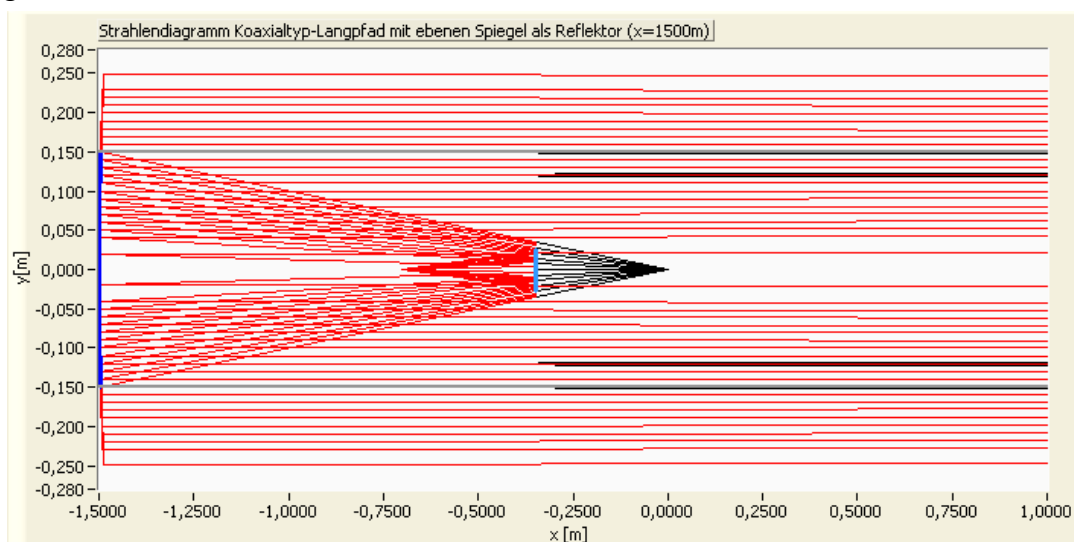


Abbildung 128 Strahlendiagramm am Koaxialtyplangpfad mit ebenem Spiegel als Reflektor (Entfernung 1500m). Auch ohne Abbildungsfehler oder Turbulenzen in der Atmosphäre trifft Licht auf den Auskoppelspiegel und wird wieder fokussiert. Strahlengang am Faserlangpfad

Die Funktionsweise des Langpfadteleskops mit Sende- und Empfangsfasern kombiniert in einem Bündel, beruht auf der räumlichen Trennung von ausgesendeten und empfangenen Licht in der Bildebene. Dazu muss es zu einer Aufweitung des Bildes der Lichtquelle, also der Sendefasern kommen. Dies wird im Folgendem untersucht. Dazu wird eine Anordnung mit einer Sendefaser auf der optischen Achse und einer Empfangsfaser mit dem gleichen Durchmesser gewählt. Zur besseren Illustration haben die Fasern in den folgenden Beispielen einen Durchmesser von 12mm . Bei Verwendung von Retroreflektoren ist der Abstand dieser zum Teleskop nicht von Bedeutung.

7.4 Faserlangpfad mit Retroreflektoren

In Abbildung 129 befindet sich der Sender (blaue Kreuze) und Empfänger (grüne Kreuze) in der Brennebene des Parabolspiegels. Die Reflektoren senden hier das Licht unter dem selben Winkel zurück und ohne Versatz zurück. Das aufrechte Bild der Senderfaser entsteht am wieder genau auf am Ausgangsort. Die Faser wird auf sich selbst abgebildet.

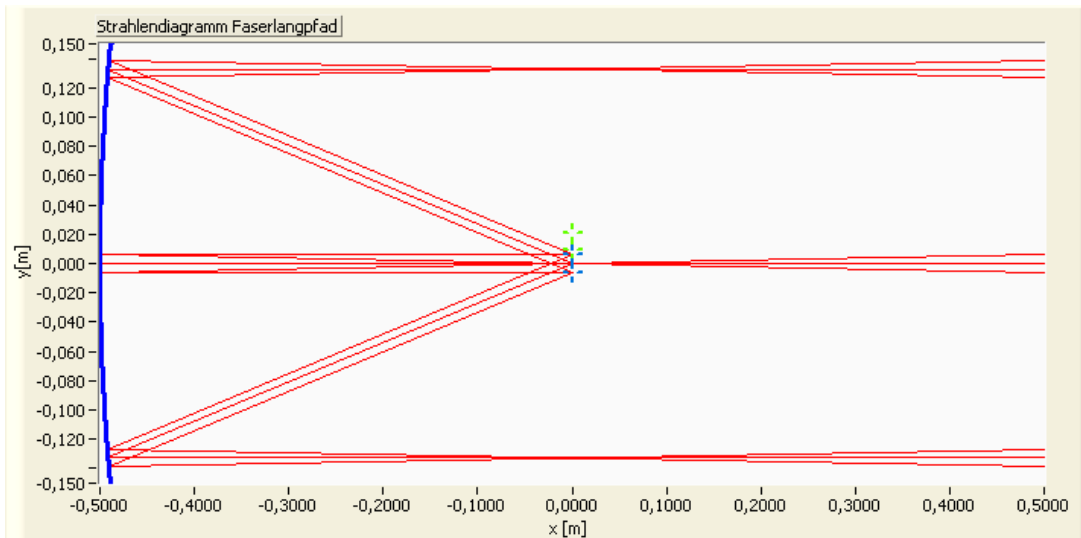


Abbildung 129 Strahlendiagramm des Faserlangpfads mit Retroreflektoren ohne Versatz. Das Bild der Faser entsteht am wieder im Fokus auf sich selber.

Auch bei Verschiebung entlang der optischen Achse (Abbildung 130) kehrt sich ohne Strahlversatz der Lichtweg vollständig um. Gleiches gilt für eine Verschiebung senkrecht zur optischen Achse. Hier treten zwar mit zunehmendem Abstand Abbildungsfehler auf, die sich durch den zweifachen Durchgang aber jeweils ausgleichen.

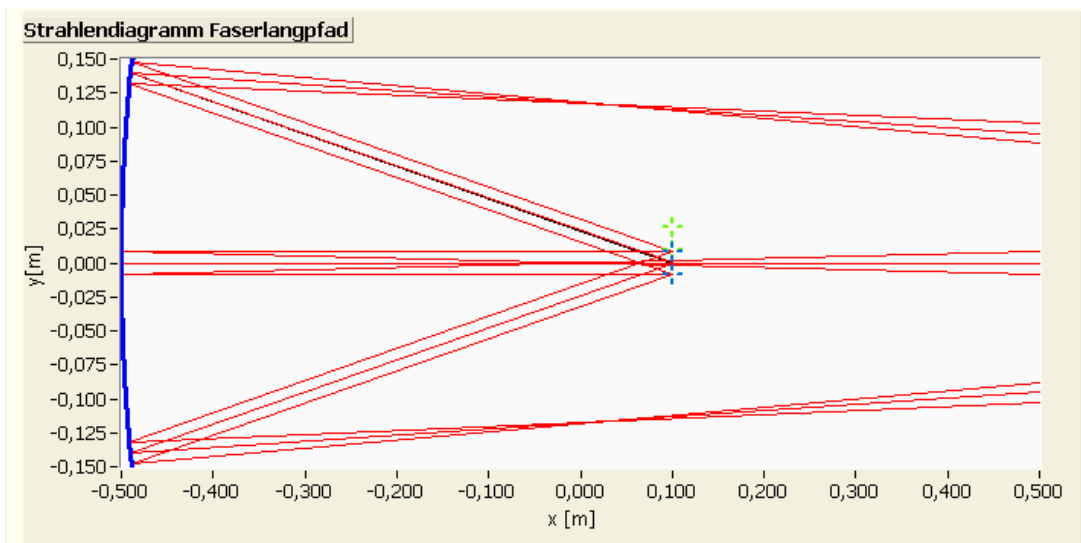


Abbildung 130 Strahlendiagramm Faserlangpfad mit Retroreflektoren ohne Versatz. Auch bei Defokussierung wird jeder Strahl wieder auf seinen Ausgangspunkt abgebildet.

Abbildung 131 zeigt modellierten Strahlengang mit gleichmäßiger Versetzung aller ausgehenden Strahlen (schwarz) um -6cm am Reflektor. Die reflektierten Strahlen (rot) treffen an anderer Stelle auf den Teleskopspiegel, werden aber direkt wieder auf den Sender abgebildet. Dies lässt sich mit der Eigenschaft des Parabolspiegels erklären, parallele Strahlen gleicher Neigung im jeweils selben Punkt der Brennebene zu bündeln. Mit zunehmender Neigung zur optischen Achse nehmen jedoch die Abbildungsfehler zu, und es kommt zu einer Aufweitung (siehe 7.4.3, Abbildung 141). Eine Analogie besteht für Strahlen welche anstatt in der Position im Winkel versetzt würden z.B. durch Fehler am Reflektor oder Streuung an der Oberfläche und die Lichtquelle direkt auf den Reflektor abgebildet wird. Dann werden ebenfalls alle zurück laufenden Strahlen wieder auf ihrem Ursprung abgebildet.

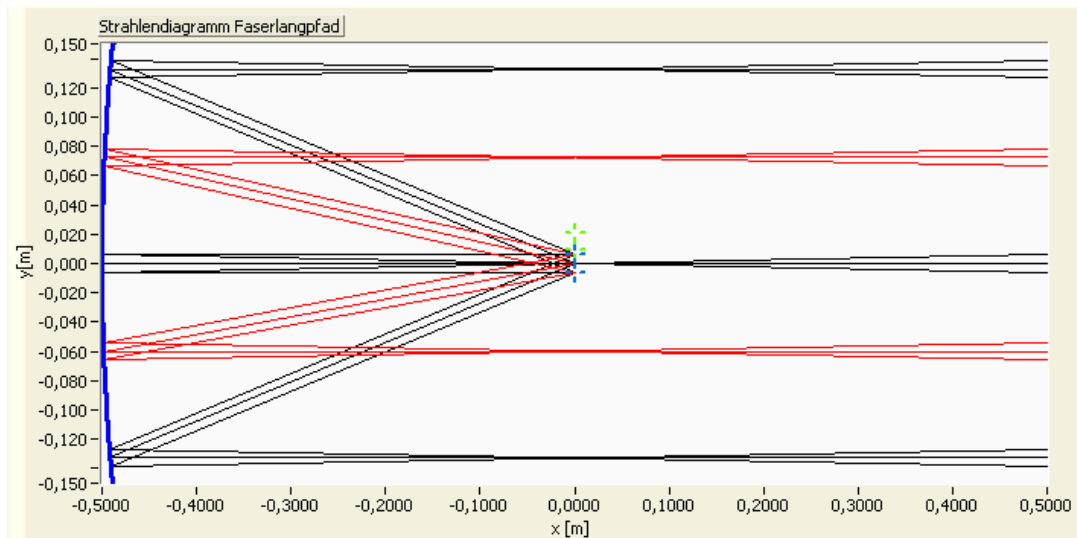


Abbildung 131 Strahlengang mit gleichmäßiger Versetzung alle ausgehenden Strahlen (schwarz) um -6cm am Reflektor. Reflektierte Strahlen (rot) treffen an anderer Stelle auf den Teleskopspiegel, werden aber direkt wieder auf den Sender abgebildet.

Der Strahlversatz am Retroreflektor wird erst durch Verschiebung aus dem Brennpunkt des Teleskopspiegels erreicht. Dies wird in Abbildung 132 gezeigt. Durch Defokussierung um 12cm treffen die vom Retroreflektor versetzten Strahlen 15mm versetzt zum Sender auf die Brennebene und damit auch auf die Empfangsfaser. Dadurch wird jedoch kein paralleler Strahl mehr ausgesendet.

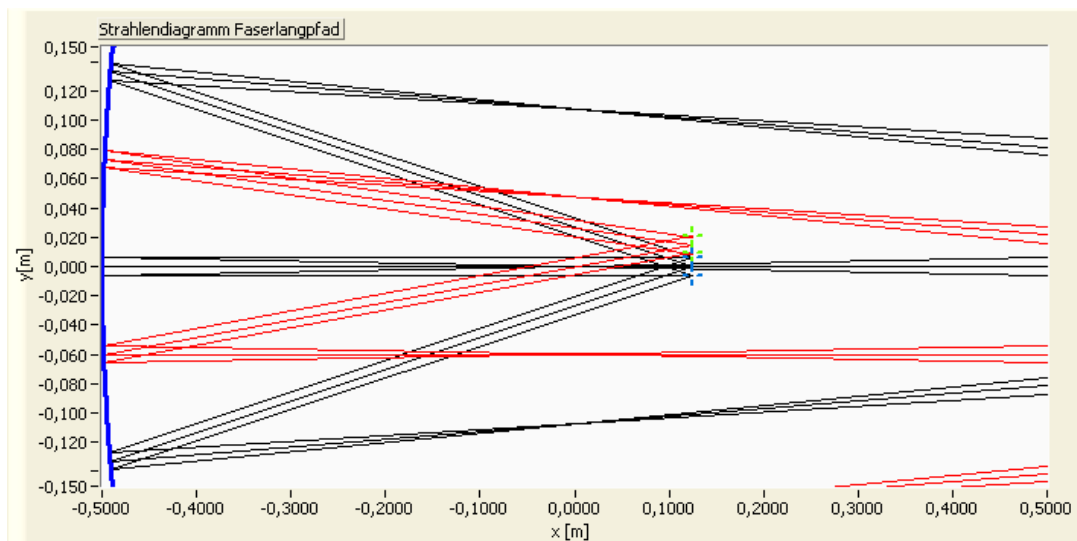


Abbildung 132 Durch Defokussierung um 12cm treffen die vom Retroreflektor versetzten Strahlen 15mm Versetzt zum Sender auf die Brennebene und damit auch auf die Empfangsfaser. Dadurch wird jedoch kein paralleler Strahl mehr ausgesendet.

Einen Sonderfall ergibt sich wenn das fokussierte Bild der Sendefaser am Reflektor kleiner gleich einem Retroreflektorelement ist und dieses zentral trifft. Dann wird dieses Bild der Sendefaser gespiegelt und erscheint direkt wieder auf der Sendefaser (Abbildung 133).

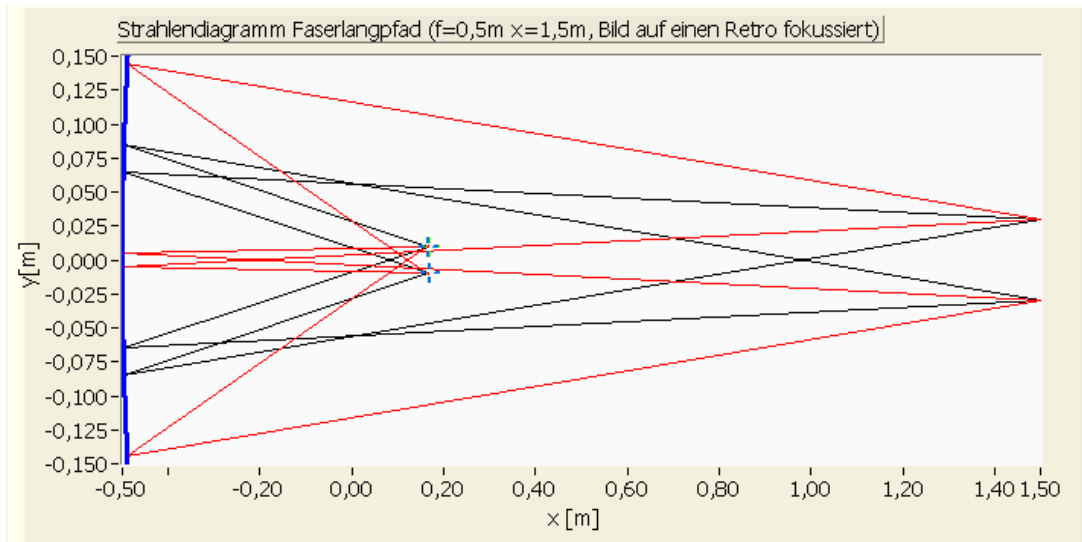


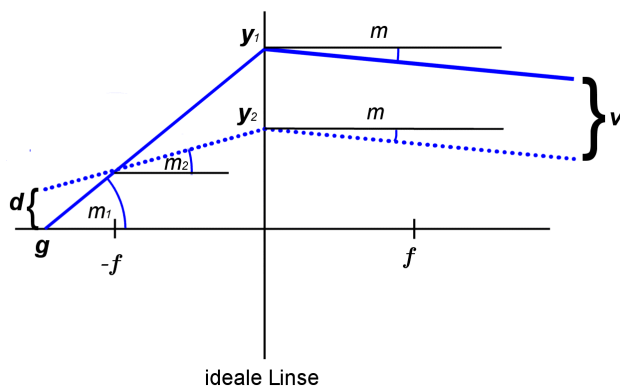
Abbildung 133 Abbildung der Sendefaser auf genau ein Retroreflektorelement. Der Retroreflektor befindet sich hier bei (1;0), also im Abstand 2m zum Parabolspiegel mit $f=0,5m$.

7.4.1 Berechnung des Versatzes in der Bildebene

Aus dem gegebenen Strahlversatz v ergibt sich für einen Parabolspiegel mit der Brennweite f und der Gegenstandsweite g der Versatz d in der Bildebene nach Abbildung 134 mit

$$d = -\left(\frac{g}{f} - 1\right)v. \quad (7.1)$$

Damit ergibt sich für einen Strahlversatz von $v=6cm$, und einer Brennweite von 150cm und einer Gegenstandsweite $g=f+\Delta x=150cm+3mm$ zu einer Verschiebung um $d=-0,12mm$ senkrecht zur optischen Achse. Dies ist in etwa die Größenordnung die für Sende- und Empfangsfasern mit einem Kerndurchmesser $100\mu m$ benötigt wird.



$$\begin{aligned} m_a &= m_b \\ -\frac{y_2}{f} + m_2 &= -\frac{y_1}{f} + m_1 \\ m_2 &= \frac{y_2 - y_1}{f} + m_1 \\ \frac{y_2 - d}{g} &= \frac{y_2 - y_1}{f} + \frac{y_1}{g}; \quad v = y_2 - y_1 \\ \frac{d + v}{g} &= \frac{-v}{f}; \quad d + v = -v \frac{g}{f} \\ d &= -\left(\frac{g}{f} - 1\right)v \end{aligned} \quad (7.2)$$

Abbildung 134 zur Bestimmung des geometrischen Versatzes aus dem Strahlversatz v . Der Parabolspiegel wurde hier durch eine ideale Linse mit Brennweite f ersetzt. (Der Winkel wird über dessen Tangens angegeben.)

7.4.2 Faserlangpfad mit ebenem Spiegel als Reflektor

Von Interesse wäre auch ob sich statt Retroreflektoren eine ebener Spiegel als Reflektor einsetzen lässt, vorausgesetzt dieser ist genau genug justierbar. Abbildung 135 zeigt, dass wenn sich die Lichtquelle im Brennpunkt des Parabolspiegels befindet, das umgekehrte Bild ebenfalls genau wieder dort entsteht. Erst eine Verschiebung aus dem Brennpunkt um

Δx führt zu einer Aufweitung der empfangenen Strahlen da das Bild nun an $-\Delta x$ entsteht (Abbildung 136).

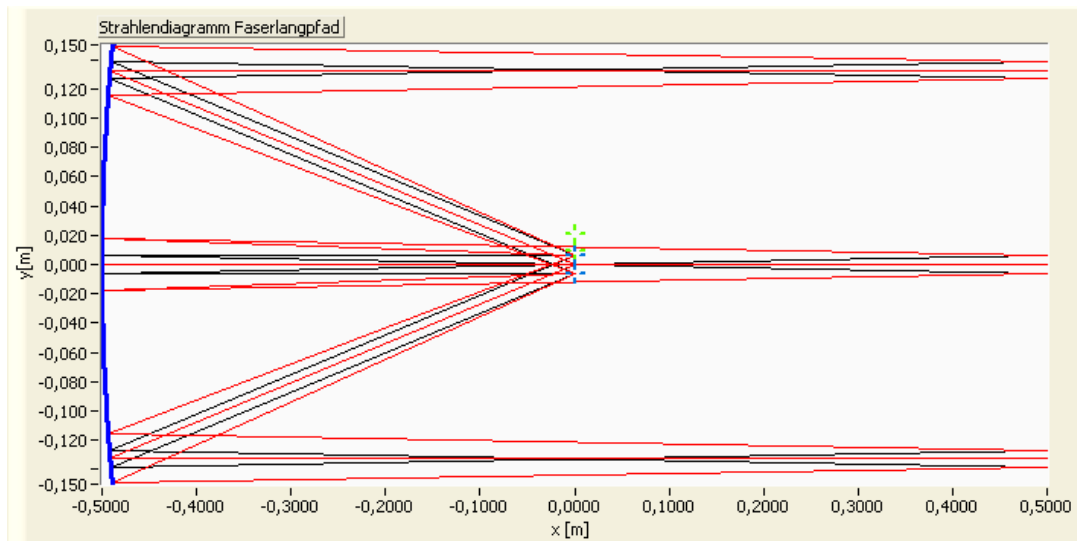


Abbildung 135 Wird statt Retroreflektoren ein ebener Spiegel benutzt und befindet sich die Sendefaser im Brennpunkt des Spiegels, so entsteht direkt am Ort des Senders dessen gespiegeltes Bild.

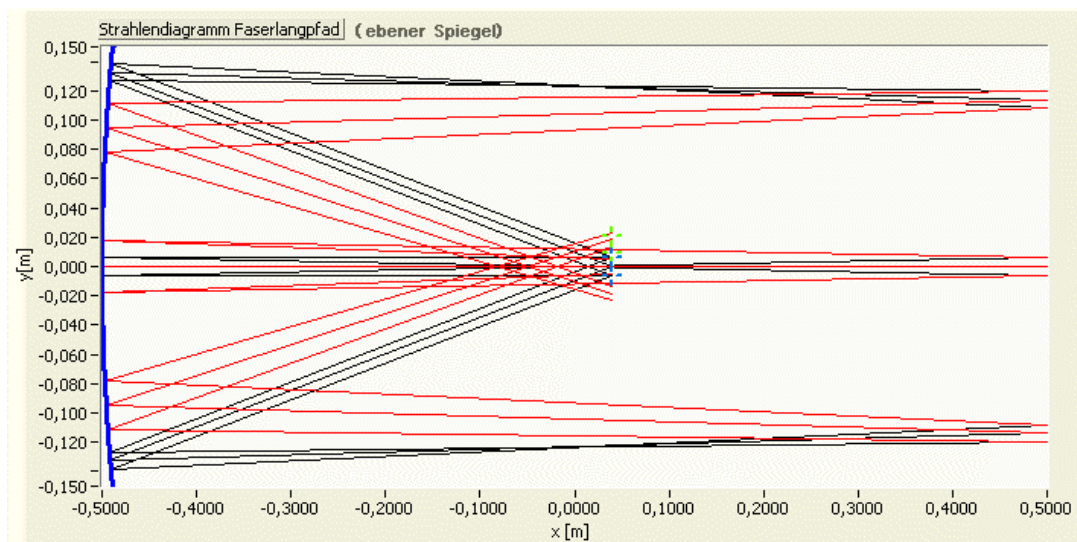


Abbildung 136 Wie bei der Verwendung von Retroreflektoren, führt erst Defokussierung dazu, dass die Strahlen nicht nur auf die Sendefaser treffen.

7.4.3 Simulation von realisierten Teleskopkonfigurationen

Abbildung 137 zeigt Ausschnitte aus Strahlendiagrammen, die den tatsächlich realisierten Aufbauten entsprechen (Brennweite $f=1,5\text{m}$, Spiegeldurchmesser 30cm , Abstand zum Retroreflektor $x=1500\text{m}$, $100\mu\text{m}$ Sendefaser). Im linken Bild befindet sich der Sender im Fokus des Parabolspiegels, damit entsteht dessen Bild trotz Strahlversatz von -6cm wieder am Ausgangsort. Der mittlere Graph zeigt, dass bei Verschiebung des Senders entlang der optischen Achse um $3,3\text{mm}$ das Bild um $0,13\text{mm}$ verschoben ist und damit auf den Empfänger trifft. Im rechten Bild wurde der Parabolspiegel durch einen sphärischen ersetzt. Die Abbildungsfehler führen auch ohne Defokussierung zu einer Aufweitung des Bildes, so dass die Empfangsfaser vollständig ausgeleuchtet wird.

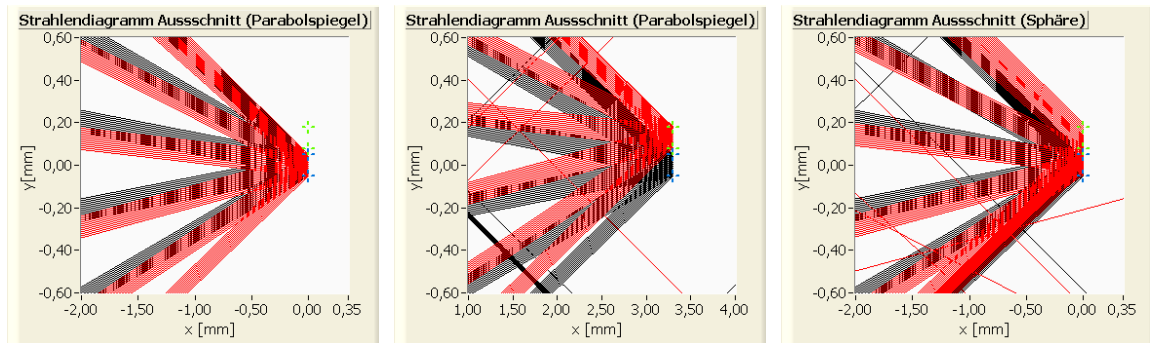


Abbildung 137 zeigt Ausschnitte aus den Strahlendiagrammen, die tatsächlich realisierten Aufbauten entsprechen (Brennweite $f=1,5\text{m}$, Spiegeldurchmesser 30cm , Abstand zum Retroreflektor $x=1500\text{m}$, $100\mu\text{m}$ Sendefaser) Links: Parabolspiegel und Faser im Brennpunkt; Mitte: Parabolspiegel und Faser um $3,3\text{mm}$ verschoben; Rechts: Sphärischer Spiegel führt auch im Brennpunkt zu einer Aufweitung.

Zusätzlich zu diesen Graphen werden im Folgenden Intensitätsdiagramme aus der Sender/Empfängerebene gezeigt. Allen Berechnungen liegt eine Brennweite von $f=150\text{cm}$ und eine Sendefaser mit Durchmesser $100\mu\text{m}$ zu Grunde.

Abbildung 138 entspricht dabei dem linken und rechten Graphen aus Abbildung 137. Die rote Fläche gibt die empfangene Intensität am Parabolspiegel an. Ohne Defokussierung entsteht das Bild am Ursprungsort. Die an Eins fehlende Intensität begründet sich damit, dass durch den Strahlversatz ein Teil des Lichts den Teleskopspiegel nicht mehr trifft. Beim sphärischen Spiegel (schwarz) ist das Bild deutlich aufgeweitet. Auch die Empfangsfaser (grüner Bereich) erhält Licht.

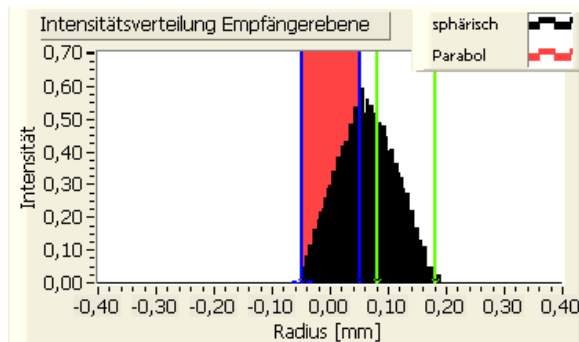


Abbildung 138 Intensitätsverteilung in der Sender/Empfängerebene mit und $\Delta x=0$ bei festem Strahlversatz von -6cm am Retroreflektor. Bei einem Parabolspiegel ($f=1,5\text{m}$) entsteht das Bild genau auf der Sendefaser (blauer Bereich). Dagegen führt ein sphärischer Spiegel bereits zu einer Aufweitung aufgrund der Abbildungsfehler und es fällt auch Licht auf den Empfangsbereich.

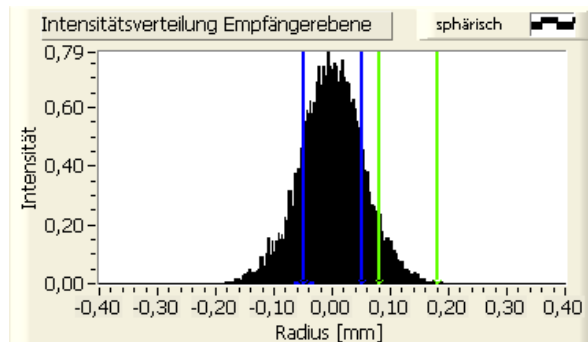


Abbildung 139 Intensitätsverteilung in der Sender/Empfängerebene mit und $\Delta x=0$ bei zufälligem Strahlversatz zwischen -6 und $+6\text{cm}$ am Retroreflektor und Verwendung eines sphärischen Teleskopspiegels ($f=1,5\text{m}$).

Bei zufälligem Strahlversatz ergibt sich in der zweidimensionalen Modellierung für einen sphärischen Spiegel ein Intensitätsverlauf ähnlich einer Glockenkurve (Abbildung 139). Der Verlauf für den Parabolspiegel und Verschiebung um $\Delta x=3,3\text{mm}$ zeigt Abbildung 140. Dabei wird deutlich, dass die Aufweitung nach beiden Seiten erfolgt, sich also durch Anordnung von weiteren Empfangsfasern um die Sendefaser die Transmission entsprechend vervielfältigen lässt.

Wird die optische Achse verlassen, so wird die Abbildung zunehmend schlechter werden. Aus einem Gegenstandspunkt ausgehende Strahlen werden nicht mehr in einem Bildpunkt vereint Dies wird in Abbildung 141 illustriert. Während bei einem Parabolspiegel bei 10mm Abstand zur optischen Achse nur eine geringe Aufweitung um ca. $50\mu\text{m}$ auftritt beträgt diese bei einem Parabolspiegel schon etwa $200\mu\text{m}$. Bei 50mm Abstand zur opti-

schen Achse beträgt die Aufweitung für den Parabolspiegel etwa $300\mu\text{m}$ und $400\mu\text{m}$ für den sphärischen Spiegel.

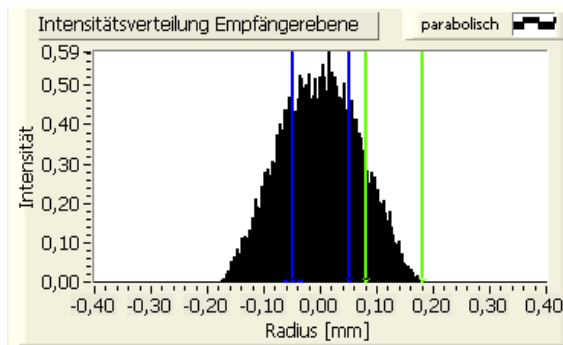


Abbildung 140 Intensitätsverteilung in der Sender/Empfängerenebene mit einer Defokussierung von $\Delta x=3,3\text{mm}$ von bei zufälligem Strahlversatz zwischen -6 und $+6\text{cm}$ am Retroreflektor und Verwendung eines parabolischen Teleskopspiegels ($f=1,5\text{m}$)

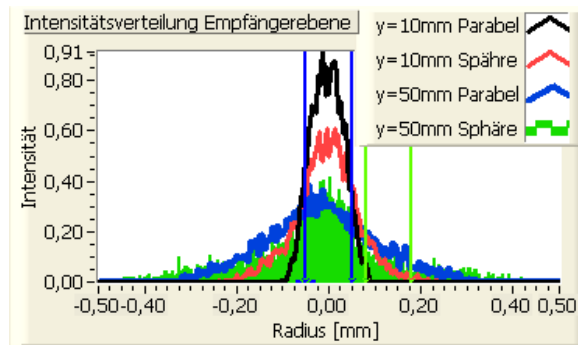


Abbildung 141 Eine Aufweitung beim Parabolspiegel kann auch durch Verschiebung von der optischen Achse erreicht werden. Bedingung für die Aufweitung ist der Versatz durch Retroreflektor oder Atmosphäre. Bei einem sphärischen Spiegel fällt die Aufweitung deutlich weiter aus.

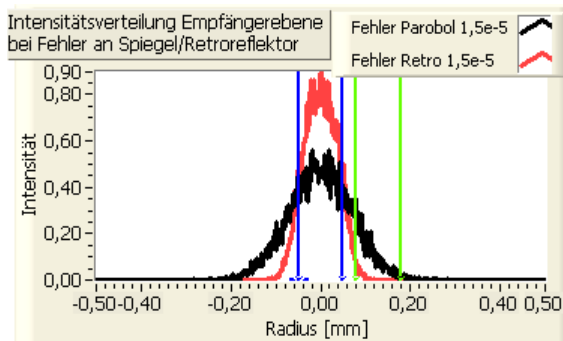


Abbildung 142 Einfluss von Fehlern der Spiegeloberfläche bzw. der Retroreflektoren bei einer Standardabweichung der Oberflächen von $1,5 \cdot 10^{-5}$ (Rauigkeit) und 1500m Abstand zum Reflektor.

7.4.4 Einfluss der sphärischen Abberation auf die Bildaufweitung

Am sphärischen Spiegel kommt es zu einer stärkeren Bildaufweitung als am Parabolspiegel, wie wir bereits in Abbildung 137 bzw. Abbildung 138 gesehen haben. Im folgenden soll der Grund genauer untersucht und dessen Auswirkung quantifiziert werden. Dazu betrachten wir Abbildung 143, in welcher ein Strahlenbündel parallel zur optischen Achse auf einen Kugelspiegel fällt. Deutlich ist zu erkennen, dass die Strahlen nicht auf einen Punkt gebündelt werden. Dies gilt näherungsweise nur für achsnahe Strahlen. Je ferner die Strahlen von der optischen Achse entfernt sind, um so weiter liegt der Schnittpunkt mit der theoretischen Brennebene von der Achse entfernt. Die Einhüllende dieser Strahlen wird Kaustik genannt. Quantifiziert wird dies in Abbildung 144 für einen Spiegel mit $f=1,5\text{m}$ und $D=0,3\text{m}$. Die Abweichung des Schnittpunktes von der optischen Achse $y(r)$ lässt sich gut durch ein Polynom 3. Grades beschreiben. Für größere Aperturen werden zusätzlich höhere, ungerader Terme benötigt.

Dieser Verlauf wird nun herangezogen um die Aufweitung aus Abbildung 137 zu verstehen. Dazu nehmen wir zunächst eine Punktlichtquelle im Ursprung an. Die von dieser ausgehenden Strahlen würden ohne Strahlversatz in sich selbst zurückgeworfen und damit die sphärische Abberation genau ausgeglichen. Denn so wie ein paralleles Bündel nicht in einem Punkt fokussiert wird, wird auch aus einem Strahlenbündel aus einem Punkt kein exakt paralleles Bündel (siehe Abbildung 150). Durch den Strahlversatz treffen die Strahlen aber an andere Stelle auf den Spiegel, ein Ausgleich der Abberation ist damit nicht mehr möglich.

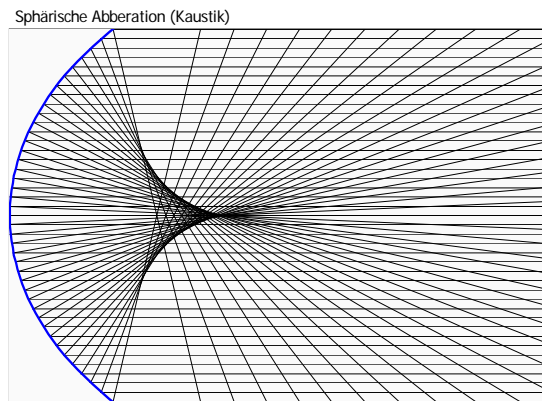


Abbildung 143 Sphärische Abberation Strahlen-gang. Parallel einfallende Strahlen werden nicht in einem Punkt gebündelt. Achsfernstrahlen erfahren eine stärkere Reflexion als achsennahe Strahlen.

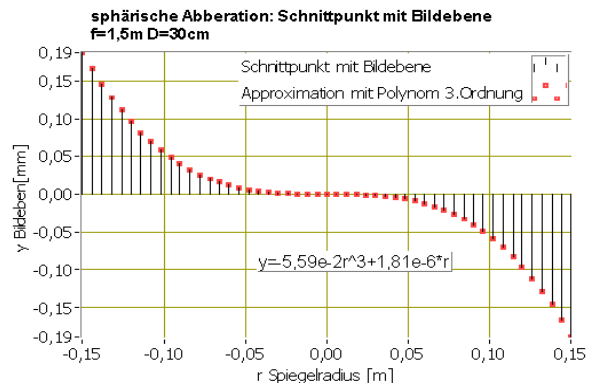


Abbildung 144 Sphärische Abberation für eine Brennweite von $f=1,5\text{m}$. Achsferne Strahlen schneiden die Bildebene nicht im Ursprung. Die Abweichung lässt sich gut durch ein Polynom 3. Grades beschreiben. Für größere Aperturen werden weitere ungerader Terme benötigt.

Die Abweichung der reflektierten Strahlen in der Bildebene lässt sich aus der Ableitung der Funktion $y(r)$ abschätzen. Für einen festen Versatz von -6cm ist dies in Abbildung 145 dargestellt. Es ergibt sich eine um -6cm verschobenen Parabel. Damit ist der Versatz in der Bildebene um so stärker je weiter außen die Strahlen ursprünglich auf den Spiegel trafen. Für einen festen Strahlversatz am Reflektor ergibt sich im Gegensatz zum Parabolspiegel kein fester Versatz in der Bildebene. Befindet sich der Sender nicht im Brennpunkt, so addiert sich der schon beim Parabolspiegel ermittelte Versatz (siehe 7.4.1), gleichmäßig für alle Strahlen.

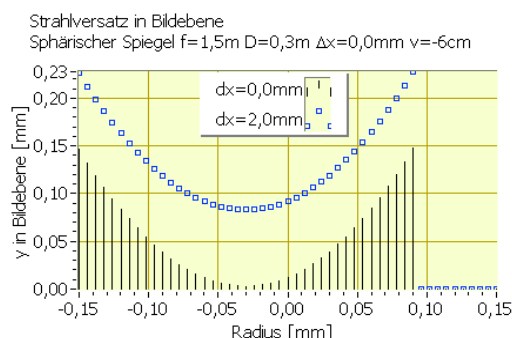


Abbildung 145 Abweichung in Bildebene durch festen Strahlversatz von -6cm am sphärischen Spiegel

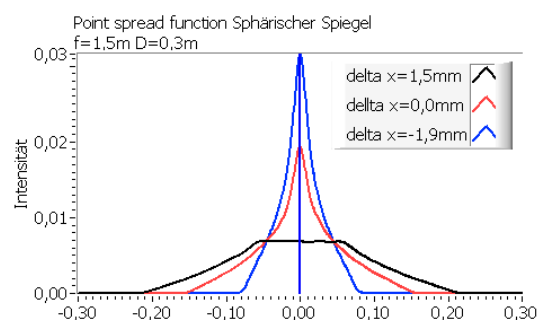


Abbildung 146 Point Spread Function (PSF) für sphärischen Spiegel $f=1,5\text{m}$ $D=30\text{cm}$.

Die sich ergebende Intensitätsverteilungen für eine Punktlichtquelle und einen festen Versatz werden für verschiedene Positionen auf der optischen Achse in Abbildung 147 gezeigt. Dabei wurde bereits berücksichtigt, dass die Zahl der Strahlen mit dem Spiegelradius

zunimmt. Aus Summation über alle möglichen Strahlversätze erhält man so die (eindimensionale) „Point Spread Function“ (Punktverbreiterungsfunktion) für das Langpfadteleskop mit sphärischem Spiegel (Abbildung 146). Diese Funktion gibt an wie das „Bild“ einer Punktlichtquelle nach Abbildung durch das Langpfadsystem aussieht. Im Gegensatz zum Parabolspiegel ist diese beim sphärischen Spiegel keine Kastenfunktion und hängt in der Form noch von der Position auf der optischen Achse ab.

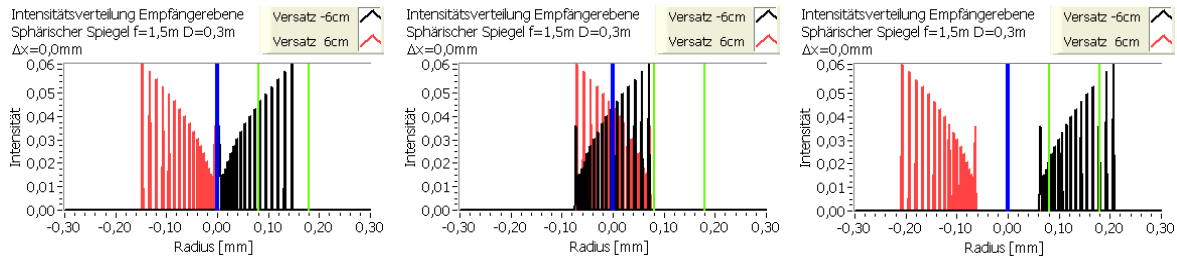


Abbildung 147 Wirkung des Strahlversatzes am sphärischen Spiegel für eine Punktlichtquelle im Brennpunkt $\Delta x=0,0\text{mm}$ (linker Graph) bei $\Delta x=-1,9\text{mm}$ (mittlere Graph) und $\Delta x=1,5\text{mm}$ (rechter Graph). Die schwarze Kurve repräsentiert einen Versatz von -6cm , die rote einen Strahlversatz von 6cm .

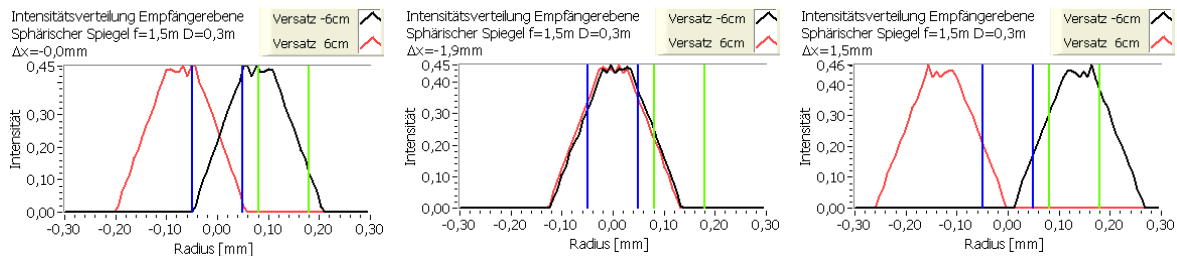


Abbildung 148 Wirkung des Strahlversatzes am sphärischen Spiegel für eine ausgedehnte Lichtquelle im Brennpunkt $\Delta x=0,0\text{mm}$ (linker Graph) bei $\Delta x=-1,9\text{mm}$ (mittlere Graph) und $\Delta x=1,5\text{mm}$ (rechter Graph).

Eine vereinfachte Beschreibung ermöglicht der Vergleich mit der Aufweitung am Parabolspiegel. Dazu muss ermittelt werden, bei welcher Position auf der x-Achse man eine ähnliche Intensitätsverteilung wie für den Parabolspiegel erhält. Aus Abbildung 149 sehen wir, dass für eine Brennweite von $f=1,5\text{m}$, ein jeweils 2mm geringerer Abstand zum Spiegel, annähernd die gleiche Intensitätsverteilung ergibt. Vereinfacht wird angenommen, dass dies so auch für die zweidimensionalen Verteilungen gilt.

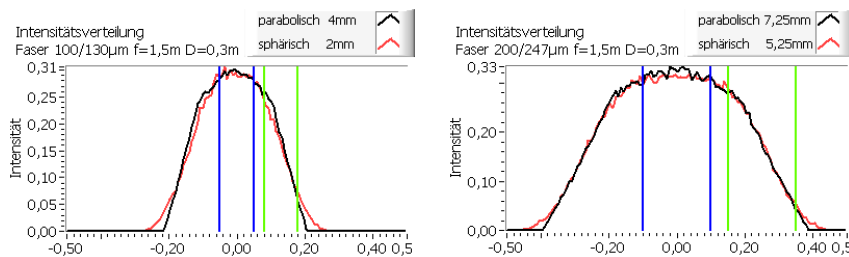


Abbildung 149 Vergleich der Strahlaufweitung von sphärischem Spiegel und Parabolspiegel für Fasern mit $100\mu\text{m}$ Kerndurchmesser ($130\mu\text{m}$ Beschichtung) sowie $200\mu\text{m}$ Durchmesser ($247\mu\text{m}$ Beschichtung). Um die optimale Aufweitung zu erreichen muss die Sendefaser am sphärischen Spiegel 2mm weniger vom Brennpunkt entfernt sein, als am Parabolspiegel.

7.4.5 Bestimmung der optimalen Reflektorgöße

Wird die Lichtquelle auf den Reflektor abgebildet, so lässt sich die Bildgröße B einfach aus Brennweite f und Gegenstandsgröße G nach der Linsengleichung und Strahlensatz bestimmen.

$$B = G \frac{b}{g} = G \frac{b(b-f)}{bf} \approx G \frac{b}{f} \quad (7.3)$$

Der optimale Versatz ergibt sich, wie wir gesehen haben, nicht unbedingt bei Abbildung der Sendefasern auf den Reflektor sondern bei einer anderen Position auf der optischen Achse. Damit kann obige Gleichung nicht mehr angewandt werden. Stattdessen muss der tatsächliche Verlauf des von der Lichtquelle ausgehenden Strahlbündels bestimmt werden. Dabei reicht es nicht aus nur die Strahlen zu betrachten welche den Spiegel am äußersten Rand treffen, wie Abbildung 150 für einen sphärischen Spiegel deutlich zeigt. Zur besseren Illustration wurde hier ein Spiegel mit 0,5m Brennweite und einem Durchmesser von 1,2m betrachtet. Vom theoretischen Brennpunkt bei (0;0) ausgehende Strahlen welche auf den Rand des Spiegels treffen werden stärker gebrochen als achsennahe Strahlen. Dadurch wird je nach Abstand zum Spiegel der Durchmesser des Bündels durch andere Strahlen bestimmt.

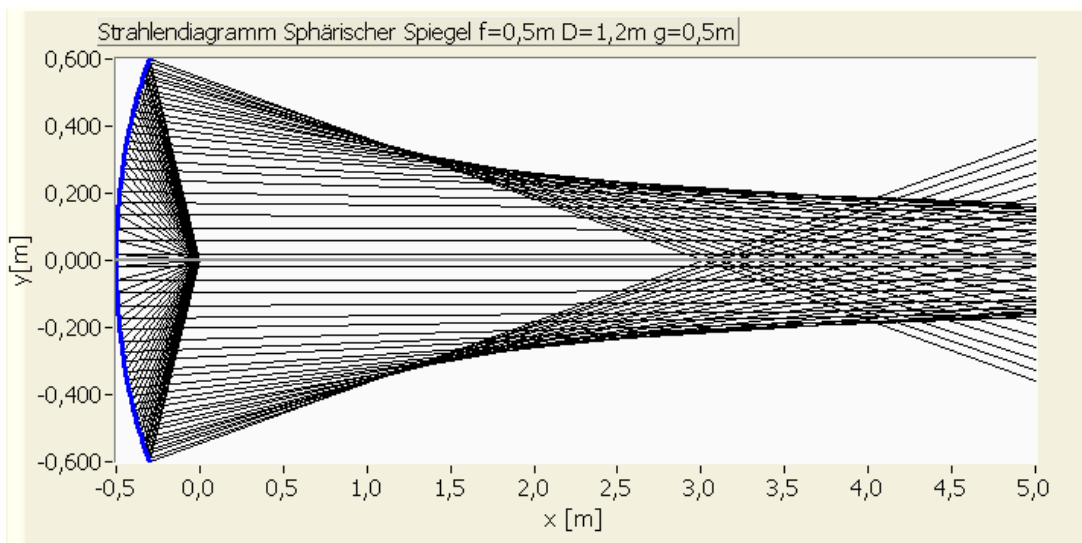


Abbildung 150 Strahlendiagramm für einen sphärischen Spiegel $f=0,5$ $D=1,2$ m mit Punktlichtquelle im Brennpunkt. Von den reflektierten Strahlen sind nur achsennahen Strahlen parallel. Die achsenfernen Strahlen werden stärker gebrochen, die Brennweite nimmt mit dem Abstand ab. Zur Berechnung des Strahldurchmessers in einer bestimmten Entfernung x , muss das gesamte, von der Lichtquelle ausgehende Strahlenbündel berücksichtigt werden.

In Abbildung 151 wird der Strahlengang für einen sphärischen Spiegel mit theoretischer Brennweite von 1,5m und einem Spiegeldurchmesser von 30cm mit punktförmiger Lichtquelle im theoretischen Brennpunkt gezeigt. Ab etwa 1500m läuft das Strahlenbündel stark auseinander da durch die sphärische Abberation die effektive Brennweite etwas kleiner ist. Mit Abbildung 152 wird die bestmögliche Abbildung einer Punktlichtquelle in 5km Entfernung gezeigt. Es ergibt sich ein Strahlenbündel mit einem Durchmesser von 32cm. Die Gegenstandsweite beträgt 1,499m.

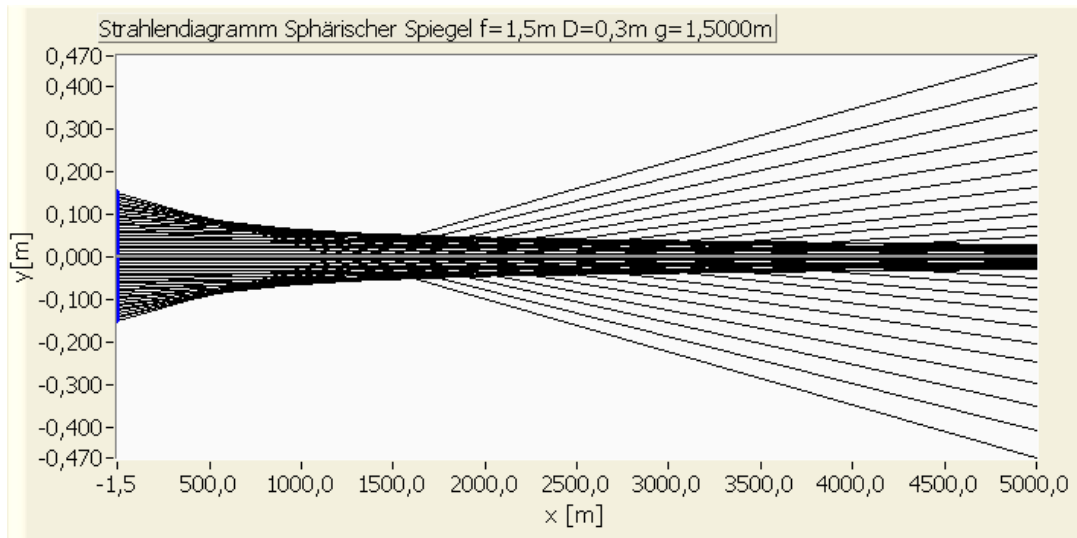


Abbildung 151 Strahlendiagramm für einen sphärischen Spiegel $f=1,5$ $D=0,3\text{m}$ mit Punktlichtquelle im Brennpunkt.

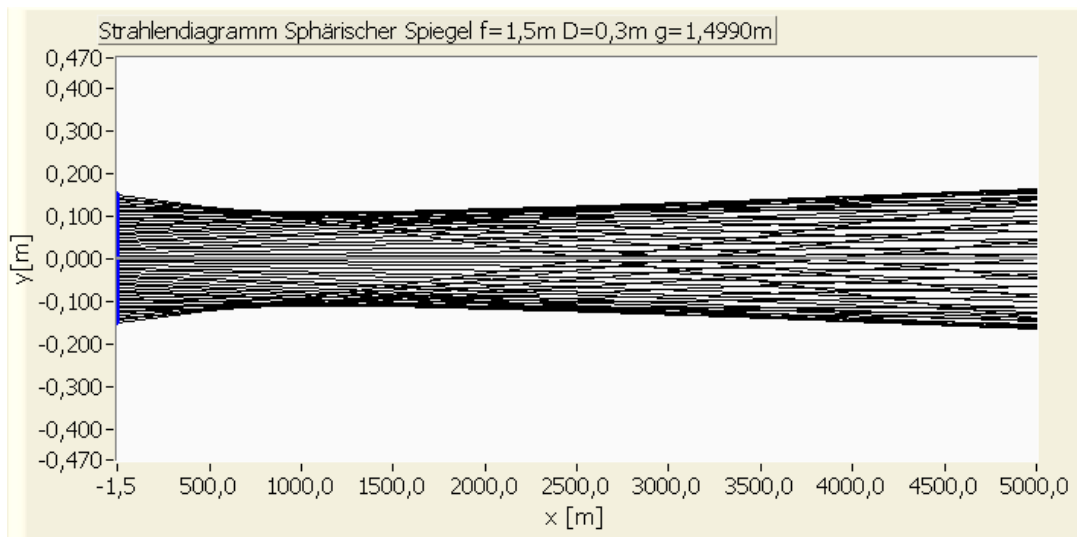


Abbildung 152 Strahlendiagramm für einen sphärischen Spiegel $f=1,5\text{m}$ $D=0,3\text{m}$ mit Punktlichtquelle bei $g=1499\text{mm}$ d.h. einen -1mm vom Brennpunkt verschoben. Die Strahldivergenz ist nun deutlich kleiner als bei Lichtquelle direkt im theoretischen Brennpunkt des Spiegels, beträgt bei 5000m aber immer noch $0,32\text{cm}$. Das Beispiel zeigt die Konfiguration für die minimale mögliche Strahlaufweitung. Eine Fokussierung auf annähernd einen Punkt wie beim Parabolspiegel ist nicht möglich.

Abbildung 153 zeigt eine Übersicht über den Strahldurchmesser bei Abbildung in Abhängigkeit von der Entfernung für verschiedene Teleskopkonfigurationen. Zu beachten ist, dass für einen sphärischen Spiegel der Strahldurchmesser nicht direkt proportional zur Größe der Lichtquelle ist. Je nach Turbulenz in der Atmosphäre kommt es zu einer zusätzlichen Aufweitung.

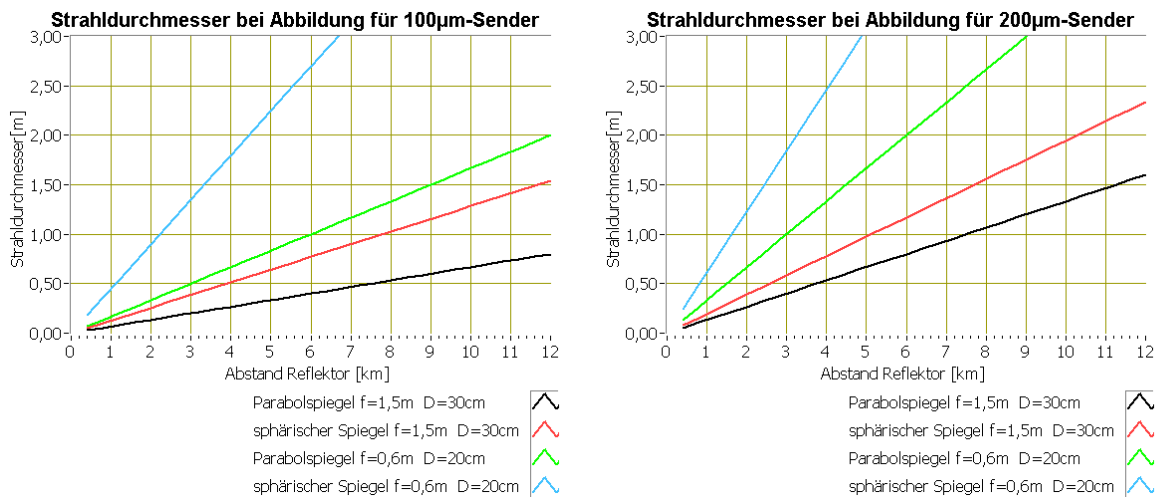


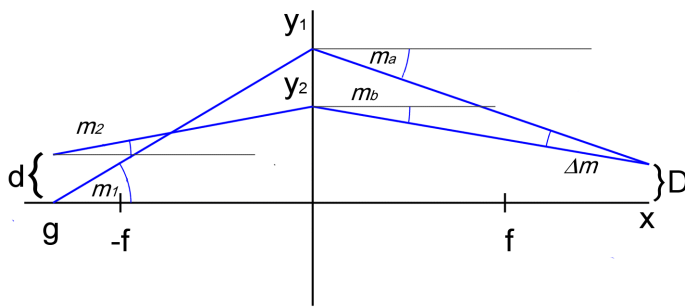
Abbildung 153 Strahldurchmesser am Langpfad für verschiedene Konfigurationen bei Abbildung der Lichtquelle auf den Reflektor ohne Berücksichtigung von zusätzlicher Strahlaufweitung in der Atmosphäre.

7.4.6 Aufweitung durch Fehler der Spiegeloberfläche, des Reflektors oder Turbulenzen in der Atmosphäre

Zu den Abbildungsfehlern am sphärischen und auch Parabolspiegel bedingt, aus der Abweichung zur idealen Abbildung, kommen die durch Ungenauigkeiten der Oberfläche hervorgerufen Fehler. Um deren Auswirkung zu untersuchen wird bei der Berechnung des Reflexionswinkels aus Einfallswinkel und Ableitung an der Spiegelfläche eine zufälliger Fehler hinzugefügt. Dieser Fehler repräsentiert die Abweichung des Anstiegs der Spiegelkurve vom idealen Wert. Es wird davon ausgegangen, dass eine solche Abweichung normalverteilt ist. Eine Normalverteilung lässt sich simulieren in dem eine Zufallszahl zwischen null und eins gewählt wird und für diese der Wert der Fehlerfunktion bestimmt wird. In Abbildung 142 ist der Einfluss eines mittleren Spiegelfehlers von $1,5 \cdot 10^{-5}$ zu sehen, welcher zu einer ähnlichen Aufweitung wie durch den sphärischen Spiegel führt. Ursache für solche Fehler könnten in der Rauigkeit der Spiegeloberfläche liegen, man hätte es also mit Streuung zu tun oder aber in der Abweichung von der exakten Parabel. Die gleiche Ungenauigkeit am Reflektor zeigt geringere Auswirkung, da zum einen dieser im Gegensatz zum Spiegel nur einmal durchlaufen wird, zum anderen die Wirkung des Winkelversatzes vom Abstand zum Reflektor abhängt. Die Umsetzung des Winkelversatzes in einen lateralen Versatz hängt außerdem noch von der Position der Faser ab. Die Herleitung des lateralen Versatzes d in Gegenstands/Bildebene aufgrund eines Winkelversatzes Δm wird Abbildung 154 mit Gleichung (7.5) gezeigt. Für $f=1,5m$ und $x=1500m$ ergibt ein Winkelversatz von $\Delta m=1 \cdot 10^{-4}$ für $g=1,5m$ einen Versatz $d=-1,5 \cdot 10^{-4}m=-150\mu m$ und für $g=1,505m$ ein Versatz von $d=349\mu m$. Damit kann auch eine Aufweitung des Strahls durch Winkelversatz zu einer Aufweitung des Bildes führen. Allerdings wird dann auch der Teleskopspiegel stark überleuchtet. Näherungsweise lässt sich der Verlust durch die Strahlaufweitung aufgrund des Winkelversatzes Δm bei der Wegstrecke x und des Spiegelradius R abschätzen mit

$$T = \left(\frac{R}{x\Delta m + R} \right)^2 \quad (7.4)$$

Für $\Delta m=1 \cdot 10^{-4}$, $x=1500m$ und $R=0,15m$ ergibt dies eine Transmission von $T=0,25$. Dabei wurde die Normalverteilung des Winkelversatzes und damit der Strahlverteilung berücksichtigt.



$$\begin{aligned}
 y_1 &= m_1 g \\
 m_a &= m_1 - y_1 / f \\
 m_b &= m_a + \Delta m \\
 D &= y_1 + m_a x & (7.5) \\
 y_2 &= D - m_b x \\
 d &= y_2 - m_2 g \\
 \Rightarrow d &= \Delta m \left(\frac{xg}{f} - x - g \right)
 \end{aligned}$$

g- Gegenstandsweite; f- Brennweite, x Ort- des Winkelversatzes

Abbildung 154 Bestimmung des Versatzes d in der Gegenstandsebene durch Winkelversatz Δm am Reflektor durch Verarbeitungsfehlern oder Turbulenzen in der Atmosphäre. Für $f=1,5\text{m}$ und $x=1500\text{m}$ ergibt ein Winkelversatz von $\Delta m=1 \cdot 10^{-4}$ für $g=1,5\text{m}$ einen Versatz $d=-1,5 \cdot 10^{-4}\text{m}=-150\mu\text{m}$ und für $g=1,505\text{m}$ ein Versatz von $d=349\mu\text{m}$.

7.5 Aufweitung durch Beugung

Eine vollständige Beschreibung des Langpfad-Systems nach der Beugungstheorie soll hier nicht Gegenstand dieser Arbeit sein und ist für unsere Zwecke auch nicht notwendig. Daher wird sich auf die Strahlaufweitung durch die Beugung an der Teleskopöffnung beschränkt.

Die Strahlaufweitung durch Beugung an der Teleskopöffnung wurde bereits von *Rudolf 1993* untersucht und soll hier kurz skizziert werden. Für eine runde Öffnung mit dem Radius R ergibt sich folgende vom Winkel abhängige Intensitätsverteilung

$$I(\varphi) \sim \frac{J_1^2 \left(2\pi / \lambda R \sin(\varphi) \right)}{\left(2\pi / \lambda R \sin(\varphi) \right)^2} \quad (7.6)$$

mit Besselfunktion erster Ordnung J_1 und Wellenlänge λ . Das erste Minimum befindet sich bei

$$\begin{aligned}
 1,22\pi &= \frac{2\pi R \sin(\varphi)}{\lambda} \\
 \sin(\varphi) &= 1,22 \frac{\lambda}{2R}
 \end{aligned} \quad (7.7)$$

Für kleine Winkel kann der Sinus durch den Tangens ersetzt werden. Damit ergibt sich der Radius der Airy-Scheibe r_A zu

$$\begin{aligned}
 \sin(\varphi) &\approx \frac{r}{x} \\
 r_A &= 0,61 \frac{x\lambda}{R}
 \end{aligned} \quad (7.8)$$

Nach *Rudolf 1993* enthält der durch das erste Minimum bestimmte Kreis 84% der Intensität. In Tabelle 12 sind die Radien der durch Beugung an den beim Langpfad-Teleskop auftretenden Öffnungen aufgelistet. Zusätzlich werden die entsprechenden geometrischen

Strahldurchmesser zum Vergleich angegeben. Es zeigt sich, dass die Beugung für die Beschreibung des Langpfad-Teleskops vernachlässigt werden kann, da die Radien der Beugungsscheibchen nie mehr als 10% der entsprechenden geometrischen Radien betragen.

Tabelle 12 Größe der am Langpfad-Teleskop auftretenden Beugungserscheinungen für $\lambda=500\text{nm}$.

Beugende Öffnung		Abstand x	Radius Airy-Scheibe r_A	Radius bei geometrischer Betrachtung
Spiegel R=0,15m	auf Reflektor	1000m	2,0mm	0,067m (Abbildung von 100 μm Sendefaser)
	Abbildung auf Faser im Brennpunkt	1,5m	3,05 μm	50 μm
Spiegel R=0,10m	auf Reflektor	1000m	3,05mm	0,167m (Abbildung von 100 μm Sendefaser)
	Abbildung auf Faser im Brennpunkt	0,6m	4,6 μm	50 μm
Retroreflektor (ein Element) R=0,3cm		1000m	10mm	0,15m
Faser 100 μm auf Spiegel		1,5m	9,15mm	0,15m

7.6 Einfluss der Turbulenz auf die Abbildungsqualität

Die Untersuchung des Einflusses der Gegenstandsweite im Teleskop auf die Intensität haben ergeben, dass auch für $g=f$ Licht in die Empfangsfaser gelangt. Als Ursache kommt neben Abbildungsfehlern an Spiegel und Retroreflektor, Turbulenz in der Luft in Frage. Ein Indiz dafür ist die sich verändernde Form der Abhängigkeit der empfangenen Intensität von der Position auf der optischen Achse des Teleskops.

Die Luft in der planetaren Grenzschicht unterliegt ständigen Schwankungen in Temperatur und Druck und damit auch der Brechzahl. Dies führt zu dem bekannten Effekt dass sich Objekte ab einer bestimmten Entfernung nicht mehr scharf abbilden lassen. Mit bloßen Auge ist dies als Flimmern der Luft über erhitzten Boden oder als Funkeln von Fixsternen sichtbar. Das „Funkeln“ wird als Szintillation bezeichnet und ist messbar durch Angabe des Szintillationsindex β mit

$$\beta^2(\rho) = \frac{\overline{I^2(\rho)}}{\overline{I(\rho)}^2}. \quad (7.9)$$

und dem Abstand zweier Punkte ρ . Beobachtet man einen Fixstern in einem Teleskop so kann man ein „Springen“ seines Bildes erkennen. Durch Integration über mehrere Sekunden ergibt sich ein verschmiertes, scheinbar vergrößertes Bild. Dieser Effekt wird in der Astronomie als „Seeing“ bezeichnet und in der Regel in Bogensekunden gemessen um die bestmögliche Winkelauflösung anzugeben. Typische Werte für Mitteleuropa liegen zwischen 2 und 5 Bogensekunden (Pérez 1996). Ohne Turbulenz würde die Auflösung des Teleskops durch Beugung an dessen Öffnung beschränkt. Damit mit ergibt sich ein weiteres Maß für das Seeing, in dem der Radius der Teleskopöffnung angegeben wird, bei dem die Halbwertsbreite des Airy-Scheibchens die gleiche Größe hätte. Dieses Maß wird als Fried-Parameter bezeichnet und bewegt sich zwischen 2-15cm. Eine Vergrößerung des Teleskopradius über diesen hinaus würde keinen Gewinn an Auflösung bringen (Goodman et al 1985). Damit ist der Fried-Parameter eine geeignete Größe um die Bildaufweitung durch Turbulenz am Langpfad zu beschreiben. Neben der Astronomie ist die Wirkung der Turbulenz auf die Ausbreitung von Licht in der Atmosphäre auch für die optische Freistrahlskommunikation von großer Bedeutung (Jüngling 2001).

Ursache für die lokalen Schwankungen der Brechzahl ist die Änderung in Druck und Temperatur. Ein allgemeiner Ausdruck für die Abhängigkeit von n von diesen Größen ist nach (Clifford 1978)

$$n = 1 + 77,6 \cdot 10^{-6} (1 + 7,52 \cdot 10^{-3} \lambda^{-2}) p/T \quad (7.10)$$

mit p in Millibar und λ in μm . Hinter dieser Gleichung steht die Gasgleichung mit dem Zusammenhang zwischen Temperatur, Druck und Dichte. Für eine Wellenlänge von $\lambda=0,5..1,5\mu\text{m}$ lässt sich die Abweichung von der Brechzahl vereinfacht ausdrücken als

$$n(T) \approx 1 + 78 \cdot 10^{-6} p/T. \quad (7.11)$$

Die Fluktuation dieser Größe hängt nur von der Schwankung des Druckes und der Temperatur ab. Während die Schwankung des Druckes auf Skalen von einigen Metern vernachlässigbar ist, kann aufgrund der Konvektion sich die Temperatur um einige Kelvin ändern. Mit der potentiellen Temperatur

$$\Theta(z) \approx T(z_0) + \alpha_a (z - z_0); \alpha_a = g/c_p = 9,8 \text{ K/km} \quad (7.12)$$

ergibt sich die Schwankung der Brechzahl zu

$$\delta n = \frac{\partial n}{\partial \theta} \delta \theta = -78 \cdot 10^{-6} \frac{p}{T^2} \delta \theta \quad (7.13)$$

und ist damit direkt proportional zur Schwankung der potentiellen Temperatur. Änderungen in der Brechzahl verursachen eine Deformation der Wellenfronten. Dazu wurde von Tatarski ein Modell aufgestellt, welches einen Zusammenhang zwischen den durch die Brechzahländerungen hervorgerufenen Phasenverschiebungen und der Turbulenz herstellt (Tatarski 1971). Dieses basiert auf den Studien von Kolmogorov zur Turbulenz (Kolmogorov 1941) und geht davon aus, dass die Phasenverschiebung zwischen zwei Punkten im Abstand ρ in der Blendenöffnung normalverteilt ist mit der Varianz

$$D_\phi(\rho) = \left\langle \left| \phi(\vec{r}) - \phi(\vec{r} + \vec{\rho}) \right|^2 \right\rangle_{\vec{r}} \quad (7.14)$$

über den Ensemblemittelwert alle Punkte der Wellenfront. Diese lässt sich auf einen Parameter beschränken r_0 und entspricht hier dem Fried-Parameter.

$$D_\phi(\rho) = 6,88 \left(\frac{|\rho|}{r_0} \right)^{5/3} \quad (7.15)$$

Eine Möglichkeit zur Berechnung des Fried-Parameters ergibt sich nach (Fried 1967) und (Goodman 1985) mit

$$r_0 = 0,185 \left[\frac{\lambda^2}{\int_0^L C_n^2(z) dz} \right]^{3/5}. \quad (7.16)$$

$C_n^2(z)$ ist die Brechungsindex-Strukturkonstante und ein Maß für vertikale Turbulenzverteilung. Für horizontale Ausbreitung bei Annahme gleicher Bedingungen über die Strecke vereinfacht sich dies zu.

$$r_{0,z}(x) = 0,185 \left[\frac{\lambda^2}{x C_n^2(z)} \right]^{3/5}. \quad (7.17)$$

Innerhalb der planetaren Grenzschicht, in der die Strömung durch Impuls- und Wärmeaustausch bestimmt ist, schwankt C_n^2 zwischen $\sim 10^{-12} \text{m}^{-2/3}$ und $\sim 10^{-17} \text{m}^{-2/3}$ je nach Witterung und Tageszeit (Clifford 1978). Niedrige Werte für C_n^2 werden bei stabiler Schichtung er-

reicht, hohe Werte dagegen bei gegenüber der Luft wärmeren Untergrund. Abbildung 155 zeigt ein Höhenprofil von C_n^2 gemittelt aus mehreren Messung (Clifford 1978).

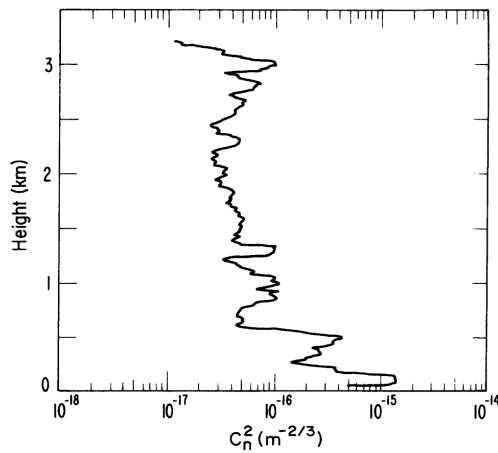


Abbildung 155 Höhenprofil von C_n^2 gemittelt aus verschiedenen Messung aus (Clifford 1978)

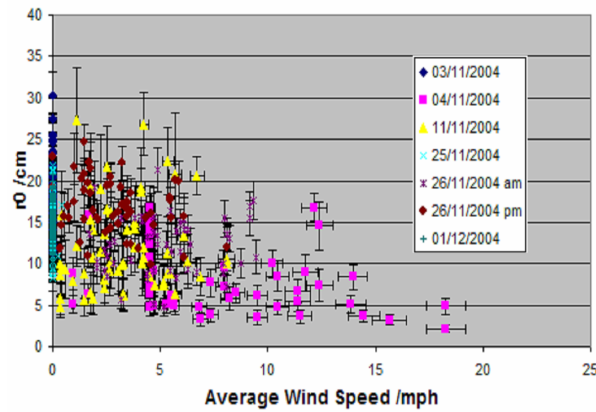


Abbildung 156 Fried-Parameter bei 75m horizontalem Lichtweg und 670nm bestimmt aus SLODAR Messungen nach (Love et al 2005)

Aus dem Fried-Parameter (7.17) lässt sich mit Hilfe von Gleichung (7.8) der Radius des äquivalente Airy-Scheibchens bestimmen

$$r_{A,T} = \frac{3,3f\lambda}{\left[\lambda^2/C_n^2(z)\right]^{3/5}} x^{3/5} \quad (7.18)$$

Von Interesse sind dabei noch des Halbwertsbreite

$$r_{WHM} = 0,42r_A = \frac{1,39f\lambda}{\left[\lambda^2/C_n^2(z)\right]^{3/5}} x^{3/5} \quad (7.19)$$

sowie die Näherung durch ein Gaußfunktion

$$\sigma_A = r_{WHM} \sqrt{\ln(4)} = \frac{1,64f\lambda}{\left[\lambda^2/C_n^2(z)\right]^{3/5}} x^{3/5} \quad (7.20)$$

In Tabelle 13 werden für verschiedene Strukturkonstanten die sich ergebenden Fried-Parameter, der Radius des dazu äquivalenten Airy-Scheibchens sowie bei Näherung durch eine Gaußverteilung die zugehörige Varianz gezeigt. Den Berechnungen liegen eine Brennweite von $f=1,5m$ und ein Abstand von $2 \times 1500m$ zu Grunde.

Tabelle 13 Fried-Parameter, Radius des entsprechenden Airy-Scheibchens bzw. Varianz für eine Entfernung von $x=2 \times 1500m$, Wellenlänge von 400nm und Brennweite $f=1,5m$.

Strukturkonstante C_n^2	Fried-Parameter r_0	Radius äquivalentes Airy-Scheibchen	Varianz σ bei Näherung durch Gaußverteilung
$10^{-12} m^{-2/3}$	0,05cm	725 μm	358 μm
$10^{-13} m^{-2/3}$	0,20cm	182 μm	90 μm
$10^{-14} m^{-2/3}$	0,80cm	46 μm	23 μm
$10^{-15} m^{-2/3}$	3,2cm	12 μm	5,7 μm
$10^{-16} m^{-2/3}$	12,7cm	2,9 μm	1,4 μm
$10^{-17} m^{-2/3}$	51cm	0,7 μm	0,4 μm

Experimentelle Daten für den Fried-Parameter über einem horizontalem Lichtweg über 75m bei 670nm in Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit zeigt Abbildung 156. Ext-

rapoliert man diese Werte nach (7.17) auf eine Strecke von 3000m, so erhält man Fried-Parameter zwischen 0,2 und 3cm.

Die Werte in Tabelle 13 stellen eine erste Abschätzung dar, denn zu einer Aufweitung in der Bildebene durch Brechzahlunterschiede kann es nur kommen, wenn ein und auslaufender Strahl eine unterschiedliche Brechzahl „sehen“. Dies kann durch schnelle zeitliche Variation geschehen oder dadurch dass der versetzte Strahl durch eine Zone mit anderer Brechzahl verläuft. Sonst würde eine genaue Umkehrung des Lichtweges stattfinden. Dies ist in Gleichung (7.16) nicht berücksichtigt. Damit ist möglicherweise der tatsächliche für das Langpfad-Teleskop relevante Fried-Parameter größer und die Aufweitung in der Bildebene kleiner als angegeben.

Eine einfache Methode zur direkten Bestimmung der Aufweitung würde das Koaxiallangtyp-Langpfadteleskop bieten, da es dort möglich ist das Bild an einem anderen Ort als den der Lichtquelle zu betrachten. Dazu müsste die Quelle einen möglichst kleinen Durchmesser haben und eine sehr gut definierte Umrandung, wie es z.B. eine Faser bietet. Aus Beobachtungen mit direkter Einkopplung einer Bogenlampe kann dagegen kaum Information gewonnen werden, denn deren Lichtbogen hat keinen scharfen Rand.

7.7 Mathematische Modellierung der Transmission am Koaxialtyp-Teleskop

Bei der folgenden Modellierung der Transmission am Koaxialtyp- als auch Fasertyp-Teleskop wird die Transmission in Bezug auf die Lichtmenge welches auf den Hauptspiegel gerichtet wird und nach Durchgang der Messstrecke, auf die Empfangsfaser fällt bestimmt. Nicht berücksichtigt werden zunächst Reflektivität der Spiegel und des Retroreflektors sowie die Extinktion der Atmosphäre.

7.7.1 Modellierung durch ein Monte-Carlo-Experiment

Der Effekt der Abschattung und des Strahlversatzes auf dem Hauptspiegel lässt sich sehr einsichtig durch ein Monte Carlo Experiment nachvollziehen (Abbildung 157, linkes Bild). Durch Zufall werden Punkte innerhalb eines Kreises mit Radius $r_2 = 15\text{cm}$, dies entspricht dem Teleskopspiegel, verteilt. Durch Abschattung bleiben nur die roten Punkte innerhalb des Kreisringes $r_1 = 11\text{cm}$ bis $r_2 = 15\text{cm}$ übrig. Diese werden zufällig um maximal 6cm versetzt und ergeben die grüne Punkte wenn sie dadurch wieder auf den Kreisring oder außerhalb desselben treffen. Punkte die auf die innere Kreisfläche $r < r_1$ treffen sind weiß markiert und entsprechend den Strahlen die zum Empfangsteleskop gelangen. Die Zahl dieser weißen Punkte dividiert durch die Anzahl der ursprünglich gesetzten Punkte ergibt die Transmission von 11,5%. Im rechten Bild wird die Intensitätsverteilung durch den zufälligen Strahlversatz dargestellt. Die Genauigkeit der Berechnung hängt von der Anzahl der gesetzten Punkte ab und nimmt mit deren Wurzel zu. Ein Vorteil dieser sehr einfachen Methode ist die Umgehung von Diskretisierungsfehlern.

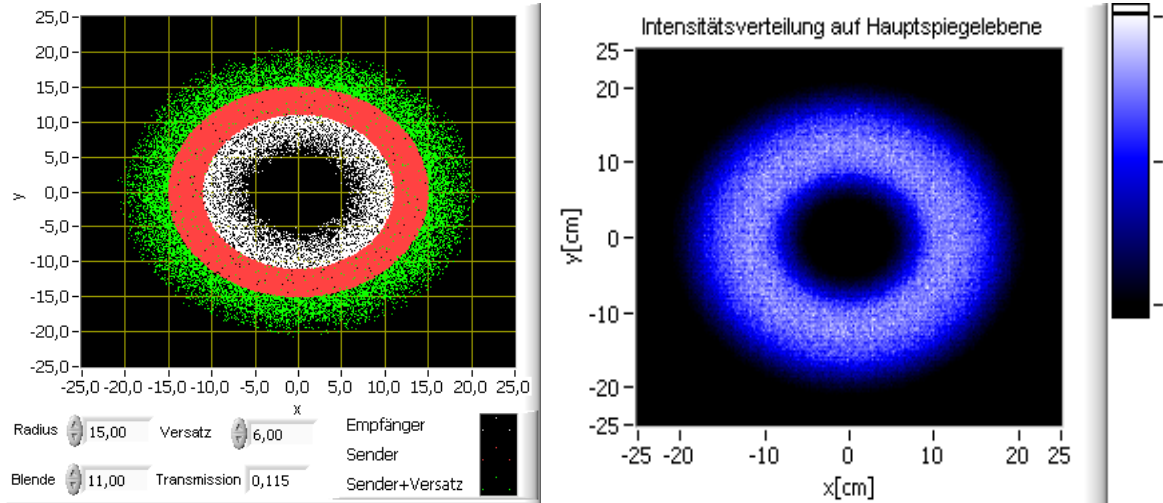


Abbildung 157 Monte-Carlo Experiment zur Bestimmung der Transmission am Koaxialtyp-Langpfadteleskop.

7.7.2 Analytische Modellierung des Koaxial-Langpfad

Das durch ein Monte-Carlo-Experiment gefundene Ergebnis lässt sich analytisch nachvollziehen, denn im Prinzip handelt es sich dabei um die Bestimmung des Integrals der Intensität über die Fläche des Empfangsteleskops. Da Rotationssymmetrie vorliegt, muss die radiale Intensitätsverteilung $I(r)$ für das Empfangsteleskop bestimmt werden. Dazu betrachten wir Abbildung 158 auf den der in Sende- und Empfangsbereich geteilte Teleskopspiegel dargestellt ist. Licht wird nur aus dem grau dargestellten Sendering ausgestrahlt. Bedingt durch den Strahlversatz ν am Retroreflektor trifft jeder zurückgeworfene Strahl in-

nerhalb eines Kreises mit dem Radius v um seinen Ausgangspunkt auf. Damit werden alle Strahlen die von einem Punkt des Spiegels ausgehen in wieder auf ein gleichmäßig ausgeleuchtete Kreisscheibe mit dem Radius v abgebildet.

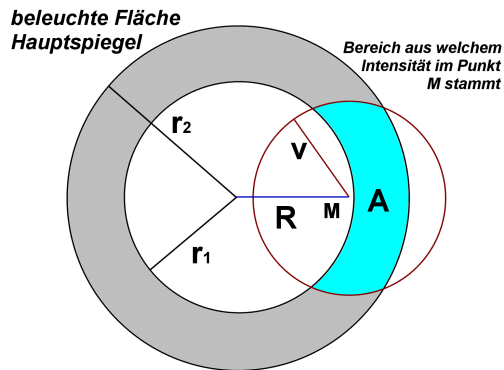


Abbildung 158 zur Berechnung der Intensitätsverteilung am Teleskopspiegel des Koxialtyp-Langfadenteleskops

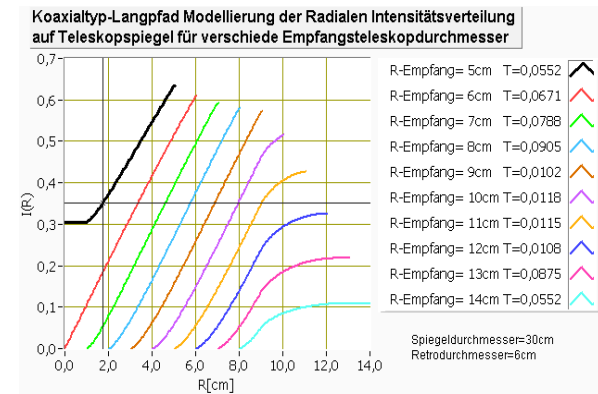


Abbildung 159 Radiale Intensitätsverteilung auf dem Teleskopspiegel für verschiedene Empfangsteleskopdurchmesser. (Spiegelradius=15cm, Versatz=6cm)

Umgekehrt ergibt sich die Intensität in einem Punkt M mit Abstand R zum Spiegelmittelpunkt aus der Schnittfläche A des Kreises um M mit Radius v und dem Kreisring dividiert durch die Fläche des Kreises mit Radius r_1 . Damit erhalten wir die radiale Intensitätsverteilung $I(R)$.

$$I(R) = \frac{\int dA}{4\pi r_1^2} \quad (7.21)$$

Diese ist in Abbildung 159 für verschiedene Empfangsteleskopdurchmesser dargestellt. Durch Integration über die Fläche des Empfangsteleskops innerhalb von r_1 , ergibt sich der Anteil der Intensität welche vom Auskoppelspiegel empfangen wird. Für $r_1=11$ cm ergibt sich eine Transmission von 11,5%. Dies entspricht dem Wert aus dem Monte-Carlo-Experiment.

Die für die Bestimmung $I(R)$ benötigte Formel für die Schnittfläche zweier Kreise wird in 7.8.3 diskutiert.

Allgemeiner lässt sich die Wirkung des Strahlversatzes beschreiben, in dem die Abbildung eines einzelnen Punktes in eine Kreisscheibe als zweidimensionale Faltung des Senderrings mit einer Kreisfläche als Faltungskern betrachtet wird. Damit lassen sich leicht weitere Effekte z.B. Aufweitung durch Turbulenz durch eine weitere Faltung einbeziehen. In diesem Fall würde der Faltungskern aus einer zweidimensionalen, radialsymmetrischen Gaußverteilung bestehen (7.7.4).

7.7.3 Bestimmung des optimalen Radius des Empfangsteleskops

Trägt man die Transmission $I(R)$ über den Radius des Empfangsteleskops auf, so lässt sich deren Maximum bestimmen. Abbildung 160 zeigt dies für einen 30cm Teleskopspiegel und verschiedenen maximalen Strahlversatz am Retroreflektor. Die Kurven wurden durch numerische Integration von $I(R)$ über die Fläche des Empfangsteleskops bestimmt. Bei Verwendung von Retroreflektoren mit einem Durchmesser von 6cm liegt das Optimum bei ca. 11cm mit einer Transmission von 11,5%. Für kleinere Retroreflektoren und damit kleineren Strahlversatz muss eine größeres Empfangsteleskop gewählt und damit der Hauptspiegel weiter abgeschattet werden. Der optimale Strahlversatz für einen Spiegeldurchmes-

ser von 30cm beträgt etwa 12cm. Mit diesem würden sich theoretisch eine Transmission von 15% erreichen lassen.

Die entsprechenden Kurven für einen 20cm Spiegel werden in Abbildung 161 präsentiert. Für einen Strahlversatz von $v=6\text{cm}$ beträgt der optimale Radius des Empfangsteleskops etwa 6,5cm. Die Transmission beträgt dabei 14% und liegt damit nahe an den maximal erreichbaren 15% .

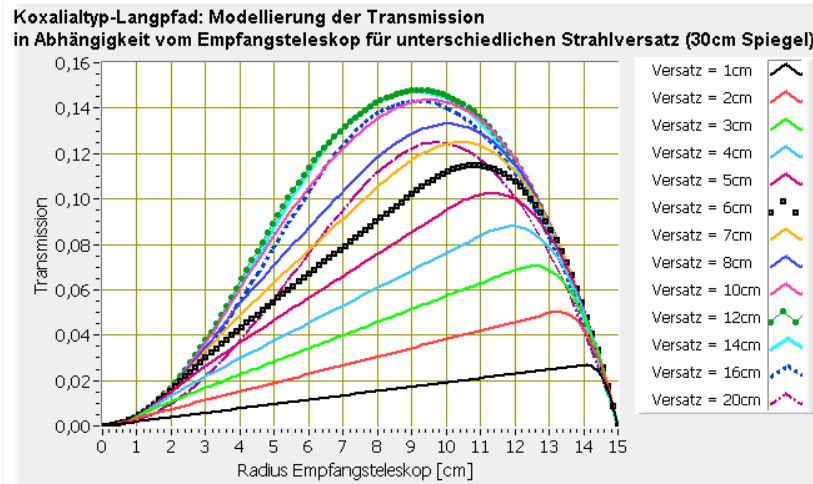


Abbildung 160 Transmission des Koaxialtyp-Teleskop mit Spiegeldurchmesser $D=30\text{cm}$ in Abhängigkeit vom Radius des Empfangsteleskops und damit der Abschattung auf dem Teleskopspiegel für verschiedenen maximalen Strahlversatz.

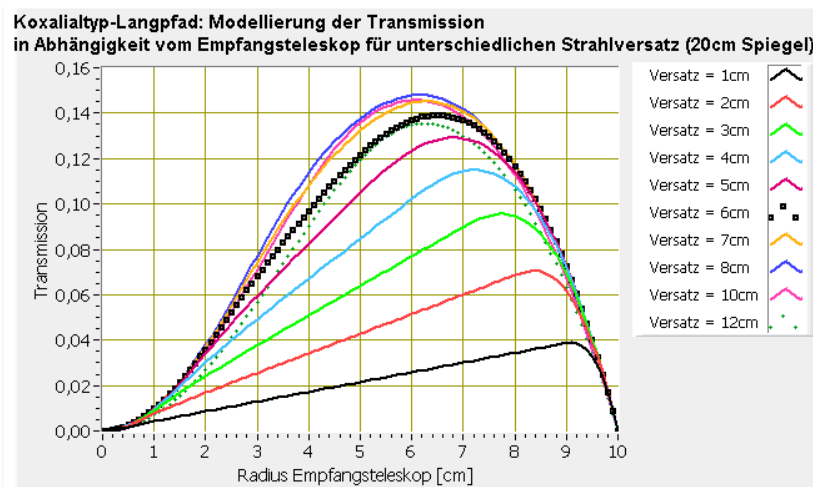


Abbildung 161 Transmission des Koaxialtyp-Teleskop mit Spiegeldurchmesser $D=20\text{cm}$ in Abhängigkeit vom Radius des Empfangsteleskops. Für einen Strahlversatz von 6cm beträgt der optimale Radius des Empfangsteleskops etwa 6,5cm. Die Transmission beträgt dabei 14% und liegt damit nahe an den maximal erreichbaren 15% .

7.7.4 Modellierung der Intensitätsverteilung durch Faltung mit Point Spread Function

Eine alternative und auch allgemeinere Methode zur Bestimmung der Intensitätsverteilung $I(x,y)$ besteht darin die Aufweitung eines Punktes durch den Strahlversatz als Faltung einer Deltafunktion mit der zugehörigen Point Spread Function ($PSF(\tau,v)$), der „Apparatefunktion“ der optischen Anordnung zu betrachten. Die Intensitätsverteilung auf dem Spiegel ergibt sich dann durch die Faltung der ursprünglichen Verteilung $I_0(x,y)$ mit der Point Spread Function (z.B. Pérez 1996)

$$I(x, y) = \iint_{\text{Empfangsfläche}} I_0(x - \tau, y - \nu) PSF(\tau, \nu) d\tau d\nu \quad (7.22)$$

$$I(x, y) = I_0(x, y) * PSF(\tau, \nu)$$

Dadurch lässt sich für jede ursprüngliche Intensitätsverteilung und jede(n) beliebig gearte(n) Aufweitung/Strahlversatz die resultierende Verteilung bestimmen. Im Falle des Strahlversatzes am Retroreflektor ist die PSF eine Kreisfläche mit einem Radius, welcher dem Durchmesser eines Reflektorelementes entspricht. Für einen Strahlversatz oder Aufweitung, die mit einer Gaußverteilung stellt die PSF eine zweidimensionale Glockenkurve dar. Diese zweidimensionale Funktion ist separabel, d.h. sie kann als Produkt von zwei eindimensionalen Funktionen dargestellt werden:

$$PSF(x, y) = PSF_x(x) PSF_y(y) \quad (7.23)$$

$$PSF(x, y) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} e^{-x^2+y^2/2\sigma^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-x^2/2\sigma^2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-y^2/2\sigma^2} \quad (7.24)$$

Die zweidimensionale Faltung kann dann auf die Faltung in einer Dimension zurückgeführt werden und erfordert einen bedeutend niedrigeren Rechenaufwand.

$$I(x, y) = \left[\left(I_{0,y}(x) * PSF_x(x) \right)_x^T * PSF_y(y) \right]^T \quad (7.25)$$

Für eine kreisförmige PSF ist dies nicht möglich. Das Ergebnis der Faltung des Sendersignals am Teleskopspiegel ist in Abbildung 162 zu sehen. Die Gesamtintensität im Empfangsteleskop lässt sich durch numerische Integration über die entsprechende Fläche bestimmen. Die erreichbare Genauigkeit hängt dabei von der gewählten Auflösung ab. Diese Methode ist flexibler als die analytische Bestimmung der radialen Intensitätsfunktion. Für die Optimierung ist diese, aufgrund des hohen Rechenaufwandes bei der zweidimensionalen Faltung, jedoch weniger geeignet.

Mit einer gaußverteilten Strahlversatz, mit $\sigma=6\text{cm}$ lässt sich mit 12,5% eine etwas höhere Transmission erreichen als durch gleichmäßig verteilten Strahlversatz durch den Retroreflektor.

Über die Faltung mit einer Gaußfunktion lassen sich näherungsweise mehrere Prozesse, welche zur Strahlaufweitung führen, zusammenfassen. Dies wären die Beugung an der Teleskopöffnung und am Reflektorfeld, die Aufweitung durch atmosphärische Turbulenz sowie Streuung an Oberflächen. Die resultierende Standardabweichung ist dabei das quadratische Mittel aus den einzelnen Abweichungen.

$$\sigma^2 = \sigma_{\text{Beugung}}^2 + \sigma_{\text{Turbulenz}}^2 + \sigma_{\text{Streuung}}^2 \quad (7.26)$$

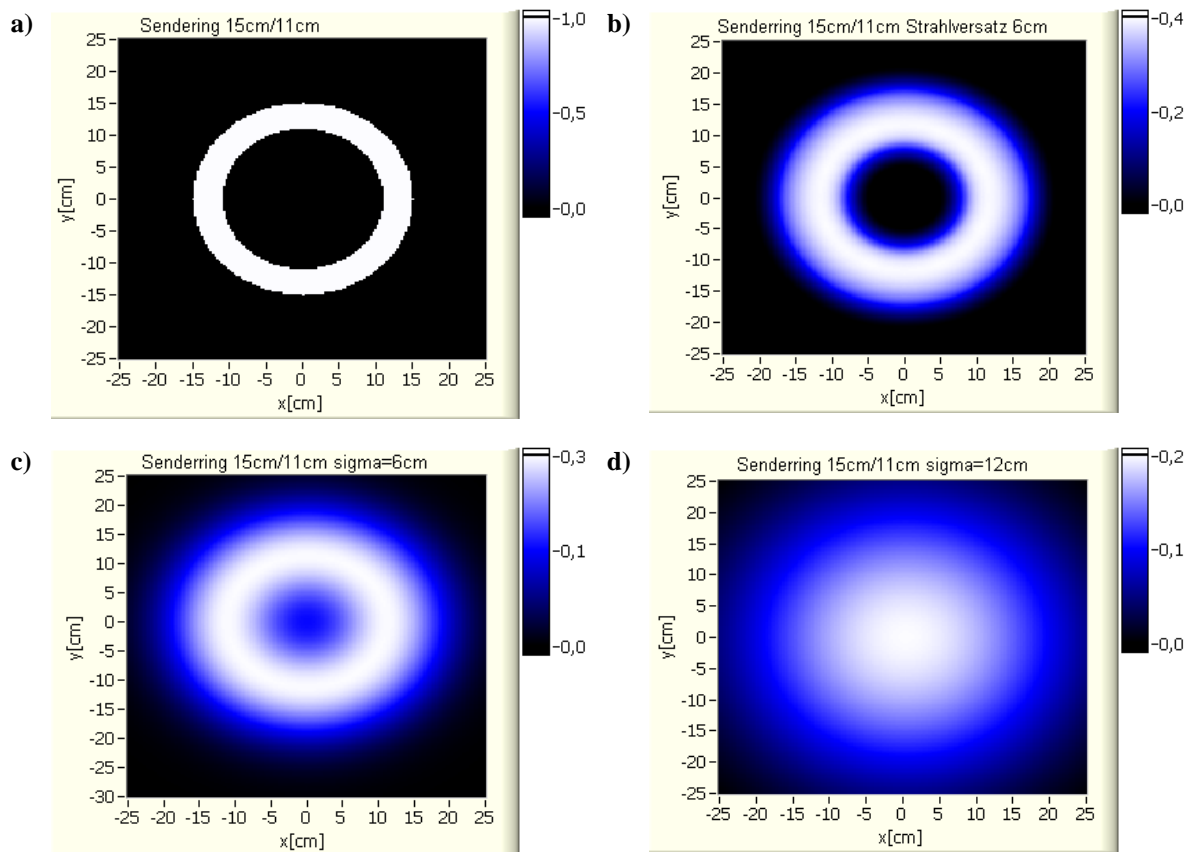


Abbildung 162 2D-Intensitätsverteilung auf dem Hauptspiegel am Koaxialtyp-Langpfad berechnet durch Faltung des Senderrings (a) mit einer Kreisfläche (b) bzw. Gaußverteilung (c mit $\sigma=6\text{cm}$) und (d mit $\sigma=12\text{cm}$). Die Skalierung der Intensität wurde in jedem Graph an das jeweilige Maximum angepasst.

7.8 Mathematische Modellierung der Transmission am Faserlangpfad-Teleskop

7.8.1 Modellierung des Faserlangpfad durch ein Monte-Carlo-Experiment

Ähnlich wie am Koaxialtyp-Langpfad lässt sich auch für das Faserlangpfad die Transmission durch ein Monte-Carlo-Experiment bestimmen. Dazu wird jedoch die Intensitätsverteilung nicht am Spiegel sondern in der Gegenstands-/Bildebene untersucht. In Abbildung 163, linker Graph entsprechen die roten Punkten der Senderfaser mit einem Radius von 0,1mm. Durch zufälligen Versatz von maximal 0,24mm wird das Bild aufgeweitet und es ergeben sich die grünen Punkte. Die weißen Punkte repräsentieren eine Empfangsfaser mit einem Radius von ebenfalls 0,1mm. Auf diesen fallen 11,2% der ursprünglich gesetzten Punkte aus dem roten Kreis. Der Versatz wurde so gewählt, dass sich das Maximum der Transmission für die Empfangsfaser ergibt.

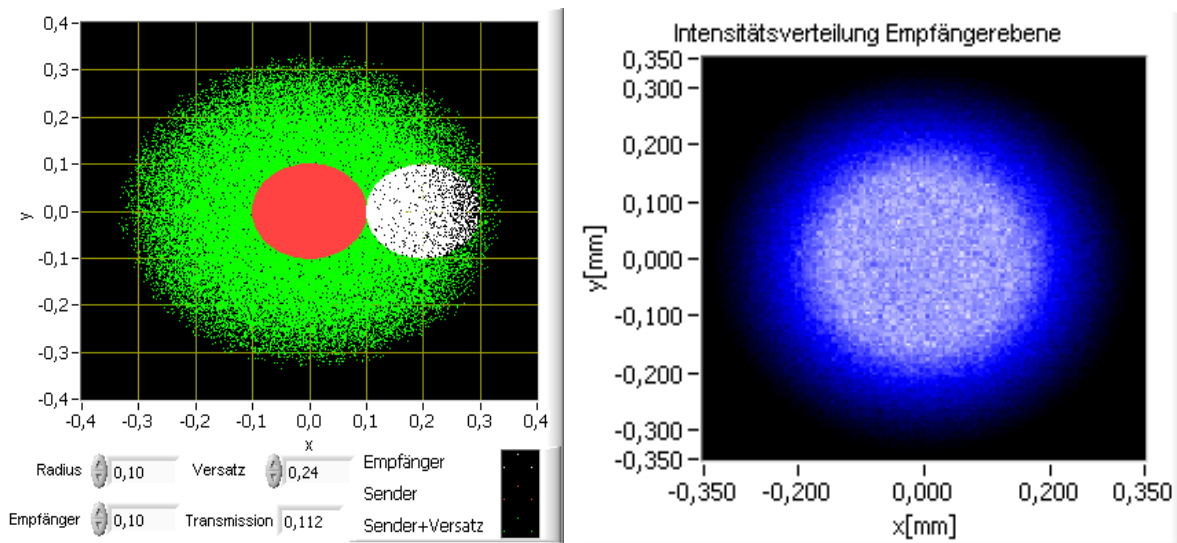


Abbildung 163 Monte-Carlo Experiment zur Bestimmung der Transmission am Faserlangpfad-Teleskop.

7.8.2 Modellierung durch Faltung mit PSF

Die Aufweitung in der Bildebene und damit der Intensitätsverteilung kann wie bei Koaxialtyp-Teleskop auch durch Faltung mit der PSF bestimmt werden. Dies eignet sich besonders bei komplizierteren Anordnungen wie etwa dem Senderring aus sechs Einzelfasern. Der Strahlversatz am Retroreflektor entspricht dabei einer PSF in Form einer Kreisfläche. Beispiele für einen Fasering aus sechs Sendefasern mit $200\mu\text{m}$ Faserdurchmesser werden in Abbildung 164 gezeigt. Deutlich ist zu erkennen, dass bei größeren Abstand der Fasern vom Zentrum des Bündels, das Optimum bei einen höheren Versatz liegt Abbildung 164 (g). Die Transmission verringert sich dabei auf 7,3% für eine bzw. 44% für sechs Sendefasern. Durch einen Gaußverteilten Versatz ergeben sich ähnliche Intensitätsverteilungen wie bei gleichverteilten d.h. kreisförmigen Versatz, die erreichbare Transmission ist aber, wie weiter unten noch genauer gezeigt wird, etwas niedriger. Durch Anordnung von weiteren sechs Empfangsfasern um das Bündel herum, könnte ein weitere Intensitätsgewinn erzielt werden. Jede diese äußeren Empfangsfasern würde dann ein Drittel der Intensität der zentralen Empfangsfaser erhalten. Führe jede dieser Empfangsfasern zu jeweils einem Spektrographen, so könnten gleichzeitig sieben Spektralbereiche überwacht werden.

7.8.3 Analytische Modellierung des Faserlangpfadteleskops

Die analytische Bestimmung der Bildaufweitung erfolgt nach der gleichen Methode wie am Koaxialtyp-Langpfad. In Abbildung 165 repräsentiert der graue Kreis die Senderfaser mit dem Radius r_1 . Der Strahlversatz am Retroreflektor v erzeugt nach (7.2) den Versatz $r_2=d$ in der Bildebene. Damit ergibt sich die Intensität im Punkt M_2 aus der Schnittfläche A der beiden Kreise um M_1 und M_2 dividiert durch die Fläche des Kreises M_2 . Damit erhalten wir nach (7.27) und (7.28) die Funktion $I(R=a)$ welche radiale Intensitätsverteilung in der Empfangsebene beschreibt. Dargestellt wird diese in Abbildung 168 für verschiedene Aufweitungen relativ zum Radius der Sendefaser.

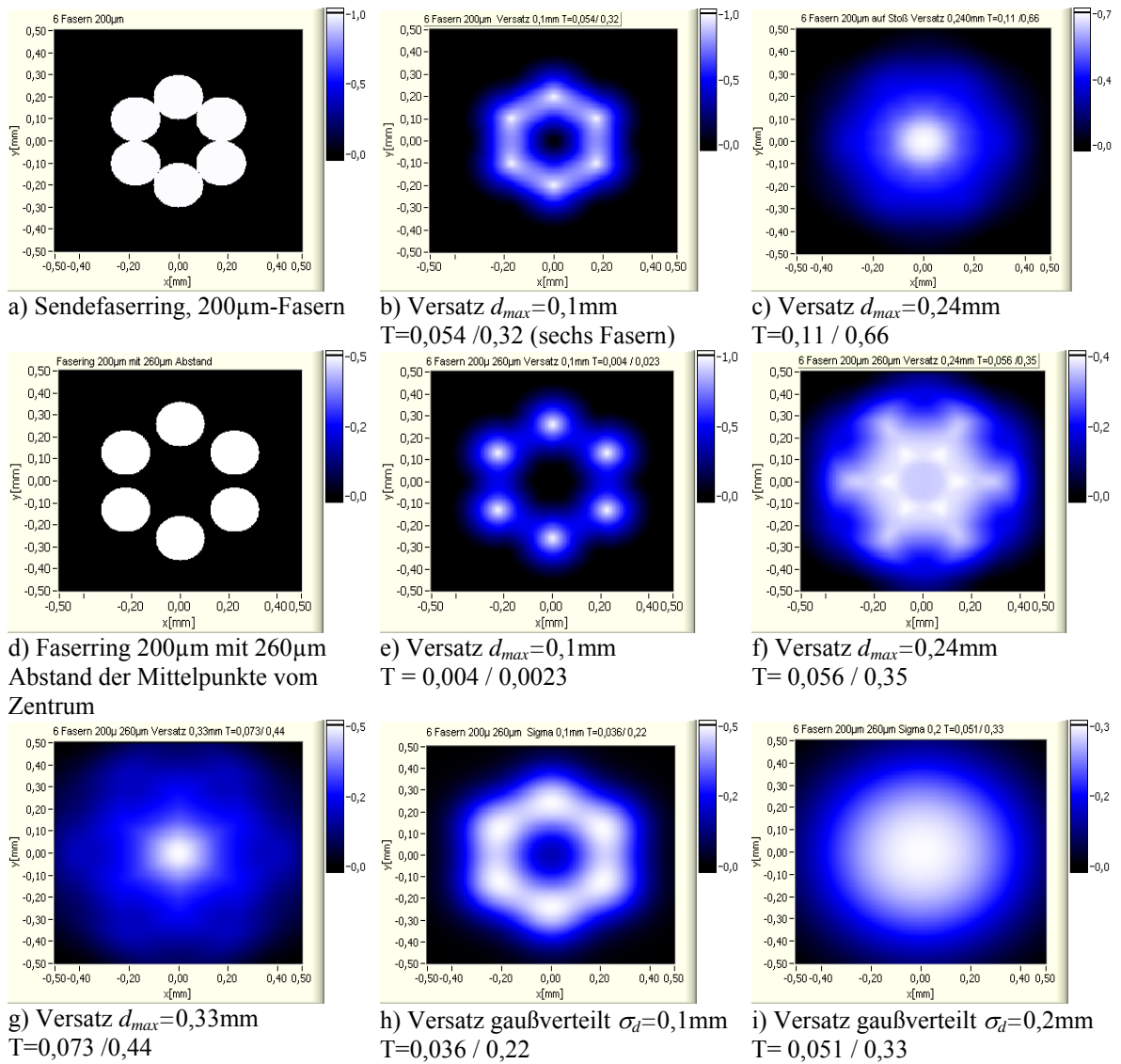


Abbildung 164 Intensitätsverteilung auf dem Faserbündel bei sechs Sendefasern und unterschiedlicher Aufweitung. Die Skalierung der Intensität wurde in jedem Graph an das jeweilige Maximum angepasst.

$$\alpha = \arccos \frac{r_2^2 - r_1^2 + a^2}{2ar_2}$$

$$\beta = \arccos \frac{r_1^2 - r_2^2 + a^2}{2ar_1} \quad (7.27)$$

$$A = \begin{cases} \alpha r_2^2 + \beta r_1^2 - r_2 a \sin \alpha & a > |r_2 - r_1| \\ \pi r_1^2 & r_1 < r_2 \wedge a \leq |r_2 - r_1| \\ \pi r_2^2 & r_2 < r_1 \wedge a \leq |r_2 - r_1| \end{cases}$$

Abbildung 165 zur Berechnung der Aufweitung in der Bildebene. Jeder Punkt (bzw. differentielles Flächenelement) aus der Sendefläche, dem Kreis mit Mittelpunkt M_1 und Radius r_1 erfährt eine maximale Aufweitung von r_2 . Damit ergibt sich die Intensität im Punkt M_2 aus der Schnittfläche A der beiden Kreise um M_1 und M_2 dividiert durch die Fläche des Kreises M_2 . Damit erhalten wir die Funktion $I(a)$ bzw. $I(R)$ welche radiale Intensitätsverteilung in der Empfangsebene beschreibt.

Die Intensität der Empfangsfaser erhalten wir aus der Integration von $I(R)$ über die von Fläche der Empfangsfaser

$$T_{Ver}(a) = \iint_{\text{Empfänger}} dA I(R) = \int_0^{2\pi} \int_{a-r_1}^{a+r_1} 2\alpha I(R) r dr d\varphi = \int_{p-r_1}^{p+r_1} 4\pi\alpha I(R) r dr \quad (7.29)$$

dabei ist a der Abstand der Fasermittelpunkte und 2α der Winkel zwischen den Schnittpunkten der entstehenden Kreise mit um den Ursprung und wird ebenfalls nach Gleichung (7.27) bestimmt. Dadurch wird die Bogenlänge s als Schnittlinie der Kreisbögen bei der Integration berücksichtigt. (siehe dazu Abbildung 166). Ergebnisse der numerisch ausgeführten Integration werden in Abbildung 169 gezeigt.

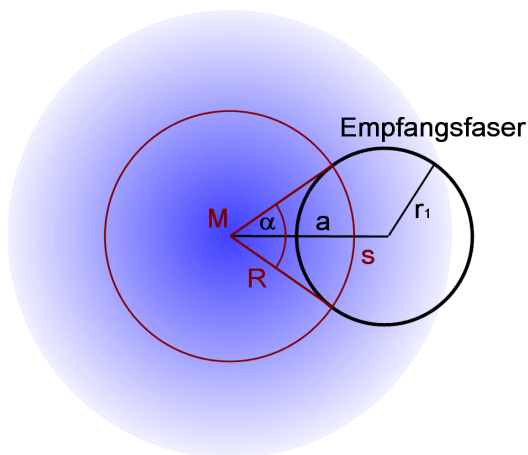


Abbildung 166 zur Integration von $I(R)$ über die Fläche der Empfangsfaser

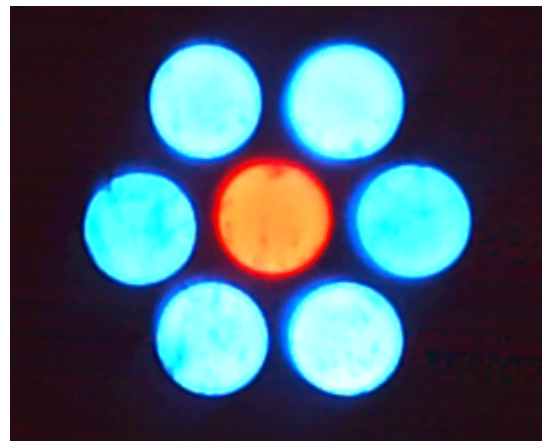


Abbildung 167 Mikroskopische Aufnahme des 100µm-Faserbündels mit unterschiedlicher Beleuchtung der Zentralfaser und der äußeren Fasern. (Foto von J.Tschritter)

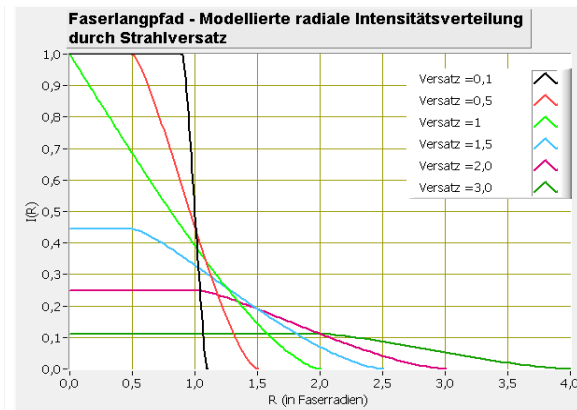


Abbildung 168 Radiale Intensitätsverteilung für verschiedenen Versatz relativ zu Faserradius

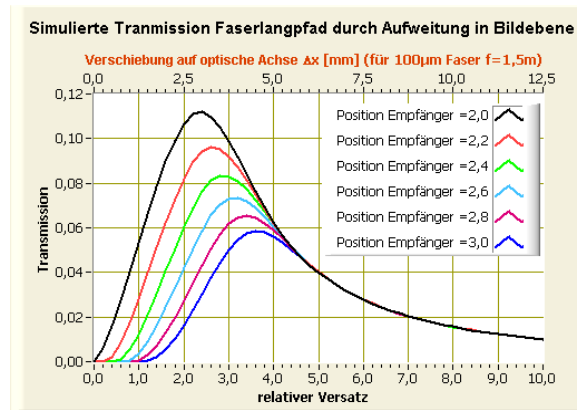


Abbildung 169 modellierte Transmission am Faserlangpfad für eine Sende- und eine Empfangsfaser in Abhängigkeit vom Versatz für verschiedene Abstände der gleichgroßen Fasern.

Stoßen Empfangs- und Sendefläche direkt aneinander, in Abbildung 169 Kurve „Position Empfänger=2,0“ so beträgt der optimale Versatz das 2,4-fache des Faserradius und eine Transmission von 11,2% wird erreicht. Liegen die Faser weiter auseinander z.B. bedingt durch Cladding und Hülle, dann muss der Versatz entsprechend zunehmen. So haben die Fasern mit 100µm Kerndurchmesser einen Außendurchmesser von 130µm. Die Mittelpunkte der beiden Fasern sind also 130µm entfernt. Dies entspricht dem 2,6-fachen Faserradius. Damit ergibt sich ein optimaler Versatz von 3,2 Faserradien, also $d=160\mu\text{m}$ und eine Transmission von 7,2% für eine Empfangsfaser bzw. 43,2% für sechs Fasern.

Aus diesen Angaben lässt sich die optimale Gegenstandsweite g bestimmen. Umstellung von Gleichung (7.2) ergibt

$$g = \left(-d/v + 1\right) f \quad (7.30)$$

mit dem Strahlversatz v am Reflektor. Damit erhalten wir die Abweichung vom Brennpunkt $\Delta x = g \cdot f$. Tabelle 14 gibt den optimalen Versatz in der Bildebene und dazugehörige Defokussierung Δx für die untersuchten Fasern und parabolische Teleskopspiegel an. Für sphärische Spiegel werden Näherungswerte, welche aus der Untersuchung des Strahlengangs in zwei Dimensionen mittels Strahlverfolgung ermittelt wurden, in Tabelle 15 angegeben. Dazu wurde die Gegenstandsweite so variiert, dass sich annähernd die gleiche Intensitätsverteilung wie beim Parabolspiegel ergab. Für einen sphärischen F3-Spiegel ($f=0,6\text{m}$ $D=20\text{cm}$) ist bei den 100µm-Faser bereits die minimale Aufweitung $\Delta x = -1\text{mm}$ ausreichend.

Tabelle 14 Optimaler maximaler Versatz in Bildebene und Defokussierung für Parabolspiegel

Fasertyp	Versatz in Bildebene	Abstand zum Brennpunkt Δx	
		$f=1,5\text{m}$	$f=0,6\text{m}$
Faser 100/130µm	$d=160\mu\text{m}$	$\Delta x=4,00\text{mm}$	$\Delta x=1,45\text{mm}$
Faser 200/247µm	$d=290\mu\text{m}$	$\Delta x=7,25\text{mm}$	$\Delta x=2,9\text{mm}$

Tabelle 15 Optimaler maximaler Versatz in Bildebene und Defokussierung für sphärischen Spiegel

Fasertyp	Versatz in Bildebene	Abstand zum Brennpunkt Δx	
		$f=1,5\text{m}$	$f=0,6\text{m}$
Faser 100/130µm	$d=160\mu\text{m}$	$\Delta x=2,0\text{mm}$	$\Delta x=-1\text{mm}$
Faser 200/247µm	$d=290\mu\text{m}$	$\Delta x=5,2\text{mm}$	$\Delta x=1\text{mm}$

Berücksichtigung der Überstrahlung des Teleskopspiegels durch Strahlversatz

Bei obigen Betrachtungen wurde noch nicht berücksichtigt, dass die aus dem Bereich des Randes des Teleskopspiegels stammenden Strahlen bei Versatz nach außen den Spiegel anschließend nicht mehr treffen. Deren Beitrag zur Gesamtintensität lässt sich nach der bisher verwandten Methode bestimmen. Für einen 30cm Spiegel beträgt er 16,9% und für 20cm Spiegel 25,2% bei maximal 6cm Strahlversatz. Damit reduziert sich die Transmission für eine Sende- und eine Empfangsfaser am 30cm Spiegel auf 9,3% ohne Ummantlung bzw. 6% mit Ummantlung.

Optimale Reflektorgröße am Faserlangpfad-Teleskop

Mit Hilfe des optimalen Abstandes zum Brennpunkt aus Tabelle 14 und Tabelle 15 lässt sich die notwendige Reflektorgröße in einem bestimmten Abstand berechnen. Dies wird Abbildung 170 für eine Sendefaser gezeigt. Durch die Defokussierung wird der ausgesandte Strahl zum Teil deutlich breiter als beim Koaxialtyp-Teleskop, es sei denn der Reflektor befindet sich in oder nahe der Bildebene des Teleskops. Bei Verwendung eines sphärischen Spiegels ergeben sich hier ähnliche Strahldurchmesser wie für Parabolspiegel. Die stärkere Aufweitung durch die sphärische Abberation wird durch kleinere Verschiebung Δx ausgeglichen. Für den F3-Spiegel ($f=0,6m$ $D=0,2m$) ergibt sich bei Verwendung des $100\mu m$ -Faserbündels ein deutlich kleinerer Strahldurchmesser, da hier schon die minimale Bildaufweitung ausreicht.

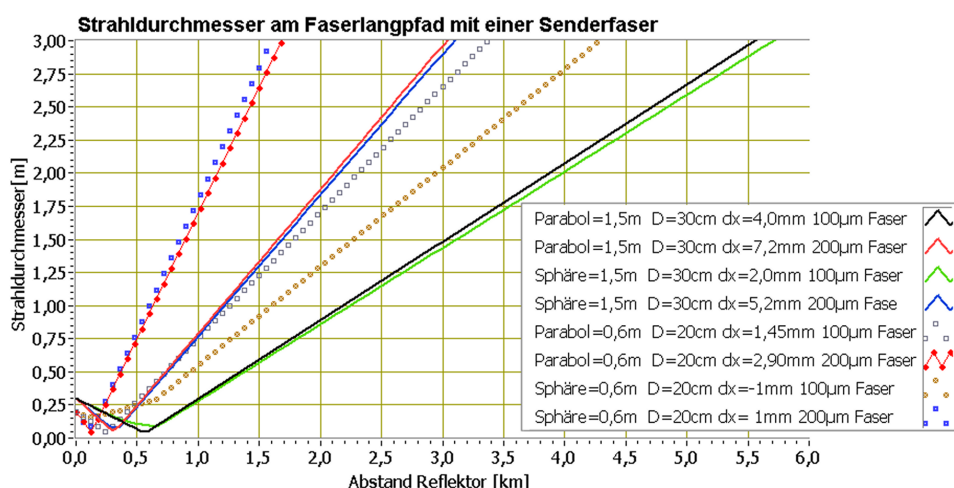


Abbildung 170 zeigt den Strahldurchmesser am Faserlangpfad-Teleskop bei optimalem Versatz ohne Berücksichtigung von weiterer Strahlaufweitung/-versatz und unter der Annahme, dass ein Reflektorelement einen Durchmesser von 6cm aufweist.

Wird statt einer Sendefaser ein Ring von Fasern verwendet der um die Empfangsfaser angeordnet ist, so vergrößert sich der Strahldurchmesser zusätzlich. Dies geht im Allgemeinen jedoch nicht proportional zum Durchmesser des Bündels. Abbildung 171 zeigt den Vergleich von Faserbündel aus sechs plus eins $100\mu m$ Fasern mit einem Bündeldurchmesser von $360\mu m$ zu einer Einzelfaser.

Bei einem Ring aus Sendefasern besteht die Möglichkeit, dass der Reflektor der für eine einzelne Faser ausreichen würde, überstrahlt wird. Dies geschieht dann, wenn der Sendering auf den Reflektor abgebildet wird.

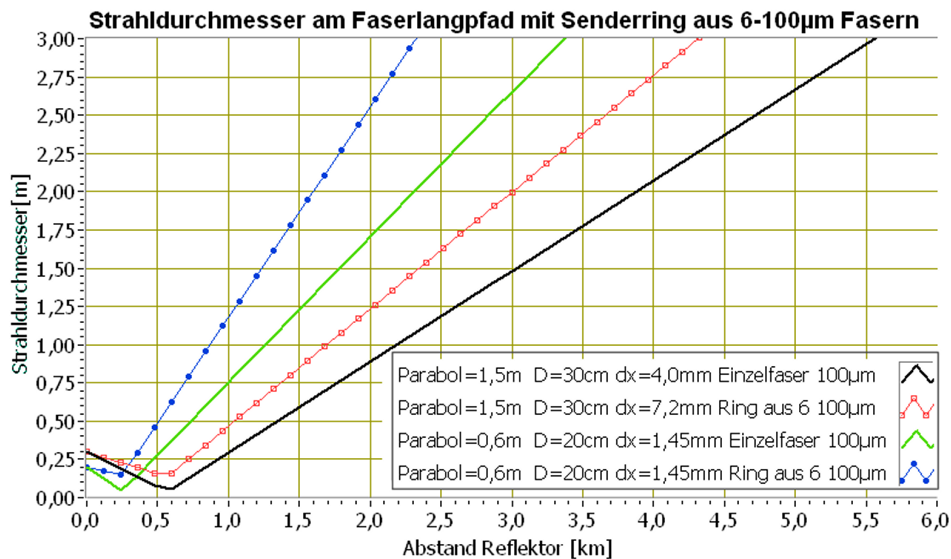


Abbildung 171 zeigt den Vergleich der Strahldurchmesser für Einzelfaser oder Faserbündel mit sechs Sendefasern bei optimalem Versatz ohne Berücksichtigung von zusätzlicher Strahlaufweitung.

Bei gleichem Reflektordurchmesser kann unter Umständen eine einzelne Sendefaser mit mehreren Empfangsfasern effizienter sein. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass das Licht der Empfangsfasern in der Regel erst durch Kopplung auf eine weitere dicke Faser gemischt werden muss, bevor es in den Spektrographen geleitet werden kann und damit wieder Intensität verloren geht.

7.8.4 Berücksichtigung zusätzlicher Bildaufweitung durch Turbulenz in Atmosphäre und Spiegelfehler

Bisher wurde nur die Aufweitung durch den Strahlversatz am Retroreflektor berücksichtigt. Durch Turbulenz in der Atmosphäre sowie Fehler der Oberfläche sowohl von Teleskopspiegel als auch Retroreflektor kommt es aber zu einer zusätzlichen Aufweitung durch Strahl- bzw. Winkelversatz. Es wurde angenommen, dass dieser Versatz normalverteilt ist. Die zugehörige Point-Spread-Function ist damit nicht ein Kreiszyylinder sondern eine zweidimensionale Gaußverteilung. Als Resultat ergibt sich eine Aufweitung welche sich als Überlagerung von kreisförmiger und Gaußförmiger Aufweitung darstellen lässt. Abbildung 172 zeigt die so erreichbare Transmission für den Fall eines Abstandes der Mittelpunkte der Fasern von 2,6-Faserradien. Berechnet wurde diese über das oben vorgestellte Monte-Carlo-Modell. Alternativ dazu könnte die Berechnung auch durch die zweidimensionale Faltung mit der Point-Spread-Function erfolgen. Dabei ist zu erkennen, dass durch den Strahlversatz am Reflektor eine etwas höhere Transmission erreicht werden kann als durch den Gaußverteilten Versatz allein. Ist die Standardabweichung bekannt, so ergeben sich zu Abbildung 172 äquivalente Kurven durch Schnitte parallel zur x-Achse. Für $\sigma > 0$ erhält man auch im Brennpunkt des Parabolspiegels Licht auf die Empfangsfaser. Die Verschiebung Δx muss dann entsprechend angepasst werden, um die optimale Transmission zu erhalten. Dies kommt uns entgegen, da der Strahldurchmesser wieder verkleinert wird und damit die zusätzliche Aufweitung, welche auch zur Überstrahlung des Reflektors bzw. Teleskopspiegels führt, teilweise wieder ausgeglichen werden kann.

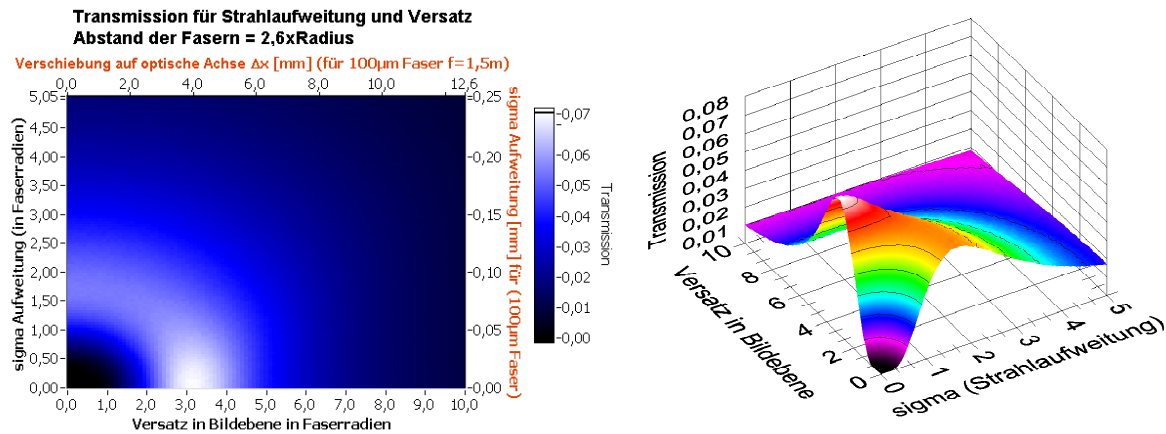


Abbildung 172 Modellierte Transmission in Abhängigkeit von Aufweitung durch Strahlversatz und zusätzliche Gaußverteilte Strahlaufweitung für einen Abstand Mittelpunkte der Empfangs- und der Senderfaser von 2,6-Faserradien. Die untere x-Achse gibt den maximalen Versatz in Faserradien in der Bildebene resultierend durch den Strahlversatz am Reflektor an. Die obere x-Achse zeigt den entsprechenden Abstand vom Brennpunkt für einen Faserdurchmesser von 100 μ m einen Parabolspiegel mit $f=1,5$ m und ein Retroreflektordurchmesser von 6cm. Die linke y-Achse zeigt die Standardabweichung für einen Gaußverteilten Versatz in der Bildebene in Faserradien an. Die rechte y-Achse zeigt das selbe in Millimetern für eine 100 μ m-Faser.

7.8.5 Transmission bei Überstrahlung des Reflektors

Für den Fall, dass der Reflektor überstrahlt wird, stellen die in Tabelle 14 und Tabelle 15 angegebenen Positionen auf der optischen Achse nicht das Optimum für die Transmission dar. Um dies zu ermitteln, muss die Transmissionskurve aus Abbildung 169 noch mit einer Funktion multipliziert werden, welche den Verlust am Reflektor beschreibt. Dazu wird vereinfacht davon ausgegangen, dass die Intensität sich gleichmäßig über den Strahl verteilt. Dies ist für einen Parabolspiegel bei Vernachlässigung der Aufweitung durch Turbulenz gerechtfertigt. Damit erhält man für eine einzelne Sendefaser folgende Transferfunktion

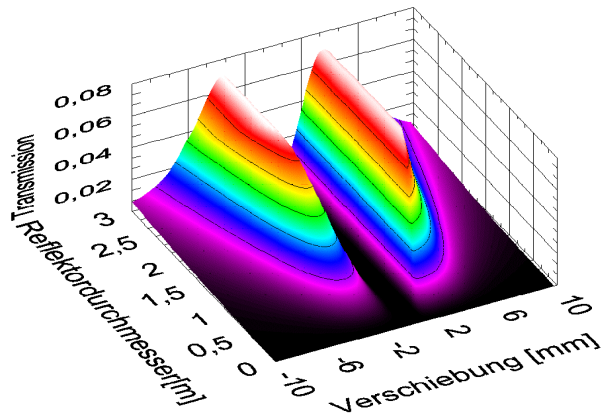
$$T_R(\Delta x, D_r) = \begin{cases} 1 & D_s(\Delta x) \leq D_r \\ D_r^2 / D_s^2(\Delta x) & D_s(\Delta x) > D_r \end{cases} \quad (7.31)$$

mit dem Strahldurchmesser D_s und dem Reflektor Durchmesser D_r . Die Funktion ist nicht symmetrisch zu $\Delta x=0$, sondern zur Gegenstandsweite g , der bei die Bildweite der Entfernung zum Reflektor entspricht. Die sich von Verschiebung Δx und dem Reflektordurchmesser ergebende Transmissionsfunktion als Produkt von (7.29) und (7.31)

$$T_{Fl}(\Delta x, a, D_r) = T_V(\Delta x, a) T_R(\Delta x, D_r) \quad (7.32)$$

wird in Abbildung 173 an einem Beispiel dargestellt.

Weiterhin muss noch berücksichtigt werden, dass sich der Öffnungswinkel unter dem der Teleskopspiegel beleuchtet wird, durch die Verschiebung auf der optischen Achse ändert. Aufgrund der geringen Verschiebungen hat dies nur einen kleiner Einfluss (ein Prozent bei $\Delta x=8$ mm). Für ein Bündel bei dem die Senderfasern als Ring um die Empfangsfaser angeordnet werden, ist diese Funktion komplizierter: Befindet sich der Reflektor in der Bildweite des Teleskops, so erscheint auf diesem das Bild des Faserringes.



Faserdurchmesser	100 μ m
Abstand Sende- zu Empfangsfaser	30 μ m
Brennweite	1,5m
Spiegeldurchmesser	30cm
Lichtweg	1500m
Retrodurchmesser	6cm

Abbildung 173 3D-Darstellung der Transmission in Abhängigkeit von Defokussierung und Größe des Reflektorfeldes.

Hat der Reflektor nur die Größe einer Einfaser und befindet sich genau im Zentrum des Ringes so trifft diesen kein Licht. Erst wenn durch Defokussierung das Bild der einzelnen Fasern des Ringes aufgeweitet wird, fällt Licht auf den Reflektor. Die Transferfunktion ergibt sich damit aus der Überlappung der Strahlenbündel der einzelnen Fasern mit der Reflektorfläche. Es ergeben sich Schnittflächen von Kreisen und die Transmission kann nach den Gleichungen (7.27) und (7.28) bestimmt werden. Man erhält unter Umständen für einen Sendering mit einer Empfangsfaser in der Mitte eine geringere Transmission als für eine Sendefaser mit Empfangsring. Überstrahlt der Sendering den Reflektor jedoch vollständig, so wird die Transmission wieder unabhängig von der Konfiguration. In Abbildung 174 wird das Verhalten der Transmission bei einem festen Reflektordurchmesser von 20cm aber variablen Abstand für die einzelne Sendefaser (linker Graph) und ein Faserbündel (rechter Graph) gezeigt. Für einen Abstand zum Reflektor zwischen etwa 1000 und 1500m ergibt sich mit zentraler, einzelner Sendefaser eine höhere Transmission.

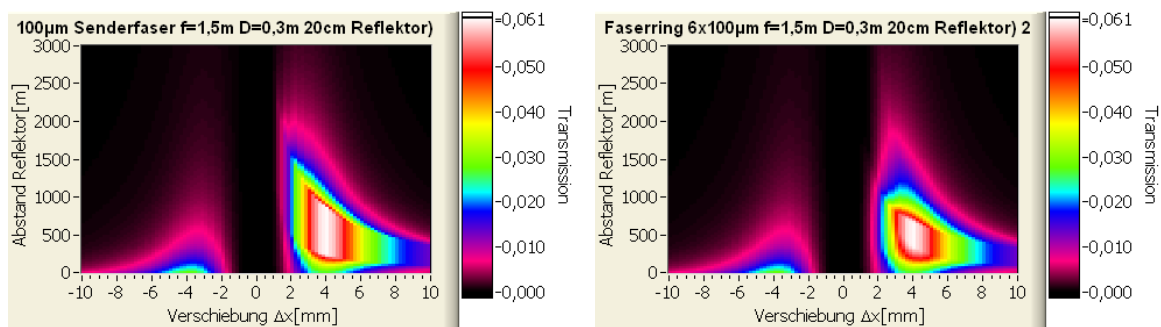


Abbildung 174 2D-Darstellung der Transmission in Abhängigkeit von der Defokussierung Δx und des Abstandes zum Reflektor bei einem Reflektordurchmesser von 20cm. Links: für eine Sendefaser 100 μ m Durchmesser. Rechts für ein Bündel mit sechs Sendefasern.

Durch Turbulenz und Abbildungsfehler kommt eine weitere Strahlaufweitung hinzu, welche durch Faltung mit einem zweidimensionalen Gaußprofil beschrieben werden kann. Diese Strahlaufweitung führt gleichzeitig zu einer zusätzlichen Bildaufweitung am Faserbündel. Dadurch kann eine geringere Defokussierung gewählt werden, welches wiederum zu einem kleinerem geometrischen Strahldurchmesser führt.

In Abbildung 175 (linker Graph) wird das obige Beispiel aufgegriffen und in für die Bildebene ein zusätzlicher Versatz von $\sigma_d=50\mu$ m zunächst ohne zusätzliche Überstrahlung des Reflektors eingeführt. Damit würden auch für Lichtwege größer als 1500m Transmissionen über 4% erreicht. Wird die Aufweitung jedoch durch Turbulenz hervorgerufen, so müssen die Überstrahlung des Reflektors als auch des Teleskopspiegels berücksichtigt

werden. Nach Gleichung (7.20) hängt die Bildaufweitung nach $\sigma_A \propto x^{3/5}$ vom Lichtweg ab und gibt damit vor wie aus einem für einen gegebenen Abstand bekanntes σ , dessen Verlauf über den Lichtweg bestimmt wird. Die zugehörige Strahlaufweitung am Reflektor wird über den Strahlensatz angenähert. Abbildung 175, rechts zeigt den Intensitätsverlauf bei vorgegebenen Strahlaufweitung von 5cm pro 1000m. Mit zunehmendem Abstand wird der Reflektor durch geometrische und turbulente Aufweitung immer weiter überstrahlt und die Transmission nimmt gegenüber dem linken Graph ab.

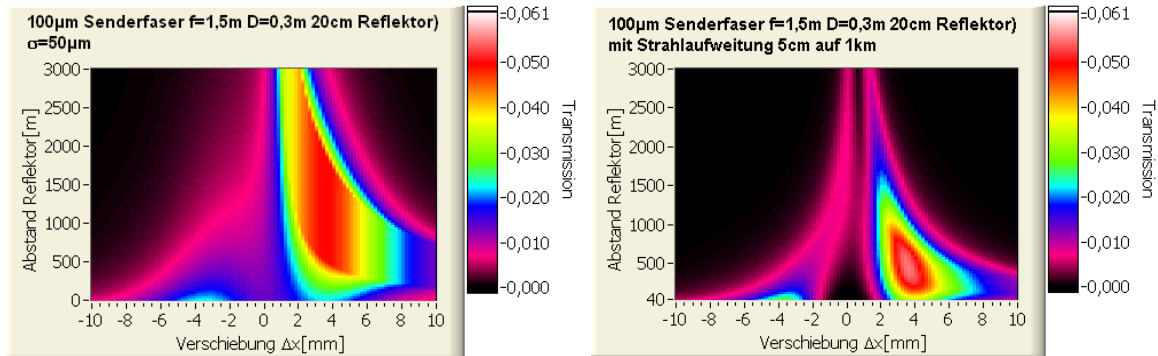


Abbildung 175 2D-Darstellung der Transmission in Abhängigkeit von der Defokussierung und des Abstandes zum Reflektor bei einem Reflektordurchmesser von 20cm für eine Sendefaser 100µm und sechs Empfangsfasern. Links: mit zusätzlichem Versatz in der Bildebene $\sigma_r=50\mu\text{m}$. Rechts: Mit von Abstand zum Reflektor abhängiger Strahlaufweitung und entsprechenden Versatz in Bildebene.

7.8.6 Optimierung der Transmission bei Überstrahlung des Reflektors

Wird der Reflektor überstrahlt, so erhält man das Intensitätsmaximum nicht mehr bei aus dem aus Abbildung 169 bestimmten Wert für die Verschiebung Δx . Stattdessen muss das Maximum der Funktion $T_{Fl}(\Delta x, a, D_r)$ aus Gleichung (7.32) bestimmt werden. Dies wurde für beide verwendete Teleskope durchgeführt, jedoch ohne zusätzliche Aufweitungen zu berücksichtigen. Abbildung 176 (links) zeigt die maximale Transmission bei optimaler Defokussierung für Teleskop mit $f=1,5\text{m}$, $D=30\text{cm}$ sowie einer Sende- und einer Empfangsfaser mit Durchmesser 100µm in Abhängigkeit von Reflektordurchmesser und Abstand. Im rechten Graph ist die zugehörige Defokussierung Δx angegeben. Abbildung 177 zeigt die entsprechenden Werte für ein Teleskop mit 60cm Brennweite und einem 20cm Spiegel.

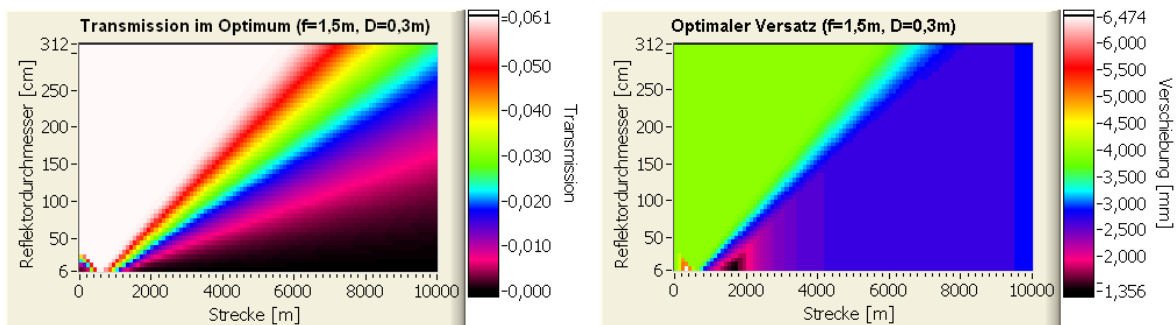


Abbildung 176 maximale Transmission bei optimaler Defokussierung für Teleskop mit $f=1,5\text{m}$ $D=30\text{cm}$ sowie 100µm Sende-/Empfangsfaser in Abhängigkeit von Reflektordurchmesser und Abstand. Die Sendefaser befindet sich auf der optischen Achse. Die Werte wurden durch numerische Optimierung bestimmt. Zusätzliche Aufweitung durch Turbulenz oder Abbildungsfehler sind nicht berücksichtigt.

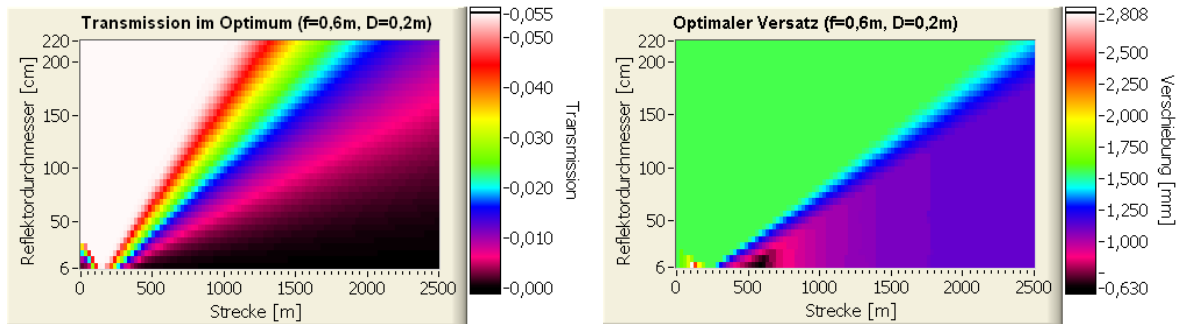


Abbildung 177 maximale Transmission bei optimaler Defokussierung für Teleskop mit $f=0,6\text{m}$ $D=0,2\text{m}$ sowie $100\mu\text{m}$ Sende-/Empfangsfaser.

7.9 Vergleich mit gemessenen Intensitätsprofilen

Abschließend soll das erstellte Modell des Faserlangpfades noch mit Messdaten verglichen werden. Die hier verwendeten Daten wurden von Jens Tschritter im November 2006 in Heidelberg aufgenommen (Tschritter 2007). Das Teleskop $f=1,5\text{m}$ $D=0,3\text{m}$ wurde vom Dach des IUP auf einen Reflektor auf dem Dach des Physikalischen Instituts in 1511m Entfernung gerichtet. Der Reflektor bestand aus 42 einzelnen Retroreflektorelementen mit 6cm Einzeldurchmesser, welche annähernd kreisförmig angeordnet waren. Zum Teil wurden einzelne Reflektoren abgedeckt um den Einfluss der Reflektorgröße zu untersuchen. Verwendet wurden zwei Faserbündel mit jeweils sechs Sendefasern und einer zentralen Empfangsfaser mit einem Kerndurchmesser von $100\mu\text{m}$ ($130\mu\text{m}$ mit Beschichtung) bzw. $200\mu\text{m}$ ($247\mu\text{m}$ mit Beschichtung). Das Sendebündel wurde von einer Xenon-Lampe über einer Linse beleuchtet. Die Position auf der optischen Achse wurde jeweils in $0,5\text{mm}$ Schritten verfahren und die maximale Intensität bestimmt. Am Spektrograph, ein Acton 300, wurde dazu ein Gitter mit 1800Linien/pro Millimeter verwendet. Die Zentralwellenlänge betrug 435nm und der Wellenlängenbereich 40nm . Da keine absolute Transmission gemessen wurde, kann nur der relative Intensitätsverlauf bezogen auf die Position auf der optischen Achse untersucht werden. Um das Modell an den gemessenen Intensitätsverlauf anzupassen, wurde manuell der zusätzlich notwendige Strahlversatz ausgewählt. Es zeigt sich, dass zwei Parameter notwendig waren um den gemessenen Intensitätsverlauf zu erklären. Neben einer durch Turbulenz hervorgerufenen Strahlaufweitung (σ_1), welcher dann auch zu einer Überstrahlung des Reflektors führte, musste eine dazu unabhängige Aufweitung des Bildes auf dem Faserbündel eingeführt werden (σ_2). Dies könnte ein Hinweis auf Abbildungsfehler am Teleskopspiegel (dieser wird zweimal durchlaufen), oder Ausdruck des noch nicht vollständig modellierten Zusammenhangs zwischen Strahlaufweitung auf der Strecke und Bildaufweitung im Teleskop sein.

Reflektor aus acht Elementen und 24cm Durchmesser mit Bündel aus $100\mu\text{m}$ -Fasern

Für die vorliegenden Daten wurde ein Reflektor bestehend aus acht zu einem Ring angeordneten Retroreflektorelementen verwendet. Abbildung 178 zeigt den Vergleich mit der modellierten Transmission mit der gemessenen, an das Maximum der Transmission angepassten, Intensität. Im linken Graph zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit einer Strahlaufweitung von $\sigma_1=0,022\text{m}$ auf 1511m und einer zusätzlichen Bildaufweitung von $\sigma_2=0,05\text{mm}$. Im rechten Graph wurde σ_2 auf $0,028\text{mm}$ reduziert und ein Nebenmaximum wird sichtbar. Ebenfalls dargestellt ist die Transmission die sich durch Überstrahlung des Reflektorfeldes bzw. des Teleskopspiegels ergibt. Der Unterschied zwischen Sendering und zentraler Sendefaser wird in Abbildung 179 deutlich. Wird statt, wie in Abbildung 178 eine einzelne Sendefaser modelliert, so ergibt sich ein viel schmalerer Intensitätsverlauf mit höherem Maximum.

Reflektor aus 42 Elementen und 60cm Durchmesser mit Bündel aus 100µm-Fasern

In Abbildung 180 sind die Daten für das volle Reflektorfeld aus 42 Elementen mit einem Durchmesser von 60cm zu sehen. Mit den gleichen Parametern $\sigma_1=0,022\text{m}$ auf 1511m und $\sigma_2=0,028\text{mm}$ lässt sich der Verlauf annähernd nachbilden, jedoch fällt das linke Maximum deutlich geringer aus als in der Messung.

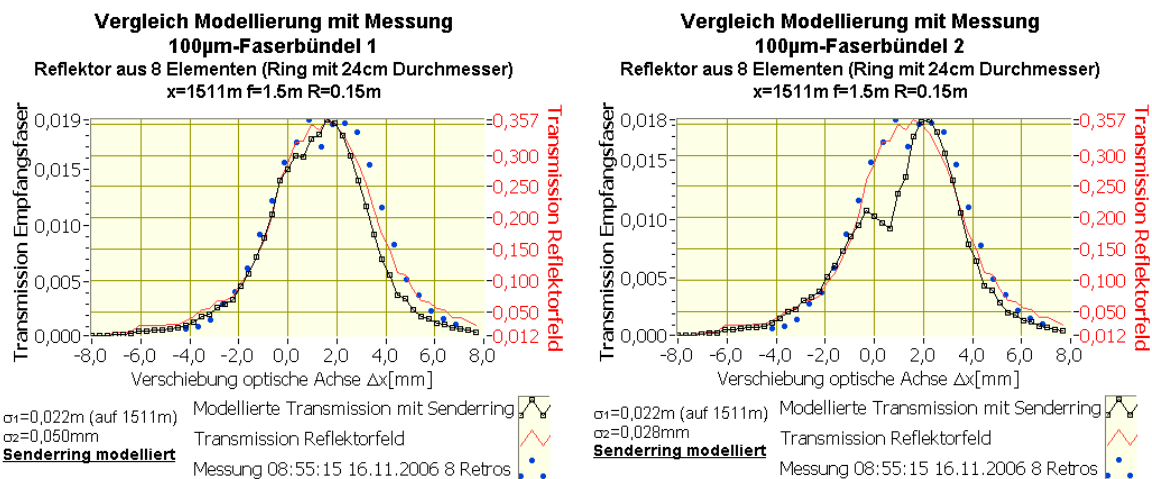


Abbildung 178 zeigt Vergleich zwischen modellierter (schwarz Quadrate) und gemessener Intensität (blaue Kreis) in Abhängigkeit von Position auf optischer Achse für ein Bündel aus 100µm-Fasern mit Senderring und 24cm Reflektordurchmesser. Die Graphen unterscheiden sich in der zusätzlichen Aufweitung σ_2 des Bildes in Empfangsebene.

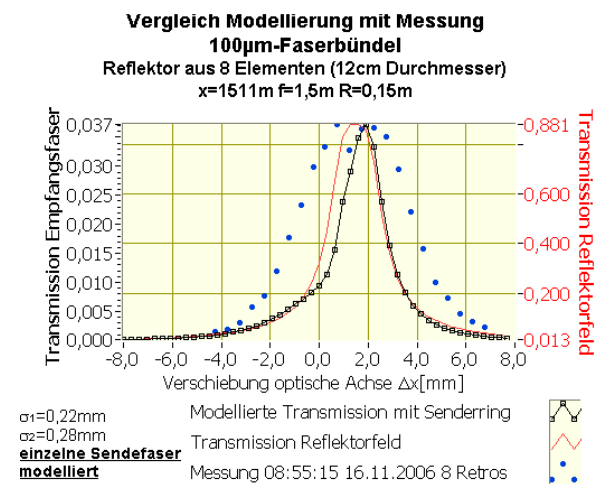


Abbildung 179 Vergleich Messung mit Senderring und Modellierung von einzelner Sendefaser

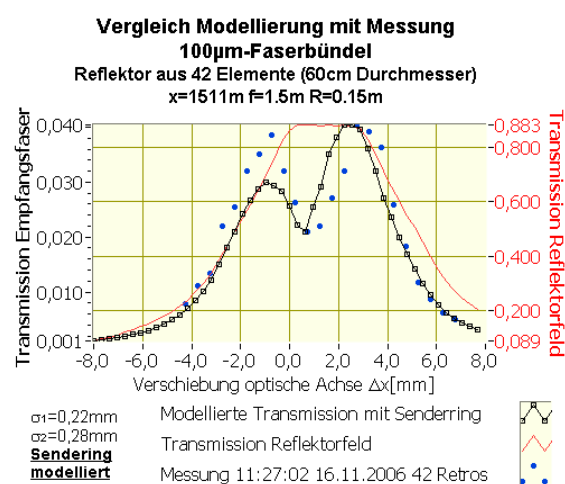


Abbildung 180 Vergleich zwischen modellierter und gemessener Intensität für ein Bündel aus 100µm-Fasern mit Senderring und 60cm Reflektordurchmesser.

Reflektor aus 42 Elementen und 60cm Durchmesser mit Bündel aus 200µm-Fasern

Messdaten und Modellierung für ein Bündel aus Fasern mit 200µm-Durchmesser werden in Abbildung 181 gezeigt. Die Parameter für die Strahlaufweitung sind hier $\sigma_1=0,025\text{m}$ auf 1511m und $\sigma_2=0,035\text{m}$. Die gegenüber der Modellierung der Intensität des 100µm-Bündels veränderten Parameter könnten durch das andere Datum mit veränderten Witterungsbedingungen erklärt werden. Auch hier kann der Verlauf annähernd wiedergeben werden, jedoch zeigt die Messung einen schwächeren Abfall bei $\Delta x < -3\text{mm}$ als die Model-

lierung. Wesentliches Ergebnis ist jedoch die richtige Wiedergabe des Abstandes der beiden Maxima.

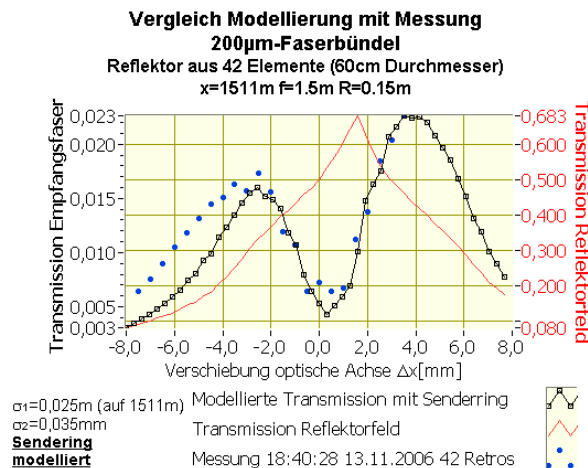


Abbildung 181 Vergleich zwischen modellierter und gemessener Intensität in Abhängigkeit von Position auf optischer Achse für ein Bündel aus 200µm-Fasern mit Senderring und 60cm Reflektordurchmesser.

Als Ursachen für die Abweichung des modellierten vom gemessenen Verlauf kommen in Frage:

- Abweichung des Reflektorfeldes von der Kreisform
- Ungleichmäßige Intensitätsverteilung über die Sendefasern (einzelne Fasern emittieren Ringe anstatt gleichmäßig ausgeleuchteten Lichtkegel)
- Abweichung von symmetrischer Anordnung im Bündel
- Abbildungsfehler nichtsymmetrischer Natur wie Astigmatismus

Ein Vergleich mit den in Tabelle 13 angegebenen Werten für die Bildaufweitung aufgrund von Turbulenz zeigt, dass die experimentell gefundene Aufweitung in der Größenordnung mit den über den Fried-Parameter vorhergesagten übereinstimmen. Wenn man eine Strukturkonstante des Brechungsindex von $C_n^2 \sim 10^{-15} \dots 10^{-14} m^{-2/3}$ annimmt. Beispielsweise zeigt das Höhenprofil in Abbildung 155 (Seite 167) für Höhen unter 200m Werte von etwa $10^{-15} m^{-2/3}$.

7.10 Vergleich von gemessener mit modellierter Transmission

In den bisherigen Betrachtungen, die vor allem dem Vergleich von Faserlangpfad mit dem Koaxialsystem dienten, wurden verschiedene Transmissionsverluste noch nicht mit einbezogen, da diese bei beiden Systemen in gleicher Weise auftreten.

7.10.1 Theoretische Transmission

Verluste durch unvollständige Abdeckung der Reflektorfläche

Die Reflektorfläche ist nichtvollständig mit Retroreflektorelementen bedeckt. Technisch bedingt beträgt der Abstand zwischen zwei Elementen eins bis zwei Zentimeter. Im vorliegenden Beispiel sind 42 Reflektorelemente mit Durchmesser 6cm in einem Kreis von ca. 60cm Durchmesser angeordnet, dies ergibt eine Abdeckung von

$$T_{Ab} = \frac{42\pi (3cm)^2}{\pi (30cm)^2} = 0,42. \quad (7.33)$$

Reflexionsverluste an Retroreflektor- und Spiegelflächen

Die Transmission an einem Retroreflektorelement beträgt, bedingt durch den zweifachen Durchgang der Quarz-Luft-Grenzschicht, $T_{QR} = \tau_Q^2 = 0,96^2 = 0,922$ (Stutz 1996). Der Teleskopspiegel aus Aluminium wird zweimal passiert. Die Reflektivität von Aluminium beträgt je nach Wellenlänge und Qualität zwischen $R=0,8$ (250nm) und 0,95 (550nm). Mit angenommenen $R=0,85$ beträgt die gesamte Transmission an den Oberflächen somit

$$T_{\text{Ref}} = \tau_Q^2 R_{Al}^2 = 0,96^2 \cdot 0,85^2 = 0,66. \quad (7.34)$$

Am Koaxialtyp-Langpfad kommen zwei Reflektionen an Aluminiumspiegeln hinzu:

$$T_{\text{Ref}} = \tau_Q^2 R_{Al}^4 = 0,48 \quad (7.35)$$

Transmissionsverluste in Quarzfasern

Bei Lichtleitfasern lassen sich die Verluste nach der reinen Transmission innerhalb der Faser und der durch die Ein- und Auskoppelung bedingten unterscheiden. Abbildung 182 zeigt die Herstellerangaben für die Dämpfung innerhalb einer Faser. Nach diesen sind Verluste für kurze Distanzen, d.h. einige Meter vernachlässigbar. Bei 270nm beträgt die Transmission in über 5m-Quarzfasern danach noch 87%. Entscheidend sind stattdessen die Verluste bei Ein- und Auskoppelung. Hier wird eine Transmission von 0,8 je Faser angenommen. Die sich so ergebenden Transmissionen für 2m Sendefaser plus 3m Empfangsfaser sind in Tabelle 16 angegeben.

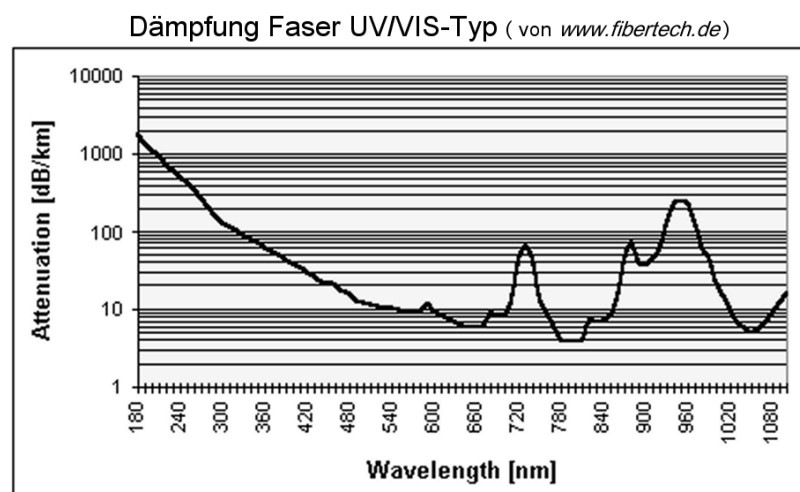


Abbildung 182 Dämpfung pro Kilometer der verwendeten UV-/VIS-Typ Fasern (Fibertech 2007)

Extinktion in Atmosphäre

Im sichtbaren Spektralbereich wird die Transmission vor allem durch Mie- und Rayleighstreuung bestimmt und ist damit starken Schwankungen durch Witterungsbedingungen unterworfen. Die durch den Aerosolgehalt bestimmte Mie-Extinktion kann um bis zu 3 Größenordnungen variieren (Stutz1996). Unterhalb von 280nm verursacht die Absorption von Sauerstoff einen deutlichen Intensitätsabfall (Optische Dichte $OD= 0,5$ auf 1km bei 253nm). Eine deutliche höhere optische Dichte wird durch Ozon bei entsprechender Konzentration erreicht. Streuung und Absorption werden im Extinktionskoeffizienten zusammengefasst. Abbildung 183 zeigt eine typische Wellenlängenabhängigkeit der Extinktion.

Extinktionskoeffizient Untere Troposphäre *Graphik von R.Volkamer*

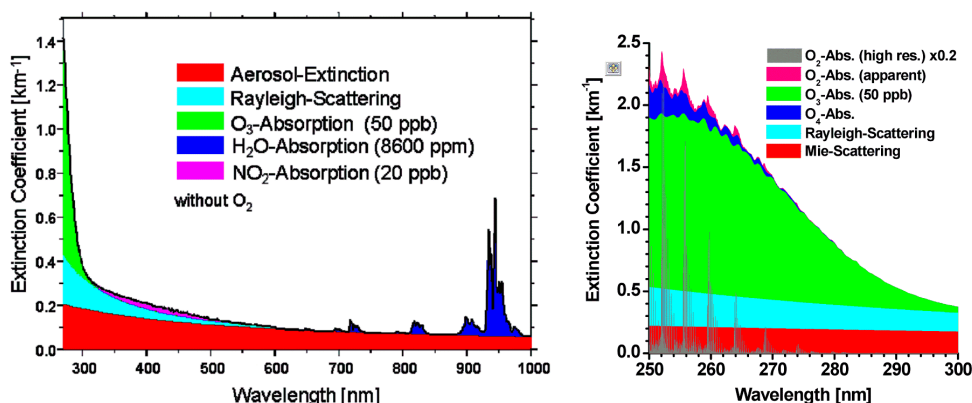


Abbildung 183 Zusammensetzung der Extinktion in der Troposphäre nach (Volkamer 2007b)

Für in Mitteleuropa übliche Witterungsbedingungen und eine Ozonkonzentration von 25ppb, wird der Extinktionskoeffizient zusammen mit der sich daraus ergebenden Transmission für 3km für verschiedene Wellenlängen in Tabelle 16 angegeben. Die Werte sind Abbildung 183 entnommen.

Die gesamte Transmission des Faserlangpfads von den Sendefasern bis zum Ausgang der Empfangsfaser, ergibt sich aus dem Produkt aller bisher besprochenen Faktoren. Aus Abbildung 180 wird eine theoretische Transmission des Teleskops von $T_{FL} = 0,04$ durch Strahl- und Bildaufweitung entnommen. Damit ergibt sich ohne Berücksichtigung der Verluste in der und Atmosphäre.

$$T = T_{FL} T_{AS} T_{Rel} T_K = 0,04 \cdot 0,42 \cdot 0,66 \cdot 0,8^2 = 0,0071 \quad (7.36)$$

Für ein Langpfadteleskop mit $f=1,5m$ $D=0,3m$ mit sechs Sendefasern und einer Empfangsfaser mit 100 μm Durchmesser und 42 Retroreflektoren in 1511m Entfernung. In Tabelle 16 wird schließlich das Ergebnis unter Einbeziehung der atmosphärischen Verluste unter der Annahme von 25ppb Ozon angegeben. Es ergibt sich eine theoretische Transmission zwischen 0,005% bei 250nm und 0,57% bei 800nm.

Tabelle 16 Extinktionskoeffizient in Atmosphäre und Transmission am Langpfadteleskop bei verschiedenen Wellenlängen

Wellenlänge in nm	250	270	300	350	400	450	500	600	700	800
Extinktionskoeffizient km^{-1} (25ppb Ozon)	1,6	1,0	0,38	0,27	0,23	0,2	0,18	0,12	0,1	0,1
Transmission auf 3km	0,008	0,05	0,32	0,44	0,50	0,55	0,58	0,70	0,74	0,74
Transmission Quarzfaser 5m	0,79	0,87	0,93	0,96	0,98	0,99	0,99	0,99	0,99	1,0
Mit Kopplungsverlust 20% ²	0,51	0,55	0,60	0,61	0,63	0,63	0,64	0,64	0,64	0,64
Transmission Faserlangpfad*	0,005%	0,03%	0,23%	0,38%	0,38%	0,42%	0,46%	0,54%	0,57%	0,57%

* $f=1,5m$ $D=0,3m$, 42 Retroreflektoren in 1511 Abstand, 100 μm -Bündel mit sechs Sende- und einer Empfangsfaser

7.10.2 Messung der Transmission

Der Einsatz von Lichtleitfasern ermöglicht im Unterschied zur direkten Einkoppelung der Lichtquelle in das Teleskop die Bestimmung der tatsächlichen Transmission. Jedoch ergeben sich dabei durch die Kopplungsverluste große Fehler. Für die Bestimmung der Gesamttransmission wurde die gleiche Konfiguration wie in 7.9 Seite 183 von *Tschritter 2007*, das Teleskop mit $f=1,5\text{m}$, $D=30\text{cm}$ (GTI oder F5-Teleskop) verwendet. Zusätzlich dazu wurde auch Messungen an einem Teleskop mit $f=0,6\text{m}$, $D=20\text{cm}$ (HMT oder F3-Teleskop) durchgeführt.

Die Messungen wurden jedoch zu einem späteren Zeitpunkt durchgeführt. Das jeweilige Teleskop wurde vom Dach des IUP auf den Reflektor mit 42 Elementen am Physikalischen Institut in 1511m Entfernung gerichtet. Verwendet wurde ein Faserbündel mit sechs Sendefasern je $100\mu\text{m}$ Durchmesser und 2m Länge. Die zentrale Empfangsfaser hatte eine Länge von 3m.

Das Licht der Xenonlampe wurde zunächst auf eine Einzelfaser mit $400\mu\text{m}$ Durchmesser abgebildet. Diese war über einen SMA-Kopplungsstück mit dem einzelnen Ende des Sendebündels verbunden. Die Empfangsfaser wiederum war gekoppelt mit einer Einzelfaser mit $200\mu\text{m}$ Durchmesser, welche das Licht zum Spektrograph leitete. Dies ist die Konfiguration „Strecke“. Das üblicherweise verwendete Kurzschlussystem mit einer Streuscheibe vor dem gemeinsamen Bündelende wurde hier nicht verwendet, da die so gemessene Intensität empfindlich vom Abstand der Streuscheibe zu den Fasern abhängt und schwer zu reproduzieren war. Stattdessen wurde einmal die $400\mu\text{m}$ -Faser direkt auf die $200\mu\text{m}$ -Faser gekoppelt („Kurzschluss 1“) und anschließend die $400\mu\text{m}$ -Faser wieder mit dem Sendebündel verbunden und das gemeinsame Bündelende, welches sich sonst im Fokus des Teleskops befindet, mit der $200\mu\text{m}$ -Faser verbunden („Kurzschluss 2“). Dies geschah um die Fehler, die sich aus der Kopplung der Fasern ergeben abzuschätzen. Um die Kamera im Kurzschlussystem nicht zu übersteuern wurde die Intensität der Lampe durch Dejustage der Einkoppelung um ca. 99% abgesenkt. In Tabelle 17 sind die meteorologischen Daten für den Zeitpunkt der Messung festgehalten. Die Sicht war nicht ideal, unmittelbar vor der Messung hat es zeitweise leicht geregnet.

Tabelle 17 Meteorologische Daten für den 6.3.2007 11:00Uhr (leicht diesig)

Temperatur	Luftdruck	Niederschlag	rel. Feuchte	Windschwindigkeit	Windrichtung	Globalstrahlung	Ozon
13,5°C	1005mbar	0	51%	3,5m/s	223°	435W/m ²	26ppb

Tabelle 18 zeigt die Intensität für Kurzschluss und Strecke am F5-Teleskop. Auffällig ist der große Unterschied in den Intensitäten der auf unterschiedliche Weise aufgenommenen Kurzschlüsse. Dies suggeriert einen Verlust von Faktor fünf durch Kopplung der $400\mu\text{m}$ -Faser auf das Sendebündel. Im Widerspruch dazu steht die Erfahrung aus der Messung, dass durch eine vor geschaltete Einzelfaser mit 400 bis $600\mu\text{m}$ etwa 20-50% der Intensität verloren geht. Deshalb muss die Ursache in der Kopplung des Bündels auf das $200\mu\text{m}$ -Faser liegen und ist insofern verständlich, da das Bündel aus sieben Fasern mit $390\mu\text{m}$ fast den doppelten Durchmesser hat, und nur die sechs äußeren Fasern beleuchtet sind. Damit erhalten wir mit „Kurzschluss 1“ eine Überwertung und mit „Kurzschluss 2“ eine starke Unterbewertung der Intensität, welche vom Sendebündel in das Teleskop übertragen wird.

Tabelle 18 Messung der Transmission am Langpfad-Teleskop mit $f=1,5\text{m}$ und $D=0,3\text{m}$ vom 6.3.2006 11:00Uhr

	270nm	300nm	350nm	400nm	450nm
Strecke (I/ms)	0,05	0,17	0,45	0,72	2,2
Kurzschluss 1 (I/ms)	34	115	225	389	900
Kurzschluss 2 (I/ms)	6	22	46	82	190
T1 (Strecke/ Kurschluss1)	0,15%	0,15%	0,20%	0,19%	0,24%
T2 (Strecke/ Kurschluss2)	0,83%	0,77%	0,98%	0,88%	1,16%
T Modell	0,033%	0,23%	0,33%	0,38%	0,42%

Der Vergleich zwischen Messung und Modellierung in Tabelle 18 zeigt, dass mit Ausnahme des Wertes für 270nm, die modellierte Transmission ca. 2 bis 3 mal größer ist als die gemessene Transmission T_I . Berücksichtigt man die nicht ganz klaren Sichtverhältnisse an diesem Tag so ist dies eine gute Übereinstimmung zwischen Modell und Messung. Für 270nm wurde jedoch mit $T_I=0,15\%$ eine viel höhere Transmission gemessen als nach dem Modell mit $T=0,04\%$ vorhanden sein dürfte. Der geringer Wert von 0,04% wird vor allem durch die Absorption von 25ppb Ozon bestimmt. Damit muss es sich bei dem um 270nm gemessenen Licht vor allem um Spektrographenstreulicht handeln. Um dieses zu reduzieren wurde die Einkoppelung der Xenonlampe in die 400 μm -Faser für die tiefen UV-Bereich bei 260nm optimiert und der UV-Bereich von 220nm an erneut untersucht. Aufgrund der chromatischen Abberation wurde das Licht höherer Wellenlängen stark abgeschwächt. Um dies noch zu verstärken, wurden zur Abbildung der Lampe zwei plankonvex Linsen mit einem Abstand von 40cm verwendet. Damit wirkt die Anordnung ähnlich einem UV-Filter. Die insgesamt höhere Transmission erlaubt es den Kurzschluss 1 nur bis 300nm aufzunehmen, darüber würde die Kamera übersteuert werden. Tabelle 19 zeigt die Ergebnisse mit dem Vergleich zwischen Messung und Modellierung. Für 260 und 280nm stimmen die Werte gut mit dem Modell überein. Für 300nm ergibt sich nun eine um 50% geringere Transmission als in vorheriger Messung. Für 240 und 220nm liegt die gemessene Transmission weit über dem Modell. Dies wird durch Spektrographenstreulicht verursacht.

Tabelle 19 Messung der Transmission UV-Bereich am Langpfad-Teleskop mit $f=1,5\text{m}$ und $D=0,3\text{m}$

	220nm	240nm	260nm	280nm	300nm
Strecke (I/ms)	0,05	0,02	0,01	0,13	0,98
Kurzschluss 1 (I/ms)	70	57	52	228	1090
Kurzschluss 2 (I/ms)	12	11	11	39	182
T1 (Strecke/ Kurschluss1)	0,07%	0,035%	0,019%	0,057%	0,082%
T2 (Strecke/ Kurschluss2)	0,42%	0,18%	0,091%	0,33%	0,49%
T Modell	>0,01%	>0,01%	0,011%	0,10%	0,23%

7.10.3 Vergleich von Teleskopen verschiedener F-Zahl

Interessanterweise zeigen die beiden verwendeten Teleskope ein unterschiedliches Verhalten der Intensität im tiefen UV und im sichtbaren Spektralbereich. Abbildung 184 zeigt die Intensitäten an beiden Teleskopen in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Die Einkoppelung der Xenon-Lampe wurde zuvor bei einer Wellenlänge von 260nm optimiert. Dadurch gleicht die chromatische Abberation der Einkoppellinse den starken Intensitätsanstieg der Lampe vom tiefen UV zum sichtbaren teilweise aus. In der Abbildung 184 ist zu erkennen, dass bei 260 und 280nm das HMT-Teleskop (F3) höhere Intensität erhält als das GTI-Teleskop (F5). Ab 300nm erhält das GTI-Teleskop eine höhere Intensität, bei 460nm sind

dies 40% mehr als am HMT-Teleskop. Als Ursache wird die ungleichmäßige Ausleuchtung des Sendebündels, als auch unterschiedliche Reflektivität der Aluminiumspiegel vermutet.

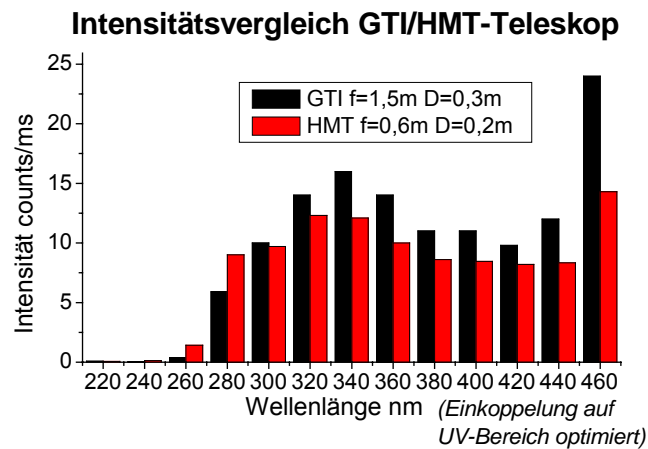


Abbildung 184 Intensitätsvergleich zwischen „GTI-Teleskop“ ($f=1,5\text{m}$, $D=0,3\text{m}$) und „HMT-Teleskop“ ($f=0,6\text{m}$, $D=0,2\text{m}$). Die Einkoppelung der Xenonlampe wurde für den UV-Bereich (260nm) optimiert. (Intensität insgesamt abgesenkt um im Kurzschluss nicht zu übersteuern.)

7.11 Zusammenfassung Modellierung des Faserlangpfad-Teleskops

In diesem Kapitel konnte das Funktionsprinzip des Langpfad-Teleskops mit kombinierten Sende- und Empfangsfaserbündel in einer Modellierung sowohl des Strahlenganges als auch der Transmission nachvollzogen werden. Eine Abschätzung der Transmission des Fasersystems vom Sendefaserbündel bis zu Empfangsfaser stimmt mit 0,42% bei 450nm gut mit der gemessenen Transmission von 0,24% überein, wenn man die hohe Variabilität der Transparenz der Atmosphäre aufgrund der Mie-Streuung berücksichtigt.

Die durch mehrere Messungen bestätigte höhere Effizienz des Fasersystems gegenüber des Koaxialsystems kann ebenfalls durch die Modellierung untermauert werden. Ohne Berücksichtigung von Verlusten in der Atmosphäre und bei der Reflektion, kann am Koaxialtyp-Langpfad maximal 12% des ausgesandten Lichtstroms wieder empfangen werden, wenn die Größe der Empfangsfläche gleich der des Senders ist. Am Faserlangpfad liegt die Transmission bezogen auf eine Sendefaser und eine Empfangsfaser gleichem Durchmesser bei 9,3% bzw. 6%, wenn ein realistischer Abstand der Faserkerne aufgrund der Beschichtung einbezogen wird. Der Vorteil ergibt sich nun daraus, dass sich entweder statt einer sechs Empfangsfasern oder sechs Sendefasern und eine Empfangsfaser verwenden lassen. Damit erhöht sich die empfangbare Intensität auf 56% bzw. 36% der ausgesendeten. Entsprechende Versechsfachung der Sendefläche am Koaxialsystem könnte nur bei entsprechend größerer Empfangsfaser genutzt werden und auch nur dann wenn durch die Vergrößerung der Spaltfunktion am Spektrograph eine niedrigere Auflösung in Kauf genommen wird.

Die Anordnung von sechs Sendefasern um eine Empfangsfaser ließe sich darüber hinaus noch um sechs weitere, um den Sendering angebrachte Empfangsfasern erweitern. Diese würden dann je jeweils ein Drittel des Lichtes der Zentralfaser empfangen. Die Effizienz ließe sich somit noch verdreifachen.

Vorraussetzung für eine hohe Effizienz ist jedoch die entsprechende Reflektorgröße, da sich höchste Transmission nicht unbedingt bei Abbildung der Senderfaser(n) auf den Reflektor, also geringsten Strahldurchmesser ergibt. Stattdessen muss durch Defokussierung

einer höhere Bildaufweitung erzeugt werden. Ideal wäre somit ein Faserbündel bei der die notwendige Defokussierung genau der Gegenstandsweite entspricht, bei der das Bild des Senders auf dem Reflektor erscheint.

Durch Abbildungsfehler an Teleskopspiegel und Retroreflektor sowie durch Turbulenz, kommt es zu einer zusätzlichen Aufweitung und damit zu einer potentiell höheren Transmission. Da dies aber immer auch mit einer Strahlaufweitung verbunden ist, kann dies aufgrund von Überstrahlung des Reflektors und Teleskopspiegels gleichzeitig auch wieder einen Verlust bedeuten. Durch Vergleich von Modell und Messung, konnte die Wirkung von Abbildungsfehlern und Turbulenz quantifiziert werden. Dabei lag der Einfluss der Turbulenz in der selben Größenordnung, wie die Strukturkonstanten für Brechzahl bzw. Messungen des Fried-Parameters erwarten ließen. An dieser Stelle ergeben sich aber noch offene Fragen über den tatsächlichen Zusammenhang der Strahlaufweitung durch Turbulenz bei einfachem Durchgang durch eine Luftmasse und der Bildaufweitung im Sende/Empfangsteleskop bei zweifachem Durchgang durch die selbe Luftmasse. Aufschluss darüber könnten weitere Messungen unter möglichst kontrollierbaren Bedingungen liefern. So wäre es hilfreich bei vernachlässigbarer Turbulenz die Abbildungsfehler der Optik zu quantifizieren. Weiterhin könnten in der Astronomie verwendeten Methoden zur Untersuchung und Korrektur von Luftunruhen auch an dieser Stelle von Nutzen sein.

8 Langpfad-DOAS-Messungen in Mexiko-Stadt während der MCMA 2006-Kampagne

8.1 MCMA 2006 als Teil des Milagro-Projektes

8.1.1 Mexiko-Stadt als Beispiel für Luftverschmutzung in Mega-Städten

Die Luftverschmutzung in urbanen Ballungszentren wird beeinflusst von verschiedenen Faktoren wie Topographie, Meteorologie, Bevölkerungswachstum, Industrie und zunehmender Verstädterung. Das zu Mexiko-Stadt gehörende Ballungsgebiete, im Englischen Mexico City Metropolitan Area (MCMA), gilt als die zweitgrößte Mega-Stadt der Erde, mit einer Bevölkerung von 18 bis 25 Millionen, je nach Schätzung und Einbeziehung von angegliederten Städten. Die Fläche der urbanen Zone beträgt 1500 km² und umfasst die 16 Stadtbezirke des Bundesdistriktes (die eigentliche Stadt Mexiko, „Ciudad de Mexico“), 37 Städte im Bundesstaat Mexiko, sowie eine Stadt im Bundesstaat Hidalgo. Die Emissionen von Luftverschmutzungen aus der MCMA erreichen Millionen Tonnen pro Jahr und die atmosphärischen Konzentrationen an Luftschadstoffen überschreiten regelmäßig die Grenzwerte die von der Weltgesundheitsorganisation empfohlen wurden. Dies führt zu einem Anstieg in der Diagnose von chronischer Bronchitis, Asthma, eingeschränkter Lungkapazität und zu geringerer Lebenserwartung unter der Bevölkerung (*Molina 2006*). So ist als Beispiel die Zahl von Todesfällen, die auf anthropogene Luftverschmutzung zurückgeführt werden können, vergleichbar mit der Zahl der Verkehrstoten in Mexiko-Stadt (*Molina und Molina 2002*)

Die geografische Umverteilung von Schadstoffen und die Entwicklung ihrer chemischen, physikalischen und optischen Eigenschaften, sowie Mechanismus ihrer Entfernung aus der Atmosphäre, sind sehr komplex und zur Zeit nur zum Teil verstanden.

8.1.2 Die MILAGRO – Kampagne

Die MILAGRO-Kampagne (Megacity Initiative: Local and Global Research Observations) ergab sich aus der Zusammenfassung von vier Messkampagnen in Mexiko-Stadt und im Umkreis von einigen hundert Kilometern. Das Ziel bestand darin Messungen von Luftschadstoffen und anderen Spurengasen, sowie Aerosolpartikeln durchzuführen und deren Transport auf lokaler, regionaler und globaler Ebene zu untersuchen, um mit einer großen Menge an Informationen neue Erkenntnisse über die Chemie der Atmosphäre in Ballungszentren, als auch über ihren Einfluss auf größer geographischen Skalen zu ermitteln.

Neben der MCMA 2006-Kampagne mit dem Fokus der Überwachung der Luftqualität in der MCMA, waren drei weitere Kampagnen in MILAGRO involviert:

- MAX-Mex (Megacity Aerosol Experiment): Messung von Aerosolen und deren Transport, ihre chemischen und optischen Eigenschaften, und ihr Einfluss auf die Photochemie der Atmosphäre und die menschliche Gesundheit
- MIRAGE-Mex (Megacity Impacts on Regional and Global Environment) Transport von Luftschadstoffen aus Megastädten und deren chemisch/physikalische Veränderung
- NTEX-B (Intercontinental Chemical Transport Experiment-B) Großräumiger Transport von Schadstoffen, globale atmosphärische Photochemie und der Effekt von Aerosolen und Wolken auf die Strahlungsbilanz und das Klima.

Das MILAGRO-Projekt³ schließt an die 2003 durchgeführte Kampagne MCMA 2003.

8.2 Ausgewählte Ergebnisse aus der MCMA 2003-Kampagne

Vergleichbare Messungen mit Langpfad-DOAS-Instrumenten wie 2006 wurden bereits bei der MCMA-2003-Kampagne vom Ende März bis 5. Mai 2003 von *Volkamer et al.* durchgeführt. Dazu wurden zwei Langpfad-DOAS-Teleskope und ein Spektralradiometer am Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental (CENICA) im zentralen südlichen Teil von Mexiko-Stadt installiert. Eine kurze Zusammenstellung der Ergebnisse für NO₂, HCHO, HONO, O₃ und SO₂ findet sich bei *Hak 2006*. Eine Übersicht über die Ergebnisse der gesamten MCMA2003-Kampagne wird gegeben bei *Molina et al. 2007*.

8.2.1 Ergebnisse VOC-Studien

Die integrierte Konzentration über alle Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe (NM-VOC) während der morgendlichen Rush-Hour (6:00-9:00) beträgt im Mittel 1500ppbC. Die Belastung in der MCMA setzt sich zusammen aus 60% Alkanen, 15% Aromaten und 5% Alkenen. Die restlichen 20% sind ein Mix aus Alkinen, halogenierten Kohlenwasserstoffen und noch unidentifizierten Substanzen (Abbildung 185). Eine leichte Verringerung zu vorherigen Studien (*Arriaga et al. 1997; Mugica et al. 2002*) wurde trotz des Bevölkerungswachstums und Anstieg des Verkehrs gefunden (*Velasco et al. 2007*). Zwischen den verschiedenen Methoden zur Bestimmung von VOC-Konzentrationen (GC-FID, PTR-MS, UV-Langpfad-DOAS und Langpfad-IR) ergab sich im allgemeinen eine gute Übereinstimmung. Die wichtigsten Reaktionspartner für Reaktionen mit den OH-Radikal sind Ethen, Propen, Propan, n-Butan und m/p-Xylol, gefolgt von C₄-C₅ Alkenen und Toluol (*Velasco et al. 2007*).

Hohe Werte von toxischen VOCs, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, 1,3-Butadien und BTEX-Aromaten (Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylolen) wurden regelmäßig gemessen. Die Konzentrationen von VOCs im urbanen Zentrum hängen stark von Verkehr und meteorologischen Bedingungen ab. Der mittlere Tagesgang zeigt dabei einen starken Peak während der morgendlichen Rush-Hour und relativ niedrige Werte am Nachmittag und Abend. Für viele Kohlenwasserstoffe besonders Olefine und Aromaten sind Fahrzeugabgase die größte Quelle (*Velasco et al. 2007*). Glyoxal (CHOCHO), zu 80% ein Produkt der photochemischen Oxidation von Aromaten, wurde erstmals mit einem Langpfad-DOAS-Instrument nachgewiesen (*Volkamer et al. 2005a*). Die atmosphärische Lebenszeit in Bezug auf Photolyse und Reaktion mit dem OH-Radikal wurde zu 1,3 Stunden bei wolkenlosem Himmel und Sonnenhöchststand bestimmt. Damit stellt Glyoxal einen Indikator für die Oxidationsrate von Aromaten dar und kann zum Testen von photochemischen Modellen zur Vorhersage von Smog verwendet werden. Die Messung von Glyoxal wurden zusammen mit CO-Messungen als Tracer für Quellen von Formaldehyd verwendet. Dies ergab, dass Formaldehyd zu ~42% emittiert und zu ~38% photochemisch gebildet wird. Die restlichen ~21% stellen den Hintergrund dar (Zusammenfassung von *Molina et al. 2007*).

Eine Zusammenstellung der Ergebnisse der DOAS-Messungen von aromatischen Verbindungen und ein Vergleich zu Protonen-Transferr-Reaktions-Massenspektrometer (PTR-

³ Offizielle Webseite des MILAGRO-Projektes:
<http://www.eol.ucar.edu/projects/milagro/>

Offizielle Webseite zur MCMA-2006 Kampagne:
<http://mce2.org/megacities/fieldcampaign2006/>

MS) und GC-FID (Gaschromatographie- Flamenionisationsanalyse) Messungen findet sich bei *Jobson et al. 2007*.

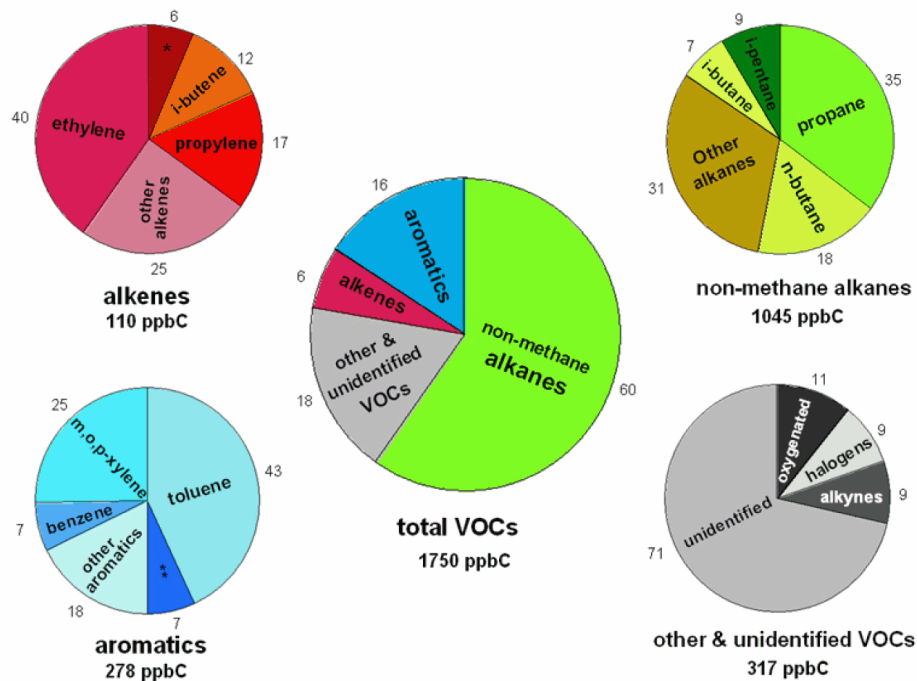


Abbildung 185 Mittlere Zusammensetzung von VOC in Mexiko-Stadt zwischen 6:00-9:00 (Lokalzeit) während der MCMA-2003 ermittelt mit GC-FID aus Kanisterproben. (Graph von E.Velasco, entnommen aus *Molina et al. 2007*) (*2-Methyl-1-Buten, **1,2,3-Trimethylbenzol).

8.2.2 Direkte Beobachtung von NO₃-Radikalen

Während der MCMA-2003-Kampagne wurde das NO₃-Radikal regelmäßig in der Nacht gefunden (*Volkamer et al. 2005a*). Dabei wurde maximal eine Konzentration von (50 ± 6) pptv oder $(9,6 \pm 1,1) \cdot 10^8$ molec/cm³ gemessen. Dies entspricht einer maximalen optischen Dichte von $9,6 \cdot 10^{-3}$. Typische Spitzenwerte zwischen 10 und 50 ppt wurden gegen Mitternacht gemessen. Der Mittelwert lag bei 7 ppt. Kein NO₃ konnte am Tage oder in den frühen Abendstunden gemessen werden. Deshalb wurde bei der MCMA-2006-Kampagne darauf verzichtet den entsprechenden Wellenlängenbereich am Tag zu messen.

8.2.3 MCMA-2003 Photochemie

Diese gasförmigen VOC-Emissionen sind die Vorläufer für hohe Werte von Ozon, SOA und anderen sekundären Schadstoffen in der MCMA (Kapitel 2). Dabei sind noch nicht alle photochemischen Prozesse verstanden. Die gemessene OH-Reaktivität ist besonders in den Morgenstunden dramatisch höher, als beispielsweise in Städten der USA (Abbildung 187). Die Photochemie wird angetrieben durch den hohen Fluss solarer UV-Strahlung, bedingt durch die große Höhe und niedrige geographische Breite. In der morgendlichen Rush-Hour betrug die Konzentration von NO_x im Mittel 86ppb und im Maximum 100ppb, am Nachmittag lagen die Werte bei 20ppb und in der Nacht zwischen 20 und 35ppb. Im Vergleich zu Großstädten in den USA ergaben sich etwa zweimal höhere Werte für NO_x und 5 bis 10 mal höhere Werte für VOCs. Das mittlere Tagesgangsmaximum von Ozon am CENICA betrug 115ppb und überstieg nie 150ppb. An anderen Stellen in der Stadt wurden bis 250ppb Ozon erreicht. Abbildung 186 zeigt die mittleren Tagesgänge wichtiger photochemischer Variablen während der MCMA-2003-Kampagne.

Die Verteilung von photochemischen aktiven Substanzen ist weitgehend gleichmäßig in der MCMA. In situ und Langpfad-DOAS-Messungen (UV/VIS und IR) zeigen eine gute

Übereinstimmung für CO, O₃ und NO₂ und erlauben die Annahme, dass die Photochemie im untersuchten Gebiet räumlich gleichmäßig abläuft. Chemische Transportmodellrechnungen ergaben, dass die Ozonbildung während des Nachmittags VOC-limitiert ist. Aufgrund des relative hohen VOC-NO_x Verhältnisses ist die Ozonbildungsrate (Ozon gebildet pro oxidierten NO_x) 4-10 mal größer als beispielsweise in Städten der USA (ozone production efficiency OPE =3...8) (Molina et al.2007).

8.2.3.1 Bilanzierung der Radikalproduktion in MCMA

Am Tag können 70% der Quellen für RO_x-Radikale Beobachtungen zugeordnet werden. Photolyse von HONO ist verantwortlich für weniger als 3% an Radikalproduktion bei Sonnenhöchststand. Außerdem ist die Photolyse von HONO schneller als erwartet. Die Photolyse von sekundären oxidierten VOC (OVOC-umfasst einige hundert Substanzen außer Formaldehyd) trägt mit im Mittel 27% nur wenig zur gesamten Radikalproduktion bei. Nach Volkamer et al. 2006 zeigt dies, dass die Photolyseeffizienz von den meisten Carbonylen deutlich unter eins liegt und, dass der Transport von Schadstoffen aus dem Stadtgebiet am Nachmittag heraus, die Radikalbildung von sekundären OVOC deutlich verringert.

Die Radikalproduktion verläuft nicht analog zur Sonneneinstrahlung. So findet sich das Maximum der Radikalbildung gegen 10:00 Uhr morgens und damit drei Stunden vor dem Sonnenhöchststand und verbleibt auf hohem Niveau, bis durch Anstieg der Grenzschicht und Luftmassenaustausch die Schadstoffe entfernt werden. Die maximale Radikalproduktion ist mit im Mittel 11,9ppb/h oder $6,3 \cdot 10^7$ Molek·cm⁻³·s⁻¹ höher als in jeder anderer bisher untersuchten städtischen Umgebung. Bildung von sekundären Schadstoffen wird besonders durch Reaktion von Alkenen befördert. Diese sind verantwortlich für 75% der Radikalproduktion bis eine Stunde nach Sonnenaufgang. In den folgenden Stunden wird die Radikalproduktion durch sekundäre Quellen (HCHO, O₃ und Photolyse von sekundären OVOC) verstärkt, da die Schadstoffe zunächst im MCMA-Bassin eingeschlossen sind (Volkamer et al. 2007).

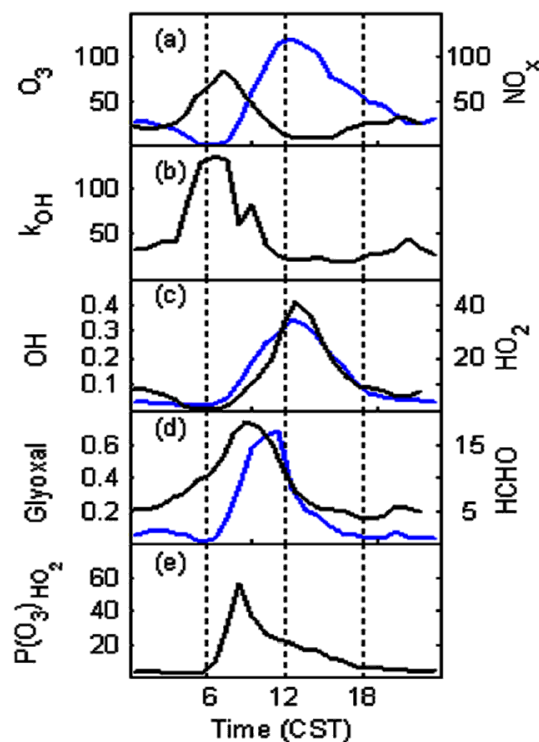


Abbildung 186 (links) Mittlerer Tagesgänge einiger photochemischer Variablen in MCMA 2003: (a) O₃ (ppbv, durchgezogene Linie) NO_x (ppbv, gestrichelte Linie, rechte Achse); (b) OH-Reaktivität, k_{OH}(s⁻¹); (c) OH (pptv, durchgezogene Linie), HO₂ (pptv; gestrichelte Linie, rechte Achse); (d) Glyoxal (ppbv, durchgezogene Linie), HCHO (ppbv, gestrichelte Linie, rechte Achse); und (e) Ozon Produktion von HO₂, P(O₃)HO₂(ppv h⁻¹) (Graphik von W. H. Brune aus Molina et al., 2007)

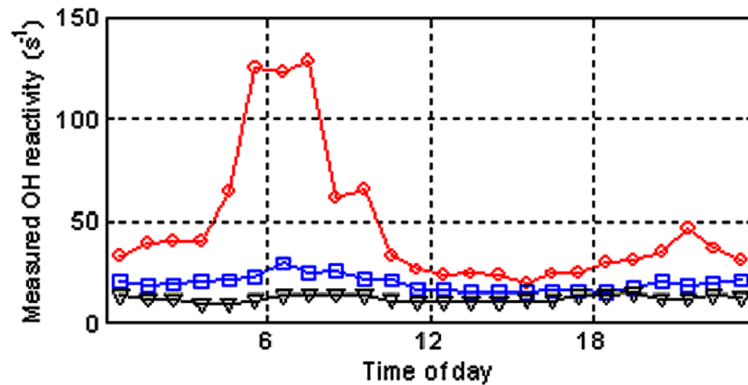


Abbildung 187 Mittlere Tagesgang der OH- Reaktivität für drei Städte: Mexiko-Stadt, April 2003 (rote Kreise); New York, August 2001 (blaue Quadrate); und Nashville, Juli 1999 (schwarze Dreiecke) (Graphik von W.H.Brune aus Molina et al. 2007).

8.2.3.2 SOA Bildung

SOA (Sekundäre Organische Aerosole) sind durch anthropogene Vorläufersubstanzen dominiert. Ihre Bildung ist eine Größenordnung effizienter als bisherige Modelle vorhersagen. Eine hohe Bildungseffizienz für SOA wird bereits kurz nach Sonnenaufgang beobachtet, verbunden mit einem hohen Anteil von Produkten erster Generation. Die Entstehung von SOA ist bisher noch vielfach ungeklärt und damit auch der Einfluss auf die Luftqualität und das globale Klima. Nach den bisherigen Modellen haben Aromate mit 80%, Alkene mit 16% und Alkane mit 4% Anteil an der Bildung von SOA (Volkamer et al. 2006). Die Menge an SOA nimmt entsprechend der schnellen Bildung zu, wenn sich die Luftmasse vom Stadtzentrum entfernt (Abbildung 188. und Onasch et al 2004).

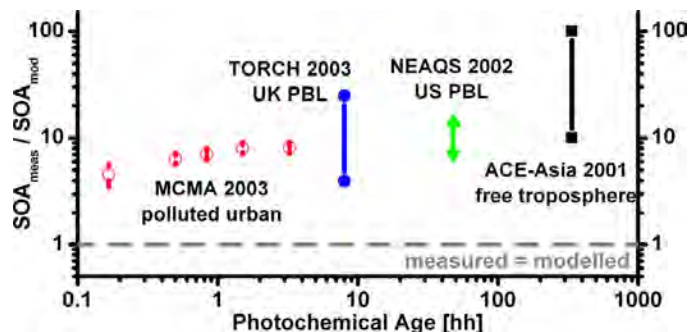


Abbildung 188 Vergleich der Verhältnisse von gemessenen zu vorhergesagten SOA von verschiedenen Studien. (Graphik von Volkamer et al. 2006)

8.2.3.3 Partikelgebundene PAHs

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs) sind ein Produkt unvollständiger Verbrennung und gelten als mutagen und karzinogen (Hannigan et al. 1998; Evans et al. 2002) und können deshalb gesundheitliche Schäden verursachen, obwohl sie nur zu einem Prozent an der Masse von Partikel in der Luft beteiligt sind. (Marr et al. 2006).

Die höchsten Werte wurden mit 110 ng m^{-3} am Morgen gemessen. Diese stammen mehrheitlich von Kraftfahrzeugemissionen, wobei 50% der Emissionen auf 20% der Fahrzeuge zurückgehen. Weitere Quellen waren die Verbrennung von Müll und Biomasse.

8.3 Ziele der MCMA 2006 Kampagne

Die Ziele der MCMA 2006 Kampagne lassen sich in folgenden vier Punkten zusammenfassen:

- Entwicklung einer verbesserten zeitlichen (Tages- und Wochengang) und räumlich aufgelösten Bilanz für die Emission von VOC und NO_x für Mexiko-Stadt. Dabei war besonders die Verteilung von mobilen und stationären Quellen von Aldehyden, Aromaten und anderen Organischen Substanzen mit hohem Potential für die Bildung von Ozon und Sekundären Organischen Aerosolen von Interesse.
- Aufgrund der Bedeutung für die Ozonentstehung und der gesundheitsgefährdenden Wirkung soll ein besseres Verständnis der Chemie des Formaldehyds in der urbanen Atmosphäre erreicht werden. Dafür ist es unter anderem wichtig, das Verhältnis von direkter Emission zu Bildung durch photochemische Prozesse zu kennen.
- Durch Identifizierung der Zusammensetzung von Aerosolen und Korrelation mit den hauptsächlichen Vorläufersubstanzen SO₂, NO_x, NH₃ und VOCs soll ein besseres Verständnis über die Bildung von sekundären Aerosolen gewonnen werden.
- Eine besseres Kenntnis von NO_y-Werten und -Verteilung während photochemischer Smogepisoden, sowie des NO_y-Budgets wird angestrebt, um den Verlauf kritischer Komponenten im Tagesgang zu verstehen.

Zum Erreichen dieser Ziele kann der Einsatz von Langpfad-DOAS-Instrumenten, neben vielen weiteren Messgeräten einen wichtigen Beitrag leisten.

8.4 Geographische und meteorologische Bedingungen

8.4.1 Geographische Gegebenheiten

Zwei Langpfad-Teleskope, DOAS1 und DOAS2, wurden in Mexiko-Stadt installiert, um sowohl eine räumlich Verteilung von Spurenstoffen zu erhalten, als auch einen weiten Spektralbereich zu überdecken. Die Messungen wurden durchgeführt am Instituto Mexicano del Petroleo (IMP) im nördlichen Teil von Mexiko-Stadt (19°29'23,60 N, 99°08'55.60 W Höhe 2241m) Dies war nach Benennung bei der MCMA 2006 die Supersite T0 und damit einer der drei Standorte der Milagro-Kampagne zur Untersuchung des Transports von Emissionen aus der urbanen Zone der MCMA in die umliegenden Regionen. Abbildung 189 und Abbildung 190 zeigen die geographische Position des IMP innerhalb des Ballungsgebietes der MCMA. Dabei ist zu erkennen, dass die Stadt auf 2200m Höhe vor allem im Westen, Süden und Osten von hohen Gebirgszügen umgeben ist, die diese bis zu 2000m überragen.

Die Langpfad-Teleskop wurden auf dem Dach eines fünfstöckigen Gebäudes, zusammen mit einer Vielzahl andere Instrumente zur Messung von Spurengasen sowie Aerosolen, installiert. In westlicher Richtung erstreckte sich eine Industriezone, während urbane Zonen sich im Osten und Süden befanden (Abbildung 190). Durch einen etwa 500m hohen Berg im Norden, dem Cerro del Chiquihuite, wurden Winde aus dieser Richtung weitestgehend blockiert. Das Bett eines ausgetrockneten Sees befand sich in 15km Entfernung in östlicher Richtung. Eine verkehrsreiche Straße mit häufigen Staus und vielen Straßenküchen verlief östlich des Messstandortes.

Die vergrößerten Ausschnitte in Abbildung 191 und Abbildung 192 zeigen die nähere Umgebung des Standortes, die Position der Reflektoren, sowie die Lichtwege. Während die Lichtwege von DOAS1 vor allem über ein Gebiet mit Industrie und Gewerbe verlaufen, überstreicht der Lichtweg von DOAS2 vor allem Wohngebiete mit zum Teil sehr verkehrsreichen Straßen.

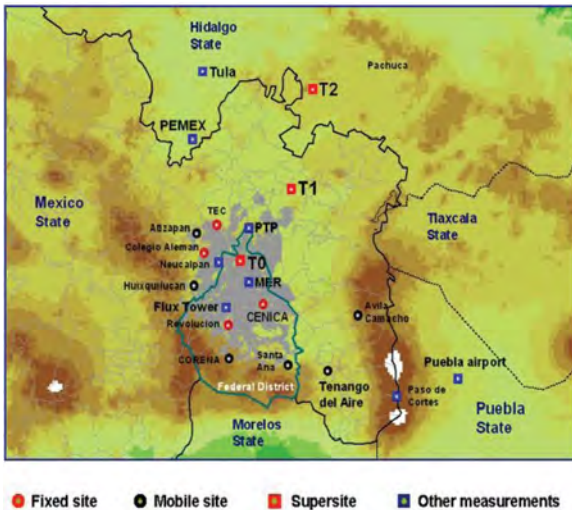


Abbildung 189 geografische Übersicht über die Mess-Standorte in und um Mexiko-Stadt (Graphik von Molina et al. 2006)



Abbildung 190 Luftbild von Mexiko-Stadt, mit Standorten der DOAS-Instrumenten (T0) und zwei der Reflektoren



Abbildung 191 Luftbild vom Standort (T0) und den Reflektoren, mit eingezeichneten Lichtwegen (Quelle Google-Earth)



Abbildung 192 Das Luftbild zeigt Positionen der Reflektoren für DOAS1, „COMEX“ und „PEMEX“. Die Lichtwege verlaufen über industrielle Zonen

8.4.2 Meteorologische Bedingungen während der MCMA-2006

Die schlechte Luftqualität in Mexiko-Stadt wird neben der hohen Konzentration von Bevölkerung, Verkehr und Industrie auch durch die umgebenden Gebirge beeinflusst. Wie in Abbildung 193 zu sehen ist, wird das Plateau von Mexiko-Stadt auf etwa 2200m über N.N. umgeben von Gebirgszügen die im Westen bis 3500m und im Südosten mit dem Popocatepetl 5465m erreichen. Eine Lücke zwischen den Gebirgszügen im Südosten beeinflusst ebenfalls die lokale Zirkulation (Fast et al. 2007). Von Bedeutung für die Luftqualität in der MCMA sind auch der nördlich gelegene Raffinerie-Komplex in Tula (Abbildung 189) und je nach Jahreszeit und Windrichtung zahlreiche Vegetationsbrände in der Umgebung.

Abbildung 193 zeigt die typischen Windmuster die sich am Tag (weiß) und in der Nacht (blau) ausbilden. Bedingt durch die Topografie kommt es während des späten Nachmittag zu einer starke Konvergenz. Durch diese und weitere Winde (up-slow flow) werden Schadstoffe sehr effizient aus dem Stadtgebiet entfernt und eine Akkumulierung über mehrere Tage verhindert. In der Nacht kehren sich die Windverhältnisse fast vollständig um

und fallende Winde aus den umgebenden Gebirgen transportieren einen Teil der Verschmutzungen zurück (Fast et al. 2007). Der Monat März wurde für die Kampagne gewählt, da um diese Zeit in der Regel trockene und sonnige Bedingungen herrschen.

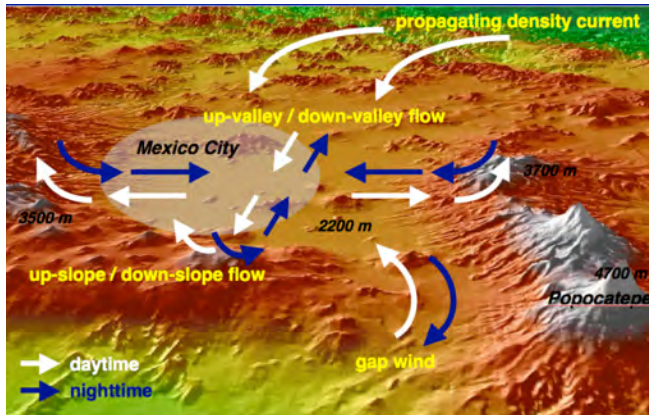


Abbildung 193 Windverhältnisse im Gebiet von Mexiko-Stadt am Tag (weiß) und in der Nacht (blau) Grafik von Fast et al. 2007

Bei Durchzug von Kaltfronten („El Norte“), wehen starke Winde von Norden in das Mexiko-Stadt-Becken, verbunden mit erhöhter Luftfeuchtigkeit und Bewölkung sowie einer erniedrigten Grenzschicht die zur Akkumulation von Schadstoffen innerhalb der MCMA führen kann. In Abbildung 194 werden Temperatur, relative Feuchte und spezifische Feuchte für Mexiko-Stadt (dunkelblau) für den März 2006 gezeigt.

Vom 1.3. bis zum 14.3.2006 herrschten sehr trockene und sonnige Bedingungen. Der Durchzug der ersten leichten Kaltfront am 14. und 15.3 war durch starken Anstieg der Luftfeuchte und Entwicklung von spätnachmittäglicher Konvektion geprägt. Danach wurde die Atmosphäre über dem Plateau von Mexiko-Stadt wieder trockener und die Konvektion nahm ab. Mit der zweiten und einer dritten starken Kaltfront am 22. bzw. 24.3. waren ein weitere Erhöhung der Feuchtigkeit und Konvektion am Nachmittag und starke Niederschläge verbunden.

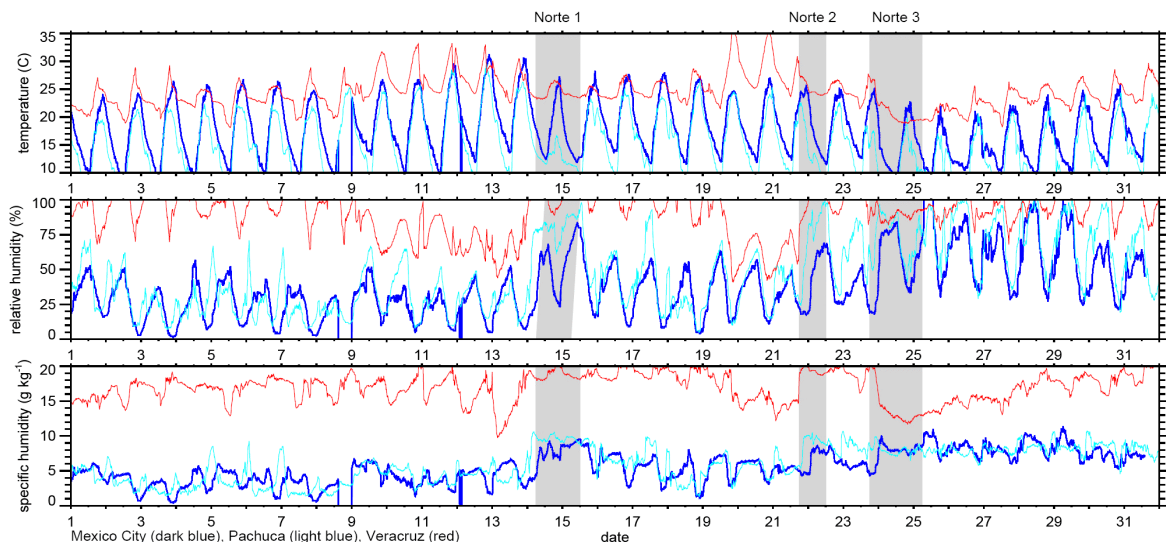


Abbildung 194 Meteorologische Bedingungen in Mexiko-Stadt während der MCMA2006 im März 2006, von Fast et al. 2007. Grau gekennzeichnet sind Perioden mit sogenannten El Norte-Wetterlage mit dem Vorstoß feuchter Kaltluft aus nördlicher Richtung.

Entwicklung der planetaren Grenzschicht

In Abbildung 195 wird der mittlere Verlauf der potentiellen Temperatur für Mexiko-Stadt (rot), neben der auf Meereshöhe liegenden Stadt Veracruz, vor und nach Durchzug der zweiten Kaltfront gezeigt Gegen 12:00 CST Uhr erzeugt die steigende Grenzschicht Oberflächentemperaturen, die über denen der umliegenden freien Atmosphäre liegen. Gegen

18:00 liegt die mittlere Höhe der Konvektionsgrenzschicht $\sim 5\text{km}$, also $\sim 2,6\text{km}$ über dem Boden. Nach Sonnenuntergang sinkt die Grenzschicht ab. Durch den Durchzug der Kaltfronten wird die potentielle Temperatur reduziert und die maximale Höhe der Grenzschicht um 18:00 liegt ca. einen Kilometer tiefer.

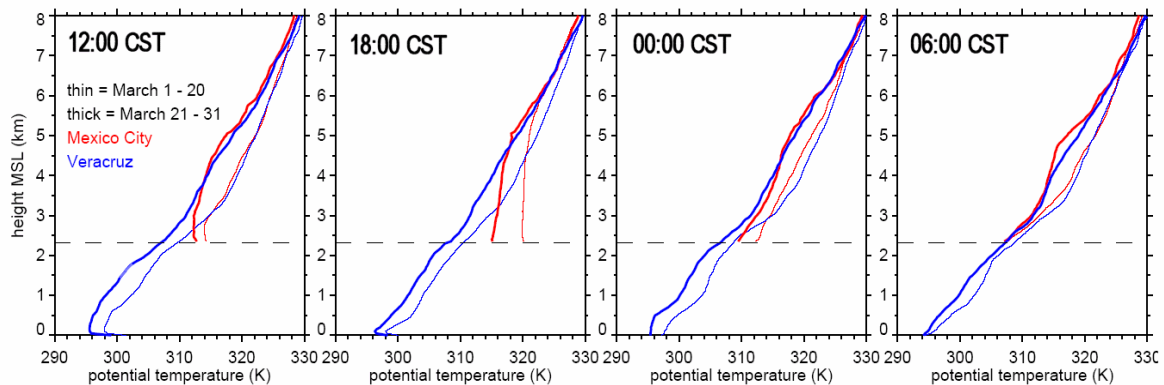


Abbildung 195 mittlere Verlauf der potentiellen Temperatur für den März 2006 vor Durchzug starke Kaltfronten (dünne Linien) und danach (dicke Linie) in Mexiko-Stadt (rot), sowie in den auf Meereshöhe liegenden Stadt Veracruz, nach *Fast et al. 2007*

8.5 Instrumentierung mit Langpfad-DOAS-Teleskopen

Die Langpfad-DOAS-Messungen wurden durchgeführt in Zusammenarbeit mit MIT (Massachusetts Institute of Technology) bzw. UCSD (University of California San Diego) und MCEE (Molina Center for Energy and Environment). Neben diesen Messungen wurden Streulicht-DOAS-Messungen durchgeführt von mit deren Hilfe u.a. Vertikalprofile von NO_2 , HONO und HCHO erstellt wurden (*Sinreich et al. 2007*).

8.5.1 DOAS1 – „HMT-Teleskop“

Das Teleskop DOAS 1 wurde vor allem zur Messung von Aromaten genutzt. Gemessen wurde in drei Spektralbereichen:

- 237 bis 279nm für BTX-Aromate (Benzol, Xylol, Ethylbenzol, Phenol)
- 267 bis 309nm für Kresole, Benzaldehyd, Naphthalin und andere PAH, sowie SO_2 , O_3 und HCHO
- 336...378nm für NO_2 und HONO

Ausgerichtet wurde das Gerät abwechselnd auf zwei Reflektoren in nordwestlicher Richtung (Abbildung 192). Ein Reflektor befand sich in einer Entfernung von 1026m und wurde in ca. 35m Höhe an einem Wasserturm („COMEX“-Lichtweg) befestigt. Der zweite Reflektor befand sich in 220m Entfernung auf in ca. 3,5m Höhe über dem Boden („PEMEX“-Lichtweg). Ziel dieser Messgeometrie war Informationen über die Höhenverteilung von Aromaten zu erhalten.

Der Spektralbereich von 336 bis 378 nm wurde nur auf dem längeren COMEX-Lichtweg gemessen, da für den kürzeren die zu erwartenden Konzentrationen für NO_2 und HONO zu niedrig gewesen wären.

Das Teleskop DOAS1 arbeitete mit einigen Unterbrechung vom 3.3.2006 bis 1.4.2006. Für den 2.3.2006 liegen einzelnen Werte für den PEMEX Lichtweg vor.

Aufbau Teleskop DOAS1

Das Teleskop entspricht dem von *Veitel 2002* beschriebenen und in Zusammenarbeit mit Hoffmann-Meßtechnik-GmbH (Rauenberg) gebauten Teleskopes in herkömmlicher Ausführung mit Ein- und Auskoppelung über Umlenkspiegel, einer Brennweite von 60cm und einem Hauptspiegeldurchmesser von 20 cm. Es wird detaillierter im Kapitel 6 beschrieben.

Die Faser

Das vom Umlenkspiegel gesammelte Licht wird auf eine Faser mit 600µm Durchmesser abgebildet, welche mit einem Querschnittswandler bestehend aus 18 Faser mit einem Durchmesser von 100µm gekoppelt war. Mit 600µm Durchmesser ist Empfangsfaser unempfindlicher gegenüber Dejustage. Der Querschnittswandler erlaubt es die Höhe der Diodenzeile von 2mm optimal auszunutzen und gleichzeitig eine hinreichend schmale Spaltfunktion zu erreichen. Die 600µm-Empfangsfaser wurde in einem Modenmischer leicht gequetscht. Das Bündel des Querschnittswandlers wurde in Schlaufen gelegt, mit Papierföhnchen versehen und mit einem Ventilator bewegt.

Der Spektrograph

Als Spektrograph wurde ein Acton 300 mit einem auf 250nm geblaztem Gitter mit 1800 Linien pro Millimeter verwendet, damit konnte ein Wellenlängenbereich von 40nm je Gitterposition gemessen werden. Der Detektor bestand wie bereits beschrieben aus einer Photodiodezeile mit 1024 Kanälen der Hoffman-Meßtechnik GmbH, welche auf -15°C gekühlt wurde.

Die Lichtquelle

Als Lichtquelle bei beiden Teleskopen wurden Xenon-Hochdruck-Lampen von Superior Quartz Products INC. mit jeweils einen Lampennetzteil von Hoffman-Meßtechnik verwendet. Obwohl die Lampen unter normalen Bedingungen mit bis zu 30A betrieben werden können, wurde aufgrund der Höhe des Messortes und der damit verminderten Kühlung durch Luftzirkulation, 24 A Betriebsstrom gewählt. Darüber hinaus mussten die Lampennetzteile geöffnet und durch zusätzliche Ventilatoren gekühlt werden. Am DOAS1 Teleskop wurde vier Mal die Lampe nach Explosion des Quarzkolbens gewechselt.

Die optischen Filter

Bei Messung im ultravioletten Spektralbereich unter 300nm stellt Spektrographenstreulicht ein zunehmendes Problem dar, da Licht höhere Wellenlängen mit zum Teil um Größenordnungen höhere Intensität ebenfalls in den Spektrographen eintritt. Dieses Licht fällt durch Streuung ebenfalls auf den Detektor und verursacht, Reststrukturen und eine Unterbewertung der tatsächlichen optischen Dichte. Besonders kritisch wird dies bei langen Lichtwegen und Wellenlängen unter 280 nm und hoher Ozonkonzentration. Um diesen Effekt zu Unterdrücken wurde ein UG5-Filter eingesetzt, welcher nur Licht zwischen 250nm und 330nm durchlässt. Dieser konnte jedoch nur direkt im Filterrad vor der Xenon-Lampe eingebaut werden und hatte aufgrund der großen Hitze nur zwei Tage bestand. Des weiteren wurde ein Kantenfilter WG320 eingesetzt, um mit einer zusätzlichen Messung das durch höhere Wellenlängen hervorgerufene Streulicht direkt zu klassifizieren. Allerdings konnte durch den Aufbau bedingt nur das Spektrographenstreulicht über die Messstrecke und nicht für das Lampenspektrum charakterisiert werden.

8.5.2 DOAS2- „Nashville-Teleskop“

Das Langpfad-Teleskop DOAS2 „Nashville“ wurde installiert, um vor allem HO_x-Vorläufersubstanzen wie NO₂, HCHO, HONO und O₃ als auch das NO₃-Radikal, SO₂ und Glyoxal als Indikator für Aromatenoxidation zu messen. Es wurde auf einen in 2,6km Entfernung in südliche Richtung gelegenen Reflektor, welcher sich auf dem Hospital „La Raza“ befand, ausgerichtet.

Gemessen wurde in folgenden Spektralbereichen:

- 387 bis 467nm (Glyoxal, NO₂)
- 317 bis 398nm (HONO, NO₂)
- 278 bis 359nm (HCHO, SO₂, O₃)
- 602...681nm nur in der Nacht (NO₃, H₂O)

Für den NO₃-Bereich wurde ein Rotfilter GG590 eingesetzt um zweite Ordnungen zu unterdrücken. Dieser Bereich wurde nur während der Nacht gewählt, da aufgrund der Photo-lyse von NO₃ tagsüber keine Werte über der Nachweisgrenze zu erwarten waren.

Das Teleskop arbeitete vom 8.3.2006 17:30 Uhr (Glyoxalbereich) bzw. 9.3.2006 10:00Uhr (alle anderen Bereiche) bis zum 1.4.2006 15:00Uhr. Ab 28.3.2006 18:00 Uhr arbeitete es nur noch eingeschränkt, zum einem wegen Software- und Computerproblemen, vor allem aber aufgrund des durch einen starken Gewittersturm geneigten Retroreflektors wodurch die Reflektivität stark herab gesetzt wurde. Dadurch wurde die zeitliche Auflösung erheblich erniedrigt und die Qualität der Spektren sehr eingeschränkt. Um die zeitliche Auflösung zu verbessern wurde ab dem 30.3.06 auf den lichtschwächsten Spektralbereich von 278 bis 359nm verzichtet, da die Absorber HCHO, SO₂ und O₃ auch mit dem Teleskop DOAS1 gemessen wurden.

Tabelle 20 Integrationszeiten pro Scan der installierten Langpfadgeräte auf der MCMA2006

	Zentralwellen-Länge	Minimale Integrationszeit [s]	Typische Integrationszeit bei morgendlicher Aerosolbelastung [s]	Typische Integrationszeit bei hoher Ozonkonzentration [s]
DOAS1 1026m 37 Reflektoren	258nm	0,68	2,8	14
	288nm	0,24	2,4	3,1
	354nm	0,1	0,45	0,3
DOAS1 220m 35 Reflektoren	258nm	0,37	0,80	0,9
	288nm	0,16	0,31	0,25
DOAS2 2600m 70 Reflektoren	642nm	0,43 Mittel 1,2	keine Messung	keine Messung
	427nm	0,24	6,9	0,8
	357nm	0,29	15	1,2
	318nm	0,79	45	2,4

Das Teleskop DOAS2 und die Fasereinkoppelung mit Kombifaser

Mit diesem Teleskop wurde erstmals ein Langpfadgerät mit kombinierter Sendee- und Empfangsfaser in einer Messkampagne eingesetzt. Der Aufbau entspricht dem im Kapitel 6 beschriebenen Teleskop mit Parabolspiegel mit einer Brennweite von 1,5m und einem Durchmesser von 30cm. Das Faserbündel enthielt sechs Sendefasern und eine Empfangsfaser mit einem Durchmesser von jeweils 200µm. Das Licht der Xenonlampe wurde über einer Quarzlinse (f=20mm) zunächst auf eine 600µm dicke Faser gerichtet, welche mit dem Faserbündel gekoppelt wurde. Das gemeinsame Ende aus sechs Sendee- und einer Empfangsfaser in der Mitte wurde in den Brennpunkt des Parabolspiegels gesetzt. Als Kurzschluss-Optik diente Streuscheibe aus Quarz, versehen mit einem Aluminiumspiegel auf der Rückseite. Mit diesem Aufbau arbeitete die Optik und Mechanik des Teleskop recht stabil. Im Abstand von einigen Tagen musste jedoch die Einkoppelung der Lampe in die Sendefaser nachgestellt werden. Diese könnte am Springen des Lampenflecks, hervorgerufen durch Abnutzung der Elektroden liegen. Dies könnte in Zukunft durch eine automatische Justage der Einkoppelung verhindert werden. Weiterhin könnte bei verbesserten Einfahren der Streuscheibe für das Kurzschlussystem die Intensität der aufgenommen Lampenspektren stabilisiert und damit besser quantifiziert werden. Eine Schwankung in der Lampenintensität beeinflusst aufgrund des DOAS-Prinzip zwar nicht das Ergebnis der Auswertung von Spurengasen, jedoch offeriert die kombinierte Empfangs- und Sendefaser

erstmalig die Messung der absoluten optischen Dichte, wenn es gelingt die Transmission des Fasersystems genau genug zu bestimmen. Damit könnten auch aus breitbandigen Strukturen Informationen, etwa über Aerosole, gewonnen werden.

Wie aufgrund des langen Lichtweges zu erwarten war, reagiert das Teleskop empfindlicher auf Erschütterungen und Veränderungen des Untergrundes. Diese waren jedoch weitestgehend reversibel. Unterbrechungen im Messbetrieb wurde mit Ausnahme von erforderlichen Nachjustage der Einkoppelung in die Sendefaser, durch das MFC-Messscript oder äußere technischer Störungen und Witterung verursacht. Am 21.3.06 war außerdem eine Nachjustage der Spektrographeneinkoppelung notwendig. Dabei wurde die bisherige Spaltfunktion so gut wie möglich wiederhergestellt. Für die Auswertung wurden jedoch eine erneute Kalibrierung des Spektrographen durchgeführt und Literaturwirkungsquerschnitte anhand dieser Kalibrierung und erneut gemessener Apparatfunktion angepasst.

8.5.1.1 Messung von Photolysefrequenzen

Photolysefrequenzen von HONO (J_{HONO}), HCHO (J_{HCHO}), CH₃CHO ($J_{\text{CH}_3\text{CHO}}$), O₃ (J_{O_3}), CH₃COCH₃ ($J_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}$) und anderer Spurengase wurden mittels Spektroradiometrie gemessen. Das Spektroradiometer wurde so installiert, dass damit ungestört durch Abschattungen den aktinischen Fluss von der Sonne im Bereich von 280nm bis 450nm, mit einer spektralen Auflösung von einem 1nm gemessen werden konnte. Unterhalb von 320nm wurde die Schrittweite auf 2nm gesetzt. Darüber betrug sie 5nm. Die Strahlung wurde mit einer Diffuseroptik, mit einer fast gleichmäßiger Empfindlichkeit für alle Einfallswinkel innerhalb eines festen Winkels, von $2\pi\text{sr}$ empfangen. Für die spektrale Zerlegung wurde ein Doppelmonochromator (Bentham DMC 150) mit drehbaren Gitter (2400 Linien/mm) benutzt, der mit einem Photomultiplier als Detektor ausgestattet war.

8.5.3 Messprogramm

Zur Steuerung der Messung wurde für beide Langpfad-DOAS-Instrumente das Programm MFC eingesetzt, da dieses bisher als bewährt galt. Leider ergaben sich damit vielfältige Probleme. So beendete sich das Messscript oft selbstständig oder stoppte vorübergehend die Messung. Bei schwankenden Lichtverhältnissen wurde oft nicht die richtige Integrationszeit gewählt um optimale Aussteuerung zu erhalten, so wurden viele Lampenspektren für den Bereich von 267 bis 309 nm übersteuert, damit konnte nicht der volle Bereich zur Auswertung genutzt werden, was sich negativ auf die Auswertung von HCHO auswirkt. Spektren zur Charakterisierung von Spektrographenstreulicht sind dagegen oft zu gering ausgesteuert und führen damit zu höheren Rauschen. Bei sehr guten Sichtverhältnissen interpretierte das Script die komplette Übersteuerung des Detektors (der HMT-Controller gibt dann für alle Kanäle den Wert Null zurück) als Fehlen von Signal und stoppte die Messung. Dieser Fehler wurde rechtzeitig erkannt und konnte noch während der Kampagne behoben werden.

Eine weiteres Problem ergab sich durch vielfach falsche Einordnung der Spektren nach Wellenlängenbereich und Lichtweg. Dies konnte nur manuell durch Sichtung der einzelnen Spektren korrigiert werden, was jedoch bei ca. 90000 Spektren einen unangemessenen Aufwand bedeutet und nicht fehlerfrei erfolgen kann. Am DOAS1 Teleskop kam es im Zeitraum vom 2.3.06 bis 5.3.06 zu einer häufigen Verwechslung der Lichtwege. Dies konnte meist anhand der optischen Dichte oder der Integrationszeit korrigiert werden. Die Zuordnung für diesen Zeitraum ist jedoch nicht als ganz sicher anzusehen, falls das Teleskop zusätzlich nicht optimal justiert war und dies zu höheren Spektrographenstreulicht und damit Fehlinterpretation der optischen Dichte führte.

Nachteilig erwies sich auch die fehlende Möglichkeit Detektor, Temperatur des Spektrographen sowie metrologische Daten wie Lufttemperatur, Druck und Feuchtigkeit welche der HMT-Controller liefert, zusammen mit den Spektren aufzuzeichnen. Zum einem fehlt damit die Kontrolle über die oft störanfällige Temperaturstabilisierung und zum anderen wird der Vorteil vergeben, der sich aus der direkten Zusammenstellung von verschiedenen Daten für die Interpretation der DOAS-Auswertung und der Zeitreihen ergibt.

8.5.4 Kalibrierung und Küvettenpektren

Zur Wellenlängenkalibrierung und Bestimmung der Spaltfunktion der Spektrographen von beiden DOAS-Instrumenten eine Quecksilber-Niederdruckdampfampe verwendet. Die so gewonnenen Hg-Spektren wurden auf Offset- und Hintergrund korrigiert, da vor allem im tiefen UV auch sehr schwache Linien zur Kalibrierung herangezogen wurden.

Von verschiedenen prominenten Absorbern wurden Absorptionsspektren aufgenommen, um deren Wirkungsquerschnitte direkt zu erhalten (Tabelle 21). Dies ist unter Umständen genauer als die Faltung von Literaturwirkungsquerschnitten, insbesondere wenn diese, wie bei den Aromaten nicht mit ausreichend hoher Auflösung vorliegen. Auch können dadurch Fehler in der Wellenlängenkalibrierung, entweder des verwendeten Spektrographs oder der Literaturwirkungsquerschnitte selber, umgangen werden.

Zur Aufzeichnung wurde am Teleskop der Kurzschlussweg gewählt und jeweils eine Küvette mit einen Absorber so in den Strahlgang gehalten, dass nur die Gasphase durchleuchtet wurde. Für Absorber mit sehr hohem Dampfdruck und starker Absorption wie Toluol, Phenol, Styrol und die Xylole, standen jedoch keine Küvetten mit ausreichend geringer Länge (1 bis 5mm) zur Verfügung. Stattdessen wurden jeweils, die bei geöffneter Probenflasche entweichende Dampfwolke so durchleuchtet, dass sich Absorptionsstrukturen von einigen Prozent ergaben.

Zusätzlich wurde zu jedem Spektrum ein Lampenspektrum davor und danach sowie ein Hintergrundspektrum aufgenommen. Die Kalibrierung für die einfachen Aromaten wurde anhand der Literaturwirkungsquerschnitten von *Etzkorn 1999*. vorgenommen. Die Kalibrierung für Naphthalin stammt von *Volkamer 2006a*, die für 1- und 2-Methylnaphthalin wurde anhand der Küvettenlänge und des Dampfdruck vorgenommen und sind als vorläufig zu betrachten.

Die so aufgenommen Wirkungsquerschnitte der Aromaten brachten meist bessere Ergebnisse, d.h. ein niedrigeres Residuum, bei der Auswertung der Atmosphärenspektren, als die gefalteten Literaturwirkungsquerschnitte. Es zeigte sich aber auch, dass die verschiedenen Wirkungsquerschnitte untereinander einer Verschiebung in der Wellenlängenkalibrierung unterliegen, welche sich nur durch eine nicht stabile Temperatur des Spektrographen während der Aufnahme der Küvettenpektren erklären lässt. Dies ist insofern verständlich, da zur Vermessung aller Substanzen mehrere Stunden benötigt wurden.

Tabelle 21 Für die Auswertung verwendete Küvettenpektren am Teleskop DOAS1

258nm	Benzol, Toluol, Xylole, Ethylbenzol, Phenol, p-Kresol, Naphthalin
288nm	Phenol, Styrol, p-Kresol, Naphthalin, 1/2-Methylnaphthalin, Benzaldehyd

Zusätzlich wurden auch Küvettenpektren von NO₂ und SO₂ aufgenommen. Diese wurden jedoch nicht zur Auswertung verwendet, da sich mit gefalteten Literaturwirkungsquerschnitten besserer Ergebnisse erreichen ließen.

8.5.1.2 Kalibrierung und Küvettenpektren für DOAS2

Die Wellenlängenkalibrierung erfolgt mit Hilfe des Spektrums eine Quecksilber-Niederdruckdampfampe. Von NO₂ und SO₂ wurden zusätzlich Küvettenpektren aufgezeichnet. Dazu wurde ein Aufbau verwendet bei dem das Licht der Xe-Lampe zunächst

wie bei der Atmosphärenmessung durch eine 600 μ -Faser geleitet, mit einer Linse parallelisiert und mit weiteren Linse auf das Faserbündel mit Zentralfaser als Spektrographenfaser fokussiert wurde. Zwischen beide Linse wurde die Küvette gehalten. Diese direkt zwischen Xe-Lampe und Einkoppelfaser zu setzen würde aufgrund der hohen UV-Strahlung zur Dissoziation führen. Bei SO₂ bildet sich dabei sofort Rauch welcher die Küvette undurchsichtig werden lässt. Außerdem würde die Küvette die Abbildung des Lichtbogens auf die Faser ändern, womit ein anderes Lampenspektrum erzeugt würde.

Trotz des verwendeten Aufbaus, besaßen die so erzeugten Wirkungsquerschnitte eine geringere Qualität als die durch Faltung von Literaturwirkungsquerschnitten gebildeten. Bei sehr hohen atmosphärischen Konzentrationen von NO₂ oder SO₂ ergab sich mit den Küvettenpektren ein höheres Residuum. Der Grund hierfür lässt sich im Verhältnis der Säulendichten finden. Für NO₂ wurden in der Atmosphäre mit ca. 10¹⁸ cm⁻², etwa doppelt so hohe Werte erreicht wie in der verwendeten Küvette. Da bei der Messung des Küvettenpektrums die gleichen Fehler durch Rauchen und Schwankungen des Lampenspektrums auftreten, sind diese auch im Wirkungsquerschnitt enthalten und werden entsprechend der bei der Auswertung auftretenden Säulendichte skaliert.

8.6 Methodik und Software zur Evaluierung der Spektren

Die Auswertung der Spektren und die Erzeugung der Konzentrationszeitreihen erfolgte mit dem Programm LabDOAS ANALYSIS (siehe Kapitel 10). Dazu wurden die im MFC-Format vorliegenden Spektren automatisch nach Spektrentyp (Messung über Strecke, Lampe, Streulicht), Wellenlänge und Lichtweg sortiert und in das Format von LabDOAS umgewandelt. Hier war jedoch eine umfangreiche manuelle Nachbearbeitung notwendig, da die interne Kennung der Spektren oft nicht mit deren Inhalt übereinstimmte.

An allen Spektren wurde der Offset und Dunkelstrom korrigiert. Zur Korrektur des Streulichtes bzw. Hintergrundes wurde jeweils das zeitlich nächste Streulichtspektrum benutzt. In einzelnen Fällen musste auch ein logarithmiertes Streulichtspektrum angefügt werden.

8.6.1 Anforderung an Aussteuerung und Aufaddieren der Spektren

Um ein optimales Signal zu Rauschverhältnis zu erhalten, wurde für Mess- und Lampenspektrum in der Regel eine Aussteuerung von minimal 10000 und maximal 58000 Counts pro Scan und minimal 10 Scans pro Spektrum festgelegt. Spektren mit Werten außerhalb dieses Bereichs wurden verworfen. Anschließend wurden die Messspektren auf eine Mindestanzahl von Scans aufaddiert und zwar 60 für das DOAS1 und 40 für DOAS2. Durch dieses Aufaddieren verringert sich die zeitliche Auflösung nur unwesentlich, da je nach Messregime nach zwei bis fünf Spektren der Wellenlängenbereich oder Lichtweg gewechselt wurde und damit einige Minuten bis zum nächsten Spektrum vergingen. Wenn jedoch bei sehr schlechter Sicht die Spektren nur sehr schlecht angesteuert wurden und mit nur wenigen Scans vorliegen, sinkt bei dieser Methode die Zeitauflösung erheblich. In solchen Fällen wurden vereinzelt die Anforderungen für die Aussteuerung herabgesetzt und auf das aufaddieren verzichtet, um Informationen über die starken Absorber zu erhalten. Ob dies vorgenommen wurde, wird jeweils bei der Beschreibung der Ergebnisse der einzelnen Wellenlängenbereich vermerkt.

8.6.1.1 Behandlung der Lampenstrukturen

Zur Korrektur des Lampenspektrums und der Detektorempfindlichkeit wurde zu jedem Messspektrum die beiden zeitlich nächsten Lampenspektren ermittelt, so dass ein Lampenspektrum vor und eines nach der Messung des Atmosphärenspektrums verwendet wurde. Die Summe beider Spektren wurde als Lampenspektrum im Fit benutzt, während die Dif-

ferenz als Abweichung in der Lampenstruktur mit angefügt wurde. In der Fitprozedur wurde jeweils für das Lampenspektrum, also die Summe, Verschiebung und Dehnung zur Korrektur von Temperaturänderungen erlaubt, jedoch nicht für die Differenz.

8.6.1.2 Fitfehler und Umrechnung in Mischungsverhältnisse

Der Fehler der DOAS-Auswertung wurde durch Monte-Carlo-Test (Kapitel 3) bestimmt. Dazu wurde die Reststruktur so variiert, dass Strukturen mit gleichem RMS und ähnlicher Autokorrelation erreicht wurden. Die bei Anwendung des DOAS-Fits auf diese Struktur im Mittel erzielten Fitkoeffizienten werden als Fehler für die DOAS-Auswertung benutzt. Der so erzielte Fehler ist etwa zwei bis dreimal größer als der Fehler des linearen Fit (siehe Kapitel 3).

Zur Umrechnung der Konzentrationen von Molekülen pro cm^3 in parts per billion (ppbv) wurde der Faktor $1,89 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-3}$ benutzt. Zeitangaben beziehen sich in diesem Kapitel auf die Lokalzeit von Mexiko-Stadt (UTC-6 Stunden).

8.7 Auswertung der Daten vom Langpfad-Teleskop DOAS1

8.7.1 Auswertung von NO_2 und salpetriger Säure (HONO)

Verwendete Wirkungsquerschnitte

NO_2	<i>Vandaele et al. 1998</i>
HCHO	<i>Meller und Mortgart 2000</i>
HONO	<i>Stutz et al. 2000</i>
O_4	<i>Hermans et al. 1999</i> skaliert mit 10^{30}
O_3	<i>Voigt et al. 2001</i>

Parameter für Auswertung

Wellenlängenbereich	337,10bis370,61 nm
Kanalbereich	40..910
Mindestanzahl von Scans	60
Polynomgrad	3
Tiefpassfilter	Gauß 4 Kanäle
Hochpassfilter	Gauß 120 Kanäle

Ergebnisse

	Mittel	Maximum	Minimum	Nachweisgrenze
RMS	$4,44 \cdot 10^{-4}$	$9,34 \cdot 10^{-4}$	$2,36 \cdot 10^{-4}$	
Delta	$2,54 \cdot 10^{-3}$	$4,90 \cdot 10^{-3}$	$1,21 \cdot 10^{-3}$	
NO_2 [ppb]	$39,8 \pm 19,4$	$141 \pm 7,1$	$2,89 \pm 0,4$	0,4
HONO [ppb]	$1,69 \pm 1,5$	$10,2 \pm 0,5$	$0,00 \pm 0,06$	0,06

Der Bereich von 337 bis 371nm wurde zur Auswertung von salpetriger Säure (HONO) und NO_2 benutzt. Neben diesen absorbieren auch noch Formaldehyd, Ozon und O_4 in diesem Wellenlängenbereich wobei die letztgenannten nur eine untergeordnete Rolle spielen. Formaldehyd kann mit hinreichender Genauigkeit ausgewertet werden, jedoch ließen sich im Bereich von 293 bis 305nm bessere Ergebnisse erzielen. Abbildung 196 zeigt ein Beispiel einer Auswertung mit besonders hohen Konzentration an HONO von $(12,4 \pm 0,2)$ ppb wie sie in den frühen Morgenstunden bei hoher Luftfeuchtigkeit auftraten. Die mittlere Nachweisgrenze lag bei 60ppt welche in der Regel am Tage bei hoher Sonneneinstrahlung unterschritten wurde. Abbildung 254 auf Seite 244 zeigt die Zeitreihe zusammen mit der HONO-Auswertung vom zweiten Langpfadteleskop DOAS2.

Fitergebnis HONO 12,4ppb DOAS1

Mexico-Stadt 31.03.2006 07:18:42

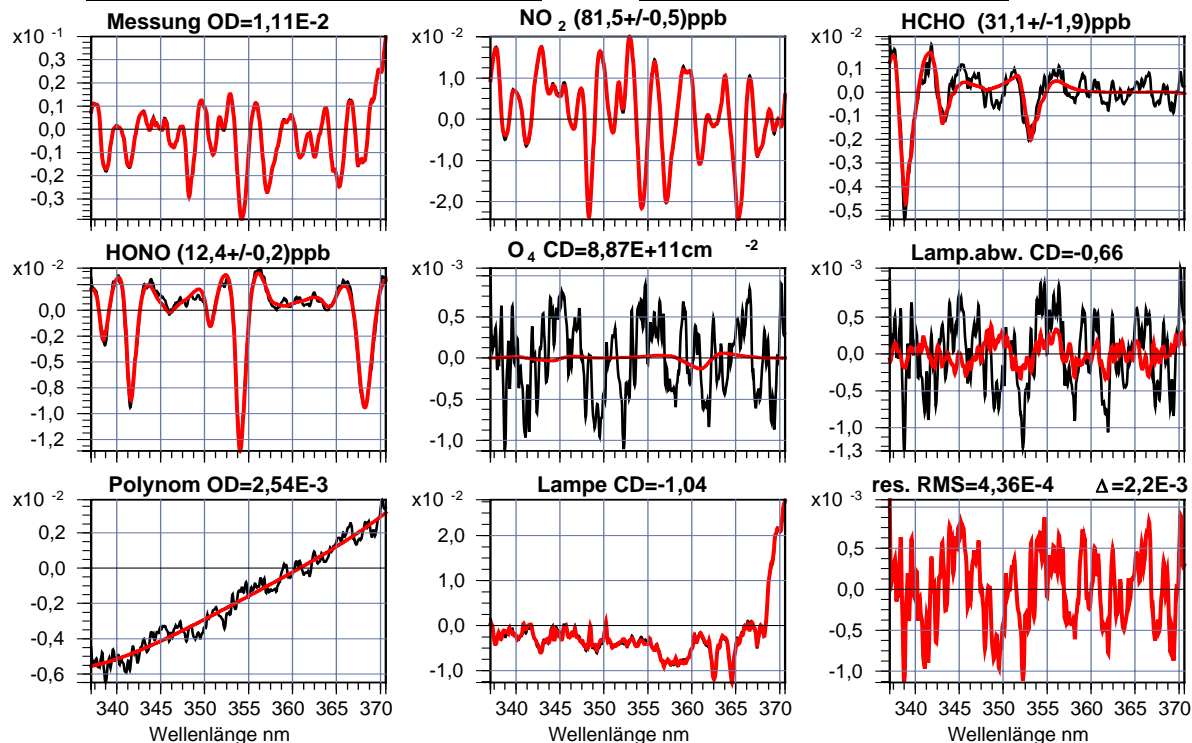


Abbildung 196 Auswertung vom Langpfad-DOAS1, COMEX-Lichtweg mit besonders starker HONO-Absorption. Vom 31.03.2006 07:18:42⁴

8.7.2 Auswertung von O₃, SO₂ und HCHO

Verwendete Wirkungsquerschnitte

NO ₂	Vandaele et al. 1998
HCHO	Meller und Mortgart 2000
SO ₂	Vandaele et al. 1994
O ₃	Voigt et al. 2001

Parameter für Auswertung

Wellenlängenbereich	293,29bis 305,81nm
Kanalbereich	140 .. 450
Mindestanzahl von Scans	60
Polynomgrad	3
Tiefpassfilter	Gauß 4 Kanäle
Hochpassfilter	Gauß 80 Kanäle

Ergebnisse COMEX-Lichtweg

	Mittel	Maximum	Minimum	Nachweisgrenze
RMS	$4,79 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$2,05 \cdot 10^{-4}$	-
Delta	$2,50 \cdot 10^{-3}$	$6,36 \cdot 10^{-3}$	$9,53 \cdot 10^{-4}$	-
SO ₂ [ppb]	6,63±8,7	97,3±4,9	0,49±0,2	0,2
O ₃ [ppb]	36,5±37,8	189±10,3	0,00±3,6	3,6
HCHO[ppb]	6,04±4,2	22,1±2,6	1,85±0,35	0,35

Ergebnisse PEMEX-Lichtweg

	Mittel	Maximum	Minimum	Nachweisgrenze
RMS	$3,51 \cdot 10^{-4}$	$1,47 \cdot 10^{-3}$	$1,24 \cdot 10^{-4}$	-
Delta	$1,91 \cdot 10^{-3}$	$8,71 \cdot 10^{-3}$	$6,27 \cdot 10^{-4}$	-
SO ₂ [ppb]	8,17±3,89	104±5,2	0,00±0,3	0,4
O ₃ [ppb]	32,4±29,7	224±15,6	0,00±7,1	9,1

⁴ Zeitangaben beziehen sich in diesem Kapitel auf die Lokalzeit von Mexiko-Stadt (UTC-6 Stunden)

Fitergebnis HCHO, Ozon und SO₂ DOAS1 Mexiko Stadt 09.03.2006 09:51:53 COMEX

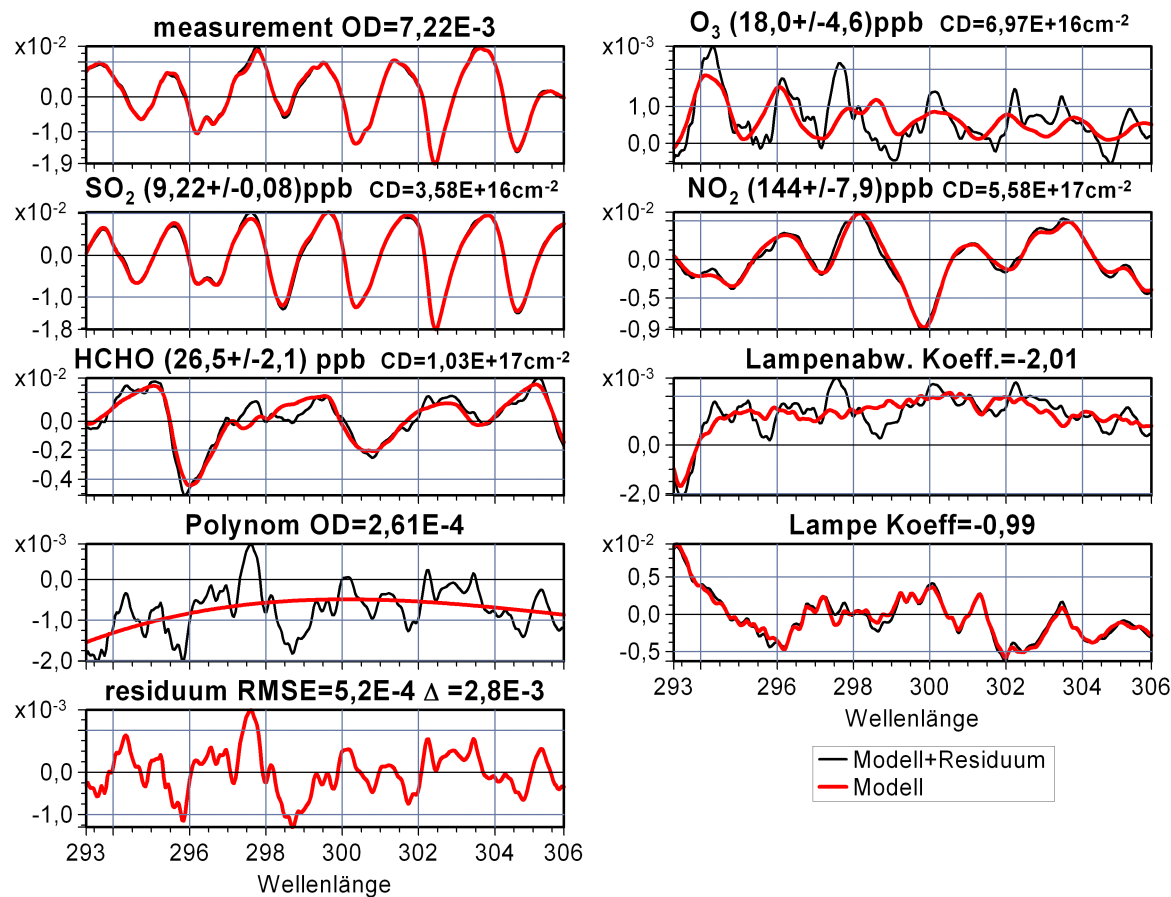


Abbildung 197 Beispiel einer Auswertung von HCHO, SO₂ und O₃ auf dem COMEX-Lichtweg

Ozon, Schwefeldioxid und Formaldehyd wurden im Bereich von 294 bis 306nm auf dem COMEX- und PEMEX-Lichtweg ausgewertet. Für Formaldehyd wird nur die Auswertung vom längeren, COMEX-Lichtweg verwendet. Der Wellenlängenbereich wurde eingeschränkt, da eine Vielzahl der Lampenspektren über 306nm übersteuert sind. Kürzere Wellenlängen wurden nicht miteinbezogen, da unter 294nm zum einen der Bereich der stärksten Flanke der Ozonabsorption liegt, in welchem Spektrographenstreulicht bei hohen Ozonkonzentrationen sich störend bemerkbar macht und zum anderen eine Vielzahl aromatischer, zum Teil unbekannter Substanzen, sowie Sauerstoff absorbieren. Abbildung 197 zeigt eine Beispielauswertung mit sämtlichen verwendeten Strukturen. Dass sehr hohe Absorptionen von SO₂ und O₃ in diesen Bereich nicht zu einer wesentlichen Erhöhung der Reststruktur führen zeigt die Abbildung 198. Speziell bei SO₂-Absorptionen im zweistelligen Prozentbereich erhöht sich die Reststruktur mit $\text{RMS}=5,3 \cdot 10^{-4}$ nur wenig über den Mittelwert von $4,8 \cdot 10^{-4}$.

Kalibrierung von Formaldehyd

Der Wirkungsquerschnitt von Formaldehyd von *Meller und Mortgart 2000* wurde nach *Volkamer et al 2002* durch Multiplikation mit 1,14 korrigiert.

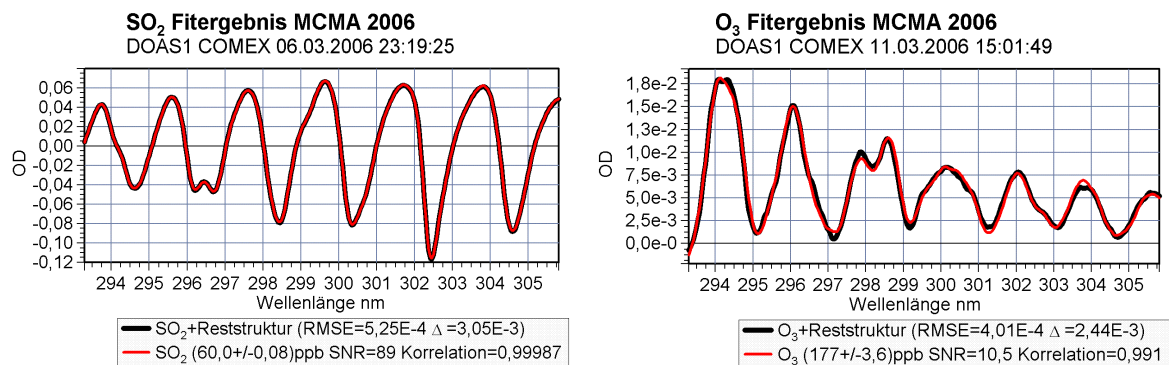


Abbildung 198 Beispiele für die Qualität des DOAS-Fit für hohe Absorptionen von SO₂ (links) und O₃ (rechts) im Bereich von 293 bis 306nm. Besonders bemerkenswert ist die im Vergleich zu der hohen SO₂ Absorption ca. 60mal geringere Reststruktur (Vergleich der maximalen Differenzen).

8.7.3 Auswertung von Toluolaldehyden und Benzaldehyd

Verwendete Wirkungsquerschnitte

NO ₂	<i>Voigt et al. 2002</i>
HCHO	<i>Meller und Mortgart 2000</i>
SO ₂	<i>Vandale et al.1994</i>
O ₃	<i>Voigt et al. 2001</i>
Styrol, Phenol, Benzaldehyd	Küvette, kalibriert nach <i>Etzkorn 1999</i>
Kresole*, Toluolaldehyde*	<i>Etzkorn 1999</i>
Naphthalin	Küvette
Sauerstoff ⁵	<i>Mérianne et al. 2000</i>
Herzberg-Banden	
Sauerstoff Wulf-Banden ⁶	<i>Fally et al. 2000</i>

Parameter für Auswertung

Wellenlängenbereich	282,44.. 299,10nm
Kanalbereich	300.. 700
Mindestanzahl von Scans	120
Polynomgrad	3
Tiefpassfilter	Gauß 3,5 Kanäle
Hochpassfilter	Gauß 180 Kanäle

Ergebnisse COMEX-Lichtweg

	Mittel	Maximum	Minimum	Nachweisgrenze
RMS	$5,53 \cdot 10^{-4}$	$1,18 \cdot 10^{-3}$	$2,50 \cdot 10^{-4}$	-
Delta	$2,91 \cdot 10^{-3}$	$6,83 \cdot 10^{-3}$	$1,36 \cdot 10^{-3}$	-
p-Toluolaldehyd [ppb]	-	0,64±0,3	0,00±0,2	0,4
o-Toluolaldehyd [ppb]	-	0,25±0,15	0,00±0,1	0,2
m-Toluolaldehyd [ppb]	4,58e-3±0,02	0,74±0,2	0,00±0,3	0,6
Benzaldehyd [ppb]	0,22±0,2	1,07±0,1	0,00±0,07	0,18
Styrol [ppb]	0,92±0,50	15,5±0,9	0,00±0,3	0,4
p-Kresol [ppb]	0,035±0,04	0,23±0,04	0,00±0,02	0,08

Benzaldehyd und Toluolaldehyde sind neben ihrer Herkunft aus Emissionen ein Produkt der Photooxidation der BTX-Aromate. Während das Benzaldehyd aufgrund seiner starken

⁵ Die Daten für Sauerstoff-Herzberg-Banden von Mérianne et al. 2000 wie für Wulfbanden von *Fally et al. 2000* stammen von der Webseite des Belgischen Instituts für Raumfahrt und Aeronomie (BIRA - (<http://www.oma.be/BIRA-IASB/Scientific/Topics/Lower/LaboBase/Laboratory.html>) Dort sind die Bandenstärken angegeben. Diese wurden mit dem Programm HITRANVOIGT von Frankenberg 2005 unter Berücksichtigung von Druck und Temperatur in Wirkungsquerschnitte umgerechnet. Die Faltung wurde im Intensitätsraum durchgeführt. Insbesondere bei den starken Absorptionen unter 260nm traten aber hohe Abweichungen auf, so dass diese Methode noch zu verbessern wäre.

⁶Die Wulfbanden werden durch Stöße von O₂ mit O₂ bzw. N₂ induziert wodurch sich leicht unterschiedliche Absorptionen ergeben. Diese sind hier anhand des Verhältnisses von O₂/N₂ zu einem Querschnitt zusammengefasst

und ausgeprägten differentiellen Struktur schon mehrmals sicher nachgewiesen werden konnte z.B. Ackermann 2002, ist dies mit den Toluolaldehyden bisher noch nicht gelungen. Geht man Photoreaktionen von Toluol bzw. Xylolen als Quelle für Benzaldehyd bzw. Toluolaldehyden aus, so sollten sich vergleichbare Mischungsverhältnisse ergeben, insbesondere da die Reaktivität für die Xylole in Bezug auf OH zum Teil erheblich höher ist als von Toluol (Volkamer 2001).

Zur Auswertung wurde der Bereich von 282 bis 299nm herangezogen. Hier zeigen vor allem p- und m-Toluolaldehyd ihre stärksten differentiellen Strukturen. Stärkster Absorber ist hier das Ozon, das dann hohe Werte erreicht, wenn aufgrund der photochemischen Oxidation auch das Maximum an Toluolaldehyden erwartet wird. Mit der Ozonabsorption nimmt auch das Spektrographenstreulicht zu und kann zu einer weiteren Einschränkung in der Auswertung führen (siehe Kapitel 8.8 S.230). Weitere wichtige Absorber sind SO₂ mit zum Teil sehr hohen Absorptionen, NO₂, HCHO, Styrol, p-Kresol und O₂. Im Falle des Sauerstoffes müssen die Herzbergbanden berücksichtigt werden, die hier aber viel schwächer ausfallen als bei niedrigeren Wellenlängen im Bereich der Absorption von beispielsweise Toluol. Die Auswertung von Toluolaldehyden wurde nur für den langen Lichtweg zum COMEX-Reflektor durchgeführt.

Eine Auswertebispiel bei dem p-Toluolaldehyd ($0,45 \pm 0,20$)ppb und m-Toluolaldehyd ($0,31 \pm 0,1$)ppb gefundenen werden konnten, zeigt Abbildung 200. Dies ist das am stärksten gefundene Signal für p-Toluolaldehyd. In Abbildung 199 wird das Ergebnis eines Tests gezeigt bei dem die für p-Toluolaldehyd gefundene Struktur zusammen mit der Reststruktur aus der optischen Dichte entfernt und durch zufällige Strukturen mit der selben RMS und ähnlichen Autokorrelationseigenschaften ersetzt wurde. Durch vielfache Anwendung (N=1000) und jeweilige Auswertung mit der DOAS-Prozedur, erhält man die Häufigkeit mit der ein entsprechendes Ergebnis auch durch Zufall erreicht würde. Gezeigt werden die relative Häufigkeit für das Erreichen bestimmter Konzentrationen und das Integral im Vergleich zur invertierten Fehlerfunktion. Für diesen Fall wird eine Konzentration von 0,45ppb oder höher in 1,35% der Fälle durch zufällige Strukturen erreicht. Nicht berücksichtigt ist, die Kreuzkorrelation mit anderen angefütteten Wirkungsquerschnitten bzw. mit deren Abweichungen von der tatsächlichen hier vorliegenden Absorption. Damit ist möglicherweise die Struktur ein Artefakt der hohen Ozonabsorption und der Fehler im Ozonwirkungsquerschnitt. Ob dies der Fall ist konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht ausreichend geklärt werden

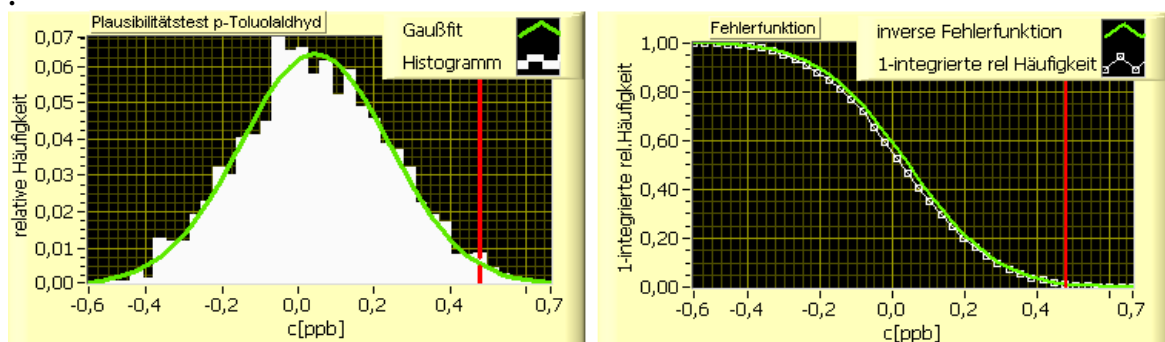


Abbildung 199 Ergebnis des Plausibilitätstest für p-Toluolaldehyd vom 23.6.2006 14:13:21 Uhr. Der gemessene Wert von $0,45 \pm 0,20$ ppb wird in 1,35% der Fälle auch durch ein zufälliges Signal der gleichen Stärke erreicht. ($\mu=0,045$ $\sigma=0,19$).

Fitbeispiel Benzaldehydbereich MCMA2006
DOAS 1 COMEX 26.3.06 14:13:21

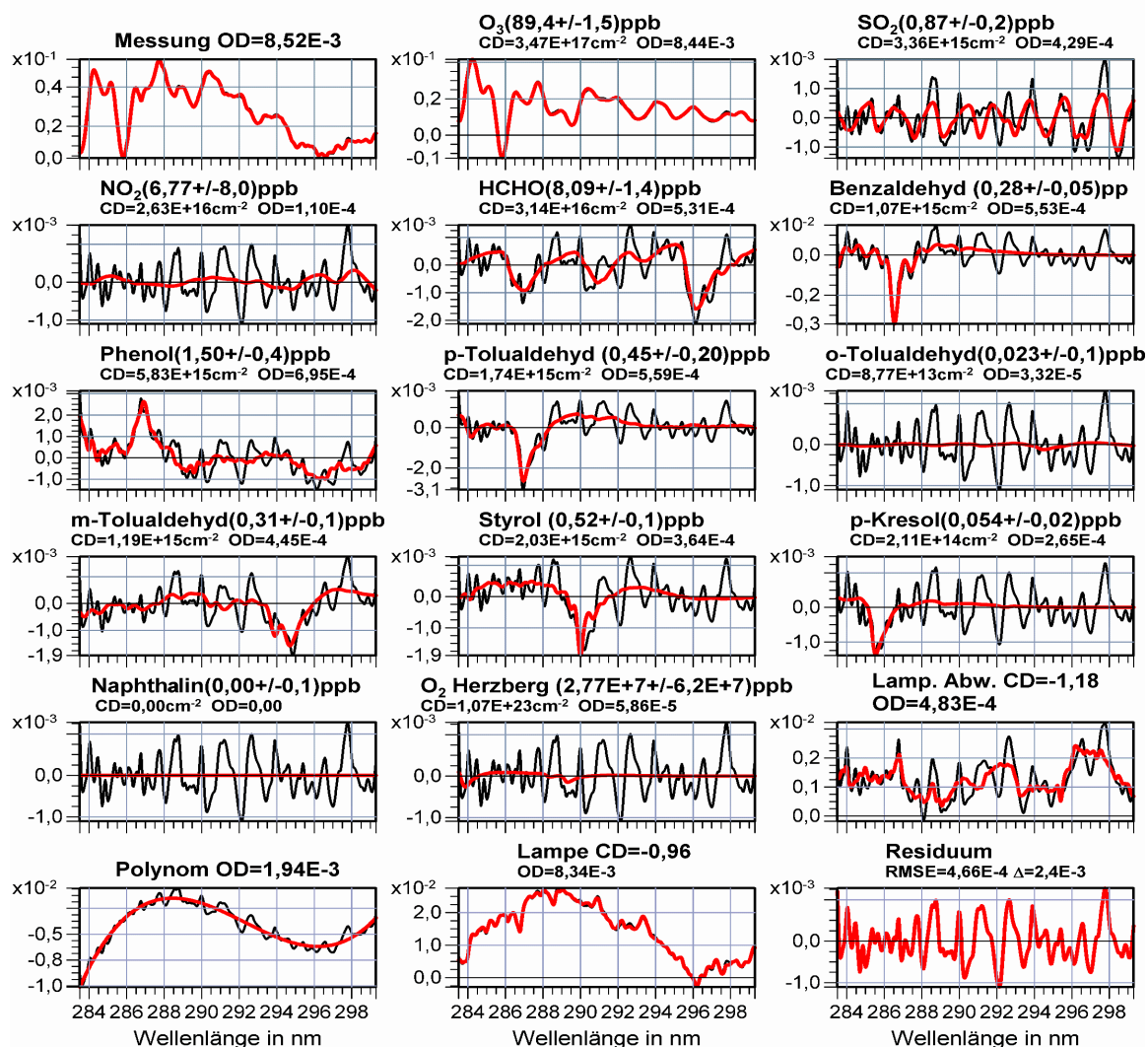


Abbildung 200 Fitergebnis aus dem Bereich von 282 bis 299nm vom 23.6.2006 14:13:21Uhr mit der am deutlichsten gefundenen Absorption von p-Toluolaldehyd von $(0,45 \pm 0,2)$ ppb.

Ein weiteres Beispiel mit dem stärksten gefundenen Signal für m-Toluolaldehyd mit $(0,71 \pm 0,1)$ ppb zeigt die Beispielauswertung in Abbildung 201. In diesem Fall liegt keine Ozonabsorption vor. Weitere deutlich erkennbare Absorber sind NO_2 , HCHO, SO_2 , Benzaldehyd, Styrol und das p-Kresol mit $(0,2 \pm 0,03)$ ppb. p-Toluolaldehyd konnte hier nicht gefunden werden. Auch das o-Toluolaldehyd überschreitet nicht die Nachweisgrenze von etwa 0,2ppb. Auffällig ist der Unterschied in den gefundenen Sauerstoffabsorptionen zwischen beiden Auswertbeispielen. Offensichtlich wird dies durch Kreuzkorrelation hervorgerufen. In Abbildung 202 wird der Test zur Plausibilität des Fitergebnissen für m-Toluolaldehyd gezeigt. Danach wird eine vergleichbare Konzentration zu 1% durch zufällige Strukturen erreicht.

Zeitreihen von p- und m- Toluolaldehyd sowie Benzaldehyd werden in Abbildung 203 gezeigt. Die Werte für Benzaldehyd liegen fast immer über der jeweilige Nachweisgrenze (doppelter Fitfehler) und bilden einen ausgeprägten Tagesgang. m-Toluolaldehyd zeigt bedeutend größere Fehler und fällt meist unter die Nachweisgrenze. Ein mit Benzaldehyd vergleichbarer Tagesgang ist zu erkennen. Für p-Toluolaldehyd wurden nur selten Werte über Null gefunden. Diese traten am frühen Nachmittag auf.

Fitbeispiel Benzaldehydbereich MCMA2006
DOAS 1 COMEX 23.3.06 02:26:05

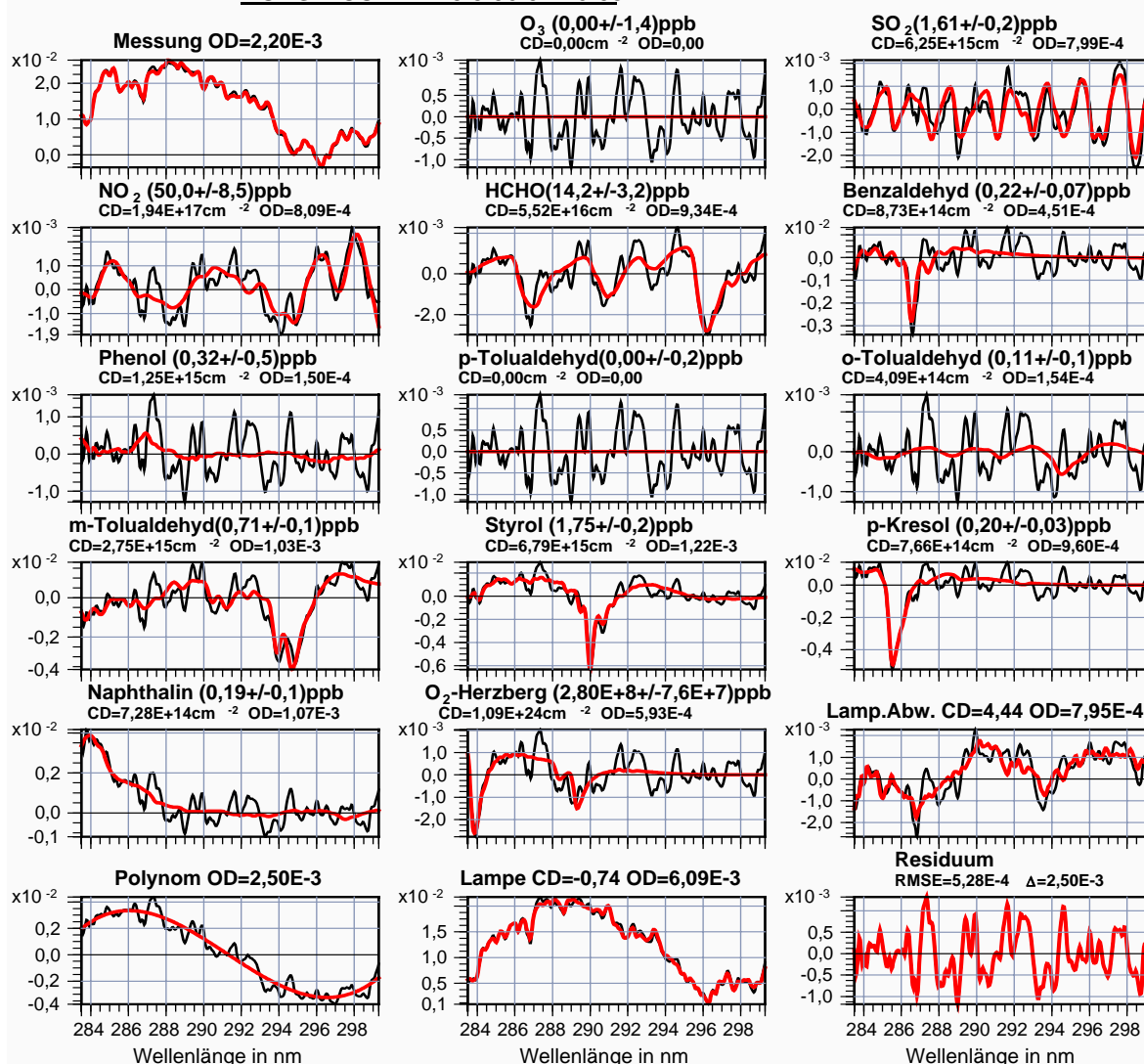


Abbildung 201 Fitergebnis aus dem Bereich von 282 bis 299nm vom 23.6.2006 02:26:05 Uhr mit der deutlichsten Absorption vom m-Toluolaldehyd von $(0,71 \pm 0,1)$ ppb. Ebenfalls sehr deutlich ist in dieser Auswertung p-Kresol mit $(0,2 \pm 0,03)$ ppb zu erkennen.

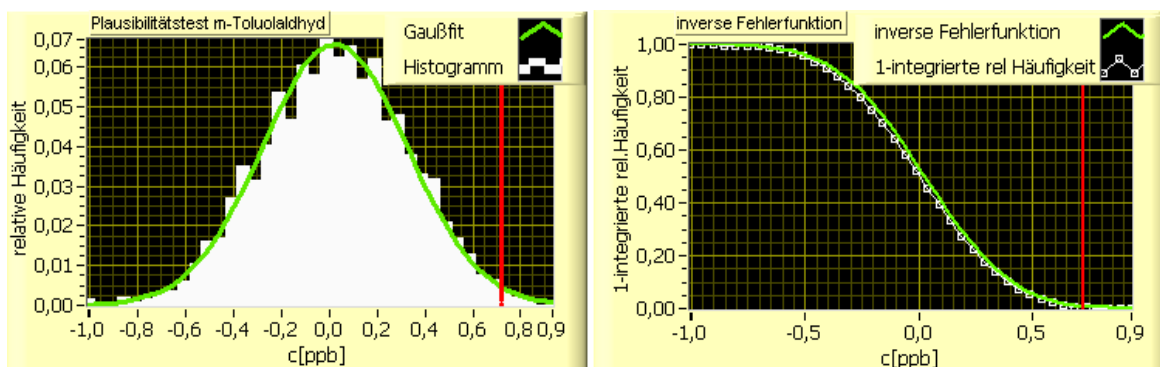


Abbildung 202 Ergebnis des Plausibilitätstest für m-Toluolaldehyd vom 23.6.2006 02:26:05. Der gemessene Wert von $0,71 \pm 0,1$ ppb wird 1,05% der Fälle auch durch zufälliges Signal der gleichen Stärke erreicht. ($\mu=0,0250$ $\sigma=0,3$).

m- und p-Toluolaldehyd Zeitreihen 20.3-1.4.2006

MCMA2006 DOAS1 COMEX-Lichtweg, 282..299nm

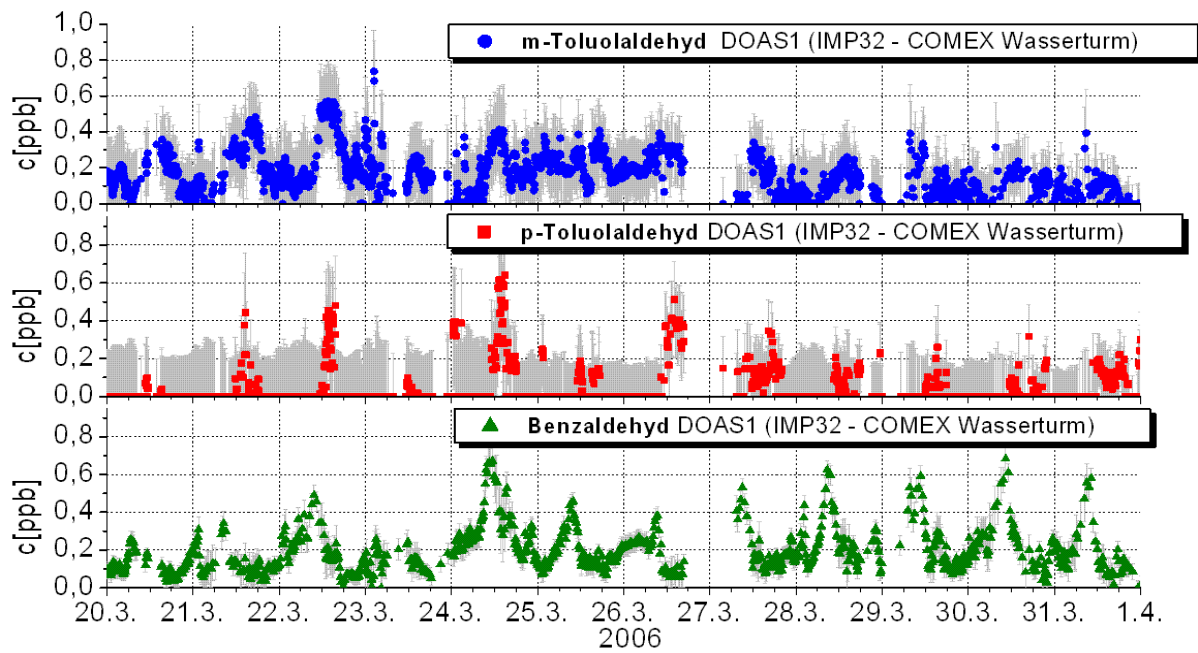


Abbildung 203 Ausschnitt aus den Zeitreihen für m- und p-Toluolaldehyd, sowie Benzaldehyd von DOAS1, COMEX-Lichtweg

8.7.4 Auswertung von Styrol, Benzaldehyd, Kresolen, Naphthalin und anderen Polyaromaten

Verwendete Wirkungsquerschnitte

NO ₂	<i>Voigt et al. 2002</i>
HCHO	<i>Meller und Mortgart 2000</i>
SO ₂	<i>Vandale et al. 1994</i>
O ₃	<i>Voigt et al. 2001</i>
Styrol, Phenol, Benzaldehyd	<i>Küvette, kalibriert nach Etzkorn 1999</i>
Kresole*, Toluolaldehyde*	<i>Etzkorn 1999</i>
Naphthalin, 1/2-Methylnaphthalin* ⁷	Küvette
Sauerstoff Herzberg-Banden	<i>Mérriene et al. 2000</i>
Sauerstoff Wulfbanden	<i>Fally et al. 2000</i>

Parameter für die Auswertung

Wellenlängenbereich	276,71.. 291,50nm
Kanalbereich	500.. 875
Mindestanzahl von Scans	60
Polynomgrad	3
Tiefpassfilter	Gauß 3,5 Kanäle
Hochpassfilter	Gauß 80 Kanäle

*- nur Comex-Lichtweg

Ergebnisse COMEX-Lichtweg

	Mittel	Maximum	Minimum	Nachweisgrenze
RMS	$5,61 \cdot 10^{-4}$	$1,59 \cdot 10^{-3}$	$2,24 \cdot 10^{-4}$	-
Delta	$3,30 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$1,22 \cdot 10^{-3}$	-
Benzaldehyd [ppb]	0,22±0,2	1,07±0,1	0,00±0,07	0,13
Styrol [ppb]	0,92±0,50	15,5±0,9	0,00±0,3	0,6
Naphthalin [ppb]	0,071±0,05	0,33±0,02	0,00±0,02	0,04
1-Methnaph [ppb]	0,059±0,04	0,25±0,05	0,00±0,03	0,06
2-Methnaph [ppb]	0,053±0,07	0,50±0,2	0,00±0,09	0,19
p-Kresol [ppb]	0,035±0,04	0,23±0,04	0,00±0,02	0,04

Ergebnisse PEMEX-Lichtweg

	Mittel	Maximum	Minimum	Nachweisgrenze
RMS	$5,61 \cdot 10^{-4}$	$1,59 \cdot 10^{-3}$	$2,24 \cdot 10^{-4}$	-
Delta	$3,30 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$1,22 \cdot 10^{-3}$	-
Benzaldehyd [ppb]	0,21±0,10	1,06±0,1	0,00±0,10	0,22
Styrol [ppb]	0,97±0,48	11,6±0,9	0,00±0,4	0,8
Naphthalin [ppb]	0,088±0,047	0,45±0,05	0,00±0,02	0,04

Im Wellenlängenbereich von 276 bis 292nm ist neben Phenol, Styrol und Benzaldehyd, Naphthalin der prominenteste Absorber unter den aromatischen Kohlenwasserstoffen. Dessen (differentielle) Absorptionsstruktur setzt sich noch bis 250nm fort, kann aber hier am ungestört von Toluol oder Xylole und den sehr starken Sauerstoffbanden bestimmt werden. Neben Naphthalin, dem einfachsten Polyaromat, zeigen auch dessen Derivate ihre stärksten differentiellen Absorptionen in diesem Bereich. Von diesen konnten das 1-Methylnaphthalin mit hoher Sicherheit und das 2-Methylnaphthalin mit einiger Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden. Weitere Polyaromate wie Dimethylnaphthalin, Naphthol, Indol, Phenanthren und Anthracen wurden ebenfalls getestet, konnten aber nicht nachgewiesen werden. Deshalb wurde auf das Anfitten von deren Wirkungsquerschnitte verzichtet, genauso wie weitere in Frage kommende Substanzen wie die Dimethylphenole. Alle diese Substanzen sind jeweils nur in geringer Konzentration zu erwarten und zeigen zum Teil nur wenig ausgeprägte differentielle Strukturen. Eine Einbeziehung in den DO-

⁷ Für 1-Methylnaphthalin wurde folgender Dampfdruck verwendet

8,8 Pa bei 25°C (Macknick et al. 1968)

für 2-Methylnaphthalin wurde verwendet:

7,2Pa 25°C (Karyakin et al. 1968)

Information von Hazardous Substances Data Bank (HSDB)

(<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>)

AS-Fit-Prozeß würde dessen Aussagekraft durch die wachsende Korrelationen der Wirkungsquerschnitte untereinander, stark beeinträchtigen.

Kresole und Toluolaldehyde im Naphthalin-Bereich

Berücksichtigt wurden jedoch die Kresole und Toluolaldehyde. Diese Substanzen werden zum einem von Verbrennungsmotoren emittiert, wenn auch im Vergleich zu den BTX-Aromaten in geringer Konzentration (Ackermann 2002), finden sich aber unter dessen Abbauprodukten wieder und sind deshalb von großen Interesse für die Photochemie (Volkamer 2001). Allerdings gilt für sie das bereits für die Polyaromaten oben genannte Problem der schwierigen Detektion und Kreuzkorrelation.

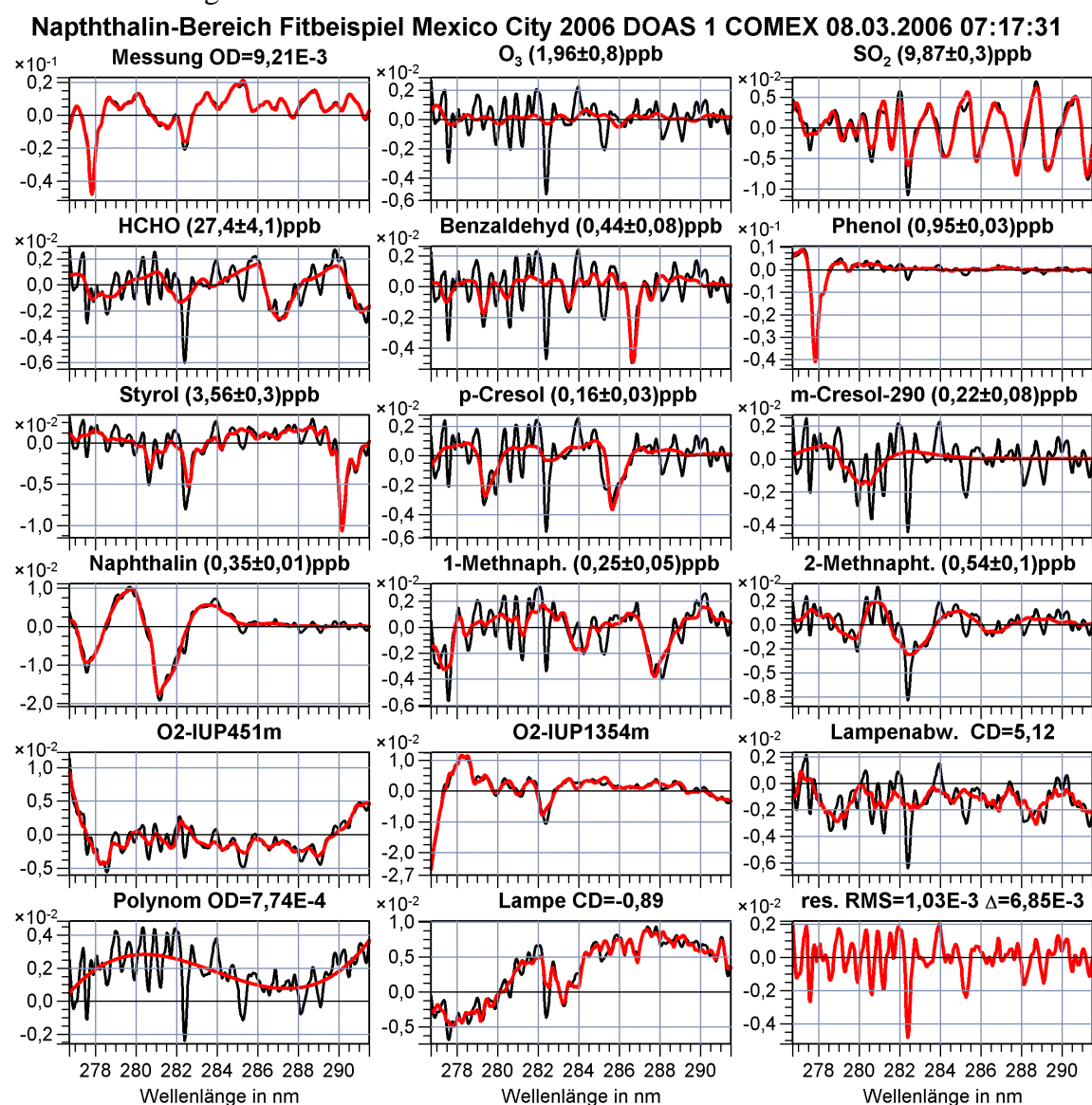


Abbildung 204 Auswertung von Styrol, Benzaldehyd, Phenol, Naphthalin sowie 1- und 2-Methylnaphthalin vom COMEX-Lichtweg. Im Residuum ist deutlich eine Struktur bei 282nm zu erkennen, welche auch nicht durch die Lampenstrukturen erklärbar ist. Nicht gezeigt wurden die Toluolaldehyde, da die Fit-Koeffizienten null sind.

Während die p-Kresole und p-Toluolaldehyde ausgeprägte Strukturen zeigen sind die von o/m-Kresole bzw. Toluolaldehyde viel indifferenter. Der Querschnitt von m-Kresol zeigt eine starke Antikorrelation zu dem vom Naphthalin, dies führt im allgemeinen zu einer leichten Reduzierung der Werte für Naphthalin und einer starken Überschätzung des m-Kresols. Das o-Kresol findet sich dagegen bei hohen Ozonkonzentrationen bei denen das

Ozon optische Dichte zwischen 2 und 4 absolut und 0,05 und 0,1 differentiell erreicht. Damit wird das Ergebnis zum einem durch Spektrographenstreulicht und zum anderen durch Fehler im Ozonquerschnitt verfälscht (Abbildung 205). Damit liegt nahe, dass es sich bei dem Ergebnis von o-Kresol um ein Artefakt handelt. Der Umgang mit dem Spektrographenstreulicht wird detailliert in Abschnitt 8.8 S.230 behandelt.

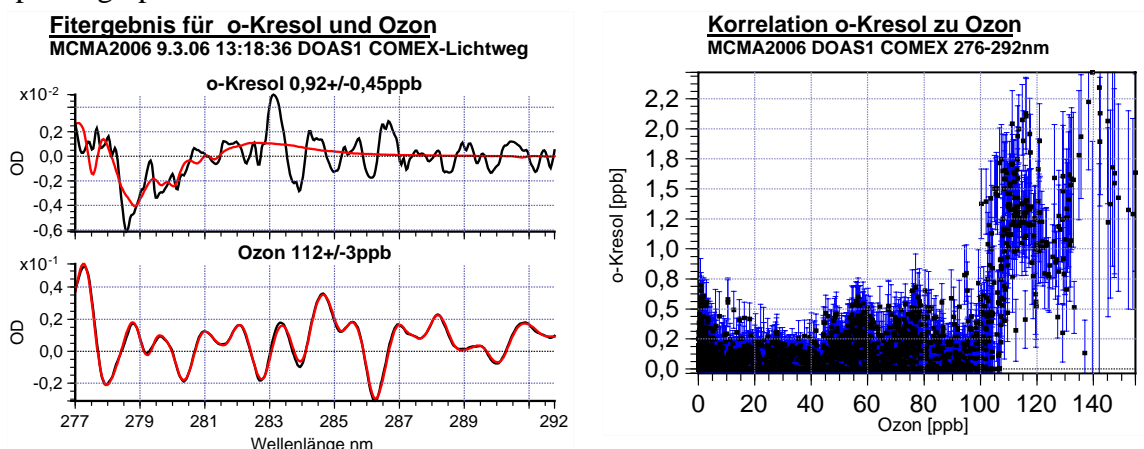


Abbildung 205 Fitergebnis für o-Kresol und Korrelation zu Ozon. o-Kresol findet sich nur bei hohen Ozonwerten und ist mit sehr wahrscheinlich ein Artefakt.

Für den kürzeren Lichtweg zum PEMEX-Reflektor wurde auf die sehr schwachen Absorber, also Kresole, Toluolaldehyd sowie 1- und 2-Methylnaphthalin verzichtet. Ein Beispiel für den Fit für den COMEX-Lichtweg zeigt Abbildung 204. Zur Behandlung der Sauerstoffbanden wurden zwei bei verschiedenen Weglängen aufgenommene Sauerstoffabsorptionsspektren verwendet (Volkamer 1998). Neben Phenol, Styrol und Benzaldehyd sind deutlich die Absorptionen von Naphthalin, 1 bzw. 2-Methylnaphthalin sowie p-Kresol zu erkennen. Daneben zeichnet sich aber auch klar eine unbekannte Struktur mit einer deutlichen Bande bei 282nm ab. Da diese Struktur regelmäßig wiederkehrte wurde dies im folgenden genauer untersucht.

8.7.4.1 Unbekannter Absorber bei 282nm

Um das zeitliche Verhalten der unbekannt Struktur zu untersuchen, wurde aus der Auswertung des Spektrums vom 8.3.2006 06:06:03 die Reststruktur ausgewählt, da bei dieser die Absorption bei 282,5nm mit 0,07 (Differenz optische Dichte) besonders stark ausgeprägt ist. Dieses Spektrum wurde als zusätzlicher Absorber in den Fitprozess einbezogen und die Auswertung erneut durchgeführt. Ein Fitbeispiel zeigt Abbildung 207 für den 13.3.2006 um 6:51:00 Uhr mit einer erstaunlichen Übereinstimmung zwischen den Reststrukturen. Vergleicht man die Struktur mit der des Styrols, so fällt auf, dass sich zwischen 282 und 283nm auch eine Bande beim Styrol findet (Abbildung 204). Dies würde einen Fehler im Styrolwirkungsquerschnitt als Ursache für die Reststruktur nahe legen. In Abbildung 209 wurde deshalb die Stärke der gefundenen Struktur gegen die Styrolkonzentration aufgetragen. Eine Korrelation besteht nur für Styrolwerte unter 4ppb, wie sie im mittel während der morgendlichen Rush-Hour auftraten. Für höhere Werte bis 16ppb Styrol finden sich keine vergleichbar erhöhten Werte für die Unbekannte Struktur. Damit scheidet Styrol als Ursache aus. Es bestände jedoch noch die Möglichkeit, einer Temperaturabhängigkeit der Absorption, bei der sich die Stärken der Styrolbanden relativ zueinander ändern. Dies ist bisher aber noch nicht dokumentiert worden. Eine Aufklärung der Herkunft dieser Struktur wäre von großem Nutzen für den Nachweis von weiteren Polyaromaten, den Kresolen sowie Toluolaldehyden.

unbekannte Struktur 282nm, Tagesgang

Mexiko-Stadt März 2006, Naphthalin-Bereich COMEX-Lichtweg

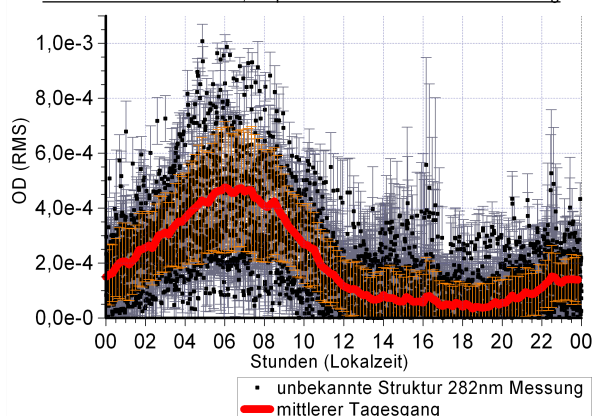


Abbildung 206 Der Tagesgang der unbekanntesten Struktur im Naphthalinbereich gibt einen Hinweis auf eine Emissionsquelle während der morgendlichen Rush-Hour.

Unbekannte Struktur bei 282nm vom 8.03.06

MCMA2006 13.03.2006 6:51:53 DOAS1 COMEX-Lichtweg

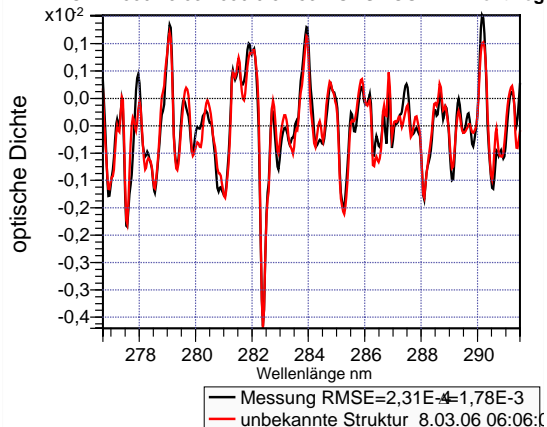


Abbildung 207 Fitbeispiel der unbekanntesten Struktur bei 282nm. Die Reststruktur vom 8.3.2006 wird am 13.03.2006 wiedergefunden.

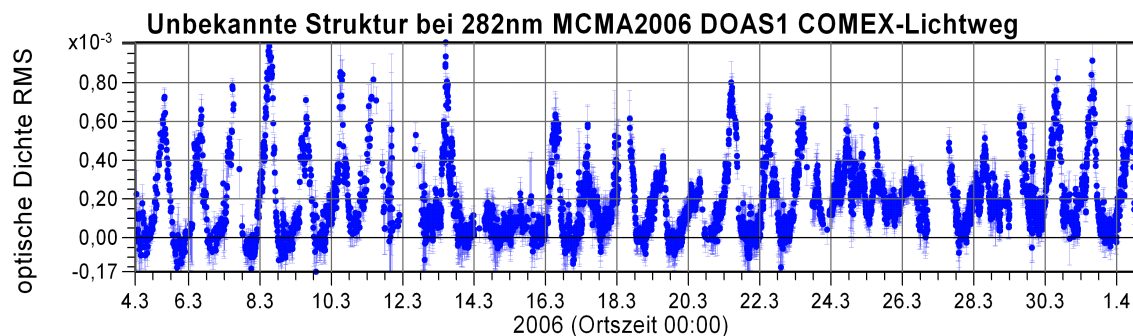


Abbildung 208 Zeitreihe der Unbekanntesten Struktur bei 282nm

Korrelation von unbekannter Struktur bei 282nm zu Styrol MCMA2006 DOAS1 COMEX 276-292nm

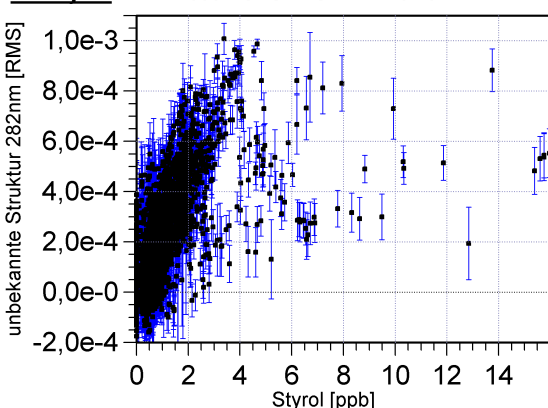


Abbildung 209 Korrelationsplot von unbekannter Struktur bei 282nm und Styrol. Korrelation besteht nur im Rahmen der allgemeinen morgendlichen Emissionen. Bei hohen Styrolwerten (>4ppb) findet sich keine im gleichen Maße erhöhten Werte für die unbekannteste Struktur.

8.7.4.2 Nachweis von Naphthalin und Methylnaphthalin

Während Naphthalin als starker Absorber bereits während der MCMA2003 von *Volkamer 2006a* sicher nachgewiesen wurde, ist dies der erste Nachweis von 1- bzw. 2-Methylnaphthalin mit der Langpfad-DOAS Technik. *Abbildung 212* zeigt ein Fitbeispiel für Naphthalin mit $(0,24 \pm 0,009)$ ppb und einer differentiellen optischen Dichte von maximal 0,016. Es ist damit einer der wichtigsten (differentiellen) Absorber in diesem Bereich und lässt sich auch sicher auf dem kurzen Lichtweg nachweisen. Die absolute Kalibrierung

weist noch eine große Ungenauigkeit von etwa 40% aufgrund der starken Streuung der in der Literatur angegebenen Dampfdrücke, auf. Die Zeitreihe in Abbildung 210 und der Tagesgang in zeigen ein deutliches Maximum um 7:30Uhr Ortszeit. Damit kann auf dem Verkehr als Hauptquelle geschlossen werden. Die Werte für den PEMEX-Lichtweg liegen im Mittel leicht über denen vom COMEX-Lichtweg. Dagegen zeigen die Maximalwerte vom PEMEX-Lichtweg deutlich höhere Werte, wie auch aus der Zeitreihe in Abbildung 210 ersichtlich wird.

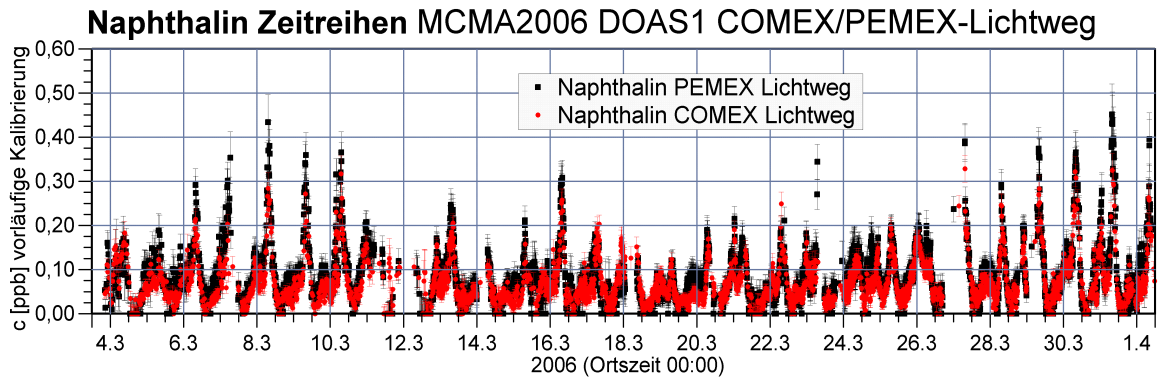


Abbildung 210 Zeitreihen von Naphthalin im COMEX- und PEMEX-Lichtweg. Die Fehlerbalken geben den Fitfehler an. Die Unsicherheit der Kalibrierung beträgt etwa 40% aufgrund der starken Streuung der in der Literatur angegebenen Dampfdrücke des Naphthalins.

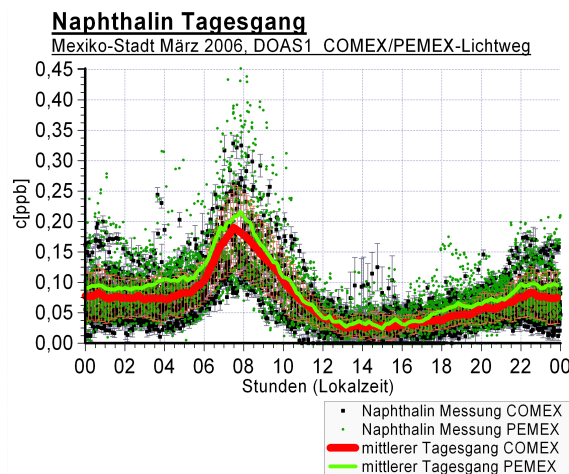


Abbildung 211 Tagesgang von Naphthalin für den COMEX- und PEMEX Lichtweg

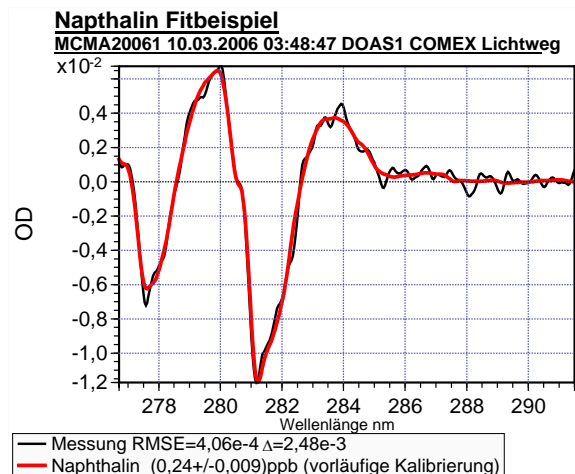


Abbildung 212 Fitbeispiel für Naphthalin vom 19.3.2006 03:58:47

Die Derivate 1- und 2-Methylnaphthalin lassen sich aufgrund der schwächeren Absorption nur noch schwer nachweisen. 1-Methylnaphthalin kann noch recht sicher detektiert werden, wie Abbildung 214 zeigt. Der Tagesgang in Abbildung 213 entspricht den Erwartungen, wenn man vom Verkehr als Quelle ausgeht. Im Verlauf besteht eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Tagesgang des Naphthalins, mit einem Maximum gegen 7:30 Uhr. Ein Fitbeispiel für das 2-Methylnaphthalin wird in Abbildung 216 gezeigt. Hier wird der Nachweis durch die unbekannte Struktur bei 282nm erheblich erschwert. Der Tagesgang in Abbildung 215 zeigt ebenfalls ein Maximum zwischen 6 und 8 Uhr, aber auch erhöhte Werte in der Mittagszeit. Dies könnte durch Korrelation zu Ozon oder auch Fehler in dessen Querschnitt bzw. Spektrographenstreulicht bedingt sein. Die Zeitreihen sind in Abbildung 217 für 1-Methyl- in und Abbildung 218 für 2-Methylnaphthalin abgebildet. Für das 1-Methylnaphthalin ist ein ausgeprägter Tagesgang auch in der Zeitreihe zu erkennen. Die Werte überschreiten im Tagesmaximum deutlich die Nachweisgrenze wenn diese

als der zweifache Fitfehler angesehen wird. Die Zeitreihe von 2-Methylnaphthalin ist dagegen viel unregelmäßiger und die Nachweisgrenze von etwa 0,2ppb wird nur selten überschritten. Abbildung 219 wird eine weitere Zeitreihe für 2-Methylnaphthalin diesmal aber mit angefitteter Struktur bei 282nm dargestellt. Der Verlauf ist ähnlich, zeigt aber teilweise deutliche Unterschiede zur ursprünglichen Zeitreihe. Die Nachweisgrenze wird an bestimmten Tagen viel deutlicher überschritten. Dies zeigt noch einmal, dass Aufklärung über die Herkunft dieser Struktur notwendig ist. Abbildung 222 zeigt die Ergebnisse der Plausibilitätstests für beide Substanzen als Histogramme.

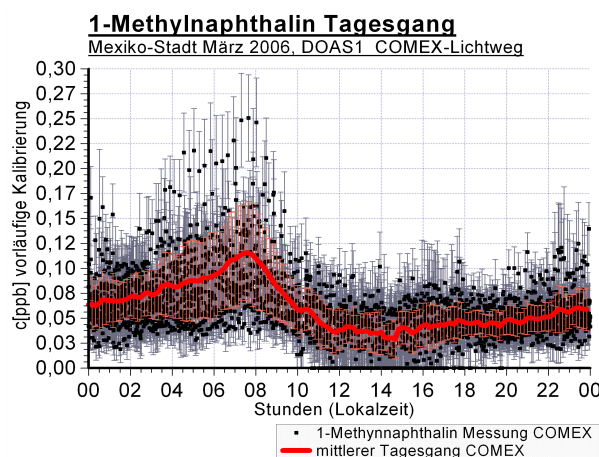


Abbildung 213. Tagesgang für 1-Methylnaphthalin vom COMEX-Lichtweg (vorläufige Kalibrierung)

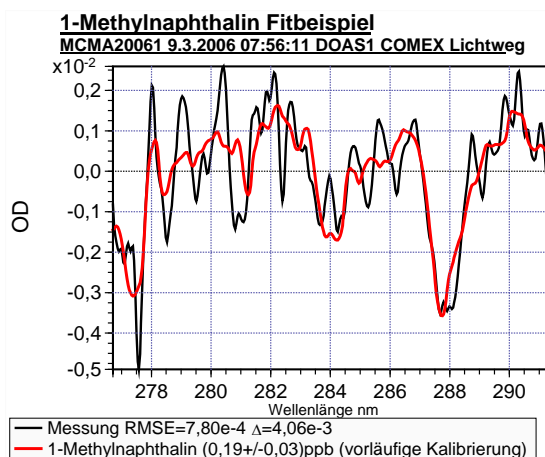


Abbildung 214. Fitbeispiel für 1-Methylnaphthalin vom 9.3.2006 7:56:11

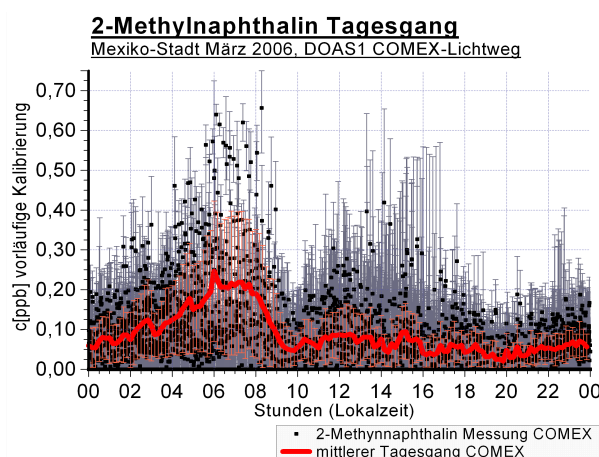


Abbildung 215. Tagesgang für 2-Methylnaphthalin vom COMEX-Lichtweg Die Kalibrierung ist äußerst vorläufig.

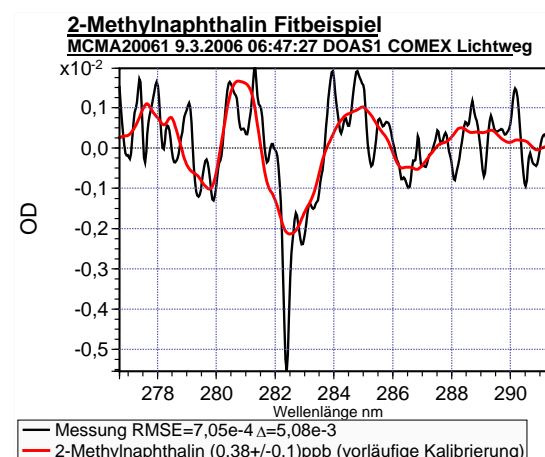


Abbildung 216. Fitbeispiel für 2-Methylnaphthalin vom 9.3.2006 6:47:27 Das Spektrum wird durch eine unbekannte Struktur überlagert.

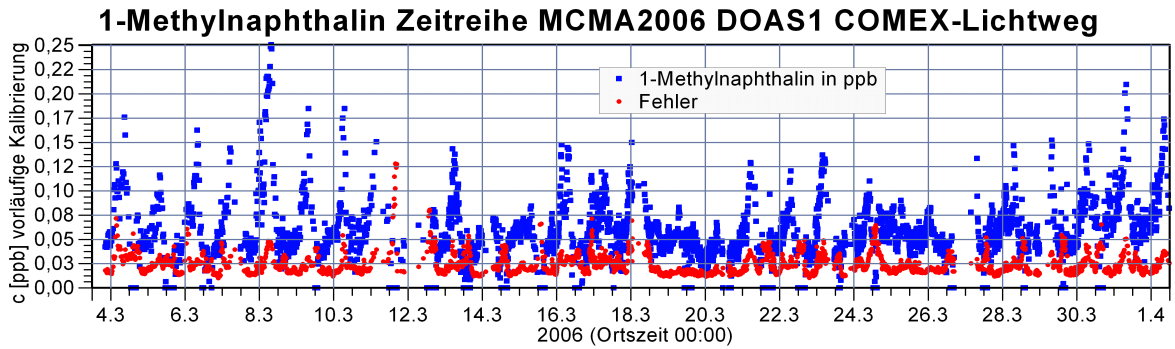


Abbildung 217. Zeitreihe von 1-Methylnaphthalin gemessen auf dem COMEX-Lichtweg. Die Kalibrierung ist vorläufig. Es zeigt sich eine ausgeprägter Tagesgang bei dem die Nachweisgrenze deutlich überschritten wird.

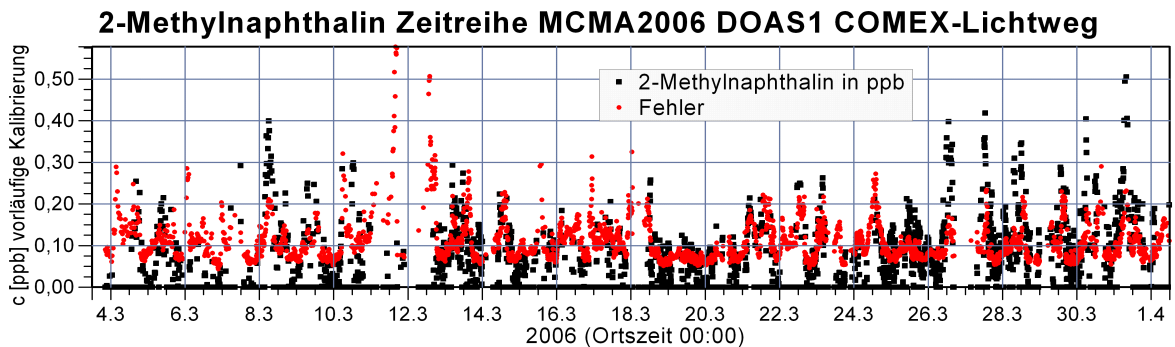


Abbildung 218. Zeitreihe von 2-Methylnaphthalin gemessen auf dem COMEX-Lichtweg. Die Kalibrierung ist vorläufig. Ein Tagesgang ist erkennbar, die Nachweisgrenze wird nur selten deutlich überschritten

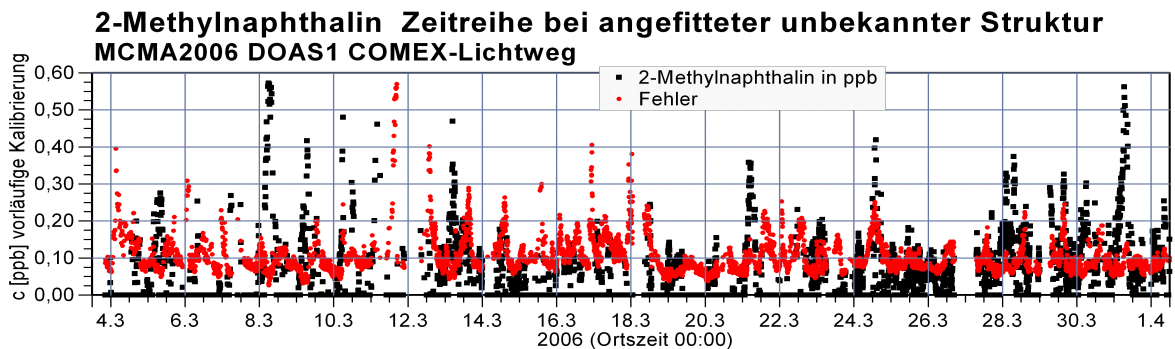


Abbildung 219. Zeitreihe von 2-Methylnaphthalin diesmal mit Einbeziehung der unbekannt Struktur vom 8.3.2006 06:06:03 in den Fit. Dadurch wird der Fehler zum Teil reduziert, aber auch das Ergebnis erheblich geändert.

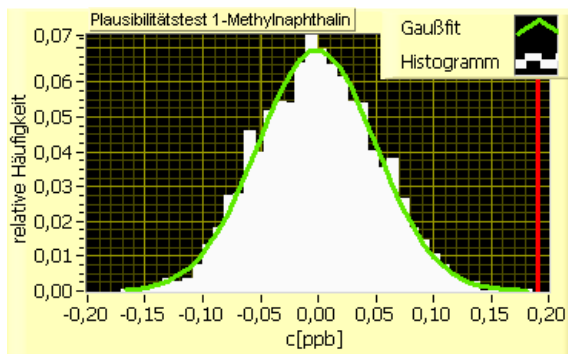


Abbildung 220. Plausibilitätstest für 1-Methylnaphthalin vom 9.3.2006 7:56:16 $\mu = -1,2 \cdot 10^{-3}$ $\sigma = 0,05$. Der gemessene Wert wird von $c = 0,19$ ppb wird in 0,02% alle Fälle durch Zufall erreicht.

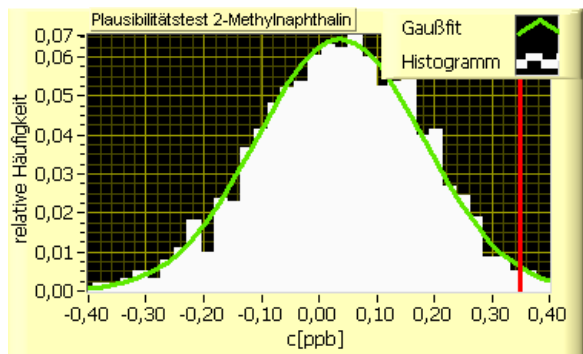


Abbildung 221. Plausibilitätstest für 2-Methylnaphthalin vom 9.3.2006 6:42:48 $\mu = 3,69 \cdot 10^{-2}$ $\sigma = 0,14$. Die gemessene Konzentration von $(0,38 \pm 1)$ ppb wird in 0,14% der Fälle durch Zufall erreicht.

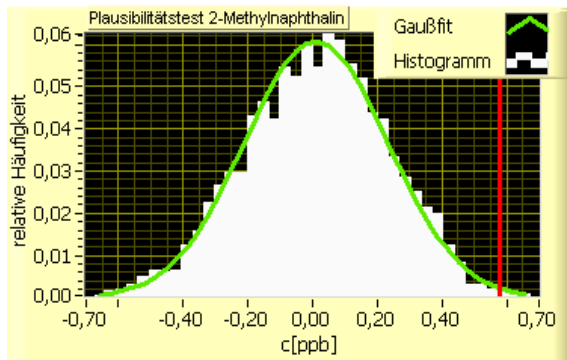


Abbildung 222 Plausibilitätstest für 2-Methylnaphthalin vom 8.3.2006 8:20:48 $\mu=0,011$ $\sigma=0,14$ Die gemessene Konzentration von $(0,58\pm 0,2\text{ppb})$ wird in 0,04% der Fälle durch Zufall erreicht.

1- und 2-Methylnaphthalin mit Fit unbekannter Struktur vom 8.3.2006 06:06:03 vorläuf. Kalibrier. MCMA2006 DOAS1 COMEX 9.3.06 06:42:48

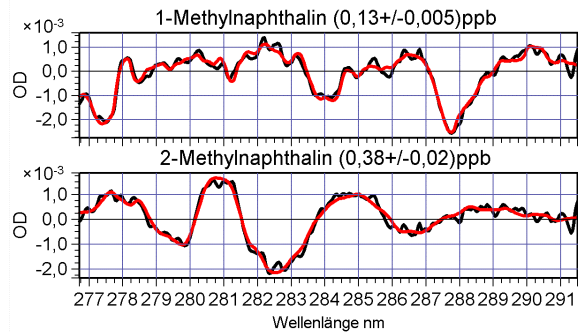


Abbildung 223. Beispiele für Filtergebnisse von 1- bzw. 2-Methylnaphthalin, wie sie sich mit angefilterter Reststruktur vom 8.3.2006 06:06:03 ergeben würden.

8.7.5 Auswertung von Toluol, Xylenen und Ethylbenzol

Verwendete Wirkungsquerschnitte

SO ₂	<i>Vandaele et al. 1994</i>
O ₃ 293K/280K	<i>Voigt et al. 2001</i>
Phenol, Toluol, p-, m-Xylol, Ethylbenzol	Küvette, kalibriert nach <i>Etzkorn 1999</i>
o-Xylol, p-Kresole	<i>Etzkorn 1999</i>
Naphthalin	Küvette
Sauerstoff Herzberg-Banden	<i>Mérriene et al.2000</i>
Sauerstoff Wulf-Banden	<i>Fally et al.2000</i>
Sauerstoff-Herzberg-Kontinuum ⁸	<i>Fally et al.2000</i>
Styrol	Küvette, kalibriert nach <i>Etzkorn 1999</i> vor Fit abgezogen anhand Ergebnis von 8.7.4 (277.. 292nm)
3 Unbekannte Strukturen	Extrahiert per PCA aus Residien vom erstem Lauf

Parameter für die Auswertung

Wellenlängenbereich	261,0 bis 274,70nm
Kanalbereich	110...450
Mindestanzahl von Scans	60
Polynomgrad	3
Tiefpassfilter	Gauß 3,9 Kanäle
Hochpassfilter	FIR mit Kaiser-Bessel-Fenster 45 Kanäle

Ergebnisse COMEX

	Mittel	Maximum	Minimum	Nachweisgrenze
RMS	$8,53 \cdot 10^{-4}$	$3,07 \cdot 10^{-3}$	$3,88 \cdot 10^{-4}$	-
Delta	$4,66 \cdot 10^{-3}$	$1,60 \cdot 10^{-2}$	$2,11 \cdot 10^{-3}$	-
Toluol [ppb]	$12,9 \pm 13,8$	$190 \pm 10,5$	$0,54 \pm 0,2$	0,6
Ethylbenzol [ppb]	$3,03 \pm 3,1$	$30,0 \pm 4,4$	$0,0 \pm 0,3$	1,5
m-Xylol [ppb]	$4,46 \pm 5,1$	$67,8 \pm 5,3$	$0,00 \pm 0,8$	1,2
p-Xylol [ppb]	$1,62 \pm 2,2$	$25,61 \pm 1,8$	$0,0 \pm 0,20$	0,28
o-Xylol [ppb]	$7,76 \pm 4,1$	$47,6 \pm 9,2$	$0,00 \pm 2,0$	4,2
1,3,5-Trimethylbenzol	$2,30 \pm 2,3$	$25,0 \pm 4,8$	$0,00 \pm 2,3$	2,4

⁸ In diesem Wellenlängenbereich muss auch das Sauerstoff-Herzberg-Kontinuum berücksichtigt werden.

Ergebnisse PEMEX

	Mittel	Maximum	Minimum	Nachweisgrenze
RMS	$3,40 \cdot 10^{-4}$	$8,54 \cdot 10^{-4}$	$1,96 \cdot 10^{-4}$	-
Delta	$1,86 \cdot 10^{-3}$	$5,19 \cdot 10^{-3}$	$9,83 \cdot 10^{-4}$	-
Toluol [ppb]	$12,4 \pm 15,4$	$293 \pm 16,1$	$0,00 \pm 0,6$	1,2
Ethylbenzol [ppb]	$3,64 \pm 3,8$	$15,6 \pm 4,5$	$0,00 \pm 1,2$	3,0
m-Xylol [ppb]	$3,55 \pm 3,6$	$36,3 \pm 4,0$	$0,00 \pm 2,3$	2,2
p-Xylol [ppb]	$1,51 \pm 1,5$	$15,2 \pm 1,1$	$0,00 \pm 0,3$	0,5
o-Xylol [ppb]	$2,73 \pm 3,3$	$20,8 \pm 7,7$	$0,00 \pm 2,8$	8,0
1,3,5-Trimethylbenzol	$2,20 \pm 2,6$	$18,8 \pm 4,6$	$0,00 \pm 2,4$	4,0

Toluol, p-Xylole, m-Xylol, Ethylbenzol und Phenol stellen neben Benzol die wichtigsten monozyklischen Verbindungen in urbaner Atmosphäre dar und sind aufgrund ihrer ausgeprägten differentiellen Absorptionsstruktur auch am sichersten mit DOAS im UV-Bereich nachzuweisen. In stark verschmutzter Umgebung reichen bereits Lichtwege von einigen hundert Metern zum sicheren Nachweis von Toluol, m-, p-Xylol und Phenol. Weitere wichtige Substanzen sind das o-Xylol, sowie 1,3,5- und 1,2,4-Trimethylbenzol, zeigen jedoch bedeutend schwächerer differentielle Strukturen. Es gibt noch viele weitere aromatische Kohlenwasserstoffe welche auch in stark verschmutzter Luft vorhanden sind. Zum einen liegen diese im einzelnen in immer geringeren Konzentrationen vor, und zum anderen zeigen diese kaum noch nachweisbare messbare differentielle Strukturen. Das Anfitten dieser Strukturen würde die Korrelationen zwischen den Wirkungsquerschnitten so stark erhöhen das der Fit seine Aussagekraft verlieren würde, obwohl in der Summe diese Substanzen einen erheblichen Beitrag zu optischen Dichte liefern könnten.

Auch ohne diese Substanzen ist die Korrelation zwischen jeweils einem und allen restlichen Absorbern schon sehr hoch. Im hier untersuchten Bereich von 261 bis 274nm wurden 18 Absorber berücksichtigt (Abbildung 229), darunter zwei Ozon-Wirkungsquerschnitte für 293K und 280K, drei für den Sauerstoff (Herzberg- und Wulfbanden sowie Herzberg-Kontinuum) sowie drei bisher nicht zugeordnete Strukturen. Um die Korrelationen soweit wie möglich zu verringern, wurden negative Säulendichten verboten (mit Ausnahme von O₃ 280K sowie der unbekanntenen Strukturen). Die in diesem Bereich schwachen aber nicht zu vernachlässigenden, Absorber Styrol und HCHO wurden nicht mit angefittet, sondern vor dem Fit entfernt. Die Säulendichten wurden aus den Messung im HCHO bzw. Naphthalinbereich entnommen. O₃ und SO₂ ließen sich im Prinzip genauso behandeln, jedoch traten insbesondere auf dem längeren COMEX-Lichtweg starke Abweichungen aufgrund des Spektrographenstreulichtes auf.

Großen Einfluss auf die Korrelation hat der gewählter Hochpassfilter. Um einen Filter mit steiler Kante zu erhalten wurden ein FIR-Filter benutzt, welche nur Strukturen schmaler als 45 Kanäle durchlässt. Erst durch diesen Filter war es möglich, o-Xylol sicher nachzuweisen (Abbildung 229) indem der stark, breitbandige Anteil, in dessen Wirkungsquerschnitt, aber auch der vom Ozon und von den Sauerstoff-Wulfbanden unterdrückt wurde. Dieser würde aufgrund seiner Korrelation zu Ozon, hohe o-Xylol Konzentration während des Ozonmaximum am Nachmittag vortäuschen. Für 1,2,4-Trimethylbenzol verblieb trotz Hochpassfilterung eine erheblich Korrelation mit den anderen Absorbern und da es selbst nicht sicher nachgewiesen werden konnte, den Nachweis anderer Substanzen aber erheblich stören würde, wurde es nicht im Fit berücksichtigt.

8.7.5.1 Korrektur der Wellenlängenkalibrierung

Bei den in diesem Bereich vorkommenden sehr starken Absorbern, z.B. Toluol bis 83%, p-Xylol bis 15% und Sauerstoff ca. 10% optischer Dichte (2053m Lichtweg), ist die richtige Wellenlängenkalibrierung äußerst wichtig um gleichzeitig auch schwächere Absorber

nachzuweisen. Da die Literaturwirkungsquerschnitte aus unterschiedlichen Quellen stammen, weisen sie auch eine unterschiedliche Kalibrierung auf, die durch Verschieben und Dehnung bzw. Stauchen korrigiert werden muss. Für die Bestimmung der Parameter für die einzelnen Absorber wurden jeweils Spektren ausgewählt, bei denen möglichst nur dieser Absorber deutlich ausgeprägt war, um Korrelationen mit anderen Absorbern zu verhindern, z.B. bei Durchzug einer SO₂-Wolke oder das nachmittägliche Ozonmaximum bei dem Aromate kaum nachzuweisen sind. Es wäre beispielsweise möglich eine Reststruktur, aufgrund eines schlecht kalibrierten Ozonquerschnitts, durch SO₂ auszugleichen. Diese Parameter wurden dann festgehalten und nur eine Verschiebung und Stauchung des Atmosphärenspektrums und des Lampenspektrums relativ zu den Wirkungsquerschnitten zugelassen. Es soll aber nicht verschwiegen werden, dass der Temperaturdrift des Spektrographs zu unterschiedlichen optimalen Kalibrierungen für die einzelnen Absorber führen kann. Treten diese dann gleichzeitig auf, so kann die Kalibrierung nicht durch Verschiebung des Atmosphärenspektrums für alle Absorber korrigiert werden. So zeigte sich, dass die Querschnitte von Toluol, m-Xylol, p-Xylol und Phenol, die aus Küvettenpektren gewonnen wurden, offensichtlich durch Temperaturschwankungen während der Aufnahme, in der Wellenlänge leicht verschoben sind und auch korrigiert werden mussten.

8.7.5.2 Behandlung von unbekanntem Absorbern im Toluolbereich

Bei erster Auswertung ergaben sich sehr hohe Reststrukturen, mit einem ausgeprägtem Tagesgang. Während für die Messung von Toluol, m- und p-Xylol und zum Teil auch Ethylbenzol aufgrund deren hoher Konzentration, die starke Reststruktur kein Problem darstellte, würde die Detektion von o-Xylol und 1,3,5-Trimethylbenzol stark eingeschränkt werden. Die Analyse der Reststrukturen führte zu dem Schluss, dass diese nicht nur durch unvollständige Kenntnis der Wirkungsquerschnitte zurückzuführen sind. Denn in einem solchen Falle müsste eine starke spektrale Struktur immer dort verbleiben, an welcher auch der in Frage kommende Absorber starke differentielle Strukturen zeigt und die Stärke der Reststruktur müsste eine hohe Korrelation mit der jeweiligen Konzentration zeigen. Die Reststruktur kann auch nicht nur eine Folge der Nichtlinearität d.h. Verletzung des Lambert-Beer-Gesetzes aufgrund von sich in Sättigung befindenden Sauerstoffbanden sein, denn dann dürfte keine zeitliche Variation auftreten. Der Verlauf Reststruktur zeigte jedoch einen deutlich ausgeprägten Tagesgang mit einem Maximum gegen 7:00Uhr Ortszeit. Mittels Hauptkomponentenanalyse (siehe Kapitel 5) konnten aus den Reststrukturen aller Auswertungen drei dominierende Strukturen extrahiert werden. Durch Einbeziehung in den Fit konnte das Residuum zum Teil deutlich gesenkt werden. Besonders die unbekannt Struktur1 (Abbildung 224) zeigt zum einen deutlichen Tagesgang mit einem morgendlichen Maximum, sowie einzelne Ereignisse mit hoher Absorption bis $7 \cdot 10^{-3}$ peak to peak (Abbildung 227). Diese Struktur setzt sich bis in den Bereich der Benzolabsorption (250nm) fort. In Abbildung 228 wird zeitliche Verlauf der Reststruktur für den Toluolbereich gezeigt. Auf den kürzeren der Lichtwege, ergeben sich deutlich geringere Residuen. In Abbildung 229 wird schließlich ein Beispiel für die Auswertung im Toluolbereich gezeigt.

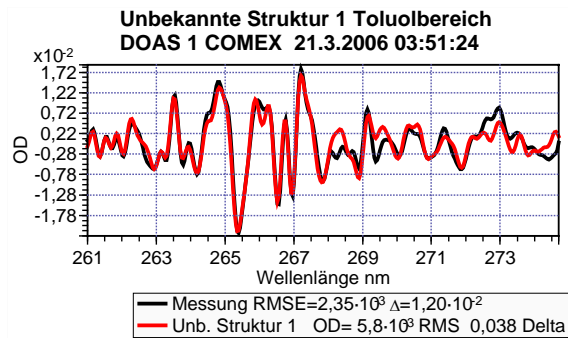


Abbildung 224 Beispiel für unbekannte Struktur 1

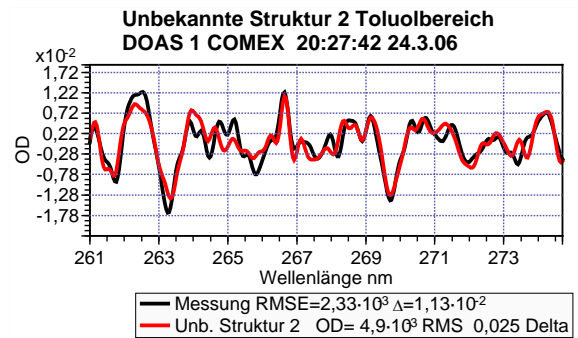


Abbildung 225 Beispiel für unbekannte Struktur 2

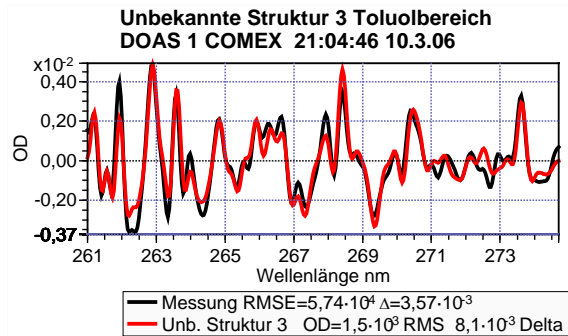


Abbildung 226 Beispiel für unbekannte Struktur 3

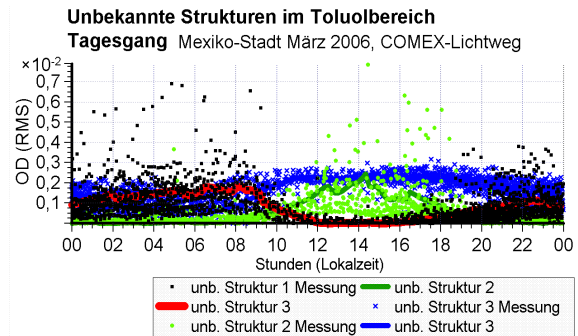


Abbildung 227 Tagesgänge für unbekannte Strukturen im Toluolbereich. Der Tagesgang der wichtigsten Struktur 1 zeigt deutliche Hinweise auf eine morgendliche Emissionsquelle.

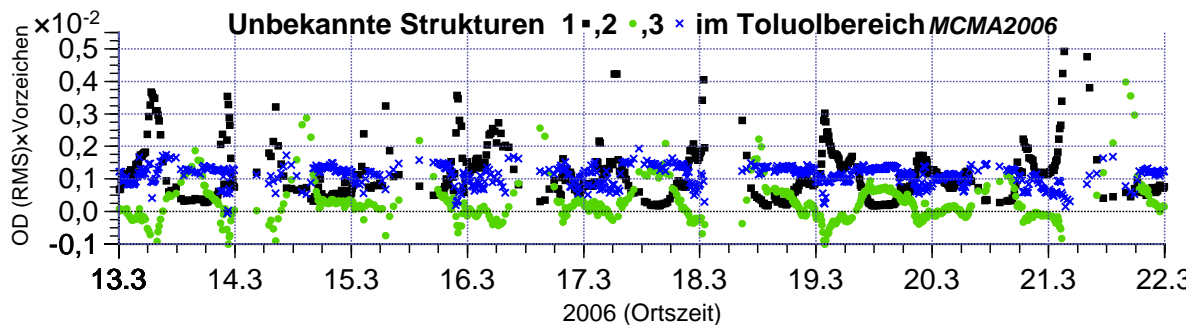


Abbildung 228 Ausschnitt aus den Zeitreihen für die Größe der Reststruktur (RMS) vom Toluolbereich (261 bis 274nm) für den COMEX-Lichtweg (2056m)

Toluolbereich Fitbeispiel Mexico City DOAS 1 COMEX 16.03.2006 03:21

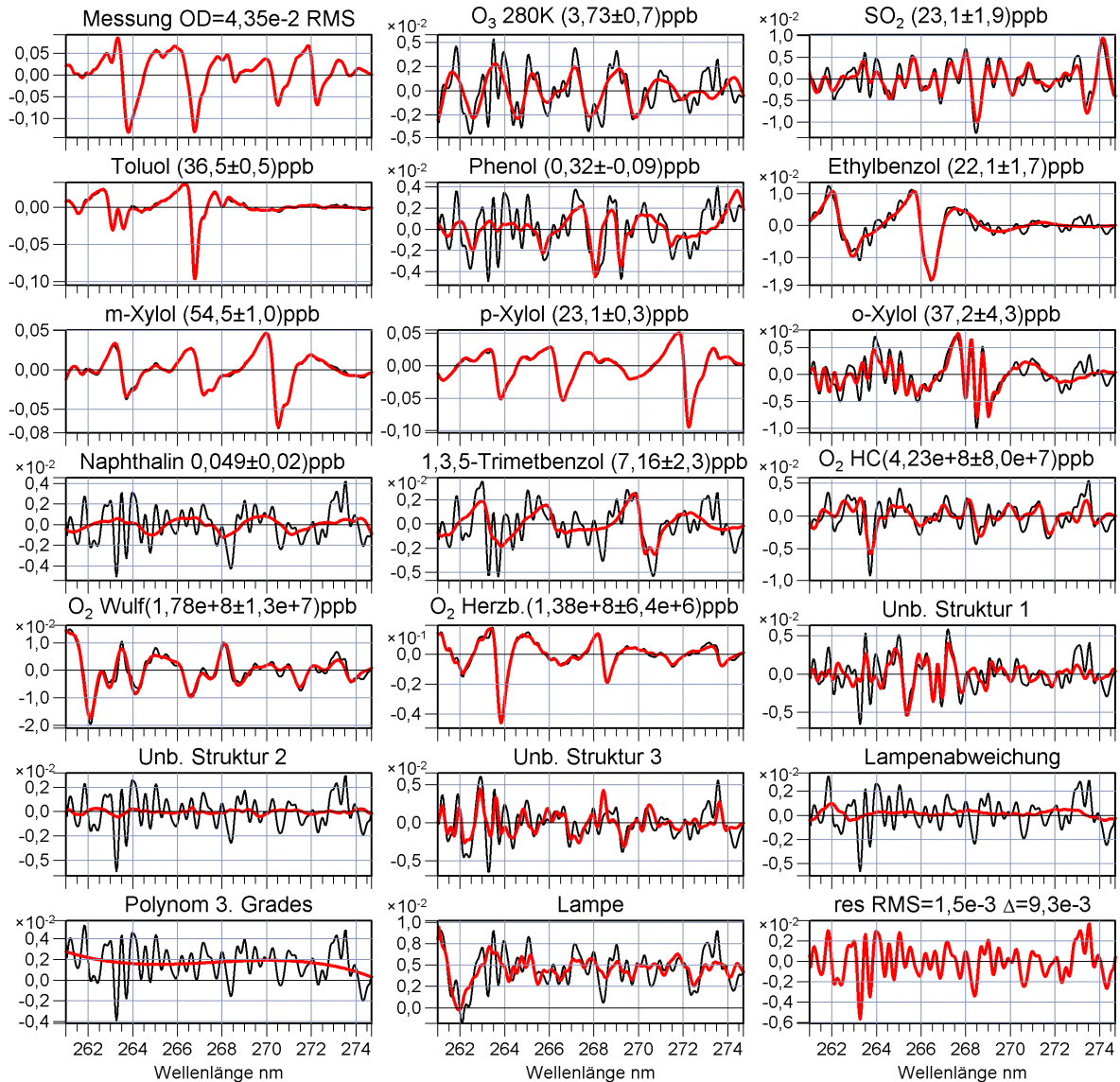


Abbildung 229 Beispiel einer Auswertung von Toluol, Xylole und Ethylbenzol (nicht gezeigt sind O₃, p-Kresol und Styrol da für diese der Fitkoeffizient gleich null ist).

8.7.6 Auswertung von Benzol

Verwendete Wirkungsquerschnitte

SO ₂	<i>Wu et al. 2000</i>
O ₃ 293K/280K	<i>Voigt et al. 2001</i>
Benzol, Phenol, Toluol, p-Xylol, m-Xylol, Ethylbenzol, Styrol	Küvette, kalibriert nach <i>Etz Korn 1999</i>
o-Xylol,	<i>Etz Korn 1999</i>
Naphthalin	Küvette
O ₂ -Spektren für 232, 1354 und 2046m ⁹	<i>Volkamer et al. 1998</i>
Unbekannte Struktur (entspricht Fortsetzung 1. unb. Struktur Toluolbereich)	Reststruktur eines ausgewählten Fitergebnisses

Parameter für Auswertung

Wellenlängenbereich	251,33..265,43 nm
Kanalbereich	340 .. 690
Mindestanzahl von Scans	60
Polynomgrad	3
Tiefpassfilter	Gauß 3,9 Kanäle
Hochpassfilter	Gauß 50 Kanäle

Ergebnisse COMEX

	Mittel	Maximum	Minimum	Nachweisgrenze
RMS	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$3,81 \cdot 10^{-3}$	$8,63 \cdot 10^{-4}$	-
Delta	$8,07 \cdot 10^{-3}$	$2,03 \cdot 10^{-2}$	$4,43 \cdot 10^{-3}$	-
Benzol [ppb]	2,18±1,18	8,26±0,75	0,46±0,56	0,66

Ergebnisse PEMEX

	Mittel	Maximum	Minimum	Nachweisgrenze
RMS	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$1,46 \cdot 10^{-3}$	$8,60 \cdot 10^{-4}$	-
Delta	$6,34 \cdot 10^{-3}$	$8,12 \cdot 10^{-3}$	$5,27 \cdot 10^{-3}$	-
Benzol [ppb]	0,34±0,9	8,58±1,4	0,00±1,2	2,3

Die UV-Absorption von Benzol dem einfachsten aromatischem Kohlenwasserstoff, zeigt eine sehr charakteristische Struktur mit vier ausgeprägten Absorptionsbanden bei 242, 247, 253 und 259 nm (Abbildung 230). Die erste und die schwächste Bande ist in der Atmosphäre aufgrund der geringen Lichtintensität praktisch nicht messbar. Die zweite Benzolbande bei 247nm liegt sehr nahe am Zentrum der stärksten Herzberg-Bande des Sauerstoffes bei 246,5 nm wodurch deren Nachweis nur bei hohen Benzolkonzentrationen möglich ist. Deshalb wurde nur die beiden Banden bei 253 und 259nm für den Nachweis von Benzol herangezogen. Der Bereich von 251 bis 265nm wurde außerdem so gewählt, dass die stärkste Toluolbande bei 267nm ausgeschlossen bleibt. Als Sauerstoffreferenzen wurden Spektren aufgenommen bei 232, 1354 und 2046m-Weglänge und Normaldruck (von *Volkamer 1998*) verwendet, da sich im Gegensatz zum Toluolbereich mit diesen die Sauerstoffabsorption besser beschreiben ließen, als mit den von *Mérriene 2000* (Herzberg-Banden) und *Fally 2000* (Wulfbanden) stammenden Referenzen. Diese Referenzen wurden mit etwa der gleichen spektralen Auflösung wie des hier verwendeten Spektrographen aufgenommen. Da jedoch die zugehörige Spaltfunktion nicht zur Kreuzfaltung zur Verfügung stand, musste dies durch zusätzliche Tiefpassfilterung der Atmosphärenspektren ersetzt werden.

Für Schwefeldioxid wurde nicht die sich bei höheren Wellenlängen bewehrte Referenz von *Vandaele et al. 1994* verwendet, sondern auf die von *Wu et al. 2000* stammende, zurückgegriffen, da sich mit diesen eine kleinere Reststruktur ergab. Abbildung 231 zeigt ein

⁹ Bei *Volkamer et al. 1998* wurde gezeigt, dass bei einer bestimmten Säulendichte gemessene Sauerstoffabsorption sich durch Linearkombination von Absorptionsspektren gemessen auf anderen Lichtwegen, gut näherungsweise beschreiben lässt. Dies führte hier zu besseren Ergebnissen, d.h. kleineren Reststrukturen als der Fit der Herzberg- und Wulfbanden.

Beispiel für die Auswertung vom COMEX-Lichtweg, bei der die beiden Benzolbanden mit ihren Nebenbanden deutlich zu erkennen sind. Ebenfalls gut zu erkennen sind die Absorptionen der anderen BTX-Aromate außer o-Xylol sowie Naphthalin und Styrol. Ein Vergleich der Zeitreihen zeigt gute Übereinstimmung mit dem Toluolbereich, jedoch mit vergrößerten Fehlern.

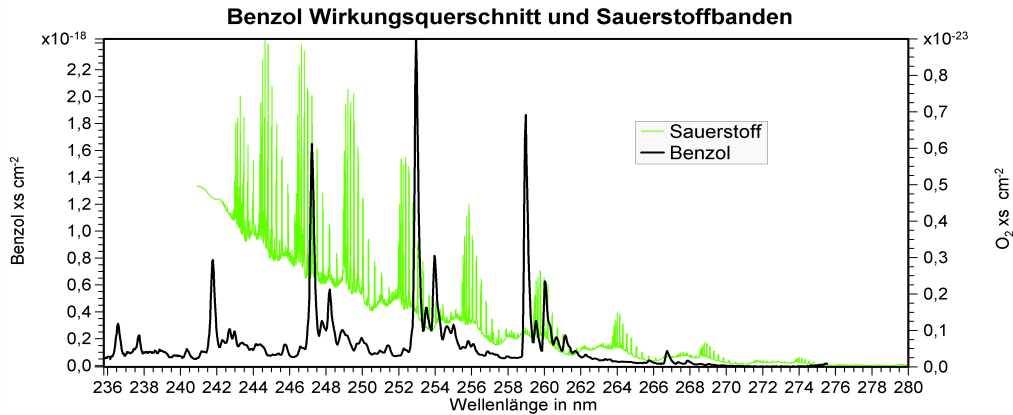


Abbildung 230. UV-Absorptionsquerschnitt von Benzol und Sauerstoff (in hoher Auflösung)

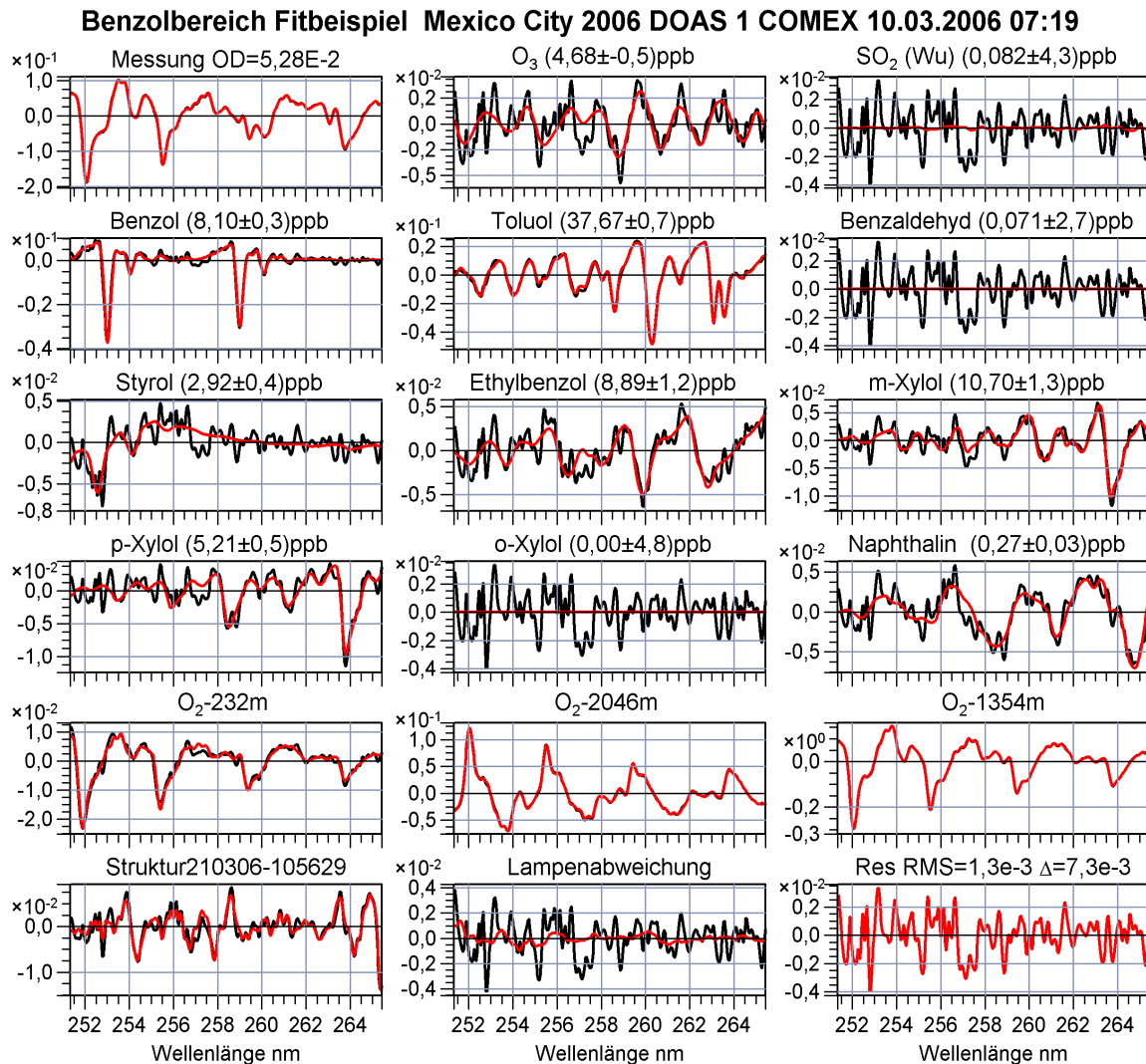


Abbildung 231 Beispiel für die Auswertung von Benzol. Nicht gezeigt werden das Polynom und Fit des Lampenspektrums. Für die Entfernung der Sauerstoffbanden wurden drei von Volkamer 1998 aufgenommene Referenzen bei unterschiedlichen Lichtwegen benutzt. Die vom 21.3.2006 stammende, unbekannte Struktur ist deutlich zu erkennen.

8.7.6.1 Unbekannte Struktur im Benzolbereich

Sehr bemerkenswert ist, dass bei diesem Fitbeispiel eines Spektrums vom 10.3.2006 sich sehr deutlich eine Struktur mit ca. 1,5% optischer Dichte, wieder findet, welche aus dem Residuum einer Auswertung vom 21.3.2006 gewonnen wurde. Betrachtet man den Bereich der Benzol- zusammen mit dem der Toluolauswertung (Abbildung 232 linker Graph) erkennt man, dass diese Struktur sich in der unbekanntem Struktur 1 des Toluolbereiches fortsetzt. Die Größe der Struktur ist beispielsweise vergleichbar mit der Absorption von etwa 10ppb p-Xylol. Abbildung 232 (rechter Graph) zeigt den Tagesgang dieser unbekanntem Struktur. Die Zeitreihe wird in Abbildung 233 gezeigt. Dabei ist zu erkennen, dass die Zeitreihen von COMEX- und PEMEX-Lichtweg parallel verlaufen, die Werte vom PEMEX-Weg aber offensichtlich durch Korrelation mit anderen Strukturen einen negativen Offset haben.

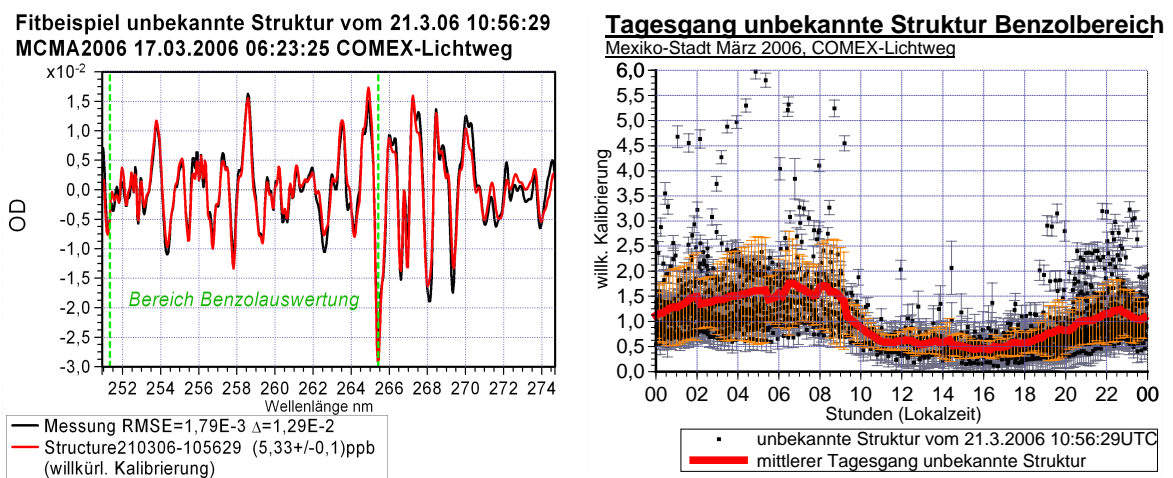


Abbildung 232 zeigt im linken Graph den Fit einer unbekanntem Struktur im Benzol/Toluolbereich vom 21.3.2006. Die Struktur entspricht der Reststruktur einer Auswertung vom 21.3.06 10:56:29 (UTC). Im rechten Graph wird der Tagesgang für diese unbekanntem Struktur angezeigt, aus welchem auf eine morgendliche Emissionsquelle vermutlich Verkehr geschlossen werden kann. Die Konzentration entspräche einem differentiellen Wirkungsquerschnitt von $1 \cdot 10^{-18} \text{cm}^2$ bei 254nm.

Zeitreihe für unbekanntem Struktur im Benzolbereich vom 21.3.06 10:56:29UTC

MCMA2006 DOAS 1 COMEX-Lichtweg

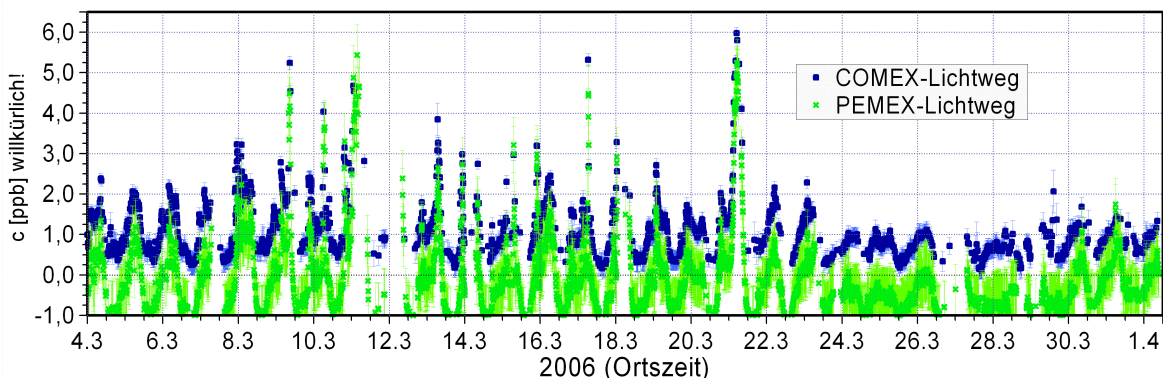


Abbildung 233 Zeitreihe für die unbekanntem Struktur vom 21.3.06 10:56:29 im Benzolbereich für COMEX- und PEMEX-Lichtweg. Die Konzentration entspräche einem differentiellen Wirkungsquerschnitt von $1 \cdot 10^{-18} \text{cm}^2$ bei 254nm.

8.8 Spektrographenstreulicht und gemessene optische Dichte

Vergleicht man die Ozonzeitreihen im Bereich 293 bis 306nm (SO₂-Bereich) mit denen vom tiefen UV im Toluol bzw. Benzolbereich (Abbildung 234), so fällt für den längeren COMEX-Lichtweg eine starke Unterbewertung der Ozonkonzentration auf. Ähnliches gilt bei Vergleich der Sauerstoffkonzentrationen, ausgewertet im Toluolbereich zwischen kurzem und langem Lichtweg (Abbildung 235). Auch hier ist eine deutliche Unterbewertung auf dem langen Lichtweg festzustellen und zwar vor allem bei hohen Ozonkonzentrationen. Betrachtet man nur die Wulfbanden, so ist erkennbar, dass die bei niedrigen Ozonwerten auch auf dem langen Lichtweg in etwa die zu erwartende Konzentration von 20,9% wiedergeben wird. (Die Wulfbanden wurden so kalibriert, dass auf dem kurzen Lichtweg diese Konzentration wiedergegeben wird.) Die Herzberg-Banden zeigen stattdessen auf dem langen Lichtweg immer eine deutliche Unterbewertung, die bei hohen Ozonwerten noch verstärkt wird, was auf in Sättigung gegangene Banden zurückgeführt werden kann.

Da mit Unterbewertung des Ozons und der Sauerstoffkonzentration die Reststruktur nicht im Umfang der fehlenden optischen Dichte ansteigt, muss die gemessene optische Dichte unterbewertet sein. Einzige dafür in Frage kommende Ursache ist Streulicht im Spektrographen, hervorgerufen durch Licht höherer Wellenlängen welches mit hoher Intensität ebenfalls in den Spektrographen gelangt. Dieses wird zwar nicht direkt auf den Detektor abgebildet, erreicht diesen aber durch Streuung an optischen Elementen bzw. Wänden und führt zu einem zusätzlichen Offset auf dem gemessenen Spektrum. Unter normalen Bedingungen ist dessen Anteil bei dem verwendeten Spektrographen sehr klein und kann vernachlässigt werden. Bei hoher Ozonkonzentration wird aber UV-Licht unter 280nm stark unterdrückt. Hundert ppb Ozon auf 2053m Absorptionsweg entsprechend einer Säulendichte von etwa $3,89 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ und bei 255nm einer optischen Dichte von 4,46 d.h. einer Transmission von 1,1%. Damit ist Licht aus einem Bereich größer 300nm, welches bedingt durch die Emissionskurve der Xenon-Lampe und Transmission von Faser und Reflexion der Spiegel schon zehn bis hundertmal intensiver ist, insgesamt drei bis vier Größenordnungen stärker als das nachzuweisende UV-Licht. Dies wird illustriert in Abbildung 236 mit Spektren bei hoher und niedrigerer Ozonkonzentration vom langen COMEX- und kurzem PEMEX-Lichtweg.

Das störende Licht kann zum einen durch einen passenden UV-Filter z.B. UG5 unterdrückt werden. Bei dem verwendeten Aufbau konnte dieser nur direkt vor die Lampe gesetzt werden, was jedoch zu dessen schneller Zerstörung führte. Damit liegen nur bis zum 4.3.06 Messungen mit diesem Filter vor. Bei diesen Spektren ist zwar eine Verringerung des Spektrographenstreulichts zu erkennen, jedoch ist diese nicht vollständig aufgrund der breiten Transmissionskurve dieses Filters. Eine andere ebenfalls benutzte Methode besteht darin, das Streulicht durch einen Kantenfilter zu charakterisieren. Dazu wurde periodisch ein Filter WG290 von Schott in den Strahlengang gefahren, welcher Licht unterhalb von 290nm zu einem hohen Grad unterdrückt. Damit wird nur noch das Spektrographenstreulicht gemessen und das Messspektrum kann entsprechend korrigiert werden, was zur einer deutlichen Verbesserung d.h. höheren optischen Dichten führt. Offensichtlich gelingt dies hier aber nicht vollständig, da auf dem COMEX-Lichtweg im tiefen UV nicht die selben Ozonkonzentrationen erreicht werden wie auf dem kürzeren Weg bzw. bei höheren Wellenlängen.

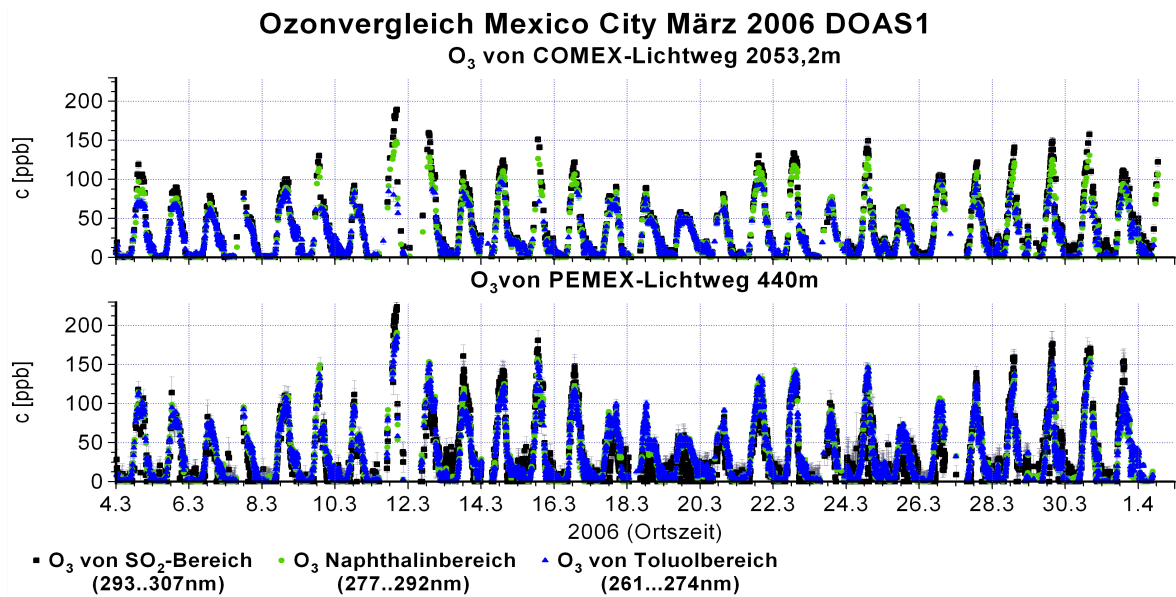


Abbildung 234 Ozonzeitreihen aus drei verschiedenen Wellenlängenbereichen und von unterschiedlichen Lichtwegen. Auf dem längeren COMEX-Lichtweg ist eine deutliche Unterbewertung der Ozonkonzentration mit abnehmender Wellenlänge zu erkennen. Diese Unterschied fällt umso stärker aus, je höher die Ozonkonzentration ist. Auf dem kürzeren Lichtweg ist eine Unterbewertung nur bei Konzentrationen über 100ppb erkennbar. Vergleich man die Werte aus dem Bereich von 293 bis 307nm stammenden Bereiche miteinander, so zeigen sich in den Spitzen höhere Konzentrationen auf dem kürzeren Lichtweg.

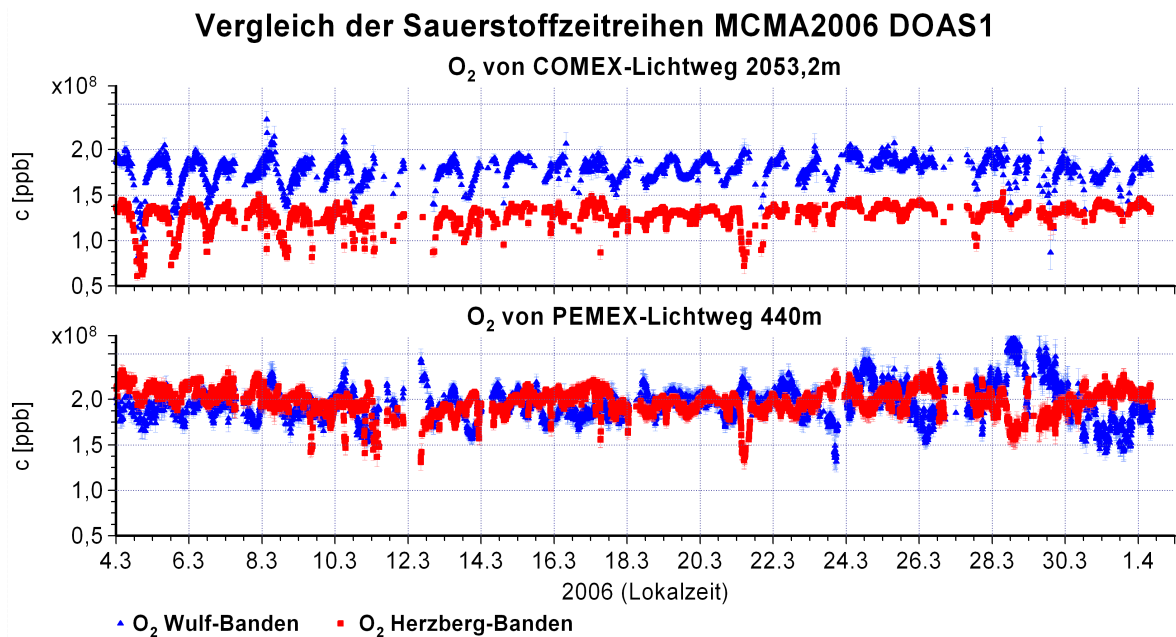


Abbildung 235 Vergleich der Sauerstoff Wulf- und Herzbergbanden aus dem Bereich von 261 bis 274nm (Toluolbereich) für langen und kurzen Lichtweg. Während auf dem kurzen Lichtweg für beide Banden ähnliche Ergebnisse erzielt wurden, welche der erwarteten Konzentration von 20,9% Volumenanteil entsprechen, zeigen sich auf dem langen Lichtweg sehr unterschiedliche Ergebnisse. Für die Wulfbanden ergibt sich ein Maximum am frühen Morgen (wenig O₃) von etwa 20%. Gegen Mittag fallen die Werte im Mittel auf etwa 15% ab. Die Herzbergbanden liefern dagegen generell zu niedrige Werte um 14% im Maximum und 6 und 12% im mittäglichen Minimum. Die Wulfbanden auf dem kurzen Lichtweg zeigen zum Teil auch höherer, mit dem Fehler nicht erklärbar Werte. Dies könnte eine Folge von Korrelation mit anderen Absorbieren oder der Lampenstruktur sein.

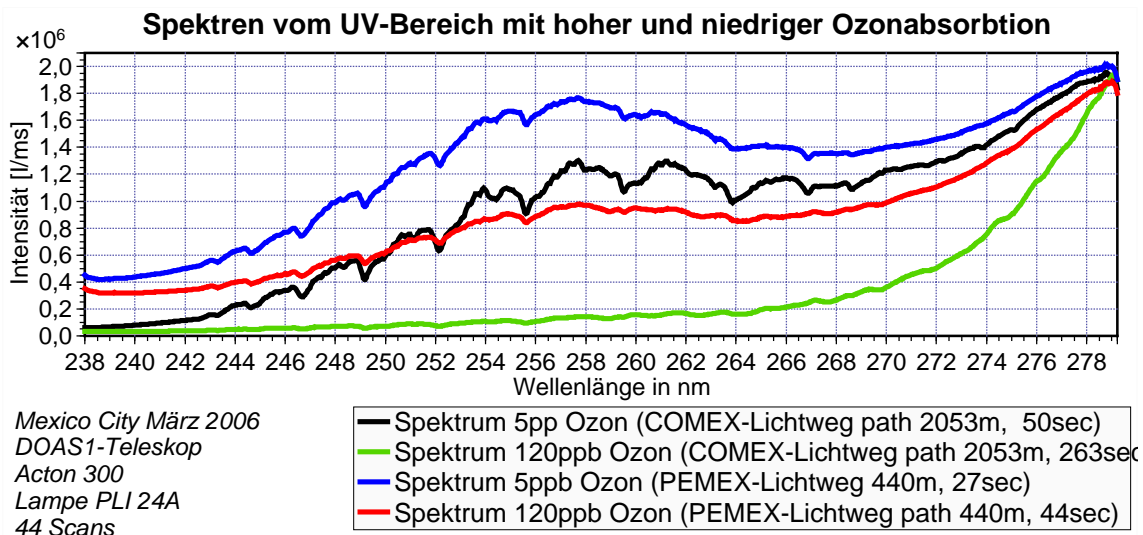


Abbildung 236 Spektren vom COMEX sowie PEMEX Lichtweg im Bereich von 238 bis 279nm bei hoher und niedriger Ozonkonzentration. Auf dem langen COMEX-Lichtweg führt hohe Ozonabsorption zu einem erheblichen Einbruch in der Intensität unter 280nm.

8.8.1 Korrektur von Spektrographenstreulicht für langen Lichtweg

Spektrographenstreulicht äußert sich in einem Signal $S(\lambda)$ welches additiv dem Spektrum $I(\lambda)$ überlagert ist. Dies führt in der Auswertung zu einer Unterbewertung der optischen Dichte.

$$D(\lambda) = \ln \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda) + S(\lambda)} \approx \ln \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} - \frac{S(\lambda)}{I(\lambda)} \quad (8.1)$$

Entspricht das Streulicht einem konstantem Offset, so führt dies zu einer Skalierung der optischen Dichte mit einem Faktor kleiner als eins. Entsprechend werden auch die resultierenden Konzentrationen mit diesem Faktor skaliert. Gleichzeitig mit der optischen Dichte, wird auch die Reststruktur unterbewertet und gibt damit keinen Hinweis auf eine Störung in der Fitprozedur und kann auch nicht als Kriterium für eine Korrektur herangezogen werden. Nachträglich kann in diesem Fall nur eine Korrektur erfolgen, wenn zusätzliche Information über die zu erwartenden Konzentrationen eines Absorbers vorliegen.

8.8.2 Korrektur von Spektrographenstreulicht durch a priori Information über einzelne Absorber

Im Toluol- bzw. Benzolbereich, in welchen die stärkste Unterbewertung von Ozon und Sauerstoff beobachtet werden, kann das Spektrographenstreulicht als konstant angesehen werden, da es zu keinem starken Anstieg der Reststruktur bei hohen Ozonwerten kommt. Überprüfen lässt sich dies in dem getestet wird, ob sich durch ein additives Polynom die Reststruktur verringern lässt (siehe 8.8.5). Ist dies nicht der Fall kann es sich bei Streulicht nur um eine gleichmäßige Struktur handeln. Da aber sowohl die Konzentrationen von Ozon als auch von Sauerstoff bekannt sind, kann die durch das Spektrographenstreulicht verursachte Unterbewertung der optischen Dichte und damit der Konzentrationen auch der anderen Absorber korrigiert werden.

8.8.3 Korrektur der Optischen Dichte anhand Sauerstoff-Wulfbanden

Für den Wellenlängenbereich von 261 bis 274nm (Toluol, Xylol, Ethylbenzol) wurden für die Beschreibung der Sauerstoffabsorption, Querschnitte mit den Herzberg- und Wulfbanden benutzt. Damit kann die Korrektur mit Werten aus der Zeitreihe selber erfolgen, in dem diese so skaliert wird, dass die Werte für die Wulfbanden der erwarteten Sauerstoffkonzentration von 20,9% entsprechen. Die Wulfbanden wurden verwendet, da diese im Gegensatz zu den Herzbergbanden nicht in Sättigung gehen und im Maximum in etwa dem Erwartungswert entsprechen. Bei genauerer Betrachtung müsste noch die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Wulfbanden berücksichtigt werden, da es sich durch Stoßprozesse induzierte Absorptionen handelt. Abbildung 237 zeigt das Ergebnis für die Korrektur für Wulf und Herzbergbanden sowie für Ozon.

Korrigierte Zeitreihen von O₂ und Ozon von DOAS1 COMEX-Lichtweg MCMA2006

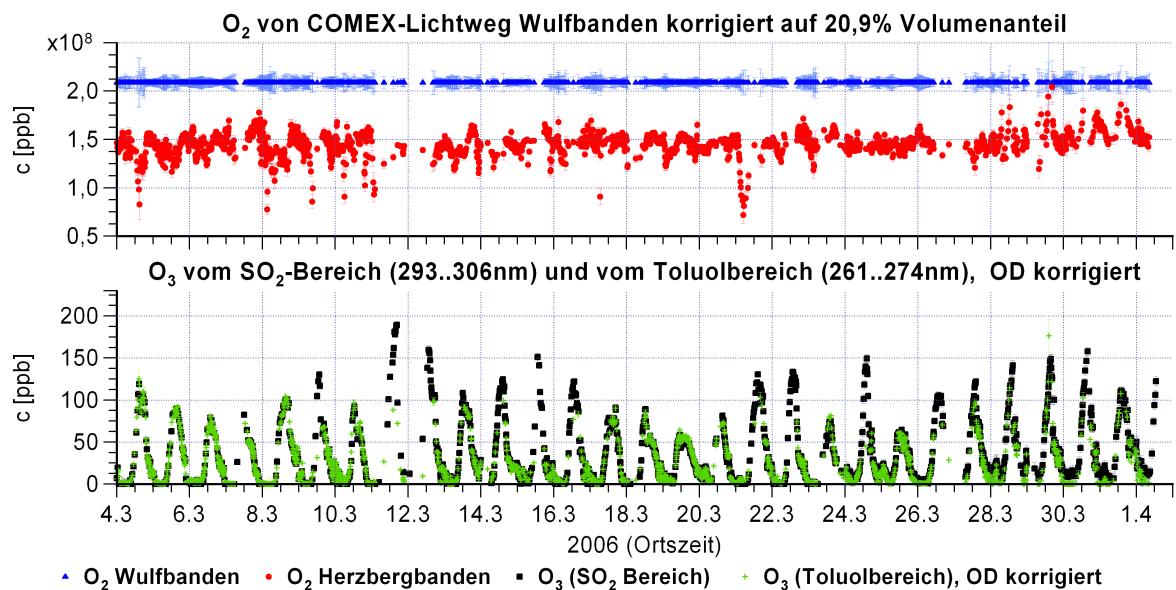


Abbildung 237 Ergebnis der Korrektur der optischen Dichte im Toluolbereich anhand der Wulfbanden. Der Skalierungsfaktor wurde aus dem Verhältnis der gemessenen Sauerstoffkonzentration (Wulfbanden) und der erwarteten Konzentration von 20,9% bestimmt. (Zu beachten ist, dass im Toluolbereich die Zeitreihe mehr Lücken insbesondere bei schlechter Sicht, also hohen Ozonwerten aufweist.)

Für die Herzbergbanden bleibt eine deutlich Unterbewertung bestehen, sie verliert aber den ausgeprägten Tagesgang. Die Ozonwerte stimmen nun gut mit den gleichzeitig gemessenen Werten aus dem SO₂-Bereich überein. Allerdings ist die Zeitreihe im Toluolbereich viel lückenhafter, insbesondere bei schlechter Sicht, also hohen Ozonwerten. In Abbildung 238 wird die Auswirkung der Korrektur der optischen Dichte für p-Xylol und SO₂ gezeigt. Für p-Xylol zeigen sich dabei hier nur wenige Änderungen, die Datenpunkte liegen meist übereinander. Abweichungen sind erst bei den vereinzelt auftretenden hohen p-Xylol Konzentrationen erkennbar. In diesen Fällen könnte aber auch der Fit der Wulfbanden durch die starke Absorption der Aromate fehlerhaft sein. Die mittleren Tagesgänge der ursprünglichen und korrigierten Werte werden in Abbildung 240, linker Graph gezeigt. Ähnliches gilt für das Schwefeldioxid. Es scheint, dass im Toluolbereich höhere Werte gemessen wurden als im Bereich von 293 bis 306nm. Allerdings ist im Toluolbereich der Fehler auch deutlich größer.

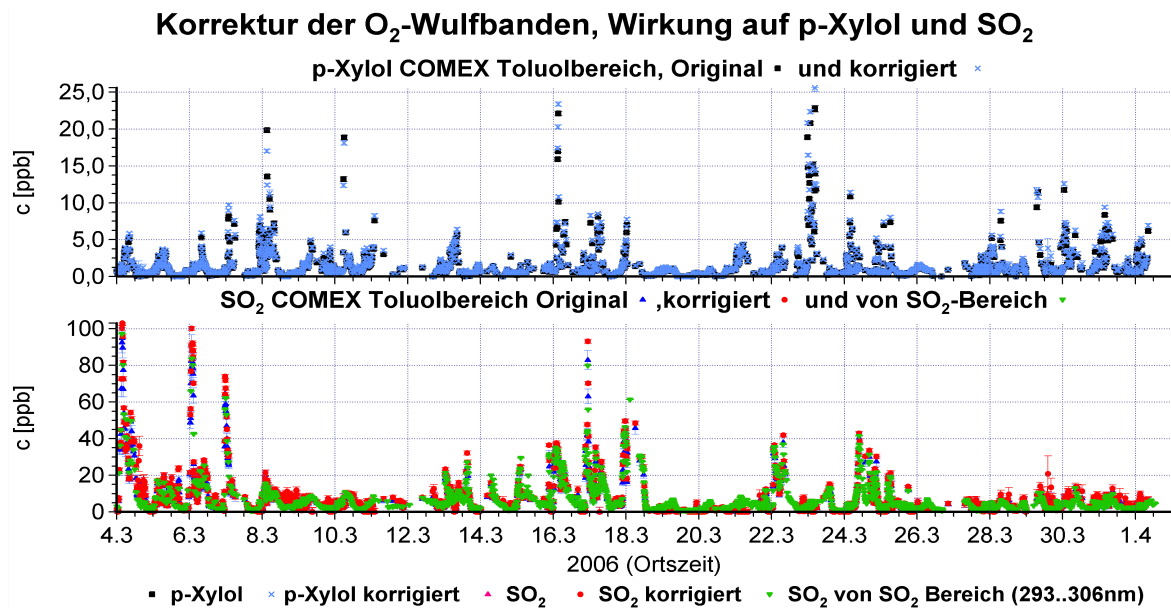


Abbildung 238 Auswirkung der Korrektur der optischen Dichte anhand der Wulfbanden für p-Xylol und SO₂. Für p-Xylol zeigen sich dabei hier nur wenig Änderungen, die Datenpunkte liegen meist übereinander. Abweichungen sind erst bei den vereinzelt auftretenden hohen p-Xylol Konzentrationen erkennbar.

8.8.4 Korrektur der optischen Dichte anhand Ozonabsorption

Im Bereich der Benzolabsorption wurden für den Fit des Sauerstoffs nicht die Querschnitte von Wulf- und Herzbergbanden, sondern drei von verschiedenen langen Lichtwegen stammenden Sauerstoffabsorptionsspektren benutzt. Aus diesen kann nicht unmittelbar die Sauerstoffkonzentration bestimmt werden. Deshalb wurde zur Korrektur der optischen Dichte die Ozonzeitreihe benutzt. Diese wurde so korrigiert, dass sie der Zeitreihe aus dem Bereich von 293 bis 306nm entspricht (Abbildung 239)

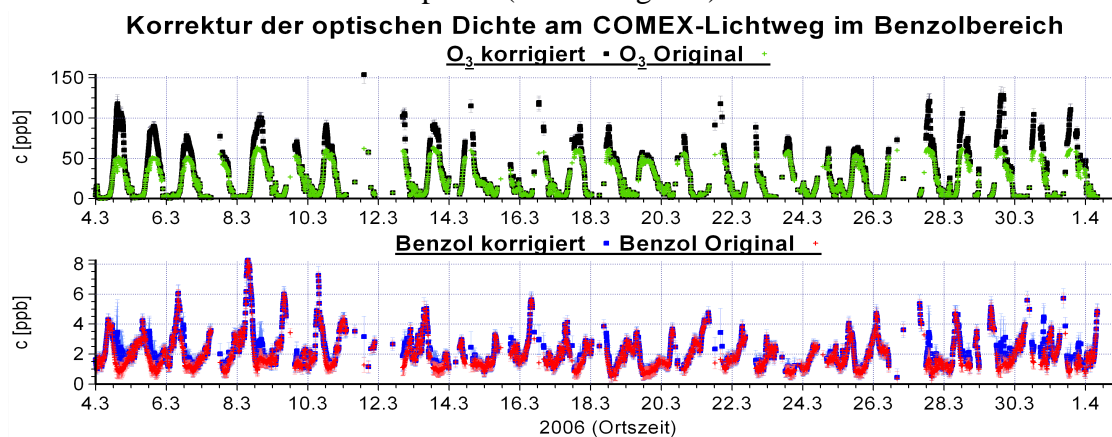


Abbildung 239 zeigt die Korrektur der optischen Dichte im Benzolbereich. Dazu wurde Konzentration so skaliert, dass die von Ozon der aus dem Bereich von 293..306nm (SO₂-Bereich) entspricht.

Dazu mussten die Zeitreihen auf das gleiche zeitliche Raster (zehn Minuten) interpoliert werden, damit das Verhältnis von Ozon aus den beiden Wellenlängenbereichen bestimmt werden konnte. Mit diesem Verhältnis wurden dann alle Zeitreihen aus dem Benzolbereich multipliziert. Bei niedrigen Ozonwerten liefert das Verfahren jedoch sehr unglaubwürdige Werte. Da für solche Werte keine Unterbewertung der optischen Dichte zu erwarten war, wurde für Ozonkonzentrationen kleiner als 25ppb der Faktor auf eins gesetzt. In Abbildung 239 werden die originalen und korrigierten Zeitreihen für Ozon und Benzol gezeigt. Für die hohen Benzolwerte am Morgen ergibt sich aufgrund der dann niedrigen Ozonkonzent-

ration keine Änderung. Die Werte am Nachmittag werden dagegen vergrößert. Abbildung 240 zeigt im rechten Graph die zugehörigen mittleren Tagesgänge.

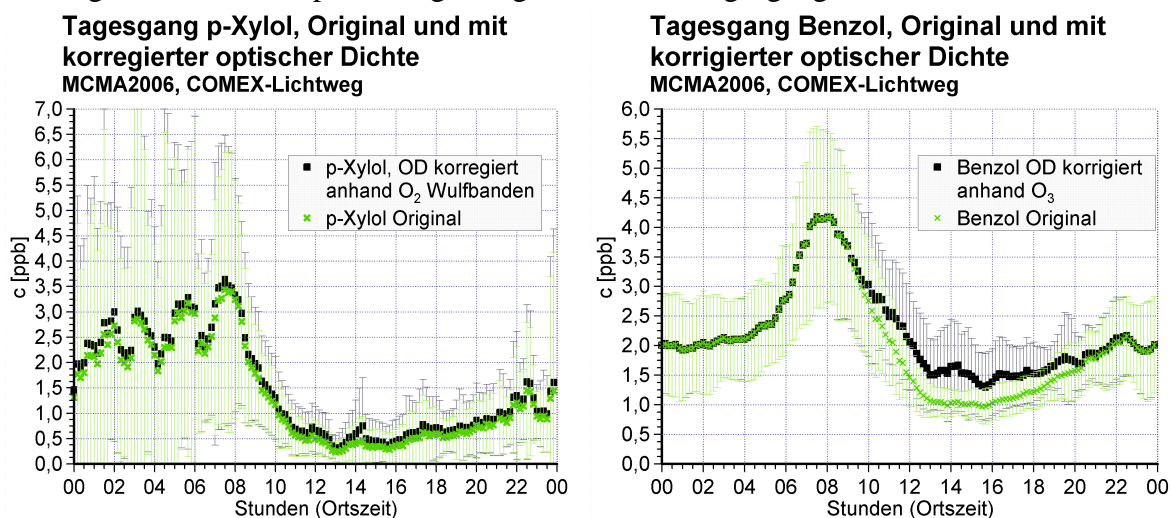


Abbildung 240 zeigt die mittleren Tagesgänge von p-Xylol im Original und mit korrigierte optische Dichte anhand der Wulfbanden (linker Graph) sowie von Benzol im Original und korrigiert anhand Ozonzeitreihe.

8.8.5 Korrektur von Spektrographenstreulicht durch „additives Polynom“

Entspricht das Spektrographenstreulicht nicht einem konstanten Offset, sondern ändert sich über den betrachteten Wellenlängenbereich, dann wird die optische Dichte ungleichmäßig unterbewertet. Damit können die Wirkungsquerschnitte nicht mehr optimal angepasst werden und es ergibt sich ein erhöhtes Residuum. Dies wird deutlich beim Betrachten von Abbildung 241, in welcher der Fit einer hohen Ozonabsorption (150ppb) durch Streulicht gestört ist. Der Einfluss des Spektrographenstreulichts nimmt mit niedrigeren Wellenlängen aufgrund der geringeren Intensität hin zu und führt im linken Bereich der Graphen zu einer deutlich stärkeren Unterbewertung der optischen Dichte als im rechten Bereich und damit zu einer hohen Reststruktur von $2,5 \cdot 10^{-3}$ RMS. Würde der Fit nur im linken Bereich durchgeführt, so würde sich eine niedrigere Ozonkonzentration ergeben als im rechten Bereich.

Störungen dieser Art können durch ein entsprechendes Polynom welches zum Atmosphärenspektrum hinzugefügt wird ausgeglichen werden. Das Polynom wird so gewählt, dass die Reststruktur minimiert wird mit der Nebenbedingung die optische Dichte nicht zu verringern. Denn eine kleinere optische Dichte würde automatisch zu einem kleineren Residuum führen. Damit muss der konstante Term im Polynom immer gleich Null sein.

Das Auffinden des optimalen additiven Polynoms zur Intensität kann in die Optimierungsprozedur für die beste Kalibrierung einbezogen werden. Allerdings müsste dann in jedem Optimierungsschritt das Logarithmieren und Filtern des Messspektrums erneut durchgeführt werden. Bedenkt man, dass ein additives Polynom zur Intensität zu einer Skalierung der optischen Dichte führt, so kann dies auch durch Multiplikation eines Polynoms an das logarithmierte Atmosphärenspektrum erreicht werden. Dabei muss der konstante Term immer gleich eins sein, dies entspricht beim additiven Polynom einem verschwindendem konstanten Term. Damit wird jedoch ein ungewollte Verkleinerung der (differentiellen) optischen Dichte noch nicht verhindert. Enthält nämlich nur eine Hälfte des Auswertebereiches ausgeprägte Strukturen, so können diese auch durch lineare, quadratische usw. Terme unterdrückt werden. Um dies zu verhindern wird ein „Strafterm“ zum RMS-Wert hinzuaddiert, falls durch das „multiplikative Polynom“ eine Verringerung der optischen Dichte verursacht wird. Dieser Term entspricht dem RMSE von optischer Dichte vor und nach Korrektur mit dem Polynom. In Abbildung 242 wird das Beispiel aus Abbildung 241

aufgegriffen und der Fit unter Einbeziehung des „multiplikativen“ Polynoms dritten Grades durchgeführt. Damit wird das Residuum von vormals $2,5 \cdot 10^{-3}$ auf $1 \cdot 10^{-3}$ reduziert. Entsprechend verringert sich der Fitfehler für Ozon und alle anderen für diesen Wellenlängenbereich in Frage kommenden Absorber.

Eine deutlichen Effekt auf das Residuum mit dem multiplikativen Polynom ließ sich für die MCMA-2006-Daten allerdings nur bei Ozonkonzentrationen größer als 100ppb erzielen, welche am Nachmittag auftraten. Zu dieser Tageszeit fielen in der Regel die Konzentration der meisten anderen Absorber in diesem Bereich auch mit Korrektur unter die Nachweisgrenze, wo mit sich durch diese Korrektur nur in wenigen Fällen eine Änderung in den Zeitreihen ergibt.

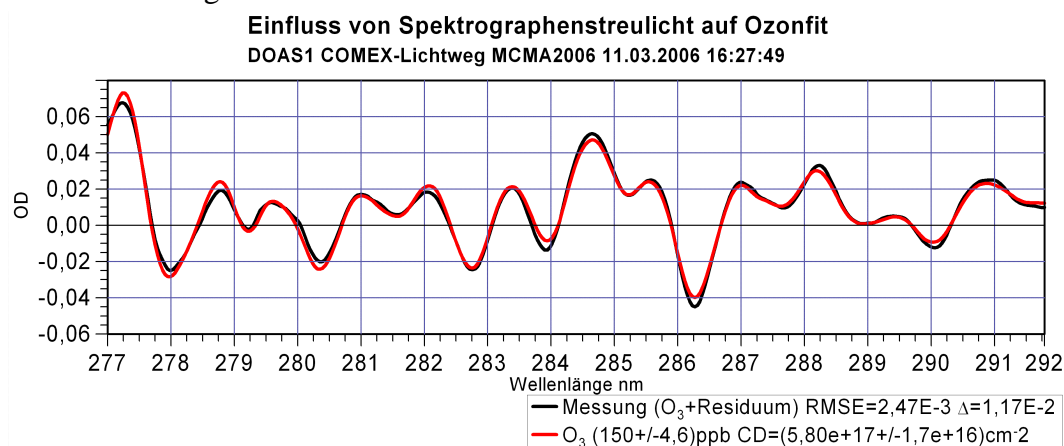


Abbildung 241 zeigt einen Fit von einer hohen Ozonabsorption welcher durch Streulicht im Spektrographen gestört wird. Das Streulicht nimmt zu niedrigeren Wellenlängen hin zu und führt dabei zur Unterbewertung der optischen Dichte. Dies ist hier gut zu erkennen, da sich im linken Teil die Kurve für die gemessene optische Dichte (schwarze Kurve) sich innerhalb des Ozonwirkungsquerschnittes befindet, im rechten Teil jedoch außerhalb.

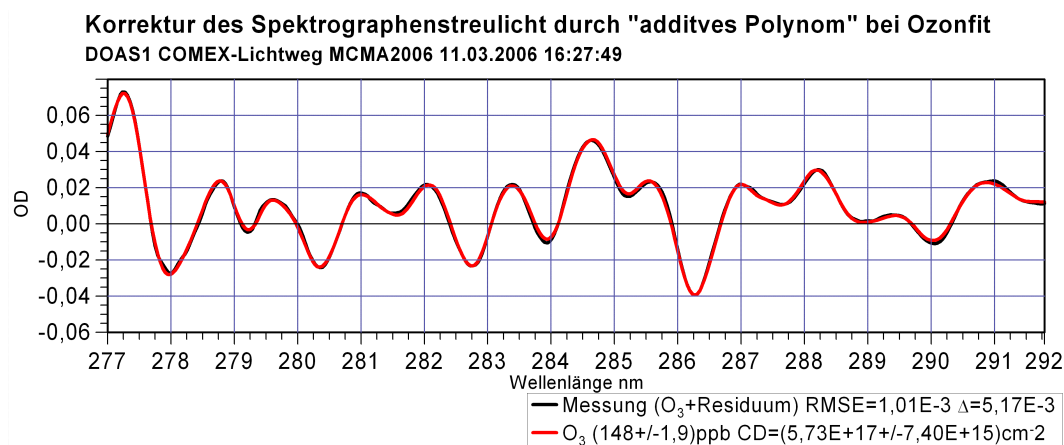


Abbildung 242 Hier wurde das gleiche Spektrum wie in Abbildung 241 benutzt jedoch wurde das Streulicht durch ein "additives" bzw multiplikatives Polynom korrigiert. Das Residuum wird dadurch von $2,5 \cdot 10^{-3}$ auf $1 \cdot 10^{-3}$ reduziert. Die Konzentration hat sich nur leicht im Rahmen des Fitfehlers verändert.

8.9 Auswertung der Spektren von Langpfad-Teleskop DOAS2

8.9.1 Korrektur von Atmosphärenstreulicht

In jedem über die Messstrecke zum Retroreflektor aufgenommenen Spektrum ist gleichzeitig auch gestreutes Sonnenlicht enthalten. Dieses lässt sich prinzipiell wie das Dunkelstromsignal des Detektors korrigieren. Dazu wird ein Spektrum des Hintergrundes aufgenommen in dem entweder die Lichtquelle blockiert oder das Teleskop von Reflektor weggedreht wird. Verwendet wurde am Teleskop DOAS2 das zweite Verfahren, damit gleichzeitig auch Teleskopstreulicht mitkorrigiert werden kann. Dies wird durch direkte Rückstreuung vom Parabolspiegel auf die Empfangsfaser verursacht.

Bei der Auswertung zeigte sich, dass die Streulichtspektren nicht mit genügender zeitlicher Auflösung, entsprechend der Schwankung des Hintergrundes, vorlagen und die Korrektur der Atmosphärenspektren nicht vollständig erfolgen kann.

Die Ursache die starken zeitlichen Änderung des Hintergrundstreulichtes ist in hohen Aerosollast und damit veränderten Transparenz und Streuung zu finden. Um das im Spektrum verbleibende Streulicht zu korrigieren, wurde zusammen mit den Wirkungsquerschnitten ein logarithmiertes Streulichtspektrum in die Fitprozedur einbezogen. Die Struktur des Streulichtes konnte damit sehr gut durch den DOAS-Fit wiedergegeben werden, womit das Residuum deutlich verringert werden konnte. Diese ist in den Auswertbeispielen gut zu erkennen. Für das Langpfadteleskop DOAS1 war diese Korrektur nicht notwendig, da aufgrund der kürzeren Lichtwege die benötigten Integrationszeiten viel niedriger waren und damit das Verhältnis von Messspektrum zu Streulichtspektrum höher war und die Streulichtspektren auch häufiger aufgenommen wurden.

8.9.2 Auswertung von Glyoxal und NO₂

Verwendete Wirkungsquerschnitte

Glyoxal	<i>Volkamer et al. 2005</i>
NO ₂	<i>Vandaele et al. 2001</i>
H ₂ O	<i>HITRAN 2004</i>
O ₄	<i>Hermans et al. 1999</i> skaliert mit 10 ³⁰
Streulichtspektrum	

Parameter für die Auswertung

Wellenlängenbereich	418,59... 459,64nm
Kanalbereich	400...920
Mindestanzahl von Scans	60
Polynomgrad	4
Tiefpassfilter	Gauß 4 Kanäle
Hochpassfilter	-

Ergebnisse

	Mittel	Maximum	Minimum	Nachweisgrenze
RMS	5,61·10 ⁻⁴	1,59·10 ⁻³	2,24·10 ⁻⁴	
Delta	3,30·10 ⁻³	1,25·10 ⁻²	1,22·10 ⁻³	
NO ₂ [ppb]	39,6±18,5	133±7,7	5,82±0,5	0,5
Glyoxal [ppb]	0,26±0,3	1,44±0,3	0±0,2	0,2

Glyoxal (CHO-CHO), ein Indikator für den photolytischen Abbau von aromatischen Kohlenwasserstoffen, zeigt die stärksten Absorptionen im Bereich von etwa 420 bis 458nm. Die stärkste Bande liegt bei 455nm mit einem Absorptionsquerschnitt von 6·10¹⁹cm², bei der hier verwendeten Auflösung (Abbildung 243). In diesem Bereich zeigt auch NO₂ die stärksten Absorptionen. Aufgrund der hohen Konzentration von bis zu 133ppb entsprechen diese einer optischen Dichte von 46% peak-to-peak und fallen damit bis zu hundertmal stärker aus als die des Glyoxals, von welchen Konzentrationen von maximal 1,5ppb zu erwarten sind. Weitere in Frage kommende bekannte Absorber in urbaner Atmosphäre sind das Sauerstoffdimer O₄ und Wasser. Deren Absorptionen in diesem Wellenlängenbereich sind jedoch sehr schwach. Zusätzlich wurde noch ein Streulichtspektrum angefitet. Die

Detektion von Glyoxal hängt deshalb vor allem anderen von der Güte des modellierten NO_2 -Wirkungsquerschnittes ab. Nach ersten Tests zeigte sich, dass mit dem Wirkungsquerschnitt von *Vandaele 2001* ein kleineres Residuum, sowohl als mit von *Voigt 2001* als auch mit dem Küvettenpektrum erreichen ließ. Mit dem Querschnitt von *Vandaele 1998* lässt sich in etwa das gleiche Residuum erreichen. Die ermittelte NO_2 -Konzentration ist aber um ca. 3,7% kleiner.

Um die Nichtvertauschbarkeit von Faltung und Logarithmieren zu berücksichtigen (siehe auch Kapitel 3) wurde die Faltung im Intensitätsraum vorgenommen in dem NO_2 -Querschnitt zunächst mit der 133ppb entsprechenden Säulendichte von $1,39 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-2}$ multipliziert und exponentiert wurde. Nach der Faltung wurde wieder logarithmiert und durch die Säulendichte dividiert. Mit Optimierung der Kalibrierung durch Verschieben und Stauchen wurde bei oben genannte Säulendichte eine Reststruktur von $\text{RMS}=1,45 \cdot 10^{-3}$ und einem Delta von $8,9 \cdot 10^{-3}$ erreicht (Abbildung 248). Der minimal erreichte Wert für die Reststruktur in diesem Bereich beträgt $\text{RMS}=2,2 \cdot 10^{-4}$ und $\text{Delta}=1,2 \cdot 10^{-3}$. Aus der mittleren Optischen Dichte, dem RMS des NO_2 Signals und dem RMS der Reststruktur lässt sich das Signal-Rauschverhältnis von $\text{SNR}=79$ bestimmen. Die Korrelation zwischen NO_2 -Querschnitt und Messung, d.h. NO_2 plus Reststruktur beträgt 0,9998.

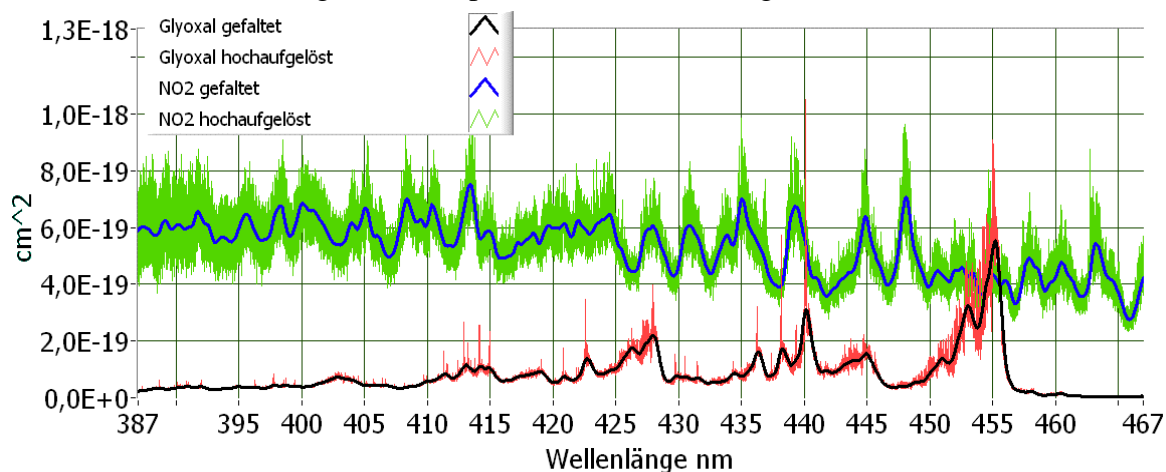


Abbildung 243 zeigt die Wirkungsquerschnitte von Glyoxal (*Volkamer 2005*) und NO_2 (*Vandaele 2002*) hochaufgelöst, sowie gefaltet mit der Spaltfunktion des verwendeten Spektrographen.

8.9.2.1 Optimierung der Wellenlängenkalibrierung unter Einbeziehung der Faltung

Vom mathematischen Standpunkt ist eine Änderung in der Wellenlängenkalibrierung vor der Faltung und Verschieben und Stauchen in der DOAS-Fitprozedur nicht vertauschbar, aber der entstehende Fehler ist normalerweise vernachlässigbar. Um seinen Einfluss in diesem Fall auszuschließen, wurde die Faltung des Wirkungsquerschnittes in den Fitprozess einbezogen und statt Verschiebung und Stauchung anzuwenden, die Wellenlängenkalibrierung direkt optimiert. Dadurch ließ sich zwar ein optimal kalibrierter und gefalteter Wirkungsquerschnitt erzielen, das Residuum aber nicht weiter verkleinern. Da diese Vorgehensweise außerdem sehr aufwendig ist, in jedem Iterationsschritt der Optimierung die Faltung durchgeführt werden, wurde bei der Auswertung der anderen Wellenlängenbereich darauf verzichtet.

Fitergebnis Glyoxal (Tiefpass 4ch) Mexico City DOAS2 15.03.2006 13:54:52

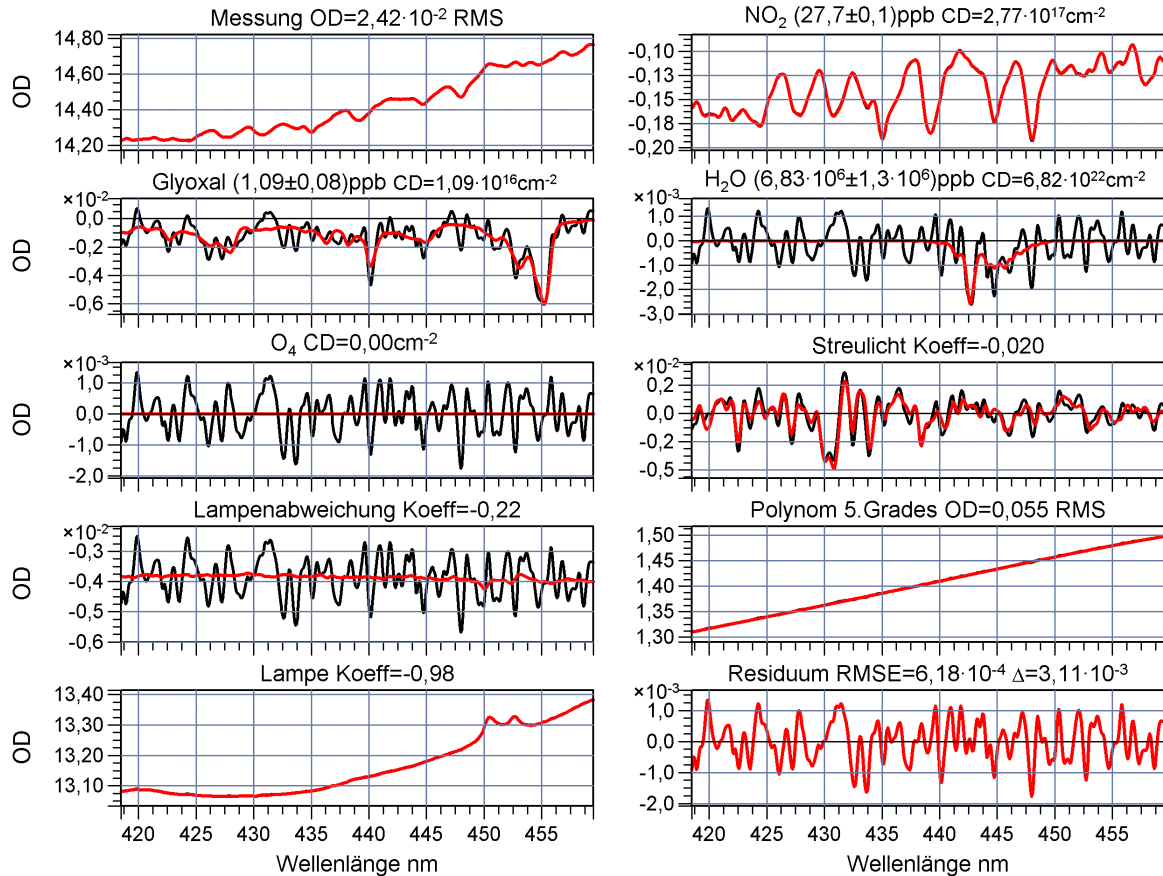


Abbildung 244 Beispielauswertung von NO_2 und Glyoxal im Bereich von 419 bis 460 nm, an DOAS2 mit von Lichtweg=5285m. Glyoxal kann sicher detektiert werden. Deutlich wird die Notwendigkeit ein Streulichtspektrum anzufütten.

Korrelation $c(\text{NO}_2)$ -RMSE MCMA2006 DOAS2 416-446nm (Glyoxal-Bereich), xs von Vandaele 2002

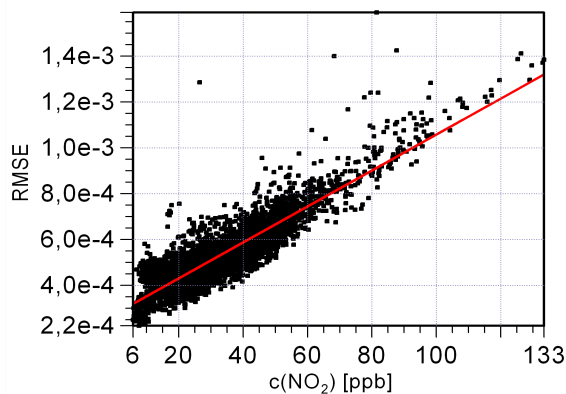


Abbildung 245 Korrelation von NO_2 -Konzentration und Residuum (RMS) von DOAS2, 416-446nm. Bei hohen NO_2 -Konzentrationen ist das Residuum deutlich erhöht. (Daten vom 8.3.-1.4.2006, NO_2 -Wirkungsquer-schnitt von Vandaele 2001)

Korrelation $c(\text{NO}_2)$ -RMSE MCMA2006 DOAS2 336-390nm (HONO-Bereich) xs von Vandaele 1998

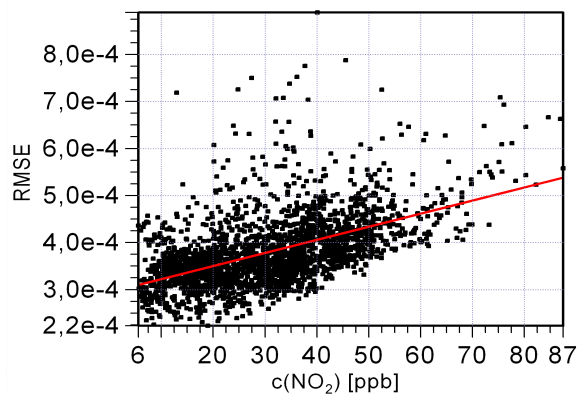


Abbildung 246 Korrelation von NO_2 -Konzentration und RMS des Residuum von DOAS2, HONO-Bereich. (Daten vom 10.3.-1.4.2006, NO_2 -Wirkungsquerschnitt von Vandaele 1998)

Korrelation NO₂ Glyoxal- zu HONO-Bereich
 Mexiko März 2006 DOAS2

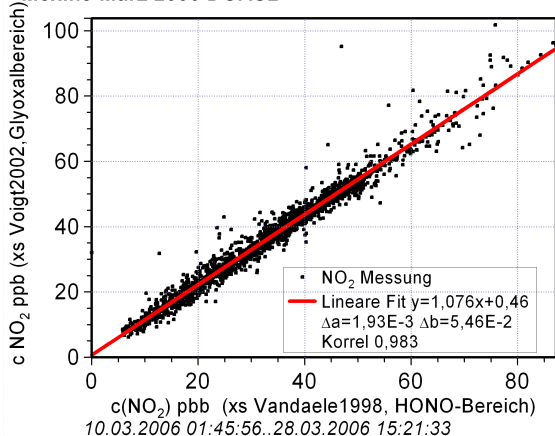


Abbildung 247 Korrelation von NO₂ gemessen mit dem Querschnitt von *Vandaele 2002* im Glyoxalbereich zu NO₂ mit Querschnitt von *Vandaele1998* gemessen im HONO-Bereich.

Fit-Beispiel Glyoxalbereich Mexico 2006 DOAS1 09.03.2006 09:41:36
 130ppb NO₂ RMSE=1,80E-3 Δ=8,84E-3

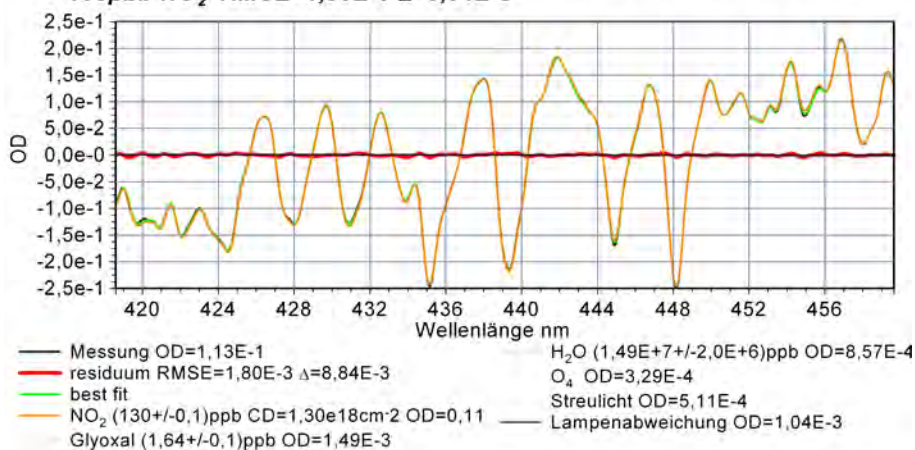


Abbildung 248 Fit von NO₂ bei sehr hoher Konzentration von 133ppb. Dies entspricht einer Säulendichte von $1,3 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-2}$. Obwohl der aus dem von *Vandaele 2002* stammende Wirkungsquerschnitt sehr gut passt, verbleibt ein erhebliches Residuum.

Fitbeispiel Glyoxalbereich DOAS1-Teleskop 19.03.2006 14:14:04
 RMSE=2,01e-4 Δ=1,01e-3

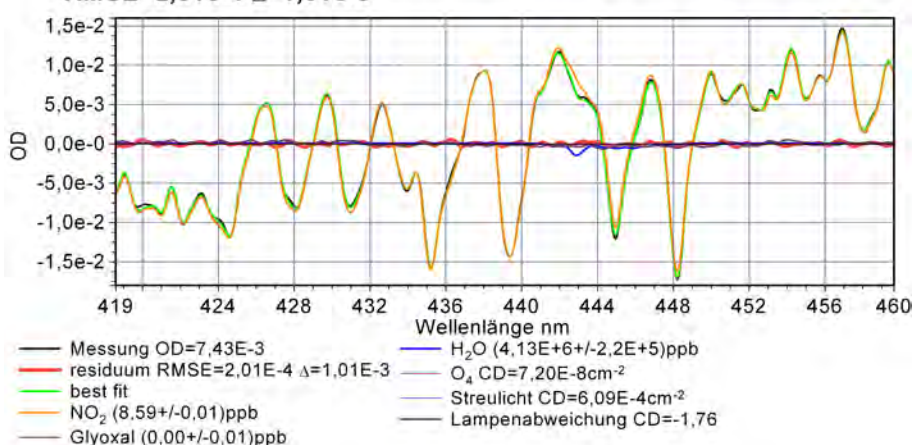


Abbildung 249 zeigt Beispiel einer bestmöglichen Auswertung im Glyoxalbereich mit kleinster erreichter Reststruktur von $\text{RMS}=2,01 \cdot 10^{-4}$. Dies konnte aufgrund der geringen NO₂ Konzentration und dem Aufaddieren von 704 Scans erreicht werden.

8.9.3 Auswertung von salpetriger Säure (HONO)

Verwendete Wirkungsquerschnitte

NO ₂	<i>Vandaele et al. 1998</i>
HCHO	<i>Meller und Mortgart 2000</i>
HONO	<i>Stutz 2000</i>
O ₄	Hermans et al. 1999 skaliert mit 10 ³⁰
O ₃	<i>Voigt et al 2001</i>
Streulichtspektrum	

Parameter für Auswertung

Wellenlängenbereich	336,49... 389,79nm
Kanalbereich	250..920
Mindestanzahl von Scans	60
Polynomgrad	5
Tiefpassfilter	Gauß 4
Hochpassfilter	-

Ergebnisse

	Mittel	Maximum	Minimum	Nachweisgrenze
RMS	5,61·10 ⁻⁴	1,59·10 ⁻³	2,24·10 ⁻⁴	-
Delta	3,30·10 ⁻³	1,25·10 ⁻²	1,22·10 ⁻³	-
NO ₂ [ppb]	35,2±16,0	106±6	5,59±0,1	0,12
HONO [ppb]	1,69±1,5	13,4±1,7	0,00±0,06	0,01

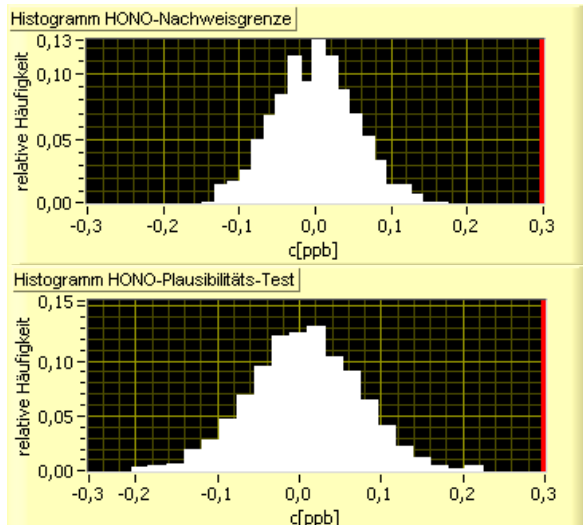
Die Auswertung von salpetrigerer Säure am Teleskop DOAS2 folgte analog zur der Auswertung am DOAS1. Der größere Auswertebereich erlaubt die Einbeziehung einer weiteren Bande bei 384nm. Der längere Lichtweg von 5285m ermöglicht theoretisch eine zwei einhalb mal kleinere Nachweisgrenze als am DOAS1. Jedoch ist gleichzeitig die NO₂-Säule entsprechend höher. Fehler im NO₂-Wirkungsquerschnitt wirken sich damit entsprechend stärker aus und stören den Nachweis von HONO. Dass die Erhöhung der Reststruktur bedingt durch die NO₂-Absorption, weniger stark ausgeprägt ist als im Bereich der Glyoxalabsorption bei 418 bis 459nm zeigt der Korrelationsplot in Abbildung 246, auf Seite 239.

Die Qualität des NO₂-Wirkungsquerschnittes ist von großer Wichtigkeit für die Auswertung auch sehr geringer HONO-Absorptionen. Da NO₂ und HONO im Gleichgewicht stehen, wird sich bei Anwesenheit von Wasser in einer NO₂-Küvette immer auch HONO bilden, welcher sich dann im aufgenommenen NO₂-Wirkungsquerschnitt wieder findet und somit zu einer Unterbewertung von HONO führt (*Kleffman et al. 1999*). Beim hier verwendeten Querschnitt von *Vandaele 1998* konnte kein Hinweis auf eine HONO-Verunreinigung gefunden werden. Der von *Kleffman et al. 1999* empfohlene Querschnitt von *Schneider et al. 1990* ist für die hier vorgefundenen Säulendichten zu fehlerhaft.

HONO ist ein wichtiges Reservoir für das Hydroxylradikal. Es bildet sich über Nacht und wird mit Sonnenaufgang photolytisiert. Von großem Interesse sind damit sowohl die Maximalwerte am Morgen als auch die Minimalwerte bei Sonnenhöchststand. Da die Bildungsrate vom HONO direkt von der Luftfeuchtigkeit abhängt, finden sich HONO-Extreme meist bei Regen oder Nebel und damit bei schlechter Sicht, bei welcher die vorgegebene Sollzahl von Scans pro Spektrum nicht erreicht wird. Deshalb wurde zusätzlich zur bisherigen Vorgehensweise, die Spektren vom 26.3. bis 1.4. ohne Aufaddieren ausgewertet. Damit konnten trotz der schlechten Sichtverhältnisse sehr hohe HONO-Werte nachgewiesen werden, welche ansonsten durch die zeitliche Mittelung übergangen worden wären.

Während der MCMA wurden morgendliche Maximalwerte zwischen 4 und 13ppb HONO gemessen. In Abbildung 251 wird die Auswertung für ein morgendliches HONO-Maximum vom (5,61±0,2) gezeigt. Die hohe Reststruktur von 1·10⁻³ RMS ist erklärbar durch die geringe Anzahl von nur 4 Scans. Abbildung 253 zeigt die Auswertung zur höchsten gemessenen HONO-Konzentration mit (13,4±1,7)ppb. Das Messspektrum enthielt nur einen Scan und wird vor allem durch Streulicht dominiert. Damit ist nicht auszuschließen, dass ein Teil des HONO-Signals durch Atmosphärenstreulicht mit bedeutend längeren

Absorptionswegen hervorgerufen wird. Es besteht jedoch gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von DOAS1, welches nur wenig durch die Sichtverhältnisse beschränkt war. Eine Auswertung mit sehr geringen HONO-Wert von $(0,15 \pm 0,06)$ ppb am Mittag zeigt Abbildung 252. Dieses ist außerdem ein Beispiel für eine optimale Auswertung mit einer Reststruktur von $2,4 \cdot 10^{-4}$ RMS.



Test auf Nachweisgrenze HO-

NO:

20.03.2006 12:35:09

Mittelwert $c = -1,0 \cdot 10^{-3}$ ppb

Standardabweichung = 0,054 ppb

Test auf Plausibilität des Fitergebnisses HONO:

20.03.2006 12:35:09

Mittelwert $c = 4,45 \cdot 10^{-3}$ ppb

Standardabweichung = 0,067 ppb

Abbildung 250 Test auf Nachweisgrenze und Plausibilität des Fitergebnisses von HONO vom 20.3.06 12:35:09

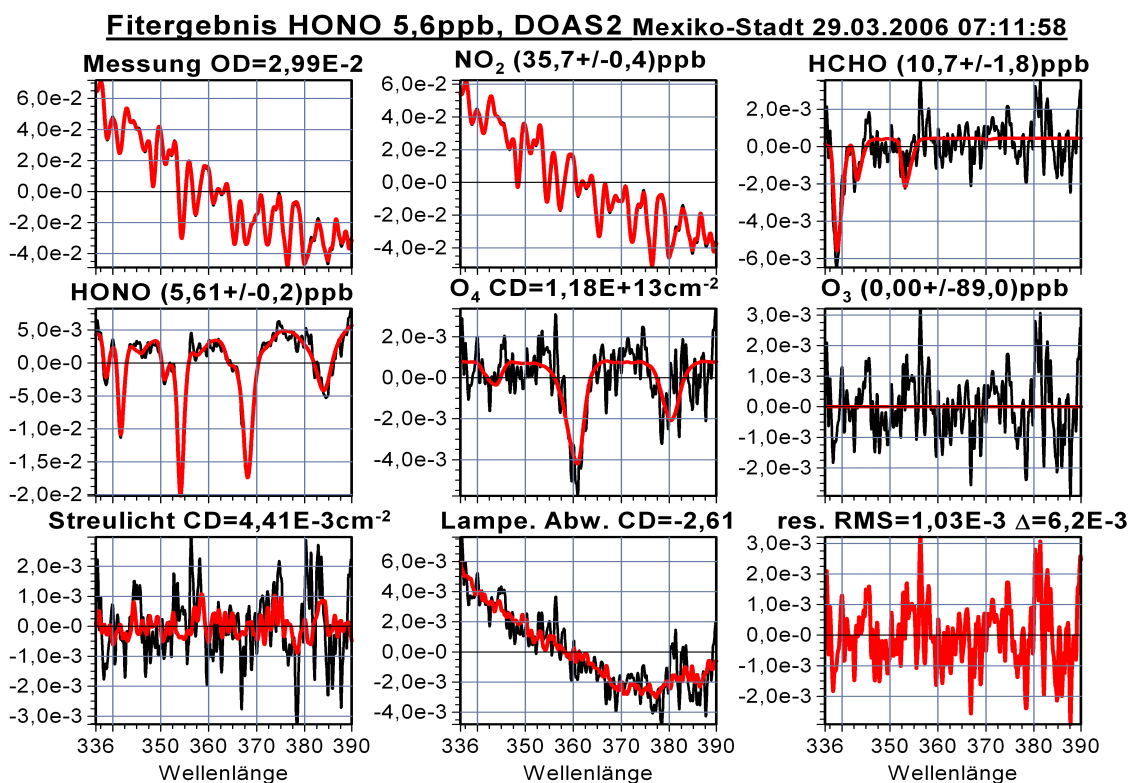


Abbildung 251 zeigt Beispiel für Auswertung im HONO-Bereich mit 5,6ppb. Das hohe Residuum lässt sich durch die geringe Anzahl von 4 Scans aufgrund schlechter Sichtverhältnisse erklären.

Fitergebnis HONO 13ppb, DOAS2 Mexico-Stadt 29.03.2006 08:36:46

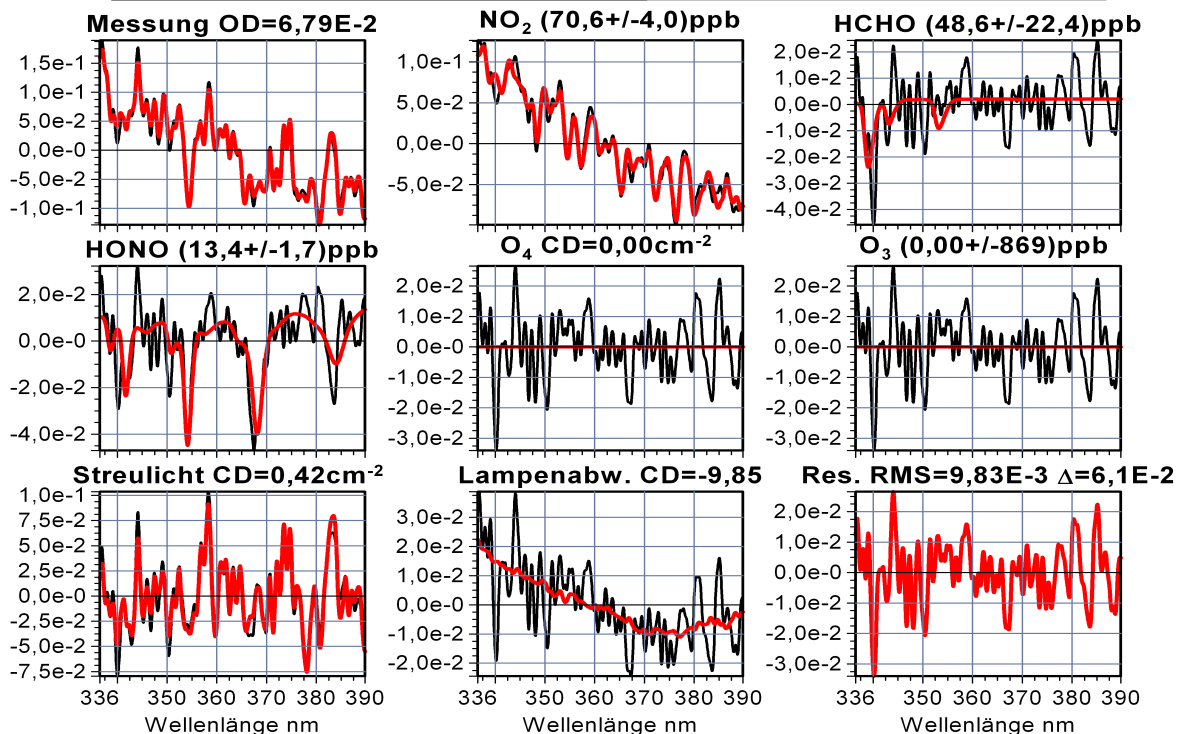


Abbildung 252 Beispiel für Auswertung im HONO-Bereich mit 13,4ppb HONO bei sehr schlechter Aussteuerung (nur eine Scan) wahrscheinlich während eines Gewittersturmes. Die gemessene Optische Dichte wird neben NO₂ vor allem durch Streulicht bestimmt.

Fitergebnis HONO 0,015ppb, DOAS2 Mexiko-Stadt 20.03.2006 12:32:13

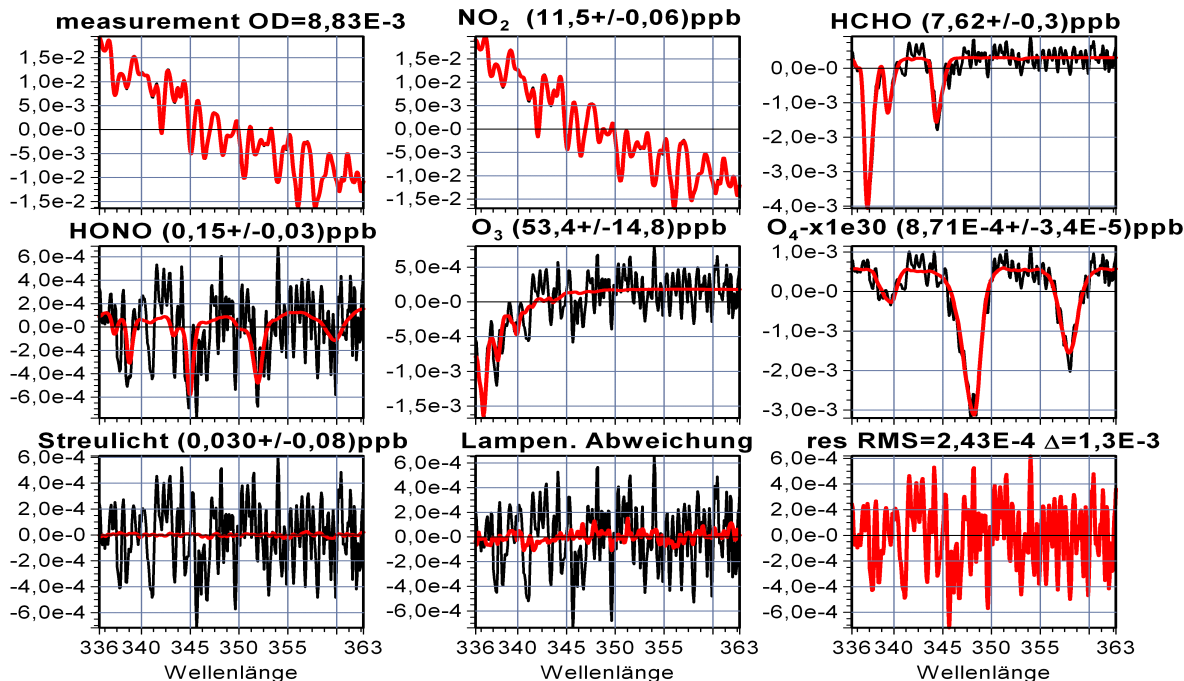


Abbildung 253 Beispiel für Auswertung mit 0,15ppb HONO bei optimal kleiner Reststruktur.

8.9.3.1 Vergleich der HONO-Zeitreihen

In Abbildung 254 werden Ergebnisse für HONO von beiden Langpfadgeräten in der Zeit vom 10.3. bis 1.4. 2006 in logarithmischer Darstellung präsentiert. Es besteht im Allgemeinen eine gute Übereinstimmung für Werte oberhalb der Nachweisgrenze. Während die

Werte von DOAS1 am Mittag an unbewölkten Tagen, häufig unter die Nachweisgrenze fallen, geschieht dies am DOAS2 nur in Ausnahmefällen wie dem 12.3.2006. Dabei fallen die Werte jedoch nie auf bzw. unter null. Damit ergibt sich ein Tagesminimum zwischen 40 und 150ppt für wolkenfreie Tage. An bedeckten Tagen ergeben sich bedeutend höhere HONO-Werte wie z.B. vom 24. bis 26.3. oder 29 bis 31.3.2006. Ein auffälliger Unterschied zeigt sich in den Mittagswerten vom 25.3.2006, einem Tag mit Wolkenbedeckung. Der Verlauf von DOAS1 zeigt ein Minimum von 0,6ppb, während die Werte am DOAS2 im auf Mittel 0,2ppb fallen.

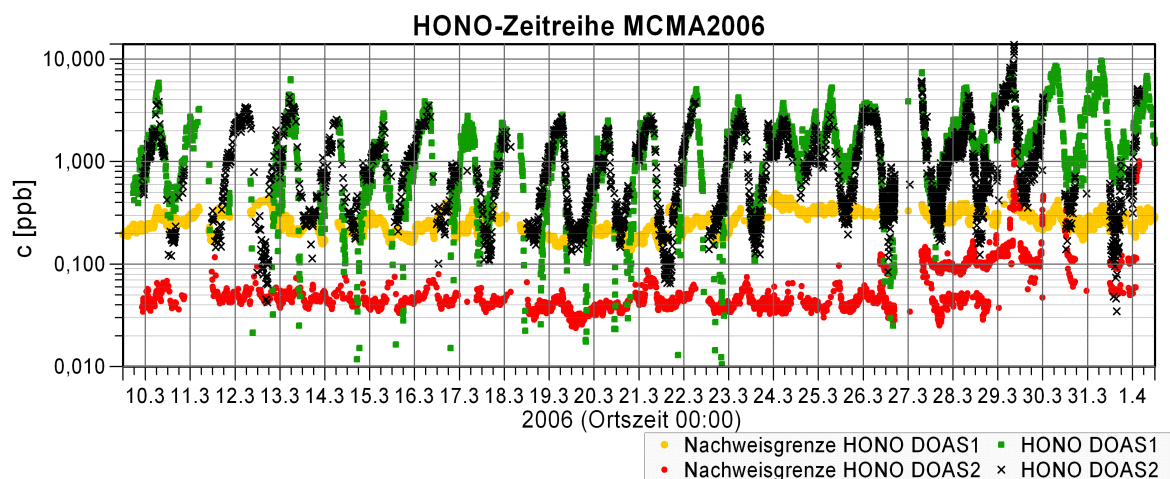


Abbildung 254 Zeitreihe für HONO beider Langpfadteleskope in logarithmischer Darstellung. Für DOAS2 sind sowohl die Zeitreihe mit aufaddierten Spektren, als auch Einzelspektren für die sich erhöhte Fehler ergeben dargestellt.

8.9.4 Auswertung von SO₂, O₃ und HCHO

Verwendete Wirkungsquerschnitte

NO ₂	<i>Vandaele et al. 1998</i>
HCHO	<i>Meller und Mortgart 2000</i>
HONO	<i>Stutz et al. 2000</i>
O ₃	<i>Voigt et al. 2001</i>
SO ₂	<i>Vandaele et al. 1994</i>
Streulichtspektrum	

Parameter für Auswertung

Wellenlängenbereich	297,49 .. 329,43 nm
Kanalbereich	250 .. 650
Mindestanzahl von Scans	80
Polynomgrad	4
Tiefpassfilter	FIR Kaiser-Bessel 4 Kanäle
Hochpassfilter	FIR Kaiser-Bessel 80 Kanäle

Ergebnisse

	Mittel	Maximum	Minimum	Nachweisgrenze
RMS	$5,39 \cdot 10^{-4}$	$3,05 \cdot 10^{-3}$	$1,86 \cdot 10^{-4}$	
Delta	$2,98 \cdot 10^{-3}$	$1,85 \cdot 10^{-2}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$	
HCHO[ppb]	6,04±3,1	23,1±1,3	1,67±0,4	0,4
SO ₂ [ppb]	5,47±7,1	76,2±4,2	0,29±0,02	0,02
O ₃ [ppb]	31,9±30,7	151±10,7	0,00±3,2	3,2

Der Auswertebereich für Formaldehyd, SO₂ und Ozon wurde mit 297 bis 329nm so gewählt, dass zu niedrigen Wellenlängen hin auch bei hohen Ozonkonzentrationen genügend Signal vorhanden war und zu den höheren Wellenlängen hin der Bereich der stärksten NO₂-Banden ausgespart blieb. Kalibrierung von Formaldehyd

Der Wirkungsquerschnitt von Formaldehyd von *Meller und Mortgart 2000* wurde nach *Volkamer 2002* durch Multiplikation mit 1,14 korrigiert.

Ein Beispiel für eine Auswertung mit deutlicher Absorption von HCHO zeigt die Abbildung 255. In Abbildung 263, S. 250 werden die Zeitreihen von HCHO, SO₂ und O₃ zusammen mit den Werten von Langpfad DOAS1 gezeigt. Neben den bekannten Absorbieren fand sich auch eine bisher nicht zugeordnete Struktur mit einer deutlichen Absorption bei 321nm. Diese wurde aus der Reststruktur einer Auswertung von 23.3.2006 07:01:03 entnommen und findet sich regelmäßig in der Auswertung wieder. In Abbildung 256, linker Graph findet sich ein weiteres Beispiel für die Detektion dieser Struktur. Im rechten Graph wird der Tagesgang gezeigt. Der Verlauf könnte auf eine morgendliche Emissionsquelle hinweisen. Auffallend ist dabei jedoch der starke Abfall nach 7:30 Uhr. Dies könnte ein Hinweis auf Photolyse des unbekannten Absorbers sein. Die angegebene Konzentration entspräche einem differentiellen Wirkungsquerschnitt von $2,4 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ bei 321nm. In Abbildung 257 wird die zugehörige Zeitreihe zusammen mit der von HONO gezeigt. Die Skalierung wurde so gewählt, dass die HONO-Zeitreihe vom gleichen Gerät gut sichtbar ist. Es zeigt sich eine meist auffällige Gemeinsamkeit im Verlauf beider Zeitreihen. Aufgrund des Tagesganges kann ausgeschlossen werden, dass es sich um eine Lampenstruktur handelt.

Obwohl während der MCMA-2003-Kampagne vergleichbare Messungen vorgenommen wurden (z.B. *Hak 2006*), finden sich bisher keine Dokumentation über die Struktur bei 321nm.

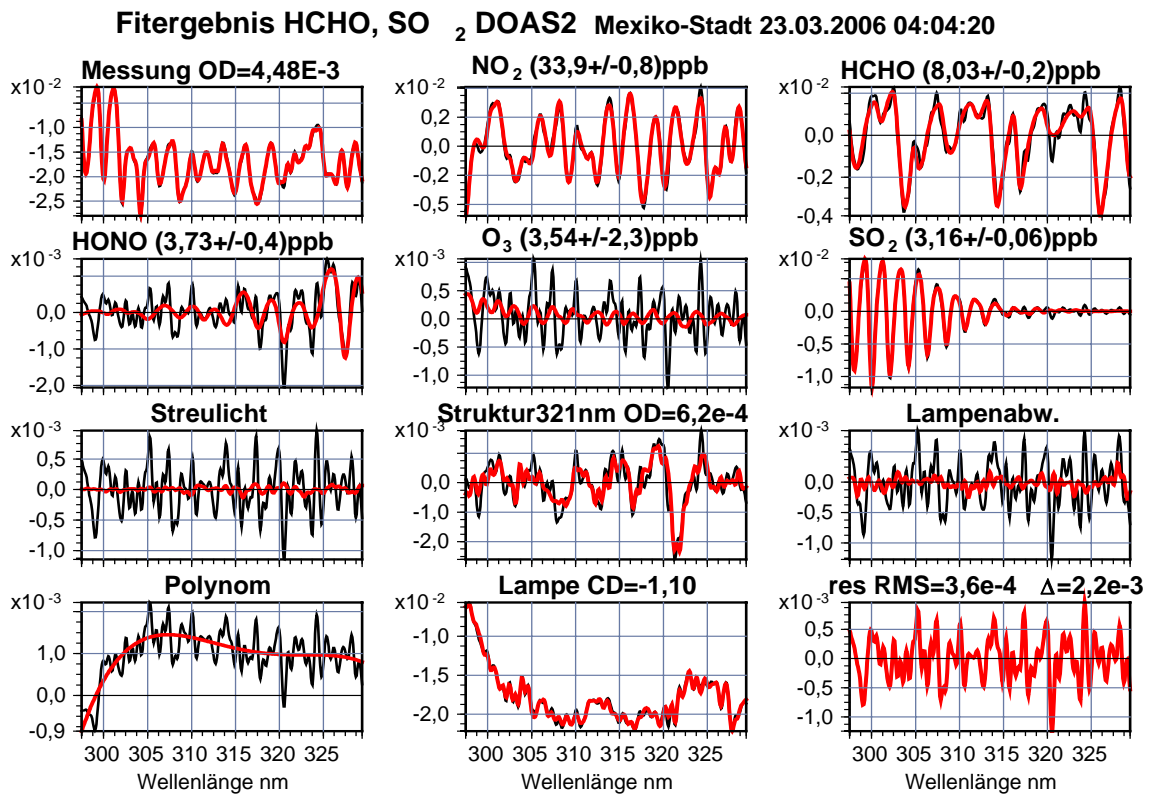


Abbildung 255 zeigt Beispiel für Auswertung im Bereich von Formaldehyd, SO₂ und O₃. Deutlich ist eine unbekannte Struktur mit starker Absorption bei 321nm zu erkennen.

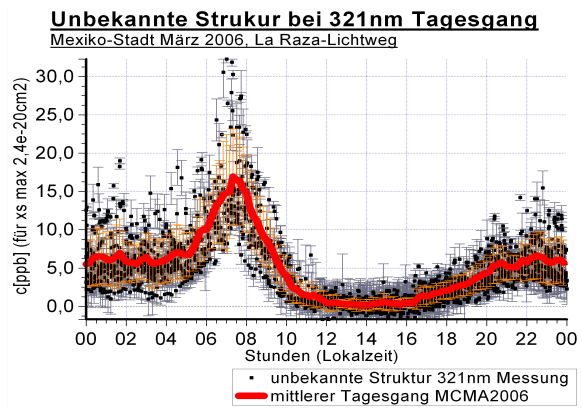
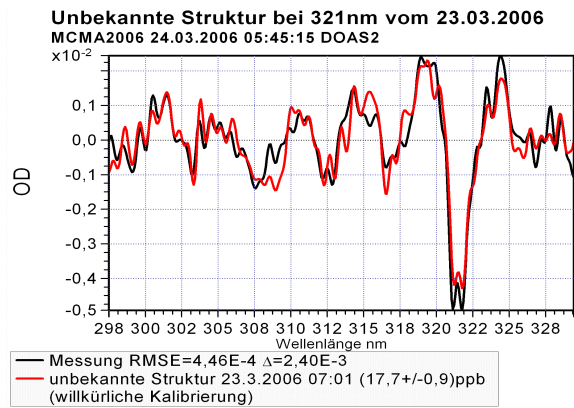


Abbildung 256 links) Fit einer unbekanntes Struktur im Bereich von 297 bis 329nm mit einem starker Absorption bei 321nm vom 24.3.2006 05:45:15 (DOAS2). Die Struktur entspricht der Reststruktur einer Auswertung vom 23.3.2006 07:01:03. **rechts)** Tagesgang für diese unbekannte Struktur aus welchem auf eine morgendliche Emissionsquelle vermutlich Verkehr geschlossen werden könnte. Auffallend ist jedoch der starke Abfall nach 7:30Uhr

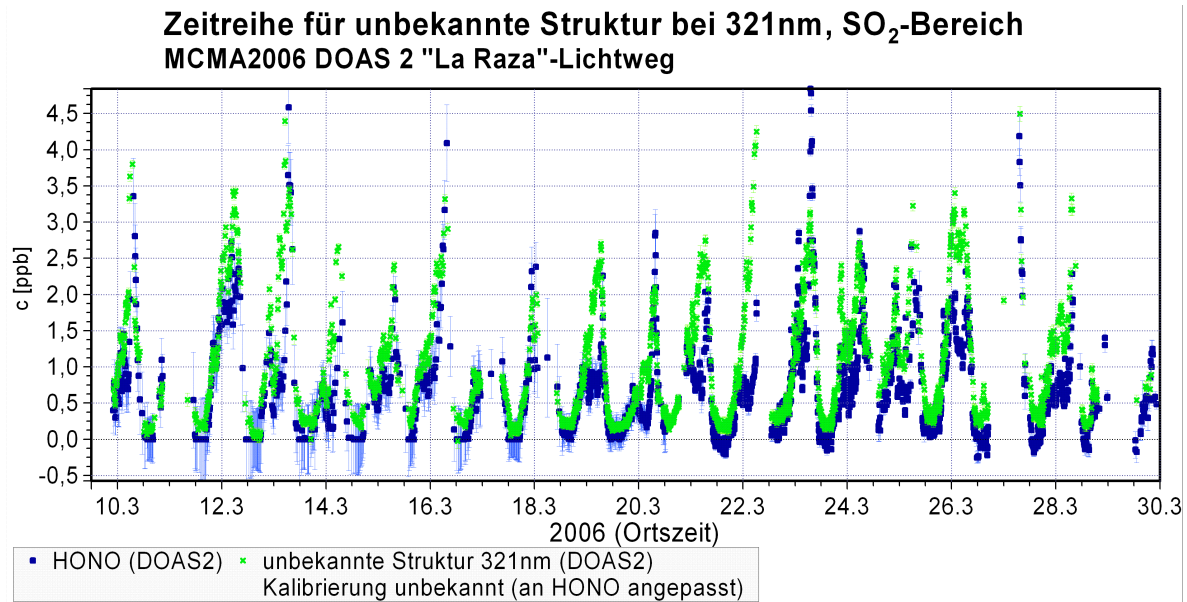


Abbildung 257 zeigt die Zeitreihe für die unbekannte Struktur vom 23.3.2006 07:01:03 im Bereich der Absorption von Formaldehyd (297 .. 329nm) am Teleskop DOAS2. Die Skalierung wurde so gewählt, dass die gleichzeitig abgebildete HONO-Zeitreihe vom gleichen Gerät gut sichtbar ist. Es zeigt sich eine auffällige Gemeinsamkeit zwischen beiden Zeitreihen.

8.9.5 Auswertung des NO₃- Radikals

Verwendete Wirkungsquerschnitte

NO ₂	Vandale et al. 1998
NO ₃	Orphal et al. 2003
O ₃	Voigt et al. 2001
O ₂	HITRAN2004 (Rothman et al. 2005)
H ₂ O	HITRAN2004 (Rothman et al. 2005)

Parameter für Auswertung

Wellenlängenbereich	418,59... 459,64
Kanalbereich	400...920
Mindestanzahl von Scans	60
Polynomgrad	5
Tiefpassfilter	Gauß 4
Hochpassfilter	-

Ergebnisse

	Mittel	Maximum	Minimum	Nachweisgrenze
RMS	$1,55 \cdot 10^{-3}$	$2,98 \cdot 10^{-3}$	$7,52 \cdot 10^{-4}$	-
Delta	$1,16 \cdot 10^{-2}$	$2,76 \cdot 10^{-2}$	$4,03 \cdot 10^{-3}$	-
NO ₃ [ppb]	-	0,013±0,006	0±0,006	0,011

Das NO₃-Radikal kann in stark verschmutzter Umgebung wie aus bisherigen Messungen bekannt ist, mit DOAS nur in der Nacht gemessen werden, da am Tage aufgrund der kurzen Photolyselebensdauer die Konzentration zu gering wäre (Volkamer et al. 2007). Deshalb wurde der Wellenlängenbereich von 602 bis 682nm nur für Sonnenzenitwinkel größer als 85° angewählt. Licht zweiter Ordnung wurde mit einem Filter RG610 von Schott unterdrückt. Der kritische Punkt in der DOAS-Auswertung für diesen Wellenlängenbereich besteht im Umgang mit den starken Sauerstoff und Wasserabsorptionen. In Abbildung 258 ist der Wirkungsquerschnitt von NO₃ (Orphal et al 2003) zusammen mit den hochaufgelösten Querschnitten von Sauerstoff und Wasser zu sehen. Diese wurden aus der HITRAN2004-Datenbank mit dem Programm HITRANVOIGT von Frankenberg 2005 gewonnen.

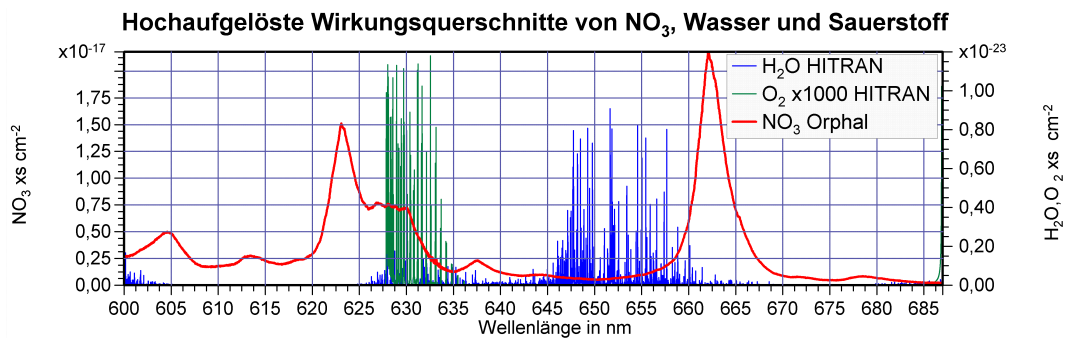


Abbildung 258 Wirkungsquerschnitte von NO₃ sowie hochaufgelöst von O₂ und H₂O

8.9.5.1 Kalibrierung für NO₃-Bereich

Für die exakte Modellierung der Querschnitte ist eine optimale Wellenlängenkalibrierung notwendig. Da die für den NO₃-Bereich von (602 bis 682nm, 642nm Zentralwellenlänge) vorgesehene Neon-Lampe nicht funktionierte, musste die Kalibrierung, ermittelt durch die Hg-Lampe bei niedrigeren Wellenlängen, auf diesen Bereich extrapoliert werden. Dazu wurden die jeweils ermittelten Werte nullter und erster Ordnung des Kalibrierungspolynoms über die eingestellte Zentralwellenlänge aufgetragen und mittels quadratischer Interpolation auf 642nm extrapoliert (Abbildung 259). Die quadratische Inter- bzw. Extrapolation wird durch die Gittergleichung gerechtfertigt. Als Spaltfunktion wurde die Hg-Linie verwendet, die dem gewünschten Bereich am nächsten liegt. Für den Zeitraum vom 10.3 bis 21.3 wurde dazu die Linie bei 435nm verwendet. Nach der notwendig gewordenen Neukalibrierung wurde zusätzlich eine Linie bei 546nm aufgenommen und benutzt.

Stammt die Spektrallinie nicht aus dem verwendeten Wellenlängenbereich, so begeht man einen kleiner Fehler, da aufgrund der Gittergleichung die Auflösung mit der Wellenlänge zunimmt und somit die Breite der Spaltfunktion. Dies ist am Verlauf des linearen Term der Kalibrierung zu erkennen. In diesem Fall würde Halbwertsbreite um etwa 3% erhöht.

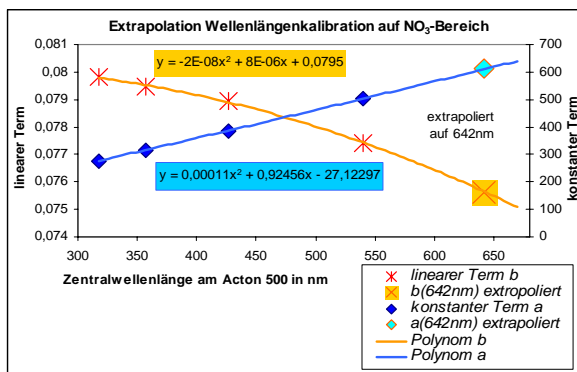


Abbildung 259. Ermittlung der Wellenlängenkalibrierung für 642nm Zentralwellenlänge durch Extrapolation der Kalibrierung von Bereichen niedrigerer Wellenlängen

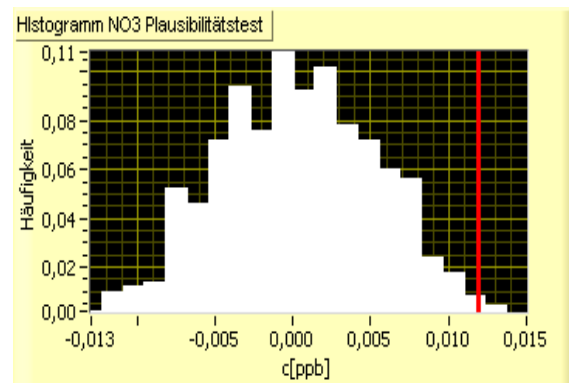


Abbildung 260. Histogramm mit Ergebnis des Plausibilitätstest NO_3 -Fit vom 21.3.2006 02:28:27. Der Fit einer zufälligem Struktur führt in etwa einem Prozent aller Fälle zum gleichen Ergebnis von 0,012ppb NO_3 .

Ergebnis der NO_3 -Auswertung

Ein Beispiel für den Fit von NO_3 wird in Abbildung 262 gezeigt, mit einem der wenigen Ausnahmen bei der die Konzentration 10ppt überschreitet. Die NO_3 -Konzentration liegt im Bereich der Nachweisgrenze von etwa 12ppt, und kann damit nicht sicher nachgewiesen werden. Die Reststruktur liegt mit $1,1 \cdot 10^{-3}$ höher als in den anderen Wellenlängenbereichen vom Langpfad-Teleskop DOAS2. Dies könnte zum an der Wasserabsorption liegen. Eine deutliche Reststruktur findet sich aber auch zwischen 630 und 635nm, einem Bereich in dem sich nur relativ schwache Wasserlinien befinden. Die Zeitreihe wird in Abbildung 261 gezeigt. Die gefundenen Werte bleiben bis auf die Nacht vom 20. zum 21.3. unter der Nachweisgrenze welche Werte zwischen 6 und 12ppt erreicht. Die Ergebnisse weichen damit deutlich von den 2003 im Mexiko-Stadt gefundenen Werten von bis zu 50ppt NO_3 ab (Volkamer et al. 2007). Bisher sind keine weiteren Messungen während der MCMA 2006 an T0, basierend auf anderen Techniken bekannt bei denen höhere Werte an NO_3 nachgewiesen wurden.

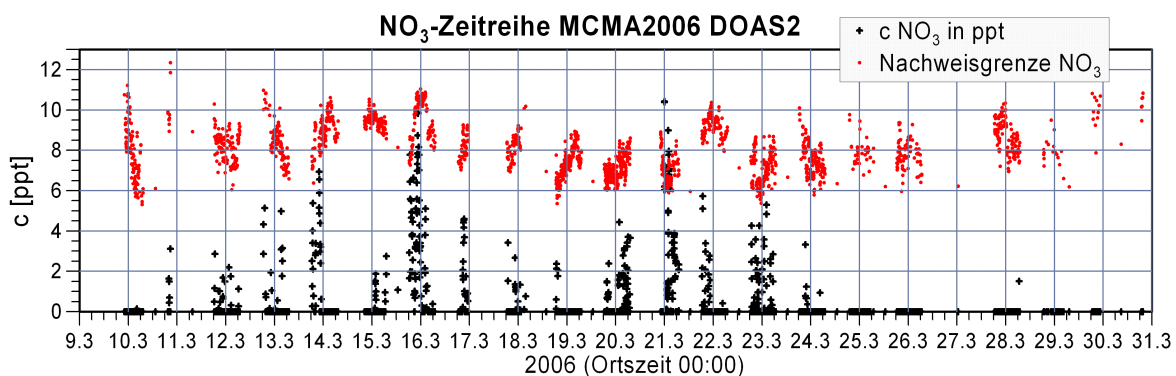


Abbildung 261 Zeitreihe von NO_3 . Die Werte bleiben mit wenigen Ausnahmen deutlich unter der Nachweisgrenze von 6 bis 11ppt.

Fitergebnis NO₃ vom 21.03.2006 02:08:27 MCMA2006 DOAS2

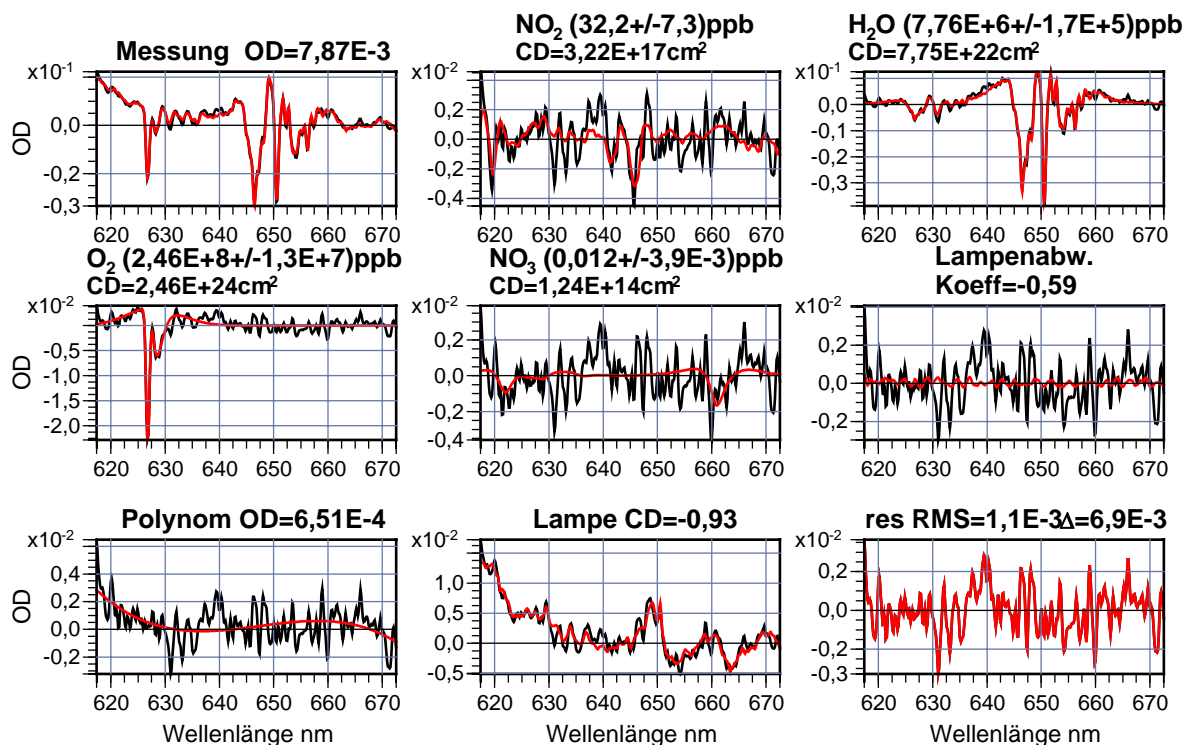


Abbildung 262 Filtergebnis von NO₃-Bereich mit einem der wenigen Ausnahmen bei der die Konzentration 10ppt überschreitet. Die NO₃-Konzentration liegt damit im Bereich der Nachweisgrenze.

8.10 Zusammenfassung der Zeitreihen der Langpfad-DOAS-Messungen

In Abbildung 263 und Abbildung 264 werden die Zeitreihen der wichtigsten mit Langpfad-DOAS gemessenen Substanzen gezeigt. Tabelle 21 gibt eine Übersicht über die pro Substanz aufgetretenen Durchschnitts- und Extremwerte. Zusätzlich werden Höhe und Uhrzeit der höchsten bzw. niedrigsten Werte im mittleren Tagesgang angegeben.

Konzentrationszeitreihen Mexico City März 2006 DOAS1/2,T0 (1)

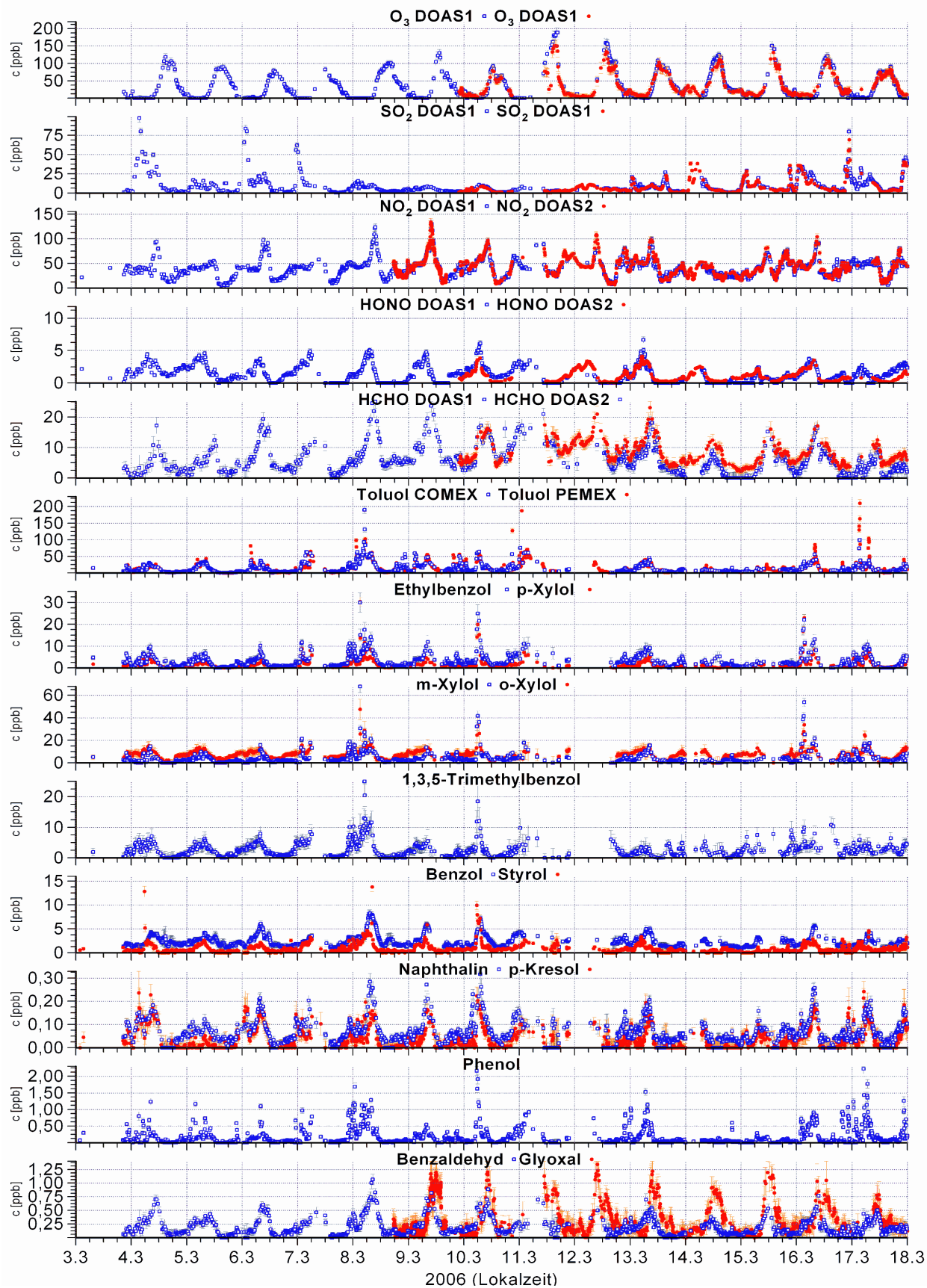


Abbildung 263 Zeitreihen der wichtigsten mit Langpfad-DOAS während MCMA2006 gemessenen Substanzen (3.3-18.3.2006)

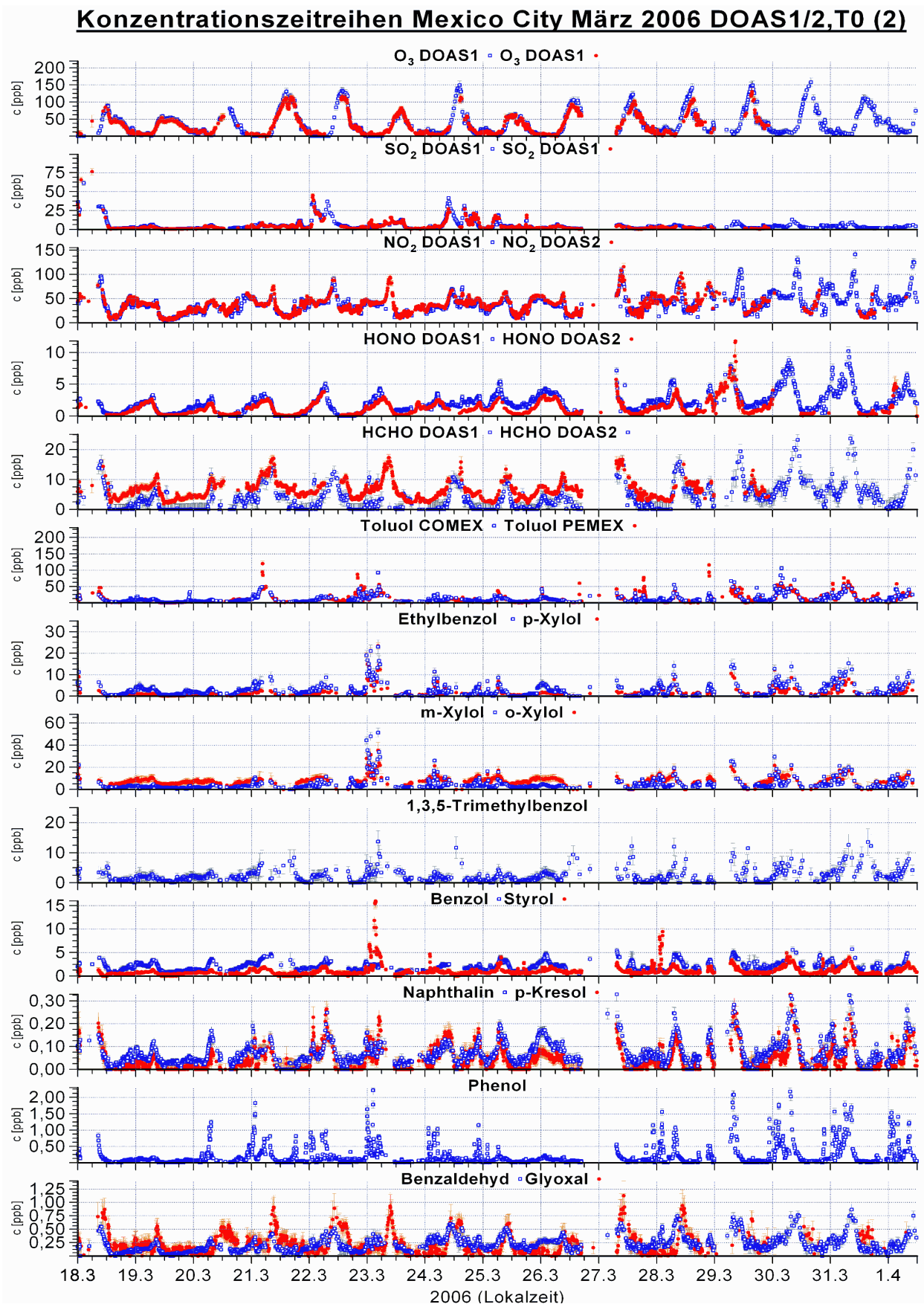


Abbildung 264 Zeitreihen der wichtigsten mit Langpfad-DOAS während MCMA2006 gemessenen Substanzen (18.3-2.4.2006)

Tabelle 22 Übersicht über die mit Langfad-DOAS während MCMA2006 gemessenen Substanzen

Absorber	Gerät	W L*	Mittelwert ⁺	Maximum	Minimum	Tagesgang Maxi- mum	Tagesgang Mini- mum
NO ₂	1-COM	A	39,8±19,4	141±7,1	2,89±0,4	70,4±26,7 (09:30)	18,6±7,58 (14:30)
	2	H	39,6±18,5	133±7,7	5,82±0,5	71,1±26,4 (09:32)	18,9±8,69 (13:44)
	2	I	35,2±16,0	106±6	5,59±0,1	54,1±19,3 (09:20)	18,4±6,85 (14:20)
Glyoxal	2	H	0,26±0,3	1,44±0,3	0±0,2	0,71±0,28 (09:44)	0,071±0,09 (04:24)
HONO	1-COM	A	1,69±1,5	10,2±0,5	0,00±0,06	4,17±2,03 (06:50)	0,80±0,66 (17:00)
	2	I	1,18±1,1	13,8±1,4	0,00±0,2	2,69±0,46 (06:50)	0,27±0,12 (14:30)
HCHO	1-COM	B	6,04±4,2	22,1±2,6	1,85±0,35	10,5±2,81 (09:10)	4,58±1,25 (21:10)
	2	J	6,04±3,1	20,3±1,3	1,67±0,4	10,2±3,86 (08:40)	4,71±1,72 (20:40)
SO ₂	1-COM	B	6,63±8,7	97,3±4,9	0,49±0,2	13,4±19,3 (02:00)	2,87±2,41 (18:40)
	1-PEM	B	8,17±3,89	104±5,2	0,00±0,3	16,6±21,9 (01:10)	2,58±1,36 (19:30)
	2	J	5,47±7,1	76,2±4,2	0,29±0,02	9,49±13,4 (02:00)	3,02±1,42 (15:30)
O ₃	1-COM	B	36,5±37,8	189±10,3	0,00±3,6	97,7±32,2 (14:00)	4,74±4,48 (06:10)
	1-PEM	B	32,4±29,7	224±15,6	0,00±7,1	97,2±41,8 (19:40)	5,88±4,43 (08:30)
	2	J	31,9±30,7	151±10,7	0,00±3,2	82,6±29,1 (14:30)	6,37±2,62 (05:40)
Benzol	1-COM	G	2,18±1,18	8,26±0,75	0,46±0,56	4,90±3,0 (07:00)	0,58±0,7 (16:00)
	1-PEM	G	0,34±0,9	8,58±1,4	0,00±1,2	2,20±1,9 (07:50)	9,3·10 ⁻⁴ ±1,0
Toluol	1-COM	F	12,9±13,8	190±10,5	0,54±0,2	24,6±16,0 (07:20)	4,10±2,17 (14:00)
	1-PEM	F	12,4±15,4	293±16,1	0,00±0,6	26,1±22,1 (07:20)	3,96±1,82 (15:00)
m-Xylol	1-COM	F	4,46±5,1	67,8±5,3	0,00±0,8	8,57±6,64 (07:30)	1,64±0,92 (13:20)
	1-PEM	F	3,55±3,6	36,3±4,0	0,00±2,3	7,60±4,44 (07:30)	2,00±1,07 (15:30)
p-Xylol	1-COM	F	1,62±2,2	25,61±1,8	0,0±0,20	3,34±2,68 (07:00)	0,45±0,40 (14:20)
	1-PEM	F	1,51±1,5	15,2±1,1	0,00±0,3	3,24±1,98 (07:10)	0,58±0,32 (14:40)
o-Xylol	1-COM	F	7,76±4,1	47,6±9,2	0,00±4,0	12,0±5,01 (06:10)	3,20±1,41 (12:50)
	1-PEM	F	2,73±3,3	20,8±7,7	0,00±2,8	5,39±4,21 (06:30)	3,19±2,50 (09:40)
Ethylbenzol	1-COM	F	3,03±3,1	30,0±4,4	0,0±0,3	6,42±3,91 (07:10)	1,00±0,46 (12:50)
	1-PEM	F	3,64±3,8	15,6±4,5	0,00±1,2	7,71±4,47 (07:20)	1,92±1,19 (13:50)
1,3,5- Trimetben.	1-COM	F	2,30±2,3	25,0±4,8	25,0±4,8	4,46±2,65 (06:40)	1,13±0,75 (19:50)
	1-PEM	F	2,20±2,6	18,8±4,6	0,00±2,4	5,03±3,32 (06:50)	1,71±1,35 (19:20)
Phenol	1-COM	E	0,19±0,13	2,02±0,1	0,00±0,02	0,48±0,46 (07:50)	0,053±0,03 (13:30)
	1-PEM	E	0,21±0,12	2,22±0,1	0,00±0,2	0,57±0,51 (06:50)	0,049±0,03 (14:00)
Styrol	1-COM	C	0,92±0,50	15,5±0,9	0,00±0,3	2,18±2,03 (05:50)	0,41±0,20 (12:50)
	1-PEM	C	0,97±0,48	11,6±0,9	0,00±0,4	2,42±2,60 (11:50)	0,31±0,22 (18:20)
m-Cresol	1-COM	D	0,061±0,08	0,47±0,1	0,00±0,10	0,18±0,12 (08:00)	0,019±0,022
p-Cresol	1-COM	D	0,035±0,04	0,23±0,04	0,00±0,02	0,11±0,049 (07:50)	9,8·10 ⁻⁴
o-Cresol	1-COM	D	0,11±0,3	2,02±0,5	0,00±0,1	0,73±0,63 (14:20)	0,01±8,4·10 ⁻³
Benzaldehyd	1-COM	C	0,22±0,2	1,07±0,1	0,00±0,07	0,49±0,16 (09:30)	0,092±0,047
	1-PEM	C	0,21±0,10	1,06±0,1	0,00±0,10	0,45±0,22 (15:40)	0,087±0,13 (23:10)
m-Tolald	1-COM	C	-	0,74±0,2	0,00±0,2	-	-
p-Tolald	1-COM	C	-	0,64±0,3	0,00±0,3	-	-
Naphthalin	1-COM	D	0,071±0,05	0,33±0,02	0,00±0,02	0,19±0,069 (07:30)	0,025±0,021
	1-PEM	D	0,088±0,05	0,45±0,05	0,00±0,02	0,22±0,10 (07:50)	0,024±0,02 (15:00)
1-Methnaph	1-COM	D	0,059±0,04	0,25±0,05	0,00±0,03	0,12±0,048 (07:30)	0,029±0,02 (14:40)
2-Methnaph	1-COM	D	0,053±0,07	0,50±0,2	0,00±0,09	0,24±0,13 (06:00)	0,035±0,03 (14:40)

⁺ Der Fehler ist die mittlere Standardabweichung der Zeitreihe

* Legende für Tabelle 22.

1- DOAS1:

A – 334,28...367,80nm (HONO- Bereich)

B – 292,86...306,60nm (SO₂- Bereich)

C – 283,48...299,10nm Benzaldehyd (Tolualdehyd)

D – 276,71...291,50nm Naphthalin-Bereich

E – 268,66...278,33nm P-Cresol

F – 261,00...274,70nm (Toluol-Bereich)

G – 251,33...265,43nm (Benzol-Bereich)

2 –DOA2:

H – 418,59...459,64nm (Glyoxal –Bereich)

I – 335,70...385,89nm (HONO-Bereich)

J – 297,49...329,43nm (HCHO-Bereich)

K – 617,37...672,57nm (NO₃-Bereich)

8.10.1 Mittlere Tagesgänge

Die mittleren Tagesgänge der bei der MCMA-2006-Kampagne mit Langpfad-DOAS ermittelten Zeitreihen, werden zusammen mit den Messwerten auf den folgenden Seiten (Abbildung 266 bis Abbildung 268) dargestellt. So weit vorhanden, werden die Ergebnisse von den verschiedenen Lichtwegen und die bei MCMA-2003 Kampagne erhaltenen mittleren Tagesgänge (Volkamer 2006a) mit einander verglichen.

Eine Zusammenfassung der wichtigsten mittleren Tagesgänge, d.h. Ozon, NO₂, HONO, HCHO, Glyoxal, der Summe der BTX-Aromate sowie der Photolysefrequenz von Sauerstoff wird in Abbildung 265 gezeigt.

Zusammenfassung Mittlerer Tagesgänge MCMA-2006

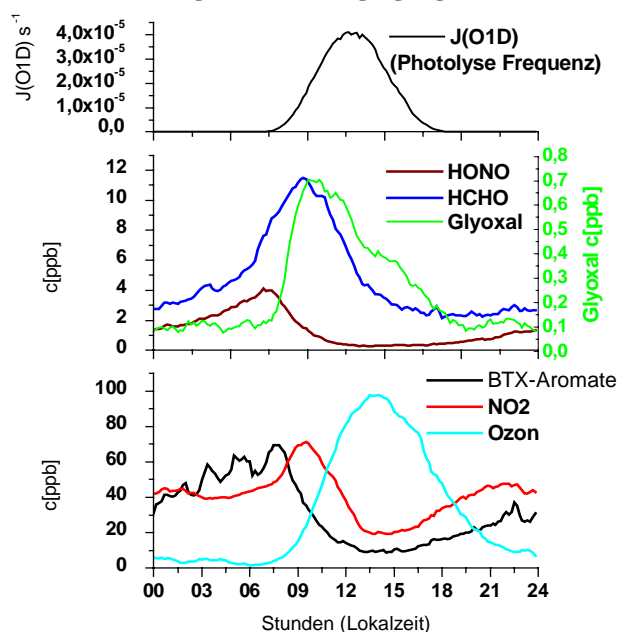


Abbildung 265 Zusammenfassung der wichtigsten mittleren Tagesgänge MCMA2006. (Photolysefrequenz von Volkamer 2006a)

Zwischen den einzelnen Lichtwegen, finden sich im allgemeinen keine größeren Abweichungen in den mittleren Tagesgängen. Mit der Ausnahme von Benzol und o-Xylol, welche später diskutiert werden. Der mittlere Ozon-Tagesgang von DOAS2 zeigt ein geringeres Maximum als der von DOAS1 mit dem kürzeren Lichtweg und ist wahrscheinlich auf Spektrographenstreulicht zurückzuführen.

Eine größere Diskrepanz ergibt sich für salpetrige Säure (HONO) mit deutlich höheren Werten für DOAS1. Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass für DOAS2 zum Ende der Kampagne nur wenige Werte vorliegen. Die 2006 bestimmten Werte liegen etwa Faktor 2,5 über den 2003 ermittelten HONO-Konzentrationen. Die Werte von HCHO liegen dagegen etwa 50% unter den 2003 gemessenen.

Die NO₂-Photolyse und die Ozonproduktion setzen etwa eine Stunde später ein als bei der MCMA-2003, die von April bis Mai durchgeführt wurde, vermutlich aufgrund des späteren Sonnenaufgangs. Der mittlere Tagesgang von Glyoxal zeigt dagegen fast den selben Verlauf.

Für SO₂ ist ein nur schwach ausgeprägter Tagesgang erkennbar, der offensichtlich durch das Ansteigen der Grenzschicht verursacht wird. Für SO₂ wurden jeweils einzelner Ereignisse mit sehr hohen Konzentrationen mit bis zu 100ppb beobachtet. Diese sind wie die Konzentrationsfeldanalyse (8.11.5 Seite 268) zeigt, vor allem auf Kohlekraftwerke im Nordwesten von Mexiko-Stadt zurückzuführen.

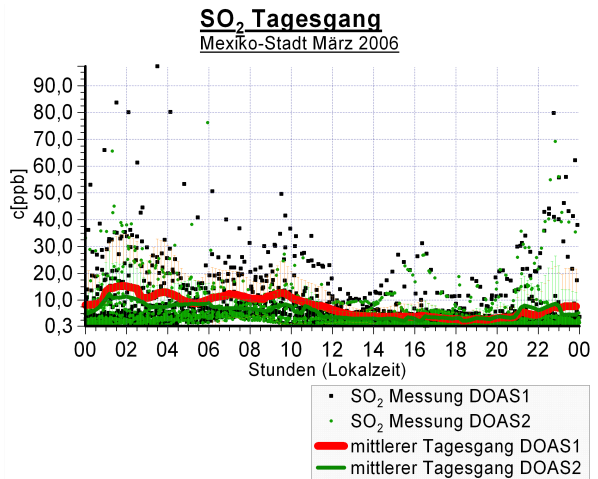
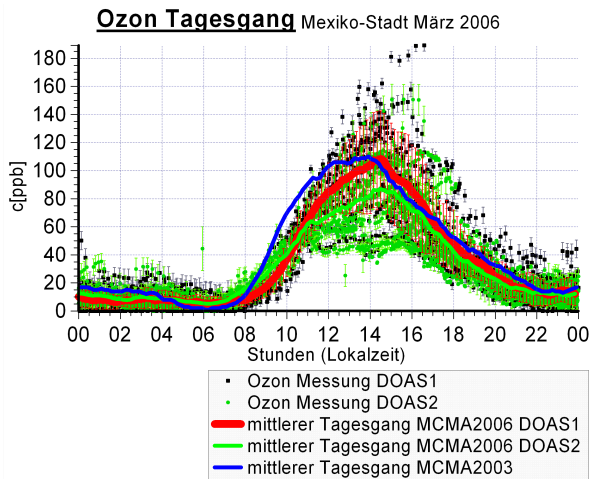
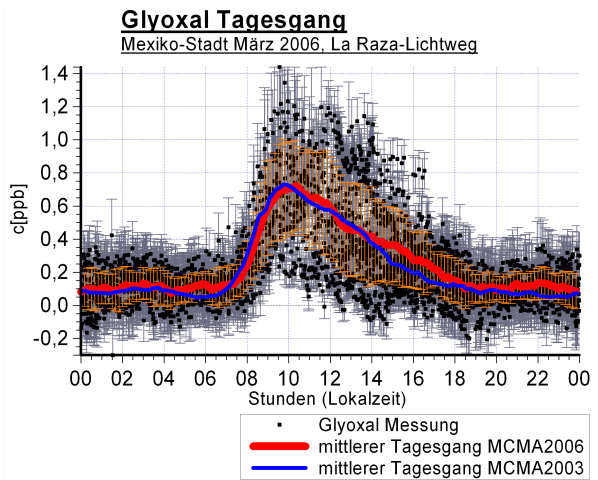
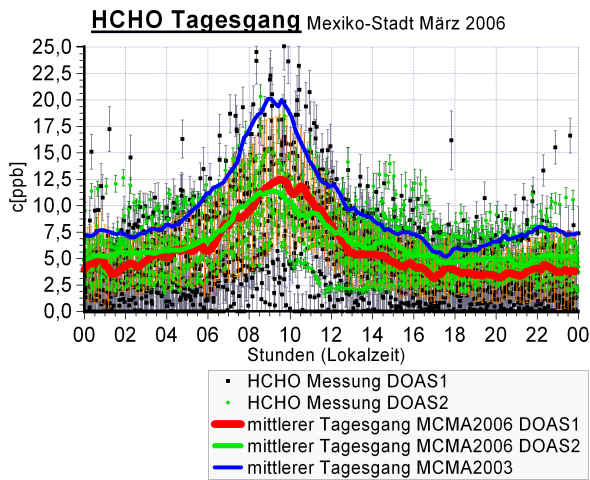
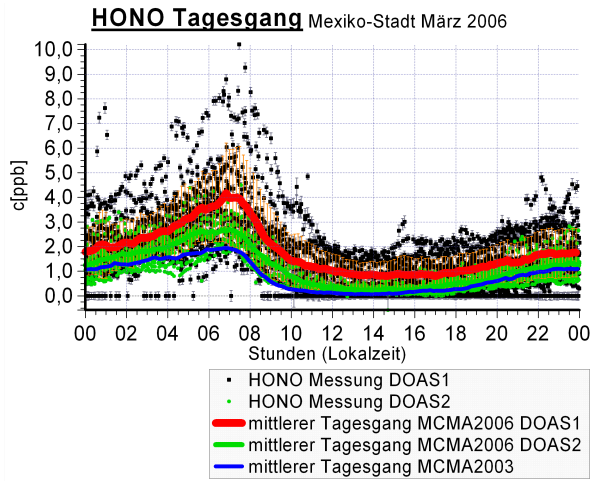
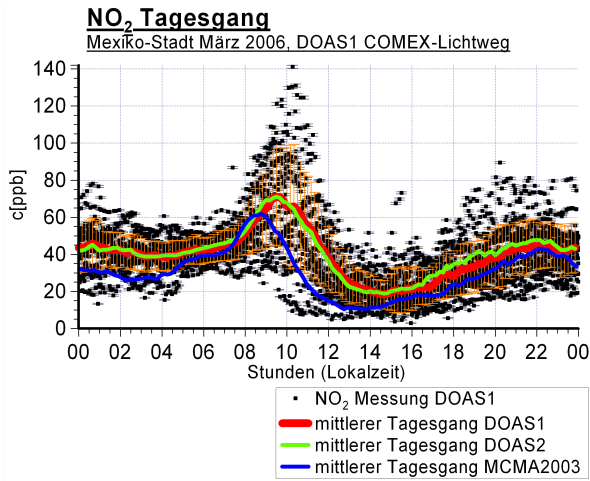


Abbildung 266 mittlere Tagesgänge von NO₂, HONO, HCHO, Glyoxal, Ozon und SO₂ während der MCMA2006 und Vergleich zur MCMA2003

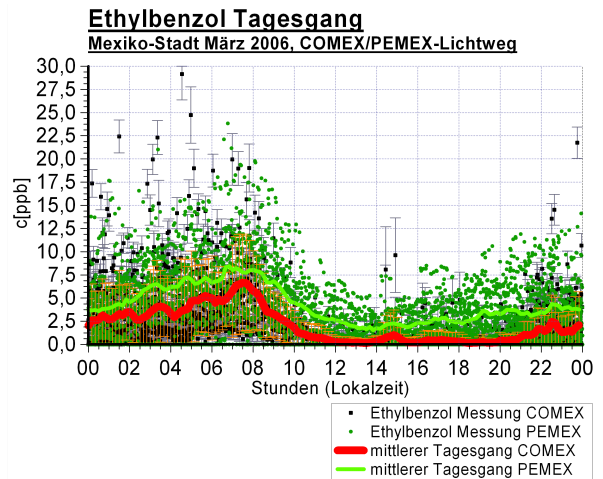
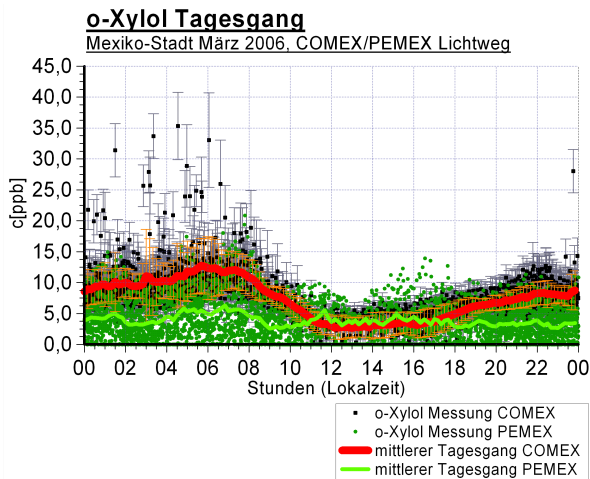
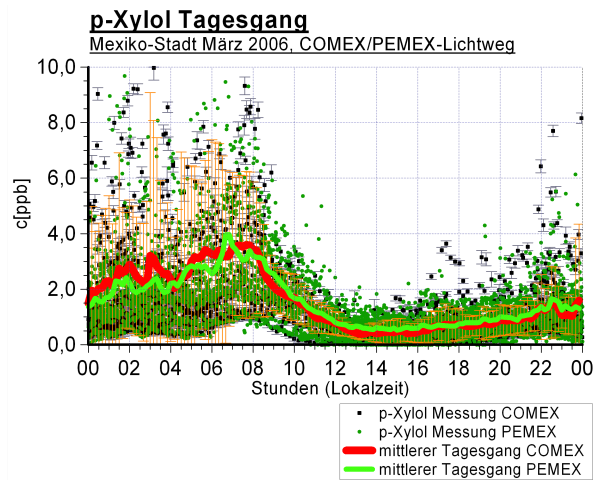
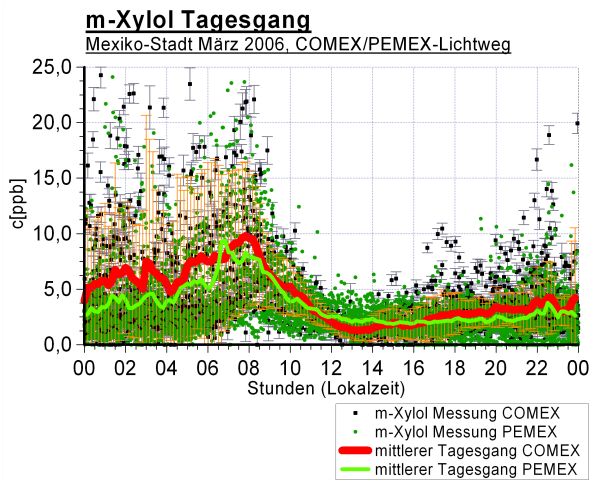
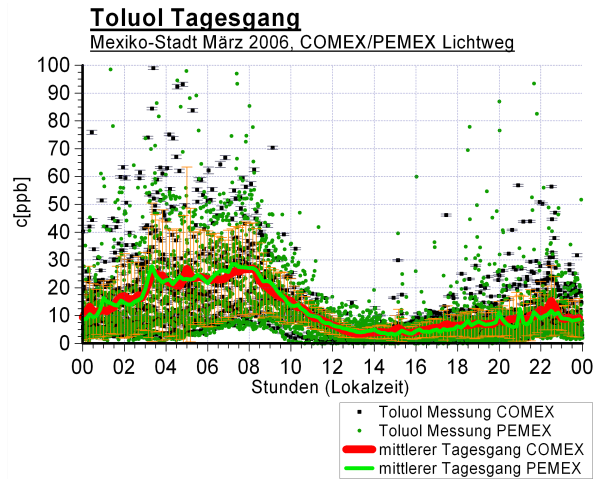
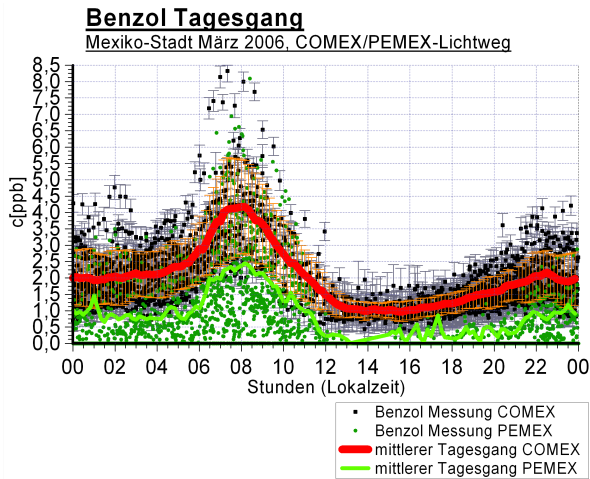


Abbildung 267 mittlere Tagesgänge von Benzol, Toluol, m-Xylol, p-Xylol, o-Xylol sowie Ethylbenzol während der MCMA2006 mit Vergleich der Lichtwege zu den Reflektoren an COMEX und- PEMEX.

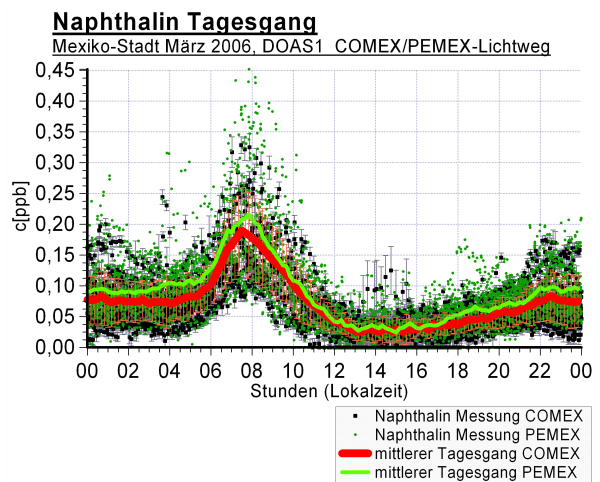
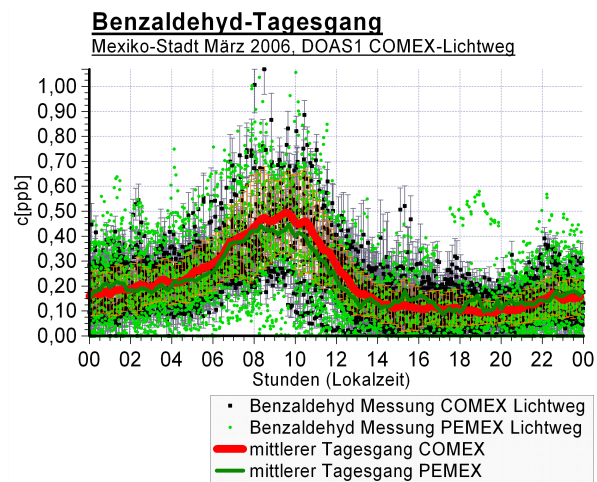
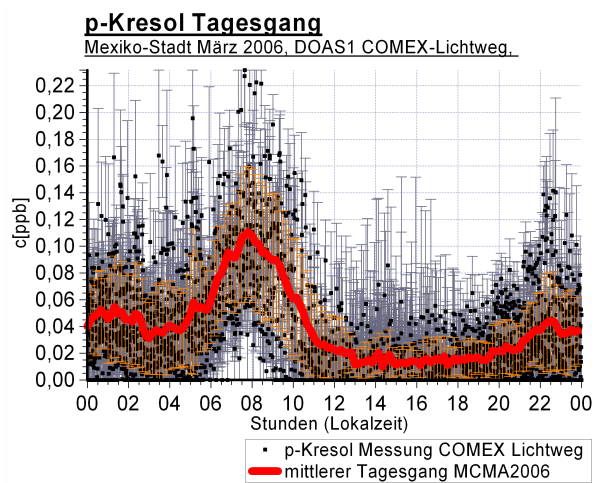
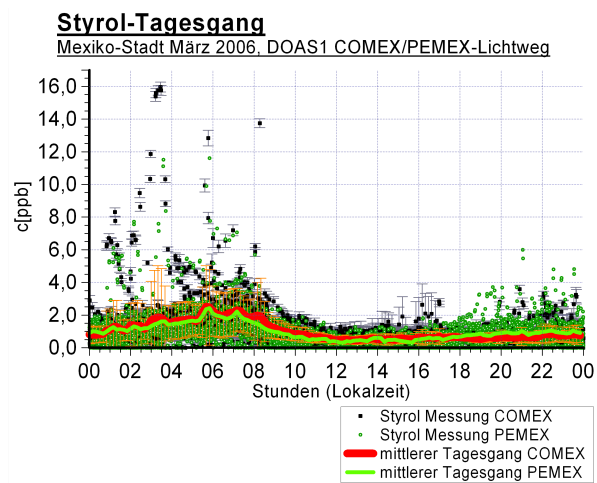
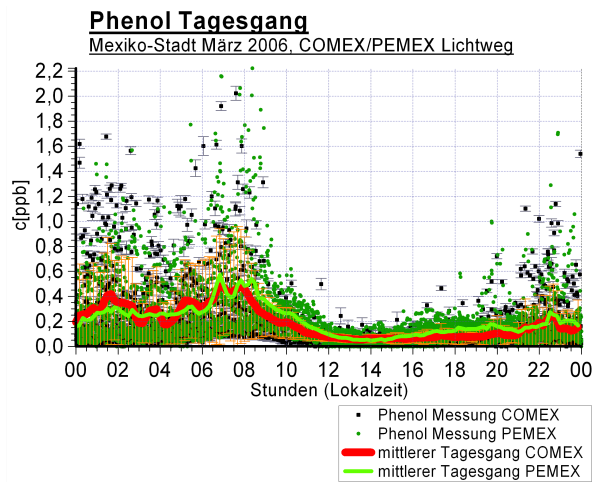
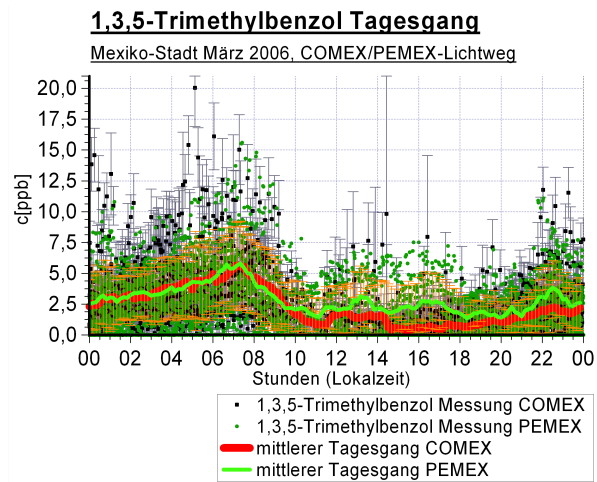


Abbildung 268 mittlere Tagesgänge von 1,3,5-Trimethylbenzol, Phenol, Styrol, p-Kresol sowie Benzaldehyd während der MCMA2006 mit Vergleich der Lichtwege zu den Reflektoren an COMEX und- PEMEX.

8.10.2 Korrelation zwischen aromatischen Verbindungen

Die Korrelation der wichtigsten auf dem COMEX-Lichtweg gemessenen aromatischen Verbindungen zu Benzol, Toluol sowie m-Xylol werden in den folgenden Graphen (Abbildung 272 und Abbildung 273) gezeigt.

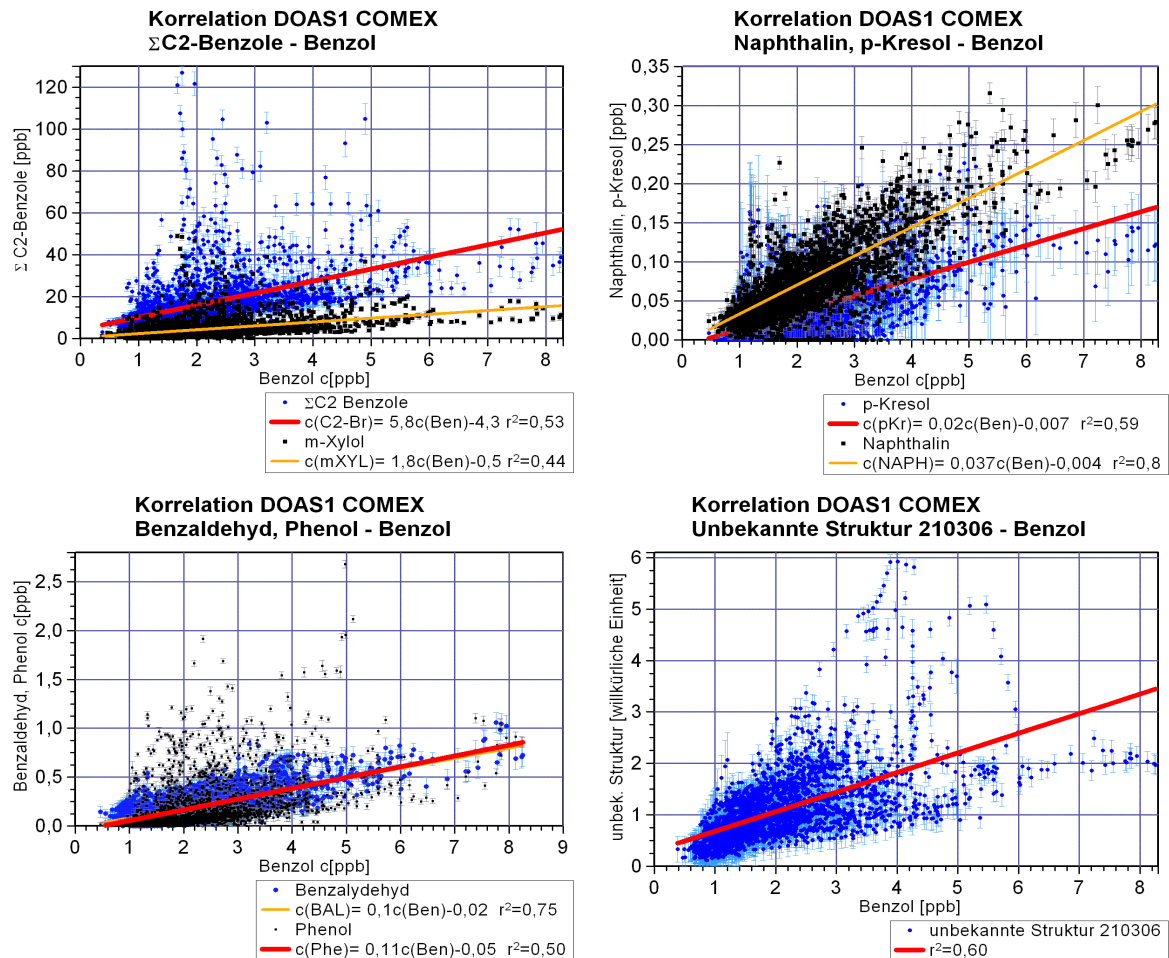


Abbildung 269 Korrelation ausgewählter Aromaten mit Benzol (COMEX Lichtweg)

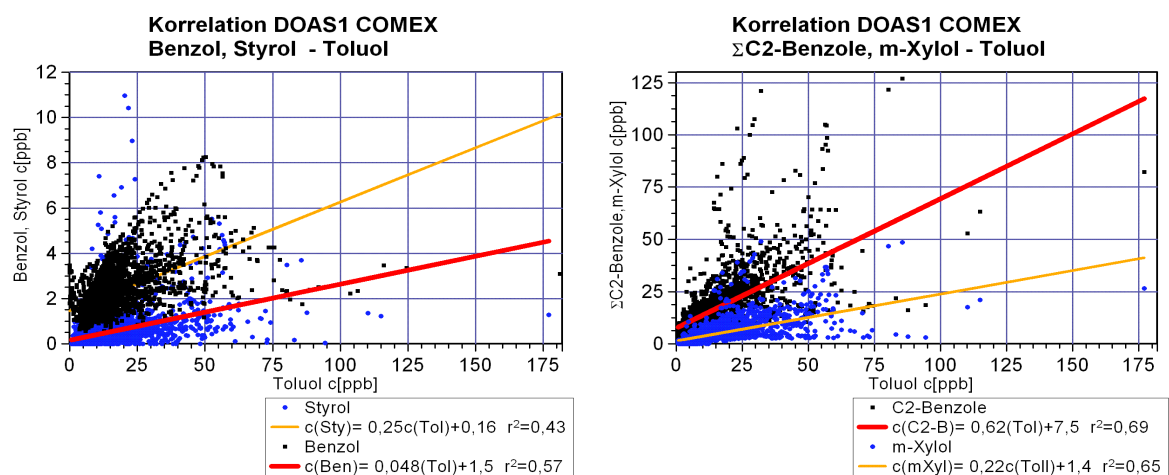


Abbildung 270 Korrelation ausgewählter Aromaten mit Toluol (COMEX Lichtweg)

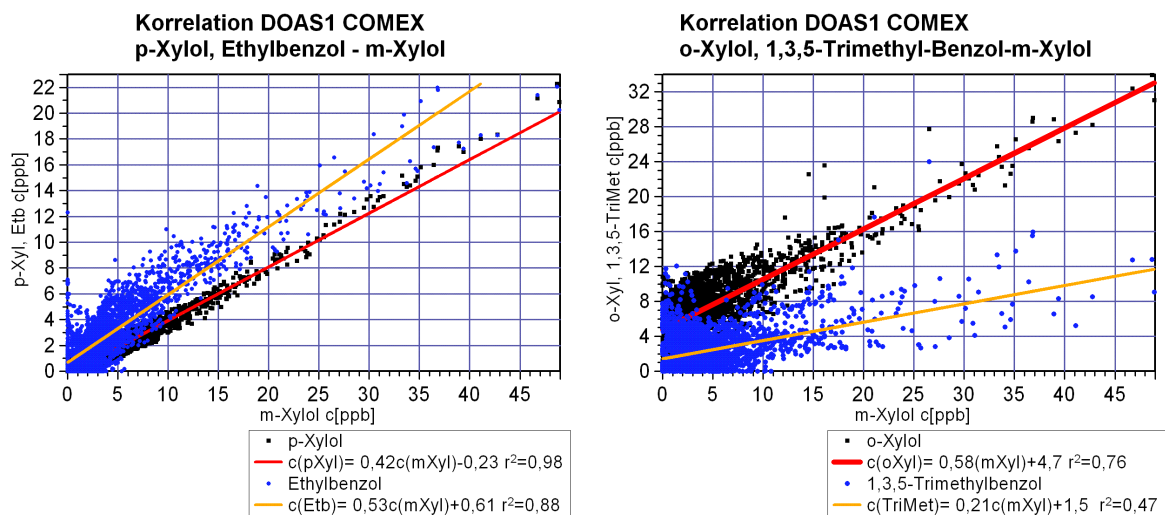


Abbildung 271 Korrelation von p-Xylol, o-Xylol und Ethylbenzol zu m-Xylol (COMEX Lichtweg)

8.10.2.1 Korrelation verschiedener Aromate zu Benzol

Für eine Reihe von weiteren Aromaten gemessen auf dem COMEX-Lichtweg, wurde die Korrelation zu Benzol sowie die Parameter für den linearen Fit nach

$$[\text{Aromat}] = a[\text{Benzol}] + b$$

bestimmt und in Tabelle 23 gezeigt. Auffällig ist die hohe Korrelation zu Naphthalin ($r^2=0,8$)

Tabelle 23 Korrelation verschiedener Aromaten zum Benzol (COMEX-Lichtweg)

Aromat	a	b	r^2
C2-Benzole	$5,7 \pm 0,5$	$4,7 \pm 1$	0,53
m-Xylol	$1,8 \pm 0,2$	$0,53 \pm 0,45$	0,44
p-Xylol	$0,77 \pm 0,08$	$-0,02 \pm 0,2$	0,43
o-Xylol	$1,5 \pm 0,17$	$4,3 \pm 0,36$	0,47
Ethylbenzol	$1,6 \pm 0,11$	$-0,44 \pm 0,2$	0,66
Toluol	$0,67 \pm 0,06$	$0,34 \pm 1,17$	0,57
Naphthalin	$0,037 \pm 0,002$	$-0,0036 \pm 0,008$	0,80
Phenol	$0,11 \pm 0,01$	$0,055 \pm 0,027$	0,50
Benzaldehyd	$0,10 \pm 0,007$	$-0,018 \pm 0,018$	0,75
p-Kresol	$0,021 \pm 0,003$	$-0,008 \pm 0,008$	0,59
Styrol	$0,27 \pm 0,034$	$-0,08 \pm 0,07$	0,42

8.10.2.2 Korrelation verschiedener Aromate zu Toluol

Tabelle 24 zeigt die Korrelation und Fitkoeffizienten ausgewählter Aromate zu Toluol. Die Korrelationen sind nicht sehr ausgeprägt, dies liegt an einzelnen Ereignissen mit sehr hoher Toluolkonzentration, bei der als Quelle der Einsatz von Toluol als Lösungsmittel vermuten wird.

Tabelle 24 Korrelation verschiedener Aromaten zum Toluol (COMEX-Lichtweg)

Aromat	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i> ²
C2-Benzole	0,7±0,038	7,3±0,47	0,69
m-Xylol	0,25±0,017	1,2±0,2	0,65
p-Xylol	0,11±0,007	0,22±0,083	0,66
o-Xylol	0,17±0,015	5,1±0,2	0,57
Ethylbenzol	0,17±0,007	0,82±0,09	0,74
1,3,5-Trimethylbenzol	0,10±0,008	1,0±0,1	0,59
Styrol	0,025±0,0035	0,16±0,04	0,43
Phenol	0,012±7,6·10 ⁻⁴	0,16±0,01	0,62
Benzaldehyd	6,4·10 ⁻³ ±8,1·10 ⁻⁴	0,12±0,01	0,51
Naphthalin	2,7·10 ⁻³ ±2·10 ⁻⁴	0,035±0,003	0,62
p-Kresol	1,6·10 ⁻³ ±1,7·10 ⁻⁴	0,16±0,002	0,48

8.11 Vergleich mit Ergebnissen vom Protonen-Transfer-Reaktions-Massenspektrometer (PTR-MS)

Eines der weiteren bei der MCMA-2006 eingesetzten Instrumente am Standort der Langpfad-DOAS-Teleskope, dem IMP, war ein Protonen-Transfer-Reaktion-Massenspektrometer (PTR-MS) von Texas A&M University, *Zheng 2007*. Mit diesem wurde eine große Zahl von VOCs bestimmt. Die Ionisierung der zu detektierenden Moleküle erfolgt bei diesem Instrument über Reaktionen mit Hydronium-Ionen.

Mit diesem Instrument stehen Punktmessung von flüchtigen Aromaten zur Verfügung, die zusammen mit den Langpfad-DOAS-Messungen auf den beiden Lichtwegen, ein Bild von der räumlichen Verteilung der Aromate ergeben. Deshalb werden die Zeitreihen von Benzol, Toluol, der Summe der C2-Benzole, Styrol sowie Phenol der DOAS-Messung der beiden Lichtwege mit den Ergebnissen des PTR-MS verglichen. Die Zeitauflösung dieses Gerätes ist mit ca. einer Minute sehr hoch. Für den Vergleich mit den DOAS-Messungen wurden alle Zeitreihen, auch die aus den DOAS-Messungen, auf 10min gemittelt. Dadurch ergeben sich auch für die DOAS-Messungen zum Teil geringere Maximalwerte als zuvor angegeben. Die Zeitreihen für die gesamte Kampagne sind in den Abbildungen Abbildung 274 bis Abbildung 279 auf den Seiten 264 bis 266 dargestellt. Einen Ausschnitt vom 8.3.-10.3.2006 zeigen Abbildung 280 bis Abbildung 284 (Seite 267 bis 269).

8.11.1 Vergleich LP-DOAS mit PTRMS: Benzol

Abbildung 274 zeigt die Zeitreihen von Benzol für von DOAS 1 vom COMEX- und PEMEX-Lichtweg sowie vom PTR-MS. Abbildung 280 zeigt einen Ausschnitt der Zeitreihe. Der Verlauf aller drei Kurven zeigt große Ähnlichkeiten, der morgendliche Anstieg stimmt bei allen überein und auch Ereignisse mit besonders hohen Benzolwerten >6ppb treten fast immer zu gleichen Zeit auf. Jedoch liegen am PTR-MS die Spitzewerte oft deutlich über den der DOAS-Messungen. Aus der Korrelation ergibt sich ein Faktor von 1,25. Für den 18.3.2006 gegen 6:00 gibt das PTR-MS einen Benzolwert von 24ppb an, dies liegt weit über den üblichen mittleren Werten. Jedoch liegen keine Messwerte vom DOAS führen diesen Zeitpunkt vor. Am PEMEX-Lichtweg fallen die Werte für Benzol am frühen Nachmittag unter die Nachweisgrenze. Der Tagesgang in Abbildung 267 lässt einen Offset zwischen den Werten vom COMEX- und PEMEX-Lichtweg erkennen, der so bei den anderen Aromaten nicht sichtbar ist. Dies ist möglicherweise auch ein Artefakt, hervorgerufen durch die starken Reststrukturen, welche bei der Auswertung im Bereich der Benzolab-

sorptionen entstehen. Der mittlere Tagesgang für den COMEX-Lichtweg zeigt ein sehr ausgeprägtes Maximum mit etwa 4ppb gegen 8 Uhr. Damit kann auf den Verkehr als Hauptquelle geschlossen werden.

In Abbildung 272 sind die Werte für Benzol vom PTR-MS gegen die Benzolwerte vom DOAS1 COMEX-, bzw. PEMEX Lichtweg aufgetragen. Es ergeben sich folgende Werte der linearen Anpassung und des Korrelationskoeffizienten.

Aromat	a	b	r^2
Benzol COMEX	1,27±0,18	-1,79±0,2	0,75
Benzol PEMEX	1,25±0,19	-0,7±0,43	0,73

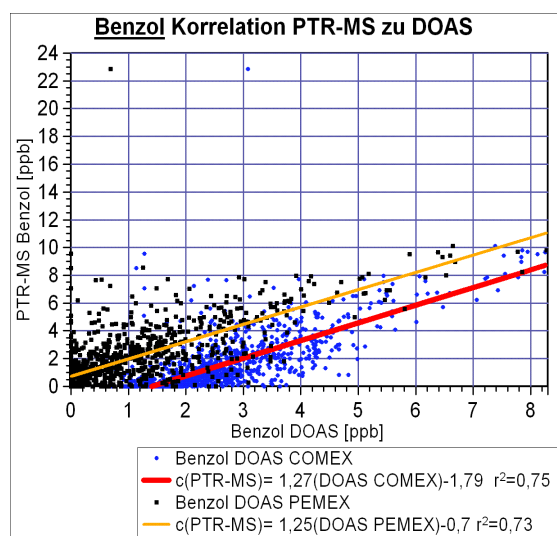


Abbildung 272 Korrelation zwischen Benzolwerten von PTR-MS, sowie DOAS1 von COMEX- und PEMEX-Lichtweg

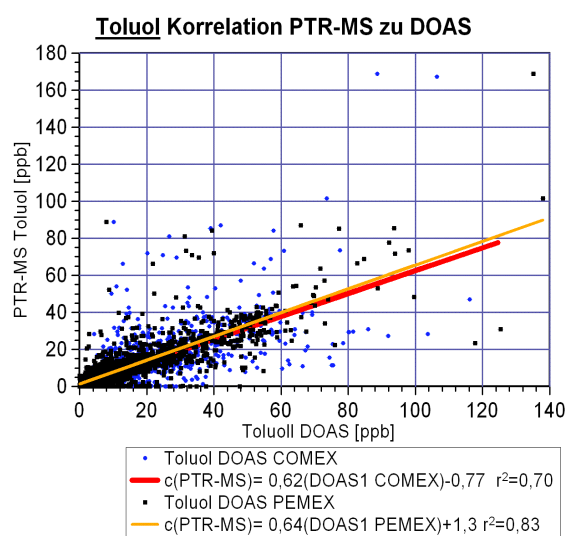


Abbildung 273 Korrelation zwischen Toluolwerten von PTR-MS, sowie DOAS1 von COMEX- und PEMEX-Lichtweg

8.11.2 Vergleich LP-DOAS mit PTRMS: Toluol

In den Toluolzeitreihen Abbildung 275 zeigen sich deutliche Unterschiede im Auftreten von Spitzenwerten. So liegt z.B. am 8.3.2006 mit 180ppm im 10-Minutenmittel am COMEX-Lichtweg der Wert weit über denen vom PEMEX-Lichtweg und PTR-MS mit 100ppb (Abbildung 281). Solche Ereignisse mit sehr hohen Toluolwerten für eine der drei Messreihen kommen häufig vor. Damit muss es sich um räumlich begrenzten Wolken von Toluol handeln. Sie treten vermehrt während der Nacht und am Morgen auf und sind oft nicht mit den anderen Aromaten korreliert. Die Ursache für solche hohen Konzentrationen wird somit in der Verwendung von Toluol als Lösungsmittel vermutet. Der Tagesgang in Abbildung 267 ist mit einem morgendlichen Mittel von 28ppb deutlich weniger ausgeprägt als für Benzol.

In Abbildung 273 sind die Werte für Toluol vom PTR-MS gegen die Toluolwerte vom DOAS1 COMEX-, bzw. PEMEX Lichtweg aufgetragen. Für die lineare Anpassung ergeben sich folgende Werte.

Aromat	a	B	r^2
Toluol COMEX	0,62±0,056	-0,77±0,2	0,70
Toluol PEMEX	0,64±0,048	1,3±0,43	0,83

Die Werte vom kürzen PEMEX-Lichtweg zeigen mit $r^2=0,83$ eine deutlich höhere Korrelation als die vom zum weiter entfernt liegenden Reflektor. Dies wurde für Benzol so nicht beobachtet, jedoch sind die Fehler für auf dem kurzen PEMEX-Lichtweg sehr hoch.

Auffällig sind die sehr unterschiedlichen Faktoren a . Während am PTR-MS $\approx 25\%$ höhere Benzolwerte gemessen wurden, liegen die Toluolwerte $\approx 38\%$ unter den mit DOAS gemessenen. Die Ursache könnte auch in der räumlichen Verteilung liegen.

8.11.3 Vergleich LP-DOAS mit PTRMS: Xylole und Ethylbenzol

Da sich mit einem Massenspektrometer Moleküle gleicher Masse nicht unterscheiden lassen, kann mit dem PTR-MS nur die Summe Xylol- und Ethylbenzolkonzentration gemessen werden. Xylole und Ethylbenzol werden deshalb hier als C2-Benzole zusammengefasst. In Abbildung 276 werden die entsprechenden Zeitreihen vom DOAS und PTR-MS gezeigt. Alle Zeitreihen zeigen einen ähnlichen Verlauf mit vergleichbaren Maximalwerten, wobei die Werte vom PEMEX-Lichtweg meist leicht darunter liegen. Dies könnte daran liegen, dass o-Xylol auf dem kurzen Lichtweg nicht ausreichend nachweisbar ist. Dies zeigt auch der mittlere Tagesgang von o-Xylol für den PEMEX-Lichtweg, bei dem im Gegensatz zum COMEX-Lichtweg kein morgendliches Maximum vorliegt (Abbildung 267). Für m- und p-Xylol sowie Ethylbenzol stimmen die mittleren Tagesgänge dagegen gut überein.

Für den COMEX-Lichtweg sind die C2-Benzole aufgeschlüsselt in Abbildung 277 dargestellt. Dabei zeigt sich eine hohe Übereinstimmung im Verlauf zwischen den einzelnen C2-Benzolen. Dies wird auch durch die Korrelationsplots zwischen Ethylbenzol und Xylole bestätigt.

8.11.4 Vergleich LP-DOAS mit PTRMS: Phenol und Styrol

Styrol (Abbildung 278 und Abbildung 283) und Phenol (Abbildung 279 Abbildung 284) zeigen jeweils einen ähnlichen Verlauf vor allem zwischen den DOAS-Messungen. Dies gilt besonders für das Styrol. Das PTR-MS liefert im allgemeinen deutlich niedrigere Werte mit, Ausnahme von Ereignissen mit sehr hohen Werten über 8ppb. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um Lösungsmitteldämpfe, wobei im Gegensatz zum Toluol, die Wolken von Styroldämpfen ausgedehnter sind, da sich meist in allen drei Zeitreihen zur gleichen Zeit hohe Werte finden. Die Tagesgänge sind in Abbildung 268 zu sehen.

Benzol:

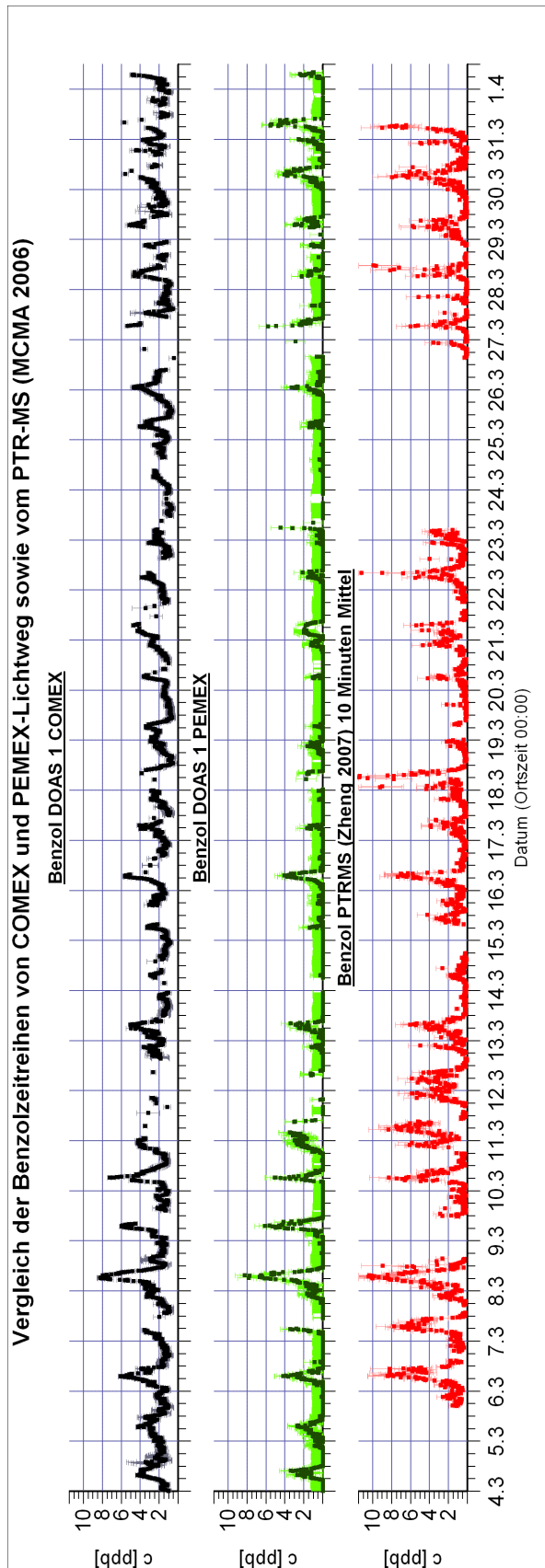


Abbildung 274 Zeitreihen Benzol von DOAS CO-MEX/PEMEX-Lichtweg, sowie PTR-MS

Toluol:

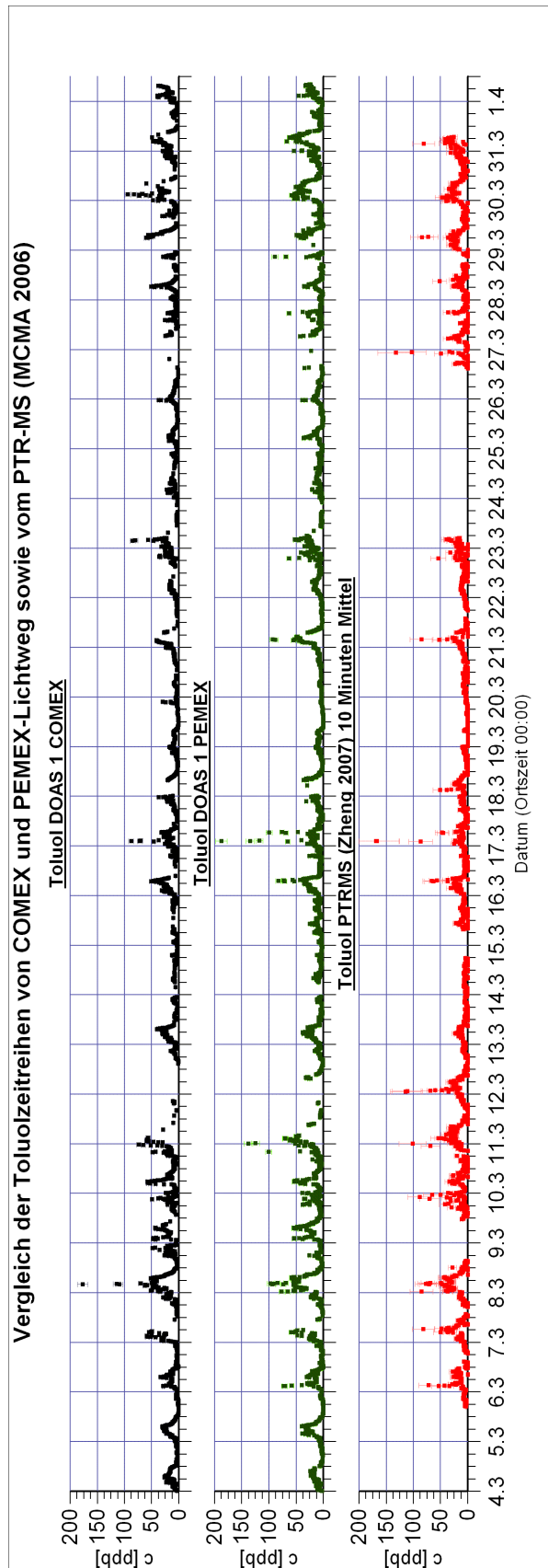


Abbildung 275 Zeitreihen von Toluol DOAS1 CO-MEX-Lichtweg,

C2-Benzole:

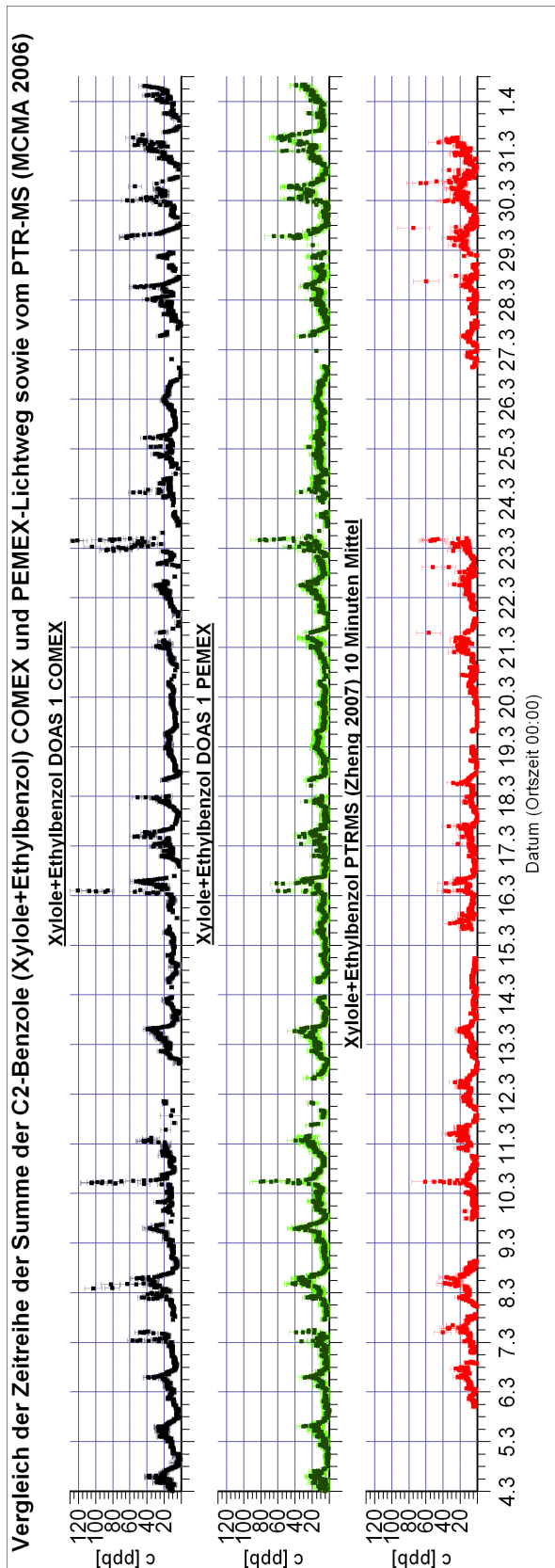


Abbildung 276 Zeitreihen der Summe der C2-Benzole von DOAS COMEX/PEMEX-Lichtweg, sowie PTR-MS

p,m,o-Xylol und Ethylbenzol von DOAS1

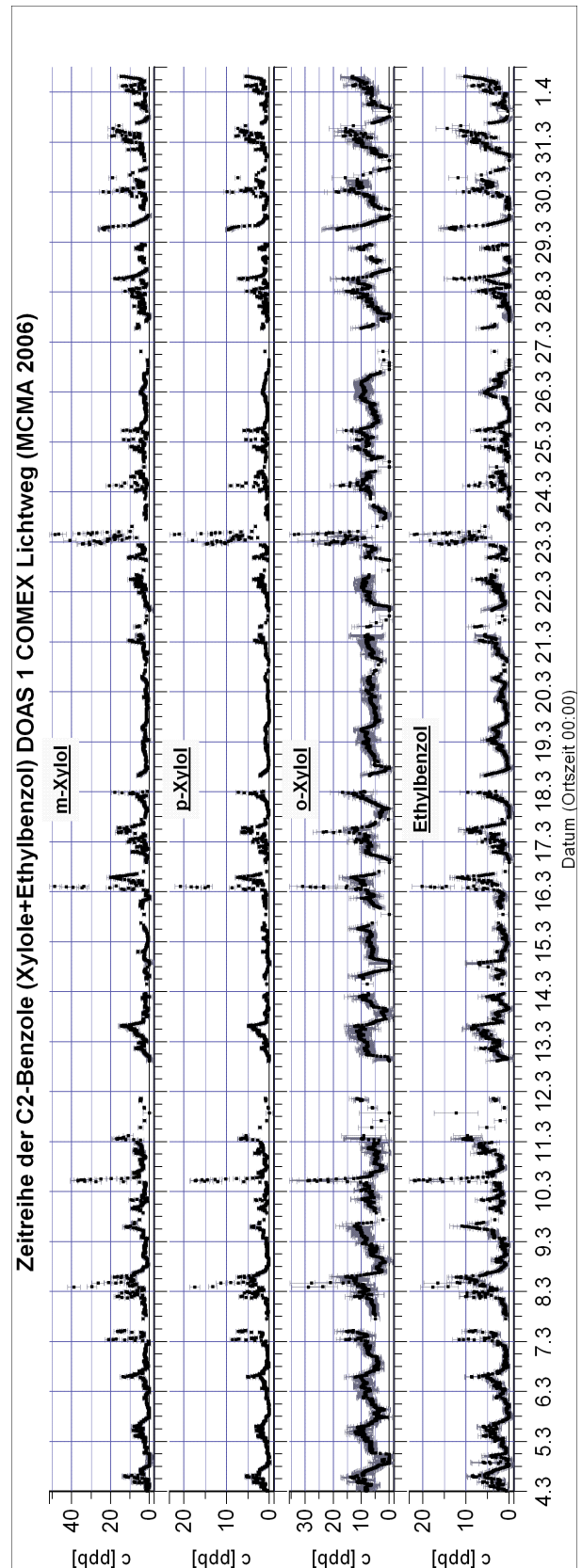


Abbildung 277 Zeitreihen der einzelnen C2-Benzole von DOAS1 COMEX-Lichtweg,

Styrol:

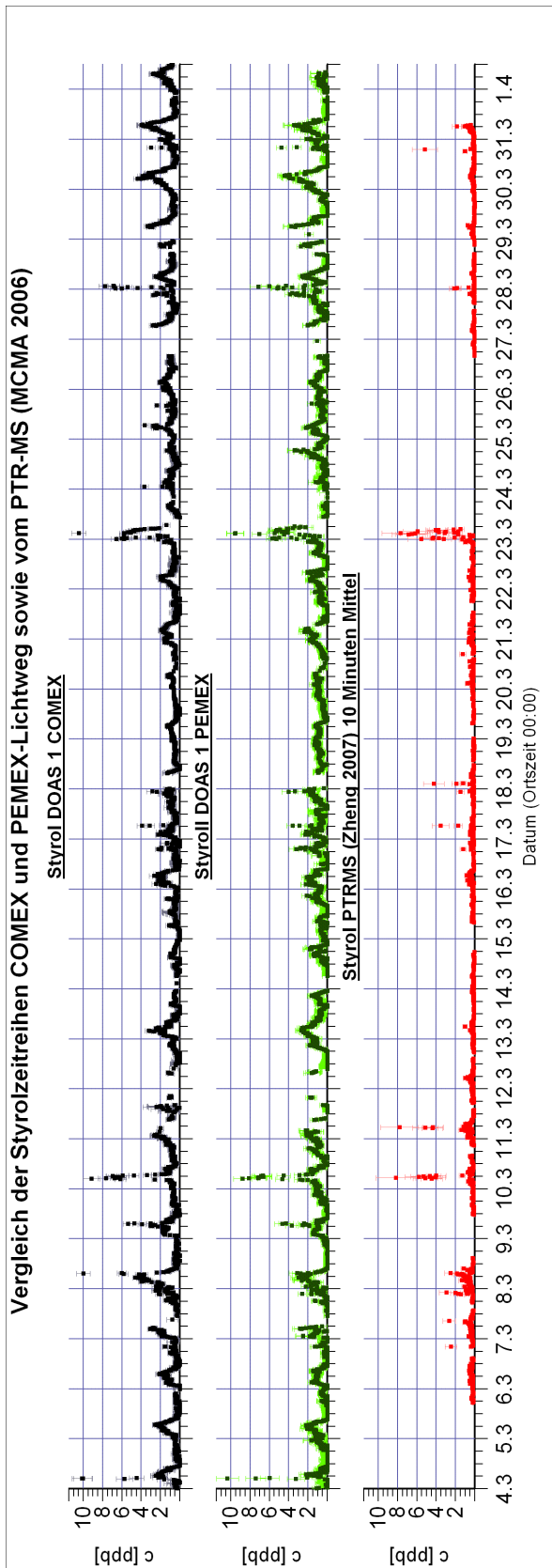


Abbildung 278 Zeitreihen von Styrol DOAS CO-MEX/PEMEX-Lichtweg, sowie PTR-MS

Phenol:

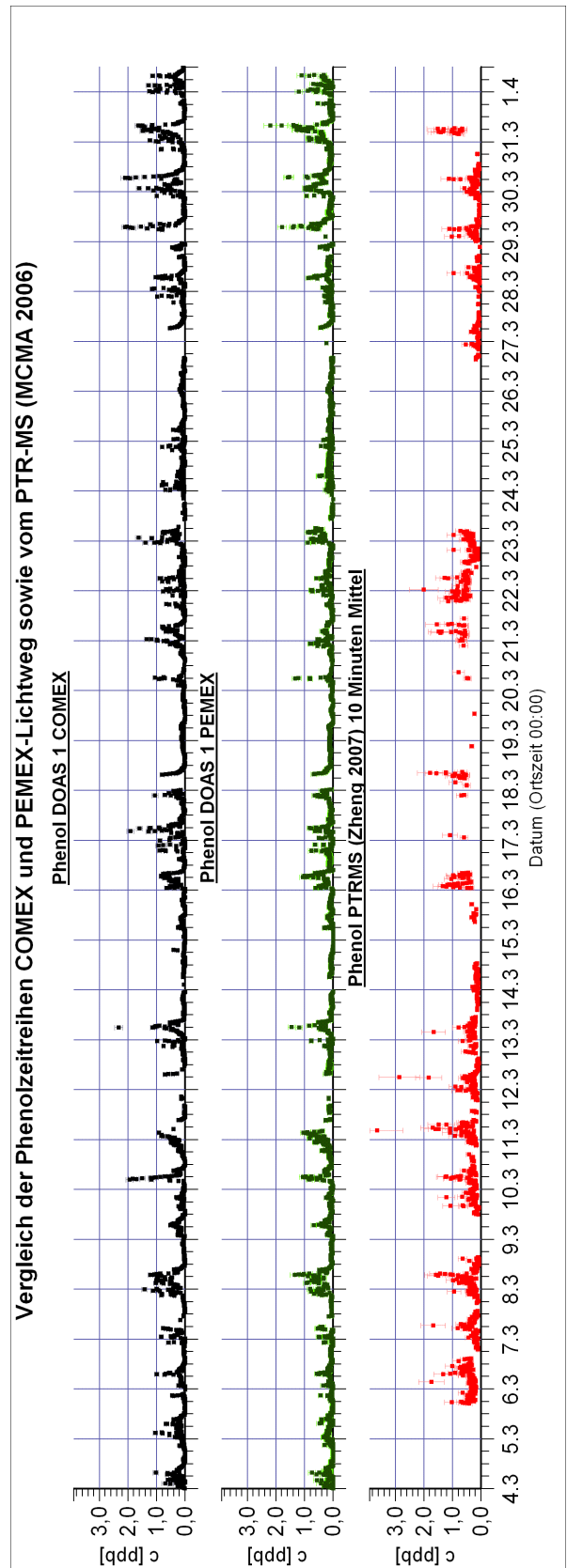


Abbildung 279 Zeitreihen von Phenol DOAS CO-MEX/PEMEX-Lichtweg, sowie PTR-MS

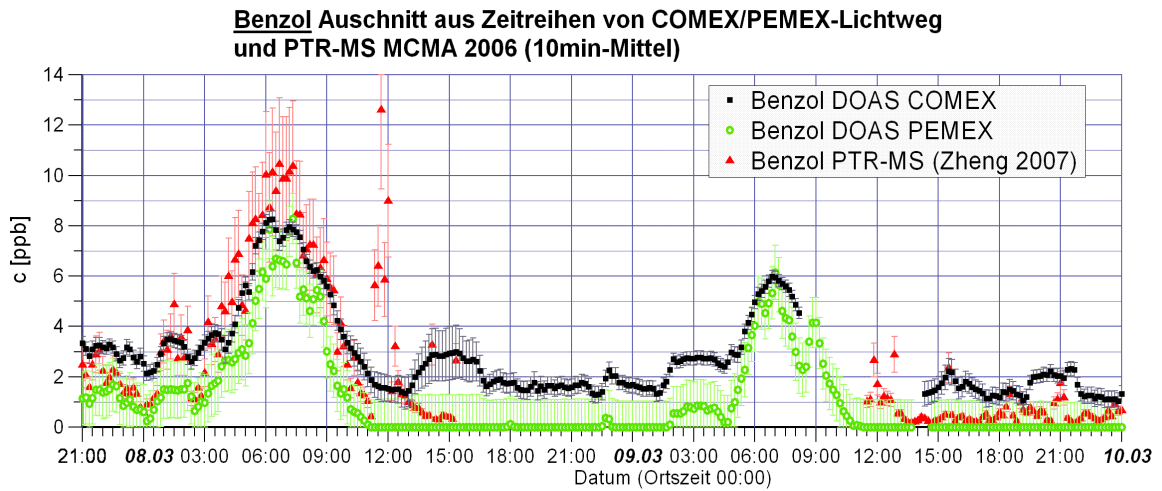


Abbildung 280 Ausschnitt aus der Zeitreihe für Benzol mit Vergleich zu PTR-MS

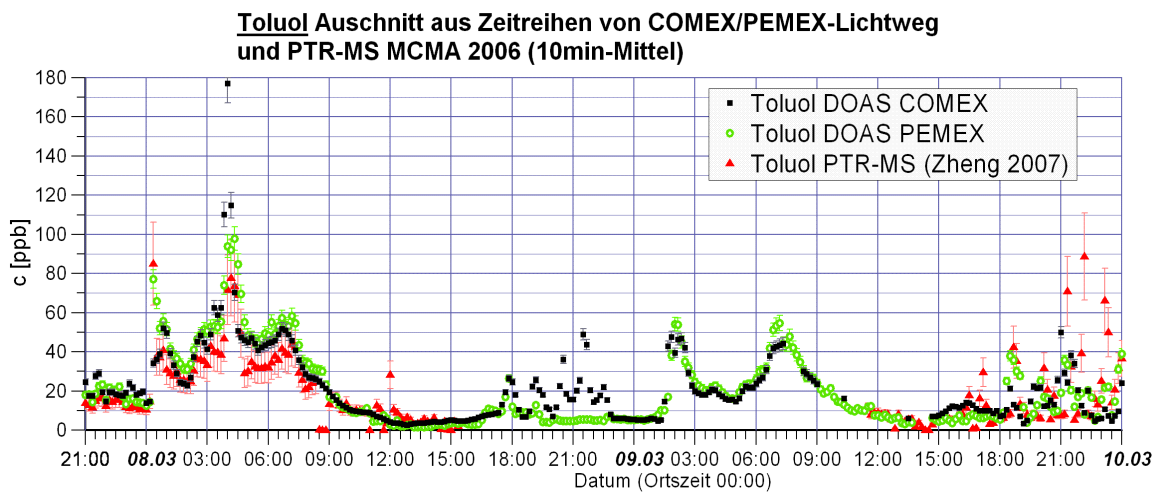


Abbildung 281 Ausschnitt aus der Zeitreihe für Toluol mit Vergleich zu PTR-MS

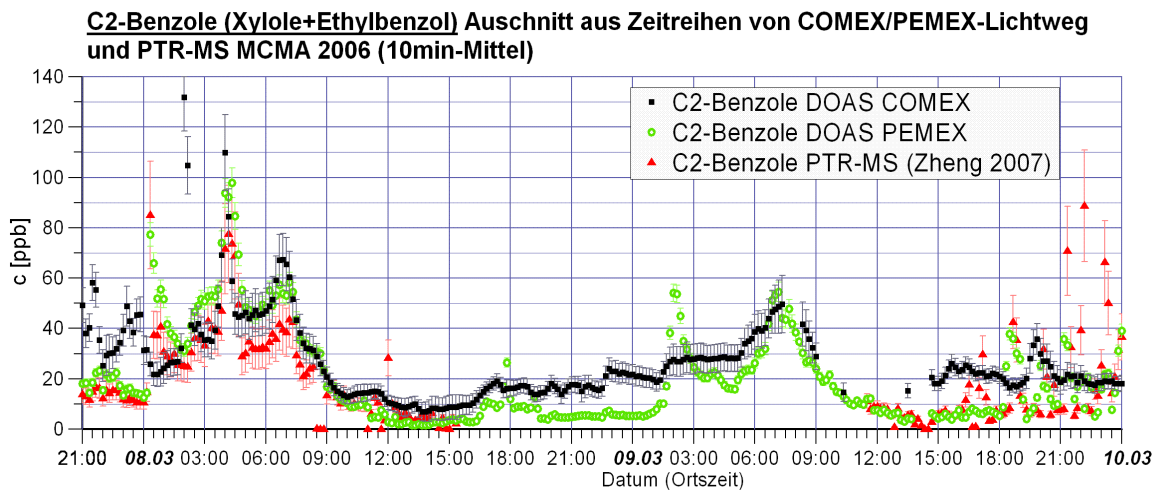


Abbildung 282 Ausschnitt aus der Zeitreihe für die Summe aus den C2-Benzolen mit Vergleich zu PTR-MS

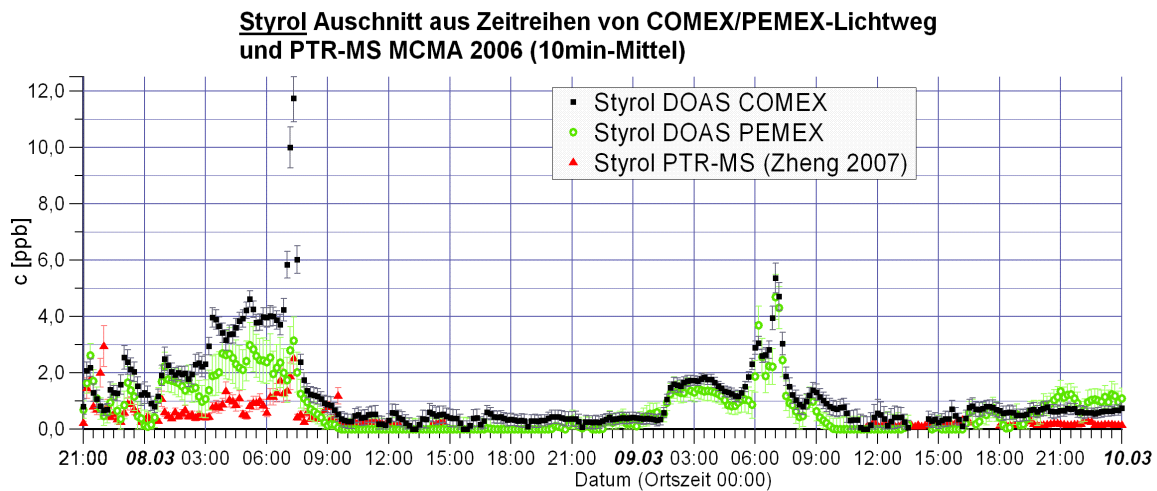


Abbildung 283 Ausschnitt aus der Zeitreihe für Styrol mit Vergleich zu PTR-MS

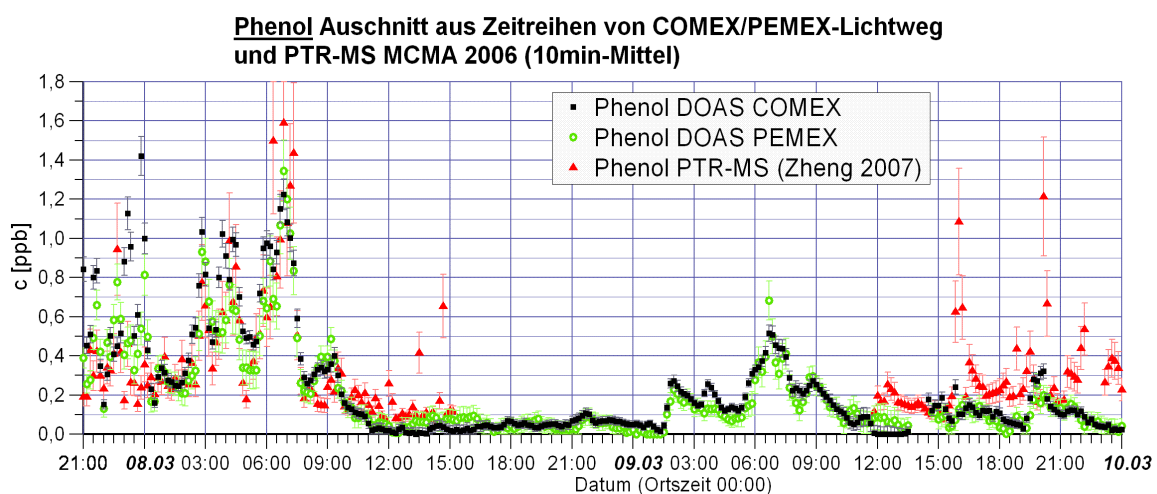


Abbildung 284 Ausschnitt aus der Zeitreihe für Phenol mit Vergleich zu PTR-MS

8.11.5 Konzentrationsfeldanalyse

Ein erstes Produkt der während der MCMA2006-Kampagne ermittelten Zeitreihen ist die räumliche Analyse der Quellen verschiedener Spurenstoffe. Diese wird aus der Faltung der jeweiligen Zeitreihe mit dem Windfeld bestimmt. Auf diese Weise die räumliche Verteilung Quellen gewonnen, welche die Konzentration am Messort während des entsprechenden Zeitraumes bestimmen. Eine ausführliche Beschreibung der Methode findet sich bei *de Foy et al. 2006*.

An dieser Stelle werden die Ergebnisse für Toluol, Benzol (beide Abbildung 285), NO₂, HCHO (beide Abbildung 286) und SO₂ (Abbildung 287) gezeigt. Diese Graphiken wurden von *de Foy 2007* aus den zuvor präsentierten Zeitreihen erzeugt. Die Farbskala gibt die relative Quellstärke an. Die Grenze des Siedlungsgebietes der MCMA ist violett dargestellt. Zusätzlich sind Höhenlinien eingezeichnet. Die Kantenlänge eines Pixel beträgt 6km. Deshalb kann mit diese Methode nicht die lokale Verteilung von Quellen innerhalb der unmittelbaren Umgebung bestimmt werden. Dazu wäre die Kenntnis des lokalen Windfeldes in ausreichender Genauigkeit nötig.

Die Quellen von Benzol und Toluol in Abbildung 285 zeigen eine unterschiedliche Verteilung. Während das Benzol relativ gleichmäßig emittiert wird, zeigt sich für Toluol neben dem Stadtzentrum eine ausgeprägte Quelle im Nordwesten. Dies entspricht dem Raffineriekomplex bei Tula (*Molina et al. 2006*). Für bei Substanzen wird die stärkste Quelle süd-

lich der MCMA bestimmt. Für Benzol ist nach dieser Analyse, das einzige quellenfreie Gebiet die Zone der Vulkane im Südosten.

Für NO₂ und HCHO (Abbildung 286) sind die Quellen sehr gleichmäßig verteilt. Eine besonders starke Quelle ist aber immer im Nordwesten zu erkennen. Die Konzentrationsfeldanalyse für SO₂ schließt auf starke Quellen vor allem im Nordwesten von Mexiko-Stadt. In dieser Zone befinden sich neben der bereits erwähnten Raffinerie auch große Kohlekraftwerke (Molina et al. 2006).

Benzol (COMEX-Lichtweg):

Toluol (COMEX-Lichtweg)

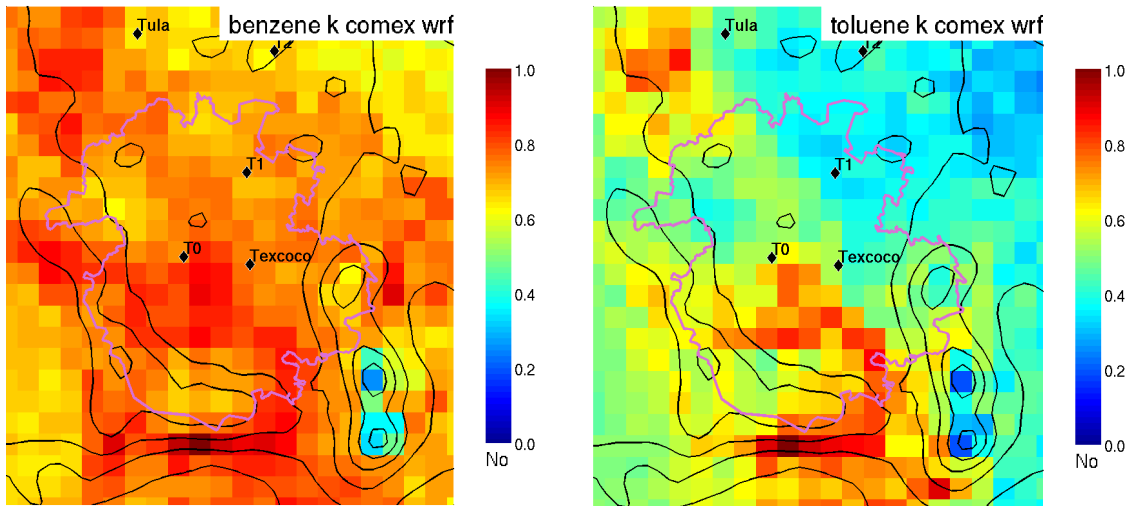


Abbildung 285 Konzentrationsfeldanalyse für Benzol (links) und Toluol (rechts). Die Farbskala gibt die relative Quellstärke an. Ein Feld hat eine Kantenlänge von 6km. Für Toluol sind ausgeprägte Quellen sowohl im Nordwesten als auch im Zentrum und Süden von Mexiko-Stadt zu erkennen. (Graphen von de Foy 2007)

NO₂ (DOAS 2):

HCHO (DOAS 2):

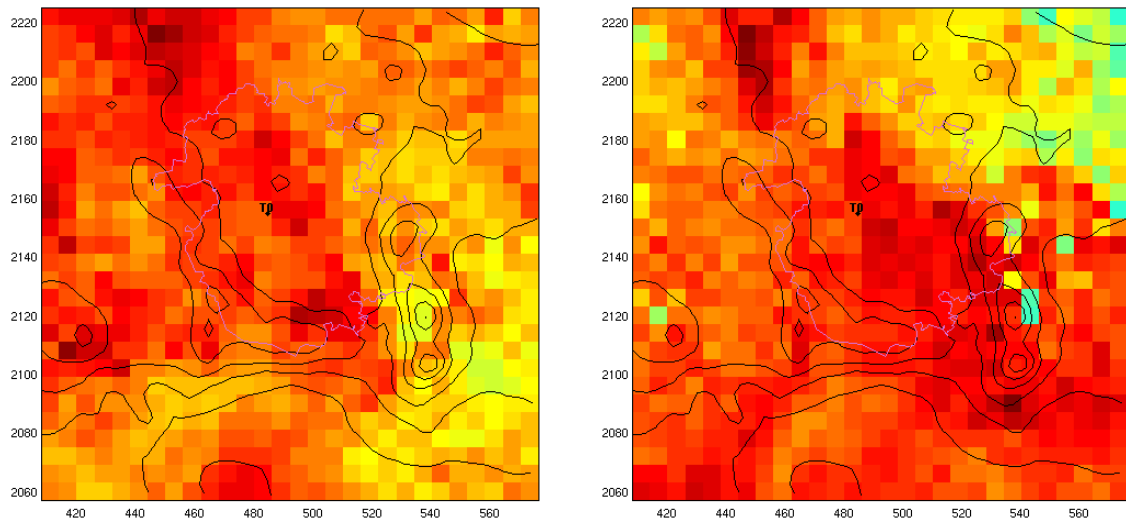


Abbildung 286 Für NO₂ und HCHO sind die Quellen sehr gleichmäßig verteilt. Eine besonders starke Quelle ist aber immer im Nordwesten zu erkennen. (Graphen von de Foy 2007)

SO₂ (DOAS 2):

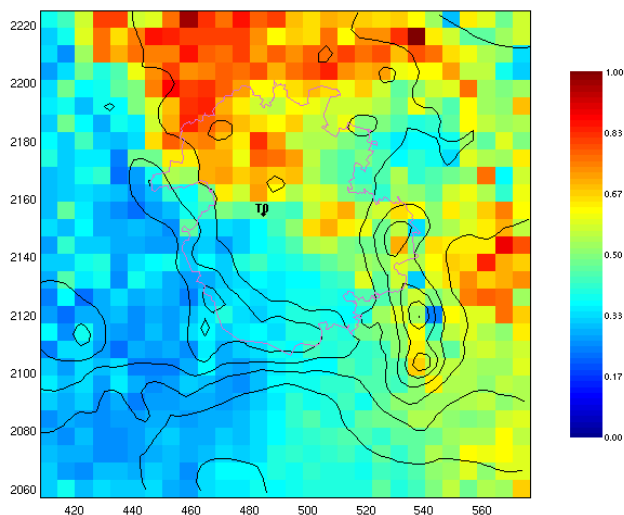


Abbildung 287 Die Konzentrationsfeldanalyse für SO₂ schließt auf starke Quellen vor allem im Nordwesten von Mexiko-Stadt (Graph von *de Foy 2007*)

8.12 Zusammenfassung und Ausblick - Langpfad-DOAS-Messungen bei der MCMA-2006-Kampagne

Als Ergebnis der MCMA-2006-Kampagne steht ein umfangreicher Datensatz an Zeitreihen vieler gasförmiger Spurenstoffe aus Langpfad-DOAS-Messungen zur weiteren Analyse zur Verfügung.

Trotz verschiedener instrumenteller Probleme konnten weitestgehend zusammenhängende Zeitreihen erstellt werden. Mit dem erstmaligen Einsatz des Fasertyp-Langpfad-Teleskops (Teleskop mit kombinierten Send-/Empfangsfaserbündel) bei einer Messkampagne wurde dessen Praxistauglichkeit erfolgreich nachgewiesen. Es stellte sich heraus, dass zukünftig häufiger sowohl Lampen, als auch Hintergrundspektren aufgenommen werden sollten. Für Messungen im UV unter 300nm und hohen Ozonsäulendichten ist eine Unterdrückung von Spektrographenstreulicht durch entsprechende optische Filter notwendig. Da dies hier nur unvollständig gelang, musste die durch das Spektrographenstreulicht hervorgerufene Unterbewertung der optischen Dichte im tiefen UV korrigiert werden. Dies geschah anhand bekannter Sauerstoff- bzw. Ozonkonzentrationen. Durch Spektrographenstreulicht hervorgerufene Strukturen konnten durch Einbeziehung eines additiven Polynoms korrigiert werden.

Die wichtigsten mit DOAS nachweisbaren Absorber z.B. NO₂, Ozon, SO₂ usw. folgen weitestgehend dem erwarteten Verlauf. Die meisten mittleren Tagesgänge stimmen annähernd, mit denen der MCMA-2003-Kampagne überein. Ausnahmen sind beispielsweise die deutlich höhere Werte für salpetrige Säure (4 statt 2ppb im mittleren Tagesmaximum) und niedrigere Werte für Formaldehyd (10 statt 20ppb). Die Ursache wurde zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht ermittelt.

Der deutlichste Unterschied zeigte sich für das Nitrat-Radikal. Während 2003 NO₃-Mischungsverhältnisse bis zu 50ppt gemessen wurden (*Volkamer 2007*), konnten diesmal keine Werte über 12ppb nachgewiesen werden. Meist blieben diese weit unter der Nachweisgrenze von 6-11ppt.

Eine Vielzahl von monozyklischen aromatischen Substanzen konnte auf zwei verschiedenen Lichtwegen nachgewiesen werden. Dabei handelt es sich vor allem um die BTEX-Aromate, also Benzol, Toluol, Xylole und Ethylbenzol. Deren hauptsächliche Quelle ist

der Verkehr. In Zusammenhang mit der Dicke der Grenzschicht und lokalen Windverhältnissen, werden die höchsten Konzentrationen zwischen 6 und 9 Uhr mit einem Maximum gegen 7:30Uhr (Lokalzeit) gemessen. Danach kommt es zum Abbau durch Photooxidation, wobei als ein Produkt dieser auch Glyoxal sicher nachgewiesen werden konnte. Der mittlere Tagesgang von Glyoxal stimmt gut mit dem im Jahre 2003 in Mexiko-Stadt ermittelten überein.

Für Toluol ergaben sich kurzzeitige sehr hohe Werte von bis zu 190ppb, auf einem der beiden Lichtwege, die sich nicht mit dem Verkehr als Quelle erklären lassen. Ursache ist vermutlich die Verwendung von Toluol als Lösungsmittel. Kurzzeitig hohen Konzentrationen ergaben sich auch für Styrol (maximal 15,5ppb) und Phenol (2,2ppb). Von möglichen Produkten der BTEX-Aromate konnten vor allem das Benzaldehyd und p-Kresol ausgemacht werden. Hinweise gibt es auch für die Anwesenheit von p- und m-Toluolaldehyd¹⁰.

Neben den monozyklischen Aromaten konnte mit Naphthalin die einfachste polyzyklische aromatische Substanz sicher nachgewiesen werden. Die maximale Konzentration lag bei 0,45ppb, das mittlere Tagesmaximum bei etwa 0,2ppb (vorläufige Kalibrierung). Trotz der im Vergleich zu den BTEX-Aromaten geringen Konzentration, ist Naphthalin ein sehr starker Absorber der bei der Spektrenauswertung unbedingt berücksichtigt werden muss. Daneben wurde auch erstmals 1-Methylnaphthalin und mit geringerer Sicherheit auch 2-Methylnaphthalin detektiert. Deren Kalibrierung ist aber noch offen.

Ein weiteres wichtiges Resultat ist der Nachweis von verschiedenen, nicht klassifizierten spektralen Strukturen, von denen drei mit großer Wahrscheinlichkeit auf unberücksichtigte Absorber zurückgehen. Deren ausgeprägte Tagesgänge lassen auf den Verkehr als Emissionsquelle schließen. Trotz intensiver Recherche in Datenbanken und Aufnahme von Spektren weitere Substanzen, konnten diese Absorber bisher nicht identifiziert werden.

Die hier vorgestellten Zeitreihen werden über das MILAGRO-Datenportal öffentlich zur Verfügung gestellt (<http://www.eol.ucar.edu/projects/milagro/>). In weiteren Auswertungen werden sowohl die Daten von weiteren Instrumente als auch Modellierungen zum Vergleich herangezogen werden.

¹⁰ Benzaldehyd und Toluolaldehyde sowie Kresole werden auch emittiert.

9 Naphthalin-Messungen in Heidelberg

Die hier vorgestellten Ergebnisse vom Dezember 2005 und Februar 2007 sind die ersten Messung von Naphthalin mit der Langpfad-DOAS-Technik und breitbandiger Lichtquelle außerhalb großer Ballungszentren wie Mexiko-Stadt (Kapitel 8). Da diese Messungen ursprünglich vorwiegend dem Test von Instrument und Software dienten, war die verwendete Konfiguration nicht speziell auf den UV-Bereich unterhalb von 290nm ausgelegt. Bei dem verwendeten Lichtweg von insgesamt 3022m schränken Sauerstoff- und Ozonabsorption den Nachweis von Spurengasabsorptionen in diesem Wellenlängenbereich stark ein. Deshalb wurde an dieser Stelle die Auswertung auf den Bereich über 270nm beschränkt und somit auf Nachweis von Toluol oder Xylenen verzichtet. Für diese ergaben sich Nachweisgrenzen von einigen ppb, die fast nie sicher überschritten wurden. Bei beiden hier vorgestellten Messreihen herrschte aufgrund von Nebel vorwiegend schlechte Sicht.

Trotz der schwierigen Bedingungen konnte Naphthalin, wenn auch mit hohem Fehler, eindeutig nachgewiesen werden. Neben diesen konnte auch Phenol als weitere aromatische Substanz detektiert. Präsentiert werden zusätzlich mit den gleichen Geräten gemessene Zeitreihen von NO₂ und Ozon. Der Lichtweg führte vom Institut für Umwelphysik (IUP), neben einer stark befahrene Straße, vorwiegend über Wohngebiete (Abbildung 288).

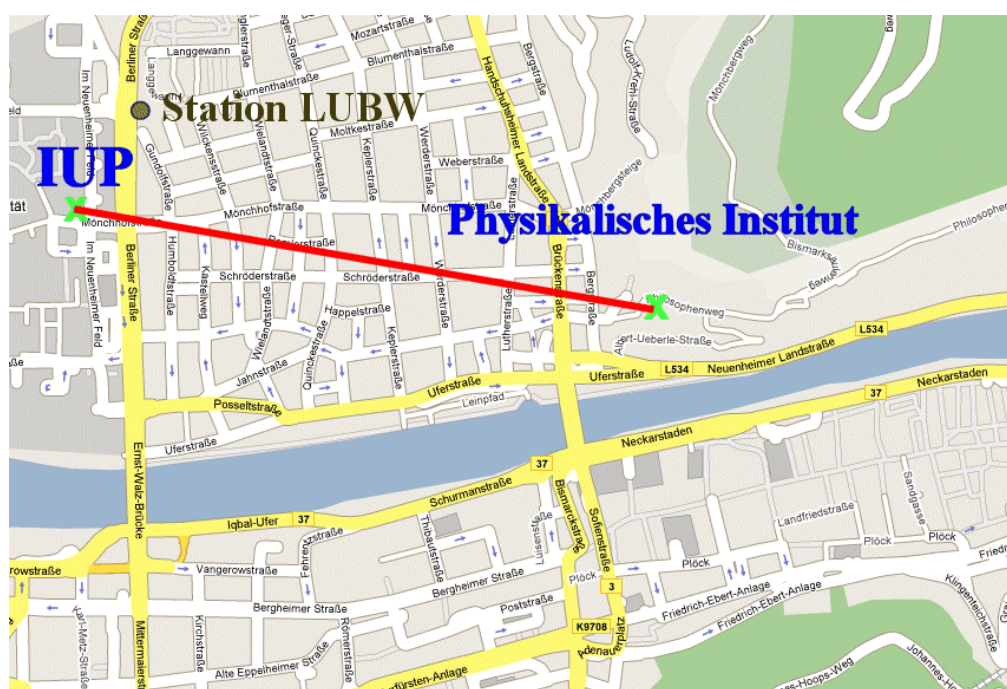


Abbildung 288 Karte mit für Naphthalin-Messung verwendeten Lichtweg in Heidelberg-Neuenheim. Mit angegeben ist die Position der Messstation des Landesumweltamtes in der Berliner Straße. (Quelle Google-maps)

Verwendete Wirkungsquerschnitte

In Tabelle 25 wird eine Übersicht über die hier verwendeten Absorptionswirkungsquerschnitte gegeben¹¹. Anpassung der Wellenlängenkalibrierung wurde für O₂, O₃ und SO₂ einmalig vorgenommen. Während der Auswertung wurde nur eine Korrektur für das At-

¹¹ Für Sauerstoff wurden auch Referenzen von *Mériene 2000* (Herzbergbanden) und *Fally 2000* (Wulfbanden) getestet. Dabei konnte ebenfalls Naphthalin nachgewiesen werden. Es ergab sich aber ein um ca. $2 \cdot 10^{-4}$ RMS höheres Residuum.

mosphären- und das Lampenspektrums zum Ausgleich von thermischen Schwankungen zugelassen.

Tabelle 25 Für die Auswertung in diesem Kapitel verwendeten Wirkungsquerschnitte

Naphthalin	Küvette 2cm Kalibrierung anhand Dampfdruck ¹²
Phenol	Etzkorn 1999
NO ₂	Vandaele et al.1998
SO ₂	Vandaele et al.1994
O ₃	Voigt et al. 2001 (für 280K)
Sauerstoff	Volkamer et al. 1998 (2 Spektren von 3400m und 2046m Lichtweg)

9.1 Messungen von Dezember 2005 - Januar 2006

Eine Übersicht über Konfiguration des Instrumentes wird in Tabelle 26 gegeben.

Tabelle 26 Konfiguration für Langpfad-DOAS-Messung von Naphthalin im Dezember 2005

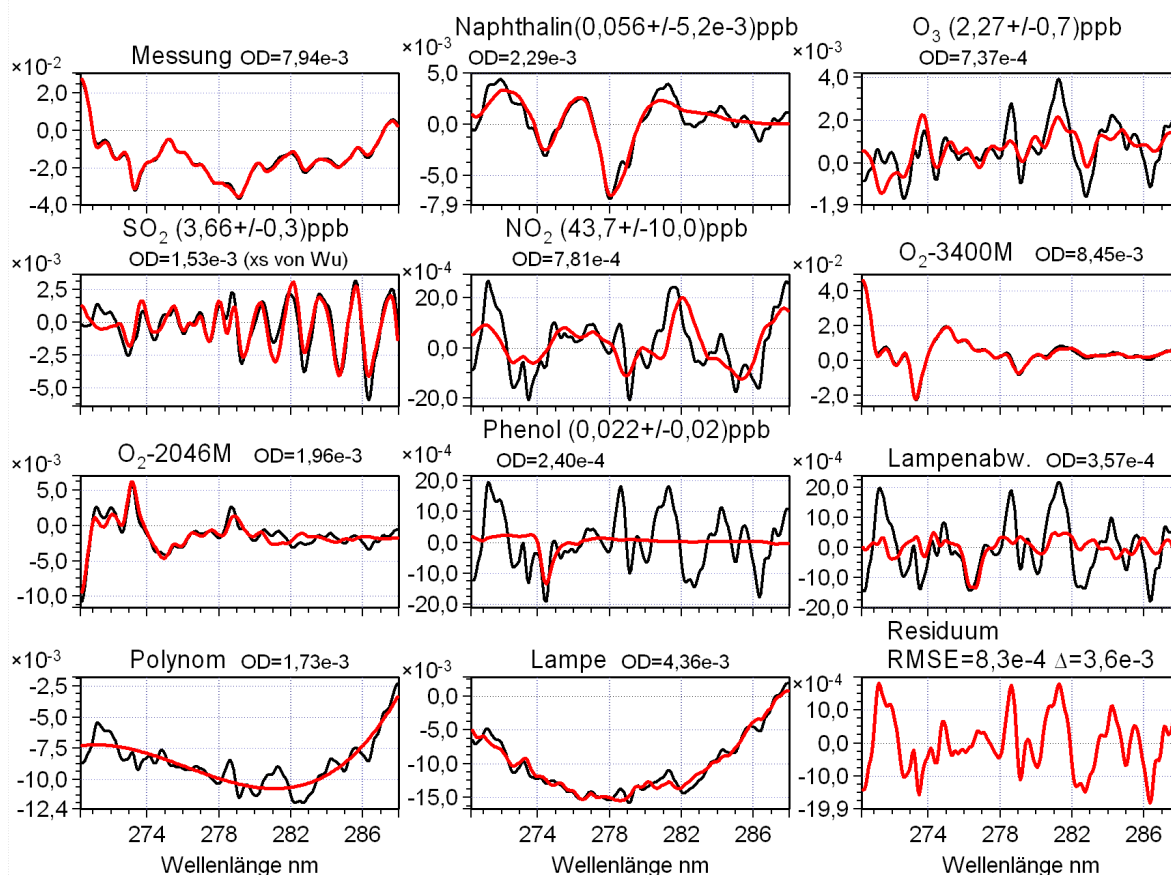
Datum	23.12.2005 -3.1.2006
Teleskop	$f=1,5m$, $D=30cm$, Koaxialtyp mit Fasereinkoppelung
Auskoppelung	Faser 600 μm mit Modenmischer + Querschnittswandler
Spektrograph	Acton 500 - 600Linien/mm
Spektralbereich	270-288nm (Naphthalin) 0,07nm pro Kanal
Reflektor	Physikalisches Institut in 1511m Entfernung, 5 Reflektoren
Lichtquelle	PLI 500W2, 23A
Digitale Filter	Gaußfilter: Tiefpass 4 Kanäle, Hochpass 80 Kanäle Polynom 4. Grades
Naphthalin-Konzentration	Mittel (31 \pm 13)ppt Maxim: (57 \pm 7)ppt
Reststruktur	RMS 1,28 $\cdot 10^{-3}$ Delta 6,8 $\cdot 10^{-3}$ (Mittelwerte)

Für diese Messungen wurde ein Koaxialtyp-Teleskop mit Fasereinkoppelung (600 μm Faser) verwendet. Diese Messungen dienen dem Langzeittest der Fasereinkoppelung und der LabDOAS-Software (Kapitel 10). Das Instrument lief vom Start der Messung am 23.12.2005 ohne Aufsicht bis zum Stop am 3.1.2006. Aufgrund von Regen und Nebel liegen jedoch nicht durchgehend verwendbare Spektren vor.

Ein Beispiel der Auswertung mit dem Nachweis von (56 \pm 5)ppt Naphthalin zeigt Abbildung 289. In Abbildung 291 wird die Zeitreihe zusammen mit anderen Absorbieren und einigen meteorologischen Daten gezeigt. Dabei liegen die Werte für Naphthalin überwiegend deutlich über der Nachweisgrenze von etwa 18ppt und erreichen maximal 57ppt. Der Mittelwert beträgt 31ppt Ein Tagesgang ist nicht auszumachen. Neben Naphthalin und Phenol wurde auch nach Styrol und Benzaldehyd gesucht, welche aber nicht nachgewiesen werden konnten.

¹² Die Kalibrierung von Naphthalin ist aufgrund der Streuung der in der Literatur angegebenen Dampfdrücke sehr ungewiss. Die im folgenden angegebenen Fehler beziehen sich immer auf den Fehler DOAS-Auswertung ohne die Streuung der Werte für den Dampfdruck zu berücksichtigen

Auswertebispiel UV-Messung - Naphthalin 25.12.05 20:23:57 (IUP-Heidelberg)



25.12.05 20:23:57

IT=647,8s Scans=8

IT/Scan=8,1s

Spektrometer: Acton 500 600L/mm

Lampe typ: Xenon PLI 23A

Lichtweg IUP-Physikalisches Institut
(Heidelberg)

3022 m 5 Reflektoren

Bereich 270,37 .. 288,01 nm

(Kanäle 520 .. 740)

Gaußfilter LP4 ch, HP 80ch, Polynom:4

Fasereinkoppelung 400µm Faser

mit Linse 20mm Quarz

Auskoppelung über Umlenkspiegel

auf Querschnittswandler

Abbildung 289 Auswertebispiel mit Nachweis von Naphthalin im Dezember 2005

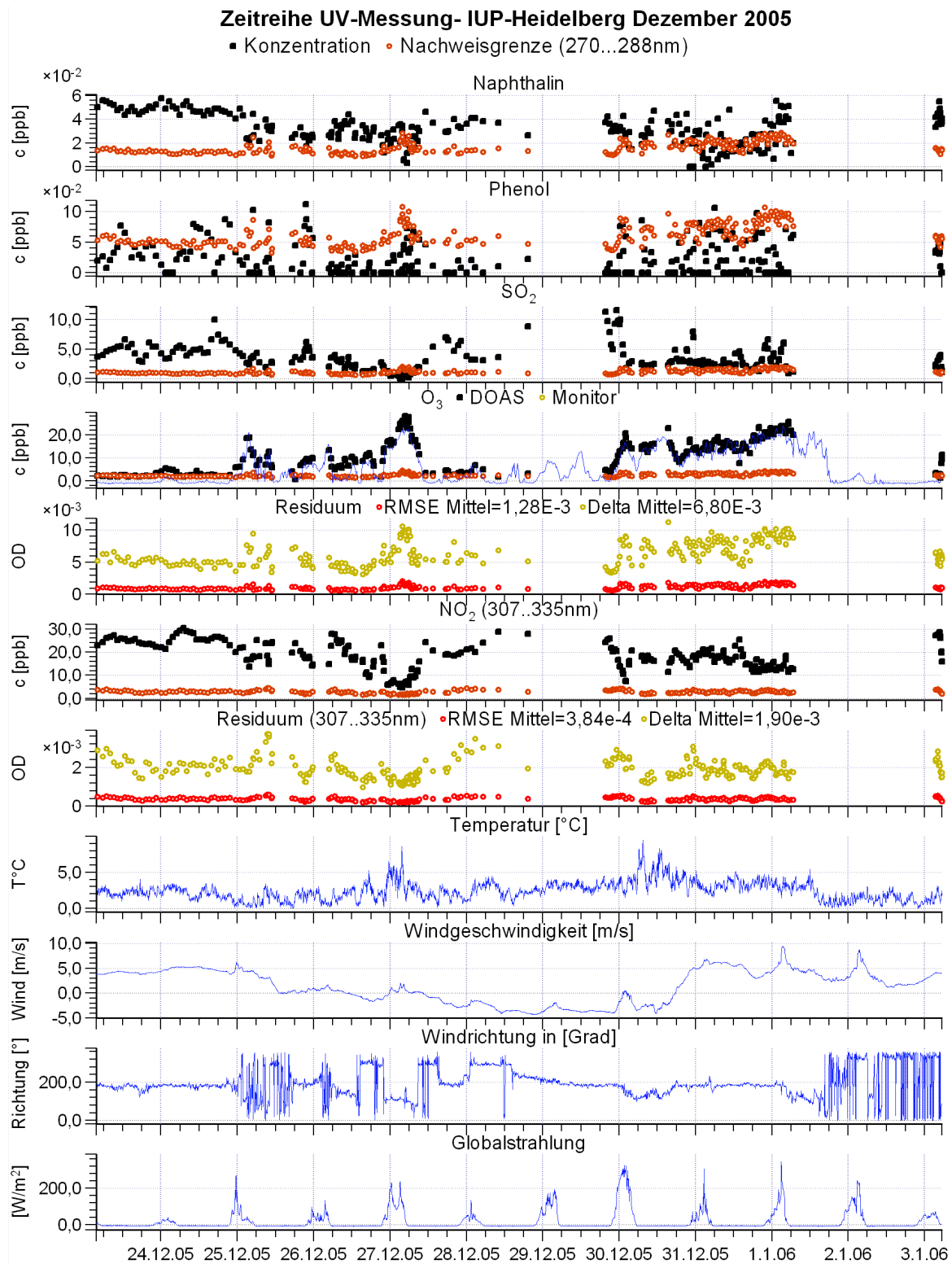


Abbildung 290 Zeitreihen von Naphthalin, Phenol, SO₂, Ozon, NO₂ sowie der Reststrukturen vom 23.12.2005-3.1.2006. Nicht gezeigt wird die Zeitreihe von Sauerstoff

9.2 Messung im Februar 2007

Eine Übersicht über die Konfiguration des Instrumentes gibt Tabelle 27.

Tabelle 27 Konfiguration für Langpfad-DOAS-Messung von Naphthalin im Februar/März 2007

Datum	23.12.2005 -3.1.2006
Teleskop	$f=0,6\text{m}$, $D=20\text{cm}$, Fasertyp mit 6+1 x 100 μm Faserbündel
Auskoppelung	Zentralfaser 100 μm , gekoppelt auf 200 μm -Faser mit Modenmischer
Spektrograph	Acton 300 – 1800 Linien/mm
Spektralbereich	270-288nm (Naphthalin) 0,039nm pro Kanal
Reflektor	Physikalisches Institut in 1511m Entfernung, 39 Reflektoren
Digitale Filter:	Gaußfilter: Tiefpass 4 Kanäle, Hochpass 180 Kanäle Polynom 4. Grades.
Naphthalin-Konzentration	Mittelwert (17 \pm 7)ppt Maximum=(48 \pm 10)ppt
Reststruktur	Mittel: RMS=7,06 \cdot 10 ⁻⁴ Delta=3,71 \cdot 10 ⁻³

Die im Februar 2007 durchgeführten Messungen dienten vor allem dem Test des Fasertyp-Langpfad-Teleskops mit 60cm Brennweite. Eingesetzt wurde ein Faserbündel aus sieben 100 μm -Fasern mit einer zentraler Empfangsfaser und einem Acton 300 als Spektrograph. Bei diesem Aufbau zeigte sich trotz geringem Rauschens eine hohe Reststruktur bei der Messung. Diese lag im Bereich zwischen 337 und 365 zwischen 7 \cdot 10⁻⁴ und 1,5 \cdot 10⁻³ RMS und damit vier bis siebenmal höher als üblicherweise in diesem Bereich erreicht wurde (siehe Kapitel 6). Als Ursache kommt eine unterschiedliche Ausleuchtung der PDZ oder des Gitters zwischen Messung und Kurzschluss (Streuscheibe Kapitel 6) in Frage. Dies wurde so bei anderen Faserbündeln oder Spektrographen nicht beobachtet. Das Problem konnte durch Koppelung der Empfangsfaser auf eine zusätzliche Faser mit 200 μm Durchmesser behoben werden. Dies war jedoch mit einem Intensitätsverlust von 80% verbunden. Wie sich nachträglich herausstellte war dies vor allem auf die verwendete 200 μm Faser zurückzuführen. Deshalb ergibt sich trotz der höheren Zahl von Reflektoren in etwa die gleiche Zeitauflösung wie bei den Messungen im Dezember 2005. Ein Beispiel der Auswertung mit dem Nachweis von (33 \pm 1,7) ppt zeigt Abbildung 291.

Auswertebispiel UV-Messung - Naphthalin
11:15:44 10.02.2007 (IUP-Heidelberg)

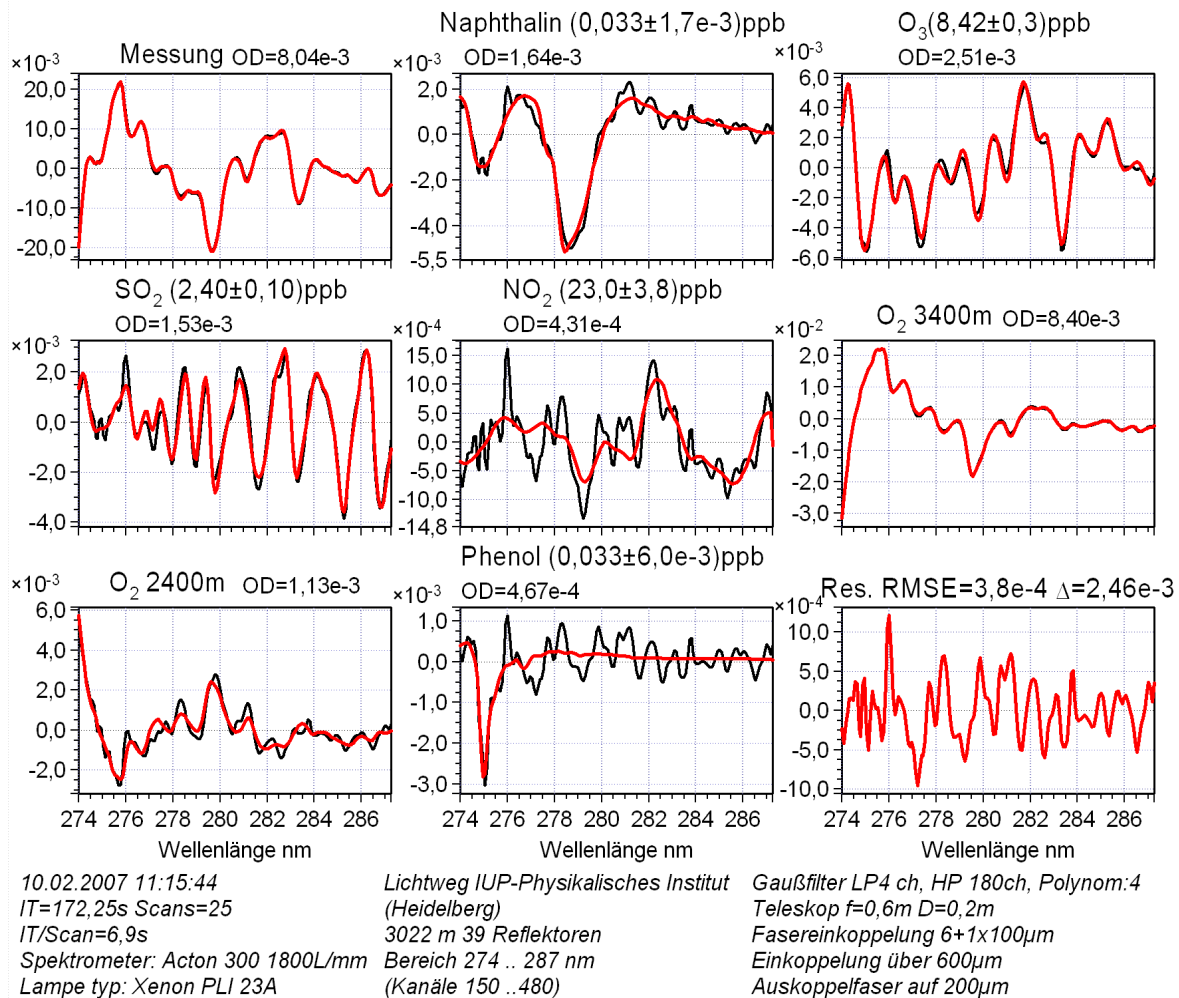


Abbildung 291 Auswertebispiel mit Nachweis von Naphthalin im Februar 2007

In Abbildung 292 wird die Zeitreihe zusammen mit anderen Absorbern gezeigt. Neben Naphthalin und Phenol wurde auch nach Styrol und Benzaldehyd gesucht, welche aber nicht nachgewiesen werden konnten. Es liegen noch weitere Messungen vom Dezember 2006 bis Anfang März 2007 aus diesem Wellenlängenbereich vor, bei denen ähnliche Werte für Naphthalin gefunden wurden. Die hier gezeigten Messungen ist jedoch die am längsten zusammenhängende Zeitreihe.

Für diesen Zeitraum liegen zusätzlich Werte von NO, NO₂ und Feinstaub (PM₁₀) der Messstation „Berlinerstraße“ des Landesumweltamtes von Baden-Württemberg vor (LUBW 2007). Diese werden zusammen mit den anderen Zeitreihen in Abbildung 293 gezeigt. Die Korrelation von Naphthalin zu NO oder PM₁₀ ist gering (Abbildung 294). Damit kann nicht auf den Verkehr als hauptsächliche Quelle geschlossen werden. Dabei ist jedoch der hohe Fehler der Naphthalin-Zeitreihe und der Standort der Station der LUBW an einer stark befahrenen Straße zu berücksichtigen, während die DOAS-Messungen den Mittelwert über 1,5km Lichtweg ergeben.

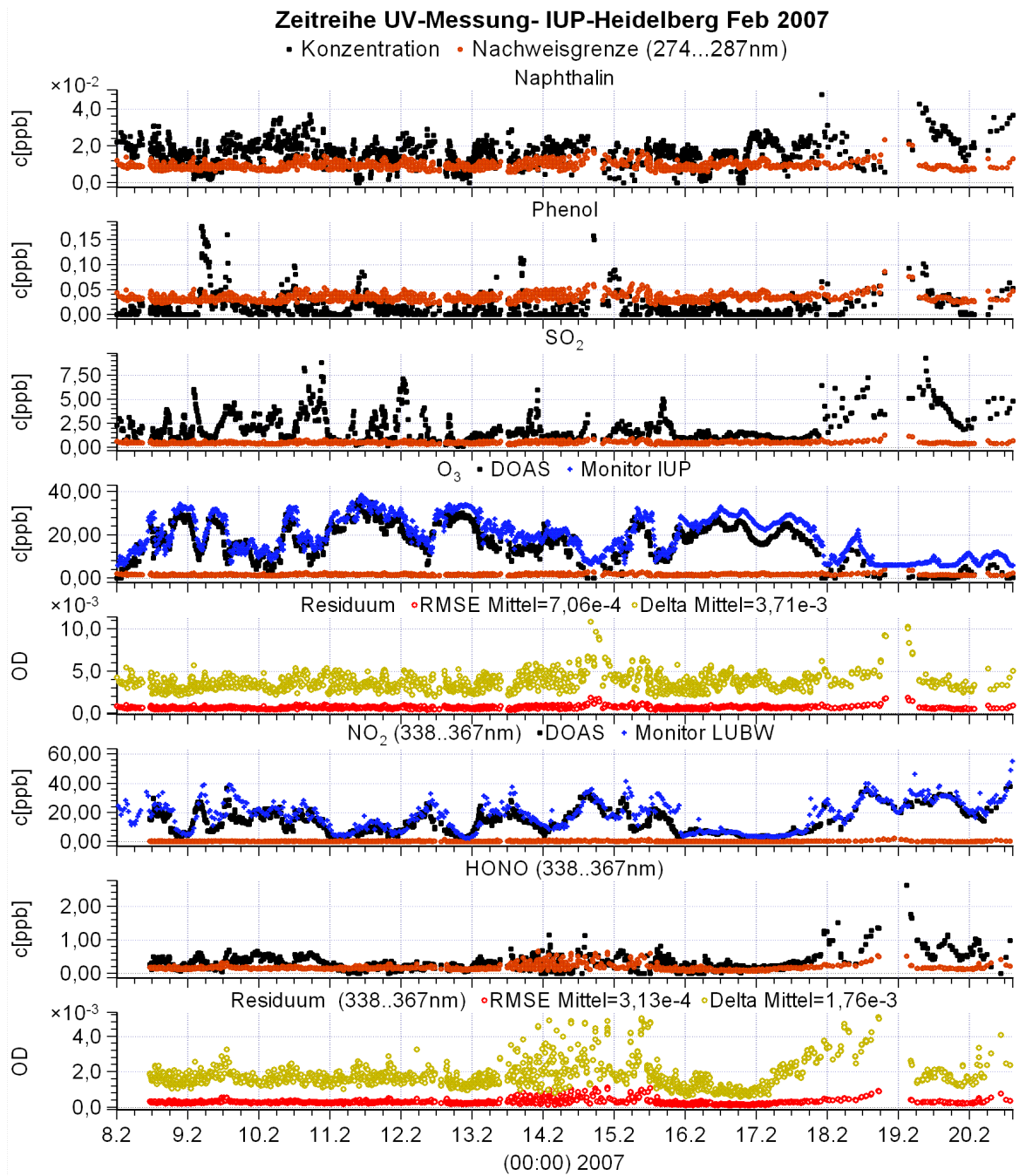


Abbildung 292 Zeitreihen von Naphthalin, Phenol, SO₂, Ozon, NO₂, HONO sowie der Reststrukturen vom 8.2.2007-20.2.2006

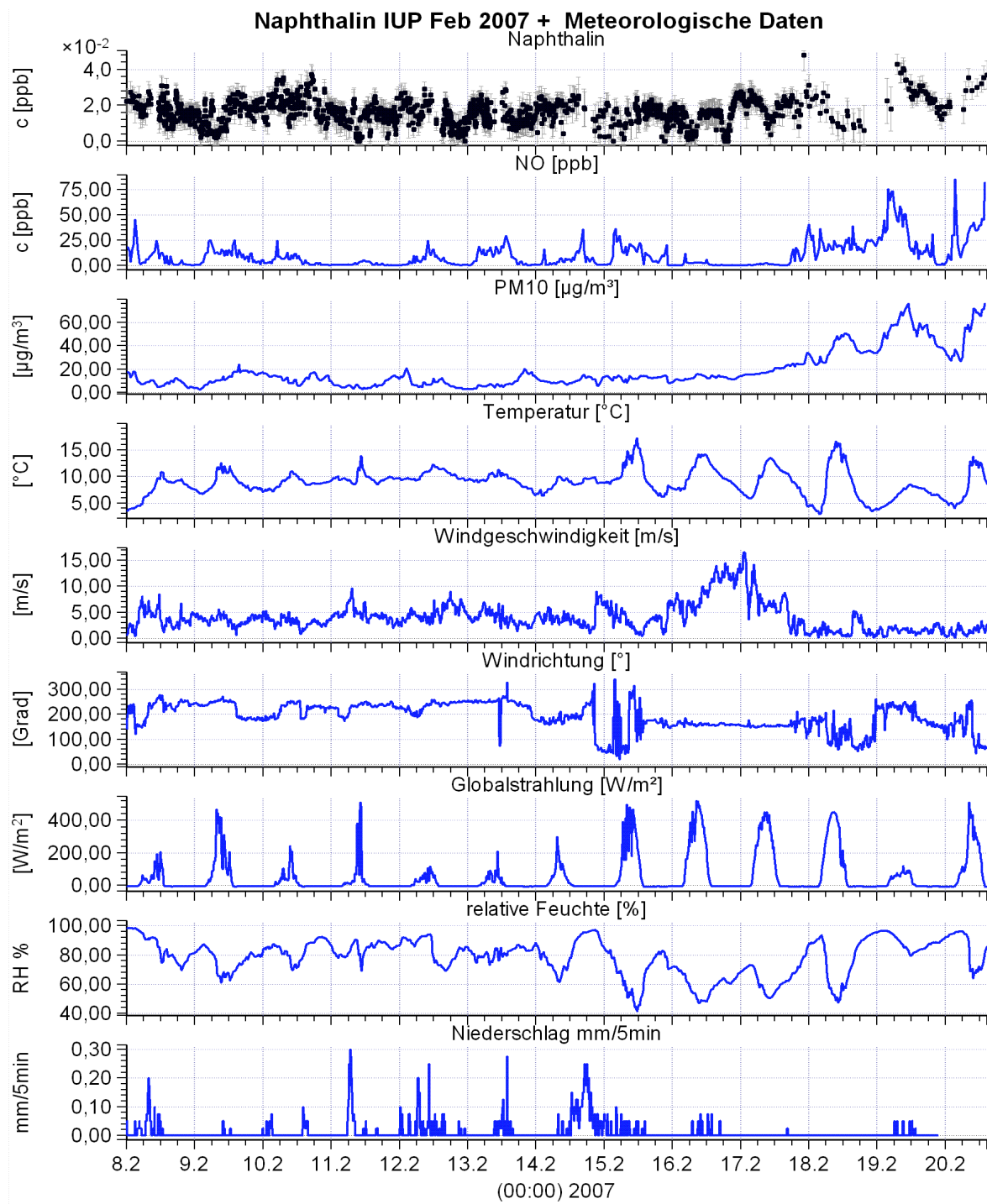


Abbildung 293 Naphthalin-Zeitreihe vom Februar 2007 im Vergleich zu NO und PM10 (LUBW) und meteorologischen Daten

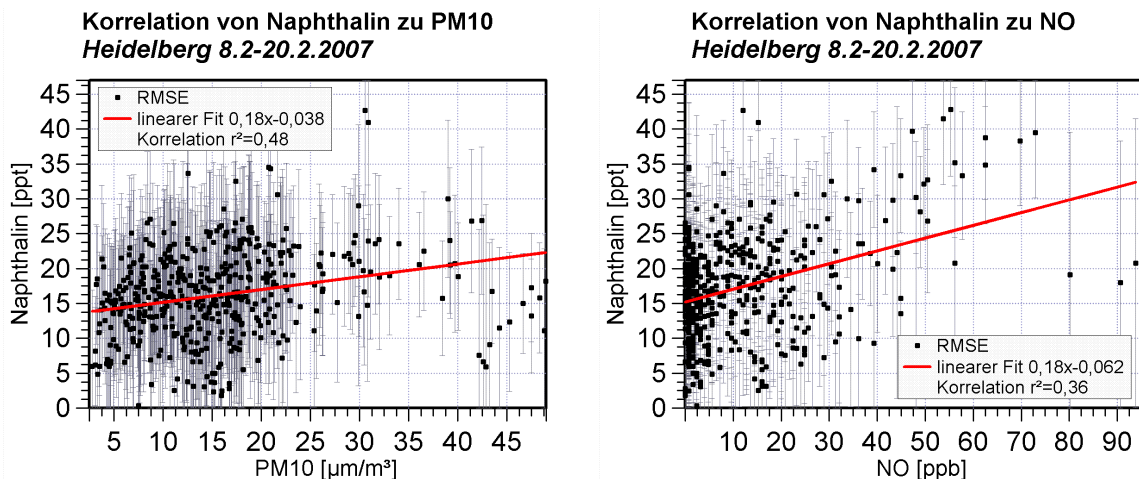


Abbildung 294 Korrelation von Naphthalin zu PM10 und NO (beide von LUBW 2007) sind nur sehr schwach ausgeprägt

9.3 Zusammenfassung der Messung von Naphthalin in Heidelberg

Diese Messungen zeigen, dass Naphthalin auch in sehr geringer Konzentration von 20 bis 50ppt nachweisbar ist. Mit den hier vorliegenden Daten lässt sich jedoch nicht auf die Quellen schließen, da sich weder ein aufgeprägter Tagesgang noch eine deutliche Korrelation mit anderen Spurenstoffen oder meteorologischen Daten ergab. Kein oder sehr wenig Naphthalin ließ sich teilweise bei hohen Ozonwerten und hoher Globalstrahlung nachweisen. Dies kann folgende Ursachen haben:

1. Die starke Ozonabsorption stört Auswertung im Bereich unter 290nm.
2. Ozonbildung findet bei Sonneneinstrahlung und damit gleichzeitigem Anstieg der Grenzschicht statt.
3. Naphthalin wird durch Photooxidation abgebaut.
4. Sollten Öl- oder Kohleheizung die Hauptquelle sein, so würde sich diese bei Sonneneinstrahlung reduzieren.

Eine weitere offene Frage ist: Warum wurde bei früheren Aromatenmessungen nicht auch Naphthalin gefunden? So wurden z.B. von Ackermann 2000 Aromatenmessungen in Straßentunneln und Stadtmessungen in Wuppertal (2km Lichtweg) durchgeführt. Dabei wurden für Phenol im Tunnel Werte bis zu 2ppb und in der Stadt von 0,3ppb gemessen. Vermutlich wurde die Naphthalinabsorption durch starke Hochpassfilterung vollständig unterdrückt. Die Parameter für die Hochpassfilterung sind in der Arbeit von Ackermann 2000 zwar nicht angegeben, die gezeigten Auswertbeispiele lassen dies aber vermuten. Weitere Hinweise auf die Quellen von Naphthalin könnten durch längere Zeitreihen auch außerhalb der Heizperioden und Vergleich mit weiteren Aromaten wie Benzol und Toluol gewonnen werden. Um diese aus DOAS-Messungen zu gewinnen, müssten kürzere Messstrecken mit maximal 1 km benutzt und gleichzeitig die Reststruktur weiter gesenkt werden.

10 Softwarepaket zur DOAS-Messung und Auswertung

Die Methode der differentiellen optischen Absorptionsspektroskopie ist ohne den Einsatz eines Computers sowohl in Messung als auch Auswertung der Spektren praktisch nicht durchführbar. Umfang und Qualität der erzielbaren Ergebnisse hängen damit essentiell von den Möglichkeiten und der Zuverlässigkeit der dafür zur Verfügung stehenden Software ab.

Die bisher zur Verfügung stehende Software wird den Möglichkeiten die das DOAS-Verfahren bietet, beispielsweise für eine automatische Überwachung von Luftschadstoffen, nicht gerecht. Deshalb wurde ein neues Softwarepaket konzipiert. Zunächst sollen die Anforderung und Möglichkeiten einer modernen Software für DOAS-Anwendungen untersucht werden.

Bei den DOAS-Messungen in dieser Arbeit geht es nicht mehr um den Nachweis der prinzipiellen Durchführbarkeit der Methode, sondern um die zuverlässige und beständige Untersuchung der Atmosphäre auf Spurengase aus natürlichen und anthropogenen Quellen. Dies kann zum einem dem wissenschaftlichen Zweck der Erforschung des chemischen Gefüges der Atmosphäre dienen, zum anderen der Überwachung gefährlicher Luftschadstoffe hervorgerufen durch menschliche Aktivität. Beides bedingt eine hohe Sorgfalt bei der Erfassung und Auswertung der Daten, da einerseits auf diesen umfangreiche chemisch-physikalische Modelle aufbauen und andererseits diese Ergebnisse im öffentlichen oder gar politischen Interesse stehen können. Mit dieser Sorgfalt muss auch die Mess- und Auswertesoftware konzipiert werden.

Die Durchführbarkeit und der Nutzen des DOAS-Verfahrens für die Untersuchung von Spurengasen wurde seit Einführung um etwa 1980 in vielfältigen Anwendungen und wissenschaftlichen Arbeiten unter Beweis gestellt. Jedoch war bisher der Einsatz Spezialisten für die Durchführung der Messung und insbesondere die Evaluierung der Spektren vorbehalten. Als Standardmethode für die Atmosphärenforschung kann das DOAS-Verfahren auf lange Sicht nur Bestand haben, wenn es ähnlich anderen Monitorsystemen wie z.B. für Ozon oder Schwefeldioxid einfach zu handhaben wäre. Es müsste damit zu einem Werkzeug für die Atmosphärenforschung werden anstatt deren Hauptinhalt zu sein. Andererseits werden für Messung von Spurenstoffen mit Konzentrationen am Rande der Nachweisgrenze immer umfangreiches Expertenwissen und intensives Testen der Ergebnisse notwendig sein. Aber auch dazu bedarf es einer zuverlässigen Software, die zum einen Standardaufgaben bei der Auswertung automatisch erledigt und zum anderen Methoden moderner statistischer Datenanalyse zur Verfügung stellt. Bisher blieb beispielsweise die Anwendung von Verfahren zum Testen von Auswertergebnissen in der Praxis versagt, da diese einen hohen Aufwand an Datenverarbeitung erforderten. Auch werden sämtliche für die Auswertung entscheidenden Parameter, wie der für den Fit herangezogene Bereich, die Filterung der Spektren oder der Wahl des Polynomgrades bisher nur aufgrund von Erfahrungswerten gewählt. Bei einer großen Zahl von Absorbern lässt sich damit aber nicht mehr die optimale Auswertung garantieren. Benötigt werden zusätzlich Verfahren zur Minimierung der Kreuzkorrelationen zwischen den Wirkungsquerschnitten bei gleichzeitigen maximalen Informationsgewinn.

Bisherige DOAS-Software (z.B. *MFC Gomer et al 1996*, *DOASIS Kraus 2005*) behandelt jedes einzelne Spektrum und dessen Evaluierung isoliert von den restlichen. Aber erst die Gesamtsicht auf die Ergebnisse eines ganzen Sets von Spektren, ermöglicht Aussagen über Zuverlässigkeit der ermittelten Ergebnisse. Die Analyse der Reststrukturen in ihrem zeitlichen Verhalten hilft entweder bisher unberücksichtigte Absorber auszuspielen oder Fehler in der Modellierung der Wirkungsquerschnitte aufzuzeigen. Dies bedeutet, dass ein Analy-

seprogramm nicht nur auf die Durchführung der DOAS-Auswertung mit vorheriger Anwendung einiger mathematischer Funktionen beschränkt sein darf, sondern auch die Verwaltung sowohl der Spektren als auch der Ergebnisse, also der Zeitreihen der Konzentrationen und der Reststrukturen beinhalten muss.

10.1 Bisherige Softwarekonzepte und Anforderung für DOAS-Messungen

Bisherige Software zur Ausführung von DOAS-Messungen beruhen auf scriptbasierten Konzepten (z.B. Kraus 2005). Das Festhalten des Messablaufes in einem Script kann für eine einzelne Anwendung ausreichend sein, stellt aber eine starke Beschränkung dar, wenn auf ein anderes Messregime umgestellt werden muss. Insbesondere gilt dies während einer Feldmesskampagne. Änderungen an Messscripts erfordern in der Regel umfangreiche Tests, welche zu Lasten der eigentlichen Messzeit gehen und nur von Spezialisten ausgeführt werden können. So kann beispielsweise der Messablauf für Aktive-DOAS-Messungen sehr komplex werden:

- Anwahl verschiedener Wellenlängenbereiche und Lichtwege
- Aufnahme von Lampen- und Hintergrundspektren
- Einfahren von Filtern
- Anpassung der Integrationszeit
- Automatische Justage
- Zuordnung und Speicherung der Spektren

Dies ist die grundlegende Funktionsweise, welche für alle Aktive-DOAS-Messungen gilt und sollte deshalb bereits im Hauptprogramm integriert werden. Diese Messroutine muss dabei so ausgelegt sein, dass möglichst alle denkbaren Anforderungen an den Messablauf abgedeckt sind. Die Anpassung an die jeweilig gewünschte Messregime erfolgt dann nicht mehr durch Änderungen des Programmcodes sondern durch Setzen von Parameter über eine graphische Benutzeroberfläche (im folgendem GUI für graphical user interface). Scriptbasierte Messprogramme können dagegen nur sehr eingeschränkten Gebrauch von der GUI machen. Im Beispiel des Programms DOASIS mit *jscript* als Scriptsprache, kann Kommunikation von der Seite des Benutzers, bei Ablauf des Script nur über Kommandozeilen in serieller Weise erfolgen. Die graphische Anzeige ist auf die Spektren beschränkt und alle anderen Informationen, können nur als Text ausgegeben werden. Dies ist jedoch wenig benutzerfreundlich und technologisch überholt. Dem Benutzer sollte sich stattdessen auf einem Blick der Verlauf der wichtigsten Parameter wie Integrationszeit, Signalintensität, spektrales Rauschen oder Temperatur von Spektrograph und Detektor graphisch mitteilen, um eine schnelle Beurteilung des Status des Instrumentes zu ermöglichen.

Eine automatische Auswertung der Spektren ist prinzipiell auch innerhalb eines Scripts möglich, aber sehr aufwendig. Sollte sich die Auswertung dann auch auf verschiedene Lichtwege und Spektralbereiche beziehen, so wird eine Komplexität erreicht, welche mit den beschränkten Mitteln einer Scriptsprache, wie *jscript*, nur schwer zu bewältigen und nur unter großem Aufwand an die jeweiligen Anforderungen anzupassen wäre.

Ein weitere Nachteil von Scripten ist die fehlende Möglichkeit Programmcode parallel, aber trotzdem koordiniert auszuführen. So ist es nicht möglich während des Warten auf das nächste Spektrum, für das aktuelle die Auswertung durchzuführen. Parallelität kann auch

bei automatische Justage der Optik oder der Regelung von Temperatur oder anderen Größen gefordert sein (siehe Kapitel 5, Laserjustage an der White-Zelle).

10.2 LabVIEW als Plattform für eine Mess- und Auswertesoftware

Die Programmierumgebung LabVIEW (National Instruments) wurde als Plattform gewählt, da in diese ein umfangreicher Satz von Funktionen, sowohl zur Ansteuerung von externen Geräten als auch zur Signalverarbeitung sowie Dokumentation der Ergebnisse, bereits integriert ist. LabVIEW ist ein weit verbreiteter Standard zur Steuerung von Messgeräten und für Signalverarbeitungsaufgaben kleineren bis mittleren Umfangs. Für die Mehrheit gängiger Mess- und Steuergeräte stehen Programmbibliotheken für LabVIEW zur Verfügung. Das Konzept von LabVIEW basiert auf der graphischen Programmiersprache G, bei der Funktionen durch Symbole und Datenflüsse durch Verbindungen zwischen diesen Symbole repräsentiert werden (NI 2004). Dies ermöglicht eine besonders einfache Art der Programmierung, da semantische als auch Syntaxfehler ausgeschlossen werden. Alle Variablen in diesem Datenflussdiagramm erhalten eine Repräsentation auf einer „Panel“ genannten Oberfläche als Ein- oder Ausgabeelemente. Für diese Elemente steht eine Vielzahl von Formen wie z.B. Tabellen, 1D-, 2D- oder 3D-Graphen zur Auswahl. Dahinter steht die Idee den Aufbau realer, physikalischer Geräts mit Bedieneinheit und Leiterplatten nachzuempfinden. Ein LabVIEW-Programm kann deshalb als „Verlängerung“ des realen Messgerätes auf den Computer betrachtet werden. Messgeräte und Steuersoftware werden als Einheit betrachtet. Die Software kann damit optimal an die Erfordernisse zur Einrichtung und Durchführung der Messung angepasst werden. Ein LabVIEW-Programm kann sowohl als eigenständiges Programm benutzt als auch als Subroutine von einem übergeordneten Prozess aufgerufen werden. Während der Ausführung können die Funktionsweise jeder einzelnen Subroutine überwacht und etwaige Fehler schnell gefunden werden.

Ein LabVIEW-Programm kann während der Ausführung unterbrochen werden um Änderungen vorzunehmen und anschließend ohne erneute Kompilierung und Linken weitergeführt werden und der Inhalt sämtlicher Variablen bleibt dabei erhalten. Dies ermöglicht eine sehr schnelles Umsetzen von Ideen in Funktionen des Programms. Damit kann während der Arbeit am Messgerät oder bei der Datenauswertung eine neue Funktion unmittelbar integriert werden ohne das üblicherweise notwendige Prozesse wie Neuinitialisierung von Schnittstellen oder Laden von Daten wiederholt werden müssen. Diese Funktion steht dann immer zur Verfügung und kann leicht mit anderen kombiniert werden. Dies ist deutlich effektiver als die Erstellung einer Vielzahl von Scripten für die jeweils anfallenden Aufgaben.

Änderungen an der Benutzeroberfläche können auch ohne tiefere Kenntnisse des jeweiligen Programms durchgeführt werden.

Das hier vorgestellte *LabDOAS*-Programmpaket erfordert mindestens die LabVIEW-Version 6.1. in Professional Edition. Das Programm wurde bisher unter Windows 2000 und Windows XP getestet. Es sollte aber auch auf Macintosh oder UNIX-System für die entsprechenden LabVIEW Versionen existieren einsetzbar sein. Dazu müsste ein externe Bibliothek (dll) die zu Beschleunigung der Spline-Interpolation erstellt wurde, entsprechend neu erstellt werden.

10.3 Das LabDOAS-Programmpaket

Das Softwarepaket LabDOAS enthält im wesentliche drei Programme: „*LabDOAS Measurement*“ zur Durchführung der DOAS-Messung mit automatischer Auswertung, „*LabDOAS Analysis*“ für eine detaillierte Analyse von Spektren, Zeitreihen und Reststrukturen sowie „*LabDOAS Calibration*“ für die Kalibrierung des Spektrographen und Modellierung der Wirkungsquerschnitte. Diese Programme greifen auf eine große Zahl von Funktionen zu, aus welchen sich auch leicht kleinere, scriptähnliche Anwendungen erstellen lassen. Im folgendem werden die wichtigsten Funktionen aller drei Programme beschrieben.

10.4 DOAS-Messung und automatische Auswertung - LabDOAS Measurement

Das Programm *LabDOAS Measurement* wurde entwickelt um eine komfortable und zuverlässige Steuerung von Aktive-DOAS Instrumenten wie Langpfad-Teleskop oder Whitezelle zu ermöglichen.

10.4.1 Bisher integrierte Ansteuerungen von Instrumenten

Bisher integriert wurde die Ansteuerung des HMT-Controllers (Hoffman Messtechnik GmbH) einer Steuereinheit mit Ausleseelektronik für Photo-Diodenzeilen Kamera, Temperaturreglung und Schrittmotorentreiber, einer USB-IR-Kamera von KHS-Instruments und die Ansteuerung der Spektrographen von Acton 300 bzw. 500 sowie Jobin Yvon 750M. Die Einbeziehung weitere Geräte sollte keine Schwierigkeit bedeuten, da für viele neuerer Geräte in der Regel LabVIEW-Treiber vom jeweiligen Hersteller zur Verfügung gestellt werden.

Die Anzahl der ansteuerbaren Geräte ist dabei nur durch die Anzahl der am Computer vorhandenen Schnittstellen beschränkt. Damit kann zwischen mehreren Spektrographen gewählt ausgewählt oder eine große Zahl von Schrittmotoren angesteuert werden. Jedem Schrittmotor kann dabei vom Benutzer ein individueller Name zugeordnet werden. Über diesen lässt sich der jeweilige Motor dann sehr einfach ansprechen, ohne auf den jeweiligen Controller verweisen zu müssen.

Die Einrichtung eines Langpfadteleskops oder einer White-Zelle erfordert zunächst eine intensive Justage der Optik. Auch während der Messung ist je nach äußeren Bedingungen eine häufige Nachjustage erforderlich. Wichtig ist deshalb eine Programmoberfläche, auf der alle wichtigen Statusinformationen ersichtlich sind und über welche schnell zwischen Messbetrieb, manueller und automatischer Justage gewechselt werden kann (Abbildung 295). Dies Anforderung war tatsächlich der Ausgangspunkt der Entwicklung des *LabDOAS*-Pakets.

Über die Benutzeroberfläche von *LabDOAS Measurement* sind alle wichtigen Funktionen und Informationen zur Steuerung eines DOAS-Gerätes abrufbar. Mit Abbildung 295 wird ein Teil der Oberfläche von *LabDOAS Measurement* mit den grundlegenden Elementen zur Steuerung eines DOAS-Geräten und Informationen über dessen Status gezeigt. Per Tastendruck kann ein einzelnes Spektrum eingelesen oder die Messprozedur aktiviert werden. Mit der „adjustment loop“ wird in schneller Folge die Intensität gemessen und erleichtert die manuelle Justage von Spektrograph oder der Optik. „Alignment“ startet die automatische Justage des Teleskops. Die Schrittmotoren lassen sich per Maus oder vordefiniert über die Tastatur steuern. Darüber hinaus können vordefinierte Positionen z.B. von Reflektoren angefahren werden. Der Verlauf der Integrationszeiten von Mess- und Kurzschlusspektrum gibt Auskunft über die Justage von Lichtquelle und Teleskop.

Sehr nützlich ist auch die Anzeige des Rauschens sowie der Reststruktur aus der automatischen Auswertung.

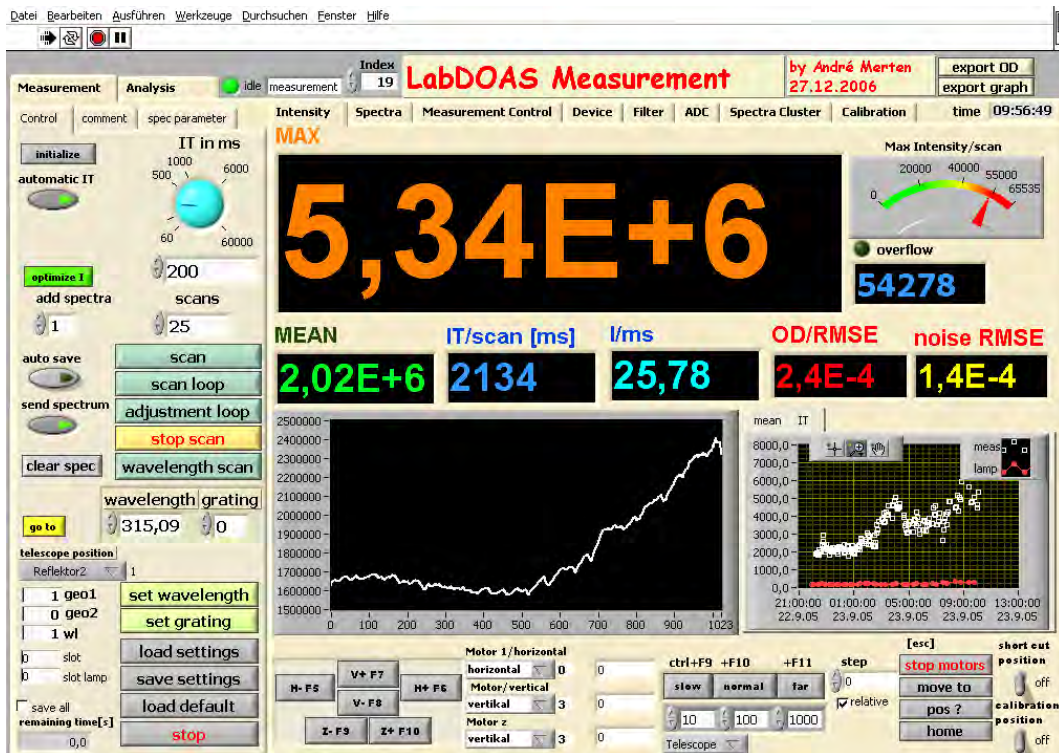


Abbildung 295 Über die Benutzeroberfläche von LabDOAS Measurement sind alle wichtigen Funktionen und Informationen zur Steuerung eines DOAS-Gerätes abrufbar

10.4.2 Verwaltung der Spektren

Die Variablen für die unterschiedlichen Arten von Spektren sind bereits vordefiniert und werden automatisch von der Messprozedur verwaltet (Abbildung 296). Spektren eines Typs, also für die eigentliche Atmosphärenmessung, Kurzschlusspektrum usw. werden innerhalb eines Arrays gespeichert und in einer Datei geschrieben. Dies erlaubt einen schnellen Zugriff auf einzelne Spektren und ist bedeutend effizienter als mehrere tausend Spektren einzeln in Dateien zu speichern. *LabDOAS* kann Sets von Spektren von mehreren Lichtwegen und Wellenlängenbereichen verwalten. Durch standardisierte Namensgebung beim Speichern der verschiedene Spektrentypen, kann bei nachträglicher Auswertung leicht die Korrektur von Offset und Hintergrund durchgeführt und das richtige Kurzschlusspektrum ausgewählt werden.

Zusammen mit den Spektren können viele zusätzliche Information über die Messung gespeichert werden. Diese werden teils automatisch hinzugefügt bzw. vom Benutzer eingegeben und ermöglicht eine umfangreiche Dokumentation der Messung. Leicht lassen sich einzelne Spektren in ein Set einfügen oder entfernen.

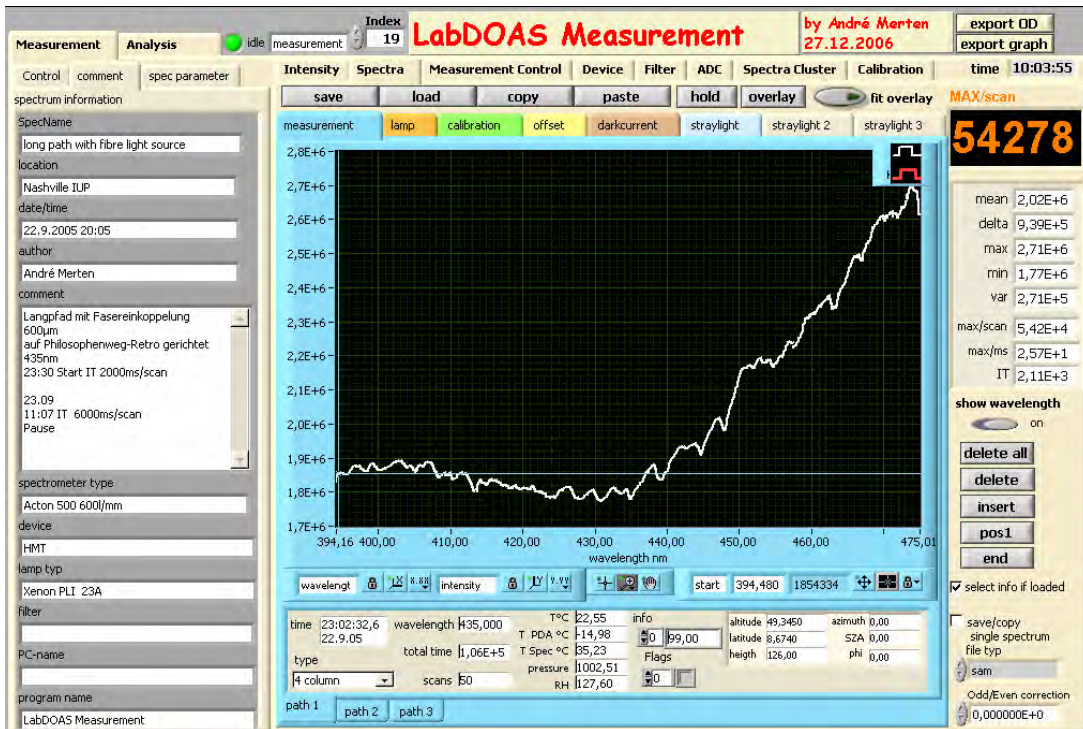


Abbildung 296 Die Messprozedur ordnet automatisch die Spektren Messung über Strecke, Lampe, Hintergrund usw.) der richtigen, bereits vordefinierten Variable zu. Spektren werden in Arrays verwaltet und als ein Set in eine Datei gespeichert. Verwaltet werden Sets von Spektren von mehreren Lichtwegen und Wellenlängenbereichen. Die Auswahl eines einzelnen Spektrums erfolgt über das Feld Index.

10.4.3 Konfiguration des Messregimes

Die Konfiguration des Messregimes erfolgt über verschiedene Untermenüs. In dem als Beispiel in Abbildung 297 gezeigten, wird ausgewählt ob und wie oft ein Lampen- oder Streulichtspektrum aufgenommen, der Lichtweg gewechselt oder ein anderer Wellenlängenbereich genutzt wird.

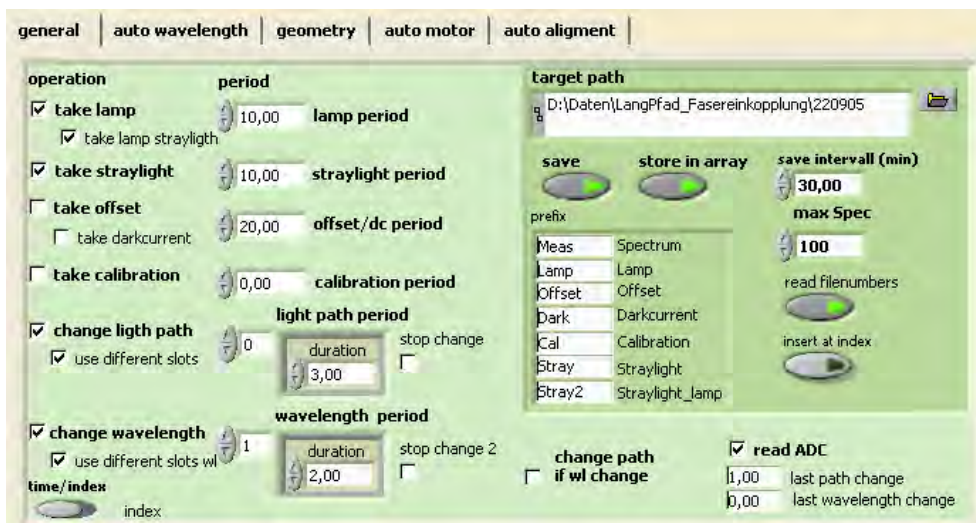


Abbildung 297 Konfiguration des Messregimes

Ein weiteres Beispiel zeigt das Menü zur Auswahl des Wellenlängenbereiches (Abbildung 298). Neben der Angabe der Gitterposition im Spektrographen, wird für jeden Bereich eingestellt welche Filter eingesetzt werden, ob Hintergrundstreulicht aufgenommen wird und die Faser oder das Teleskop automatisch justiert werden soll. In Verbindung zur auto-

matischen Justage werden die minimalen Intensitäten angegeben bei der diese durchgeführt werden sollen. Ein ähnliche Menu ist auch für die verschiedenen Lichtwege vorhanden. Dabei werden die Positionen für die verschiedenen Reflektoren angegeben.

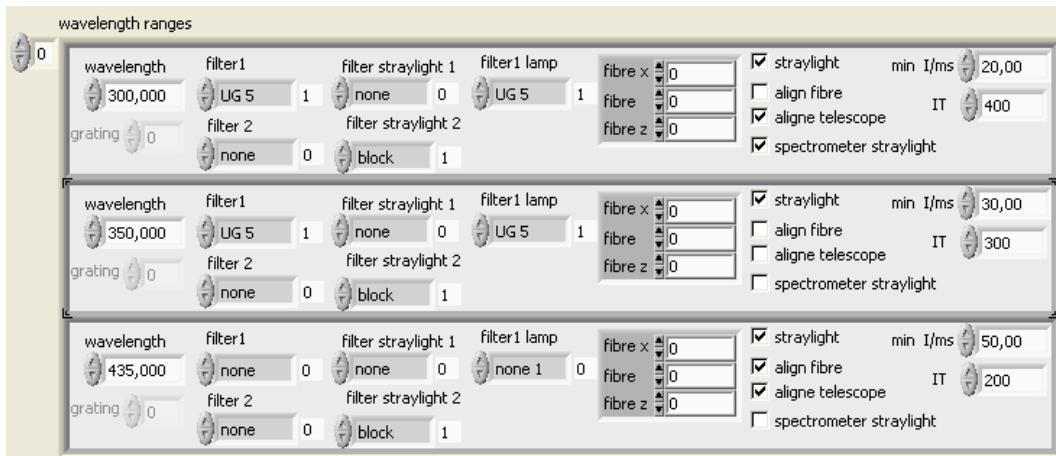


Abbildung 298 Für jeden Wellenlängenbereich lassen sich vordefinierte Filter auswählen und unterschiedliche Integrationszeiten setzen.

Der Verlauf der Temperatur von Spektrograph und Detektor werden graphisch dargestellt und ermöglichen auf einen Blick den Zustand der Geräte (Abbildung 299). Diese Daten werden zusammen mit der Umgebungstemperatur, Luftdruck und relativer Feuchte automatisch mit den Spektren gespeichert.

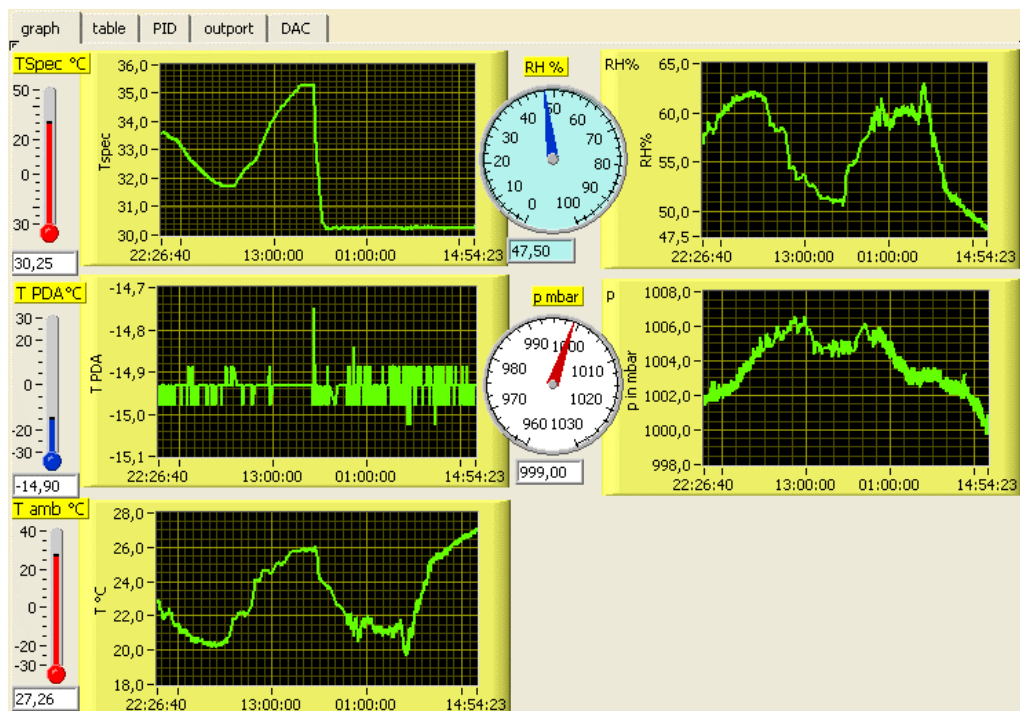


Abbildung 299 Zeitlicher Verlauf der Temperatur von Spektrograph und Detektor sowie meteorologische Daten werden graphisch dargestellt und ermöglichen auf einen Blick den Zustand der Geräte. Diese Daten werden automatisch mit den Spektren gespeichert.

10.4.4 Automatische DOAS-Auswertung

LabDOAS Measurement ist für die automatische DOAS-Auswertung entwickelt wurden. Die Funktionen zur Vorverarbeitung (z.B. Korrektur von Offset- Hintergrundspektren,

sowie Filter) stimmen mit einigen Einschränkungen mit denen in von *LabDOAS Analysis* überein (siehe 10.5). Gleiches gilt für die eigentliche Durchführung der DOAS-Auswertung mit linearen Anpassung.

Dabei können für jeden Wellenlängenbereich mehrere getrennte Auswertebereiche definiert werden. Wird der Lichtweg regelmäßig gewechselt, so wird dies bei der Protokollierung der Ergebnisse berücksichtigt. Die entstehenden Zeitreihen können als Textdatei oder als Graphik exportiert werden. Daneben wird aus den Zeitreihen zusammen mit dem aktuellen Fitergebnis eine Graphik erzeugt, die sich auch gut für Präsentation z.B. über das Internet eignet (Abbildung 300).

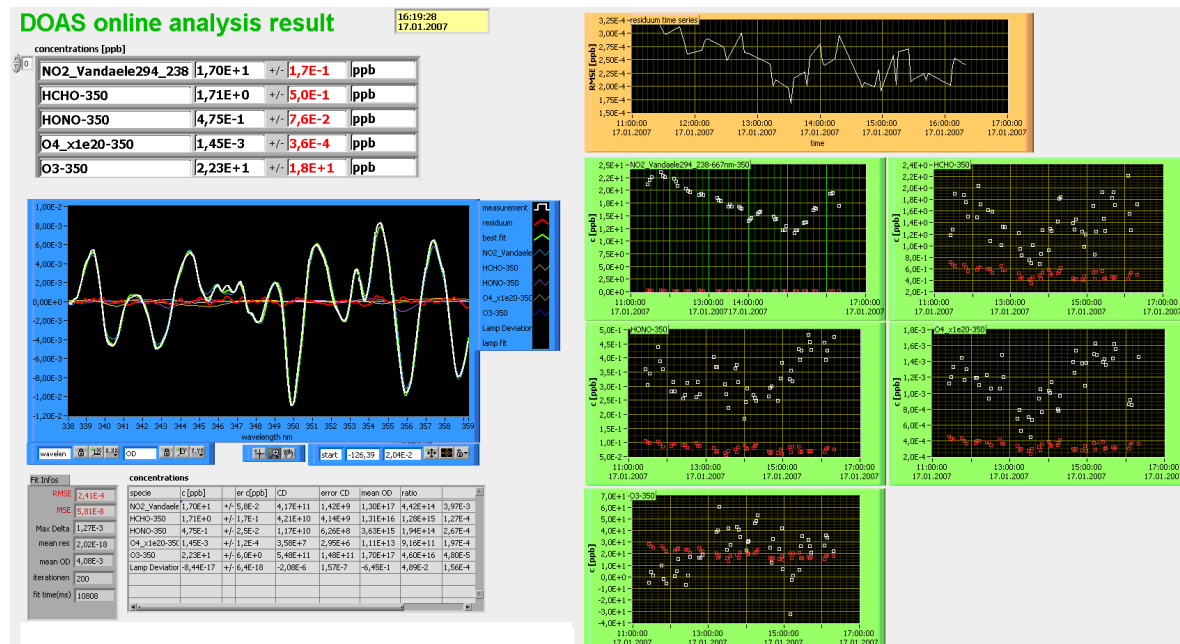


Abbildung 300 Das Ergebnis der aktuellen Auswertung wird zusammen mit den Zeitreihen als Graphik ausgegeben.

Die automatische Auswertung wurde vielfach bei Langpfad-Messungen am IUP in Heidelberg getestet. Dies erwies sich als besonders nützlich bei der Untersuchungen von Ursachen von erhöhten Reststrukturen, sei es aufgrund von Lampenstrukturen oder ungleichmäßiger Ausleuchtung von Gitter oder PDZ. Denn mit konnte sehr schnell entschieden werden, ob eine bestimmte Konfiguration, z.B. die Anwendung eines Modenmischers, eine Verbesserung brachte.

Es zeigte sich, dass die Methode für Anwendung als Monitor für die Luftqualität gut geeignet ist. Voraussetzung dabei ist, dass die Einstellung den entsprechenden Bedingungen angepasst werden.

10.5 Das Evaluierungs-Programm *LabDOAS Analysis*

LabDOAS Analysis wurde zur detaillierten Analyse von Spektren sowie der aus diesen gewonnen Zeitreihen von Konzentrationen und Reststrukturen entwickelt. Abbildung 301 zeigt eine Übersicht über die wichtigsten integrierten Funktionen und den prinzipiellen Ablauf einer Auswertung.

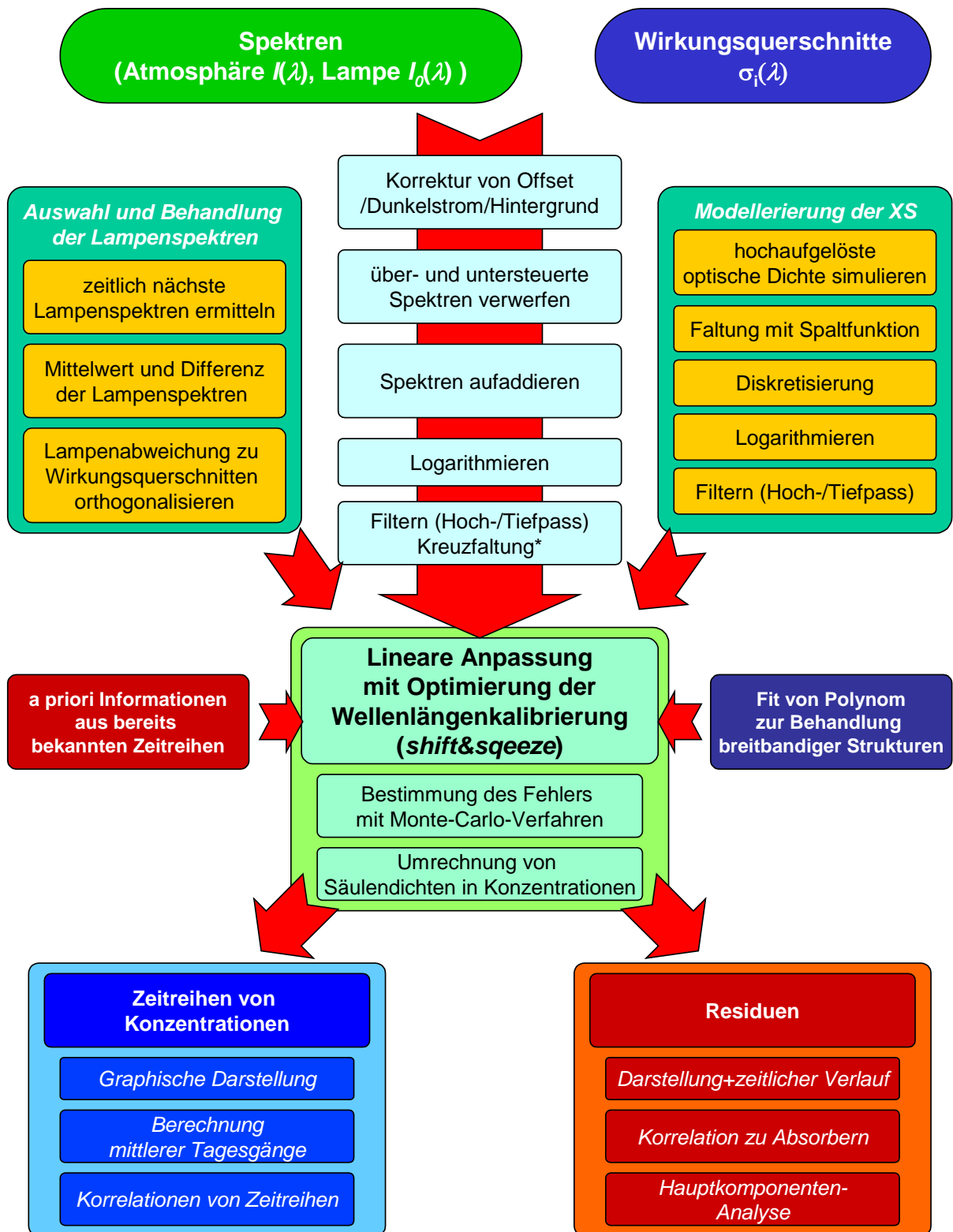


Abbildung 301 In LabDOAS Analysis integrierte Funktionen zur Evaluierung von Spektren mit der DOAS-Methode.

10.5.1 Einlesen und Korrigieren von Spektren

Mit LabDOAS Analysis können große Sets von Spektren verarbeitet werden. Dazu wurden Standardaufgaben wie Korrektur von Offset- oder Hintergrund, nachträgliches Aufaddieren von Spektren oder die Wahl des passenden Lampenspektrums automatisiert. Wurden

die Spektren mit LabDOAS Measurement erzeugt, so genügt die Angabe der Atmosphärenspektren, alle anderen Spektren (z.B. Hintergrund und Lampenreferenzen) werden automatisch geladen. Die Wirkungsquerschnitte werden zur besseren Übersicht getrennt von den Spektren verwaltet.

Auf ein einzelnes Spektrum kann sehr schnell über dessen Datum, Index (Abbildung 302) oder auch die Zeitreihen der Konzentrationen oder Reststrukturen zugegriffen werden. Dabei kann die gesamte in Abbildung 301 dargestellte Auswertungskette automatisch ablaufen und somit unmittelbar die Wirkung der verschiedenen Parameter beobachtet werden.

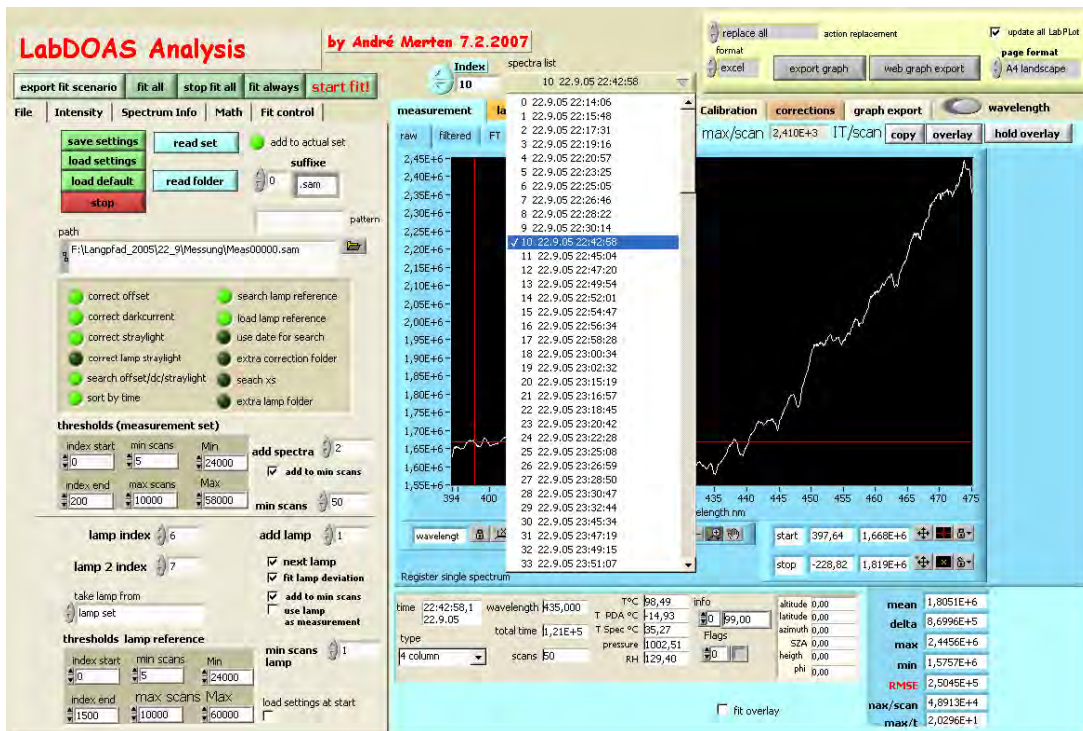


Abbildung 302 Mit LabDOAS Analysis können ganze Sets von Spektren eingelesen und automatisch auf Offset, Dunkelstrom, Spektrographenstreulicht und Hintergrund korrigiert werden.

10.5.2 Mathematische Funktionen

Besonderes Gewicht wurde auf die mathematische Vorverarbeitung gelegt. So stehen die in Kapitel 3. beschriebenen digitalen Filter zur Verfügung. Die Filter werden auf die Spektren als auch die Wirkungsquerschnitte angewandt.

Bei der Auswahl der besten Konfiguration helfen die Fouriertransformierte von optischer Dichte und Residuum, sowie die Übertragungsfunktion des Filters (Abbildung 302). Mit der Kovarianzmatrix der Wirkungsquerschnitte kann deren Korrelation untereinander untersucht und durch Auswahl von Filtern und de Auswertebereichs reduziert werden.

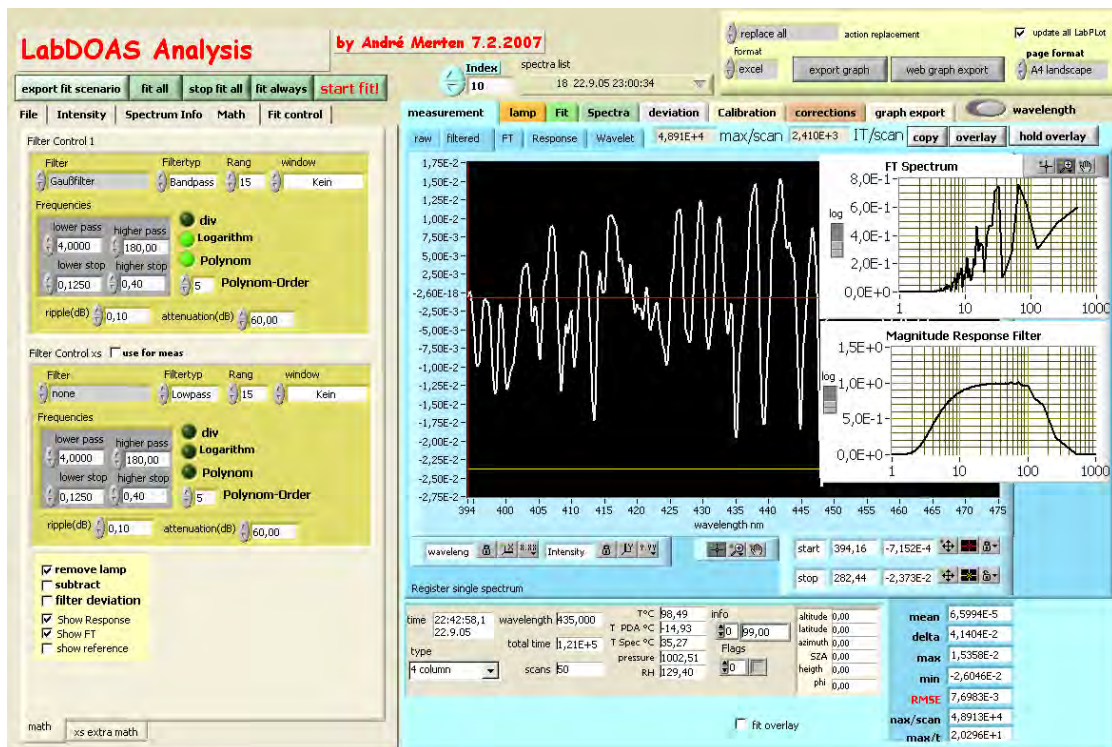


Abbildung 303 Eine Vielzahl von digitalen Filtern steht zur Bearbeitung der Spektren zur Verfügung. Die Wirkung der Filter kann sofort am Spektrum als auch an der Fouriertransformierten beobachtet werden. Die Übertragungsfunktion gibt zusätzliche Information über einen Filter. Ein Filter kann entweder nur auf die optische Dichte oder auf die Wirkungsquerschnitte oder beide angewandt werden.

10.5.3 Durchführung der DOAS-Auswertung

Zur Durchführung der linearen Anpassung werden in LabVIEW vorhandene Routinen verwendet. Dabei kann zwischen verschiedenen Methoden wie SVD, Givens, Householder usw. gewählt werden. Die lineare Anpassung ist integriert in eine Optimierung der Wellenlängen-Kalibrierung („shift&squeeze“) basierend auf dem Down-Hill-Simplex-Verfahren (Kapitel 3). Zusätzlich kann ein „additives Polynom“ zum Ausgleich von Spektrographenstreulicht oder nichtkonstantem Untergrund integriert werden (Kapitel 8).

Alle für die DOAS-Auswertung wichtigen Parameter, bis auf die Filter deren Einstellungen gesondert verwaltet werden, können über ein Feld (Abbildung 304 links) eingestellt werden. Dieses sind u.a. der Auswertebereich, die Anzahl der Iterationen für die Anpassung der Wellenlängenkalibrierung und ob das Lampenspektrum vor dem Fit subtrahiert oder in die Auswertung einbezogen wird.

Über einen Mausklick kann z.B. ein bestimmter Wirkungsquerschnitt ausgewählt, für diesen das Filtern aktiviert, die Anpassung der Wellenlängenkalibrierung erlaubt oder negative Säulendichten verboten werden. Die Anpassung der Wellenlängenkalibrierung kann entweder nur für Mess- und Lampenspektrum oder auch für die einzelnen Wirkungsquerschnitte erfolgen.

LabDOAS Analysis kann mehrere Konfigurationen verwalten, zwischen denen einfach gewechselt werden kann.

Einzelne Säulendichten können festgehalten werden, d.h. die entsprechende optische Dichte wird vor dem Fit entfernt. Dies kann geschehen wenn, die Säulendichte bzw. Konzentration bereits bekannt ist. Die notwendige Information können auch automatisch aus einer bereits bekannten Konzentrationszeitreihe ermittelt werden.

Als Fehler für die Säulendichten, kann entweder der Fehler der linearen Anpassung oder der über einen Monte-Carlo-Test bestimmte Fehler verwendet werden (Kapitel 3). Weitere Test über die Glaubwürdigkeit des Fitergebnis, z.B. zur Wahrscheinlichkeit von falsch-positiven Ergebnissen (Kapitel 3) stehen ebenfalls zur Verfügung. Anhand der Länge des Lichtweges werden die Säulendichten automatisch in Konzentrationen umgerechnet.

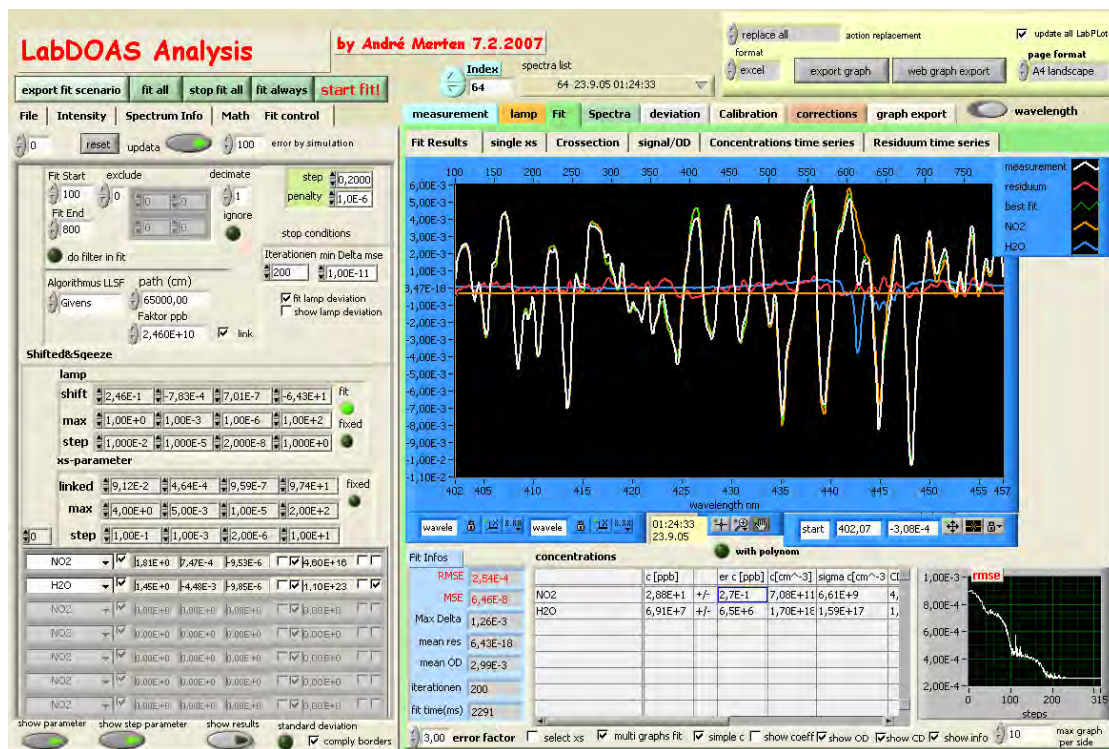


Abbildung 304 Alle wichtigen Einstellung für den DOAS-Fitprozess können in diesem Feld gesetzt werden. Die Anpassung der Wellenlängenkalibrierung („shift&squeeze“) kann entweder nur für Mess- und Lampenspektrum oder auch für die einzelnen Wirkungsquerschnitte erfolgen. Es können mehrere Einstellungen bestehen, zwischen welchen einfach gewechselt werden kann.

Das Fitergebnis kann für alle Absorber in einem Graph (Abbildung 304) oder für jeden einzeln (Abbildung 305) dargestellt werden. Angezeigt werden Fitkoeffizient, also die Säulendichte, die Konzentration in Teilchen pro Kubikzentimeter und in Anteilen pro Volumeneinheit (Konzentration in ppb). Ein Korrelationsplot von gemessener optischer Dichte und Modell gibt die Güte der DOAS-Auswertung an. Aus der Autokorrelationsfunktion der Reststruktur lässt sich schließen, ob diese vorwiegend aus Rauschen besteht oder nicht berücksichtigte Strukturen enthält.

Die Graphen mit dem Fitergebnis sowie alle anderen können lassen sich leicht exportieren. Dabei können zusätzliche Information automatisch zu den Graphiken hinzugefügt werden, wie z.B. die Aufnahmezeit, die Anzahl der Scans oder den Typ des verwendeten Gerätes.

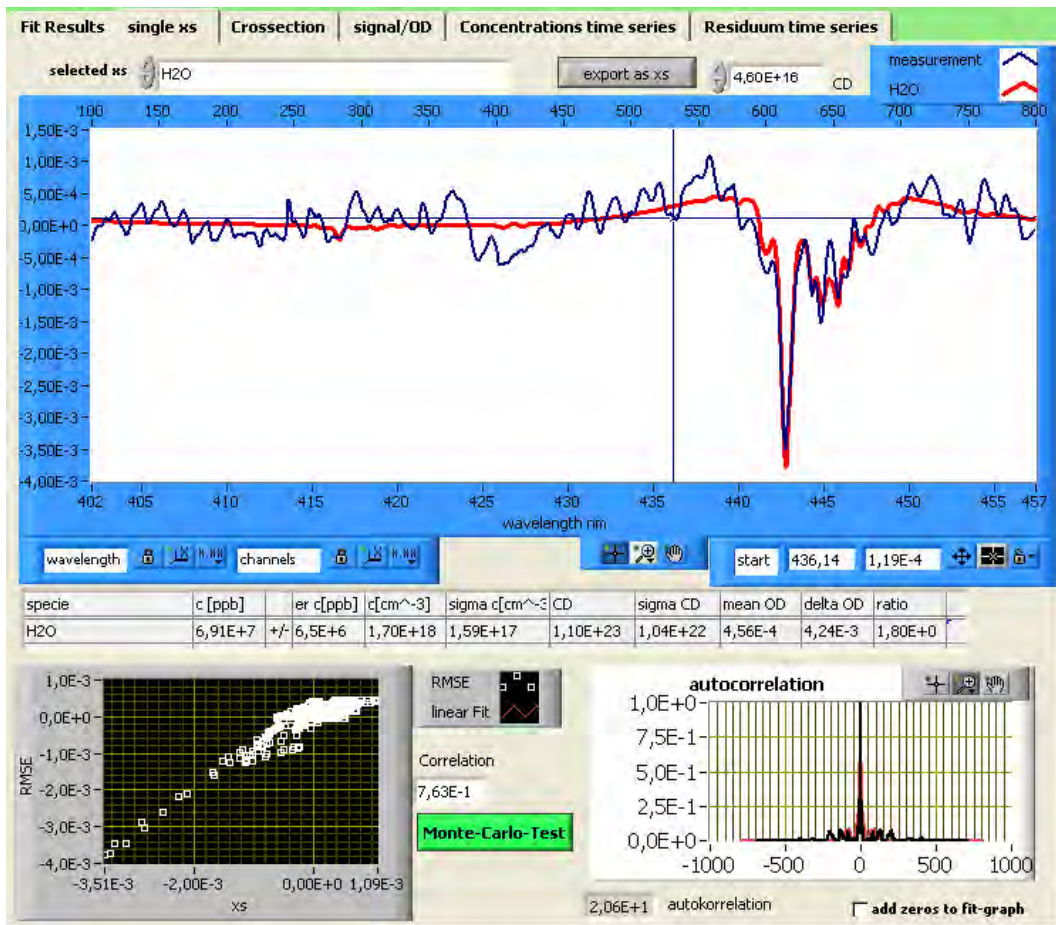


Abbildung 305 Fitergebnis für einen einzelnen Absorber (hier Wasser) wird dargestellt. Eine Korrelationsplot von gemessener optischer Dichte und Modell gibt die Güte des Fit an. Aus der Autokorrelationsfunktion der Reststruktur lässt sich schließen, ob diese vorwiegend aus Rauschen besteht oder nicht berücksichtigte Absorber enthält.

10.5.4 Zeitreihen von Konzentrationen

Die Auswertung eines gesamten Sets ergibt die Zeitreihen der Konzentrationen (Abbildung 306). Diese können auf verschiedene Weise bearbeitet z.B. skaliert oder addiert werden. Verschiedene Zeitreihen lassen sich in einem Plot darstellen, um Gemeinsamkeiten im Verlauf zu erkennen. Auch Zeitreihen aus anderen Quellen können eingelesen werden. Interpolation ermöglicht dabei den Vergleich von Zeitreihen mit verschiedenen Zeitachsen. Die ist z.B. für die Bestimmung von Korrelationen wichtig (Abbildung 307).

Automatisch wird der Tagesgang bestimmt. Dessen Berechnung lässt sich auf den über den Graph ausgewählten Zeitraum beschränken. Bestimmt werden zusätzlich die Mittel-, und Extremwerte der Zeitreihen einschließlich der Minima und Maxima der mittleren Tagesgänge.

Anhand der Zeitreihen ist auch der schnelle Zugriff auf die Spektren möglich. Damit können sehr leicht Spektren und Auswertung, die zu einem bestimmten Datenpunkt führen per Mauscursor ausgewählt werden. Bereits bekannte Zeitreihen können auch als a priori Information für die Auswertung benutzt werden und damit bekannte Absorber vor dem Fit entfernt werden, um die Kreuzkorrelation zwischen Wirkungsquerschnitten zu verringern (Kapitel 3.). Die in dieser Arbeit gezeigten Zeitreihen und Tagesgänge wurden mit wenigen Ausnahmen mit *LabDOAS Analysis* erstellt.

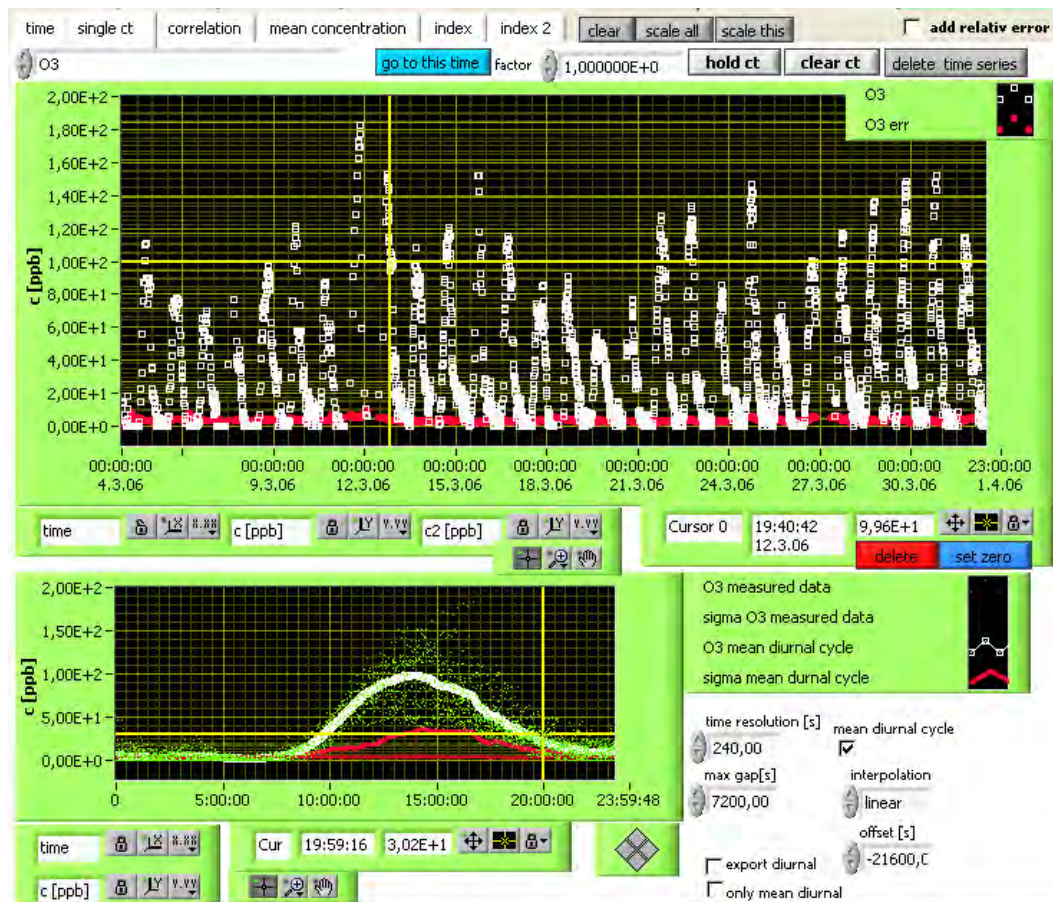


Abbildung 306 Zeitreihen der ermittelten Konzentrationen werden dargestellt und der Tagesgang automatisch bestimmt. Über den Cursor kann das zugehörige Spektrum ausgewählt werden.

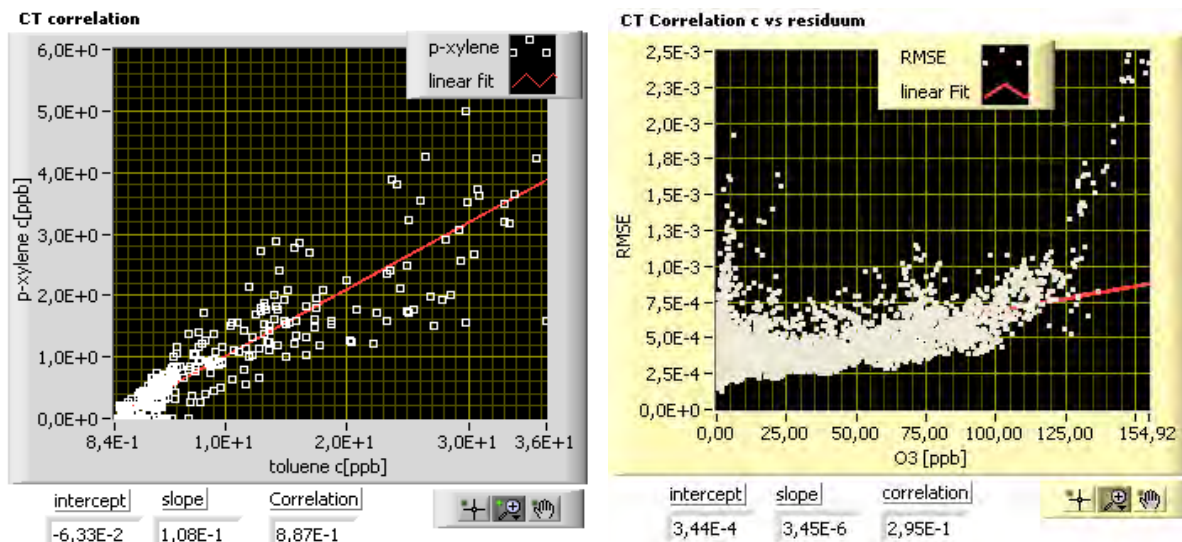


Abbildung 307 Auftragung von Zeitreihen gegeneinander (links) macht Korrelationen zwischen diesen ersichtlich, sei durch eine gemeinsame Quelle oder durch Ähnlichkeiten in der Absorptionsstruktur. Eine Korrelation von Größe der Reststruktur zur Konzentration lässt auf Fehler im modellierten Wirkungsquerschnitt schließen (rechts) - oder wie in diesem Fall auf Spektrographenstreulicht bei sehr hohen Ozonkonzentrationen.

10.5.5 Analyse von Reststrukturen

Über die Zeitreihe von RMS- und Differenz- oder Deltawert der Reststruktur lassen sich Spektren schlechter Qualität oder mit unberücksichtigten Absorbieren finden (Abbildung 308). Wie bei den Zeitreihen der Konzentrationen kann mit dem Cursor das zugehörige Spektrum und die zugehörige Reststruktur ermittelt werden.

Die Stärke der Reststruktur kann gegen die Konzentration eines Absorbiers aufgetragen werden (Abbildung 307). Korrelieren beide Zeitreihen, so muss ein Fehler im modellierten Wirkungsquerschnitt vorliegen.

Durch Auftragen aller Residuen in einem Graph lässt sich schnell überprüfen, ob sich diese vorwiegend durch Rauschen erklären lassen oder systematischer Fehler vorliegen (Abbildung 309). Eine genauere Überprüfung ermöglicht die Korrelationsmatrix der Reststrukturen. Und über die in Kapitel 5 beschriebene Hauptkomponentenanalyse lassen sich aus einem Satz von Residuen diejenigen Strukturen ermitteln, welche diese hauptsächlich bestimmen. Dadurch werden nicht berücksichtigte Absorptions- oder andere Strukturen vom Rauschen getrennt. In dieser Arbeit wurde diese zur Analyse von Lampenstrukturen (Kapitel 5) als auch von Reststrukturen im Bereich der Aromatenabsorption (Kapitel 8) genutzt.

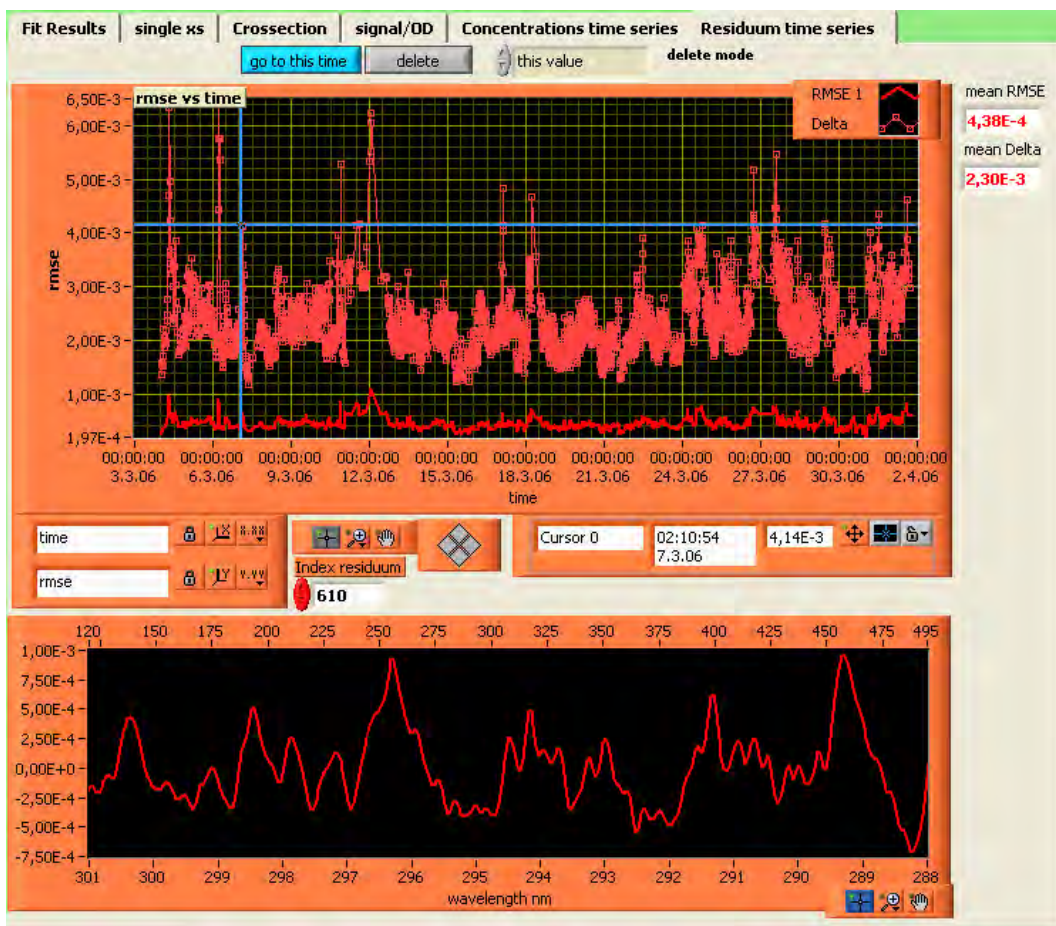


Abbildung 308 Über den Verlauf der Reststruktur lassen sich Spektren schlechter Qualität oder mit unberücksichtigten Absorbieren finden.

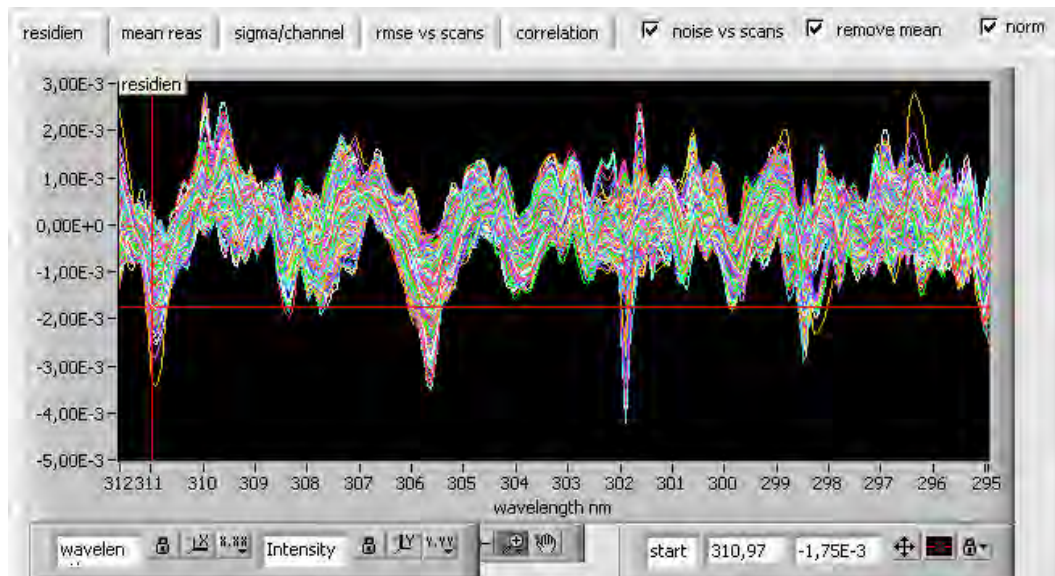


Abbildung 309 Darstellung aller Reststrukturen in einem Graph

10.5.6 Exportieren von Graphiken oder Daten

Alle in LabDOAS Analysis dargestellten Graphiken, also gemessene und verarbeitete Spektren, Ergebnisse der Auswertung sowie Zeitreihen usw. können in verschiedenen Formaten als Datei oder direkt an andere Programme exportiert werden. Diese Formate oder Programme sind:

- Textformat mit Auswahl verschiedener Datumsformate
- Excel: Daten werden direkt an gesendet
- EasyPlot: ein einfaches Graphik-Programm, wird auch für die automatische Dokumentation in *LabDOAS Measurement* benutzt
- LabPlot: Ein in das *LabDOAS-Paket* integriertes Graphikprogramm, mit welchem der überwiegende Teil in dieser Arbeit vorgestellten *DOAS-Auswertungen*, Zeitreihen, Tagesgänge und Korrelationsplots erstellt wurde

(In Vorbereitung ist das außerdem das direkte Senden von Daten an Origin.)

10.6 LabDOAS Calibration – Wellenlängenkalibrierung und Faltung der Wirkungsquerschnitte

Die Modellierung der Wirkungsquerschnitte für die lineare Anpassung erfolgt nach der in Kapitel 3 beschriebenen Methode, durch Faltung mit der Spaltfunktion des Spektrographs. Vor der Faltung muss die Wellenlängenkalibrierung des Spektrographs bestimmt werden. Dies geschieht über das Linienspektrum einer Spektrallampe z.B. einer Quecksilber-Dampflampe. *LabDoas Calibration* detektiert die Spektrallinien automatisch und kann diese anhand einer Datenbank und der Angabe des Lampentyps, den entsprechenden Wellenlängen zuordnen. Dabei kann auf mehr als 90000 gespeicherten Spektrallinien aus der Datenbank zurückgegriffen werden (Abbildung 310).



Abbildung 310 Mit LabDOAS Calibration lässt sich automatisch die Kalibrierung des Spektrographens anhand dem Spektrum einer Spektrallampe und einer Datenbank mit Spektrallinien bestimmen.

Anhand der Zuordnung von Spektrallinien und Wellenlängen wird das „Kalibrationspolynom“ gebildet. Dies gibt die Umrechnung von Kanälen der Detektorzeile in Wellenlängen an und kann leicht in *LabDOAS-Measurement* oder *LabDOAS-Analysis* importiert werden. Nach Auswahl einer Spektrallinie als Spaltfunktion erfolgt die Faltung des Wirkungsquerschnittes. Die Faltung kann auch im Intensitätsraum unter Angabe einer Säulendichte durchgeführt werden (Abbildung 311).

Neben einem einzelnen Wirkungsquerschnitt kann auch ein ganzen Verzeichnis von Querschnitten verarbeitet werden. Alternativ dazu können die Pfade für die Querschnitte auch aus einer Textdatei entnommen werden. Dabei kann zusätzlich für jeden Querschnitt die Säulendichte für die Faltung im Intensitätsraum angegeben werden.

Die vollständige Modellierung der hochaufgelösten optischen Dichte aus mehreren Absorbieren ist prinzipiell auch möglich, aber zur Zeit noch nicht über Benutzeroberfläche abrufbar.

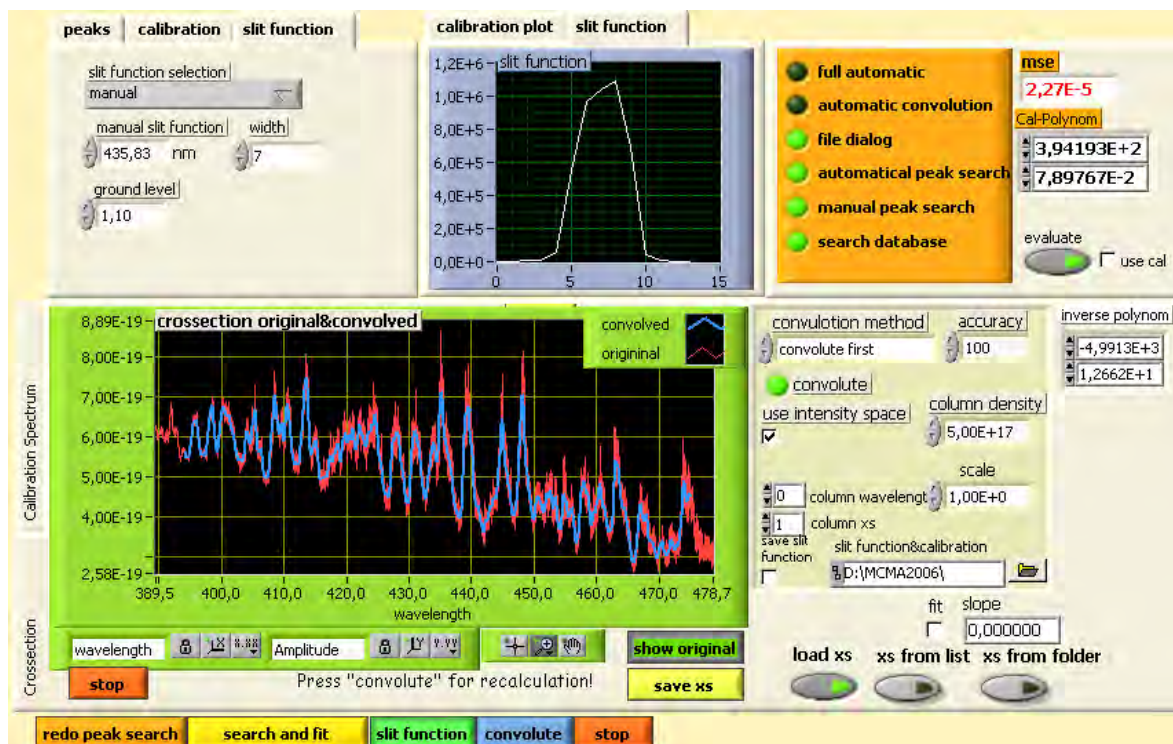


Abbildung 311 Oberfläche von LabDOAS-Calibration mit hochaufgelösten und gefalteten Wirkungsquerschnitt von NO₂

10.7 Zusammenfassung und Ausblick zum LabDOAS-Programmpaket

Das vorgestellte Programmpaket *LabDOAS* wurde für sämtliche in dieser Arbeit vorgestellten DOAS-Auswertungen und für eine Vielzahl von Langpfad-DOAS-Messungen erfolgreich eingesetzt. Weiterhin wurde es zur Untersuchung von verschiedenen Konfigurationen von Langpfadteleskopen benutzt (*Tschirmer 2007* und Kapitel 7).

Nächste Entwicklungsschritte wären z.B. die Integration von weiteren Spektrographen und Detektoren in das Messprogramm. Das Auswerteprogramm *LabDOAS Analysis* könnte um spezielle, bei der Auswertung von Streulichtspektren notwendige Funktionen erweitert werden. Dies wären z.B. die Korrektur des Ringeffekts oder die Erzeugung eines Langley-Plots aus den Zeitreihen zur Umrechnung von schrägen- in vertikale Säulendichten.

Die jetzige Version (Stand November 2007) hat bei einer großen Zahl von Spektren einen hohen Bedarf an Arbeitsspeicher. Dieser ließe sich durch Umstrukturierung des Ablaufs von Vorverarbeitung der Spektren und Anwendung der DOAS-Prozedur verringern. Weiterhin könnte die Geschwindigkeit durch Auslagerung von zeitkritischen Funktionen in C- oder Matlab-Routinen noch erheblich erhöht werden.

Dies wäre dann notwendig, wenn für eine große Zahl von Spektren die Auswertung durch die vollständige Modellierung der hochaufgelösten optischen Dichten (Kapitel 3) ausgewertet werden sollte. Dies wäre, z.B. bei sehr starken Absorptionsstrukturen im Bereich des nahen Infrarot gefordert (*Frankenberg 2005*).

11 Schlussbetrachtungen und Ausblick

Fasereinkoppelung zur Verbesserung der Charakterisierung der Lichtquelle

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Verwendung von optischen Fasern zur Einkoppelung von der Xenon-Hochdrucklampen oder Leuchtdioden in ein Aktiv-DOAS-Instrument zu einer besseren spektralen Charakterisierung dieser Lichtquellen führt, als die bisher benutzte direkte Abbildung der Lichtquelle. Dies konnte sowohl an einer White-Vielfachreflektions-Zelle als auch an einem Langpfad-DOAS-Teleskop nachgewiesen werden.

Eine genaue Bestimmung der spektralen Eigenschaften der Lichtquelle ist unabdingbar zum Nachweis von Spurengasen mit sehr kleinen optischen Dichten. Am Beispiel der Xenonlampe hängt das Emissionsspektrum durch den hohen Temperaturgradienten von einigen Tausend K pro mm, empfindlich von der abgebildeten Fläche des Lichtbogens ab. Besonders wirkt sich dies auf die Form der Xenon-Emissionslinien aus. Die Bestimmung des Spektrums der Lichtquelle erfolgt über ein Kurzschluss-System. Dies geschieht an der White-Zelle durch die Wahl eines möglichst kurzen Lichtweges durch wenige Reflektionen und am Langpfad-Teleskop z.B. durch das Einfahren von Spiegeln. Es zeigte sich, dass es dabei bei direkter Einkoppelung nur sehr schwer möglich ist, exakt die gleiche Fläche der Lichtquelle in das DOAS-Instrument abzubilden, wie bei der Messung über einen langen Lichtweg durch die Atmosphäre. Diese Änderung der Abbildung der Lichtquelle führt damit zu spektralen Reststrukturen, die den Nachweis von schwachen Absorbieren mit mittleren optischen Dichten von 10^{-4} - 10^{-3} RMS stark einschränkt.

Dieses Problem konnte gelöst werden, in dem die Lichtquelle über eine Quarzfasern in das DOAS-Instrument abgebildet wurde. Quarzfasern werden schon seit langem in DOAS-Instrumenten benutzt um das empfangene Licht in den Spektrographen zu leiten. Neben praktischen Vorteilen für den Aufbau des Instruments, führt dies zu einer gleichmäßigeren Ausleuchtung der Detektorzeile im Spektrograph und damit zu einer deutlichen Verminderung spektraler Artefakte (*Stutz und Platt 1997*). Neben der Stabilisierung der optischen Abbildung, trägt auch der Effekt des Modenmischens zur gleichmäßigeren Ausleuchtung bei. Zur Einkoppelung wurden Multimodefasern mit einem Durchmesser von 400 oder 600µm verwendet.

Testmessungen im Bereich von ca. 400 bis 460nm, in welchem starke Xenon-Linien vorhanden sind, ergaben eine deutliche Verringerung der Reststruktur bei Verwendung der Fasereinkoppelung. An der White-Zelle der EUPHORE-Smogkammer am CEAM/ Valencia konnte z.B. gezeigt werden, dass mit der Fasereinkoppelung ein Kurzschluss-System durch regelmäßiges Schwenken auf einen kurzen Lichtweg möglich ist. Die maximale Differenz (peak to peak) in der optischen Dichte, bei Verwendung einer XBO450W2 Lampe, lag dabei zwischen $6 \cdot 10^{-4}$ und $2 \cdot 10^{-3}$ (ca. $2 \cdot 10^{-4}$ RMS), während bei direkter Einkoppelung der Xenon-Lampe Sprünge von bis zu $5 \cdot 10^{-2}$ ($4 \cdot 10^{-3}$ RMS) auftraten. An einem Langpfad-DOAS-Teleskop am Institut für Umweltphysik in Heidelberg wurde bei Verwendung einer Lampe vom Typ PLI500W im Bereich von 402-456nm die mittlere Reststruktur von $3,2 \cdot 10^{-3}$ RMS (Direkteinkoppelung) auf $4,7 \cdot 10^{-4}$ RMS (Fasereinkoppelung) gesenkt. Bei Messungen mit einer XBO450W im Bereich von 333-381nm wurden im Mittel eine Reststruktur von $1,5 \cdot 10^{-4}$ RMS mit der Fasereinkoppelung erreicht.

Trotz der verbesserten Charakterisierung der Lichtquelle ist die Reststruktur in typischen Atmosphärenmessungen höher als sie nach dem Rauschen mit ca. $3 \cdot 10^{-5}$ RMS, bestimmt durch kurzzeitig hintereinander aufgenommene Lampenspektren, sein dürfte. Liegen die Spektren zeitlich weiter auseinander, so erhöht sich die Reststruktur deutlich. Dies kann

bereits nach wenigen Minuten der Fall sein. Als Ursache kommen neben Veränderungen des Lampenspektrums, zunächst Temperaturschwankung im Spektrograph in Frage, welche aber durch Anpassung der Wellenlängenkalibrierung („shift und squeeze“) weitestgehend ausgeglichen werden sollte. Als ein weitere Grund wird in einer Änderung der Empfindlichkeit der Photodiodenzeile vermutet. Denn dieses Verhalten wurde auch in Wellenlängenbereichen beobachtet, in denen die Xenon-Lampe keine Strukturen zeigt, bzw. die entstehenden Reststrukturen nicht Lampenstrukturen zugeordnet werden können. Hierzu werden am Institut für Umweltp Physik weitere Untersuchungen auch im Vergleich zu CCD-Detektoren vorgenommen.

Untersucht wurde auch der Einsatz einer Leuchtdiode vom Typ LHXL-LR3C (455nm Zentralwellenlänge) in Verbindung mit der Fasereinkoppelung am Langpfad-Teleskop. Diese Leuchtdiode verfügt über eine starke, ortsabhängige Etalonstruktur. Dies führt wie bei der Xenon-Lampe zu einer starken Reststruktur bei direkter Einkoppelung (*Kern 2004a*). Mit der Fasereinkoppelung konnte die Etalonstruktur deutlich reduziert werden, so dass sich ein ähnliches Residuum wie für die Xenon-Lampe vom Typ PLI ergab.

Zur Einkoppelung der Xenonlampe in die Quarzfaser wurde an der White-Zelle der EUPHORE-Kammer am CEAM/Valencia eine Kombination aus 90°-Off-Axis-Parabolspiegel als Kollimator und sphärischen Spiegel benutzt. Für den Einsatz am Langpfad-Teleskop wurde zur Abbildung der Lichtquelle eine Anordnung aus ein oder zwei Quarzlinsen verwendet, da sich dies gegenüber den Spiegel als praktikabler erwies. Dabei kann die chromatische Abberation als zusätzlicher Wellenlängenfilter verwendet werden. Die Stabilität der Einkoppelung erwies sich als ein kritischer Punkt, da eine Veränderung der Abbildung auf die Faser neben einen Intensitätsverlust, auch zu störenden spektralen Strukturen führt. Dies wird z.B. durch „Springen“ des Lichtbogens der Xenonlampe aufgrund abgenutzter Elektroden verursacht und muss durch häufiges Aufnehmen der Lampenreferenzspektren ausgeglichen werden. Entfallen könnte dieses Problem zukünftig durch den Einsatz fasergekoppelter Leuchtdioden oder auch Super-Lumineszenz-Dioden (SLED), bei denen die Faser direkt mit dem Halbleiter verbunden ist. Zur Zeit stehen diese Lichtquellen für den UV-Bereich unter 280nm, bei dem sich viele aromatische Substanzen nachweisen lassen, aber noch nicht mit ausreichender Leuchtdichte zur Verfügung. Die Anwendung würde sich deshalb zunächst auf den nahen UV-Bereich (bisher nur LED) und den sichtbaren Spektralbereich beschränken.

Durch die Fasereinkoppelung werden Lichtquelle- und DOAS-Instrument mechanisch entkoppelt und die Justage dadurch erheblich vereinfacht. An der White-Zelle vereinfachte sich das Einkoppelteleskop zu einem sphärischen Spiegel mit einem Faserende auf der optischen Achse. Die Transmissionsverluste bei der Einkoppelung in die Faser konnte durch die einfachere Justage mehr als ausgeglichen werden.

Neues Langpfad-DOAS-Teleskop basierend aus Faseroptik

Für das Langpfad-Teleskop ergab sich mit der Kombination von Sende- und Empfangsfasern in einem Bündel, ein vollständig neues Konstruktionsprinzip. Dieses besteht nur noch aus dem Hauptspiegel und dem Faserbündel nahe dem Brennpunkt. Trifft nun der ausgesendete Strahl den Retroreflektor, so fällt das reflektierte Licht wieder auf das Faserbündel und somit automatisch auch auf die Empfangsfaser(n). Damit sind bedeutend leichtere Aufbauten möglich, da das Teleskop nicht mehr das schwere Lampenhaus und die Justageeinheit für die Auskoppelfaser tragen muss. Diese Fasertyp-Teleskope sind unempfindlicher gegen mechanische Störungen und viel leichter zu bedienen. Insbesondere die Justage gestaltet sich gegenüber dem herkömmlichen Koaxialsystem deutlich einfacher. Dieser neue Aufbau führte mit der Wahl entsprechender Fasern zu einer erheblich gesteigerten Transmission gegenüber den bisher verwendeten Koaxialsystemen. Bei Verwendung von Faserbündeln bestehend aus sechs 100µm Sende- und einer 100µm Empfangsfasern wurde

mit dem neuen Fasersystem bis zu zehnmals höhere Intensitäten als mit dem Koaxialsystem erreicht. Die höhere Transmission erlaubt entweder kürzere Integrationszeiten oder den Bau von kleineren Teleskopen, die besser für einen mobilen Einsatz geeignet sind.

Weiterhin wird ein besonders einfaches Kurzschluss-System ermöglicht, indem eine rückstreuende Scheibe vor das gemeinsame Ende des Faserbündels gesetzt wird. Damit entfällt das bisher notwendige Einfahren von Spiegelkombinationen oder das Schwenken des Teleskops auf einen in der Nähe befindlichen Reflektor. Das neue Fasertyp-Teleskop wurde bereits bei verschiedenen Feldmesskampagnen erfolgreich eingesetzt. Die einfachere und kleinere Bauweise ermöglicht die Durchführung von Langpfad-DOAS-Messungen auch an Orten, an denen dies zuvor aufgrund des logistischen Aufwandes mit dem herkömmlichen Aufbau nicht möglich war.

Die Ursache für die höhere Transmission ist zum großen Teil in der effektiveren Justage und höheren Stabilität zu suchen. Durch Modellierung der Transmission konnte aber gezeigt werden, dass auch bei optimaler Justage beider Systeme, das neue Fasertyp-Langpfad-Teleskop dem herkömmlichen Koaxialtyp-Teleskop in der Transmission überlegen ist. Dazu wurde zunächst mit Strahlverfolgungsrechnung die prinzipielle Funktionsweise der Langpfad-Teleskope nachvollzogen. Es zeigte sich, dass der Strahlversatz an den Retroreflektorelementen einen entscheidenden Beitrag zur Transmission liefert. Bei Verwendung eines idealen Parabolspiegels und ohne zusätzliche Aufweitung durch Turbulenz, würde ohne diesen Versatz das Licht vom Retroreflektor vollständig zurück auf die Lichtquelle abgebildet.

Der parallele Strahlversatz führt zu einem Winkelversatz der vom Teleskopspiegel empfangenen Strahlen. Dies wird am Koaxialtyp-Teleskop genutzt, um über einen Auskoppelspiegel einen Teil des Lichts auf die Empfangsfaser zu leiten. Für den neuen Aufbau mit der Kombination von Sende- und Empfangsfasern in einem Bündel, muss es jedoch zu einer Aufweitung des Bildes in der gemeinsamen Sende- und Empfangsebene kommen. Es wurde gezeigt, dass wenn sich das Faserbündel im Brennpunkt des Parabolspiegels befindet, keine Aufweitung stattfindet. Erst durch Defokussierung um einige Millimeter entlang der optischen Achse, kommt es zu einer Aufweitung und es gelangt ein Teil des zurückreflektierten Lichts auf die Empfangsfaser. Damit wird in der Regel die optimale Transmission nicht bei minimalen Strahldurchmesser auf dem Reflektor, also bei Abbildung der Faseröffnung auf diesen, erreicht. Durch Abbildungsfehler aufgrund von Ungenauigkeiten der optischen Komponenten oder Verwendung eines sphärischen Spiegels sowie durch die Turbulenz kommt es zu einer zusätzlichen Aufweitung, so dass auch im Brennpunkt Licht auf die Empfangsfaser(n) fällt. Die Beugung an Fasern, Teleskop oder Reflektorordnung spielt dabei nur eine untergeordnete Rolle.

Mit Methoden der Bildverarbeitung konnte die maximal mögliche Transmission der beiden Aufbauten bestimmt werden. Für das Koaxialsystem mit einer Brennweite von 1,5m und 30cm Spiegeldurchmesser beträgt diese 11,5% des ausgesendeten Lichtes, ohne Berücksichtigung weiterer Verluste. Dieser Wert steht in Einklang mit ähnlichen Ergebnissen von *Rudolf 1993* und *Tschritter 2007*. Für das neue Fasersystem ergibt sich bei einer Sende- und einer Empfangsfaser eine Transmission von 9,3%, bzw. 6% wenn realistische Verhältnisse von der Dicke von Kern zum Mantel berücksichtigt werden. Es ist nun aber möglich eine Empfangsfaser mit sechs Sendefasern des gleichen Durchmessers (oder umgekehrt) zu kombinieren und damit die empfangene Intensität zu versechsfachen. Entsprechend ergibt sich ein Vorteil vom Faktor drei gegenüber dem herkömmlichen Koaxialsystem. Bei diesen Überlegungen ging der Durchmesser der Fasern noch nicht direkt ein¹³, da

¹³ Der Durchmesser der Sende-/Empfangsfasern gibt mit der Brennweite die optimale der Fokus Δx in Bezug auf den Brennpunkt vor.

immer von einem ausreichend großen Retroreflektorfeld ausgegangen wurde. Da dessen Durchmesser aus praktischen und finanziellen Gründen nicht mehr als ein Meter beträgt und oft weit darunter liegt, ist dies die bestimmende Größe für die maximal erreichbare Transmission. Dabei sind dünnere Fasern gegenüber dickeren in zweifacher Hinsicht von Vorteil:

- 1) Dünnere Fasern führen zu geringerem Strahldurchmesser.¹⁴
- 2) Für dünnere Fasern ist eine proportional zu ihrem Durchmesser geringere Bildaufweitung notwendig und erfordert damit geringere Defokussierung, womit wiederum ein kleinerer Strahldurchmesser erreicht wird.

Mit dünneren Fasern wird also der Reflektor weniger überstrahlt und der Verlust ist entsprechend geringer. Im Experiment mit einem Reflektor aus 15 Elementen in 3 km Entfernung, ergab sich mit einem Bündel aus sechs Sende- und einer zentralen Empfangsfaser mit je 100µm Durchmesser etwa die fünffache, Intensität gegenüber einem entsprechenden Bündel aus Fasern mit 200µm Durchmesser, obwohl nur ein Viertel der Fläche bei dem 100µm-Bündel für die Transmission zur Verfügung steht.

Die Notwendigkeit der Defokussierung um eine Bildaufweitung zu erreichen, legt die Verwendung von (günstigeren) sphärischen Spiegeln, statt der bisher verwendeten Parabolspiegel, nahe. Näherungsrechnungen zeigten, dass sich für beide Spiegeltypen ähnliche Strahldurchmesser bei für die Bildaufweitung notwendige Defokussierung ergaben. Aufschluss darüber könnte die vollständige Modellierung der Transmission mit einem sphärischen Spiegel und Strahlaufweitung durch Turbulenz, die hier nur sehr grob abgeschätzt werden konnte, geben.

Eine Abschätzung der kompletten Transmission des Fasertyp-Langpfadsystems vom Sendefaserbündel bis zu Empfangsfaser, unter Berücksichtigung weiterer Faktoren wie Extinktion in der Atmosphäre, Reflexionsverluste usw. stimmt mit 0,42% bei 450nm gut mit der gemessenen Transmission von 0,24% überein, wenn die hohe Variabilität der Transparenz der Atmosphäre aufgrund der Mie-Streuung berücksichtigt wird.

Noch offene Fragen ergaben sich über den tatsächlichen Zusammenhang der Strahlaufweitung durch Turbulenz bei einfachem Durchgang durch eine Luftmasse und der Bildaufweitung im Sende/Empfangsteleskop bei zweifachem Durchgang durch die selbe Luftmasse. Aufschluss darüber könnten unter anderem weitere Messungen unter möglichst kontrollierbaren Bedingungen liefern.

Langpfad-DOAS-Messungen bei MCMA-2006-Kampagne in Mexiko-Stadt

Mit zwei Langpfad-DOAS-Instrumenten während der MCMA-2006-Kampagne in Mexiko-Stadt wurden neben NO₂, O₃, SO₂, HCHO, HONO und Glyoxal eine Vielzahl von flüchtigen aromatischen Kohlenwasserstoffen als Vorläufer für sekundäre organische Aerosole (SOA) gemessen. Als Ergebnis steht ein umfangreicher Datensatz an Zeitreihen vieler gasförmiger Spurenstoffe zur weiteren Analyse zur Verfügung.

Die wichtigsten mit DOAS nachweisbaren Absorber z.B. NO₂ (mittleres Tagesmaximum. 70ppb), Ozon (mittleres Tagesmaximum 98ppb), SO₂ (max. usw. folgen weitestgehend dem erwarteten Verlauf. Die meisten mittleren Tagesgänge stimmen annähernd, mit denen der MCMA-2003-Kampagne überein. Ausnahmen sind beispielsweise die deutlich höhere Werte für salpetrige Säure (4 statt 2ppb im mittleren Tagesmaximum) und niedrigere Werte für Formaldehyd (10 statt 20ppb). Die Ursache wurde zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht ermittelt. Ein deutlicher Unterschied zeigte sich für das Nitrat-Radikal. Während 2003 NO₃-Mischungsverhältnisse bis zu 50ppt gemessen wurden (Volkamer 2007), konnten

¹⁴ Beachte: Nur bei exakter Abbildung der Faseröffnung auf den Reflektor ist der Strahldurchmesser proportional zum Faserdurchmesser.

diesmal keine Werte über 12ppb nachgewiesen werden. Meist blieben diese weit unter der Nachweisgrenze von 6-11ppt.

Eine Vielzahl von monozyklischen aromatischen Substanzen konnte auf zwei verschiedenen Lichtwegen nachgewiesen werden. Dabei handelt es sich vor allem um die BTEX-Aromate, also Benzol, Toluol, Xylol und Ethylbenzol. Deren hauptsächliche Quelle ist der Verkehr. In Zusammenhang mit der Dicke der Grenzschicht und lokalen Windverhältnissen, wurden die höchsten Konzentrationen zwischen 6 und 9 Uhr mit einem Maximum gegen 7:30Uhr (Ortzeit) mit 70ppb in der Summe der BTEX-Aromaten gemessen. Als ein Produkt der Photooxidation der Aromate, wurde Glyoxal mit einem mittleren Tagesmaximum von 0,77ppb und einem Maximalwert von $(1,44 \pm 0,3)$ ppb nachgewiesen. Der mittlere Tagesgang von Glyoxal stimmt gut mit dem im Jahre 2003 in Mexiko-Stadt ermittelten überein.

Für Toluol ergaben sich kurzzeitige sehr hohe Werte von bis zu 190ppb, auf einem der beiden Lichtwege, die sich nicht mit dem Verkehr als Quelle erklären lassen. Ursache ist vermutlich die Verwendung von Toluol als Lösungsmittel. Kurzzeitig hohen Konzentrationen ergaben sich auch für Styrol (maximal 15,5ppb) und Phenol (2,2ppb). Von möglichen Produkten der BTEX-Aromate konnten vor allem das Benzaldehyd und p-Kresol ausgemacht werden. Hinweise gibt es auch für die Anwesenheit von p- und m-Toluolaldehyd mit $(0,64 \pm 0,3)$ ppb bzw. $(0,74 \pm 0,2)$ ppb.

Naphthalin konnte als einfachste polyzyklische aromatische Substanz sicher nachgewiesen werden. Die maximale Konzentration lag bei 0,45ppb, das mittlere Tagesmaximum bei etwa 0,2ppb (vorläufige Kalibrierung). Trotz der im Vergleich zu den BTEX-Aromaten geringen Konzentration, ist Naphthalin ein sehr starker Absorber der bei der Spektrenauswertung unbedingt berücksichtigt werden muss. Daneben wurde auch erstmals 1-Methylnaphthalin $(0,25 \pm 0,05)$ ppb und mit geringerer Sicherheit auch 2-Methylnaphthalin $(0,50 \pm 0,2)$ ppb detektiert. Deren genauer Kalibrierung ist aber noch offen.

Ein weiteres wichtiges Resultat ist der Nachweis von verschiedenen, nicht klassifizierten spektralen Strukturen, von denen drei mit großer Wahrscheinlichkeit auf unberücksichtigte Absorber zurückgehen. Deren ausgeprägte Tagesgänge lassen auf den Verkehr als Emissionsquelle schließen. Trotz intensiver Recherche in Datenbanken und Aufnahme von Spektren weiterer Substanzen, konnten diese Absorber bisher nicht identifiziert werden.

Nachweis von Naphthalin mit Langpfad-DOAS-Methode in Heidelberg

Messungen von Naphthalin wurden im Dezember 2005 und Februar 2007 auch in Heidelberg durchgeführt. Dies sind nach jetzigem Stand die ersten Messung von Naphthalin mit der Langpfad-DOAS-Technik und breitbandiger Lichtquelle außerhalb großer Ballungszentren. Diese Messungen zeigen, dass Naphthalin auch in sehr geringer Konzentration von 20 bis 50ppt nachweisbar ist. Mit den hier vorliegenden Daten lässt sich jedoch nicht klar auf die Quellen schließen, da sich weder ein aufgeprägter Tagesgang noch eine deutliche Korrelation mit anderen Spurenstoffen oder meteorologischen Daten ergab im untersuchten Zeitraum ergab. Kein oder sehr wenig Naphthalin ließ sich teilweise bei hohen Ozonwerten und hoher Globalstrahlung nachweisen. Als Quelle für Naphthalin kommen der Verkehr und dabei vor allem Dieselfahrzeuge oder Ölheizungen in Frage.

Neues Software zur Durchführung von DOAS-Messungen und Auswertungen

Zur effizienten Ausführung von DOAS-Messungen, Analysen von Spektren und automatischer Auswertung wurde das Software-Paket *LabDOAS* entwickelt. Dazu wurden die Anforderungen an ein modernes Software-Konzept zur Steuerung von DOAS-Instrumenten und zur Analyse der Spektren untersucht und unter LabView in die Praxis umgesetzt.

Das enthaltene Messprogramm unterstützt bestmöglichst den Benutzer bei der Einrichtung des DOAS-Instrumentes und ermöglicht die automatische Auswertung von Spektren. Ein zusätzliches Analyseprogramm bietet vielfältige Methoden zur Analyse und Verwaltung der Spektren, sowie von aus diesen gewonnenen Konzentrationszeitreihen.

So stehen z.B. verschiedene digitale Filter zur Verfügung, deren Eignung für die Anforderung der DOAS-Auswertung ebenfalls in dieser Arbeit untersucht wurde. Mit statistischen Testverfahren auf der Basis eines Monte-Carlo-Tests, lassen sich der Fehler der linearen Anpassung in der DOAS-Auswertung oder die Wahrscheinlichkeit von falsch-positiven Ergebnissen bei der Detektion von Absorbern abschätzen. Über die integrierte Hauptkomponentenanalyse lassen sich aus einem Ensemble von Reststrukturen unberücksichtigte Absorber oder anderen Strukturen vom Rauschen trennen. Das vorgestellte Programmpaket *LabDOAS* wurde für sämtliche in dieser Arbeit vorgestellten DOAS-Auswertungen und für eine Vielzahl von Langpfad-DOAS-Messungen erfolgreich eingesetzt. Zusammen mit kleineren und robusteren Langpfad-DOAS-Instrumenten basierend auf Faseroptik sowie effizienteren Lichtquellen wie der Leuchtdiode kann das DOAS-Verfahren mit der vorgestellten Software als autonomer Monitor für Luftschadstoffe eingesetzt werden.

12 Literaturverzeichnis

- Ackermann, Ralf (2000): Auswirkung von Kraftfahrzeugemissionen in der urbanen Atmosphäre, Dissertation Universität Heidelberg
- Ambrose D et al; J Chem Soc Trans 71: 35-41 (1975)
- Albritton D. L., Schmeltekopf A.L. und Zare R.N., (1976), An introduction to the least-squares fitting of spectroscopic data, *Molecular spectroscopy: modern research*, editors Narahari R.K. und Weldon M.W., *Academic Press*, Orlando, 1-67
- Andrews, L.C.; Phillips, R.L. (1998): *Laser Beam Propagation through Random Media* Bellingham, Washington: SPIE
- Arriaga, J. L., Escalona, S., Cervantes, A. D., Orduñez, R., und Lopez, T.: Seguimiento de COV en aire urbano de la ZMCM 1992–1996, in: *Contaminacion Atmosférica, Vol. 2*, edited by: Colin, L. G. und Varela, J. R., UAM, Mexico, (1997).
- Atkinson, Roger (1994), Janet Arey Atmospheric Chemistry of Gas-phase Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Formation of Atmospheric Mutagens *Environmental Health Perspectives* 102, Supplement 4, October (1994)
- Atkinson, Roger. (1994a). Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds. *J.Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. Monograph No. 2, 1–216. 1, 2.2, 3.2, 4.2.2, 4.2, 4.3,4.2.3, 4.3.6, 5.3, 5.7, 7
- Axelsson, H., B. Galle, K. Gustavsson, P. Ragnarsson und M. Rudi (1990): A transmitting/receiving telescope for DOAS-measurements using retro-reflector technique, *In: Optical Remote Sensing of the Atmosphere*, Vol. 4 OSA Technical Digest Series, 641-644
- Beirle, S., Platt U., Wenig M., Wagner T. (2004), Highly resolved global distribution of tropospheric NO₂ using GOME narrow swath mode data, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 1913-1924.
- Brauers, T., U. Aschmutat, U. Brandenburger, H.P. Dorn, M. Hausmann, M. Heßling, A. Hofzumahaus, F. Holland, C. Plass-Dülmer, D. Ehalt (1996), Intercomparison of tropospheric OH radical measurements by multiple folded long-path laser absorption and laser induced fluorescence, *GRL*, 23, 2545-2548
- Calvert, J. G., R. Atkinson, Becker K. H, Kamens R.M., Seinfeld, J.H., Wallington T. J. und Yarwood G. (2002) *The Mechanism of Atmospheric Oxidation of Aromatic Hydrocarbons*, Oxford Univ, Press, UK.
- Cerna, Michael, Audrey F. Harvey (2000) *The Fundamentals of FFT-Based Signal Analysis and Measurement*, National Instruments Application Note 041
- Clifford, S.F. (1978) : The Classical Theory of Wave Propagation in a Turbulent Medium. *Laser Beam Propagation in the Atmosphere*. Springer
- Czerny Z., A. Turner, *Z. Phys.*, 61, 792, (1930)
- de Foy, Benjamin (2007) persönliche Mitteilung
- de Foy, B., Lei, W., Zavala, M., Volkamer, R., Samuelsson, J., Mellqvist, J., Galle, B., Martínez, A.-P., Grutter, M., Retama, A., und Molina, L. T. (2006): Modelling constraints on the emission inventory and on vertical dispersion for CO and SO₂ in the Mexico City Metropolitan Area using Solar FTIR and zenith sky UV spectroscopy, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 781-801
- Dorn, H.-P., U. Brandenburger, T. Brauers, M. Hausmann (1996), Field measurements of tropospheric OH Radicals by Laser Long Path Absorption. Results from the POPCORN Field Campaign in Summer 1994 Proceedings of EUROTRAC Symposium, Transport and

- Transformation of Pollutants in the Troposphere, Borell P.M. et al. (Eds.), Garmisch-Patenkirchen, SPB Academic Publishing, The Hague, 9-37
- Edmund Optics (2007) Optics and optical instruments catalog 2007/2008 von Edmund Optics Deutschland
- Etzkorn, Thomas, (1999) Untersuchung atmosphärisch relevanter Reaktionssysteme mittels der Differentiellen Optischen Absorptionsspektroskopie, Dissertation Universität Heidelberg
- Etzkorn, T., B. Klos, S. S. Rensen, I. Patrosecu, I. Barnes, K. Becker, U. Platt (1997), Gasphase absorption cross sections of 24 monocyclic aromatic hydrocarbons in the UV and IR spectral ranges. *Atmos. Environ.* 33, 525-540
- Fast, J.D. B. de Foy, F. Acevedo Rosas, E. Caetano, G. Carmichael, L. Emmons, D. McKenna, M. Mena, W. Skamarock, X. Tie, R. L. Coulter, J. C. Barnard, C. Wiedinmyer, S. Madronich, (2007): A meteorological overview of the MILAGRO field campaigns. *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol. 7, pp 2233-2257.
- Fally, S., A. C. Vandaele, M. Carleer, C. Hermans, A. Jenouvrier, M.-F. Mérienne, B. Coquart und R. Colin (2002), Fourier Transform Spectroscopy of the O₂ Herzberg bands. III. Absorption cross-sections of the collision-induced bands and of the Herzberg continuum, *J. Mol. Spectrosc.*, 204, 10-20
- Fibertech (2006) www.fibertech.de Internetseite des Faserherstellers FiberTech GmbH, Berlin
- Frankenberg, Christian (2005) *Retrieval of methane and carbon monoxide using near infrared spectra recorded by SCIAMACHY onboard ENVISAT Dissertation*, Universität Heidelberg
- Fried, David L. (1965): Statistics of a Geometric Representation of Wavefront Distortion. *J Opt Soc Am* 55, 1427-1435
- Fried, David. L (1967): "Optical Heterodyne Detection of an Atmospheric Distorted Signal Wave Front", *Proc, IEEE* 55 (1), S57-76, 1967
- Friess, Udo (2001). *Spectroscopic Measurements of Atmospheric Trace Gases at Neumayer-Station, Antarctica* Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- Geyer, Andreas (2000) *The Role of the nitrate radical in the boundary layer-observations and modeling studies*, Dissertation, Universität Heidelberg
- Goldstein, Allen. H., Ian E. Galbally (2007) Known and Unexplored Organic constituents in the Earth's Atmosphere *Environmental Science & Technology* March 1
- Gomer, T., T. Brauers, F. Heintz, J. Stutz, U. Platt, MFC User Manual, Vers. 1.98 Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg, (1996)
- Goodman, J.W (1985): *Statistical Optics*. New York: Wiley
- Hewitt, C. N., Hayward, S., und Tani, A (2003): The application of proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS) to the monitoring and analysis of volatile organic compounds in the atmosphere, *J. Environ. Monit.*, 5, 1-7,
- Hippenstiel, Ralph Dieter (2000)., *Detection Theory: Applications and Digital Signal Processing* CRC Press
- Hak, Claudia (2006): Variabilität von Formaldehyd-Konzentrationen in der verschmutzten Planetaren Grenzschicht: Messungen im Ballungsraum von Milano Dissertation, Universität Karlsruhe
- Haken, Herman und Christoph Wolf (1998) *Molekülphysik und Quantenchemie*, Springer Heidelberg.
- Hannigan, M. P., Cass, G. R., Penman, B.W., Crespi, C. L., Lafleur, A. L., Busby, W. F., Thilly, W. G., und Simoneit, B. R. T.: Bioassay directed chemical analysis of Los Angeles airborne

- particulate matter using a human cell mutagenicity assay, *Environ. Sci. Technol.*, 22, 3502–3514, 1998.
- Harris, Fredric J. (1978) *On the Use of Windows for Harmonic Analysis with the Discrete Fourier Transform*” in Proceedings of the IEEE Vol. 66, No. 1, January 1998
- Heraeus (2007) Produktführer Fasermaterial der Heraeus Quarzglas GmbH & Co. KG <http://www.heraeus-tenevo.com/de/index.html>
- Hermans, C., A. C. Vandaele, M. Carleer, S. Fally, R. Colin, A. Jenouvrier, B. Coquart und M.-F. Mérienne (1999), Absorption cross-sections of atmospheric constituents: NO₂, O₂, and H₂O, *Environ. Sci. & Pollut. Res.*, 6 (3), 151-158.
- Hermes, Thorsten (2000) *Lichtquellen und Optik für die Differentielle Optische Absorptionsspektroskopie* Diplomarbeit, Universität Heidelberg
- Herzberg, G.(1952) *Spectra of Diatomic Molecules and Spectra of Polyatomic Molecules*”, London, Toronto, Melbourne; Van Nostrand
- Hinsch, Hermann (1996) *Elektronik Ein Werkzeug für Naturwissenschaftler* Springer, Heidelberg
- IPCC Intergovernmental Panel on Climate Change (2001) *Climate Change 2001: The Scientific Basis*, Cambridge Univ. Press, Cambridge. UK
- IPCC Intergovernmental Panel on Climate Change (2007) *IPCC Fourth Assessment Report: The Physical Science Basis*, <http://www.ipcc.ch/ipccreports/ar4-wg1.htm>
- Linos Photonics (1999) Produktkatalog der Linos Photonics GmbH, Göttingen
- Jähne, Bernd (1989) *Digitale Bildverarbeitung*, Springer Heidelberg 1989
- Jeffries, H.E., und Crouse, R. (1990), *Scientific and Technical Issues Related to the Application Incremental Reactivity*, Dept. Environmental Science and Engineering, Univ. North Carolina, Chapel Hill, NC:
- Jenouvrier A., M.-F. Mérienne, B. Coquart, M. Carleer, S. Fally, A. C. Vandaele, C. Hermans, und R. Colin (1999), Fourier transform spectroscopy in the O₂ Herzberg bands: I- Rotational analysis”, *J. Mol. Spectrosc.*, 198, 136-162
- Jüngling, Ralf (2001). *Simulation gerichteter Ausbreitung optischer Wellen in turbulenter Atmosphäre*, Diplomarbeit Westfälische Wilhelms-Universität Münster
- Karyakin NV et al; *Zh Fiz Khim* 42: 1814-16 (1968)
- Kern, Christoph (2004) „CamTrack Version 1.4 User Manual” Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg
- Kern, Christoph (2004a), *Applicability of light-emitting diodes as light sources for active long path DOAS measurements: A feasibility study* Diplomarbeit, Universität Heidelberg
- Kil, David H., Frances B. Shin, (1996) *Pattern Recognition and prediction with applications to signal characterization*”, America Institute of Physics AIP Press, Woodbury
- Kleffmann, J. J.C. Lörzer, P. Wiesen, C. Kern, S. Trick, R. Volkamer, , M. Rodenas und K. Wirtz (2006) Intercomparison of the DOAS and LOPAP techniques for the detection of nitrous acid (HONO) *Atmospheric Environment* Volume 40, Issue 20, June 2006, Pages 3640-3652
- Kolmogorov, A.N. (1941): Local structure of turbulence in noncompressible fluid with very high Reynolds number”. *Doklady Acad. Sci. USSR* 30 (4),
- Kraus, Stefan G. (2005) *DOASIS A Framework Design for DOAS*”, Dissertation Universität Mannheim
- Lotter, Andreas (2006) : *Field Measurements of Water Continuum und Water Dimer Absorption by Active Long Path Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS)*, Ph.D. thesis, Universität Heidelberg

- Love, G.D. (2005); Horizontal turbulence measurements using SLODAR” *Proc. SPIE* 5891-1& *Proc Spie* 60180G
- LUBW (2007) Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg, Zeitreihen von NO, NO₂ und PM10 von der Station Heidelberg, persönliche Mitteilung
- Macknick AB, Prausnitz JM; *J Chem Eng Data* 24: 175-8 (1979)
- Marr, L. C., Dzepina, K., Jimenez, J. L., Reisen, F., Bethel, H. L., Arey, J., Gaffney, J. S., Marley, N. A., Molina, L. T., und Molina, M. J. (2006): Sources and transformations of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 1733–1745, ,
- Marcuse, D (1973). Coupled Mode Theory of Round Optical Fibres, *Bell Syst. Tech J.*, 52, 817-842,
- Martinez. M, H. Harder, X. Ren, R. L. Leshner, und W. H. Brune (2004) Measuring atmospheric naphthalene with laser-induced fluorescence *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 563–569,)
- Mérienne, M.-F. Mérienne, A. Jenouvrier, B. Coquart, M. Carleer, S. Fally, R. Colin, A.C. Vandaele, C. Hermans (2000) Fourier transform spectroscopy of the O₂ Herzberg bands. II. Band oscillator strengths and transition moments”, *J. Mol. Spectrosc.*, 202, 171-193
- Mérienne, M.-F., A. Jenouvrier, B. Coquart, M. Carleer, S. Fally, R. Colin, A.C. Vandaele und C. Hermans (2000), Improved Data Set for the Herzberg Band Systems of O₂, submitted, *J. Mol. Spectrosc.* 204, 10-20
- Merten, André (2003): *Messtechnische Bestimmung und Auswertung mittels intelligenter Datenanalyseverfahren von optischen Fehlern auf opaken und in transparenten Materialien*”, Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena
- Moffet, R.C. , B. de Foy , L. T. Molina , M. J. Molina , und A. Prather Measurement of ambient aerosols in northern Mexico City by single particle mass spectrometry, *Atmos.Chem.Phys.Discuss.*,7,6413–6457, (2007)
- Molina, L. T. and Molina, M. J. (Eds.) (2002): *Air Quality in the Mexico Megacity: An Integrated Assessment*, Kluwer Academic Publishers,Dordrecht, The Netherlands,
- Molina, Luisa T., (2006), Jared Morante *MCE2 Newsletter Fall 2006 Issue* <http://mce2.org>
- Molina, L. T., Kolb, C. E., de Foy, B., Lamb, B. K., Brune, W. H., Jimenez, J. L., Ramos-Villegas, R., Sarmiento, J., Paramo-Figueroa, V. H., Cardenas, B., Gutierrez-Avedoy, V., und Molina, M. J (2007): Air quality in North America's most populous city – overview of the MCMA-2003 campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 2447-2473
- Mugica, V., Ruiz, M. E., Watson, J., und Chow, J.: Volatile aromatic compounds in Mexico City atmosphere: levels and source apportionment, *Atmosfera*, 16, 15–27, 2003.
- NI, (2004) *Labview Analysis Concepts*, Labview User Manual, National Instruments Cooperation
- Onasch, T. B., Worsnop, D. R., Canagaratna, M., Jayne, J. T., Herndon, S., Mortimer, P., Kolb, C. E., Rogers, T., Knighton, B., Dunlea, E., Marr, L., de Foy, B., Molina, M., Molina, L., Salcedo, D., Dzepina, K., und Jimenez, J. L.: Variability of ambient aerosol in the Mexico City Metropolitan Area, *Eos Tran. AGU*, 85(47), *Fall Meet. Suppl., Abstract A23D-01*, (2004).
- Orphal, J., C.E. Fellows, und P.-M. Flaud, The visible absorption spectrum of NO₃ measured by high-resolution Fourier transform spectroscopy, *J. Geophys. Res.* 108 (D3, 4077, doi: 10.1029/2002JD002489), ACH1-1 - ACH1-11 (2003).Pérez, José-Pillipe (1996): *Optik*”, Spektrum, Akad. Verl., Heidelberg
- Peréz, J.-Ph. „Optik“, Spektrum Akad. Verlag. Heidelberg 1996
- Perner, D., Ehhalt, D. H., Pätz, H. W., Platt, U., Röth, E. P. und Wolz, A. (1976), OH-radicals in the lower troposphere, *Geophys. Res. Lett.*3, 466–468.

- Peters, Christina (2005) *Studies of Reactive Halogen Species (RHS) in the Marine and mid-Latitudinal Boundary Layer by Active Longpath Differential Optical Absorption Spectroscopy* Dissertation, Universität Heidelberg
- Plass-Dülmer, C., T. Brauers und J. Rudolph (1998) POPCORN: A field study of photochemistry in north-eastern Germany, *J. Atmos. Chem.*, 31, 5-31.
- Platt, Ulrich, (1978) Dry Deposition of SO₂, *Atmos. Env.* 12, 363-367
- Platt, U., D. Perner und H.W. Pätz (1979): Simultaneous measurement of atmospheric CH₂O, O₃ and NO₂ by differential optical absorption, *J. Geophys. Res.*, 84(C10), 6329-6335.
- Platt, U., LeBras G., Poulet G., Burrows J.P., und Moortgat G. (1990), Peroxy radicals from nighttime reaction of NO₃ with organic compounds, *Nature* 348, 147-149.
- Platt, Ulrich. (1994): Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS), *In: M. W. Sigrist, ed. Monitoring by Spectroscopic Techniques*, New York: John Wiley & Sons, oo. 27-84 (1994)
- Pöhler, Denis (2007) persönliche Mitteilung
- Poularikas, Alexander D. (1996) *The Transforms and Applications Handbook* CRC Press
- Press, W. H., Flannery B.P., Teukolsky S. A. und Vetterling W. T., (1986), "Numerical Recipes in C, Cambridge U.P., Cambridge,
- Pundt, Irene (1993), Charakterisierung eines Vielfachreflexionssystems zur Messung der NO₂- und NO₃-Konzentrationen in der Atmosphäre Diplomarbeit Institut für Umwelphysik Universität Heidelberg
- Ritz, D., Développement d'instruments de Spectrométrie d'Absorption Optique Différentielle pour la métrologie in situ de composés traces de l'atmosphère: application à la basse troposphère réelle ou simulée. Dissertation, Universität Heidelberg und Universität Paris VII, 1992.
- Ritz, D, M. Hausmann und U. Platt (1993), An improved open-path multireflection cell for the measurement of NO₂ and NO₃, *In: H.I. Schiff and U. Platt, eds. Optical methods in atmospheric chemistry*, SPIE Proceedings, Vol, 1715, pp. 200-211
- Rogge, W. F., L. M. Hildemann, M. A. Mazurek, G. R. Cass, B. R. T. Simoneit, (1996) Mathematical modeling of atmospheric fine particle-associated primary organic compound concentrations, *J. Geophys. Res.*, 101(D14), 19379-19394, 10.1029/95JD02050,
- Rothman, L., D. Jacquemart, A. Barbe, D. C. Benner, M. Birk, L. Brown, M. Carleer, J. C. Chackerian, K. Chance, L. Coudert, V. Danaï, V. Devi, J.-M. Flaud, R. Gamache, A. Goldman, J.-M. Hartmann, K. Jucks, A. Maki, J.-Y. Mandin, S. Massie, J. Orphal, A. Perrin, C. Rinsland, M. Smith, J. Tennyson, R. Tolchenov, R. Toth, J. V. Auwera, P. Varanasi, und G. Wagner (2005), The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 96 (2).
- Rudolf, Thomas (1993) Beschreibung und Charakterisierung einer Lang-Pfad-DOAS-Apparatur und eine Analyse des Auswerteverfahrens" Diplomarbeit, Universität Heidelberg
- Sasaki, J., Aschmann, S. M., Kwok, E. S. C., Atkinson, R., and Arey, J. (1997): Products of the gas-phase OH and NO₃ radical-initiated reactions of naphthalene, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 3173-3179
- Schwarzenbach, R.P.; Ph.M. Gschwend; D.M. Imboden (2003), *Environmental organic chemistry*, Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey
- Seinfeld, J.J. und Pandis, S.N. (2006): *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change*, New York: John Wiley & Sons Inc.
- Sihler, Holger (2007) *Leuchtdioden als Lichtquellen für die Differentielle Optische Absorptionsspektroskopie*, Diplomarbeit Universität Jena/ IUP-Heidelberg

- Sinreich, R., Volkamer R., Filsinger F., Frieß U., Kern C., Platt U., Sebastián O., Wagner T. (2007), MAX-DOAS detection of glyoxal during ICARTT 2004, *Atmos. Chem. Phys.* 7, 1293-1303
- Stutz, J. (1991), *Charakterisierung von Photodiodenzeilen zur Messung stratosphärischer Spurenstoffe*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg
- Stutz, Jochen (1996): *Messung der Konzentration troposphärischer Spurenstoffe mittels Differentieller Optischer Absorptionsspektroskopie: Eine neue Generation von Geräten und Algorithmen*, Ph.D. thesis, University of Heidelberg
- Stutz, J. und U.Platt (1996a) Numerical analysis and estimation of the statistical error of differential optical absorption spectroscopy measurements with least-squares methods, *Appl. Opt.*, 35 (30), 6041-6053
- Stutz, J. und U. Platt (1997) Improving long-path differential optical absorption spectroscopy with a quartz-fibre mode mixer, *Appl. Opt.* 36(6), 1105-1115.
- Stutz, J., E.S. Kim, U. Platt, P.Bruno, C. Perrino und A. Febo (2000) UV-visible absorption cross sections of nitrous acid", *J.Geophys. Res.*, 107 (D22), 8194
- Tatarski, V.I. (1971): *The Effects of the Turbulent Atmosphäre on Wave Propagation*" National Technical Information Service, Springfield, Virginia
- Trick, Sebastian (2004). *Formation of nitrous acid on urban surfaces – a physical-chemical perspective*, Dissertation, Universität Heidelberg
- Tschritter, Jens (2007): *Entwicklung einer DOAS-Optik der 3. Generation und ein Vergleich mit herkömmlichen Systemen* Diplomarbeit, Universität Heidelberg
- Vyacheslav P. Tuzlukov (2001), *Signal detection theory*, Birkhaeuser, Boston
- UBA, (2007) Internetportal des deutschen Umweltbundesamtes
- Velasco, E., Lamb, B., Westberg, H., Allwine, E., Sosa, G., Arriaga-Colina, J. L., Jobson, B. T., Alexander, M., Prazeller, P., Knighton, W. K., Rogers, T. M., Grutter, M., Herndon, S. C., Kolb, C. E., Zavala, M., de Foy, B., Volkamer, R., Molina, L. T., und Molina, M. J.: Distribution, magnitudes, reactivities, ratios and diurnal patterns of volatile organic compounds in the Valley of Mexico during the MCMA 2002 and 2003 Field Campaigns, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 329–353, 2007
- Vandaele, A. C. , P. C. Simon, J. M. Guilmo, M. Carleer und R. Colin (1994): SO₂ absorption cross section measurement in the UV using a Fourier transform spectrometer, *J. Geophys. Res.*, 99 (D12), 25-599-25606.
- Vandaele, A.C., C. Hermans, P.C. Simon, M. Carleer, R. Colins, S. Fally, M.F. Mérienne, A. Jenouvrier, und B. Coquart, Measurements of the NO₂ absorption cross-sections from 42000 cm⁻¹ to 10000 cm⁻¹ (238-1000 nm) at 220 K and 294 K, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 59, 171-184 (1998).
- Vandaele, A.C., C. Hermans, S. Fally, M. Carleer, R. Colin, M.-F. Mérienne, und A. Jenouvrier, High-resolution Fourier transform measurement of the NO₂ visible and near-infrared absorption cross-section: Temperature and pressure effects, *J. Geophys. Res.* 107 (D18, 4348, doi:10.1029/2001JD000971), ACH 3-1 - ACH 3-12 (2002).
- Veitel, Hans-Jörg. (2002) Vertical profiles of NO₂ and HONO in the boundary layer", Dissertation Universität Heidelberg
- Voigt, S., J. Orphal, K. Bogumil, und J.P. Burrows (2001), The temperature dependence (203-293K) of the absorption cross sections of O₃ in the 230-850 nm region measured by Fourier-transform spectroscopy, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 143, 1-9

- Voigt, S., J. Orphal, und J.P. Burrows, (2002) The temperature and pressure dependence of the absorption cross-sections of NO₂ in the 250-800 nm region measured by Fourier-transform spectroscopy, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 149, 1-7
- Volkamer, R (1996) *Absorption von Sauerstoff im Herzberg I System und Anwendung auf Aromatenmessungen am European PHOtO REactor (EUPHORE)*, Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg
- Volkamer, R., Etzkorn T., Geyer A., und Platt U (1998)., Correction of the oxygen interference with UV spectroscopic (DOAS) measurements of monocyclic aromatic hydro-carbons in the atmosphere. *Atmos. Environ.* 32, 3731-3747
- Volkamer, R.: *A DOAS study on the oxidation mechanism of aromatic hydrocarbons under simulated atmospheric conditions* (2001), Ph.D. thesis, Universität Heidelberg
- Volkamer, R., Platt U., Wirtz K. (2001a), Primary and secondary glyoxal formation from aromatics: Experimental evidence for the bicycloalkyl-radical pathway from BTX , *J. Phys. Chem. A* 105, 7865-7874.
- Volkamer, R, U. Platt, M. Rodenas García , K. Wirtz, W. Junkermann (2002) *Comparison of calibration standards for the measurement of HCHO via UV-, IR absorption spectroscopy and the Hantzsch technique* EUPHORE ANNUAL REPORT
- Volkamer, R., Spietz P., Burrows J.P. und Platt U. (2005), High-resolution absorption cross-section of Glyoxal in the UV/vis and IR spectral ranges, *J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry*, 172 35-46.
- Volkamer, Rainer, Luisa T. Molina, Mario Molina, Terry Shirley, William H. Brune (2005a) DOAS measurement of glyoxal as an indicator for fast VOC chemistry in urban air *GEO-PHYSICAL RESEARCH LETTERS*, VOL. 32, L08806, (2005b)
- Volkamer, Rainer, Jose L. Jimenez, Federico San Martini, Katja Dzepina, Qi Zhang, Dara Salcedo, Luisa T. Molina, Douglas R. Worsnop und Mario J. Molina (2006) Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected *GEO-PHYSICAL RESEARCH LETTERS*, VOL. 33, L17811, doi:10.1029/2006GL026899,
- Volkamer, Rainer (2006a) persönliche Mitteilung
- Volkamer, R., Sheehy, P. M. Molina, L. T., und Molina, M. J. (2007): Oxidative capacity of the Mexico City atmosphere – Part 1: A radical source perspective, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 7, 5365-5412
- Volkamer, Rainer (2007a) persönliche Mitteilung
- Volkamer, Rainer (2007b): *Fast Photochemistry and Secondary Organic Aerosol formation in Megacities*”, Vortrag am Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg
- Wang, Lin, Roger Atkinson und Janet Arey (2007) Dicarbonyl Products of the OH Radical-Initiated Reactions of Naphthalene and the C₁- and C₂-Alkylnaphthalenes *Environ. Sci. Technol.*, 41 (8), 2803 -2810
- White, J.U. (1942) Long Optical Paths of Large Aperture, *J.Opt. Soc. Am.*, 32
- White, J.U. (1976) Very long optical paths in air, *J.Opt. Soc. Am.*, 66, NO.5 411-416
- Zheng, Jun (2007) Texas A&M University, Atmospheric Science, Zeitreihen VOC mit PTR-MS, MCMA2006, persönliche Mitteilung
- Zeidler, Eberhard., Günter Grosche, Ilja. N. Bronstein (1996) Taschenbuch der Mathematik . B.G. Teubner Verlagsgesellschaft Leipzig 1996

Danksagung

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Ulrich Platt möchte ich zuerst danken für die Überlassung dieses Themas, die vielen Ideen und Anregungen, besonders zum Prinzip des Faserlangpfad-Teleskopes und für die vielen Freiheiten die er mir bei der Umsetzung in diese Arbeit gewährt hat.

Herrn Prof. Dr. Thomas Leisner danke ich, dass er die Mühe auf sich nahm diese umfangreiche Arbeit zu begutachten.

Für das Zeigen der ersten Schritte in der Arbeit mit der White-Zelle, möchte Jens Boßmeyer danken. Bei Mila Rodenas García bedanke ich mich für die schöne und interessante Zusammenarbeit an der EUPHORE-Kammer am CEAM in Valencia. Die dabei entstandenen positiven Ergebnisse waren Ansporn für meine weitere Arbeit an dieser Dissertation.

Besonderer Dank geht an Rainer Volkamer für die Möglichkeit an der MCMA-2006-Kampagne in Mexiko teilzunehmen, die Überlassung der Spektren und für die vielen Hinweise zur Auswertung und den Hintergründen der Photochemie.

Von den vielen Beteiligten der MCMA-2006-Messkampagne möchte ich stellvertretend besonders Danks sagen an Philip Sheehy, Kathrin Gäggerle, Ryan Moffet, Gustavo Sosa und Andrea Castanho für deren Hilfe und die sehr spannende Zeit in Mexiko-Stadt.

Vielen Dank an Benjamin de Foy für die Berechnung der Konzentrationsfeldanalysen aus den MCMA-2006-Daten und an Jun Zheng für die Überlassung der PTRMS-Daten.

Jens Tschritter danke ich für fruchtbare Zusammenarbeit bei der Untersuchung des neuen Faserlangpfad-Instruments und die vielen Diskussionen über dessen Funktionsweise.

Vielen Dank geht vor allem auch meine Korrekturleser Denis Pöhler, Klaus-Peter Heue, Marcel Dorf, Lena Kritten, Holger Sihler, Katja Seitz, Jessica Balbo und Claudia Fensterer.

Weiterhin danken möchte ich Christoph Kern, Barbara Dix, Roman Sinreich, Thomas Wagner, Jutta Zingler, André Butzmann, Andreas Lotter, Susanne Marquart, Markus Woyde, Jan Meinen und allen weiteren Kollegen und ehemaligen Kollegen für die interessante und schöne Zeit am IUP in Heidelberg.

Allen meinen Kollegen am Institut für Umweltphysik die das Schreiben ihrer Diplom-, Staatsexamens-, oder Promotionsarbeiten noch vor sich haben, wünsche ich dabei viel Erfolg.

Ganz besonders herzlich möchte ich mich bei meinen Eltern, Barbara und Günter Merten, bedanken, ohne deren Unterstützung und Rückhalt während meines Studiums und der Zeit der Promotion, diese Arbeit nicht entstanden wäre.

