

Forschungszentrum Karlsruhe

Für Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6512

# Inversion von Spurengasprofilen aus hochaufgelösten bodengebundenen FTIR-Messungen in Absorption<sup>\*</sup>

Frank Hase

Institut für Meteorologie und Klimaforschung

\*: Von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH)  
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe  
2000



## Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit ist die Inversion von Spurengasprofilen aus spektral hochaufgelösten bodengebundenen solaren Absorptionsmessungen im mittleren Infraroten.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich zunächst mit experimentellen Aspekten, um eine gleichbleibend hohe Qualität der gemessenen Spektren sicherzustellen. Derzeit werden zwei bodengebundene kommerzielle Spektrometer der Firma Bruker am IMK (Institut für Meteorologie und Klimaforschung) betrieben. Neben Untersuchungen zu Interferenzen an Grenzflächen wurde die Größe der Abtastfehler charakterisiert und ein Programm zur Korrektur von Spektren entwickelt, die infolge von Nichtlinearität einen Nulllinienversatz zeigen. Den Schwerpunkt der experimentellen Arbeiten bildeten die Untersuchungen zum Apparateprofil, dessen genaue Kenntnis von wesentlicher Bedeutung ist, um systematische Fehler in der Höhenzuordnung der abgeleiteten Profile zu vermeiden. Die Apparateprofile der beiden Spektrometer wurden eingehend untersucht und im Falle des Bruker IFS 120M deutlich verbessert. Es wurden mehrere Gaszellen angefertigt und die Software LINEFIT weiterentwickelt, die es ermöglicht, das Apparateprofil aus Gaszellenmessungen abzuleiten. Die regelmäßige Durchführung derartiger Messungen und ihre Analyse mit LINEFIT erlaubte die Dokumentation des instrumentellen Zustandes. Ferner wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Instrumentenmodell zur Beschreibung dejustierter Interferometer entwickelt.

Der theoretische Schwerpunkt der Arbeit lag in der Entwicklung eines Programmes zur Inversion von Spurengasprofilen aus bodengebundenen solaren Absorptionsmessungen. Unter Verwendung des leistungsfähigen, am IMK entwickelten Strahlungsübertragungscodes KOPRA (Karlsruhe Optimised and Precise Radiative Transfer Algorithm) entstand das Inversionsprogramm PROFFIT. Es erlaubt die gleichzeitige Inversion mehrerer Spurengase und ggf. des Temperaturverlaufes durch Anpassung des synthetischen an den gemessenen Spektralverlauf in mehreren spektralen Fenstern. Für jedes Gas kann wahlweise das Verfahren nach Tikhonov-Phillips, die Schätzung nach Bayes oder reine Skalierung eines angegebenen Profilverlaufes verwendet werden. Wird das Verfahren nach Tikhonov-Phillips benutzt, so kann die Inversion auch auf logarithmischer Skala erfolgen, wodurch das Auftreten negativer Mischungsverhältnisse ausgeschlossen werden kann.

Um PROFFIT mit realen Meßdaten zu erproben, wurden die in Kiruna gewonnenen Meßdaten des Winters 1997/1998 ausgewertet. Zur Bewältigung dieser Aufgabe wurde eine Vielzahl kleiner Hilfsprogramme erstellt. Diese Programme betreffen die Berechnung der astronomischen und scheinbaren Sonnenhöhe, die Entfernung solarer Signaturen, die Umsetzung des gemessenen Spektrums auf eine andere spektrale Gitterweite und die Erstellung von Temperaturprofilen aus NCEP (National Centers for Environmental Prediction)-Daten. Für die Spezies  $O_3$ , HCl, HF,  $N_2O$ ,  $CH_4$ ,  $HNO_3$ , NO und ClO wurden Profile gewonnen, im Falle von  $NO_2$  und  $ClONO_2$  wurden Standardprofile skaliert.

Schließlich erfolgt die Diskussion der Ergebnisse, insbesondere wurde ein Vergleich der gewonnenen Mischungsprofile bzw. Säulengehalte mit dem am IMK betriebenen 3D-Chemietransportmodell KASIMA (Karlsruhe Simulation Model of the Middle Atmosphere) durchgeführt. Obwohl die bodengebundenen Messungen nur eine recht bescheidene Höhenauflösung ermöglichen (im günstigsten Fall lassen sich 4 Höhenstufen unterscheiden), ist die Übereinstimmung mit den berechneten Profilen bemerkenswert gut. Es gibt jedoch auch signifikante Unterschiede hinsichtlich einiger Gase, diese Abweichungen lassen sich jedoch in konsistenter Weise als Probleme der Modellierung deuten. KASIMA scheint den chemischen Ozonverlust im Winter 97/98 zu überschätzen und zeigt dementsprechend eine länger anhaltende Chloraktivierung, während zugleich der Anstieg von  $ClONO_2$  unterschätzt wird. Schließlich bestimmt KASIMA wesentlich kleinere Säulengehalte für NO, da die in der oberen Stratosphäre wirksamen Bildungsreaktionen nicht berücksichtigt sind.



## **Abstract**

### **Retrieval of trace gas profiles from high resolution, ground-based FTIR-measurements**

The first part of this work dealt with experimental aspects to ensure a continuously high quality of the measured spectra. By this time two commercial, ground-based spectrometers manufactured by Bruker are operated at IMK (Institute for Meteorology and Climatic Research). Besides investigations concerning channeling, the sampling errors have been quantified and a program has been developed to be used for the correction of baseline distortion due to nonlinearity. The main effort of the experimental investigations consisted in the characterisation of the instrumental line shape (ILS), due to its importance with regard to systematic errors in the height scale assigned to the deduced profiles. The ILS of both instruments have been examined in detail and in case of Bruker's IFS 120M has been markedly improved. Several gas cells have been built and the software LINEFIT has been developed further. LINEFIT is a software to be used for the inversion of ILS of high resolution spectrometers from gas cell measurements. The continuous use of gas cell measurements and LINEFIT allows to monitor the instrumental conditions over the whole period of operation, which is done for both instruments. Moreover, a model for the simulation of misaligned cube-corner interferometers has been developed.

The main focus of the theoretical work consisted in the development of a code to be used for the inversion of trace gas profiles by ground based solar absorption spectra. By using the powerful radiative transfer algorithm KOPRA (Karlsruhe Optimised and Precise Radiative Transfer Algorithm) the inversion program PROFFIT has been built. PROFFIT offers the joint retrieval of several trace gases (and of the temperature profile) by using a least-squares fitting procedure in a specified number of spectral windows. For each gas the method given by Tikhonov and Phillips or the Optimal Estimation method can be used. If the Tikhonov-Phillips method is used, PROFFIT allows the inversion to be performed on a logarithmic scale, thereby negative volume mixing ratios in the linearised solution can be excluded.

To test PROFFIT with real data, the spectra measured in Kiruna during winter 97/98 have been analysed. To compete with this task, several auxiliary programs have been developed. These programs concern the calculation of true astronomical as well as apparent solar zenith angle, the elimination of solar lines in the spectra, the resampling of spectra to modified spectral stepwidth, and the generation of temperature profiles as needed by KOPRA from NCEP (National Centers for Environmental Prediction) data made available via the Goddard automailer system.

Finally, the results have been discussed. In particular the deduced mixing ratio profiles and column amounts have been compared with results from the KASIMA (Karlsruhe Simulation Model of the Middle Atmosphere). Despite the poor vertical resolution of the inverted profiles (up to 4 independent height levels can be resolved), the agreement with KASIMA is remarkably good. Nevertheless, there are also significant differences with respect to certain gases. These differences can be interpreted in a self-consistent manner by taking into account remaining problems concerning the model's accuracy: It seems, that KASIMA overestimates the chemical Ozone loss in winter 97/98. Indeed, KASIMA finds a longer period with high ClO values and over the same period smaller column amounts of ClONO<sub>2</sub>. Moreover, KASIMA obtains significantly lower column amounts for NO. The relevant reactions leading to the formation of NO in the upper stratosphere are not implemented in the chemical model.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b>	iii
<b>Abstract</b>	v
<b>Inhaltsverzeichnis</b>	vii
<b>1. Einleitung</b>	1
<b>2. Die Atmosphäre</b>	3
2.1 Zusammensetzung der Erdatmosphäre	3
2.2 Vertikale Schichtung der Erdatmosphäre	4
2.3 Atmosphärische Dynamik: Die Grundgleichungen	6
2.4 Globales Strömungsmuster der Atmosphäre und atmosphärische Wellen	7
2.5 Variabilität der arktischen Stratosphäre	11
2.6 Stratosphärische Ozonchemie	12
2.7 Gestörte Ozonchemie in der winterlichen Stratosphäre	17
<b>3. Die Fernerkundung der Atmosphäre im infraroten Spektralbereich</b>	20
3.1 Atmosphärische Signaturen im infraroten Spektralbereich	20
3.2 Form und Breite von Spektrallinien	22
3.2.1 Die natürliche Linienbreite	23
3.2.2 Die Dopplerverbreiterung	23
3.2.3 Die Stoßverbreiterung und das Voigtprofil	24
3.3 Die Berechnung von Linienstärken	26
3.4 Die Berechnung synthetischer Spektren	29
3.5 Meßgeometrien der atmosphärischen Fernerkundung	31
<b>4. Das Fourierspektrometer</b>	33
4.1 Funktionsweise des Fourierspektrometers	33
4.2 Die Fouriertransformation	34
4.3 Die diskrete Fouriertransformation	36
4.4 Vom Interferogramm zum Spektrum: Das Apparateprofil	37
4.5 Selbstapodisierung und numerische Apodisierung	38
4.6 Einseitige Interferogrammaufnahme und die Wirkung von Phasenfehlern	40
4.7 Fourierspektrometer und dispersives Spektrometer im Vergleich	42
<b>5. Fehlerquellen in der Fourierspektroskopie</b>	47
5.1 Instrumentelle Eigenstrahlung	47
5.2 Interferenzen an Grenzflächen	48
5.3 Nichtlinearität	49
5.4 Abtastfehler	52
5.5 Wegabhängige Modulationseffizienz	55
5.6 Gaszellenmessung zur Charakterisierung des instrumentellen Zustandes	59
5.7 LINEFIT: Eine Software zur Ableitung des Apparateprofils aus Gaszellenmessungen	62
<b>6. Die Auswertung bodengebundener Absorptionsmessungen</b>	67
6.1 Grundzüge der Inversionstheorie	67

6.2	Das Inversionsverfahren nach Tikhonov-Phillips	70
6.3	Die Schätzung nach Bayes	71
6.4	Charakterisierung des vertikalen Auflösungsvermögens	72
6.5	Fehlerabschätzung infolge des Rauschens	73
6.6	Das Inversionsprogramm PROFFIT	74
6.6.1	Beschreibung von PROFFIT	74
6.6.2	Inversion auf logarithmischer Skala	76
6.6.3	Zur Konvergenz der linearisierten Inversion	79
<b>7.</b>	<b>Die Auswertung der einzelnen Gase und die Unsicherheit der Ergebnisse</b>	<b>82</b>
7.1	Allgemeine Betrachtungen zum Fehlerbudget	82
7.2	Die Auswertung der einzelnen Gase	90
7.2.1	O <sub>3</sub>	90
7.2.2	HCl	93
7.2.3	HNO <sub>3</sub>	96
7.2.4	HF	98
7.2.5	N <sub>2</sub> O und CH <sub>4</sub>	100
7.2.6	NO	105
7.2.7	NO <sub>2</sub>	107
7.2.8	ClO	109
7.2.9	ClONO <sub>2</sub>	111
7.3	Temperaturprofile aus CO <sub>2</sub> -Signaturen	113
<b>8.</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse für den Winter 1997/1998</b>	<b>115</b>
8.1	Die meteorologische Situation im Winter 1997/1998	115
8.2	Antikorrelation der dynamischen Tracer HF und N <sub>2</sub> O	117
8.3	Abschätzung des chemischen Ozonverlustes im Winter 1997/1998	118
8.4	Vergleich mit dem 3D-Chemietransportmodell KASIMA	119
8.4.1	N <sub>2</sub> O und CH <sub>4</sub>	120
8.4.2	O <sub>3</sub>	121
8.4.3	HCl, ClONO <sub>2</sub> und ClO	123
8.4.4	HNO <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> und NO	126
<b>9.</b>	<b>Schlußfolgerungen und Ausblick</b>	<b>130</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>132</b>
	<b>Anhang A: Numerische Apodisierung</b>	<b>138</b>
	<b>Anhang B: Potentielle Temperatur und IPV</b>	<b>139</b>
	<b>Verzeichnis der Abbildungen</b>	<b>140</b>
	<b>Verzeichnis der Tabellen</b>	<b>143</b>
	<b>Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole</b>	<b>144</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>147</b>

# 1. Einleitung

*„Es wird eine weltweite Zunahme der Katarakte insbesondere bei älteren Menschen infolge der erhöhten UV-B-Strahlung erwartet. Die amerikanische Umweltschutzbehörde EPA errechnete 1985, daß bei den US-Bürgern, die zwischen 1986 und 2029 geboren werden, 4.3 Millionen zusätzliche Katarakte zu erwarten sind, wenn das stratosphärische Ozon um 10% abgebaut wird. In den Industrieländern wird die Mehrzahl der Katarakte erkannt und erfolgreich behandelt, für die betroffenen Menschen in Entwicklungsländern ist die Aussicht auf Behandlung und Heilung jedoch sehr viel schlechter.“*

Alan Wellburn

Während des vergangenen Winters 1999/2000 sind in der arktischen Stratosphäre im Höhenbereich um 18 km außergewöhnlich große Ozonverluste über 60% gemessen worden, die voraussichtlich eine spürbare Wirkung auf die Ozonkonzentrationen im Frühjahr über Europa haben werden. Nachdem die Ozonverluste über der Arktis in den beiden vorangegangenen Wintern gering ausgefallen waren, ruft dieses bemerkenswerte Ergebnis der THESEO 2000 Meßkampagne, an der sich auch Gruppen des Instituts für Meteorologie und Klimaforschung (IMK) beteiligt haben, bei einer breiteren Öffentlichkeit die Problematik des anthropogen bedingten Ozonlochs in Erinnerung.

Die Auswirkungen des anthropogenen stratosphärischen Ozonverlustes sind kaum überschaubar: Da mehr ultraviolette Strahlung die Erdoberfläche erreicht, werden alle dem Sonnenlicht exponierten Lebewesen in vielfältiger Weise geschädigt. Die Wirkungen betreffen einerseits die menschliche Gesundheit direkt, andererseits Tiere und Pflanzen bis hin zum Plankton der Meere, das die Basis des ganzen marinen Lebens darstellt [Wellburn, 1997]. Das Ozon spielt ebenfalls eine wichtige Rolle für den atmosphärischen Strahlungshaushalt, somit sind Auswirkungen auf das Klima wahrscheinlich.

Schon Mitte der 70er Jahre hatten Molina und Rowland [Molina und Rowland, 1974] vor einem Abbau des stratosphärischen Ozons durch Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKWs) gewarnt. Diese künstlich erzeugten, etwa als Kühl- und Treibmittel eingesetzten Verbindungen, können aufgrund ihrer hohen Stabilität bis in die Stratosphäre gelangen. Dort werden sie durch die UV-Strahlung aufgespalten, und das freigesetzte Chlor dient als Katalysator zum Abbau von Ozon. Der vorhergesagte Abbau von Ozon sollte vergleichsweise langsam erfolgen und den gesamten Säulengehalt nur unwesentlich verringern. So wurde die Bildung eines Ozonlochs über der Antarktis 1985 vollkommen überraschend festgestellt [Farman et al., 1985]. Die starke Wirkung des Chlors unter den Bedingungen des polaren Frühlings konnte erst zwei Jahre danach erklärt werden [Molina und Molina, 1987; Tolbert et al., 1987]: Während der Polarnacht kühlt die Stratosphäre aus, stratosphärische Wolken werden gebildet, und die an den Wolkenteilchen ablaufenden chemischen Reaktionen bereiten die großen Ozonverluste des Frühlings vor. Der Polarwirbel über der winterlichen Antarktis ist aufgrund der auf den Südpol zentrierten und isolierten Lage des antarktischen Kontinents stabiler, austauschärmer und somit kälter als sein arktisches Gegenstück. Deshalb ist der Ozonverlust dort stärker als in der Arktis.

Ein wesentlicher Gegenstand der stratosphärischen Ozonforschung besteht gegenwärtig darin, Gemeinsamkeiten als auch Unterschiede zwischen dem Geschehen über der Arktis und der Antarktis herauszuarbeiten. Um die für die Ozonchemie relevanten chemischen Verbindungen zu beobachten, werden am IMK zahlreiche Fernerkundungsexperimente betrieben, vor allem bodengebundene sowie flugzeug- und ballongetragene Fourierspektrometer für den mittleren Infrarotbereich [Fischer, 1992]. Spektroskopische Methoden im infraroten Spektralbereich sind besonders geeignet, da viele Gase dort spezifische Signaturen besitzen. Mithilfe von Strahlungsübertragungsrechnungen kann aus den Messungen Information über die Konzentration der Gase gewonnen werden.

Gegenstand dieser Arbeit sind die bodengebundenen solaren Absorptionsmessungen hoher spektraler Auflösung. Die bodengebundenen Instrumente erlauben die Aufzeichnung langjähriger Zeitreihen vieler Gase. So ist das vom IMK zusammen mit der Universität von Nagoya in Japan und dem Institut für Weltraumphysik (IRF) in Kiruna betriebene kommerzielle Fourierspektrometer Bruker IFS 120HR eines von weltweit rund einem Dutzend derartiger Instrumente des „Network for the Detection of Stratospheric Change (NDSC)“. Darüber hinaus dienen die bodengebundenen Instrumente der Validierung von Kampagneninstrumenten (Flugzeuge, Stratosphärenballons) und Erdbeobachtungssatelliten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst die Qualität der Messungen genauer charakterisiert und gegebenenfalls verbessert durch Untersuchungen zum Apparateprofil, zu Stehwellen, zur Nichtlinearität sowie zu Abtastfehlern bei der Aufzeichnung des Interferogramms. Die im Rahmen meiner Diplomarbeit am IMK entwickelte Software LINEFIT zur Bestimmung des Apparateprofils aus Gaszellenmessungen wurde im Rahmen dieser Arbeit wesentlich erweitert und wird mittlerweile weltweit von fast allen Gruppen verwendet, die hochauflösende bodengebundene Atmosphärenmessungen betreiben. Einen wesentlichen Schwerpunkt der Arbeit bildete die Entwicklung eines Inversionsprogramms für die verbesserte Auswertung der bodengebundenen Absorptionsmessungen. Insbesondere erlaubt das neue Inversionsprogramm, aus dem gemessenen Linienprofil Informationen über die Höhenverteilung der Gase zu gewinnen. Dadurch wird der volle Informationsgehalt der Messungen überhaupt erst zugänglich. Um das neue Inversionsprogramm an realen Meßdaten zu erproben, wurden die mit dem in Kiruna befindlichen Instrument während des Winters 1997/1998 gewonnenen Meßdaten ausgewertet. Zuletzt erfolgte ein Vergleich der so gewonnenen Profile bzw. Säulengehalte mit dem am IMK betriebenen 3D-Chemietransportmodell KASIMA [Ruhnke et al., 1999]. Dieser Vergleich demonstrierte die hohe Qualität unserer Ergebnisse und erwies sich zudem auch hinsichtlich der chemischen Modellierung als aufschlußreich. Erstmals wurde ein Vergleich zwischen den Prognosen von KASIMA und einer sich über viele Monate erstreckenden Meßreihe unternommen.

## **2. Die Atmosphäre**

*„The physical processes [in the atmosphere] do not operate independently. Instead, they are woven together into a complex fabric of radiation, chemistry, and dynamics. Interaction among these can be just as important as the individual processes themselves. ... This feature makes the study of the atmosphere an eclectic one, involving the integration of many different physical principles.“*

Murry L. Salby

Dieses Kapitel enthält eine Zusammenstellung der wesentlichen Grundlagen der Atmosphärenwissenschaften, um jedem naturwissenschaftlich vorgebildeten Leser einen direkten Zugang zu der vorliegenden Arbeit zu eröffnen. Zuerst werden die chemische Zusammensetzung und die vertikale Druck- und Temperaturschichtung der Atmosphäre beschrieben. Ferner werden die Grundgleichungen der atmosphärischen Dynamik angegeben. Das sich als Konsequenz dieser Gesetzmäßigkeiten einstellende globale Strömungsmuster wird skizziert. Von zentraler Bedeutung für diese Arbeit ist schließlich die Beschreibung des derzeitigen Kenntnisstandes zur arktischen Stratosphäre und zur stratosphärischen Ozonchemie, insbesondere unter den Bedingungen, die über den winterlichen Polkappen anzutreffen sind.

### **2.1 Zusammensetzung der Erdatmosphäre**

Die Erdatmosphäre enthält vor allem molekularen Stickstoff (~78% Vol.), molekularen Sauerstoff (~21% Vol.) sowie das Edelgas Argon (~1% Vol.). Daneben gibt es eine Vielzahl von Spurengasen, wie Wasserdampf, Kohlendioxid, Methan, Ozon, Distickstoffoxid, etc., die in sehr kleinen Konzentrationen auftreten und dennoch eine Schlüsselrolle für den Strahlungshaushalt der Atmosphäre spielen. Von herausragender Bedeutung ist der Wasserdampf, da er den Energieaustausch zwischen den Ozeanen und der Atmosphäre bestimmt, Wolken bildet und die Strahlungsbilanz der Erde wesentlich bestimmt. Das stratosphärische Ozon ist ebenfalls klimarelevant, einzigartig ist seine Bedeutung als Schutzschild der Biosphäre vor der ultravioletten Sonnenstrahlung. Sofern Spurengase in bestimmten Regionen der Atmosphäre gebildet, durch die großräumige atmosphärische Zirkulation transportiert und schließlich photolytisch oder chemisch zerstört oder ausgewaschen werden, führt dies zu räumlich und zeitlich starker Variabilität ihrer Konzentrationen.

Die Atmosphäre enthält neben Gasen auch kleine luftgetragene Partikel im Größenbereich 10 nm bis 10 µm. Diese Aerosole sind in mehrfacher Hinsicht bedeutsam: Als Kondensationskeime bei der Wolkenbildung, im Hinblick auf die Strahlungsbilanz und als Medium für Reaktionen, die in der reinen Gasphase nicht oder nur sehr langsam ablaufen. Die troposphärischen Aerosole haben ihren Ursprung zumeist in den Wüsten (Aufwirbelung von Mineralstaub) oder an der Meeresoberfläche (Seesalzpartikel), aber auch durch Nukleation aus der Gasphase (Sulfataerosole). In Höhen um 20 km gibt es eine Aerosolschicht aus

Schwefelsäuretröpfchen und Sulfatteilchen, die in situ aus gasförmigen Schwefelverbindungen gebildet werden (Junge-Schicht). Diese Aerosole sind die Keime für die Bildung der polaren stratosphärischen Wolken (PSCs), die bei der Bildung des Ozonlochs eine entscheidende Rolle spielen (siehe Abschnitt 2.7).

## 2.2 Vertikale Schichtung der Erdatmosphäre

Für ein atmosphärisches Luftpaket gilt in guter Näherung die Zustandsgleichung des idealen Gases. Der Druck  $p$  im Luftpaket ist durch die Teilchenzahldichte  $n$  und die absolute Temperatur  $T$  festgelegt. Verwenden wir anstelle der Teilchenzahldichte die spezifische Dichte  $\mathbf{r}$ , so ist zu beachten, daß ein Gasgemisch vorliegt. Die mittlere Masse  $\mu$  eines Teilchens in trockener Luft ist 28.97 amu.

$$p = nkT = \frac{\mathbf{r}}{m} kT \quad \text{Gl. 2.1}$$

Die Schwerkraft hat einen wesentlichen Einfluß auf den vertikalen Aufbau der Atmosphäre, indem sie eine schnelle vertikale Dichteabnahme der kompressiblen Lufthülle bewirkt. Die Annahme hydrostatischen Gleichgewichtes ist selbst in Anwesenheit der atmosphärischen Strömungsvorgänge gerechtfertigt, denn die auftretenden Beschleunigungen sind klein gegenüber der Schwerebeschleunigung  $g$ . Die Bedingung hydrostatischen Gleichgewichtes entlang der Höhenkoordinate  $z$  ist

$$\frac{dp}{dz} = -\mathbf{r}g \quad \text{Gl. 2.2}$$

und damit folgt für den Druck  $p$  die barometrische Höhenformel

$$\frac{p(z)}{p_0} = \exp\left(-\int_0^z \frac{1}{H(z')} dz'\right) \quad \text{mit der Skalenhöhe } H(z) = kT(z)/m \quad \text{Gl. 2.3}$$

Die Skalenhöhe beträgt am Erdboden etwa 8 km, in den kältesten Schichten der Atmosphäre 6 km. Damit liegen 90% der atmosphärischen Masse unterhalb von 15 km. Bis zu einer Höhe von 100 km ist die freie Weglänge der Luftmoleküle so klein, daß turbulente Wirbel in der Zirkulation nur wenig gedämpft werden. Die Atmosphäre ist durchmischt (Homosphäre). Darüber wird Diffusion zum wichtigsten vertikalen Transportmechanismus, und es kommt wegen der Abhängigkeit der mittleren Teilchengeschwindigkeit von der Masse zur massenspezifischen Entmischung der Atmosphäre (Heterosphäre). Schließlich wird bei einer Höhe um 500 km die freie Weglänge so groß, daß vor allem die leichteren Moleküle die Atmosphäre verlassen können, ohne zu stoßen. Hier beginnt die Exosphäre.

Die zonal gemittelte vertikale Temperaturschichtung der Atmosphäre ist in Abb. 2.1 gezeigt. Vom Erdboden bis in Höhen von 17 km am Äquator, bzw. 8 km an den Polen nimmt die Temperatur zunächst ab mit einer typischen Rate von 6.5 K/km. Dieser Bereich ist die

Troposphäre (begrenzt durch die Tropopause). Das Temperaturprofil ist in diesem Bereich bestimmt durch konvektiven Aufwärtstransport der am bestrahlten Erdboden aufgenommenen Wärme. Im Bereich der Tropopause wird die aufgenommene Energie durch Strahlung abgegeben. Dabei spielt der Wasserdampf, dessen Mischungsverhältnis hier sprunghaft abnimmt, eine entscheidende Rolle. Der troposphärische Temperaturgradient ist etwas kleiner als der trockenadiabatische Temperaturgradient von Luft (10 K/km) aufgrund der bei der Bildung von Wassertröpfchen frei werdenden Kondensationswärme beim Aufstieg der Luft.

Oberhalb der Tropopause bleibt die Temperatur in mittleren Breiten zunächst annähernd konstant, um dann bis in Höhen um 50 km anzusteigen. Dies ist der Höhenbereich der Stratosphäre (begrenzt durch die Stratopause). Die Temperaturschichtung ist hier das Ergebnis von Strahlungsheizung: Das UV-Licht der Sonne wird von der Ozonschicht absorbiert. Wegen der nach oben zunehmenden Temperatur ist die Stratosphäre stabil geschichtet und entsprechend austauscharm.

Bei fehlender Strahlungsheizung, also über der winterlichen Polkappe, fällt die Temperatur in der unteren Stratosphäre zunächst noch ab, das Temperaturminimum stellt sich dann im Höhenbereich um 25 km mit Werten um 190 K in der Antarktis, bzw. 200 K in der Arktis ein (Monatsmittel).

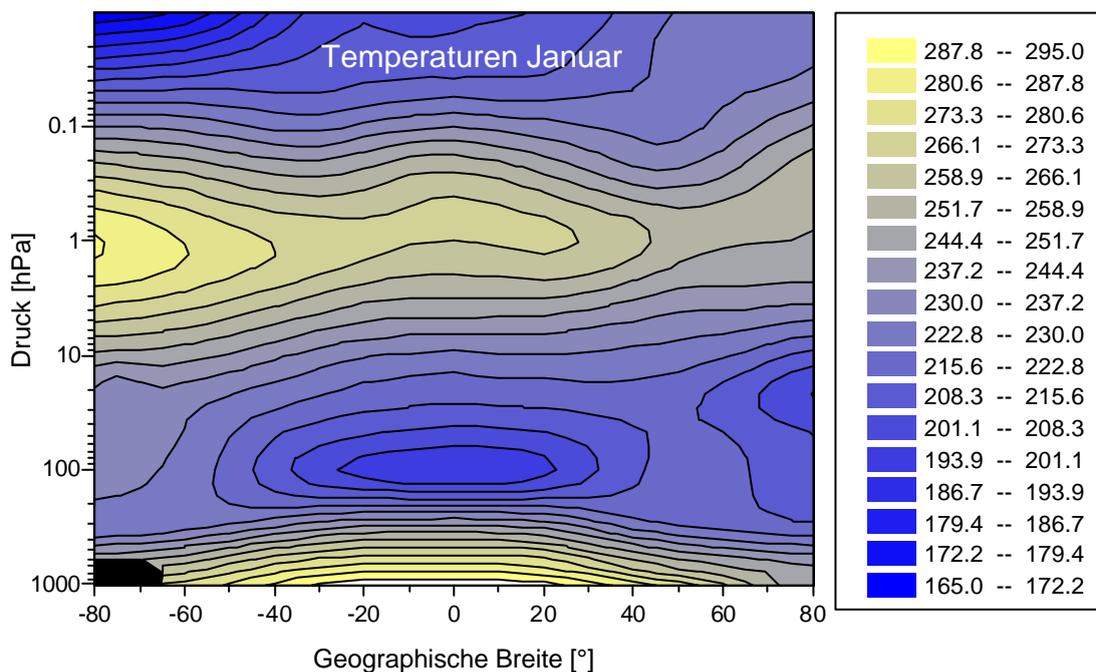


Abb. 2.1: Zonal gemittelt Temperaturprofil der Atmosphäre für den Januar, Angaben in K (Quelle: CIRA 86 [Rees et al., 1990])

In der Mesosphäre nimmt die Temperatur aufgrund der schwindenden Strahlungsheizung durch das Ozon ab. In diesem Bereich sind sowohl konvektiver Transport als auch Strahlungsprozesse von Bedeutung. Die Mesopause liegt in Höhen um 85 km.

In der Thermosphäre nimmt die Temperatur infolge der Absorption kurzwelliger Strahlung durch molekularen Sauerstoff und Stickstoff erneut zu. Die Temperatur überschreitet Werte von 1000 K. Die Sonnenaktivität zeigt erheblichen Einfluß auf den Zustand der Thermosphäre. Unter dem Einfluß energiereicher solarer Strahlung steigt auch die Ionendichte oberhalb 75 km schnell an.

## 2.3 Atmosphärische Dynamik: Die Grundgleichungen

Strömungsvorgänge in der Atmosphäre übernehmen einen wesentlichen Anteil am Transport von Energie in horizontaler wie vertikaler Richtung und bestimmen die Ausbreitung von Spurenstoffen. Gesucht ist die zeitliche Entwicklung des Strömungsfeldes  $\vec{u}$  (3 Unbekannte), sowie der Temperatur  $T$ , des Druckes  $p$  und der Dichte  $\rho$ . Zur Festlegung der 6 Variablen werden demnach 6 Bestimmungsgleichungen benötigt. Die Zustandsgleichung  $p = p(\rho, T)$  ist eine dieser Gleichungen, so daß 5 weitere Gleichungen benötigt werden. Alle zeitlichen Ableitungen in den hier angegebenen Gleichungen beziehen sich auf Änderungen am Ort eines Materiepakets, das der Strömung folgt.

Die Kontinuitätsgleichung für die Dichte  $\rho$  im Strömungsfeld  $\vec{u}$  lautet:

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho \vec{\nabla} \cdot \vec{u} \quad \text{Gl. 2.4}$$

Eine weitere Gleichung wird benötigt, um die Änderung der inneren Energie eines Materiepakets zu beschreiben. Dies ist die thermodynamische Gleichung:

$$\rho c_v \frac{dT}{dt} = -p \vec{\nabla} \cdot \vec{u} - \vec{\nabla} \cdot \vec{F} + \vec{\nabla} \cdot (\mathbf{z} \vec{\nabla} T) + \rho \dot{q} \quad \text{Gl. 2.5}$$

$F$  bezeichnet den Strahlungsfluß,  $\mathbf{z}$  den Wärmeleitkoeffizienten und  $\dot{q}$  die spezifische Heizrate. Der Austausch mit der Umgebung erfolgt durch mechanische Arbeit  $-p \vec{\nabla} \cdot \vec{u}$ , durch Abstrahlung  $-\vec{\nabla} \cdot \vec{F}$  oder durch Wärmeleitung  $\vec{\nabla} \cdot (\mathbf{z} \vec{\nabla} T)$ , zudem kann sich das Materiepaket (etwa durch eine chemische Reaktion, durch Reibung oder durch Freisetzung latenter Wärme) erwärmen, was im Term  $\rho \dot{q}$  erfaßt ist.

Die Grundgleichung der Dynamik für ein Materieelement in der Strömung ist

$$\rho \frac{d\vec{u}}{dt} = \rho \vec{a} + \vec{P} \quad \text{Gl. 2.6}$$

$\vec{a}$  bezeichnet die Beschleunigung (im hier betrachteten Fall sind Schwere- und Coriolisbeschleunigung relevant) und  $\vec{P}$  die aus dem Spannungszustand des würfelförmig zu denkenden Materieelements herrührende resultierende Oberflächenkraft, bezogen auf das Volumen des Elements. Sie bestimmt sich aus dem Spannungstensor durch

$$P_i = \sum_{j=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_j} t_{ji} = \bar{\nabla} \cdot \mathbf{t} \quad \text{Gl. 2.7}$$

Die Diagonalelemente von  $\mathbf{t}$  sind die Normalspannungen senkrecht zur Fläche. Die Spannungskomponenten auf der Diagonalen werden bestimmt durch den Druck  $p$  und die Verformungsrate des Materieelements. Der Widerstand des Materials gegen die Verformung ist durch die Volumenviskosität  $\mathbf{h}_v$  gegeben. Die übrigen Komponenten sind Schubspannungen, die aus Scherungen erwachsen, der erste Index kennzeichnet, zu welcher Richtung die Fläche, an der die Spannung angreift, senkrecht steht, der zweite Index gibt die Richtung der Schubspannung an. Die Reibungskraft infolge der Scherung ist durch die dynamische Viskosität  $\mathbf{h}$  im Medium bestimmt. Im Falle isotroper viskoser Eigenschaften ist der Spannungstensor symmetrisch und es gilt:

$$t_{ii} = -p + 2\mathbf{h}_v \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_i} - \frac{1}{3} \bar{\nabla} \cdot \bar{\mathbf{u}} \right) \quad \text{Gl. 2.8}$$

$$t_{ij} = t_{ji} = \mathbf{h} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad \text{Gl. 2.9}$$

Wir setzen noch die für die Dynamik der Atmosphäre relevanten Kräfte ein und erhalten so die Bewegungsgleichung des Luftpaketes. Anders als die Corioliskraft tritt die Zentrifugalkraft in dieser Gleichung nicht explizit auf. Sie ist im Geopotential enthalten, d.h. ist Bestandteil der Erdbeschleunigung  $g_{eff}$ . Der Einheitsvektor  $\bar{n}$  zeigt an jedem Ort in Richtung des Lots vom Erdkörper weg.

$$\frac{d\bar{\mathbf{u}}}{dt} = -2\boldsymbol{\Omega} \times \bar{\mathbf{u}} - g_{eff} \bar{n} - \frac{1}{\mathbf{r}} \left( \bar{\nabla} p + \mathbf{h} \bar{\nabla}^2 \bar{\mathbf{u}} + \left( \mathbf{h}_v + \frac{1}{3} \mathbf{h} \right) \bar{\nabla} (\bar{\nabla} \cdot \bar{\mathbf{u}}) \right) \quad \text{Gl. 2.10}$$

Diese Gleichungen, also die Zustandsgleichung des idealen Gases (2.1), die Kontinuitätsgleichung (2.4), die thermodynamische Gleichung (2.5) und die Bewegungsgleichung (2.10) bilden die Grundlage der numerischen Behandlung der atmosphärischen Dynamik.

## 2.4 Globales Strömungsmuster der Atmosphäre und atmosphärische Wellen

Infolge der breitenabhängigen solaren Einstrahlung ist die mittlere Energiebilanz der Erde im äquatorialen Bereich positiv, während in hohen Breiten die Ausstrahlung überwiegt. Die Zirkulation der Ozeane und der Atmosphäre wird von den resultierenden Temperaturgegensätzen angetrieben und sucht diese mit polwärts gerichteten Wärmeflüssen auszugleichen. Infolge der Neigung der Erdachse, der Land-See Verteilung, der Topographie und unterschiedlicher Oberflächeneigenschaften sowie insbesondere unter der

Wirkung der Corioliskraft bildet sich in der Atmosphäre keine vorwiegend meridionale, beiderseits des Äquators polwärts gerichtete Höhenströmung aus, sondern ein komplexes globales Strömungsmuster:

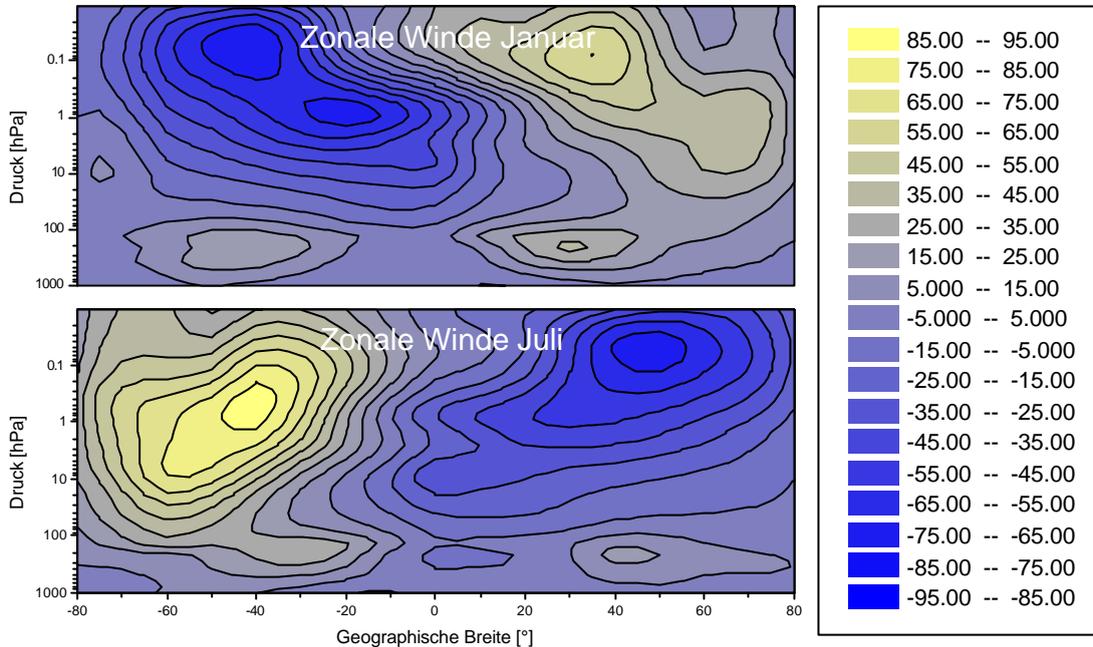


Abb. 2.2: Zonale Winde in m/s im Januar und Juli (Quelle: CIRA 86 [Rees et al.,1990])

In Abb. 2.2 werden die resultierenden zonalen Windverhältnisse gezeigt. Die Temperaturunterschiede zwischen niedrigen und hohen Breiten bewirken Höhenunterschiede in den Druckflächen und führen dadurch zur Ausbildung von Winden. Unter dem Einfluß der Corioliskraft strömt die Luft aber nicht in Richtung der Druckdifferenz, sondern vorwiegend senkrecht zum Druckgradient (geostrophische Winde). In Breiten um  $40^\circ$  erkennt man zunächst die troposphärischen Maxima der Subtropenstrahlströme. In Bereichen verschärfter Temperatur und Druckgegensätze ist der Isobarenabstand besonders gering. Es ergeben sich so die polumspannenden subtropischen Starkwindbänder. In dieser zeitlich und zonal gemittelten Darstellung sind die polaren Strahlströme aufgrund der starken Variabilität der geographischen Breite ihres Auftretens kaum zu erkennen. Sie treten dort auf, wo in den Grenzbereichen zwischen tropischer Luft und Polarluft die Frontalzonen am schärfsten ausgebildet sind (geographische Breite  $40^\circ$ - $70^\circ$ ). Die höhere winterliche Stratosphäre wird von westlichen Winden beherrscht, die sommerliche Stratosphäre von östlichen Winden, die größten Windgeschwindigkeiten werden in 60 bis 70 km Höhe erreicht. Ursache der westlichen Winde ist der starke Gradient in der Heizrate in Richtung zum Äquator infolge der Strahlungsheizung durch Ozon in den Tropen, während die Ausstrahlung am winterlichen Pol dort zu sehr niedrigen Temperaturen führt. Dies hat die Entstehung eines kräftigen Tiefs über der winterlichen Polkappe (Polarwirbel) zur Folge. Dieser Wirbel ist aufgrund der orographischen Verhältnisse im Südwinter über der Antarktis wesentlich stärker ausgebildet, d. h. stabiler und austauschärmer als der arktische Wirbel im Nordwinter (siehe unten,

Abschnitt planetare Wellen). Auf der sommerlichen Halbkugel ist die Situation durch die lange Sonnenscheindauer am Pol umgekehrt. Dort besteht ein polares Stratosphärenhoch. Dieses ist wegen der kälteren Troposphäre über der sommerlichen Antarktis nicht so stark ausgeprägt wie über der sommerlichen Arktis.

Abb. 2.3 zeigt die meridionalen Windverhältnisse in der Troposphäre. Beiderseits des Äquators liegen mächtige Zirkulationszellen (Hadley-Zellen), wobei die am Boden erwärmte Luft in den Tropen aufsteigt (innertropische Konvergenzzone), um im Bereich der Roßbreiten wieder abzusinken und als Passatwind zur Konvergenzzone zurückzukehren. In mittleren Breiten finden wir die Westwindzone mit den synoptischen Hoch- und Tiefdrucksystemen. Im zeitlichen Mittel beobachtet man ein Aufsteigen der Luft in der subpolaren Tiefdruckrinne und ein Absinken in den Subtropen (Ferrel-Zellen). Da der aufsteigende Ast der Ferrel-Zellen bei höheren Breiten liegt, handelt es sich um eine dynamisch erzwungene, thermisch indirekte Zirkulation. Schließlich sind bei hohen Breiten schwache polare Zellen vorhanden, gekennzeichnet durch Aufstieg in der subpolaren Tiefdruckrinne und Absinken in der polaren Hochdruckzone. Am Boden herrschen östliche Winde vor.

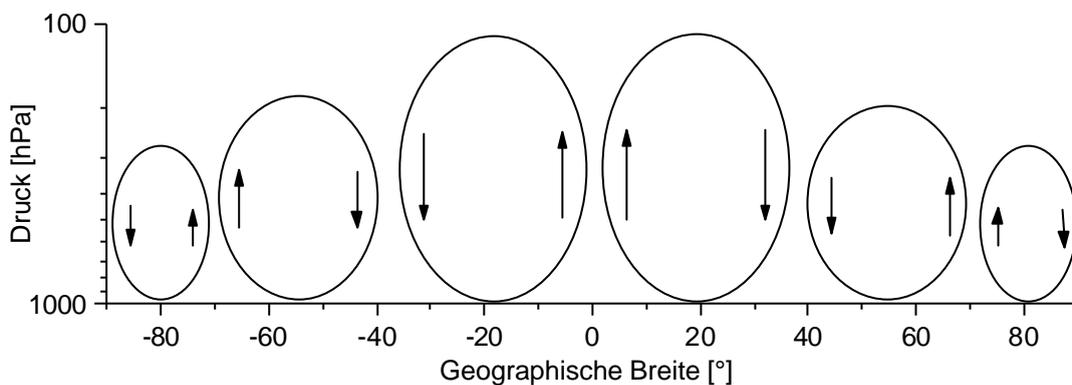


Abb. 2.3: Mittlere meridionale troposphärische Zirkulation. Grob schematisierte Darstellung nach Malberg [Malberg, 1997]

Dobson hat bereits 1929 aus seinen Ozonmessungen geschlossen, daß es auch in der Stratosphäre eine meridionale Zirkulation geben muß, die das in der tropischen Stratosphäre gebildete Ozon den mittleren Breiten zuführt. Abb. 2.4 zeigt diese sogenannte Brewer-Dobson Zirkulation in der Stratosphäre nach heutigem Kenntnisstand. Sie bewirkt den Transport aus der Troposphäre in die Stratosphäre sowie die meridionale Verbreitung von Spurengasen in der Stratosphäre. Der Eintrag erfolgt im Bereich des aufsteigenden Astes der Hadley Zirkulation.

Die Bestimmungsgleichungen der atmosphärischen Dynamik lassen auch die Ausbreitung verschiedener Arten von Wellen in der Atmosphäre zu. Die Anregung von Wellen ist stets verbunden mit einer Auslenkung von Luftmassen aus dem hydrostatischen Gleichgewicht in Gegenwart einer rückstellenden Kraft. In der Atmosphäre treten folgende Arten von Wellen auf [Pichler, 1997]:

- Die einfachste Art von atmosphärischer Wellenbewegung ist eine Schallwelle. Die rückstellende Kraft ist der mit der Kompression verbundene Druckanstieg.
- An der Grenzfläche zweier unterschiedlich dichter Medien können sich interne Schwerewellen ausbreiten, die rücktreibende Kraft ist die Schwerkraft. In der Atmosphäre werden Schwerewellen beim Überströmen von orographischen Hindernissen angeregt, können sich bis in die Stratosphäre ausbreiten und dort Energie deponieren. In der Arktis ist die Wirkung von Schwerewellen für den Ozonabbau relevant. Die nach oben ausgelenkte Luft kühlt adiabatisch ab, und die dadurch bewirkte Abkühlung von bis zu 10 K erlaubt gegebenenfalls die Bildung von mesoskaligen polaren stratosphärischen Wolken (PSCs). Die heterogenen chemischen Reaktionen auf den Wolkenteilchen verstärken die katalytische Ozonzerstörung (siehe Abschnitt 2.7).

Rossby Wellen oder planetare Wellen bestimmen die großräumige Struktur der Westwindzonen. Sie werden ebenfalls an geographischen Gegebenheiten angeregt, etwa an großen Gebirgszügen oder durch die ungleichmäßige Land-See Verteilung. Die rückstellende Kraft ergibt sich aus der Breitenabhängigkeit der Corioliskraft. Planetare Wellen breiten sich in östliche Richtung aus mit typischen Geschwindigkeiten von  $6^\circ$  in Länge pro Tag. Im Winter der jeweiligen Halbkugel können sich die Wellen bei den vorherrschenden stratosphärischen Westwinden aus der Troposphäre in die Stratosphäre ausbreiten, Energie wird polwärts und nach oben transportiert. Im Sommer wird die dynamische Kopplung zur Stratosphäre durch die dort vorherrschenden Ostwinde unterbrochen, die Temperaturverteilung wird dann durch Strahlungsheizung bestimmt. Durch die Asymmetrie der Landmassen auf der Nordhemisphäre werden starke planetare Wellen angeregt, die ständig wärmere Luft aus mittleren Breiten polwärts transportieren und somit der strahlungsbedingten Abkühlung in der arktischen Polarnacht entgegenwirken. Deshalb ist der arktische Wirbel weniger stark und nicht so kalt und beständig wie der antarktische Wirbel, sowie selbst im zeitlichen Mittel nicht rotationssymmetrisch zum Pol.

- Im Bereich des Äquators werden in der Stratosphäre Wellen beobachtet, die durch konvektive Prozesse im Bereich der äquatorialen Tropopause angeregt werden. Dies sind die sich westwärts ausbreitenden Kelvin-Wellen sowie die ostwärts wandernden Yanai-Wellen. Kelvin-Wellen zeigen rein zonale Windfelder, während Yanai-Wellen asymmetrisch zum Äquator angeordnete Geschwindigkeits- und Druckverteilungen aufweisen. Sie sind auf den Äquator zentrierte Rossby-Wellen. Der vertikal verlaufende Energiefluß dieser Wellen spielt für die Aufrechterhaltung der stratosphärischen Zirkulation eine wichtige Rolle.

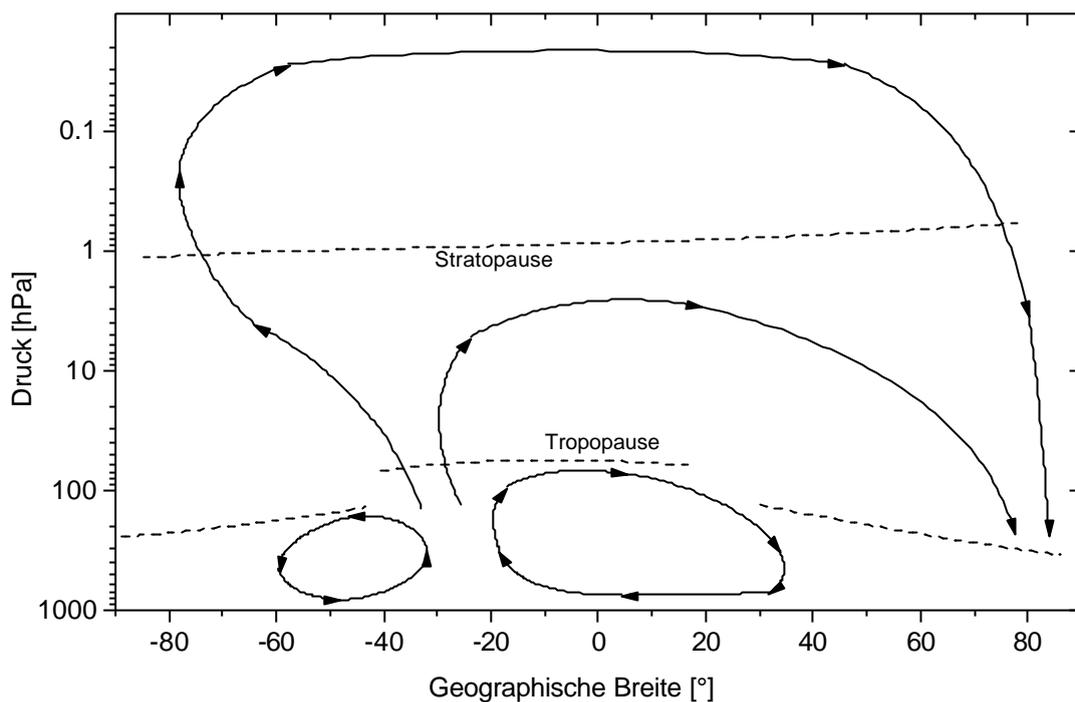


Abb. 2.4: Meridionale Zirkulation der mittleren Atmosphäre im Nordwinter (Grob schematisierte Darstellung. Nach „Atmospheric Ozone“, WMO Assessment 1985)

## 2.5 Variabilität der arktischen Stratosphäre

Die in den obigen Abschnitten zur Temperaturverteilung sowie zu den Windverhältnissen in der Atmosphäre gemachten Aussagen beschreiben den Zustand der Atmosphäre im langjährigen Mittel. Für einen bestimmten Zeitpunkt findet man – auch in der Stratosphäre – starke Abweichungen von diesem mittleren Zustand. So variieren die 30 hPa-Monatsmitteltemperaturen für Januar am Nordpol von  $-82\text{ °C}$  bis  $-54\text{ °C}$  über die letzten 40 Jahre. Nach dem bisher Gesagten ist für den Südpol eine kleinere Streuung der Werte zu erwarten, und tatsächlich liegen die entsprechenden Temperaturen im gleichen Zeitraum zwischen  $-94\text{ °C}$  bis  $-86\text{ °C}$  [Labitzke, 1999]. Die Ursachen für die Variabilität der polaren Stratosphäre sind vielfältig. Die folgenden Umstände scheinen bedeutsam zu sein:

- Starke Vulkaneruptionen verändern durch ihren Aerosoleintrag in die Stratosphäre die Strahlungsbilanz. Die Streuung kurzwelliger Strahlung und die Absorption infraroter Strahlung durch die Schwefelsäureaerosole führen zu troposphärischer Abkühlung und stratosphärischer Erwärmung. Dadurch besteht auch ein Einfluß auf die Dynamik.
- Man beobachtet einen etwa periodischen Wechsel der Windrichtung in der Stratosphäre zwischen West- und Ostwinden in den Tropen, der in der höheren Stratosphäre beginnt und sich nach unten ausbreitet. Die mittlere Schwingungsdauer beträgt 26 Monate. Dies ist die quasi zweijährige Schwingung der äquatorialen Stratosphärenwinde (QBO: quasi biannual oscillation). Aufgrund der unterschiedlichen Ausbreitungsbedingungen, die

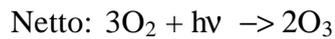
planetare Wellen demnach in der Stratosphäre vorfinden, korreliert die Stärke des arktischen Polarwirbels mit der Phase der QBO: Der Polarwirbel ist kalt und stark in der Westwindphase und umgekehrt [Andrews et al., 1987].

- Der Einfluß des elfjährigen Sonnenfleckenzyklus auf die mittlere Temperatur der Troposphäre aufgrund dynamischer Rückkoppelungsmechanismen im Bereich geographischer Breiten von 50° S bis 50° N darf als wahrscheinlich gelten [Labitzke, 1999]. Erhöhte Sonnenaktivität ist verknüpft mit wärmerer Troposphäre und mit stärkerer Aktivität der Hadley-Zellen. Dies wiederum zieht tiefere Temperaturen im Bereich der Tropopause nach sich und verändert somit auch den meridionalen stratosphärischen Temperaturgradient zu den Polen. Die Auswirkung der Sonnenaktivität auf den arktischen Polarwirbel ist mit der Phase der QBO korreliert: In der Westphase der QBO ist der Wirbel bei hoher solarer Aktivität geschwächt und bei geringer Aktivität verstärkt, in der Ostphase ist es umgekehrt.
- Es ist eine drei- bis vierjährige Druckschwingung zwischen Australien und dem tropischen südpazifischen Ozean bekannt. Diese spiegelt sich auch in den Schwankungen der Wassertemperaturen im Bereich des Äquators wider, die Extrema sind die „Warm Events“ (Los Niños) mit ungewöhnlich hohen Meerestemperaturen an der tropischen Küste Südamerikas, und die „Cold Events“ (Las Niñas), entsprechend tiefen Temperaturen. Mit der Wassertemperatur korreliert ist die Stärke der Konvektion in den Hadley-Zellen. Im solaren Aktivitätsminimum sind „Warm Events“ mit einem geschwächten arktischen Polarwirbel korreliert und „Cold Events“ mit einem kalten und starken Polarwirbel. Im solaren Aktivitätsmaximum gilt das Entgegengesetzte.
- Dynamische Störungen des Polarwirbels können plötzliche Erwärmungen der winterlichen Stratosphäre anregen. Insbesondere für die Variabilität des arktischen Polarwirbels sind diese Prozesse von wesentlicher Bedeutung. Man unterscheidet nach Verlauf und Stärke des Ereignisses verschiedene Erwärmungsformen, die wir hier nicht detailliert besprechen können [Labitzke, 1999]. Die massivste Form der Störung, die zu einem zeitweisen Zusammenbruch des Polarwirbels führt und nur in der Arktis beobachtet wird, ist ein „Major Midwinter Warming (MMW)“. Dabei sinkt die Stratopause in wenigen Wochen um etwa 20 km und absinkende Luft erwärmt sich adiabatisch auf bis zu 40 °C. Schließlich zerfällt der Polarwirbel vorübergehend in zwei Teilwirbel, während die Stratopausenregion sich stark abkühlt und sich zeitweise eine etwa isotherme Temperaturverteilung im Höhenbereich von 20 bis 80 km einstellt. Mit dem „Final Warming“ endet im Frühjahr die Existenz des Polarwirbels (in der Arktis wie der Antarktis) und es vollzieht sich die Umstellung zur sommerlichen Zirkulation.

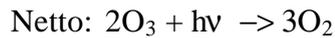
## 2.6 Stratosphärische Ozonchemie

Die erste Theorie über die Bildung einer stratosphärischen Ozonschicht wurde von Sidney Chapman 1930 entwickelt. Es handelt sich um eine reine photolytische Sauerstoffchemie.

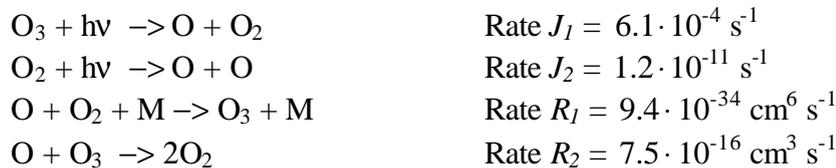




Der Abbau von Ozon erfolgt ebenfalls durch Photolyse



Wir können das nach Chapman resultierende  $\text{O}_3$ -Mischungsverhältnis einfach abschätzen, indem wir die Bilanzgleichungen für O,  $\text{O}_3$  und  $\text{O}_2$  aufstellen [Reaktionsraten nach Jacobson, 1999]. Wir wählen eine Höhe von 25 km und nehmen eine Temperatur von 222 K an:



Die Bilanzgleichungen lauten:

Für O:  $n(\text{O}_3)J_1 + 2n(\text{O}_2)J_2 = n(\text{O})n(\text{O}_2)n(\text{M})R_1 + n(\text{O})n(\text{O}_3)R_2$

Für  $\text{O}_3$ :  $n(\text{O})n(\text{O}_2)n(\text{M})R_1 = n(\text{O}_3)J_1 + n(\text{O})n(\text{O}_3)R_2$

Für  $\text{O}_2$ :  $n(\text{O}_3)J_1 + 2n(\text{O})n(\text{O}_3)R_2 = n(\text{O}_2)J_2 + n(\text{O})n(\text{O}_2)n(\text{M})R_1$

Darin bezeichnet  $n$  die Anzahldichte der jeweiligen Spezies. Die Anzahldichte  $n(\text{M})$  ist die Anzahldichte der möglichen Stoßpartner, also die Anzahldichte der Luftmoleküle insgesamt. Eine kurze Rechnung ergibt:

$$n(\text{O}_3) = n(\text{O}_2) \sqrt{n(\text{M})} \sqrt{\frac{J_2 R_1}{J_1 R_2}} \tag{Gl. 2.11}$$

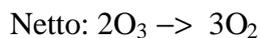
Die angegebenen Zahlenwerte führen auf ein Mischungsverhältnis von 30 ppmv Ozon. Wie wir sehen, ergeben sich nach dieser einfachen Abschätzung etwa zutreffende stratosphärische Ozonkonzentrationen. Tatsächlich hielt man den Chapman-Zyklus 40 Jahre lang für ausreichend, um die beobachtete Konzentration der Ozons in der Stratosphäre zu erklären. Moderne Chemietransportmodelle prognostizieren global etwa doppelt so große stratosphärische Ozonsäulen wie beobachtet, wenn die Ozonkonzentration allein durch die Reaktionen des Chapman-Zyklus bestimmt würde. Seit Anfang der 70er Jahre wurden verschiedene katalytische Zyklen gefunden, die ebenfalls Ozon abbauen. Die wichtigsten Katalysatoren sind H, OH, NO, Cl und Br.

Die Bedeutung eines katalytischen Zyklus zum Ozonabbau ist bestimmt durch die Konzentration des Radikals, dessen Reaktionsschritt die Geschwindigkeit des Zyklus

begrenzt, multipliziert mit der Anzahl der Durchgänge durch den Zyklus während der Lebensdauer des Radikals. Zur quantitativen Angabe dient die Effektivität des Zyklus, mit der Dimension Anzahl abgebauter Moleküle (Ozon oder atomarer Sauerstoff) pro Volumen- und Zeiteinheit. Die Angaben beziehen sich – soweit nicht anders vermerkt – auf mittlere Breiten [Lary, 1997].

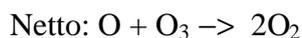
### HO<sub>x</sub> - Zyklen:

- OH/HO<sub>2</sub>



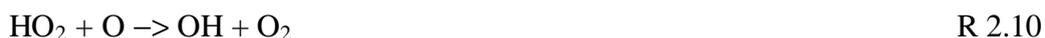
Der Zyklus erreicht eine Effektivität von  $10^6$  Moleküle  $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$  in Höhen um 20 km. Er ist in der unteren winterlichen Stratosphäre von Bedeutung, denn er benötigt kein Licht.

- OH/HO<sub>2</sub>



Der Zyklus erreicht eine Effektivität von  $10^6$  Moleküle  $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$  in Höhen zwischen 35 und 40 km. Er läuft im Dunkeln nicht ab, weil atomarer Sauerstoff verbraucht wird.

- H/OH/HO<sub>2</sub>



Der Zyklus erreicht eine Effektivität von  $10^9$  Moleküle  $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$  in Höhen zwischen 50 und 70 km und ist bereits in der oberen Stratosphäre von entscheidender Bedeutung. Dieser Zyklus baut zwar nicht Ozon direkt ab, jedoch atomaren Sauerstoff, der sich am Tage mit Ozon in schnellem photolytischen Gleichgewicht befindet.

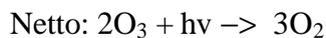
### ClO<sub>x</sub> – Zyklen:

- Cl/ClO



Der Zyklus erreicht eine Effektivität von  $10^8$  Moleküle  $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$  in Höhen zwischen 35 und 45 km und ist einer der wirksamsten Zyklen in der oberen Stratosphäre [Molina und Rowland, 1974]. Die Geschwindigkeit ist durch die Reaktion von atomarem Sauerstoff mit ClO begrenzt. Der Zyklus ist auf Licht angewiesen. Aufgrund der niedrigen Sonnenstände im polaren Frühjahr ist die Konzentration des atomaren Sauerstoffs gering. Der Zyklus liefert unter diesen Bedingungen nur einen geringen Beitrag zum Ozonverlust, ist aber in mittleren Breiten bedeutsam.

- ClO/ClO



Der Zyklus erreicht eine Effektivität von  $10^3$  Moleküle  $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$  in Höhen zwischen 20 und 25 km, in der polaren Stratosphäre in diesen Höhen sogar  $2 \cdot 10^4$  Moleküle  $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ . Dies ist der von Molina und Molina 1987 vorgeschlagene Abbauzyklus [Molina und Molina, 1987]. Die Geschwindigkeit wird durch die Photolyse von  $\text{Cl}_2\text{O}_2$  begrenzt und ist demnach auf Licht angewiesen. Vor allem dieser Zyklus („ClO-Dimer-Zyklus“) ist für den polaren Ozonabbau im Frühjahr verantwortlich. Mit steigender Temperatur nimmt seine Effektivität ab, da der thermische Zerfall des Dimers den Zyklus zunehmend hemmt.

### NO<sub>x</sub> - Zyklus:

- NO/NO<sub>2</sub>



Der Zyklus [Crutzen, 1970; Crutzen, 1971] erreicht eine Effektivität von  $10^9$  Moleküle  $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$  in Höhen um 45 km und ist in mittleren Breiten von großer Bedeutung. Aufgrund der niedrigen Sonnenstände im polaren Frühjahr ist die Konzentration des atomaren Sauerstoffs gering. Der Zyklus liefert unter diesen Bedingungen nur einen geringen Beitrag zum Ozonverlust.

### Gemischte Zyklen:

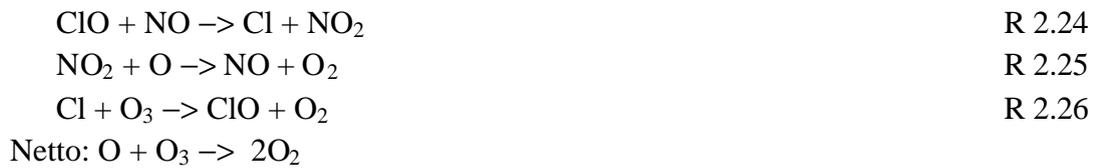
Daneben existieren Zyklen, die die reinen HO<sub>x</sub>-, ClO<sub>x</sub>-, NO<sub>x</sub>- und BrO<sub>x</sub>- Zyklen zusammenbinden, also Katalysatoren des einen wie des anderen Zyklus verwenden:

- HO<sub>2</sub>/ClO



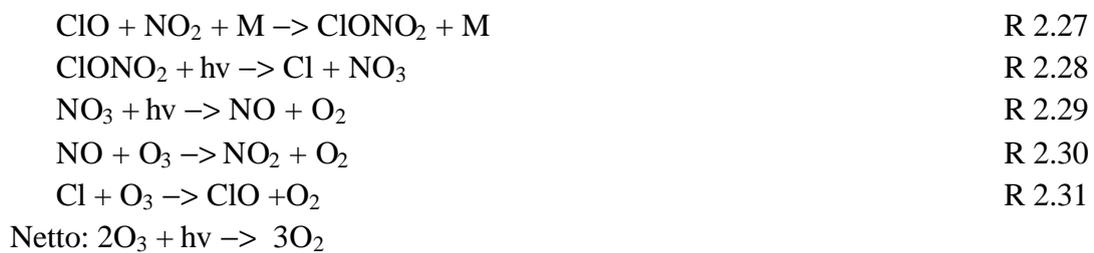
Der Zyklus erreicht eine Effektivität von  $10^6$  Moleküle  $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$  in Höhen um 25 km. Er arbeitet nicht im Dunkeln, die Photolyse von HOCl ist der langsamste Schritt. Der Zyklus ist wichtig in der unteren Stratosphäre, sowohl in mittleren Breiten als auch in der polaren Stratosphäre.

- Cl/NO<sub>2</sub>



Der Zyklus erreicht eine Effektivität von  $10^9$  Moleküle  $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$  in Höhen zwischen 30 und 40 km. In der polaren Stratosphäre ist er weniger bedeutsam. Der Zyklus wurde 1985 von Farman im Zusammenhang mit der Beobachtung des antarktischen Ozonlochs vorgeschlagen [Farman et al., 1985].

- ClO/NO<sub>2</sub>



Der Zyklus erreicht eine Effektivität von  $10^5$  Moleküle  $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$  in Höhen um 20 km. Er ist auf Licht angewiesen, unterhalb von 45 km bestimmt die Photolyse von NO<sub>3</sub> die Geschwindigkeit der Reaktion.

- BrO/ClO



Der Zyklus erreicht eine Effektivität von  $10^8$  Moleküle  $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$  in der unteren polaren Stratosphäre. Mit zunehmender Erwärmung des Polarwirbels nimmt seine Bedeutung

gegenüber dem ClO/ClO-Zyklus zu, um in der Spätphase des polaren Ozonabbaus etwa 25 bis 30% beizutragen.

Unter normalen Bedingungen liegen die katalytisch aktiven Verbindungen der HO<sub>x</sub>-, ClO<sub>x</sub>- und NO<sub>x</sub>-Zyklen in der unteren Stratosphäre nur in geringen Konzentrationen vor. Die Radikale sind vielmehr in vergleichsweise stabilen Verbindungen gebunden, die nicht an den führenden katalytischen Abbauzyklen teilnehmen. Das Chlor liegt überwiegend in Form von HCl und ClONO<sub>2</sub> vor. Der Stickstoff ist vor allem in HNO<sub>3</sub>, ClONO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sowie in HO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> gebunden. Der Aufbau dieser Substanzen geschieht auf folgendem Wege:

- Bildung von ClONO<sub>2</sub>:  
$$\text{ClO} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{ClONO}_2 + \text{M} \quad \text{R 2.36}$$
- Bildung von HCl:  
$$\text{CH}_4 + \text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCl} \quad \text{R 2.37}$$
- Bildung von HNO<sub>3</sub>:  
$$\text{NO}_2 + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M} \quad \text{R 2.38}$$
- Bildung von N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:  
$$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2 \quad \text{R 2.39}$$
  
$$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{M} \quad \text{R 2.40}$$

N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ist nur in der Dunkelheit stabil, tagsüber wird es schnell photolysiert.
- Bildung von HO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>  
$$\text{HO}_2 + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2\text{NO}_2 + \text{M} \quad \text{R 2.41}$$

## 2.7 Gestörte Ozonchemie in der winterlichen Stratosphäre

Anfang der 80er Jahre wurden in verschiedenen Meßreihen extrem geringe Ozonwerte (Monatsmittel unter 200 DU<sup>1</sup>) im Südfrühjahr über der Antarktis bemerkt [Chubachi, 1984; Farman et al., 1985]. Wie sich zeigte, stellten sich die höchsten Ozonverluste im Höhenbereich zwischen 15 und 20 km ein. Diese Beobachtungen können – wie die schon länger bekannte generelle Ausdünnung der antarktischen Ozonschicht zu Ende des Südwinters [Dobson, 1963] – keinesfalls im Rahmen der Chapmanschen Theorie erklärt werden.

In der Folge wurden verschiedene Theorien vorgeschlagen, um die beobachteten Verluste zu deuten. Es lassen sich drei verschiedene Erklärungsansätze unterscheiden:

---

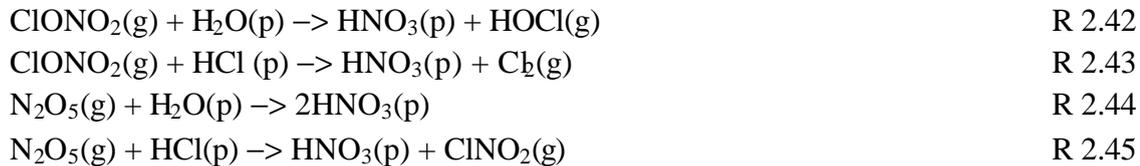
<sup>1</sup> Eine Dobson-Unit, Formelzeichen DU, ist eine oft verwendete Maßeinheit für den Säulengehalt von O<sub>3</sub>. Sie ist definiert als der Säulengehalt einer 0.01 mm dicken Schicht eines idealen Gases unter Standardbedingungen (1013 hPa, 23 °C).  $1 \text{ DU} = 2.686 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-2}$

- Die dynamische Theorie: Aufwärts gerichteter Transport von troposphärischer Luft im Polarwirbel durch die wiederkehrende Sonneneinstrahlung im Frühjahr und Ausströmen der ozonreichen Luft [Tung et al., 1986]. Die Theorie vermag weder die vertikale Struktur des Ozonverlustes zu erklären, noch ist sie im Einklang mit Tracerbeobachtungen.
- Die Solarzyklustheorie: Während Zeiten starker solarer Aktivität erfolgt eine starke Produktion von NO und NO<sub>2</sub> in der Mesosphäre. Könnten diese Spezies während der Polarnacht hinunter in die Stratosphäre gelangen, so könnten sie – sobald im Frühjahr ausreichend Sonnenstrahlung vorhanden ist – das Ozon katalytisch zerstören [Callis und Natarajan, 1986]. Messungen zeigen aber, daß Stickoxide bei weitem nicht in ausreichenden Mengen im Polarwirbel vorliegen.
- Katalytischer Abbau durch Chlorradikale [Farman et al., 1985]: Das Ozonloch ist der anthropogenen Emission von FCKWs mit entsprechenden Auswirkungen auf das stratosphärische Chlorbudget zuzuschreiben. Durch photolytischen Abbau setzen die FCKWs Chlorradikale frei, die das Ozon katalytisch zerstören. Unter den Bedingungen, die sich in der polaren Stratosphäre im Frühjahr einstellen, wird das Chlor aus den Reservoirgasen über Cl<sub>2</sub>, HOCl und ClONO<sub>2</sub> in die reaktiven Verbindungen Cl und ClO überführt, die nach den Zyklen Cl/ClO, ClO/ClO und BrO/ClO die katalytische Ozonzerstörung unterhalten. Man spricht von der Aktivierung des Chlors. Wesentlich ist dabei der Einfluß heterogener chemischer Reaktionen an PSC-Teilchen. Hinzutreten kann die irreversible Entfernung der zur Deaktivierung des Chlors (also Rückkehr in die Reservoirgase, vor allem ClONO<sub>2</sub>) benötigten Reaktionspartner, die an die PSC-Teilchen gebunden sind, falls es vor der Verdampfung der Teilchen zu einem merklichen Absinken kommt. Dies ist die gültige Theorie des Ozonloches. Die Vermutung eines anthropogenen Ursprunges des Ozonlochs darf demnach als zweifelsfrei geklärt angesehen werden.

Wir geben zum Abschluß dieses Abschnittes eine genauere Darstellung der Entwicklung des Ozonlochs im Rahmen der Theorie der katalytischen Ozonzerstörung, notieren die wesentlichen heterogenen Reaktionen und skizzieren die wesentlichen Unterschiede zwischen arktischem und antarktischem Ozonloch:

Unter den Bedingungen der winterlichen polaren Stratosphäre können sich gegebenenfalls PSCs ausbilden. Die hier skizzierte Genealogie der PSCs und die Natur der Wolkenteilchen sind noch nicht zweifelsfrei aufgeklärt. Jedenfalls erfordert die Wolkenbildung zunächst die Existenz von Kondensationskeimen. Diese Rolle übernimmt das Hintergrundaerosol der Junge-Schicht, eventuell erhöht durch vorangegangene vulkanische Aktivität. Bei Temperaturen unterhalb 200 K beginnen die Schwefelsäuretröpfchen Salpetersäure aufzunehmen und wachsen bei Temperaturen unter 193 K zu unterkühlten ternären Lösungströpfchen (supercooled ternary solution) heran, um eine PSC vom Typ Ib zu bilden. Bei Temperaturen unter 188 K kristallisiert das in den Tröpfchen enthaltene Wassereis (PSC vom Typ II). Verdampfen diese Teilchen schließlich durch erneuten geringfügigen Anstieg der Temperatur, so können verbleibende Salpetersäureeisteilchen als Keime für das Wachstum von Salpetersäuretrihydratteilchen (NAT: Nitric Acid Trihydrate HNO<sub>3</sub>x3H<sub>2</sub>O, PSC vom Typ Ia) dienen [Carslaw et al., 1997].

An den PSC-Teilchen laufen nun chemische Reaktionen ab, die zur Chloraktivierung führen. In den folgenden Reaktionsgleichungen bezeichnet (p) ein Molekül, das im Teilchen gebunden ist bzw. wird, und (g) ein Molekül, das aus der Gasphase entammt bzw. in die Gasphase entweicht.



Es ist ersichtlich, daß Chlor aus den Reservoirgasen in HOCl,  $\text{Cl}_2$  und  $\text{ClNO}_2$  umgesetzt wird. Diese Moleküle sind nicht stabil, sondern werden nach Ende der Polarnacht photolytisiert. Dabei werden die Radikale gebildet, die die katalytische Ozonzerstörung unterhalten:



Darüber hinaus bleibt der Stickstoff in den Wolkenteilchen gebunden (Denoxifizierung). Dies unterbindet die Rückbildung des Reservoirgases  $\text{ClONO}_2$  und unterstützt damit ebenfalls die Chloraktivierung. Zwar kann in Abwesenheit von  $\text{NO}_x$  das Chlor-Reservoirgas HCl durch Reaktion 2.37 gebildet werden, es ist aber zu beachten, daß die konkurrierende Reaktion des katalytischen Ozonabbaus 2.13 wesentlich schneller ist, also bei vergleichbaren Konzentrationen von  $\text{CH}_4$  und  $\text{O}_3$  wahrscheinlicher ist. Nur bei vollständigem Ozonabbau wird der Reaktionskanal mit  $\text{CH}_4$  bedeutsam. Dies begründet einen wesentlichen Unterschied in der chemischen Entwicklung zwischen arktischen und antarktischen Polarwirbel: In der Antarktis kann sich in Höhen von 16 bis 20 km ein so niedriges  $\text{O}_3$ -Mischungsverhältnis einstellen, daß die Bildung von HCl erfolgt. Zu Ende des Frühlings hat sich dann ein anderes Verhältnis von HCl zu  $\text{ClONO}_2$  eingestellt als im sich auflösenden arktischen Wirbel.

Schließlich kann bei ausreichender Lebensdauer und Größe der PSC-Teilchen der Stickstoff durch Sedimentation irreversibel entfernt werden (Denitrifizierung). Das ermöglicht bedeutende Ozonverluste durch die katalytischen Chlorzyklen auch nach Beendigung der heterogenen Prozesse.

Aus der Tatsache, daß in der Arktis die Temperaturen zur Bildung von PSCs vom Typ II meist nur in mesoskaligen Bereichen erreicht und nicht wesentlich unterschritten werden, während sich in der Antarktis deutlich tiefere Temperaturen einstellen, folgt ein weiterer bedeutsamer Unterschied für die stratosphärische Chemie der beiden Polarregionen: In der Antarktis bilden sich großräumige PSC Felder vom Typ II. Die absinkenden, mit Salpetersäure beladenen Eisteilchen bewirken sowohl eine Denitrifizierung als auch eine Dehydratation. In der Arktis existieren die Eisteilchen meist nur kurz, und die in der Folge gebildeten NAT-Teilchen entfernen im wesentlichen nur den Stickstoff.

### 3. Die Fernerkundung der Atmosphäre im infraroten Spektralbereich

*„... I would further suggest that whenever the prism shows an homogeneous ray of any colour, to exist in a flame, this ray indicates the formation or the presence of a definite chemical compound... . If this opinion should be correct and applicable to the other definite rays, a glance at the prismatic spectrum of a flame may show it to contain substances which it would otherwise require a laborious chemical analysis to detect.“*

W. H. Fox Talbot

In diesem Kapitel sind die Grundlagen der atmosphärischen Fernerkundung im infraroten Spektralbereich zusammengestellt. Zunächst wird gezeigt, daß es sich bei den beobachteten Signaturen im mittleren Infraroten um Rotationsschwingungsbanden der Moleküle handelt. Das Spektrum des einfachen zweiatomigen Moleküls CO dient hierbei zur Illustration. Dann wird die Form und Breite der Spektrallinien behandelt, ist es doch Ziel dieser Arbeit, aus gemessenen spektralen Profilen auf die Vertikalverteilung von Spurengasen zu schließen. Sodann wird untersucht, wie die Stärke einer Spektrallinie unter bestimmten vereinfachenden Bedingungen („lokales thermodynamisches Gleichgewicht“) berechnet werden kann. Schließlich wird die Erzeugung ganzer synthetischer Spektren skizziert.

#### **3.1 Atmosphärische Signaturen im infraroten Spektralbereich**

Die Photonenenergie im Bereich des mittleren Infraroten ( $100...5000 \text{ cm}^{-1}$ ) entspricht den typischen Anregungsenergien molekularer Schwingungsfreiheitsgrade. Da das Molekül beim Übergang zwischen Schwingungszuständen im allgemeinen auch seinen Rotationszustand verändert, beobachtet man als Ergebnis der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit der Atmosphäre die Überlagerung von Rotationsschwingungsbanden einer Vielzahl atmosphärischer Spurenstoffe. Betrachten wir exemplarisch das zweiatomige Molekül CO:

Das Wechselwirkungspotential zwischen den beiden Atomen der Massen  $m_1$  und  $m_2$  ist annähernd harmonisch mit der Kraftkonstante  $D$ . Als Modell dient uns der quantenmechanische Oszillator zur reduzierten Molekülmasse  $m$  mit den Energieniveaus

$$E_{osz} = \hbar \omega_0 \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad \text{mit} \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{D}{m}} = \sqrt{\frac{D(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}} \quad \text{Gl. 3.1}$$

Das Termschema des harmonischen Oszillators ist demnach äquidistant. Da nur die Übergangsamplituden zu benachbarten Energiezuständen verschieden von Null sind, gilt beim harmonischen Oszillator die Auswahlregel  $\Delta n = \pm 1$ , die schon Planck als Arbeitshypothese bei der Berechnung des Schwarzkörperspektrums diente. Die Kraftkonstante  $D$  von CO beträgt  $1870 \text{ N/m}$ , die reduzierte Masse  $6.85 \text{ amu}$ , folglich liegt die spektrale Signatur bei  $2143 \text{ cm}^{-1}$ . Da im relevanten Temperaturbereich  $kT$  etwa eine Größenordnung kleiner ist als die Energiedifferenz benachbarter Schwingungszustände, sind nahezu alle Moleküle im

Schwingungsgrundzustand. Die beobachtete Signatur wird demnach vom Übergang zwischen  $n = 0$  und  $n = 1$  herrühren.

Zudem wird das Molekül rotieren. Als Modell dient die quantenmechanische starre Hantel. Deren Energieniveaus sind nicht wie beim oszillatorischen Anteil äquidistant, sondern ihr Abstand wächst linear mit  $J$  :

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2\Theta} J(J+1) \quad J = 0,1,2,\dots \quad \text{mit} \quad \Theta = mR^2 \quad \text{Gl. 3.2}$$

mit dem Trägheitsmoment  $\Theta$ . Die Bindungslänge des Moleküls sei  $R$ . Wiederum sind nur Übergangsamplituden zu benachbarten Energiezuständen verschieden von Null, für den starren Rotator ist die Auswahlregel somit  $\Delta J = \pm 1$ . Setzen wir die molekularen Parameter von CO ein ( $R = 0.11282$  nm), so finden wir die Signaturen der reinen Rotationsübergänge im Bereich des Mikrowellengebietes, beginnend mit der Linie des Übergangs  $J = 0$  nach  $J = 1$  bei  $3.86 \text{ cm}^{-1}$ .

Nun gilt es, die vollständige Rotationsschwingungsbande aus beiden Anteilen zusammensetzen. Die Übergänge von  $n=0$  nach  $n=1$  mit  $\Delta J = +1$  überbrücken mit wachsendem  $J$  zunehmend größere Energiedifferenzen, sie bilden den R-Zweig, die Übergänge mit  $\Delta J = -1$  überbrücken mit wachsendem  $J$  zunehmend kleinere Energiedifferenzen und bilden den P-Zweig der Bande. Abb. 3.1 zeigt die resultierende Bande. Die lineare Zunahme der Linienstärken vom Bandenzentrum nach außen rührt vom wachsenden statistischen Gewicht der Zustände her, denn jeder Rotationszustand ist  $2J + 1$ -fach entartet. Weiter außen werden die Linien wieder schwächer, denn die Energien der involvierten Zustände sind so groß, daß sie nicht mehr besetzt werden können.

Dieses einfache Modell beschreibt das CO-Molekül nur näherungsweise: Das Kraftgesetz der Bindung ist nur näherungsweise harmonisch, wodurch die strenge Gültigkeit der Auswahlregel aufgehoben wird und neben dem fundamentalen Übergang  $\Delta n = \pm 1$  mit rasch abnehmender Intensität auch die Obertöne  $\Delta n = \pm 2, 3, \dots$  auftreten. Das Modell vernachlässigt außerdem die infolge der Zentrifugalkraft auftretende Zunahme der Bindungslänge mit zunehmender Rotationsgeschwindigkeit. Dadurch wächst das Trägheitsmoment und die höheren Rotationszustände liegen dichter. Schließlich sei bemerkt, daß der Übergang zwischen Rotationsschwingungszuständen nicht gleichbedeutend mit beobachtbaren spektralen Signaturen ist. Ein Schwingungsübergang ist nur dann infrarotaktiv, wenn sich dabei das Dipolmoment des Moleküls ändert, es also durch den Übergang zur Quelle von elektrischer Dipolstrahlung wird. Ein zweiatomiges Molekül mit symmetrischer Ladungsverteilung, beispielsweise  $\text{N}_2$ , kann keine Dipolstrahlung emittieren. Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Positionen der spektralen Signaturen nach den Gleichungen 3.1 und 3.2 von der reduzierten Masse und dem Trägheitsmoment des Moleküls abhängen. Die Infrarotspektroskopie ermöglicht demnach, die verschiedenen Isotopomere zu unterscheiden.

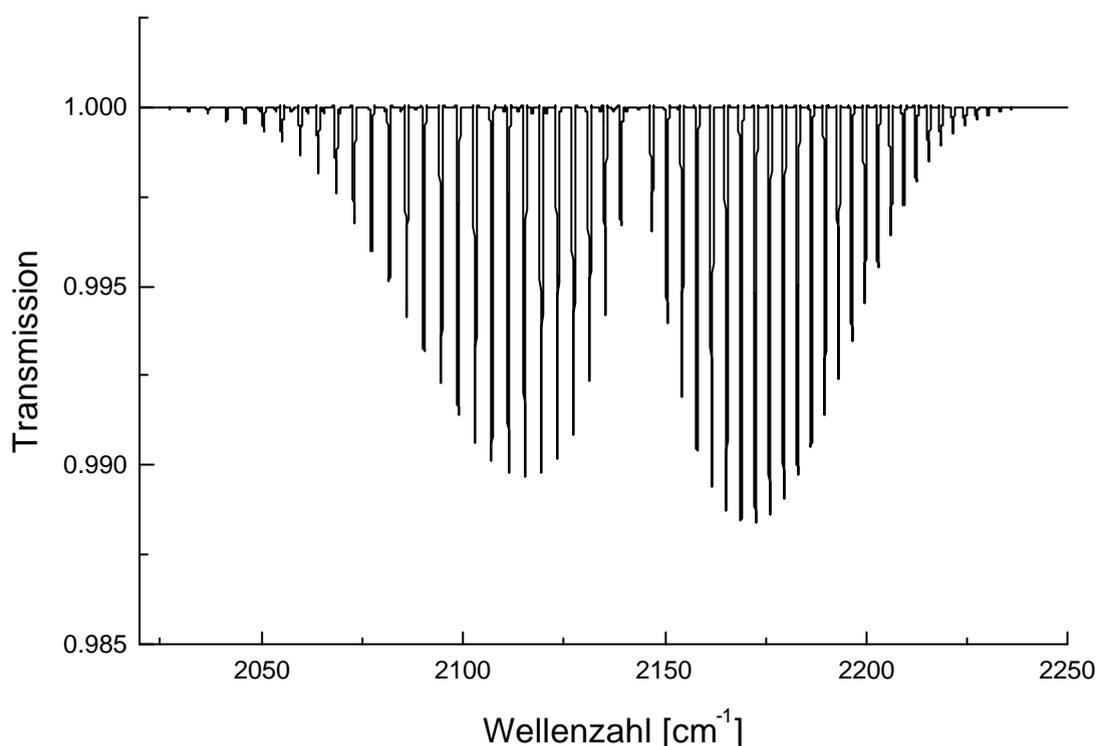


Abb. 3.1: Fundamentale Schwingungsrotationsbande von CO (Mit LINEFIT berechnetes Spektrum)

Die Spektren mehratomiger Moleküle sind wesentlich komplizierter. Um den Ort von  $N$  Atomen festzulegen, werden  $3N$  Koordinaten benötigt. Dies ist die Zahl der Freiheitsgrade des Systems. Bringen wir die 3 Freiheitsgrade des Schwerpunktes in Abzug, sowie die 3 Freiheitsgrade der Rotation des Moleküls, so verbleiben die  $3N - 6$  Normalschwingungen des Moleküls. (Im Falle des linearen Moleküls  $3N - 5$ , da die Zahl der Rotationsfreiheitsgrade um eins vermindert ist.) In den Spektren sind nicht nur Signaturen zu den Frequenzen der Normalschwingungen möglich (sofern infrarotaktiv) sowie deren Obertöne, sondern auch Linearkombinationen dieser Frequenzen, die Signaturen der Kombinationsschwingungen. Im Falle mehratomiger Moleküle sind auch die Übergänge mit  $\Delta J = 0$  zulässig, die den zwischen P- und R-Zweig gelegenen Q-Zweig der Bande entstehen lassen.

### 3.2 Form und Breite von Spektrallinien

Das resultierende atmosphärische Linienprofil ist durch die beiden führenden Verbreiterungsmechanismen – Dopplerverbreiterung und Stoßverbreiterung – festgelegt. Da die elementaren Prozesse voneinander unabhängig sind, dürfen die Betrachtungen zur Dopplerverschiebung dann entsprechend auf den stoßverbreiterten Übergang angewendet werden. Das resultierende Linienprofil ist demnach das Faltungsprodukt aus dem Gaußanteil der Dopplerverbreiterung und dem Lorentzanteil der Druckverbreiterung. Es existiert keine

analytische Darstellung für das resultierende Voigtprofil. In Abschnitt 5.7 wird eine einfache Methode zur näherungsweise numerischen Behandlung der Voigtfunktion vorgestellt.

### 3.2.1 Die natürliche Linienbreite

Soweit die Moleküle frei emittieren (also nicht induziert in einem Laserstrahl), ist die minimal mögliche Breite der beobachteten Spektrallinie durch die natürliche Lebensdauer des Übergangs bestimmt. Auf die Lebensdauer eines angeregten Zustandes, der unter Emission elektrischer Dipolstrahlung zerfällt, führt die folgende halbklassische Abschätzung:

Eine Ladung  $q$  schwingt harmonisch mit der Frequenz  $f$  und der Amplitude  $x$ . Sie emittiert Dipolstrahlung mit der Leistung

$$P = \frac{16\mathbf{p}^3 f^4}{3e_0 c^3} \left( \frac{qx}{2} \right)^2 \quad \text{Gl. 3.3}$$

Der Zustand zerfällt in der charakteristischen Zeitspanne  $\Delta t$ , in der die vom Dipol abgestrahlte Energie gleich der Energie des emittierten Photons  $hf$  wird

$$\Delta t = \frac{3e_0 hc^3}{16\mathbf{p}^3 f^3} \left( \frac{2}{qx} \right)^2 \quad \text{Gl. 3.4}$$

Diese Zeitspanne ist mit einer Energieunschärfe nach  $\Delta E \Delta t \approx h/2\mathbf{p}$  verbunden. Es ergibt sich als char. Wert  $\Delta\nu$  der natürlichen Linienbreite bei der Wellenzahl  $\nu$ :

$$\Delta\nu \approx \frac{8\mathbf{p}^2}{3he_0 c} \nu^3 \left( \frac{qx}{2} \right)^2 \quad \text{Gl. 3.5}$$

Mit den typischen Werten ( $x = 0.1 \text{ nm}$ ,  $q = 1 \text{ e}$ ,  $\nu = 1000 \text{ cm}^{-1}$ ) folgt  $\Delta\nu \approx 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ . Die natürliche Linienbreite ist also außerordentlich klein und unter atmosphärischen Bedingungen gegenüber den im folgenden zu betrachtenden Verbreiterungsmechanismen vernachlässigbar.

### 3.2.2 Die Dopplerverbreiterung

Die ungeordnete thermische Bewegung der Moleküle führt zu einer statistischen Dopplerverschiebung während des Emissionsaktes und stellt so einen Verbreiterungsmechanismus dar. Die thermische Geschwindigkeit eines Moleküls sei  $u$  mit den Komponenten  $u_x$ ,  $u_y$  und  $u_z$ . Die  $x$ -Achse liege in Richtung des Sehstrahls. Die Zahl der Teilchen  $dn$ , deren  $x$ -Komponente der thermischen Bewegung einen bestimmten Wert besitzt, wird gaußverteilt um  $u_x = 0$  sein, so daß gilt

$$dn(u_x) = \frac{1}{2ps} N \exp\left(-\frac{u_x}{2s}\right)^2 du_x \quad \text{Gl. 3.6}$$

$N$  bezeichnet die Gesamtzahl der Teilchen und  $s$  ist die Streuung der gaußverteilten Größe  $u_x$ . Für die Mittelwerte der Geschwindigkeitsquadrate gilt nach der kinetischen Gastheorie

$$\frac{3kT}{m} = \bar{u}^2 = \bar{u}_x^2 + \bar{u}_y^2 + \bar{u}_z^2 = 3\bar{u}_x^2 \quad \text{Gl. 3.7}$$

wobei  $m$  die Molekülmasse bezeichnet. Die Querstriche beziehen sich auf Mittelung über viele Moleküle. Mit der Formel für den Dopplereffekt gehen wir von der Verteilung in  $u_x$  auf eine Verteilung in der resultierenden Wellenzahlverschiebung  $\Delta\nu$  über

$$\frac{u_x}{c} = \frac{\Delta\nu}{\nu} \quad \text{Gl. 3.8}$$

Damit folgt

$$dn(\Delta\nu) = \frac{1}{v_D \sqrt{p}} \exp\left(-\frac{\Delta\nu}{v_D}\right)^2 Nd(\Delta\nu) \quad \text{mit} \quad v_D = \frac{\nu}{c} \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad \text{Gl. 3.9}$$

Die Dopplerverbreiterung ist proportional zur Wellenzahl. Zahlenmäßig folgt etwa für die Linien der CO-Bande bei  $2100 \text{ cm}^{-1}$  bei  $270 \text{ K}$   $\Delta\nu \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$

### 3.2.3 Die Stoßverbreiterung und das Voigtprofil

Das Molekül ist während des Emissionsaktes ständig erratischen Zusammenstößen mit anderen Molekülen ausgesetzt. Wir verwenden wieder das halbklassische Bild der harmonisch oszillierenden Punktladung. Die Stöße seien elastisch, sie verändern die Phasenlage des Oszillators, nicht aber die Amplitude der Schwingung. Die mittlere Leistungsabgabe  $P$  des Oszillators ist proportional zu dem zeitlich gemittelten Auslenkungsquadrat, die eckigen Klammern stehen für die zeitliche Mittelung

$$P \sim \langle \ddot{x}(t)^2 \rangle \sim \langle x(t)^2 \rangle \quad \text{Gl. 3.10}$$

Nach dem Theorem von Rayleigh [Rayleigh, 1889], ist die monochromatische Leistungsabgabe gegeben durch das zeitliche Mittel des Quadrates der Fouriertransformierten der Auslenkung

$$\frac{dP}{df} \sim \langle FT^2(x(t)) \rangle \quad \text{Gl. 3.11}$$

Im Falle der ungestörten harmonischen Schwingung ergibt sich erwartungsgemäß eine monochromatische Linie bei der Frequenz des Oszillators. Wird der Oszillator nach der Zeitspanne  $t_0$  angehalten, so ist die monochromatische Leistung

$$\frac{dP}{df} \sim \frac{\sin^2((\mathbf{w} - \mathbf{w}_0)t_0/2)}{((\mathbf{w} - \mathbf{w}_0)/2)^2} \quad \text{Gl. 3.12}$$

Das gleiche Ergebnis erhalten wir, wenn zeitlich äquidistante elastische Stöße die Phasenlage der Schwingung erratisch ändern. Die Kohärenzzeit des Wellenzuges ist  $t_0$  und die Form der emittierten Spektrallinie ist durch Gleichung 3.12 gegeben. Nun ist noch zu berücksichtigen, daß die Stöße nicht zeitlich äquidistant erfolgen. Wenn zur Zeit  $t$  ein Stoß stattgefunden hat, so ist die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten des nachfolgenden Stoßes zum Zeitpunkt  $t + \Delta t$  durch die Poissonverteilung  $w$  zur mittleren Stoßrate  $r$  gegeben:

$$w(\Delta t) = r\Delta t \exp(-r\Delta t) \quad \text{Gl. 3.13}$$

Es zeigt sich, daß die resultierende Linienform durch das Lorentzprofil gegeben ist

$$\frac{dP}{df} = P \frac{1}{2\mathbf{p}} \frac{\Delta f}{(f - f_0)^2 + \Delta f^2/4} \sim \int_{\Delta t=0}^{\infty} w(\Delta t) \frac{\sin^2((\mathbf{w} - \mathbf{w}_0)\Delta t/2)}{((\mathbf{w} - \mathbf{w}_0)/2)^2} d\Delta t \quad \text{Gl. 3.14}$$

Die Breite des Lorentzprofils ist proportional zur Stoßrate  $r$

$$\Delta f = \frac{r}{\mathbf{p}} = b^2 n u_{rel} \approx b^2 n \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad \text{Gl. 3.15}$$

Die Stoßrate wiederum ist durch den Stoßquerschnitt  $\mathbf{p} b^2$  und die mittlere Relativgeschwindigkeit festgelegt. Da das Wechselwirkungspotential zwischen den Molekülen sehr steil abfällt (im Falle induzierter Dipolmomente wie  $r^{-6}$ ), ist der charakteristische Radius  $b$  etwa gleich der Molekülgröße. Im letzten Schritt haben wir anstelle des Erwartungswertes für die Relativgeschwindigkeit näherungsweise den Erwartungswert für das Geschwindigkeitsquadrat eines Moleküls der Masse  $m$  verwendet. Die Stoßverbreiterung ist proportional zur Teilchendichte  $n$ . Mit charakteristischen Werten finden wir für die Stoßverbreiterung

$$\Delta\nu \approx 0.1 \text{ cm}^{-1} \frac{p[\text{Pa}]}{10^5 \text{ Pa}}$$

Die intermolekularen Wechselwirkungen führen zudem zu einer druckabhängigen Verschiebung der Spektrallinie [Lindholm, 1941].

### 3.3 Die Berechnung von Linienstärken

Die Übergänge zwischen zwei Energieniveaus eines Atoms oder Moleküls können mit der Absorption oder der Emission eines Photons einhergehen. Sei der Zustand 2 mit  $E_2$  der energetisch höhergelegene („obere“) Zustand und der Zustand 1 mit  $E_1$  der untere Zustand. Dann ist der Übergang 1 nach 2 mit der Absorption eines Photons verbunden und die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeit- und Volumeneinheit  $P_{12}$  ist der monochromatischen Energiedichte  $u$  des Strahlungsfeldes bei der Übergangsfrequenz  $f$  proportional:

$$P_{12} = n_1 B_{12} u(f) \quad \text{Gl. 3.16}$$

Im umgekehrten Fall der Emission kehrt das Molekül in den unteren Zustand zurück, entweder ohne äußere Anregung (spontane Emission) oder unter dem Einfluß des Strahlungsfeldes (stimulierte Emission):

$$P_{21} = n_2 (A_{21} + B_{21} u(f)) \quad \text{Gl. 3.17}$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht liegt detailliertes Gleichgewicht vor, d. h. die Rate eines jeden Elementarprozesses und seiner Rückreaktion sind gleich. Außerdem ist dann die Anzahldichte  $n_i$  der Moleküle im Zustand  $i$  durch die Boltzmannverteilung bestimmt, so daß unter Beachtung des statistischen Gewichts  $g$  der Zustände gilt

$$\frac{n_i}{n} = \frac{g_i}{Q} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad \text{mit der Zustandssumme } Q = \sum_j g_j \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) \quad \text{Gl. 3.18}$$

Darin bezeichnet  $n$  die gesamte Anzahldichte des Moleküls in allen Zuständen. Aus der Übereinstimmung der Raten folgt zunächst, weil für  $T$  gegen unendlich auch  $u$  unendlich werden soll

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21} \quad \text{Gl. 3.19}$$

sowie

$$u(f) = \frac{A_{21}}{B_{21}} \frac{1}{\exp(hf/kT) - 1} \quad \text{Gl. 3.20}$$

Schließlich folgt das Verhältnis  $A_{21}/B_{21}$  unter Zuhilfenahme des Rayleigh-Jeansschen Strahlungsgesetzes

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h f^3}{c^3} \quad \text{Gl. 3.21}$$

Fassen wir zusammen: Unter der Annahme der Gültigkeit detaillierten Gleichgewichts und der Boltzmannstatistik folgen die Beziehungen Gleichung 3.19 und 3.21 zwischen den Einsteinkoeffizienten  $A_{21}$ ,  $B_{21}$  und  $B_{12}$ , sowie mit der klassischen Rayleigh-Jeans Näherung die monochromatische Energiedichte des Strahlungsfeldes im thermodynamischen Gleichgewicht (Plancksches Strahlungsgesetz, Gleichung 3.20) [Einstein, 1917]. Mit der monochromatischen Energiedichte liegt auch die isotrope monochromatische Intensität des Strahlungsfeldes  $B$  fest:

$$B(f) = \frac{c}{4\pi} u(f) \quad \text{Gl. 3.22}$$

Betrachten wir nun Strahlung der Intensität  $S(f)$ , die aus dem Raumwinkelelement kommend die Strecke  $dx$  in einem Gas zurücklegt, das sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Einerseits werden aus dem Strahl Photonen entsprechend dem Absorptionsvermögen  $\mathbf{k}(f)$  der Materie entfernt, andererseits entsprechend der Emissionsfunktion  $\mathbf{e}(f)$  hinzugefügt:

$$dS(f) = -S(f)\mathbf{k}(f)dx + \mathbf{e}(f)dx \quad \text{Gl. 3.23}$$

Die Intensität der Strahlung beim Durchgang durch die Schicht bleibt ungeändert und hat den durch die Planckfunktion bestimmten Wert  $B(f)$ , deshalb ist das Verhältnis von Emissionsfunktion zu Absorptionsvermögen („source function“) ebenfalls durch die Planckfunktion bestimmt:

$$\frac{\mathbf{e}(f)}{\mathbf{k}(f)} = S(f) = B(f) \quad \text{Gl. 3.24}$$

Der Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts ist in der Natur bestenfalls näherungsweise realisiert. Das Strahlungsfeld der Atmosphäre ist in weiten Spektralbereichen erheblich anisotrop und besteht aus einer Mischung von Strahlungsanteilen, die von Quellen ganz unterschiedlicher charakteristischer Temperatur emittiert werden: In weiten – hinreichend transparenten – Bereichen des mittleren Infraroten finden wir neben Strahlung aus verschiedenen Atmosphärenschichten Strahlung der Erdoberfläche sowie tagsüber das verdünnte Strahlungsfeld der etwa 6000 K heißen solaren Photosphäre.

Dieses Problem zwingt zur Einführung eines geeigneten Konzeptes, um das Strahlungstransportproblem in der Atmosphäre zugänglich zu machen: Solange die Besetzungszahlen der relevanten Zustände in einem Volumenelement durch die lokale kinetische Temperatur hinreichend genau bestimmt sind, so liegt lokales thermodynamisches Gleichgewicht („LTE: local thermodynamic equilibrium“) vor. Im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht behalten Gleichung 3.23 und 3.24 ihre Gültigkeit, denn Absorptionsvermögen und Emissionsfunktion sind allein durch die lokalen Besetzungsverhältnisse bestimmt, und Strahlung, deren Intensität gleich ist der Schwarzkörperstrahlung zur lokalen kinetischen Temperatur, verändert ihre Intensität nicht.

Im allgemeinen verändert sich die Intensität  $S_0(f)$  beim Durchgang durch eine isotherme und homogene Schicht der Dicke  $x$  gemäß Gleichungen 3.23 und 3.24

$$S(f, x) = S_0(f) \exp(-\mathbf{k}(f)x) + B(1 - \exp(-\mathbf{k}(f)x)) \quad \text{Gl. 3.25}$$

Strahlen wir beispielsweise eine Schwarzkörperstrahlung zu einer höheren Temperatur in die Gasschicht ein, so wird sich die Intensität durch das Überwiegen der Absorption verringern, und zwar am schnellsten in den Bereichen hohen Absorptionsvermögens. Sind die Signaturen hinreichend scharf und getrennt, beobachten wir Absorptionslinien. Beobachten wir dagegen aus dem Material hinaus gegen den kalten Hintergrund, so finden wir Emissionslinien an eben diesen spektralen Positionen. Optisch dicke Linienzentren besitzen in beiden Fällen gerade die Intensität der Schwarzkörperstrahlung der Gasschicht.

Wir suchen nun den Zusammenhang zwischen den Übergangsraten, wie sie durch die Einsteinkoeffizienten festgelegt sind, und dem Absorptionsvermögen des Gases. Das Gas zeige eine scharfe Spektrallinie, die vom Übergang zwischen den beiden Zuständen 1 und 2 herrührt. Der Absorptionskoeffizient  $\mathbf{k}(f)$  der Linie ist das Produkt aus der Anzahldichte der Teilchen  $n$ , der Linienstärke  $S$  und der auf 1 normierten dimensionslosen Linienprofilfunktion  $g(f)$ :

$$\mathbf{k}(f) = nSg(f) \quad \text{so daß} \quad S = \frac{1}{n} \int_{f=0}^{\infty} \mathbf{k}(f) df \quad \text{Gl. 3.26}$$

Das homogene und isotherme Gas fülle den ganzen Raum aus. Die monochromatische Energiedichte der Schwarzkörperstrahlung zur Temperatur des Gases sei  $u_B$ . Plötzlich erhöhe sich die Energiedichte des Strahlungsfeldes instantan an allen Orten um  $u_0$ , infolge einer gerichteten Strahlung der Intensität  $S_0(f)$  aus dem Raumwinkel  $d\Omega$ . Es gilt in der Gleichgewichtssituation

$$\frac{du}{dt} = 0 = hf(n_2 A_{21} + n_2 B_{21} u_B(f) - n_1 B_{12} u_B(f))g(f) \quad \text{Gl. 3.27}$$

und danach in der gestörten Situation

$$\frac{du}{dt} = hf(n_2 A_{21} + n_2 B_{21}(u_B(f) + u_0(f)) - n_1 B_{12}(u_B(f) + u_0(f)))g(f) \quad \text{Gl. 3.28}$$

Die Differenz beider Gleichungen liefert

$$\frac{du}{dt} = hf(n_2 B_{21} u_0(f) - n_1 B_{12} u_0(f))g(f) \quad \text{Gl. 3.29}$$

Die gleiche Beziehung besteht für die Intensität, denn  $S_0(f) = u_0(f)c/d\Omega$ . Der Brechungsindex sei nahe 1, dann folgt mit Gleichung 3.23:

$$-\mathbf{k}(f) = \frac{1}{S_0(f)} \frac{dS(f)}{dx} = \frac{1}{S_0(f)} \frac{dS(f)}{dt} \frac{dt}{dx} = \frac{hf}{c} (n_2 B_{21} - n_1 B_{12}) g(f) \quad \text{Gl. 3.30}$$

Mit den Beziehungen zwischen den Einsteinkoeffizienten ergibt sich nach Integration über den Frequenzbereich, der die Linie enthält, die Beziehung

$$S = \frac{c^2}{8\pi f^2} n_2 (\exp((E_2 - E_1)/kT) - 1) A_{21} \quad \text{Gl. 3.31}$$

Nun ist noch die Anzahldichte im Zustand  $n_2$  durch die gesamte Anzahldichte  $n$  in allen möglichen gebundenen Anregungszuständen auszudrücken:

$$\frac{n_2}{n} = \frac{g_2 \exp(-E_2/kT)}{\sum g_i \exp(-E_i/kT)} = \frac{1}{Q(T)} g_2 \exp(-E_2/kT) \quad \text{Gl. 3.32}$$

Darin bezeichnet  $Q$  die Zustandssumme, deren Berechnung die Kenntnis aller gebundenen Zustände des mit dem Strahlungsfeld wechselwirkenden Systems erfordert. Unter Verwendung von Gleichung 3.32 läßt sich 3.31 schreiben als

$$S = \frac{c^2}{8\pi f^2} \frac{ng_2}{Q(T)} \exp(-E_2/kT) (\exp((E_2 - E_1)/kT) - 1) A_{21} \quad \text{Gl. 3.33}$$

In der Praxis lassen sich selbst für einfache Moleküle weder die Linienpositionen noch die Übergangsraten  $A_{21}$  mit ausreichender Genauigkeit berechnen. Vielmehr werden zur Bestimmung von Liniendaten Labormessungen herangezogen und die Ergebnisse tabelliert. Die umfangreichste Liniendatenbank für den infraroten Spektralbereich ist HITRAN [Rothman et al., 1998]. Für mehr als drei Dutzend Gase, die für die atmosphärische Fernerkundung relevant sind, enthält HITRAN zu zahlreichen Linien die spektroskopische Kennung des Übergangs, die Linienstärke zu einer Referenztemperatur und die Energie  $E_1$  sowie die nötigen Angaben zur Beschreibung der Linienform. Auch Angaben zur Temperaturabhängigkeit der Zustandssummen  $Q$  der verschiedenen Isotopomere sind gemacht. Dann läßt sich nach Gl. 3.33 die Linienstärke auch bei anderen Temperaturen als der Referenztemperatur berechnen. Bei der Verwendung der Liniendaten für die Berechnung atmosphärischer Spektren ist zu beachten, daß die vorliegenden Häufigkeitsverhältnisse der Isotopomere möglicherweise abweichen von den Werten, die den in HITRAN angegebenen Linienstärken zugrunde liegen.

### 3.4 Die Berechnung synthetischer Spektren

In den vorhergehenden Abschnitten wurde gezeigt, wie sich in jedem Volumenelement entlang eines Sehstrahles das Absorptionsvermögen der Luft prinzipiell berechnen läßt. Im sichtbaren Spektralbereich ist zudem die Streuung der Strahlung an Luftmolekülen zu berücksichtigen. Der Einfluß der Streuung erschwert das Strahlungstransportproblem

wesentlich, weil Licht in den Sehstrahl eingestreut werden kann. Aufgrund der  $f^4$ -Abhängigkeit der Rayleighstreuung kann die Streuung an den Luftmolekülen im infraroten Spektralbereich vernachlässigt werden. Sofern die Atmosphäre wolkenfrei und die Aerosolkonzentration nicht ungewöhnlich hoch ist, ist der Ansatz reiner Absorption gerechtfertigt. Die Strahlungsübertragungsgleichung lautet dann

$$S(f, x_B) = B(f, T_{backgrnd}) \exp(-\mathbf{t}(f, x_B, \infty)) + \int_{x=x_B}^{\infty} \mathbf{k}(f, x) B(f, T(x)) \exp(-\mathbf{t}(f, x_B, x)) dx$$

Gl. 3.34

mit der optischen Dicke  $\mathbf{t}$

$$\mathbf{t}(x_B, x) = \int_{x'=x_B}^x \mathbf{k}(x') dx'$$

Gl. 3.35

Die Wegintegration ist entlang des Sehstrahles auszuführen, also im allgemeinen nicht entlang einer Geraden, sondern entlang einer Kurve, deren lokale Krümmung durch den Gradienten des atmosphärischen Brechungsindex bestimmt ist [Hase und Höpfner, 1999].

Die Eigenemission der Atmosphäre ist bei einer Absorptionsmessung gegen die Sonne im ganzen mittleren Infrarotbereich nahezu vernachlässigbar (Bei  $500 \text{ cm}^{-1}$  erreicht das Intensitätsverhältnis zweier Schwarzkörper bei Temperaturen von 270 K bzw. 6000 K den Wert 0.01). In dieser Näherung vereinfacht sich die Strahlungsübertragungsgleichung zu

$$S(f, x_B) = B(f, T_{Sonne}) \exp(-\mathbf{t}(f, x_B, \infty))$$

Gl. 3.36

Mit Gleichung 3.34 ist die Aufgabe, die am Ort des Beobachters aus einer bestimmten Richtung zu beobachtende Intensität zu bestimmen, formal gelöst. Diese berechnete Intensitätsverteilung nennen wir das eingestrahltete Spektrum  $S$ . Aus diesem Spektrum wird unter Zuhilfenahme der instrumentellen Charakterisierung das meßbare Spektrum  $\tilde{S}$  berechnet:

$$\tilde{S}(f_0, x_B) = \int_{f=f_0-\Delta f}^{f_0+\Delta f} (C(f_0) + T(f)S(f, x_B)) ILS(f_0 - f, f) df$$

Gl. 3.37

Diese Gleichung enthält alle Freiheitsgrade der üblicherweise verwendeten Instrumentenmodelle. Wesentlicher Bestandteil ist die Faltung des eingestrahlteten Spektrums  $S(f)$  mit dem Apparateprofil  $A$  des Spektrometers, wodurch beschrieben wird, wie das Spektrometer eine eingestrahlte monochromatische Linie abbildet. Die Fläche unter dem Apparateprofil sei auf 1 normiert. Wir haben das Faltungsintegral in der angegebenen Gleichung sogleich auf eine spektrale Umgebung beschränkt, unter der Annahme, daß die übrigen Beiträge vernachlässigbar sind. Die Funktion  $T$  gibt den spektralen Empfindlichkeitsverlauf des Instrumentes an. Wenn  $T$  im Integrationsbereich nur wenig variiert, darf dieser Anteil vor das Integral gezogen werden. Zusätzlich erscheint ein instrumentell bedingter Strahlungsbeitrag

$C$ . Meist ist die Annahme gerechtfertigt, daß  $T$  und  $C$  im Integrationsintervall nur wenig variieren, also repräsentative Werte  $T(f_0)$  und  $C(f_0)$  vor das Integral gezogen werden dürfen.

Falls das berechnete eingestrahlte Spektrum  $S$  das am Beobachtungsort tatsächlich vorliegende Spektrum darstellt und die Charakterisierung des Spektrometers zutreffend ist, so werden sich das meßbare und das durch den Beobachter tatsächlich gemessene Spektrum nur noch durch das in der Messung unvermeidliche Rauschen unterscheiden.

Zur Berechnung der synthetischen Spektren (also des eingestrahlteten und des meßbaren Spektrums) wird der am IMK entwickelte außerordentlich mächtige Strahlungsübertragungscode KOPRA (Karlsruhe Optimised and Precise Radiative Transfer Code) verwendet [Höpfner et al., 1998; Kuntz et al., 1998; Stiller et al., 1998]. Die benötigten Eingabegrößen sind der Ort des Beobachters und Richtung des Sehstrahls, Vertikalprofile für Temperatur und Druck, die Mischungsverhältnisse der relevanten Gase sowie die Parameter des Instrumentenmodells.

Für die numerische Berechnung wird das Strahlungstransportproblem diskretisiert, sowohl im Hinblick auf die Integration entlang des Sehstrahles, als auch hinsichtlich der spektralen Abszisse. Die zulässige spektrale Diskretisierungsweite im eingestrahlteten Spektrum hängt von der Schärfe der enthaltenen spektralen Strukturen ab, die Diskretisierungsweite im meßbaren Spektrum ist durch das Auflösungsvermögen des Spektrometers bestimmt (siehe Abschnitt 4.3). Die diskrete Form der Strahlungsübertragungsgleichung im Absorptionsfall lautet:

$$S(f_i, x_B) = B(f_i, T_{\text{Sonne}}) \exp\left(-\sum_{j,k} \mathbf{k}_{jk} c_{jk} n_j d_j\right) \quad \text{Gl. 3.38}$$

Der Index  $i$  bestimmt die spektrale Stützstelle. Die Summation erfolgt über alle Wegelemente (Index  $j$ ) und Gase (Index  $k$ ),  $d$  bezeichnet die Weglänge des Sehstrahls und  $n$  die Anzahldichte von Luftmolekülen in der jeweiligen Schicht.  $\mathbf{k}$  ist das spezifische Absorptionsvermögen und  $c$  das Mischungsverhältnis des Gases  $k$  in Schicht  $j$ .

Für die Inversion atmosphärischer Spurengase wird neben dem meßbaren Spektrum zu einem gewählten Satz von Eingabeparametern auch die Reaktion des meßbaren Spektrums bei Variation eines jeden der zu invertierenden Parameter benötigt. Diese Ableitungen werden ebenfalls von KOPRA zur Verfügung gestellt. Im Absorptionsfall berechnet sich die Ableitung nach dem Mischungsverhältnis des Gases  $k$  in Schicht  $j$  nach Gleichung 3.38 zu

$$\frac{dS(f_i, x_B)}{dc_{jk}} = -\mathbf{k}_{jk} n_j d_j B(f_i, T_{\text{Sonne}}) \exp\left(-\sum_{j,k} \mathbf{k}_{jk} c_{jk} n_j d_j\right) \quad \text{Gl. 3.39}$$

### 3.5 Meßgeometrien der atmosphärischen Fernerkundung

Es sind im wesentlichen drei verschiedene Geometrien des Sehstrahles denkbar: Von einem Ort der Atmosphäre kann die Blickrichtung hinunter zum Fußpunkt gewählt werden

(Nadirsondierung), streifend durch die Atmosphäre (Horizontsondierung), oder nach oben (Vertikalsondierung). Dem Beobachter am Boden bleibt nur der Blick nach oben durch die ganze Atmosphäre, im Falle einer Absorptionsmessung ist der Sehstrahl zu jedem Zeitpunkt durch die Stellung der Sonne vollständig festgelegt. In diesem Abschnitt sollen die Möglichkeiten bodengebundener Absorptionsmessungen kurz mit denen der Horizontsondierung in Emission vom Stratosphärenballon aus gegenübergestellt werden:

- Der wesentliche Unterschied im Hinblick auf die Inversion von Spurengasprofilen ist darin zu sehen, daß bei der Horizontsondierung Spektren zu verschiedenen Tangentenhöhen aufgenommen werden können. Ein derartiger Satz von Spektren enthält *wesentlich* mehr Höheninformation als eine Messung, zu der alle Schichten beitragen. Allerdings ist erheblicher experimenteller Aufwand vonnöten, um die gewünschten Tangentenhöhen genau einzustellen und die Stabilität der Sichtlinie während der Messung zu gewährleisten. Bereits kleine Fehler in der Tangentenhöhe verderben die Profilinformaton. Eine Unsicherheit des Sehstrahles bei der Bodenmessung entspricht einer kleinen Änderung der Luftmasse und führt zu einer entsprechenden Skalierung des Spurengasprofils, ohne die Profilform nennenswert zu beeinflussen.
- Eine Absorptionsmessung erfordert keine hohe Qualität der Ordinatenkalibrierung der Spektren, denn die Stärke einer Signatur stellt sich im wesentlichen prozentual zum umgebenden Kontinuum dar. Zudem ist die Intensität der Spektren größer. Das Gerät muß nicht gekühlt werden, und es ist ein wesentlich höheres spektrales Auflösungsvermögen erreichbar. Allein diesem Umstand ist es zu verdanken, daß überhaupt Höheninformation gewonnen werden kann: Das Linienprofil wird aufgelöst.
- Die Eigenemission der Atmosphäre ist bei einer Absorptionsmessung gegen die Sonne vernachlässigbar. Man kann nicht wie im Emissionsfall zusätzliche Höheninformation daraus beziehen, daß unterschiedlich starke Linien eines Gases in verschiedenen Entfernungen vom Beobachter optisch dick werden. Darin liegt jedoch zugleich ein Vorteil, da das Temperaturprofil nur über die Temperaturabhängigkeit des Absorptionsvermögens eingeht und nicht zusätzlich über die Emission. Die Ergebnisse sind demnach weniger sensitiv gegenüber Fehlern im Temperaturprofil.
- Da man nicht auf die Eigenemission der Atmosphäre angewiesen ist, sind spektrale Signaturen im nahen Infraroten zugänglich, die für die Emissionsbeobachtung nicht nutzbar sind.

## **4. Das Fourierspektrometer**

*„If we now proceed to examine the dimension of the fringes, under different circumstances, we may calculate the differences of the lengths of the paths described by the portions of the light...; and we shall find, that where the lengths are equal, the light always remains white; but that, where either the brightest light, or the light of any given color, disappears and reappears, a first, a second, or a third time, the differences of the lengths of the paths of the two proportions are in arithmetical progression, as nearly as we can expect experiments of this kind to agree with each other.“*

Thomas Young

In diesem Kapitel sind die Grundlagen der Fourierspektroskopie beschrieben. Zunächst wird die Funktionsweise des Fourierspektrometers skizziert. Danach wird das mathematische Hilfsmittel eingeführt, um aus dem direkten Meßprodukt des Fourierspektrometers – dem Interferogramm – das gesuchte Spektrum zu gewinnen: Die Fouriertransformation. Die folgenden Abschnitte behandeln Aspekte der Fourierspektroskopie, die im Zusammenhang mit den spektralen Abbildungseigenschaften des Spektrometers stehen: Die maximale optischen Wegdifferenz, bis zu der das Interferogramm aufgezeichnet wird, legt das spektrale Auflösungsvermögen fest. Das Konzept des Apparateprofils wird eingeführt. (Das Apparateprofil ist das Abbild einer eingestrahnten monochromatischen Linie im gemessenen Spektrum.) Es wird gezeigt, wie das Apparateprofil durch das endliche Gesichtsfeld des Interferometers verändert wird. Die numerische Apodisierung als Mittel zur Einstellung eines gewünschten Apparateprofils wird vorgestellt. Nachfolgend wird die einseitige Interferogrammaufnahme behandelt. Bei diesem Verfahren ist die maximale optische Wegdifferenz nur auf einer Seite des Interferogramms realisiert. Auch die hochauflösenden Spektrometer von Bruker, die am IMK betrieben werden, nehmen nur einseitige Interferogramme auf. Das Kapitel schließt mit einigen Betrachtungen zum Rauschen und zieht einen Vergleich zwischen dispersivem und Fourierspektrometer. Diese Bemerkungen sind aufgrund der stürmischen Entwicklungen im Bereich der Detektorzeilen und Detektorarrays von allgemeinem Interesse.

### **4.1 Funktionsweise des Fourierspektrometers**

Die Arbeitsweise eines klassischen Spektrometers ist abbildend: Ein dispersives Element nimmt eine wellenlängenabhängige Richtungsablenkung der eintretenden Strahlung vor, das Spektrum der zu untersuchenden Strahlung wird – etwa mit einer Zeile einzelner Detektorelemente – aufgezeichnet. Ein Fourierspektrometer dagegen analysiert die Kohärenz der zu untersuchenden Strahlung, ohne die einzelnen spektralen Anteile zu separieren. Dazu wird die einfallende Strahlung in einem Interferometer zunächst in zwei Teilbündel getrennt und nach Einführung eines Wegunterschiedes  $x$  in einem der beiden Teilbündel rekombiniert. Das aufgezeichnete Signal ist die Intensitätsmodulation des rekombinierten Strahles als Funktion der Wegdifferenz. Dies ist das Interferogramm  $I(x)$ . Jedes

infinitesimale Spektralintervall des eingestrahnten Spektrums bewirkt eine sinusförmige Helligkeitsmodulation entlang des Interferogramms, deren Amplitude proportional zur Intensität im Spektralintervall und deren Ortsfrequenz proportional zur reziproken Wellenlänge ist. Das Spektrum der zu untersuchenden Strahlung kann offensichtlich aus dem Interferogramm mittels einer Frequenzanalyse, also durch Anwendung einer Fouriertransformation, gewonnen werden. Abbildung 4.1 zeigt ein Fourierspektrometer in schematischer Darstellung.

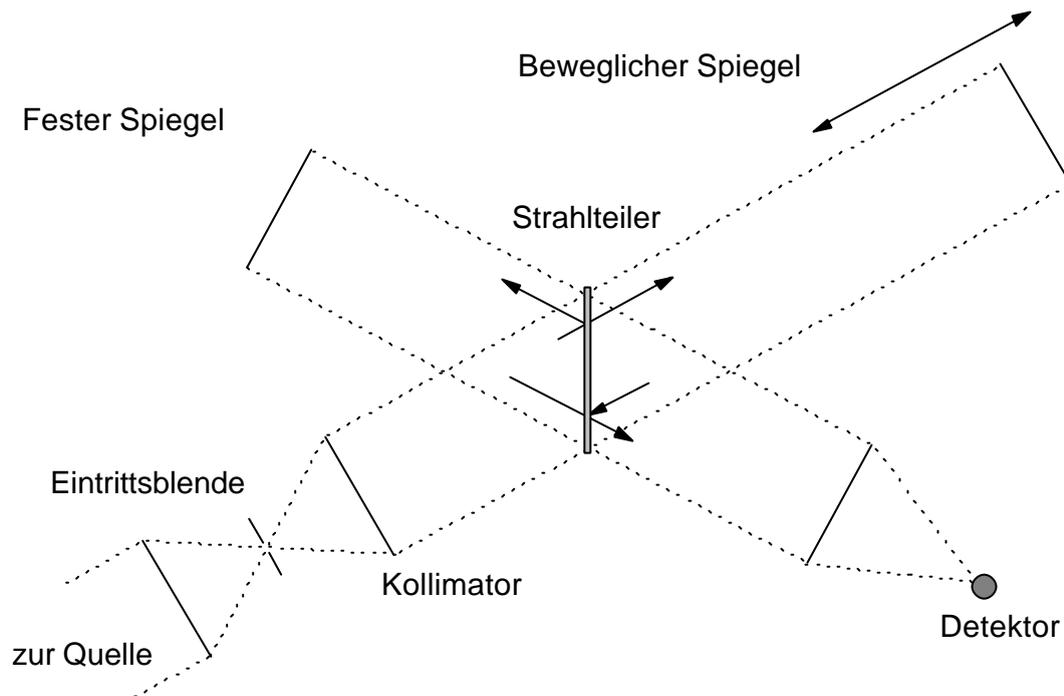


Abb. 4.1: Skizze eines Fourierspektrometers. Die Quelle wird auf die Eintrittsblende abgebildet. Hier wird das Gesichtsfeld des Interferometers festgelegt. Der Strahlteiler trennt die einfallende Strahlung in zwei Teilbündel und recombiniert die Teilbündel nach deren Reflektion am feststehenden bzw. beweglichen Spiegel. Die modulierte Strahlung wird dem Detektor zugeführt. Die Darstellung ist grob schematisch. Anstelle von Spiegeln werden oft Retroreflektoren eingesetzt, das Gesichtsfeld des Interferometers kann beispielsweise auch im Kaltraum des Detektors festgelegt werden.

## 4.2 Die Fouriertransformation

Die Fouriertransformation ist die Vorschrift zum Übergang zwischen zwei Darstellungsmöglichkeiten derselben komplexen Funktion. Die Funktion wird entweder bestimmt durch den komplexen Funktionswert an jedem Ort  $x$ , oder durch die komplexen Amplituden zu überlagernder ebener Wellen. Die Basisfunktionen der Ortsdarstellung sind Diracsche Deltafunktionen  $\delta(x)$ , die Basisfunktionen der spektralen Darstellung die besagten Wellen  $\exp(2\pi i\nu x)$ . Beide Sätze von Basisfunktionen sind orthogonal:

$$\int_{x=-\infty}^{+\infty} \mathbf{d}(x-x') \mathbf{d}(x-x'') dx = \mathbf{d}(x'-x'') \quad \text{Gl. 4.1}$$

$$\int_{x=-\infty}^{+\infty} \exp(2\mathbf{p}iv'x) \exp(-2\mathbf{p}iv''x) dx = \mathbf{d}(v'-v'') \quad \text{Gl. 4.2}$$

Tatsächlich ist jede Basisfunktion des Ortsraumes darstellbar als Superposition ebener Wellen, dies sichert die Vollständigkeit des spektralen Basissystems

$$\mathbf{d}(x) = \int_{v=-\infty}^{+\infty} \exp(2\mathbf{p}ivx) dv \quad \text{Gl. 4.3}$$

Die Ortsdarstellung einer Funktion  $G(x)$  ist die Fouriersynthese der spektralen Darstellung  $g(v)$

$$G(x) = F^+(g) = \int_{v=-\infty}^{+\infty} g(v) \exp(2\mathbf{p}ivx) dv \quad \text{Gl. 4.4}$$

Die spektrale Darstellung wird durch die Fourieranalyse zurückgewonnen

$$g(v) = F^-(G) = \int_{x=-\infty}^{+\infty} G(x) \exp(-2\mathbf{p}ivx) dx \quad \text{Gl. 4.5}$$

Mit der Definition der Fouriertransformation (Gleichungen 4.4 und 4.5), der Orthogonalität der Basisfunktionen (Gleichungen 4.1 und 4.2), sowie der Vollständigkeitsrelation (Gleichung 4.3), lassen sich die folgenden wichtigen Theoreme gewinnen:

- **Linearität**

Die Fouriertransformation ist linear. Sei  $G(x) = G_1(x) + G_2(x) + \dots$ . Dann ist

$$g(v) = g_1(v) + g_2(v) + g_3(v) + \dots \quad \text{Gl. 4.6}$$

- **Translation**

Translation in einem der Darstellungsräume ist äquivalent zu einer Phasendrehung im anderen Darstellungsraum

$$\begin{aligned} G(x-x') &\leftrightarrow \exp(2\mathbf{p}ix'v) g(v) \\ g(v-v') &\leftrightarrow \exp(-2\mathbf{p}ixv') G(x) \end{aligned} \quad \text{Gl. 4.7}$$

- **Differentiation**

Ableitung in einem der Darstellungsräume ist äquivalent zu Multiplikation mit  $2\mathbf{p}iv$  bzw.  $-2\mathbf{p}ix$  im anderen Darstellungsraum

$$\frac{dG}{dx} \leftrightarrow 2\pi i v g(v)$$

$$\frac{dg}{dv} \leftrightarrow -2\pi i x G(x) \quad \text{Gl. 4.8}$$

- **Faltungstheorem**

Es seien zwei Funktionen  $g$  und  $h$  im Spektralraum (bzw.  $G$  und  $H$  im Interferogrammraum) gegeben. Das Faltungsprodukt dieser Funktionen ist gleich der Fourieranalyse (Fouriersynthese) des Produktes ihrer Fouriersynthesen (Fourieranalysen).

$$g \otimes h(v_0) = \int_{v=-\infty}^{+\infty} g(v)h(v-v_0)dv = F^{-}\{F^{+}(g)F^{+}(h)\}$$

$$G \otimes H(x_0) = \int_{x=-\infty}^{+\infty} G(x)H(x-x_0)dx = F^{+}\{F^{-}(G)F^{-}(H)\} \quad \text{Gl. 4.9}$$

- **Ableitung des Faltungsproduktes**

Bei der Ableitung eines Faltungsproduktes ist nur eine der beiden enthaltenen Funktionen abzuleiten:

$$\frac{d(g \otimes h)}{dv} = \frac{dg}{dv} h + g \frac{dh}{dv} \quad \text{Gl. 4.10}$$

- **Rayleighs Theorem**

Rayleighs Theorem setzt die Amplituden im Spektralraum und Interferogrammraum in Verbindung. Es gilt (der Stern bezeichne komplexe Konjugation)

$$\int_{x=-\infty}^{+\infty} G^* G dx = \int_{v=-\infty}^{+\infty} g^* g dv \quad \text{Gl. 4.11}$$

### 4.3 Die diskrete Fouriertransformation

Um die Fouriertransformation auf gemessene, in digitaler Form vorliegende Daten anzuwenden, ist auf eine diskrete Formulierung überzugehen. Die Abtastung einer kontinuierlich gedachten Funktion erfolge äquidistant im Ortsraum mit Abstand  $\Delta x$ . Der Verlauf der Funktion ist durch die Abtastung nur dann eindeutig bestimmt, wenn die Bandbreite des Signals begrenzt ist. Beschränken wir uns hier der Übersichtlichkeit halber auf den Bereich kleinster Ortsfrequenzen. Die kontinuierliche Funktion darf dann keine Frequenzen oberhalb

$$v_N = \frac{1}{2\Delta x} \quad \text{Gl. 4.12}$$

enthalten. Dies ist die Nyquist-Frequenz. Enthält das Signal höherfrequente Anteile, so erscheinen diese bei Anwendung der diskreten Fourieranalyse in den Nutzbereich  $0 \dots v_N$  eingespiegelt. Die eindeutige Rekonstruktion des kontinuierlichen Funktionsverlaufes ist nicht mehr möglich.

Die diskrete Fouriertransformation läßt sich aus der kontinuierlichen Fouriertransformation formal gewinnen, indem im Ortsbereich mit einer Kammfunktion begrenzter Länge multipliziert wird [Beer, 1992]. Es ergibt sich

$$G_m = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^{N-1} g_n \exp(2\pi i n m / N)$$

$$g_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m=0}^{N-1} G_m \exp(-2\pi i n m / N) \quad \text{Gl. 4.13}$$

Die Zahl der benötigten Rechenoperationen wächst mit der Anzahl der Stützstellen  $N$ . Für die direkte Auswertung der Gleichungen 4.13 werden  $2N^2$  Rechenoperationen benötigt. Unter Ausnutzung aller Rechenvorteile (schnelle Fouriertransformation nach Cooley und Tukey) dagegen benötigt man nur  $3N \log_2 N$  Operationen [Cooley und Tukey, 1965]. Allerdings muß die Zahl der Stützstellen dann eine Potenz von 2 sein.

#### 4.4 Vom Interferogramm zum Spektrum: Das Apparateprofil

Im Falle des Fourierspektrometers ist die spektrale Darstellung nach Gl. 4.5 dem gemessenen Spektrum gleichzusetzen. Die Ortsdarstellung ist das Interferogramm. Das eingestrahelte Spektrum notieren wir als Funktion der reziproken Wellenlänge  $S_{ein}(v)$ . Der Imaginärteil von  $S_{ein}$  ist Null, aus Gründen der Rechentechnik definieren wir das eingestrahelte Spektrum als achsensymmetrische reelle Funktion der Wellenzahl  $v$ . Es gelte also  $S_{ein}(v) = S_{ein}(-v)$  (deshalb tritt in Gleichung 4.14 ein Faktor  $1/2$  auf). Nach Abschnitt 4.2 gilt:

$$I(x) = \frac{1}{2} F^+(S_{ein}) = \frac{1}{2} \int_{v=-\infty}^{+\infty} S_{ein}(v) \exp(ij(v)) \exp(2\pi i v x) dv \quad \text{Gl. 4.14}$$

$$S_{mess}(v) = F^-(I) = \exp(-ij(v)) \int_{x=-L}^{+L} I(x) \exp(-2\pi i v x) dx \quad \text{Gl. 4.15}$$

Die Dimensionen der Größen  $S$  und  $I$  sind hier unberücksichtigt geblieben. Die Gleichungen sind durch entsprechende Vorfaktoren dimensionsmäßig richtiggestellt zu denken. Meist wird  $I$  als elektrische Größe (elektrische Spannung, Einheit Volt) vorliegen, während  $S$  ein Fluß oder eine Intensität sein kann. In der Praxis geschieht die absolute Kalibrierung ohnehin mithilfe einer Schwarzkörpermessung durch Verhältnisbildung. Ist die Eigenemission des Spektrometers nicht vernachlässigbar, wird die Kalibrierung aufwendig

und erfordert Schwarzkörpermessungen zu verschiedenen Temperaturen [Schreiber, 1999; Trieschmann, 2000].

In den Gleichungen 4.14 und 4.15 ist berücksichtigt, daß die Modulation zu einer gegebenen Ortsfrequenz in einem realen Interferogramm eine individuelle Phasenlage  $\mathbf{j}(\nu)$  besitzt (siehe dazu Abschnitt 4.6). Wir verfügen  $\mathbf{j}(\nu) = -\mathbf{j}(-\nu)$ . Außerdem ist das Intervall, in dem das Interferogramm aufgezeichnet wird, auf  $-L$  bis  $L$  um den Ursprung begrenzt. Aus dieser Beschränkung folgt mit dem Faltungssatz das Apparateprofil des Fourierspektrometers

$$S_{mess}(\nu) = S_{ein}(\nu) \otimes \int_{x=-L}^{+L} \exp(-2\mathbf{p}i\nu x) dx = S_{ein}(\nu) \otimes \frac{1}{\mathbf{p}} \frac{\sin(2\mathbf{p}\nu L)}{\nu} \quad \text{Gl. 4.16}$$

Die Sincfunktion als Fourieranalyse der Rechtecksfunktion ist demnach das Apparateprofil des idealen Fourierspektrometers mit infinitesimalem Gesichtsfeld. Um sicherzustellen, daß die Integration über  $S_{mess}$  und  $S_{ein}$  den gleichen Wert ergibt, ist das Apparateprofil stets so zu normieren, daß die Integration über das Apparateprofil entlang der spektralen Abszisse den Wert 1 ergibt.

## 4.5 Selbstapodisierung und numerische Apodisierung

Das reale Fourierspektrometer nimmt Strahlung aus einem endlichen Raumwinkel auf. Dadurch wird das Apparateprofil verändert, denn eine elementargeometrische Konstruktion zeigt, daß die Wegdifferenz der Teilstrahlen im Interferometer von der Strahlneigung abhängt. Sei  $x$  die Wegdifferenz entlang der optischen Achse. Dann ist die Wegdifferenz bei einer Strahlneigung  $\mathbf{a}$  verkürzt entsprechend

$$x(\mathbf{a}) = x \cos(\mathbf{a}) \quad \text{Gl. 4.17}$$

Das Gesichtsfeld des Interferometers wird meist durch eine kreisförmige Blende in der Brennebene des Kollimators begrenzt (siehe Abb. 4.1). Im Interferometer sind demnach Strahlneigungen bis zu einem maximalen Wert  $\mathbf{a}_{\max}$  zugelassen. Sind Ausleuchtung und Detektionsempfindlichkeit über das Gesichtsfeld konstant, so ist der resultierende Modulationsverlauf bei monochromatischer Beleuchtung mit Strahlung der Wellenzahl  $\nu_0$  gegeben durch das Raumwinkelintegral

$$I(x) \sim \int_{\mathbf{a}=0}^{\mathbf{a}_{\max}} \int_{\mathbf{j}=0}^{2\mathbf{p}} \cos(2\mathbf{p}\nu_0 x \cos(\mathbf{a})) \sin(\mathbf{a}) d\mathbf{a} d\mathbf{j} \quad \text{Gl. 4.18}$$

Die Substitution  $\nu = \nu_0 \cos(\mathbf{a})$  führt auf

$$I(x) \sim \int_{\nu=\nu_0 \cos(\mathbf{a}_{\max})}^{\nu_0} \cos(2\mathbf{p}\nu x) d\nu \quad \text{Gl. 4.19}$$

Das ist das Interferogramm eines spektralen Rechtecks, das sich von  $\nu_0 \cos(\mathbf{a}_{\max})$  bis  $\nu_0$  erstreckt. In guter Näherung ist seine Breite  $\Delta\nu$

$$\Delta\nu = \frac{1}{2} \nu_0 \mathbf{a}_{\max}^2 \quad \text{Gl. 4.20}$$

Um die endliche Blendenöffnung zu berücksichtigen, ist im Spektralraum demnach mit einem spektralen Rechteck zu falten, das um seine halbe Breite zu kleineren Wellenzahlen verschoben ist. Dadurch wird eine entsprechende Verschiebung des gemessenen Spektrums entlang der spektralen Abszisse bewirkt. Da die Breite des Rechtecks proportional zu  $\nu_0$  ist, wird das Apparateprofil wellenzahlabhängig.

Im Interferogramm entspricht der Faltung mit dem Rechteck ein sincförmiger Modulationsverlauf. Eine wegabhängige Variation der Modulationseffizienz wird Apodisierung genannt. Der mit der Blendenöffnung verbundene Anteil ist die Selbstapodisierung des Interferometers. Sie berechnet sich zu

$$M_{\text{self}}(x) = \frac{\sin(\mathbf{p}\Delta\nu x)}{\mathbf{p}\Delta\nu x} \quad \text{Gl. 4.21}$$

Der Vollständigkeit halber sei angemerkt, daß aufgrund von Beugungseffekten im Interferometer die Modulation etwas schneller mit der Wegdifferenz abfällt, als nach Gleichung 4.21 berechnet wird [Tango und Twiss, 1974]. Der Apodisierungsbeitrag durch Beugung ist gegenüber dem ausgeführten geometrischen Effekt vernachlässigbar, solange das Beugungsscheibchen des Kollimators merklich kleiner ist als die Eintrittsblende. Es sei  $f$  die Brennweite des Kollimators,  $r$  der Radius der Eintrittsblende und  $D$  die freie Öffnung des Interferometers. Der Anteil der Beugung ist vernachlässigbar, solange

$$\frac{1}{\nu D} \ll \frac{r}{f} \quad \text{Gl. 4.22}$$

Diese Ungleichung ist für typische, im mittleren Infraroten eingesetzte Fourierspektrometer erfüllt. Schließlich ist zu beachten, daß ein Fourierspektrometer aufgrund von wegabhängiger Vignettierung einen von Gleichung 4.21 abweichenden Verlauf der Selbstapodisierung zeigen kann.

Welcher Winkel  $\mathbf{a}_{\max}$  stellt die beste Wahl dar? Einerseits steigt die aufgenommene Leistung quadratisch mit  $\mathbf{a}_{\max}$ , während sich die Modulationseffizienz bei maximaler Wegdifferenz  $L$  gemäß Gleichung 4.21 vermindert. Die Forderung, daß die Modulation bei der größten beitragenden Wellenzahl  $\nu$  und maximaler Wegdifferenz  $L$  möglichst groß werde, führt auf

$$\mathbf{a}_{\max} = \frac{1}{\sqrt{L\nu}} \quad \text{Gl. 4.23}$$

Es kann vorteilhaft sein, auf das Interferogramm vor der Fourieranalyse eine zusätzliche numerische Apodisierung anzuwenden. Dadurch läßt sich das Apparateprofil gezielt verändern, etwa mit dem Ziel, die starken Nebenschwingungen des nahezu sincförmigen Apparateprofils zu unterdrücken. Allerdings gibt es unerwünschte Nebenwirkungen: Das spektrale Auflösungsvermögen wird reduziert, und die Korrelationen zwischen Meßwerten an verschiedenen spektralen Positionen wird verstärkt. Im Anhang A ist ein Überblick über die gängigen Apodisierungsfunktionen gegeben.

#### 4.6 Einseitige Interferogrammaufnahme und die Wirkung von Phasenfehlern

In den Gleichungen 4.14 und 4.15 ist bereits berücksichtigt, daß die Modulation zu einer gegebenen Ortsfrequenz in einem realen Interferogramm eine individuelle Phasenlage  $j(\nu)$  besitzt. Dies hat eine Vielzahl von Ursachen, wie frequenzabhängige Laufzeiten in der Elektronik, Dispersion im Strahlteiler oder die vorgenommene Wahl des Nullpunktes auf der  $x$ -Achse. Jedenfalls ist im allgemeinen die Annahme gerechtfertigt, daß das Phasenspektrum keine spektral hochaufgelösten Strukturen zeigt. Dann kann das Phasenspektrum aus einem kleinen Ausschnitt des Interferogrammes um  $x=0$  herum rekonstruiert werden und das Interferogramm muß nicht zweiseitig bis zur vollen Auflösung des Instrumentes aufgezeichnet werden. Dieser Umstand erlaubt es, hochauflösende Spektrometer vergleichsweise kompakt aufzubauen. Die Berechnung des Phasenspektrums erfolgt aus einem kleinen, zum Ursprung symmetrischen Ausschnitt des Interferogramms, der sich von  $-eL$  bis  $eL$  erstrecken möge:

$$\exp(ij(\nu)) = \frac{\int_{x=-eL}^{eL} M_{\text{numeric}} I \exp(-2\pi i \nu x) dx}{\left| \int_{x=-eL}^{eL} M_{\text{numeric}} I \exp(-2\pi i \nu x) dx \right|} \quad \text{Gl. 4.24}$$

Die Einführung der Apodisierungsfunktion  $M_{\text{numeric}}$  dient zur Unterdrückung der Nebenschwingungen der Sincfunktion. Andernfalls würde die Phaseninformation in spektralen Bereichen, die nur wenig Fluß enthalten, durch die Nebenschwingungen benachbarter Bereiche gestört. Die Anwendung eines niederaufgelösten Phasenspektrums empfiehlt sich auch bei zweiseitiger Interferogrammaufzeichnung, andernfalls würde das Rauschen im gemessenen Spektrum unnötigerweise um einen Faktor  $2^{1/2}$  erhöht [Forman et al., 1966; Chase, 1982].

Für das gemessene Spektrum  $S(\nu)$  können wir schreiben

$$S(\nu) = \text{Re} \left[ \exp(ij(\nu)) \int_{x=-L}^L I(1+R) \exp(-2\pi i \nu x) dx \right] \quad \text{Gl. 4.25}$$

Dabei ist  $R(x)$  eine reelle, ungerade Funktion

$$\begin{aligned}
R(x) &= -1 && \text{für } x \leq -eL \\
R(x) &= \frac{x}{eL} && \text{für } -eL \leq x \leq eL \\
R(x) &= 1 && \text{für } x \geq eL
\end{aligned}$$

Damit wird das Interferogramm faktisch nur im Meßbereich  $-eL$  bis  $L$  benötigt. Um Beziehung 4.25 zu verifizieren, muß noch gezeigt werden, daß der zusätzlich eingeführte Term  $U(v)$  rein imaginär ist:

$$U(v) = \exp(i\mathbf{j}(v)) \int_{x=-L}^L R(x) \exp(-2\mathbf{p}i v x) dx \quad \text{Gl. 4.26}$$

Dazu ersetzen wir das Interferogramm nach Gleichung 4.15 und finden aufgrund der Punktsymmetrie von  $R$

$$U(v) = \int_{x=-L}^L R(x) \int_{v'=-\infty}^{+\infty} S_{ein}(v') \exp(-2\mathbf{p}i(v-v')x + i\mathbf{j}(v') - i\mathbf{j}(v)) dv' dx \quad \text{Gl. 4.27}$$

Das im Spektralraum auszuführende Integral wird nur dann wesentliche Beiträge erbringen, wenn der Integrand nicht zu schnell oszilliert, also in der Umgebung  $\Delta v = v - v'$ . Da die Phasenlage eine mit der Wellenzahl langsam veränderliche Funktion ist, gilt

$$U(v) = \int_{\Delta v=-c}^{\Delta v=+c} S_{ein}(v - \Delta v) \int_{x=-L}^L R(x) \exp(-2\mathbf{p}i(\Delta v)x) dx d\Delta v \quad \text{Gl. 4.28}$$

Der Term  $U(v)$  ist aufgrund der Punktsymmetrie tatsächlich rein imaginär. Untersuchen wir noch die Wirkung eines Phasenfehlers. Im Falle der symmetrischen Interferogrammaufzeichnung ergibt sich in Gegenwart eines Phasenfehlers  $\Delta \mathbf{j} = \mathbf{j}' - \mathbf{j}$

$$S_{mess}(v) = \text{Re} \left[ \exp(i\Delta \mathbf{j}) \int_{\Delta v=-c}^{\Delta v=+c} S_{ein}(v - \Delta v) \int_{x=-L}^L \exp(-2\mathbf{p}i(\Delta v)x) dx d\Delta v \right] \quad \text{Gl. 4.29}$$

Im Falle einseitiger Interferogrammaufzeichnung tritt der Term  $U$  nach Gleichung 4.27 hinzu

$$S_{mess}(v) = \text{Re} \left[ \exp(i\Delta \mathbf{j}) \int_{\Delta v=-c}^{\Delta v=+c} S_{ein}(v - \Delta v) \int_{x=-L}^L (1 + R(x)) \exp(-2\mathbf{p}i(\Delta v)x) dx d\Delta v \right] \quad \text{Gl. 4.30}$$

Da in Gleichung 4.29 der Imaginärteil vor der Phasendrehung Null ist, verliert das Spektrum durch die Phasendrehung zwar an Höhe, das Apparateprofil bleibt jedoch ungeändert. In Gleichung 4.30 gibt es wegen des Zusatztermes einen zunächst rein imaginären Anteil, der durch den Phasenfehler ins Reelle gedreht wird und dort als asymmetrischer Anteil zum

Apparateprofil in Erscheinung tritt. Das normierte Apparateprofil zur eingestrahnten reziproken Wellenlänge  $\nu_0$  hat deshalb die Gestalt

$$A(\nu - \nu_0) = \frac{1}{p} \left( \frac{\sin(2p(\nu - \nu_0)L)}{\nu - \nu_0} - \tan(\Delta j) \frac{1 - \cos(2p(\nu - \nu_0)L)}{\nu - \nu_0} \right) \quad \text{G. 4.31}$$

Die zweiseitige Interferogrammaufzeichnung ist somit zumindest für Absorptionsmessungen (die Spektren benötigen dann keine Ordinatenkalibrierung, siehe Abschnitt 3.5) günstiger, da ein Phasenfehler das Apparateprofil dann nicht beeinträchtigt [Hase, 1995, S.21].

## 4.7 Fourierspektrometer und dispersives Spektrometer im Vergleich

Die Effizienz eines spektroskopischen Verfahrens bemißt sich nach der Stärke des Rauschens, das sich bei gegebener spektraler Auflösung und Meßzeit dem Nutzsignal überlagert. Sofern die Verstärkung und Verarbeitung des vom Detektor abgegebenen Signals kein zusätzliches Rauschen eintragen, wird das Signal- zu Rauschverhältnis (SNR: signal to noise ratio) durch die statistischen Schwankungen in der Zahl der Ladungsträger, die das Detektorsignal darstellen, begrenzt. Wenn der Detektor während der Meßzeit  $t$  im Mittel  $N_{ges}$  Ladungsträger nachweist, so ist die Streuung dieser Anzahl gegeben durch

$$s = \sqrt{N_{ges}} \quad \text{Gl. 4.32}$$

Nicht alle Ladungsträger werden aber vom eigentlichen Nutzsignal herrühren. Im Falle eines Infrarotspektrometers wird ein Großteil der Ladungsträger von der Eigenstrahlung des Instrumentes freigesetzt, sowie durch thermische Anregung im Detektor. Deshalb ist die Zahl der Ladungsträger, die das eigentliche Nutzsignal darstellen, kleiner als  $N_{ges}$ . Diese Zahl sei  $N_{sig}$ . Es folgt

$$SNR = \frac{N_{sig}}{\sqrt{N_{ges}}} = \frac{f_{sig} t}{\sqrt{f_{ges} t}} = \frac{f_{sig}}{\sqrt{f_{ges}}} \sqrt{t} \quad \text{Gl. 4.33}$$

Wir haben hier sogleich die Anzahl der Ladungsträger durch das Produkt ihres Stromes  $f$  und der Meßzeit ausgedrückt. Das Signal- zu Rauschverhältnis verbessert sich demnach nur mit der Wurzel der Meßzeit.

Wir gehen nun der Frage nach, ob ein Fourierspektrometer eine bessere Effizienz besitzen kann als ein dispersiver Monochromator. Um das Signal- zu Rauschverhältnis beider Systeme zu vergleichen, müssen wir den zum Signalstrom hinzutretenden Strom von Ladungsträgern noch einmal auftrennen in einen dispersiven Anteil  $N_{disp}$  und einen nichtdispersiven Anteil  $N_{ndisp}$ , so daß  $N_{ges} = N_{sig} + N_{disp} + N_{ndisp}$ . Der dispersive Anteil wird vom Monochromator wie das Nutzsignal spektral aufgetrennt, so daß jeweils nur ein Bruchteil des gesamten dispersiven Anteils den Detektor erreicht, während der vollständige nichtdispersive Anteil den Detektor während der ganzen Meßzeit erreicht. Die Strahlung einer dem Monochromator

vorangestellten Optik ergibt offenbar einen Anteil zum dispersiven Strom, während die Eigenstrahlung des Detektors offenbar nichtdispersiv ist. Wenn  $m$  spektrale Elemente unterschieden werden sollen, folgt für das  $SNR$  des Monochromators:

$$SNR(Monochrom.) = \frac{N_{sig} / m}{\sqrt{N_{ndisp} + (N_{disp} + N_{sig}) / m}} \quad \text{Gl. 4.34}$$

Ein Fourierspektrometer unterscheidet dispersiven und nichtdispersiven Strom nicht. Wenn das Spektrometer ebenfalls  $m$  spektrale Elemente unterscheidet, so gilt

$$SNR(Fourier) = \frac{N_{sig} / m}{\sqrt{(N_{ndisp} + N_{disp} + N_{sig}) / m}} \quad \text{Gl. 4.35}$$

Das Verhältnis ist

$$\frac{SNR(Fourier)}{SNR(Monochrom.)} = \sqrt{m} \sqrt{\frac{N_{ndisp} + (N_{disp} + N_{sig}) / m}{N_{ndisp} + N_{disp} + N_{sig}}} \quad \text{Gl. 4.36}$$

Demnach ist das  $SNR$  eines Fourierspektrometers um den Faktor  $m^{1/2}$  größer als dasjenige des Monochromators, wenn der nichtdispersive Ladungsträgerstrom führend ist. Diese Feststellung wurde zuerst von Fellgett getroffen [Fellgett, 1951]. In der Praxis der Infrarotspektroskopie ist die wesentliche Quelle des nichtdispersiven Ladungsträgerstromes zumeist der Detektor mit der nachfolgenden Elektronik (der entsprechend ihrem Rauschbeitrag ein Ladungsträgerstrom zugeschrieben werden kann). Falls der Ladungsträgerstrom des Signals oder der Voroptik überwiegt, sind Fourierspektrometer und Monochromator gleichauf. Beim Polychromator werden Zeilenempfänger oder zweidimensionale Felder eingesetzt, so daß alle Spektralelemente gleichzeitig beobachtet werden können. Das  $SNR$  wird dann

$$SNR(Polychrom.) = \frac{N_{sig}}{\sqrt{N_{ndisp} + N_{disp} + N_{sig}}} \quad \text{Gl. 4.37}$$

Offenbar ist der Polychromator dem Fourierspektrometer überlegen, sein  $SNR$  ist um den Faktor  $m^{1/2}$  größer, sofern der Rauschbeitrag der gesamten Detektorzeile dem des einzelnen Detektors vergleichbar ist.

Bisher haben wir angenommen, daß das Nutzsignal des dispersiven und des Fourierspektrometers vergleichbar sind. Dies ist unzutreffend. Ein Zweistrahlinterferometer läßt ein kreisförmiges Gesichtsfeld zu, dessen zulässige Größe durch Gleichung 4.23 gegeben ist. Ein dispersives Element erzwingt die Einführung eines engen Spaltes senkrecht zur Dispersionsrichtung, der typischerweise einen viel kleineren Raumwinkel bedeckt. Bei gleichem Strahlquerschnitt ist die Etendue – also der Lichtdurchsatz – des Fourier-

spektrometers wesentlich größer. Dieser Vorteil des Fourierspektrometers wurde erstmals von Jacquinot bemerkt [Jacquinot und Dufour, 1948].

Abschließend betrachten wir, wie sich eine Erhöhung der Auflösung auf das  $SNR$  eines Fourierspektrometers auswirkt. Denken wir uns die maximale optische Wegdifferenz um den Faktor  $n$  erhöht. Die Zahl der spektralen Elemente steigt somit auf  $nm$ . Dies verringert das  $SNR$  um den Faktor  $n^{-1/2}$ . Außerdem konnten in gegebener Meßzeit bei geringerer Auflösung  $n$  mal mehr Interferogramme aufgezeichnet werden. Dies erbringt einen weiteren Faktor  $n^{-1/2}$  im  $SNR$ . Schließlich muß nach Gleichung 4.23 der Lichtdurchsatz des Spektrometers um  $1/n$  verringert werden.

$$\frac{SNR(\text{Fourier}, OPD_{\max} = nL)}{SNR(\text{Fourier}, OPD_{\max} = L)} = \frac{1}{n^2} \frac{\sqrt{N_{ndisp} + N_{disp} + N_{sig}}}{\sqrt{N_{ndisp} + N_{disp} + N_{sig}} / n} \quad \text{Gl. 4.38}$$

Das Verhältnis liegt demnach zwischen  $1/n^2$ , falls die Gesamtzahl der Ladungsträger vom Lichtdurchsatz unabhängig ist, und  $1/n^{1.5}$ , falls die Gesamtzahl der Ladungsträger proportional zum Lichtdurchsatz ist. Welche Anteile proportional sind, ist durch konstruktive Merkmale des Spektrometers bestimmt. In Gl. 4.38 ist der dem Lichtdurchsatz proportionale Anteil beispielhaft mit  $N_{sig}$  identifiziert.

Die hier zum Rauschen angestellten Überlegungen haben implizit einen bedeutsamen Unterschied zwischen Fourierspektrometer und dispersivem Spektrometer aufgezeigt, der die spektrale Lokalisierung des Rauschens betrifft. Das Fourierspektrometer liefert bei jeder Wegdifferenz in guter Näherung gleich viel Rauschen (wir sehen davon ab, daß in einer engen Umgebung um Wegdifferenz Null  $N_{sig}$  und  $N_{disp} + N_{ndisp}$  deutlich variieren). Deshalb ist das Rauschen an allen spektralen Positionen gleich stark. In Gleichung 4.34 für den Monochromator wird eine mittlere Photonenzahl pro Auflösungselement gebildet, es wird demnach vernachlässigt, daß die Zahl der dispersiven Ladungsträger und vor allem die Zahl der Signalladungsträger mit der spektralen Position variieren. Das  $SNR$  des Monochromators ist von der spektralen Position abhängig, Auswertung von Gleichung 4.34 gibt einen Mittelwert über das Spektrum.

Der hier angestellte Vergleich zwischen Fourierspektrometer und dispersivem Spektrometer wäre unvollständig, wenn wir den Wert eines spektroskopischen Verfahrens ausschließlich nach seiner Effizienz im Sinne der oben eingeführten Definition bemessen würden. Deshalb sei hervorgehoben, daß Fourierspektrometer gemessen an der erzielten spektralen Auflösung außerordentlich kompakte Instrumente sind. Das ist in unter praktischen Gesichtspunkten ein wesentliches Kriterium bei der Wahl eines spektroskopischen Verfahrens.

Zum Abschluß des Abschnittes stellen wir noch die Zusammenhänge zwischen den üblicherweise zur Charakterisierung des Rauschens verwendeten Größen her. Dies sind die  $NEP$  (noise equivalent power, Dimension  $W/Hz^{1/2}$ ), die  $NESR$  (noise equivalent spectral radiance, Dimension  $W/m^2 \text{ sr cm}^{-1}$ ) und die Detektivität des Detektors  $D^*$  (Einheit  $Hz^{1/2} \text{ cm}^2/W = 1 \text{ Jones}$ ).

Die am Detektor gemessene elektrische Größe – etwa die Spannung  $U$  – ist das Produkt aus auftreffender Strahlungsleistung  $P$  und Responsivität  $R$ , und entsprechend gilt für die Streuung  $\mathbf{s}_{U,x}$  des Spannungswertes bei einer Streuung  $\mathbf{s}_{P,x}$  im Interfero-

gramm  $\mathbf{s}_{U,x} = R \mathbf{s}_{P,x}$ . Gleichung 4.33 zeigt, daß das Rauschen umgekehrt proportional zur Wurzel der Meßzeit ist. In Analogie ist die Streuung eines bandbreitenbegrenzten weißen Rauschens (Bandbreite  $\Delta f_0$ ) bei weiterer Verringerung der Bandbreite etwa bei Durchlaufen eines elektrischen Tiefpasses der Bandbreite  $\Delta f_1$  um das Verhältnis  $(\Delta f_1/\Delta f_0)^{1/2}$  verringert. Das Rauschen  $\mathbf{s}_{P,x}$  ist also proportional zum Produkt aus Wurzel der Bandbreite und einer Leistung pro  $\text{Hz}^{1/2}$ . Dies ist die *NEP*. Die Aufzeichnung von Spannungswerten erfolge zeitlich äquidistant mit der Abtastfrequenz  $f_s$ . Nach dem Abtasttheorem muß die elektrische Bandbreite kleiner sein als  $f_s/2$ . Eine weitere Herabsetzung von  $\Delta f$  verringert zwar  $\mathbf{s}_{U,x}$ , nicht aber das Rauschen an einer gegebenen Position im Spektralraum, sofern sie vom elektronischen Tiefpaß übertragen wird. Deshalb setzen wir an:

$$\mathbf{s}_{U,x} = R \mathbf{s}_{P,x} = NEP \sqrt{\frac{f_s}{2}} R \quad \text{Gl. 4.39}$$

Die Streuung  $\mathbf{s}_{P,x}$  und die *NEP* sollen alle wesentlichen Rauschanteile umfassen, enthalten also das Rauschen von Detektor und Elektronik sowie das Photonenrauschen des Signals und der instrumentellen Eigenstrahlung. Der auf die Wurzel der Detektorfläche normierte Kehrwert der *NEP* wird oft als empirische Detektorkenngröße herangezogen (spezifisches Nachweisvermögen  $D^*$ ).

Nun ist auf den Spektralraum überzugehen. Sei  $\mathbf{s}_{U,x}$  das Rauschen im Interferogramm, und  $\mathbf{s}_{U,v}$  das Rauschen im Spektralraum. Nach dem Theorem von Rayleigh (Gleichung 4.11) gilt

$$\int_{x=-L}^{+L} \mathbf{s}_{U,x}^2 dx = \frac{1}{4} \int_{v=-v_N}^{v_N} \mathbf{s}_{U,v}^* \mathbf{s}_{U,v} dv \quad \text{Gl. 4.40}$$

Der Faktor 1/4 rührt in Analogie zu Gleichung 4.14 von der achsensymmetrischen Ergänzung des Spektrums her. Dabei berechnet sich die Bandbreite im Spektralraum aus dem Abstand benachbarter Abtastungen im Interferogramm  $\Delta x$  zu  $v_N = 1/2\Delta x$  (siehe Abschnitt 4.3). Es folgt

$$\mathbf{s}_{U,x}^2 L = \frac{1}{4} \mathbf{s}_{U,v}^* \mathbf{s}_{U,v} v_N \quad \text{Gl. 4.41}$$

und

$$|\mathbf{s}_{U,v}| = NEP \sqrt{\frac{2f_s L}{v_N}} R \quad \text{Gl. 4.42}$$

Um das Rauschen in Einheiten der einfallenden Intensität auszudrücken, dividieren wir durch die Etendue  $A\Omega$  und den Durchsatz  $D$  des Interferometers, der im Idealfall den Wert  $1/2$  annimmt (der Durchsatz ist halbiert, weil tatsächlich zwei Interferogramme entstehen: Das eine am Ort des Detektors, das andere - ungenützte - in Richtung der einfallenden Strahlung). Wir erhalten so die *NESR* bei Aufzeichnung eines zweiseitigen Interferogrammes:

$$NESR(v) = \frac{\text{Re}[\mathbf{s}_{p,v}(v)]}{A\Omega D} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{|\mathbf{s}_{u,v}(v)|}{A\Omega DR} = \frac{NEP}{A\Omega D} \sqrt{\frac{f_s L}{v_N}} \quad \text{Gl. 4.43}$$

Für einseitige Interferogrammaufzeichnung bei Koaddition von  $N$  Interferogrammen folgt entsprechend

$$NESR(v)_{\text{einseitig, } N \text{ Interferogramme}} = \sqrt{\frac{2}{N}} NESR(v) \quad \text{Gl. 4.44}$$

## **5. Fehlerquellen in der Fourierspektroskopie**

*„When photometric accuracy is of prime importance, FTS is widely recognized as ranking well above most of the other spectrometric techniques. That does not mean, however, that FTS gives always perfect (or even near-perfect) results.“*

Luc D. Delbouille

In diesem Kapitel werden die verschiedenen Fehlerquellen zusammengestellt, die in der Praxis die mit einem Fourierspektrometer erzeugten Spektren beeinträchtigen. Zunächst wird die instrumentelle Eigenstrahlung betrachtet. Ihr Einfluß ist im Falle solarer Absorptionmessungen von untergeordneter Bedeutung. Wichtiger sind die nachfolgend besprochenen Interferenzen an Grenzflächen, die dem Spektrum Schwingungen aufprägen. Ferner wird gezeigt, daß Nichtlinearität zu einem Versatz der Nulllinie im Spektrum führt. Die diesbezüglich durchgeführten Untersuchungen werden dargestellt. Nachfolgend werden die Arbeiten zu den statistischen Eigenschaften des Rauschens besprochen, insbesondere im Zusammenhang mit Abtastfehlern. Zuletzt wird der Problembereich der wegabhängigen Modulationseffizienz behandelt. Die mit Hilfe von Gaszellenmessungen und einem Programm zur Inversion der Modulationseffizienz durchgeführten Untersuchungen werden dargestellt.

### **5.1 Instrumentelle Eigenstrahlung**

Im infraroten Spektralbereich überlagert sich der Strahlung des zu untersuchenden Objektes die instrumentelle Eigenstrahlung. Beim dispersiven Spektrometer führt dieser Anteil zu einem Eigenstrahlungsuntergrund, der mithilfe einer Messung gegen eine kalte Quelle bestimmt und entsprechend in Abzug gebracht werden kann. In der Fourierspektroskopie ist die Situation komplizierter, da sich dem Interferogramm des Nutzsignales eigenstrahlungsbedingte Modulationsbeiträge überlagern, deren Phasenlage vom Quellort abhängt. Während eine Quelle vor dem Interferometer (etwa in einem vorgestellten Teleskop) ein Interferogramm mit derselben Phasenlage wie das Nutzsignal bewirkt, treten Beiträge des Strahlteilers um den Winkel  $\pi/2$  phasenverschoben und solche aus dem Detektorzweig um den Winkel  $\pi$  phasenverschoben auf [Schlipper, 1994; Trieschmann, 2000, S.13 ff]. Die resultierende Phasenlage ist durch das Verhältnis aller Beiträge bestimmt, was die Kalibrierung der Spektren erschwert. Im Falle der solaren Absorptionsspektroskopie ist die instrumentelle Eigenstrahlung vernachlässigbar, bei Verwendung des Mondes als Strahlungsquelle muß die Eigenstrahlung berücksichtigt werden, sofern sich das Instrument auf Umgebungstemperatur befindet [Schreiber, 1999].

## 5.2 Interferenzen an Grenzflächen

Die zu untersuchende Strahlung muß im Spektrometer eine Vielzahl von Grenzflächen passieren, an denen sich der Brechungsindex sprunghaft ändert, bevor sie auf das Detektorelement (dessen Oberfläche ebenfalls eine Grenzfläche darstellt) auftrifft. Jeweils zwei solcher Flächen bilden einen Resonator, die resultierenden Vielstrahlinterferenzen führen zu quasiperiodischen Variationen der instrumentellen Transmission [Gulde und Trieschmann, 1989, S.81 ff]. Der Resonator besitze die effektive optische Dicke  $nL$ . Dann ist die Periode der Transmissionsschwankung im Spektrum:

$$\Delta\nu = \frac{1}{2nL} \quad \text{Gl. 5.1}$$

Im Interferogramm beobachtet man entsprechend der quasiperiodischen Variation eine lokalisierte Störung („Spike“) bei der Wegdifferenz  $\Delta x$  :

$$\Delta x = 2nL \quad \text{Gl. 5.2}$$

Um solche Interferenzeffekte zu minimieren, werden optische Fenster und Filter (wie auch das Strahlteilersubstrat) gekeilt und geneigt in den Strahlengang eingesetzt. Es ist zu beachten, daß sich Resonanzen auch zwischen einer planen Fläche und einem Linsenscheitel oder einer Gesichtsfeldblende ausbilden können.

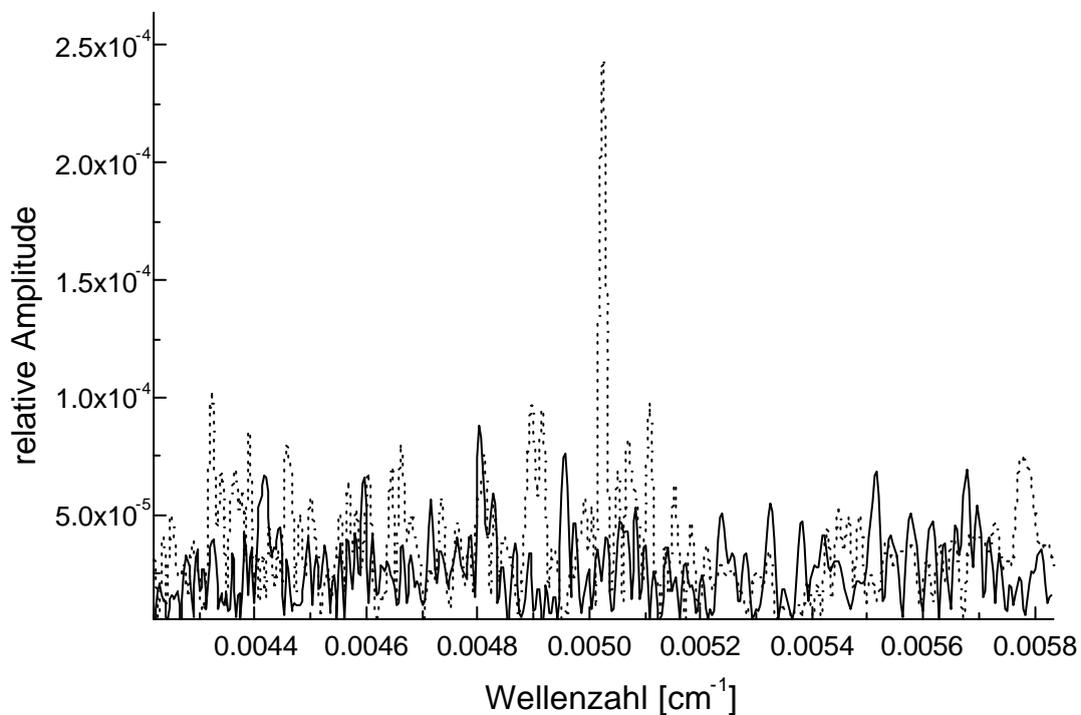


Abb. 5.1: Hochfrequente Resonanz zwischen feststehendem Retroreflektor und Eintrittsblende. Gestrichelt: Ursprünglicher Zustand / Durchgezogen: Eintrittsblende geneigt und geschwärzt

In den Spektren unserer Instrumente von Bruker war eine schnelle Transmissionsschwankung zu beobachten, die dem Abstand zwischen dem feststehenden Retroreflektor und der Eintrittsblende entsprach und die durch Schwärzen und Neigen der Eintrittsblenden beseitigt werden konnte (Abb. 5.1). Zur Untersuchung von Resonanzeffekten im Spektralraum wurde das Hilfsprogramm CHANNEL angefertigt, das in geeigneten Spektralbereichen eine Hochpaßfilterung und eine diskrete Fouriertransformation in anzugebenden Spektralgrenzen durchführt, um quasiperiodische Variationen der instrumentellen Transmission aufzufinden. Die spektralen Fenster werden so gewählt, daß sie frei sind von Signaturen. Die Hochpaßfilterung vermeidet, daß durch Unstetigkeiten an den Rändern der Fenster Störungen in die Fourieranalyse eingetragen werden.

### 5.3 Nichtlinearität

Ein hochaufgelöstes Interferogramm besitzt einen sehr großen dynamischen Umfang. Denken wir uns das Spektrum innerhalb des Filterbereiches der Weite  $\Delta\nu$  konstant, außerhalb identisch Null. Die Fouriertransformierte der Rechteckfunktion ist die Sincfunktion, so daß wir für das Verhältnis der lokalen Amplitude der Modulation  $AMP$  bei der Wegdifferenz  $x$  zur maximalen Amplitude bei  $x = 0$  folgende Abschätzung treffen können:

$$\frac{AMP_{\max}(x)}{AMP_{\max}(0)} \approx \frac{1}{2p\Delta\nu x} \quad \text{Gl. 5.3}$$

Folglich besitzt ein Interferogramm zu einer spektralen Weite von  $\Delta\nu = 1000 \text{ cm}^{-1}$ , aufgezeichnet bis zur Wegdifferenz  $x = 200 \text{ cm}$  einen Dynamikbereich von über 6 Größenordnungen. Zur Aufzeichnung wird eine angemessene digitale Auflösung (etwa 20 Bit) benötigt, sofern nicht im äußeren Bereich des Interferogramms das Detektorrauschen gegenüber dem Signal dominiert. Jedenfalls wird zur Aufzeichnung der spektral nieder aufgelösten Information ein viel größerer Bereich der Kennlinie des elektronischen Systems verwendet als bei der Aufzeichnung der spektral hochaufgelösten Information. Wir demonstrieren nun die Wirkung einer nichtlinearen Kennlinie am einfachsten spektralen Motiv, einer monochromatischen Linie. Sei das Interferogramm der Linie  $I(x) = \cos(2p\nu x)$ . Dieses Interferogramm werde nicht getreu abgebildet, sondern verzerrt zu

$$\tilde{I}(x) = I + aI^2 + bI^3 + \dots \quad \text{Gl. 5.4}$$

Einsetzen des kosinusförmigen Interferogramms in Gleichung 5.4 liefert

$$\tilde{I}(x) = \frac{1}{2}a + \left(1 + \frac{3}{4}b\right)\cos(2p\nu x) + \frac{1}{2}a\cos(2 \times 2p\nu x) + \frac{1}{4}b\cos(3 \times 2p\nu x) \quad \text{Gl. 5.5}$$

Wir haben die Entwicklung nach dem kubischen Term abgebrochen. Neben dem eigentlichen Signal finden wir nach Gleichung 5.5 in dem aus  $\tilde{I}$  bestimmten Spektrum also Artefakte bei

der Wellenzahl 0, sowie dem doppelten und dreifachen der eingestrahnten Wellenzahl. Der Term zur zweiten Potenz von  $I$  bewirkt das Artefakt bei der doppelten Wellenzahl und bei 0, der zur dritten Potenz bewirkt das Artefakt bei der dreifachen Wellenzahl, zudem einen Versatz im Nutzbereich, der die dreifache Höhe des zugehörigen Artefaktes besitzt, und der die Messung verdirbt. Diese Faustregeln sind recht allgemein anwendbar. Im Falle eines realen Interferogrammes sind die Artefakte spektral sehr niedrig aufgelöst, denn die Verzerrung des Interferogrammes wird nur im Bereich der maximalen Modulation spürbar. Die Artefakte zeigen demnach keine höheraufgelösten Strukturen, als es der spektralen Breite des verwendeten optischen Filters entspricht [Chase, 1984; Abrams et al., 1994].

Es ist möglich, die nichtlineare Kennlinie zu rekonstruieren, sofern bei der Messung durch ein optisches Filter ein definierter, nicht zu weiter Spektralbereich deutlich unterhalb der Nyquistfrequenz definiert ist, so daß es zu keiner übermäßigen Überlappung der harmonischen Artefakte kommt. Außerdem darf die Nichtlinearität nur eine kleine Störung im spektralen Nutzbereich darstellen, was die Invarianz des Phasenspektrums im Nutzbereich sicherstellt. Für diese Aufgabe wurde im Rahmen der Arbeit das Programm LINEAR erstellt, das es erlaubt, die Koeffizienten der Reihenentwicklung nach Gl. 5.4 bis zur 5. Ordnung zu ermitteln.

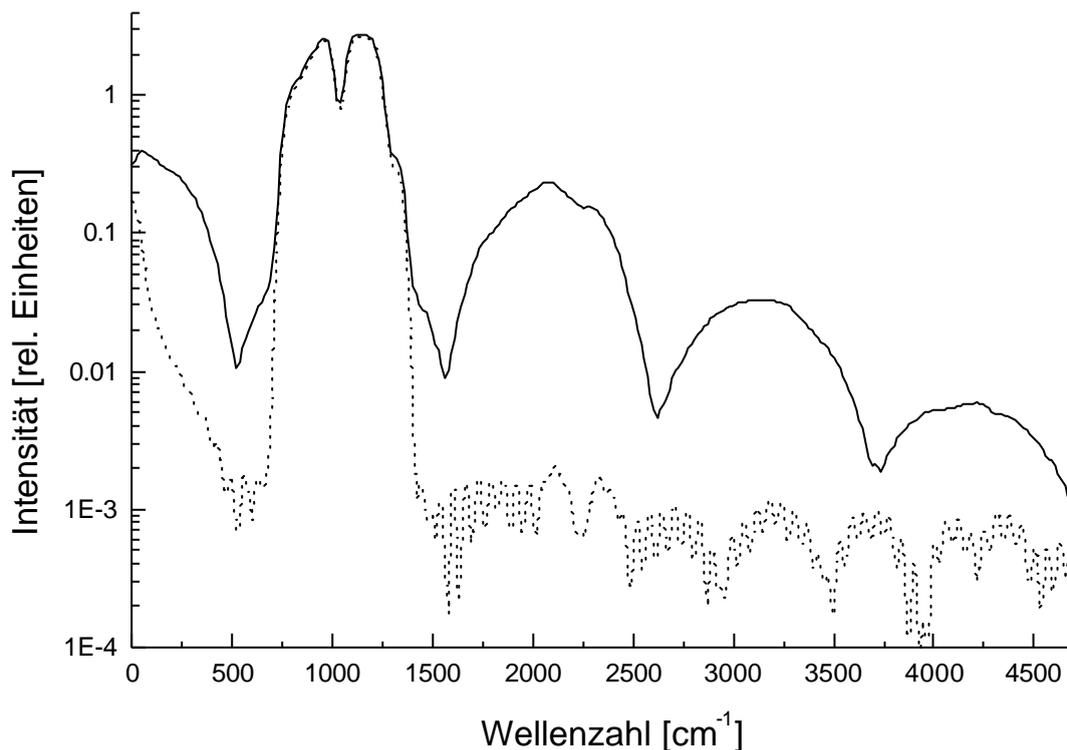


Abb. 5.2: Niederaufgelöstes Sonnenspektrum vom 14.3.98 (durchgezogen) und Anpassung der Nichtlinearität mit LINEAR (gestrichelt). Die Koeffizienten der Kennlinie (Gleichung 5.4) für das im Maximum auf 1 normierte Interferogramm wurden zu  $a = -0.229$ ,  $b = 0.100$  und  $c = -0.040$  bestimmt. Das verbleibende Artefakt bei Wellenzahl Null rührt daher, daß die durch die Nichtlinearität eingeführten niederfrequenten Fourierkomponenten durch die Elektronik gedämpft und deshalb im verzerrten Interferogramm nicht korrekt dargestellt werden.

Das unverzerrte Interferogramm wird rekonstruiert, indem die harmonischen Artefakte durch interaktive Anpassung der Koeffizienten zum Verschwinden gebracht werden. Abbildung 5.2 zeigt ein Beispiel.

Dieses Verfahren kann nicht direkt auf hochaufgelöste Spektren angewendet werden, da diese aus Gründen der Rechen- und Speicherkapazität in reduzierter Form aufgezeichnet werden müssen. Deshalb sollte stets eine zusätzliche nichtreduzierte Sonnenmessung mit geringer spektraler Auflösung angeschlossen werden, um eine nachträgliche genaue Rekonstruktion der Kennlinie zu ermöglichen.

Eine einfache Methode erlaubt die Korrektur der Nichtlinearität in erster Näherung direkt im hochaufgelösten Spektrum, sofern im Filterbereich einige gesättigte spektrale Signaturen vorhanden sind: Ein glatter Kurvenzug wird durch die gesättigten Signaturen gezogen und der entsprechende Versatz in Abzug gebracht. Die OPUS Software von Bruker erlaubt es, diese Basislinienkorrektur interaktiv vorzunehmen. Alle im Rahmen dieser Arbeit ausgewerteten Spektren im Wellenzahlbereich  $700 - 1350 \text{ cm}^{-1}$  wurden in dieser Weise korrigiert. Diese Spektren wurden mit einem photoleitenden MCT (Mercury Cadmium Tellurid)-Detektor gewonnen. Diese Art von Detektoren zeigt merkliche Abweichungen vom linearen Verhalten [Carter et al., 1990]. Abb. 5.3 zeigt den rekonstruierten Versatz der Nulllinie einer hochaufgelösten Sonnenmessung nach der Näherungsmethode und mit LINEAR aus einer unmittelbar danach aufgezeichneten nichtreduzierten Messung bestimmt. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung.

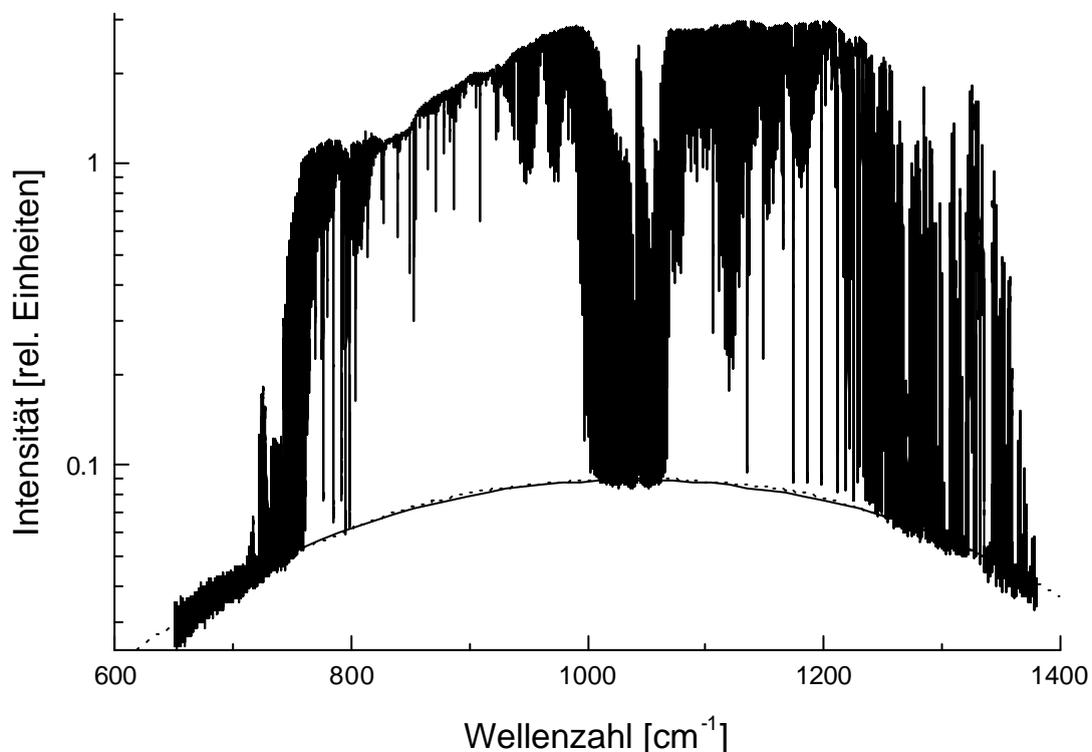


Abb. 5.3: Hochaufgelöste Sonnenmessung vom 14.3.98 mit dem nach der Näherungsmethode bestimmten Versatz der Nulllinie (durchgezogen) sowie mit dem genaueren, mit LINEAR an der niederaufgelösten Sonnenmessung von Abb. 5.1 gewonnenen Versatz (gestrichelt).

Messungen unter hohem Sonnenwinkel, die keine gesättigten spektralen Signaturen besitzen, können nur mithilfe von LINEAR korrigiert werden. Somit wird diese Methode Anwendung finden für die Nichtlinearitätskorrektur der Messungen, die mit dem an der Izana-Station (Teneriffa) vom IMK betriebenen Spektrometer gewonnen werden.

## 5.4 Abtastfehler

Das Interferogramm ist eine schnell mit der optischen Wegdifferenz variierende Funktion. Deshalb führen Abtastfehler zu einer deutlichen Verfälschung der Messung. Wählen wir als spektrales Motiv wieder eine monochromatische Linie der Wellenzahl  $\nu$ . Dann ist die Ortsfrequenz der Modulation (als Funktion der optischen Wegdifferenz)  $\nu$ , der Abtastfehler muß demnach deutlich kleiner sein als  $1/\nu$ . Beim klassischen Michelsoninterferometer beträgt die optische Wegdifferenz das doppelte der mechanischen Verrückung des bewegten Spiegels. Bei andere Bauformen wie dem Doppelpendel [Fischer et al., 1983] beträgt die optische Wegdifferenz sogar das achtfache der mechanischen Verrückung der bewegten optischen Komponenten mit entsprechend erhöhten Anforderungen an die mechanische Genauigkeit. Abtastfehler resultieren aus Geschwindigkeitsschwankungen bei der Interferogrammaufzeichnung in Verbindung mit unterschiedlichen elektronischen Laufzeiten in Detektor- und Laserzweig und den nicht idealen Eigenschaften der zur Auswertung der Lasermodulation verwendeten Elektronik. Der klassische Ansatz versucht unmittelbar eine ortsäquidistante Abtastung zu erreichen, indem die Geschwindigkeit möglichst genau geregelt und die Interferogrammwerte zum Zeitpunkt des Nulldurchganges der Lasermodulation aufgezeichnet werden. Ein neueres Verfahren nach Brault zeichnet die Interferogrammwerte zunächst zeitäquidistant auf und bestimmt die gesuchten Werte an den ortsäquidistanten Positionen durch ein geeignetes Interpolationsverfahren unter Zuhilfenahme der Zeiten, zu denen die Nulldurchgänge der Lasermodulation beobachtet werden [Brault, 1996].

Es lassen sich verschiedene Kategorien von Abtastfehlern unterscheiden:

- Eine Skalierung des Abstandes aller Abtastpunkte bewirkt eine entsprechende Skalierung der Wellenzahlskala im Spektralraum, ansonsten wird das Spektrum nicht beeinträchtigt. Da der Abstand der Abtastpunkte durch die Modulation des Lasersignales bestimmt ist, führen die unvollkommene Justierung des Lasers zur optischen Achse sowie die Divergenz des Laserstrahles zu einer anderen effektiven Abtastweite, als es der nominellen Wellenlänge des Lasers entspricht. Ebenso wirken Luftdruckschwankungen aufgrund der dispersiven Eigenschaften der Luft, sofern das Interferometer nicht evakuiert ist.
- Eine Verschiebung aller Abtastpunkte addiert einen zur Wellenzahl linearen Anteil zum Phasenspektrum. Das Spektrum wird letztendlich nicht beeinträchtigt. Die Verschiebung wird durch die unterschiedlichen Signallaufzeiten im Detektorzweig gegenüber dem Laserzweig bewirkt. Eine praktische Konsequenz ist, daß Interferogramme, die mit unterschiedlicher Bewegungsrichtung oder Geschwindigkeit des bewegten Spiegels aufgezeichnet wurden, nicht gemittelt werden dürfen.

- Systematische Geschwindigkeitsabweichungen von der Sollgeschwindigkeit im Bereich der Umkehrpunkte sind insbesondere bei einseitiger Aufzeichnung des Interferogramms kritisch: Sie können die Phasenlage im Bereich des Maximums der Modulation und somit das Phasenspektrum verfälschen.
- Eine periodische Schwankung um die Sollage der Abtastposition bewirkt spektrale Artefakte (Geisterlinien). Periodische Abtastfehler treten auf, wenn das Interferometer starken Vibrationen ausgesetzt ist, und sind deshalb ein wesentliches Problem beim Betrieb von Fourierspektrometern auf Flugzeugen oder Schiffen [Kimmig 1995, Kimmig 1997, Notholt, 1999]. Die Entstehung von Geisterlinien läßt sich für eine monochromatische Linie leicht zeigen. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit sei angenommen, die Phasenlage der Modulation im Interferogramm betrage Null, so daß ein cosinusförmiger Verlauf resultiert. Die Phasenlage der Störung mit Frequenz  $f$  im Interferogramm sei  $\mathbf{j}$ . Dann ist

$$I(x) = I(\bar{x}(t) + \mathbf{d}x(t)) = \cos[2p\nu(\bar{x}(t) + \mathbf{e} \cos(2pft + \mathbf{j}))] \quad \text{Gl. 5.6}$$

Darin bezeichnet  $\bar{x}$  die ungestörte Wegdifferenz zur Zeit  $t$ , die sich mit der mittleren Abtastgeschwindigkeit  $u$  ergeben würde, und  $\mathbf{d}x(t)$  ist die harmonische Störung der Wegdifferenz. Das Argument des Kosinus kann nach der Störung  $\mathbf{e}$  entwickelt werden:

$$\begin{aligned} \cos[2p\nu(\bar{x} + \mathbf{e} \cos(2pfx/u + \mathbf{j}))] &= \cos(2p\nu\bar{x}) - 2p\nu\mathbf{e} \sin(2p\nu\bar{x}) \cos(2pfx/u + \mathbf{j}) + \dots \\ &= \cos(2p\nu\bar{x}) - p\nu\mathbf{e} \left[ \sin(2p\nu^+\bar{x}) + \sin(2p\nu^-\bar{x}) \right] \cos(\mathbf{j}) + \left( \cos(2p\nu^+\bar{x}) - \cos(2p\nu^-\bar{x}) \right) \sin(\mathbf{j}) \\ &+ \dots \end{aligned}$$

$$\text{mit } \nu^\pm = \nu \pm f/u \quad \text{Gl. 5.7}$$

Das resultierende Interferogramm scheint mehrere Linien zu enthalten: Neben der ursprünglich eingestrahlten Linie treten Artefakte bei den Frequenzen  $\nu^\pm$  auf, nämlich die Geisterlinien erster Ordnung. Mit der Fortsetzung der Reihenentwicklung zu höheren Gliedern ließe sich die Existenz weiterer Geisterlinien abnehmender Stärke bei den Wellenzahlen  $\nu_n^\pm = \nu \pm nf/u$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) aufzeigen. Geisterlinien stören am Ort ihres Erscheinens auch das Phasenspektrum, denn zum einen unterscheidet sich die Phasenlage der zusätzlichen Modulationen nach Gleichung 5.7 im allgemeinen von der des eigentlichen Signals, zum anderen wird das Phasenspektrum am Ort der Geisterlinie einen anderen Wert besitzen als bei der Wellenzahl, die den Geist hervorruft. Das genaue Erscheinungsbild einer Geisterlinie hängt davon ab, ob das Interferogramm ein- oder zweiseitig aufgezeichnet wird. Nehmen wir an, das Phasenspektrum sei überall von der Phaseninformation des wahren Signals dominiert und habe den konstanten Wert Null. Für zweiseitige Aufzeichnung verschwinden die Geisterlinien erster Ordnung für  $\mathbf{j} = 0$ , während man bei einseitiger Aufzeichnung punktsymmetrische Artefakte erhält. Sofern aber die Periode der Störung im Ortsraum  $u/f$  merklich größer ist als das Fenster um das Maximum des Interferogramms, das zur Phasenkorrektur dient, stellt sich der Abtastfehler in diesem Fenster als nahezu konstante Verschiebung dar. Es resultiert ein entsprechender

linearer Beitrag zum Phasenspektrum, so daß in Gleichung 5.7 stets eine Phasenlage der Störung von  $j = 90^\circ$  resultiert.

- Erfolgt die Anregung der Störungen mit einem Kontinuum von Frequenzen, so erscheint die Ablage von der Sollposition infolge der Überlagerung vieler harmonischer Beiträge als Abtauschen. Die Fouriertransformierte der Ablage  $dx(t)$  ergibt das Spektrum der Störungen, und jede von ihnen kann entsprechend ihrer Amplitude und Phasenlage nach Gleichung 5.7 behandelt werden. Das Spektrum der Störungen wird sich infolge des nichtweißen Anregungsspektrums, charakteristischer Eigenfrequenzen des Interferometers sowie charakteristischer Regelfrequenzen der Wegeinstellung deutlich von weißem Rauschen unterscheiden und in individueller Weise vom Instrument und seiner Umgebung abhängen. Wird die Frequenz der Störung hinreichend groß, kommen die Geister erster Ordnung nicht mehr in dem durch das optische Filter bestimmten Spektralintervall  $\Delta\nu$  zu liegen. Demnach ist das relevante Frequenzband der Störungen auf  $f = 0 \dots \Delta\nu$  begrenzt. Erst bei erheblich höheren Frequenzen, die im Anregungsspektrum in aller Regel nicht mehr auftreten, kommen die Geisterlinien durch Einspiegelung wieder im Nutzbereich zu liegen (siehe Abschnitt 4c).

Treffen wir nun eine Abschätzung des zulässigen Abtastfehlers im Falle einer solaren Absorptionsmessung für eine harmonische Störung. Die Geisterlinien erster Ordnung einer gesättigten Linie sollten für eine typische Messung mit einem  $SNR$  im Bereich von  $10^3$  eben noch im Bereich des Rauschens liegen. Das führt nach Gleichung 5.7 auf  $pve \leq 10^{-3}$ . Zahlenmäßig ergibt sich bei einer Wellenzahl von  $3000 \text{ cm}^{-1}$  ein zulässiger Abtastfehler von 1 nm. Im Falle einer Überlagerung vieler harmonischer Anteile ist die Abschätzung schwieriger: Die Streuung bei Überlagerung von  $N$  harmonischen Störungen wächst nur mit  $\sqrt{N}$ . Wenn wir annehmen, daß für die Geister jeder Linie 30 auflösbare Frequenzen zur Verfügung stehen (entsprechend einem Wellenzahlbereich von etwa  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  bei  $180 \text{ cm}$  maximaler optischer Wegdifferenz), können wir einen Abtastfehler zulassen, der um etwa einen Faktor 5 größer ist als im Falle der harmonischen Störung.

Zur Messung der Abtastfehler werden zahlreiche Interferogramme einer thermischen Infrarotquelle aufgenommen. Die Streuung der Meßwerte an einem Abtastpunkt enthält neben den von der Abtastposition unabhängigen Anteilen aufgrund der Abtastfehler einen Beitrag, der proportional zum Betrag der lokalen Steigung des Interferogramms ist. Abbildung 5.4 zeigt das Ergebnis für das Fourierspektrometer Bruker IFS 120M. Die Steigung des linearen Anteils der Ausgleichskurve hat die Dimension einer Länge und gibt den Wert für das Abtauschen, hier 4.7 nm. Der Abtastfehler dominiert die Streuung der Interferogrammwerte nur in einer vergleichsweise kleinen Umgebung um das Maximum der Modulation. Zur genaueren Untersuchung der spektralen Charakteristik der Abtastfehler, insbesondere zur Suche nach scharfen Geisterlinien, sind Lasermessungen besonders geeignet. Sowohl bei früheren Messungen am Bruker IFS 120M, das damals noch mit einer piezoelektrischen Geschwindigkeitsregelung ausgerüstet war [Hase, 1995], wie auch bei neueren Messungen nach Einführung der verbesserten Geschwindigkeitsregelung durch einen Linearmotor mit erweitertem Regelbereich, konnten keine Geisterlinien nachgewiesen werden.

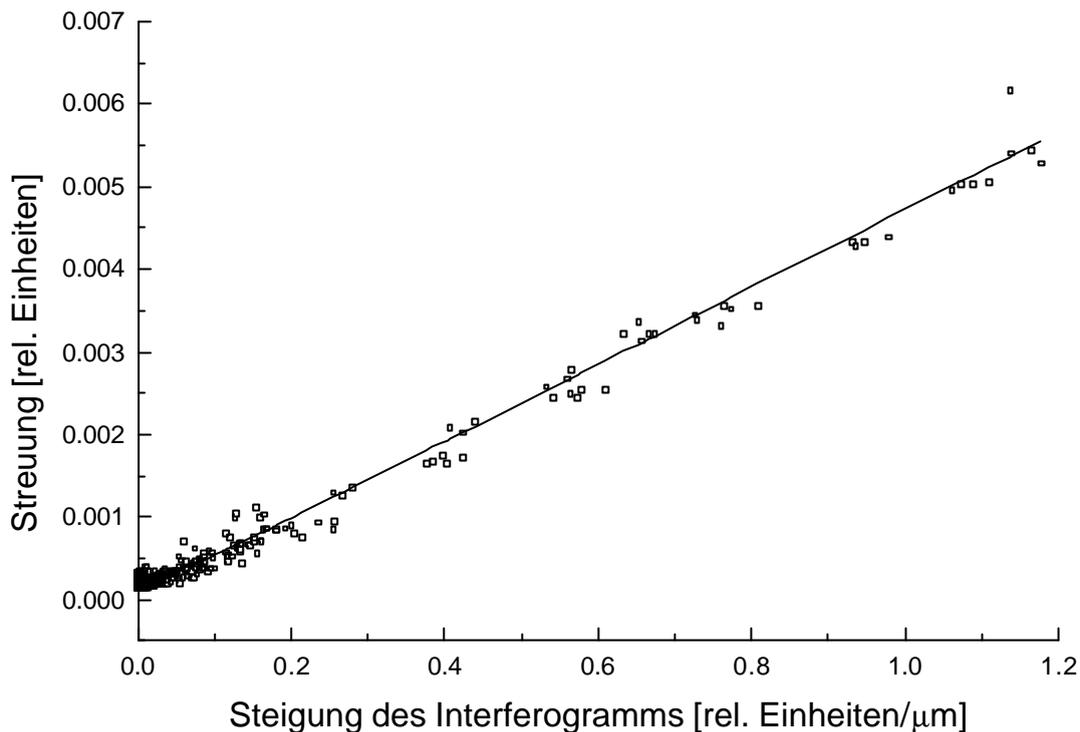


Abb. 5.4: Streuung im Interferogramm aufgetragen über dem Betrag der Steigung des Interferogramms. Es wurden 40 Interferogramme verwendet. Die eingetragene Ausgleichkurve ist von der Form  $y = (22.0x^2 + 5.0 \cdot 10^{-8})^{1/2}$ , um zu berücksichtigen, daß sich ortsunabhängiges und ortsabhängiges Rauschen - also zwei unabhängige Rauschbeiträge - überlagern. Die Messungen wurden am Bruker IFS 120M mit verbesserter Geschwindigkeitsregelung (Feineinstellung durch Linearmotor) durchgeführt.

Es ist deshalb davon auszugehen, daß sich die nachgewiesenen Abtastfehler nicht auf wenige harmonische Störungen zurückführen lassen, sondern ein wirkliches Abtastrauschen infolge erratischer Störungen darstellen. Das Frequenzband scheint auf Frequenzen unterhalb 100 Hz begrenzt, da der Abtastfehler im ganzen mit Schwarzkörpermessungen zugänglichen Interferogrammbereich von etwa 1 mm um das Maximum der Modulation noch als ortsunabhängiger Versatz erscheint (Abtastgeschwindigkeit 2.5 cm/s).

## 5.5 Wegabhängige Modulationseffizienz

Bei Einstrahlung eines monochromatischen Signals der Wellenzahl  $\nu_0$  liefert das ideale Fourierspektrometer mit endlichem Gesichtsfeld eine sincförmig abklingende (vgl. Abschnitt 4.5) cosinusförmige Modulation (wir denken uns die Phasenkorrektur bereits durchgeführt). Die lokale Amplitude der Modulation sei  $AMP_{ideal}(x)$ , die Phasenlage sei  $j_{ideal}(x)$ . Wir beziehen die Modulationseffizienz  $M$  und den Phasenfehler  $f$  des realen Spektrometers auf das ideale Fourierspektrometer mit nominellem Gesichtsfeld. Die Modulationseffizienz ist das lokale Verhältnis der relativen Modulation vom realen zum idealen Spektrometer

$$M(x, \nu_0) = \frac{AMP_{real}(x) / AMP_{real}(0)}{AMP_{ideal}(x) / AMP_{ideal}(0)} \quad \text{Gl. 5.8}$$

Der Phasenfehler ist durch die lokale Phasendifferenz der Modulationen bestimmt (die Phasenkorrektur sei bereits durchgeführt)

$$\mathbf{f}(x, \nu_0) = \mathbf{j}_{real}(x) - \mathbf{j}_{ideal}(x) \quad \text{Gl. 5.9}$$

Zusammen mit der maximalen optischen Wegdifferenz und dem nominellen Gesichtsfeld des idealen Fourierspektrometers legen Modulationseffizienz und Phasenfehler als Funktionen der Wegdifferenz das Apparateprofil  $A$  des realen Spektrometers bei der Wellenzahl  $\nu_0$  eindeutig fest und machen anschaulich, wie groß die Abweichungen vom idealen Instrument sind.

Abweichungen vom idealen Apparateprofil haben ihre Ursache vornehmlich in der unvollkommenen Justierung des Instrumentes sowie in der unzureichenden optischen Abbildungsleistung der strahlführenden Komponenten, insbesondere des Kollimators, sofern dieser das Gesichtsfeld festlegt. Eine Abschätzung einiger instrumenteller Anforderungen ist bei Hase [Hase, 1995, S. 22ff] gegeben.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Programm ALIGN entwickelt, mit dem es möglich ist, Modulationseffizienz und Phasenfehler eines dejustierten Retrospeigel-Interferometers numerisch zu ermitteln. Der Nutzen von ALIGN ist insbesondere darin zu sehen, daß die mithilfe von Zellenmessungen und LINEFIT (siehe Abschnitt 5.7) abgeleiteten Abweichungen vom idealen Apparateprofil mit instrumentellen Ursachen in Verbindung gebracht werden können. Das erlaubt es abzuschätzen, wie die bei einer bestimmten Wellenzahl gefundenen Abweichungen über einen weiteren Wellenzahlbereich variieren.

Um das Apparateprofil des realen, dejustierten Interferometers zu berechnen, integriert ALIGN alle Modulationsbeiträge im Gesichtsfeld phasenrichtig auf. Dazu ist es nötig, die effektive optische Wegdifferenz an jeder Stelle des Gesichtsfeldes zu berechnen:

Möge die Raumdiagonale durch die Spitze des feststehenden Retroreflektors die optische Achse ( $x$ -Achse) definieren. Senkrecht dazu stehen die  $y$ - und  $z$ -Achse eines rechtshändigen Koordinatensystems. Beim ideal justierten Instrument geht die  $x$ -Achse als Mittenstrahl durch den Kollimator und schneidet die Ebene der Eintrittsblende in deren Zentrum. Der Strahlteiler entwirft ein Spiegelbild des beweglichen Retrospiegels. Beim ideal justierten Instrument ist bei Wegdifferenz Null dieses Spiegelbild deckungsgleich mit dem festen Retrospeigel und verschiebt sich bei der Interferogrammaufzeichnung entlang der  $x$ -Achse. Die  $x$ -Koordinate des festen Retrospiegels werde von der Eintrittsblende aus gemessen und sei  $x_F$ , der feste Retrospeigel hat die Koordinaten  $(x_F, 0, 0)$ . Das Spiegelbild des beweglichen Retrospiegels hat im idealen Fall die Koordinaten  $(x_M, 0, 0)$ , beim realen Interferometer gibt es als Funktion von  $x_M$  Auslenkungen entlang der  $y$ - und  $z$ -Achsen. Die Koordinaten sind  $(x_M, y_M(x_M), z_M(x_M))$ . Sowohl der feste Retroreflektor als auch das Spiegelbild des beweglichen Retroreflektors entwerfen je ein Bild der Eintrittsblende bei  $(2x_F, 0, 0)$ , bzw.  $(2x_M, 2y_M(x_M), 2z_M(x_M))$ . Gesucht ist die optische Wegdifferenz, unter der diese Bilder aus einer Blickrichtung erscheinen, die wir durch die Komponenten des Einheitsvektors  $(x_E, y_E, z_E)$  zu dieser Richtung kennzeichnen. Nach den getroffenen Konventionen erscheint die Eintrittsblende des ideal justierten Interferometers in Richtung  $(-1, 0, 0)$ . Der Verbindungsvektor der Blendenbilder ist  $(2(x_F - x_M), 2y_M(x_M), 2z_M(x_M))$ , die optische Wegdifferenz  $\Delta x$  demnach

$$\Delta x = \begin{pmatrix} x_E \\ y_E \\ z_E \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 2(x_F - x_M) \\ 2y_M \\ 2z_M \end{pmatrix} = 2[x_E(x_F - x_M) + y_E y_M + z_E z_M] \quad \text{Gl. 5.10}$$

Um die Modulation bei dieser optischen Wegdifferenz zu bestimmen, müssen alle Beiträge im Gesichtsfeld phasenrichtig integriert werden. Es ist numerisch günstiger, die Phasenlagen sogleich auf die Phasenlage zu beziehen, die sich im Falle des idealen Interferometers auf der optischen Achse ergibt ( $x_{opt}$  bezeichne die optische Wegdifferenz entlang der  $x$ -Achse):

$$M_C(x_{opt}, v_0) = \frac{\mathbf{p}\Delta v x}{\sin(\mathbf{p}\Delta v x)} \exp(-\mathbf{p}ix\Delta v) \frac{\int_{FOV} \exp\{2\mathbf{p}iv_0[(1+x_E)x_{opt} + 2y_E y_M + 2z_E z_M]\} d\Omega}{\int_{FOV} \exp\{4\mathbf{p}iv_0[y_E y_M + z_E z_M]\} d\Omega} \quad \text{Gl. 5.11}$$

Der Betrag der komplexen Modulationseffizienz  $M_C$  ist die Modulationseffizienz wie nach Gleichung 5.8 definiert, die Phase ist der Phasenfehler, wie in Gleichung 5.9 definiert. Die Faktoren vor dem Integral berücksichtigen die sincförmige Selbstapodisierung des idealen Spektrometers sowie die in der Wegdifferenz lineare Phasenverschiebung im Interferogramm (siehe Abschnitt 4.5, dort ist in Gleichung 4.20 auch  $\Delta v$  definiert). Gleichung 5.11 läßt unberücksichtigt, daß die durch die Modulation des weglängenmessenden Laser bestimmten Abtastmarken infolge der Dejustage ebenfalls verschoben sind. Deshalb ist eine nachfolgende wegabhängige Drehung von  $M_C$  in der komplexen Ebene auszuführen, deren Berechnung ebenfalls nach dem angegebenen Schema erfolgt.

Zur Berechnung des resultierenden Apparateprofils verwendet ALIGN wie LINEFIT eine semianalytische, diskrete Fouriertransformation, die kein Aliasing zeigt (vgl. Abschnitt 5.7). Die Abbildungen 5.5 bis 5.7 zeigen die Möglichkeiten von ALIGN. Gezeigt sind Ergebnisse für ein Interferometer mit 250 cm maximaler optischer Wegdifferenz bei  $2000 \text{ cm}^{-1}$ . Die nominelle Eintrittsblende bedeckt den Winkel  $1.4 \cdot 10^{-3}$  rad. Die Blende ist um  $2.0 \cdot 10^{-4}$  rad in  $y$ -Richtung gegen die optische Achse versetzt, die Unschärfe des Blendenrandes beträgt  $1.0 \cdot 10^{-4}$  rad und der bewegliche Retroreflektor zeigt eine mit dem Quadrat der Wegdifferenz zunehmende Ausweichung in  $z$ -Richtung, die bei maximaler optischer Wegdifferenz 0.2 mm beträgt.

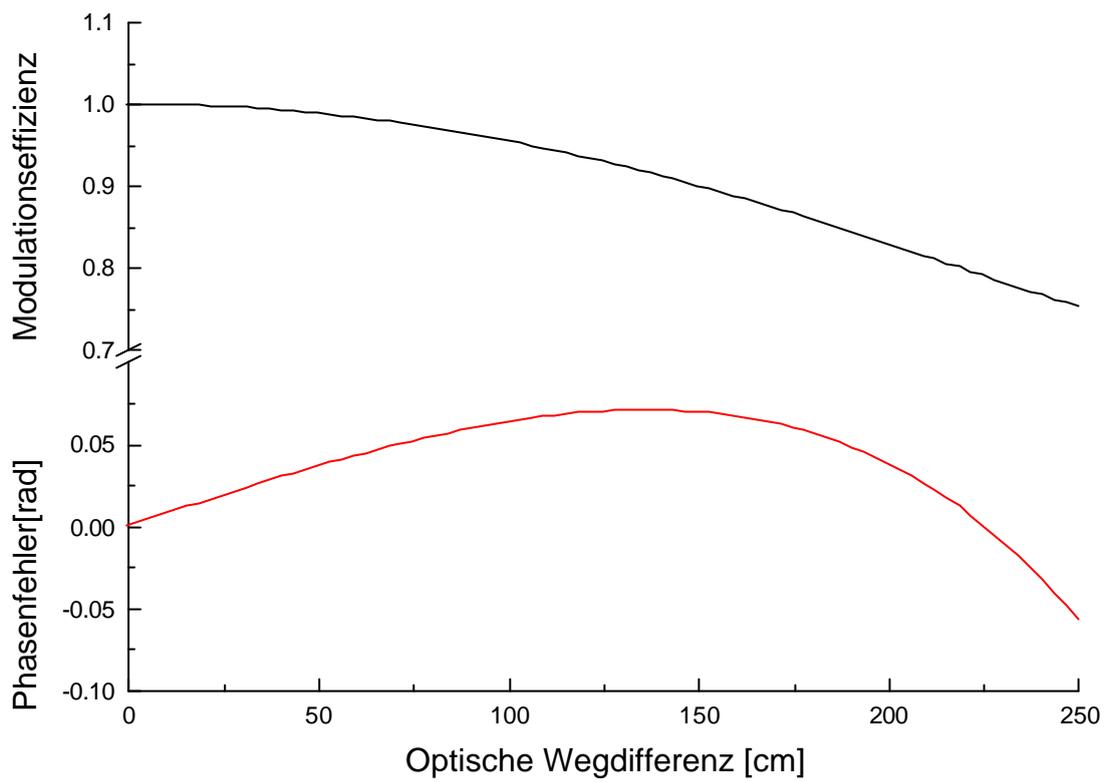


Abb. 5.5: Modulationseffizienz eines dejustierten Retroreflektor-Interferometers, berechnet mit ALIGN

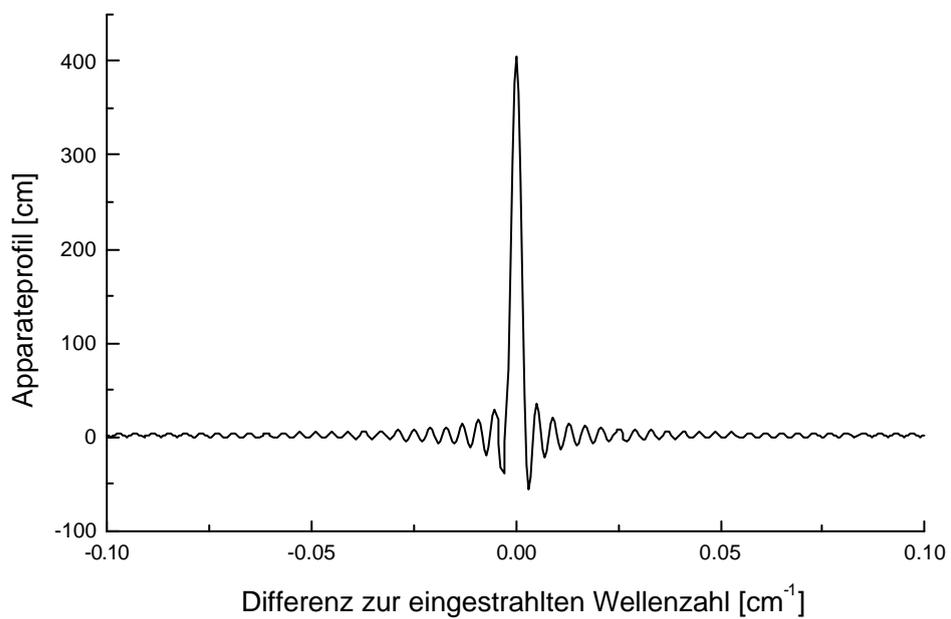


Abb. 5.6: Apparateprofil eines dejustierten Retroreflektor-Interferometers, berechnet mit ALIGN

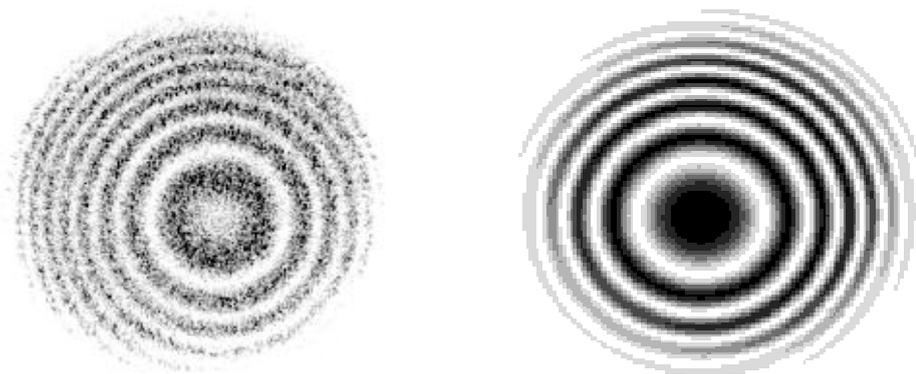


Abb. 5.7: Haidingerringe bei Ausleuchtung des Gesichtsfeldes mit einem HeNe-Laser. Links: Beobachtung [Hase, 1995, S.33] Rechts: Rechnung mit ALIGN

## 5.6 Gaszellenmessung zur Charakterisierung des instrumentellen Zustandes

Zur Bestimmung und Überwachung des Apparateprofils empfiehlt sich die Durchführung von Gaszellenmessungen bei geringem Fülldruck. Bei einem Gasdruck im Bereich 10 Pa wird das Linienprofil auch schwerer Gase im mittleren Infraroten durch die Dopplerverbreiterung dominiert. Da die atmosphärischen Signaturen in aller Regel auch Beiträge aus Bereichen höheren Druckes enthalten, und bei der Atmosphärenmessung kein so hohes Signal- zu Rauschverhältnis erreicht werden kann wie bei der Labormessung, lassen sich aus der Gaszellenmessung alle relevanten Merkmale des Apparateprofils erschließen.

Die Einkopplung einer Gaszelle in den Strahlweg ist einfach, eine Laborquelle (Schwarzkörper oder Nernststift) wird in aller Regel zur Verfügung stehen, und die Meßsituation ist die gleiche wie bei der solaren Absorptionsmessung. Wird die Gaszelle - befüllt mit einem Gas, das in der Atmosphäre mit zu geringer Konzentration auftritt, um nachweisbare Signaturen hervorzubringen - in den Strahlweg der Sonnenmessung eingeführt, kann sogar das Apparateprofil der solaren Messung selbst dokumentiert werden, um sicherzustellen, daß es keine systematischen Abweichungen gegenüber der Labormessung gibt. Demgegenüber ist die Verwendung eines Lasers aufwendig: Es wird ein Infrarotlaser hoher spektraler Reinheit und Stabilität benötigt, die Einkopplung der kohärenten Laserstrahlung ist problematisch, und die Messung des Apparateprofils bei Verwendung eines Gaslasers ist auf eine bestimmte spektrale Position begrenzt. Einzig bei der Untersuchung von Geisterlinien ist der Laser der Gaszelle vorzuziehen (vgl. Abschnitt 5.4). Am IMK wurde ein wiederbefüllbarer Typ von Gaszellen entwickelt, der es aufgrund seiner geringen Leckrate erlaubt, Messungen bei einem Gasdruck von 10 Pa durchzuführen [Hase, 1995]. Als Füllgas wird standardmäßig  $N_2O$  verwendet: Das Gas ist relativ schwer und besitzt in den Wellenzahlbereichen beider Detektorzweige auflösbare Banden. Außerdem ist  $N_2O$  weder chemisch aggressiv, noch adhäsiv, explosiv oder toxisch. Die Temperatur der Zellenwandung

(und damit des Gases) wird von einem PT-100 Element gemessen und der Gasdruck wird von einem Manometer überwacht.



Abb. 5.8 : Gaszelle mit Manometer. Die Länge des Gasraums beträgt 200 mm, die freie Öffnung 70 mm. Der Strahlquerschnitt der Bruker Spektrometer beträgt 65 mm, so daß die Zellen in den Parallelstrahl vor das Spektrometer gestellt werden können. Die NaCl-Fenster sind geneigt und gekeilt, um Interferenzeffekte an den Zellenfenstern zu vermeiden (siehe Abschnitt 5.2).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden weitere Zellen dieser Art gebaut. Sie dienen zur Überwachung des Apparateprofils unserer Spektrometer auf Teneriffa und in Kiruna. Drei der Zellen sind derzeit an andere Arbeitsgruppen verliehen (Dr. M. De Maziere, Belgisch Institut vor Ruimte-Aeronomie, Belgien / Prof. Dr. D. Griffiths, Universität Wollongong, Australien / Dr. J. Mellqvist, Chalmers Universität, Schweden). Abb. 5.8 zeigt eine der Zellen.

Mithilfe von Gaszellenmessungen und LINEFIT wurde im Rahmen dieser Arbeit gezeigt, daß mit beiden Bruker Spektrometern des IMK das ideale Apparateprofil nahezu erreicht werden kann. Im Falle des Bruker IFS 120M mußte zunächst ein konstruktiver Mangel aufgedeckt und beseitigt werden: Aufgrund der großen außeraxialen Winkel in der kollimierenden Voroptik hängt die optische Abbildungsleistung kritischer von der Winkeleinstellung der außeraxialen paraboloiden Spiegel um den Mittenstrahl ab als vom Hersteller angenommen. Durch Einrichtung zusätzlicher Freiheitsgrade und genauer Justierung dieser Winkel konnte das Apparateprofil deutlich verbessert werden. Abbildungen 5.9 und 5.10 zeigen exemplarisch Modulationsinterferogramme für beide Spektrometer.

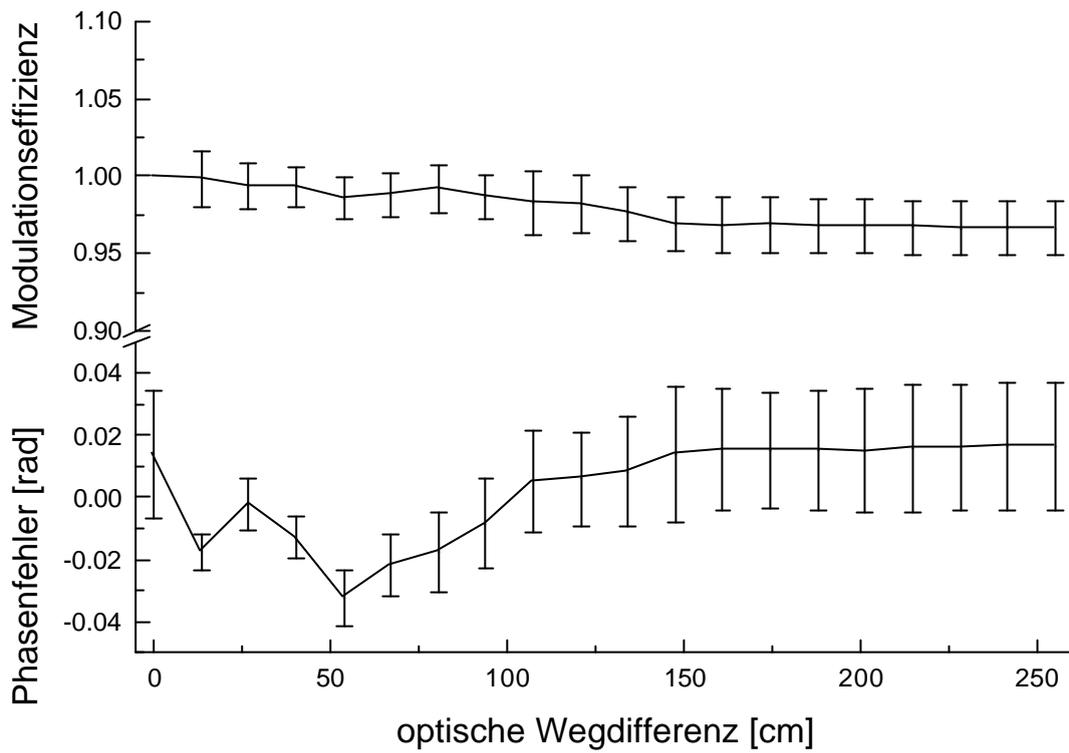


Abb. 5.9: Modulationseffizienz für das Bruker IFS 120M nach der N<sub>2</sub>O Zellenmessung vom 28. 5. 1997

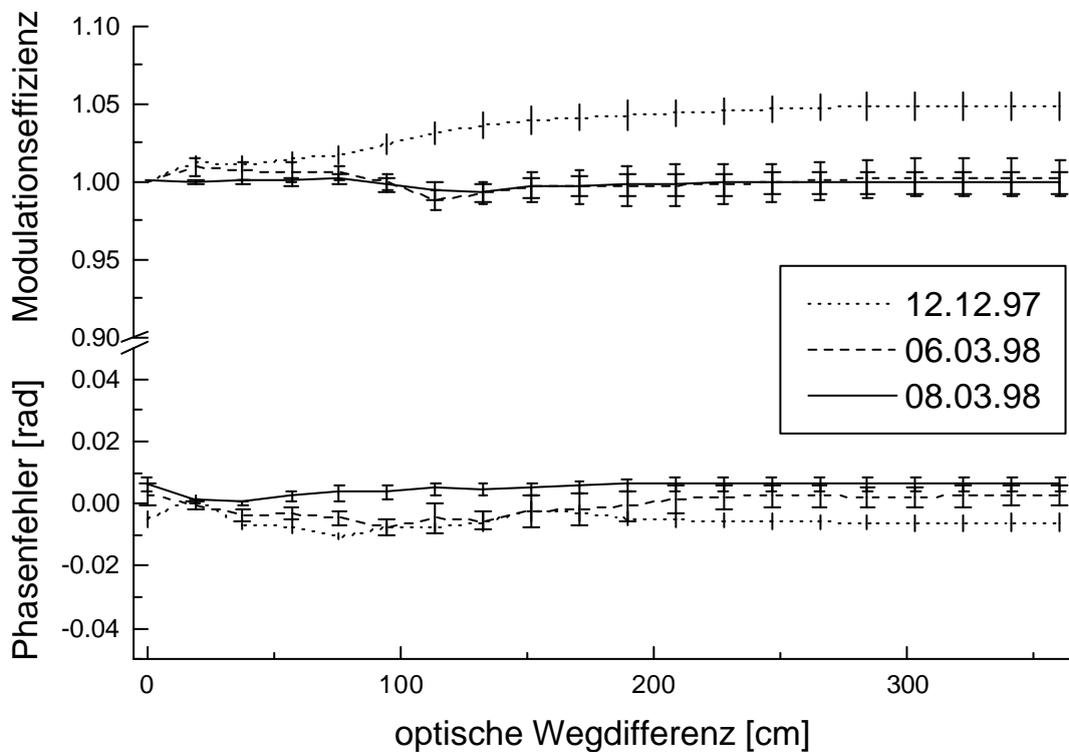


Abb. 5.10: Modulationseffizienz des Bruker IFS 120HR nach N<sub>2</sub>O Zellenmessungen

Die Fehlerbalken berücksichtigen eine Unsicherheit in der Temperatur von  $\pm 1$  K sowie das Rauschen der Messung. Schließlich wurden HBr-Zellenmessungen im Sonnenstrahl durchgeführt, die Ergebnisse für das Apparateprofil befinden sich in guter Übereinstimmung mit denen aus Labormessungen [Hase et al., 1999].

## **5.7 LINEFIT: Eine Software zur Ableitung des Apparateprofils aus Gaszellenmessungen**

Die volle Halbwertsbreite einer  $\text{N}_2\text{O}$ -Linie in der Bande bei  $1200\text{ cm}^{-1}$  beträgt bei Labortemperatur nach Gleichung 3.9 etwa  $0.002\text{ cm}^{-1}$ . Die volle Halbwertsbreite des Apparateprofils zur maximalen optischen Wegdifferenz von  $250\text{ cm}$  beträgt  $0.0024\text{ cm}^{-1}$ . Das gemessene Profil der Spektrallinie ist das Faltungsprodukt der beiden Anteile vergleichbarer Breite, und folglich wird ein geeignetes Inversionsverfahren zur Bestimmung des Apparateprofils benötigt. Die Standardmethode ist die direkte Entfaltung [Bernado und Griffiths, 1999, Lengel, 2000], da nach dem Faltungstheorem (siehe Abschnitt 4.2) eine der beiden Funktionen im Faltungsprodukt (hier: das Apparateprofil) freigestellt werden kann, wenn die andere Funktion (hier: das eingestrahelte Linienprofil) und das Ergebnis der Faltung (hier: das gemessene Linienprofil) bekannt sind. Das Verfahren ist im Falle spektral hochaufgelöster Messungen problematisch: Es reagiert empfindlich auf Rauschen, das die Messung immer enthält, leidet bei komplizierteren spektralen Motiven unter den sich ergebenden Schwebungen in der Fouriertransformierten des Motivs, erlaubt keine gleichzeitige Anpassung spektroskopischer Parameter und trägt im übrigen nicht der Tatsache Rechnung, daß im Falle vergleichbarer Breite von eingestrahelter Linie und Apparateprofil ein schlecht gestelltes Problem vorliegt. In den letzten Jahrzehnten sind leistungsfähige Methoden für die Inversion schlecht gestellter Probleme entwickelt worden [Kuntz, 1994], die im Rahmen von Arbeiten am IMK erstmals auf die vorliegende Problemstellung angewendet wurden. (Zwei dieser Verfahren werden in Kapitel 6 besprochen.) Im Rahmen einer Diplomarbeit [Hase, 1995] ist die Software LINEFIT entwickelt worden, die das Tikhonov-Phillips Verfahren zur Inversion des Apparateprofils verwendet. Im Verlauf der vorliegenden Arbeit hat LINEFIT wesentliche Verbesserungen und Erweiterungen erfahren, die im folgenden dargestellt werden sollen. LINEFIT hat sich zwischenzeitlich als Software zur Charakterisierung hochauflösender Fourierspektrometer im Rahmen der internationalen Kollaboration des NDSC (Network for the Detection of Stratospheric Change) etabliert. Tabelle 5.1 vergleicht den Stand von LINEFIT beim Abschluß der Diplomarbeit mit der aktuellen Programmversion.

Das neue LINEFIT verwendet eine halbanalytische Fouriertransformation. Diese Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und vermeidet die implizite periodische Fortsetzung der zu transformierenden Funktion. Deshalb ist die transformierte Funktion nicht gestört durch die Überlagerung mit ihren periodischen Wiederholungen (der Überlappungseffekt wird als „Aliasing“ angesprochen). Bei gleicher numerischer Genauigkeit ist das neue Verfahren wesentlich schneller als eine FFT. Außerdem kann das Apparateprofil an beliebig gewählten spektralen Positionen berechnet werden. Nehmen wir an, die Werte der

Modulationseffizienz liegen an  $N + 1$  äquidistanten optischen Wegdifferenzen  $x_i$  bis zum maximalen optischen Gangunterschied  $L$  vor:

$$x_i = \frac{N - i}{N} L \quad i = 0, 1, \dots, N \quad \text{Gl. 5.12}$$

Die Stützstellen seien hinreichend dicht gewählt, so daß die Werte der Modulationseffizienz bei der Wegdifferenz  $x$  durch lineare Interpolation hinreichend genau bestimmt werden können. LINEFIT verwendet  $N = 79$ . Die vorliegende komplexe Funktion kann analytisch transformiert werden, indem wir den Real- als auch den Imaginärteil als Summe aus einer Rechteckfunktion und  $N$  Dreieckfunktionen darstellen, die jeweils analytisch transformiert werden können. Die optische Wegdifferenz zu den Rechteckfunktionen ist  $x_0 = L$ . Die optischen Wegdifferenzen zu den Dreiecken betragen  $x_0, x_1, \dots, x_{N-1}$ . Der Koeffizient zur Rechteckfunktion des Realteils  $g_{\text{box, re}}$  ist

$$g_{\text{box, re}} = \text{Re}(M(x_0)) \quad \text{Gl. 5.13}$$

und der Koeffizient zur Dreieckfunktion des Realteils  $g_{\text{triag, re}}$  bei  $x_i$  ist

$$g_{\text{triag, re}}(i) = (N - i) \left[ \text{Re}\{M(i + 1) - M(i)\} - \sum_{k=0}^{i-1} \frac{g_{\text{triag, re}}}{N - k} \right] \quad \text{Gl. 5.14}$$

Die Beiträge der Rechteck- und Dreieckfunktionen ergeben sich entsprechend durch Austausch von Real- und Imaginärteil in Gleichungen 5.13 und 5.14. Die Fouriertransformierte des Rechtecks zum Realteil ist

$$FT_{\text{box, re}}(v, L) = \frac{\sin(2pvL)}{pv} \quad \text{Gl. 5.15}$$

Die Fouriertransformierte des Rechtecks zum Imaginärteil ist

$$FT_{\text{box, im}}(v, L) = \frac{2 \sin^2(pvL)}{pv} \quad \text{Gl. 5.16}$$

Die Fouriertransformierte des Dreiecks zum Realteil bei  $x_i$  ist

$$FT_{\text{triag, re}}(v, x_i) = \frac{\sin^2(pvx_i)}{pv^2 x_i} \quad \text{Gl. 5.17}$$

Die Fouriertransformierte des Dreiecks zum Imaginärteil bei  $x_i$  ist

$$FT_{\text{triag, im}}(v, x_i) = \frac{2pvx_i - \sin(2pvx_i)}{2p^2 v^2 x_i} \quad \text{Gl. 5.18}$$

Die Flächen unter den in Gleichungen 5.15 bis 5.18 gegebenen Funktionen sind auf 1 normiert. Das Apparateprofil ist die Überlagerung aller analytischen Beiträge

$$\begin{aligned}
 ILS(v) = & g_{\text{box, re}} FT_{\text{box, re}}(v, L) + \sum_{i=1}^{N-1} g_{\text{triag, re}}(i) FT_{\text{triag, re}}(v, x_i) \\
 & + g_{\text{box, im}} FT_{\text{box, im}}(v, L) + \sum_{i=1}^{N-1} g_{\text{triag, im}}(i) FT_{\text{triag, im}}(v, x_i)
 \end{aligned}
 \tag{Gl. 5.19}$$

Um das Apparateprofil zu invertieren, muß die Berechnung der eingestrahnten Linienform hinreichend genau erfolgen. Da wir im Bereich geringen Drucks arbeiten, ist es zulässig, die optische Dicke der eingestrahnten Linie als Gaußprofil anzunähern. Dann ist aber die Möglichkeit genommen, LINEFIT auch auf Zellenmessungen bei höherem Druck anzuwenden, oder Sensitivitätsstudien der Inversionsergebnisse bezüglich der Druckverbreiterung durchzuführen. Deshalb wurde der Algorithmus zur Berechnung des Voigtprofiles herangezogen, der im Rahmen einer Diplomarbeit am IMK entwickelt wurde [Hase, 1995] und nochmals wesentlich verbessert.

Die zugrundeliegende Idee besteht darin, für das Lorentzprofil  $L$  eine Zerlegung nach Gaußprofilen  $G_b$  verschiedener Breiten  $b$  aufzufinden, so daß sich die Berechnung des Voigtprofiles als Faltung des Lorentzprofiles mit einem Gaußprofil reduziert auf eine Summe von Faltungen jeweils zweier Gaußprofile. Dieses Problem läßt sich analytisch lösen. Sei die Zerlegung des Lorentzprofiles  $L_g$  zur Breite  $g$

$$L_g(v) = \frac{1}{2p} \frac{g}{x^2 + g^2/4} \approx \sum_{i=1}^N c(i) G_{b(i)}(v)
 \tag{Gl. 5.20}$$

Dann ist das Voigtprofil

$$V_{ag,b}(v) = L_{ag} \otimes G_b \approx \sum_{i=1}^N c(i) G_{\sqrt{(ab(i))^2 + b^2}}
 \tag{Gl. 5.21}$$

Der in der Diplomarbeit tabellierte Zerlegungssatz wurde durch Ausprobieren gefunden und umfaßt 20 Gaußkurven. Mit diesem Satz läßt sich das Lorentzprofil bis hinaus zu 10 Halbwertsbreiten mit einer relativen Genauigkeit von besser als 1% darstellen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte durch eine Analyse des Faltungsintegrals ein Satz von 50 Gaußkurven gefunden werden, der das Lorentzprofil bis hinaus zu  $10^5$  Halbwertsbreiten mit einer relativen Genauigkeit von besser als 0.01% darstellt. Darüber hinaus müssen die Breiten  $b(i)$  und Koeffizienten  $c(i)$  der Gaußzerlegung nicht tabelliert werden, da sie in geschlossener Weise angegeben werden können. Für die Darstellung einer in der Fläche normierten Lorentzkurve der Breite  $g = 1$  ergibt sich:

$$b(i) = 0.1 \cdot \exp(0.4i)
 \tag{Gl. 5.22}$$

$$c(i) = 0.225676 / b(i) \cdot \exp[-0.25 / (b(i)^2)]
 \tag{Gl. 5.23}$$

Stand Diplomarbeit	Aktuelle Version (LINEFIT6)
<p><i>Parametrisierung des Apparateprofils</i></p> <p>Apparateprofil in Abhängigkeit von zwei Parametern (linearer Modulationsverlust und konstanter Phasenfehler)</p>	<p>Kann wahlweise die einfache Parametrisierung verwenden oder die Modulationseffizienz in Abhängigkeit der Wegdifferenz ermitteln (20 äquidistante Positionen im Interferogramm)</p>
<p><i>Leistungsumfang</i></p> <p>Inversion des Apparateprofils, der Gasmenge und des Shifts in einem spektralen Fenster</p>	<p>Verwendung von bis zu 20 spektralen Fenstern: Inversion eines Apparateprofils, individueller Fit der Gasmenge und des Shifts in jedem Fenster (wegen ungenauer spektroskopischer Daten)</p>
<p><i>Handhabung der Liniendaten</i></p> <p>Eigenes Liniendatenformat, Temperaturabhängigkeit der Linienstärke nur für N<sub>2</sub>O erfaßt</p>	<p>HITRAN-Format, Gamache-Koeffizienten zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Zustandssumme</p>
<p><i>Strahlungsübertragung</i></p> <p>Eigenemission des Gases berücksichtigt</p>	<p>Eigenemission des Gases und wahlweise auch der Zellenfenster berücksichtigt</p>
<p><i>Apparateprofil</i></p> <p>Berechnung mittels diskreter Fouriertransformation</p>	<p>Berechnung mittels halbanalytischer, diskreter Fouriertransformation (kein Aliasing)</p>
<p><i>Voigtprofil</i></p> <p>Durch Summe von 20 Gaußkurven angenähert (relative Genauigkeit besser als 1% bis zu 10 Halbwertsbreiten des Lorentzanteiles)</p>	<p>Durch Summe von 50 Gaußkurven genähert (relative Genauigkeit besser als 0.01% bis 10<sup>5</sup> Halbwertsbreiten des Lorentzanteils). Im Außenbereich Anschluß einer skalierten Lorentzkurve</p>
<p><i>Inversionsverfahren:</i></p> <p>Minimumssuche entlang der Achsen des Parameterraumes</p>	<p>Iterative Anwendung der Methode kleinster Quadrate (einfache Parametrisierung der ILS)</p> <p>Iterative Anwendung der Methode nach Tikhonov und Phillips (Inversion der Modulationseffizienz)</p>

Tab. 5.1: Vergleich der aktuellen Version von LINEFIT mit dem Stand der Diplomarbeit

Schließlich wird eine erhebliche Rechenzeiterparnis erreicht, wenn außerhalb des Dopplerkernes auf das Lorentzprofil übergegangen wird. Es entsteht dann aber eine

Unstetigkeit im Profil. Wir verwenden deshalb einen stetigen Anschluß des Lorentzprofils im Abstand von  $\nu = 10 b$  des Dopplerkernes der Form

$$V_{ag,b}(\nu) \approx \frac{1 + k(10b/\nu)^2}{(ag)^2 + \nu^2} \quad \text{für} \quad \nu \geq 10b \quad \text{Gl. 5.24}$$

Die Konstante  $k$  wird so gewählt, daß sich der stetige Anschluß ergibt.

## **6. Die Auswertung bodengebundener Absorptionsmessungen**

*„Die Wahl dieser Regularisierungsfunktion ist dem physikalischen Problem entsprechend zu treffen. Im Doppler-Imaging Verfahren werden eigentlich nur zwei Funktionen verwendet und es soll ... betont werden, daß man diese Regularisierung gar nicht bräuchte, ja wären die beobachteten Linienprofile nur frei von jeglichem Rauschen und auch sonst einfach perfekt. Ein Umstand, den es genau so wenig gibt wie die Verdoppelung der freien Planstellen am hiesigen Institut für Astronomie der Universität Wien.“*

Klaus G. Strassmeier

In den vorhergehenden Kapiteln 3 bis 5 wurden alle Elemente zusammengetragen, die benötigt werden, um aus der Anpassung synthetischer an gemessene Spektren Spurengasprofile zu erschließen. Allerdings erweist sich das Inversionsproblem als schlecht gestellt, d. h. ohne Hinzunahme von Nebenbedingungen läßt sich keine brauchbare Lösung gewinnen. In diesem Kapitel werden zunächst die Grundlagen der Inversionstheorie besprochen. Anschließend werden zwei Verfahren zur Einführung von Nebenbedingungen vorgestellt, die Methode von Tikhonov und Phillips sowie die Schätzung nach Bayes. Die übrigen Abschnitte betreffen die Beschreibung des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Inversionsprogramms PROFFIT.

### **6.1 Grundzüge der Inversionstheorie**

Die Auswertung aller Fernerkundungsdaten erfolgt nach dem gleichen Schema: Zunächst wird ein Modell („Vorwärtsmodell“) des zu untersuchenden Objektes aufgesetzt, das die zugänglichen Observablen als Funktion eines Satzes von relevanten Variablen darstellt, die den Zustand des Objektes festlegen. Wir nehmen an, daß die gesuchten Unbekannten direkt als Variable im Vorwärtsmodell erscheinen. Nun sind die Werte der gesuchten Unbekannten an die vorliegenden (unvollkommenen) Meßergebnisse geeignet anzupassen, was vielfach zusätzliche Annahmen über die Werte der Zustandsvariablen erfordert („Regularisierung“).

Die Grundzüge der Inversionstheorie sind im Zusammenhang mit der atmosphärischen Fernerkundung schon vielfach zusammengestellt worden, diesbezüglich sei auf die Arbeiten von Schimpf und Kuntz [Kuntz, 1994 + 1996; Schimpf, 1996] verwiesen. Wir geben deshalb in diesem Kapitel nur einen knappen Überblick über die allgemeine Theorie, und vertiefen statt dessen die Eigenheiten, die mit der Inversion von Mischungsprofilen aus spektral hochaufgelösten, bodengebundenen solaren Absorptionsmessungen verbunden sind.

Das Fourierspektrometer liefert uns ein Interferogramm mit  $N$  Werten an äquidistanten Stützstellen der optischen Wegdifferenz, deren Abstand die Laserwellenlänge  $\Delta x = \nu_{\text{Laser}}$  ist (es werde an jedem aufsteigenden Nulldurchgang der Lasermodulation ein Meßwert aufgenommen). Die diskrete Fouriertransformation liefert das Spektrum an  $N$  äquidistanten spektralen Stützstellen bis zur Nyquist-Wellenzahl, die der halben Wellenzahl des Lasers entspricht. Der Abstand unabhängiger spektraler Abtastpunkte ist demnach  $\Delta \nu_{\text{DFT}} = 1/2L$ .

Sofern das Rauschen an den Stützstellen des Interferogramms unkorreliert ist, ist dies auch an den Stützstellen des Spektrums der Fall (es werde keine numerische Apodisierung verwendet). Es ist zu beachten, daß bei Anwendung einer schnellen Fouriertransformation die Anzahl der Stützstellen im Interferogramm im allgemeinen durch Anfügen von weiteren Stützstellen auf die nächste Potenz von 2 aufgerundet werden muß. Den zusätzlichen Stützstellen wird der Ordinatenwert Null zugeschrieben, das Spektrum bleibt also ungeändert. Da die Abtastpunkte dichter liegen als  $\Delta v_{DFT}$ , sind die Meßwerte nun korreliert. Das statistische Verhalten des normalverteilten Rauschens wird durch die Kovarianzmatrix des Rauschens  $K_e$  charakterisiert:

$$K_e(v_i, v_j) = E\{(S(v_i) - \bar{S}(v_i))(S(v_j) - \bar{S}(v_j))\} = E\{\mathbf{e}_i \mathbf{e}_j\} \quad \text{Gl. 6.1}$$

Der Operator  $E$  bezeichnet den Erwartungswert, die gestrichelten Größen sind Mittelwerte. Die Kovarianzmatrix bezieht sich nicht auf eine einzelne Messung, sondern auf die Gesamtheit einer großen Zahl von Messungen unter identischen Bedingungen. Die Wahrscheinlichkeit für die Realisierung eines bestimmten Meßfehlers  $\bar{\mathbf{e}}$  in der Einzelmessung ist

$$P(\bar{\mathbf{e}}) = \frac{1}{(\sqrt{2\mathbf{p}})^N \sqrt{|K_e|}} \exp\left(-\frac{1}{2} \bar{\mathbf{e}}^T K_e^{-1} \bar{\mathbf{e}}\right) \quad \text{Gl. 6.2}$$

Diese Gleichung ist nur anwendbar, wenn die Abtastung auf der spektralen Gitterweite  $\Delta v_{DFT}$  erfolgt. Wird auf einem engeren Gitter abgetastet, ist die Matrix  $K_e$  singular. Die Anwendung einer numerischen Apodisierungsfunktion kann die Korrelation derart verstärken, daß  $K_e$  auf der Gitterweite  $\Delta v_{DFT}$  (nahezu) singular wird. In diesem Fall ist auf ein Gitter größerer Weite überzugehen.

Wie wir in Abschnitt 5.4 gesehen haben, ist das Rauschen der Bruker Spektrometer nicht völlig weiß, da der Ortsfehler der Abtastung im Bereich des Maximums der Modulation zu größeren Fehlern führt. Wenn wir die kleine Unsicherheit in der Phasenlage, die sich dadurch ergibt, vernachlässigen (der Fehler wird beispielsweise bei  $2000 \text{ cm}^{-1}$  nach Mittelung von 4 Interferogrammen im Mittel  $1 \text{ mrad}$  betragen), dürfen wir annehmen, die Kovarianzmatrix sei auf dem spektralen Gitter der Schrittweite  $\Delta v_{DFT}$  diagonal, und alle Elemente besitzen den gleichen Wert  $\mathbf{s}^2$ . Allerdings erfolgt die Abtastung in der Regel auf einem engeren spektralen Gitter, da das Spektrum mit Hilfe einer schnellen Fouriertransformation gewonnen wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Dienstprogramm RESAMPLE erstellt, das es erlaubt, die mittels einer schnellen Fouriertransformation erzeugten Spektren auf den spektralen Stützstellenabstand von  $\Delta v_{DFT}$  zu interpolieren.

Das Vorwärtsmodell liefert ein synthetisches Spektrum in Abhängigkeit der Modellvariablen  $\bar{f}$ . Die Verwendung eines diskreten Satzes von Variablen ist bereits eine Näherung, tatsächlich sind die Variablen kontinuierliche Funktionen des Ortes (etwa das Mischungsverhältnis eines Gases als Funktion der Höhe). Die Diskretisierung ist ausreichend fein, wenn alle Strukturen der regularisierten Lösung aufgelöst sind. Dann ist

$$\bar{S}_{ein} = \bar{S}(\bar{f}) \quad \text{Gl. 6.3}$$

Das Vorwärtsmodell liefert zudem die Ableitungen des meßbaren Spektrums nach den Werten der Modellvariablen, die sich zur Jakobimatrix  $A$  zusammenfassen lassen:

$$\frac{dS_{ein}(v_i)}{df_j} = A_{ij}(f) \quad \text{Gl. 6.4}$$

Mithilfe des meßbaren Spektrums zu  $\bar{f}_0$  und den Ableitungen läßt sich das meßbare Spektrum für geänderte Werte der Modellvariablen erschließen:

$$\bar{S}_{ein}(\bar{f}_0 + d\bar{f}) = \bar{S}_{ein} + A d\bar{f} \quad \text{Gl. 6.5}$$

Die Linearisierung des Problems wird nur lokal zulässig sein. Deshalb müssen mehrere Iterationen der linearisierten Inversion durchgeführt werden, um die endgültige Lösung aufzufinden. Im Absorptionsfall ist die lineare Näherung im Grenzfall optisch dünner Signaturen korrekt. Sei  $\Delta\bar{S} = \bar{S}_{mess} - \bar{S}_{ein}$ . Die linearisierte Lösung, um  $|\Delta\bar{S}|^2$  zu minimieren, lautet in der  $(i+1)$ -ten Iteration

$$\bar{f}^{i+1} = \bar{f}^i + (A^{i,T} A^i)^{-1} A^{i,T} \Delta S^i = (A^{i,T} A^i)^{-1} A^{i,T} (\Delta S^i + A^i \bar{f}^i) \quad \text{Gl. 6.6}$$

Diese Lösung ist für den vorliegenden Anwendungsfall der Profilinversion von Spurengasen aus Bodenmessungen unbrauchbar, da der Informationsgehalt der Messung viel zu gering ist, um eine eindeutige Lösung zu bestimmen. Die Jakobimatrix ist nahezu singulär, und die Lösung zeigt infolge des Rauschens in der Messung riesige Oszillationen. In den folgenden Abschnitten werden die Verfahren vorgestellt, die es durch Hinzunahme von Nebenbedingungen an die Lösung erlauben, sinnvolle Lösungen zu konstruieren. Es sei hier noch bemerkt, daß bei spektral hochaufgelösten Messungen niemals das gesamte Spektrum bei der Inversion verwendet wird, sondern nur kleine Ausschnitte um ausgewählte Signaturen angepaßt werden. Ohnehin wäre der mit der Inversion weiter Spektralbereiche verbundene numerische Aufwand kaum zu bewältigen, zudem läßt sich zeigen, daß die fortgesetzte Erweiterung der Spektralbereiche die Qualität der Inversionsergebnisse schließlich wieder vermindert [von Clarmann und Echle, 1998]. Dies begründet das Konzept der Inversion in ausgewählten spektralen Intervallen.

Das von uns verwendete Vorwärtsprogramm ist das am IMK entwickelte KOPRA (Karlsruhe Optimized and Precise Radiative Transfer Algorithm), ein leistungsfähiges Werkzeug für die Berechnung von Spektren zu beliebigen Meßgeometrien [Höpfner et al., 1998; Kuntz et al., 1998; Stiller et al., 1998]. Die Entwicklung eines Vorwärtsprogrammes zur Auswertung der Bodenmessungen im Rahmen dieser Arbeit wäre möglich gewesen, aber aufgrund der freigesetzten Synergieeffekte ist der Einsatz von KOPRA einer Insellösung fraglos vorzuziehen. Dies gilt nicht zuletzt für die ständig notwendige Nachführung des Programmes im Hinblick auf neue Liniendaten und Wirkungsquerschnitte, sowie für die stetig erfolgende

Erweiterung des Leistungsumfanges von KOPRA, wie etwa die Berücksichtigung von Aerosolen. Der Autor dieser Arbeit war an der Entwicklung von KOPRA beteiligt.

## 6.2 Das Inversionsverfahren nach Tikhonov-Phillips

Das Verfahren geht auf Arbeiten von Phillips, Thikonov und Twomey zurück [Phillips 1962; Tikhonov 1963; Twomey, 1963]. Minimiert wird die Größe  $|\Delta\bar{S}|^2 + \mathbf{g}^2 |B\bar{f} - \bar{c}|^2$ . Der neu hinzutretene Term  $|B\bar{f} - \bar{c}|^2$  wird Strafterm genannt; er wird mit dem Regularisierungsparameter  $\mathbf{g}$  gewichtet. Der lineare Operator  $B$  kann im einfachsten Fall der Einheitsoperator sein. Oft wird aber eine glättende Nebenbedingung verwendet, und der Operator beispielsweise so gewählt, daß über Differenzen benachbarter Komponenten von  $\bar{f}$  verfügt werden kann. In unserem Fall vertreten diese Komponenten die Mischungsverhältnisse eines Gases in benachbarten Höhenschichten. Der Vektor  $\bar{c}$  gibt an, welche Werte für  $B\bar{f}$  die Nebenbedingung einzustellen sucht. Die linearisierte Lösung ist

$$\bar{f}^{i+1} = (A^{i,T} A^i + \mathbf{g}^2 B^T B)^{-1} [A^{i,T} (\Delta\bar{S}^i + A^i \bar{f}^i) + \mathbf{g}^2 B^T \bar{c}] \quad \text{Gl. 6.7}$$

Für kleine Werte des Regularisierungsparameters ist die Lösung vornehmlich durch das Residuum der Anpassung bestimmt, für große Werte in erster Linie durch den Strafterm. Der Regularisierungsparameter ist so zu wählen, daß die Regularisierung stark genug ist, um unrealistische Details im Inversionsergebnis zu unterdrücken, ohne die Anpassung des Residuums unnötig zu verschlechtern. Gebräuchlich ist das L-Kurven Kriterium: In der Regel findet man, wenn für die Schar der unterschiedlich stark regularisierten Lösungen der Strafterm doppelt logarithmisch gegen die quadratische Abweichung aufgetragen wird, einen ausgeprägten Knick, der den gesuchten Übergangsbereich kennzeichnet [Schimpf, 1996, S.51 ff]. Wir verwenden ein vergleichbares Kriterium, das einer Projektion der L-Kurve entspricht: Der Regularisierungsparameter wird um konstante Proportionen vermindert und das Verhalten des Residuums beobachtet. Man gelangt von einem Bereich steilen Abfalls in einen Bereich, in dem das Residuum kaum mehr abnimmt. Dazwischen liegt wieder der gesuchte Übergangsbereich.

Es sei angemerkt, daß Gleichung 6.7 auch dann anwendbar ist, wenn die Abtastung des Spektrums auf einem äquidistanten Gitter geringerer Weite als  $\Delta\nu_{DFT}$  erfolgt, solange nur das spektrale Fenster hinreichend groß ( $\sim 100 \Delta\nu_{DFT}$ ) und das Rauschen unabhängig von der spektralen Position ist. Sei  $\tilde{\mathbf{e}}$  der Meßfehlervektor auf dem engeren Gitter der Weite  $\Delta\nu_{FFT}$ . Man findet, daß die Auswertung des Ausdrucks  $(\Delta\nu_{FFT} / \Delta\nu_{DFT})^2 \tilde{\mathbf{e}}^T \tilde{\mathbf{e}}$  fast denselben Wert für die Streuung erbringt wie  $\mathbf{e}^T \mathbf{e}$ . (Die Übereinstimmung ist nicht exakt, weil auf dem engeren Gitter Rauschbeiträge von außerhalb in das spektrale Fenster einstreuen – eine Folge der Korrelation zwischen den Stützstellen.) Da der Strafterm ungeändert bleibt, resultiert mit dem gleichen Wert für die Streuung das gleiche Inversionsergebnis.

Trotzdem ist die Verwendung von RESAMPLE stets anzuraten, da die Interpolation auf das linear unabhängige Gitter eine Rechenzeiterparnis bei der Inversion von bis zu einem Faktor zwei bewirken kann.

### 6.3 Die Schätzung nach Bayes

Die Schätzung nach Bayes [Rodgers, 1976] strebt an, die wahrscheinlichsten Werte für die Lösung aufzufinden. Das ist nur unter Hinzunahme von Vorwissen über die gesuchten Werte möglich. So mögen zur Festlegung der Klimatologie eines Spurengases am Beobachtungsort Ergebnisse vorangegangener Beobachtungen mit anderen Instrumenten herangezogen oder Rechnungen mit Chemiemodellen angestellt worden sein. Das Vorwissen wird für die Konstruktion der Kovarianzmatrix  $K_f$  verwendet, während die statistischen Eigenschaften des Rauschens durch  $K_e$  charakterisiert sind. Für die Wahrscheinlichkeit, daß zum Zeitpunkt der Messung die Lösung  $\bar{f}$  realisiert ist, ergibt sich

$$P(\bar{f}) = \frac{1}{(\sqrt{2\mathbf{p}})^M \sqrt{|K_f|}} \exp\left(-\frac{1}{2}(\bar{f} - \bar{f}_0)^T K_f^{-1} (\bar{f} - \bar{f}_0)\right) \quad \text{Gl. 6.8}$$

Darin bezeichnet  $\bar{f}_0$  den klimatologischen Erwartungswert, und M ist die Anzahl der Komponenten im Lösungsvektor. Zugleich ist die Wahrscheinlichkeit, daß der Meßfehler  $\bar{e}$  realisiert wird, durch Gleichung 6.2 gegeben. Die Gesamtwahrscheinlichkeit für die Realisierung eines Meßfehlers  $\bar{e}$  und einer Lösung  $\bar{f}$  ist das Produkt beider Wahrscheinlichkeitsverteilungen, da sie unabhängig voneinander realisiert werden.

$$P(\bar{e}, \bar{f}) = P(\bar{e})P(\bar{f}). \quad \text{Gl. 6.9}$$

Dies führt auf die Bedingung, den Ausdruck  $\Delta\bar{S}^T K_e \Delta\bar{S} + (\bar{f} - \bar{f}_0)^T K_f (\bar{f} - \bar{f}_0)$  zu minimieren. Für die linearisierte Lösung ergibt sich:

$$\bar{f}^{i+1} = (A^{iT} K_e^{-1} A^i + K_f^{-1})^{-1} [A^{iT} K_e^{-1} (\Delta\bar{S}^i + A^i \bar{f}^i) + K_f^{-1} \bar{f}_0] \quad \text{Gl. 6.10}$$

Man vergleiche diesen Ausdruck mit Gleichung 6.7. Die weitgehende formale Ähnlichkeit erscheint noch deutlicher, wenn wir von der Tatsache Gebrauch machen, daß  $K_e$  diagonal ist, und das Rauschen an jeder Stützstelle gleich groß ist mit der Standardabweichung  $\mathbf{s}$  :

$$\bar{f}^{i+1} = (A^{iT} A^i + \mathbf{s}^2 K_f^{-1})^{-1} [A^{iT} (\Delta\bar{S}^i + A^i \bar{f}^i) + \mathbf{s}^2 K_f^{-1} \bar{f}_0] \quad \text{Gl. 6.11}$$

An die Stelle des Regularisierungsparameters  $\mathbf{g}$  ist  $\mathbf{s}$  getreten. Die Stärke des Rauschens ist aber kein frei wählbarer Parameter, sondern kann der Messung entnommen werden. Die Einstellung eines Wertes für den Regularisierungsparameter entfällt gegenüber dem

Verfahren nach Tikhonov und Phillips. Statt dessen muß aber die Kovarianzmatrix  $K_f$  angegeben werden.

Die formale Ähnlichkeit der Gleichungen 6.7 und 6.11 ermöglicht die gemeinsame Behandlung der Schätzung nach Bayes und des Verfahrens nach Tikhonov-Phillips mit dem gleichen Algorithmus. Die mathematische Ähnlichkeit beider Verfahren war Gegenstand ausführlicher Untersuchungen [Steck, 1999].

Da die Schätzung nach Bayes vielfach als das etablierte Inversionsverfahren verstanden wird, möchten wir einige kritische Bemerkungen anschließen: Falls das bei der Messung vorliegende Profil durch außergewöhnliche atmosphärische Bedingungen bewirkt ist, so ist es nicht Teil der Grundgesamtheit, die durch die a-priori Klimatologie bestimmt ist. Es wird ferner angenommen, die statistischen Eigenschaften von  $\bar{f}$  ließen eine Darstellung in Form einer Normalverteilung zu – sicher ein fragwürdiger Ansatz! Hinzu tritt das Problem, daß zwar das instrumentelle Rauschen meist in guter Näherung durch eine Normalverteilung dargestellt werden kann, aber die Differenz von synthetischem Spektrum und Messung in aller Regel noch spektrale Artefakte enthält. Letzterer Kritikpunkt richtet sich allerdings gegen alle Methoden der quadratischen Anpassung. Wir wollen hier auch gar nicht schließen, die Schätzung nach Bayes sei untauglich, aber zu bedenken geben, daß die rigorose Interpretation der Ergebnisse im Sinne der Wahrscheinlichkeitstheorie – etwa mit einer vorgeblich genauen Fehlerrechnung – in der Praxis zu irrelevanten Ergebnissen führen wird.

## 6.4 Charakterisierung des vertikalen Auflösungsvermögens

Infolge der Regularisierung werden die Komponenten des Lösungsvektors gleichsam zusammengebunden. Sei  $\bar{f}$  der Lösungsvektor, den wir nach einem der beiden eben vorgestellten Inversionsverfahren (Gleichung 6.7 bzw. Gleichung 6.11) einer Messung zugeordnet haben.  $\Delta\bar{S}$  sei das verbleibende Residuum. Das gemessene Spektrum ist offensichtlich gleich der Summe des synthetischen Spektrums zum Lösungsvektor  $S(\bar{f})$  und des Residuums  $\Delta\bar{S}$ . Mit anderen Worten: Setzen wir anstelle des gemessenen Spektrums  $\bar{S}(\bar{f}) + \Delta\bar{S}$  ein, so reproduziert das Verfahren den ursprünglichen Lösungsvektor. Um die glättende Wirkung der Regularisierung zu bewerten, untersuchen wir die Lösung zu  $\bar{S}(\bar{f} + \mathbf{df} \cdot \bar{e}_k) + \Delta\bar{S}$ . Die Störung des in der Vorwärtsrechnung verwendeten ursprünglichen Lösungsvektors in Komponente  $k$  wird sich verschmiert im neuen Lösungsvektor abbilden. Wir definieren die Auflösungsmatrix als

$$R_{ik} = \frac{I_i(\bar{S}(\bar{f} + \mathbf{df} \cdot \bar{e}_k) + \Delta\bar{S}) - I_i(\bar{S}(\bar{f}) + \Delta\bar{S})}{\mathbf{df}_k} \quad \text{Gl. 6.12}$$

Darin bezeichnet  $I_i(\bar{S})$  die Komponente  $i$  des Inversionsergebnis zum Spektrum  $\bar{S}$ . Der  $k$ -te Spaltenvektor der Auflösungsmatrix gibt das Ergebnis einer Störung in Komponente  $k$  des Eingabevektors des Vorwärtsmodells auf den regularisierten Lösungsvektor. Der  $i$ -te Zeilenvektor der Auflösungsmatrix gibt die Wirkung von Störungen in den Komponenten  $1..M$  des Eingabevektors auf den Wert der Komponente  $i$  der regularisierten Lösung.

Im Falle des Verfahrens nach Tikhonov und Phillips findet man für die Auflösungsmatrix

$$R = (A^T A + \mathbf{g}^2 B^T B)^{-1} A^T A \quad \text{Gl. 6.13}$$

Für die Schätzung nach Bayes ergibt sich entsprechend (Kovarianzmatrix des Rauschens diagonal, Rauschen unabhängig von der spektralen Position)

$$R = (A^T A + \mathbf{s}^2 K_f^{-1})^{-1} A^T A \quad \text{Gl. 6.14}$$

Die Aussagekraft der Auflösungsmatrix darf nicht überschätzt werden. Nach der Herleitung beschreibt sie die Auflösung infinitesimaler Störungen, während die Strukturen in der Lösung nur im Grenzfall einer optisch dünnen Signatur als kleine Störungen aufgefaßt werden können. Erfolgt die Inversion auf logarithmischer Skala, so bezieht sich die Auflösungsmatrix in jedem Falle nur auf infinitesimale Signaturen.

In Kapitel 7 sind für unseren Anwendungsfall der Profilinversion aus bodengebundenen Absorptionmessungen Auflösungsmatrizen für zahlreiche Gase gezeigt. Die Matrix wird durch eine Kurvenschar dargestellt, jede Kurve vertritt einen Spaltenvektor.

## 6.5 Fehlerabschätzung infolge des Rauschens

Das Rauschen im Spektrum bewirkt eine entsprechende Unsicherheit in der regularisierten Lösung. Das Rauschen sei unabhängig von der spektralen Position. Dann ergibt sich im Falle der Methode nach Tikhonov und Phillips

$$K_{f,reg} = \mathbf{s}^2 (A^T A + \mathbf{g}^2 B^T B)^{-1} A^T A (A^T A + \mathbf{g}^2 B^T B)^{-1} \quad \text{Gl. 6.15}$$

Für die Schätzung nach Bayes ist entsprechend

$$K_{f,reg} = \mathbf{s}^2 (A^T A + \mathbf{s}^2 K_f^{-1})^{-1} A^T A (A^T A + \mathbf{s}^2 K_f^{-1})^{-1} \quad \text{Gl. 6.16}$$

Wir haben hierbei wiederum angenommen, daß die Kovarianzmatrix des Rauschens diagonal sei und das Rauschen unabhängig von der spektralen Position.

Im Falle der Schätzung nach Bayes haben wir das Inversionsergebnis zu interpretieren als das durch Hinzunahme des Informationsgehalts der Messung verbesserte Eingangsprofil  $\tilde{f}_0$ . Deshalb läßt sich ein Gesamtfehler berechnen, der auch den Glättungsfehler durch die Regularisierung einschließt

$$K_{f,neu} = K_{f,reg} + \left( E - (A^T A + \mathbf{s}^2 K_f^{-1})^{-1} A^T A \right) K_f \left( E - (A^T A + \mathbf{s}^2 K_f^{-1})^{-1} A^T A \right) \quad \text{Gl. 6.17}$$

Darin bezeichnet  $E$  die Einheitsmatrix. Wie zu erwarten, bleibt die Kovarianzmatrix  $K_{f,neu}$  gleich der anfänglichen klimatologischen Kovarianzmatrix, wenn die Messung von sehr schlechter Qualität ist, also für  $\mathbf{s} \rightarrow \infty$ . Ist die Messung dagegen von außerordentlich hoher Qualität, also für  $\mathbf{s} \rightarrow 0$ , gehen alle Elemente der Matrix  $K_{f,neu}$  gegen Null, während der Lösungsvektor immer stärker durch das Ergebnis der Messung als durch die a-priori Information bestimmt wird.

## 6.6 Das Inversionsprogramm PROFFIT

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Inversionsprogramm PROFFIT erstellt. Es dient zur Auswertung hochauflösender bodengebundener Absorptionmessungen. In Abschnitt 6.6.1 sind die wesentlichen Leistungsmerkmale von PROFFIT stichpunktartig zusammengestellt. Abschnitt 6.6.2 behandelt die von PROFFIT unterstützte Inversion auf logarithmischer Skala.

### 6.6.1 Beschreibung von PROFFIT

Die wesentlichen Leistungsmerkmale von PROFFIT sind:

- PROFFIT erlaubt die gleichzeitige Inversion mehrerer Spurengase.
- Für die Inversion eines Spurengasprofils kann jeweils entweder das Verfahren nach Tikhonov und Phillips oder die Schätzung nach Bayes verwendet werden. Wird das Verfahren nach Tikhonov und Phillips gewählt, kann für das Gas individuell entschieden werden, ob die Inversion auf linearer oder logarithmischer Skala erfolgen soll (zur Inversion auf logarithmischer Skala siehe Abschnitt 6.6.2).
- Im Falle des Verfahrens nach Tikhonov und Phillips kann der Strafterm sowohl einen Anteil zum Einheitsoperator als auch zur ersten Ableitung enthalten. Die Stärke der Regularisierung kann jeweils höhenabhängig gewählt werden.
- Anstelle der Inversion des Profilverlaufes kann auch eine bloße Skalierung des Startprofils angepaßt werden. In dieser Weise wird man beispielsweise Störgase behandeln, deren Signaturen sich denen des Zielgases überlagern, aber zu schwach sind, um den Profilverlauf des Störgases ebenfalls zu bestimmen. Den angenommenen Profilverlauf des Störgases bezieht man entweder aus der Inversion in einem anderen spektralen Fenster, in dem es deutlichere Signaturen zeigt, oder aus einer Klimatologie. Weshalb wird das Störgas nochmals skaliert, falls sein Profilverlauf durch Auswertung eines anderen Ausschnitts des gleichen gemessenen Spektrums bereits festgelegt ist? Sofern die Signaturen des Störgases im spektralen Fenster des Zielgases nicht sehr schwach sind, wird man die Skalierung in der Hoffnung durchführen, dadurch Fehler in den spektroskopischen Daten des Störgases auszugleichen.

Außerdem wird man die Skalierung eines geeigneten Startprofils anstelle der Profilinversion für das Zielgas selbst anwenden, wenn es keine auflösbaren Signaturen zeigt, denen sich Höheninformation entnehmen ließe.

- Es können mehrere spektrale Intervalle aus einem gemessenen Spektrum gleichzeitig verwendet werden, um das Ergebnis der Inversion zu verbessern. Das erlaubt die Verwendung von verschiedenen Linien mit unterschiedlicher Temperaturabhängigkeit oder mit verschiedenen Werten des Druckverbreiterungskoeffizienten für die Inversion einer Spezies.

Die gleichzeitige Auswertung von spektralen Intervallen aus Messungen bei verschiedenen Elevationswinkeln, wird von PROFFIT nicht unterstützt. Zwar ließe sich zusätzliche Höheninformation daraus beziehen, daß aufgrund der Erdkrümmung das Verhältnis von stratosphärischer zu troposphärischer Teilsäule um so kleiner ist, je kleiner der Elevationswinkel ist, unter dem beobachtet wird. Der Effekt ist aber nur für kleine Elevationswinkel merklich. Außerdem ist zu bedenken, daß bei der Inversion eines Gasprofils aus Spektren zu verschiedenen Elevationen Beobachtungen unterschiedlicher Luftmassen zusammengeworfen werden. Im Falle der solaren Absorptionsmessung kommt hinzu, daß bei tiefem Sonnenstand merkliche räumliche und zeitliche Temperaturgradienten vorhanden sein werden und die Beobachtungen zu verschiedenen Elevationen anders als bei einer Emissionsmessung nicht nahezu gleichzeitig durchgeführt werden können.

- Die Inversion von Temperaturprofilen wird unterstützt. PROFFIT errichtet nach jeder Iteration die zum neuen Temperaturprofil gehörige hydrostatische Druckschichtung, um diese bei der nächsten Iteration zu verwenden. In der Praxis werden zur Bestimmung des Temperaturprofils Signaturen von CO<sub>2</sub> verwendet, die besonders empfindlich auf Änderungen der Temperatur reagieren. Das nahezu höhenunabhängige Mischungsverhältnis von CO<sub>2</sub> ist recht genau bekannt. Das Temperaturprofil wird von PROFFIT formal behandelt wie das Mischungsprofil eines weiteren Gases.
- Neben der Inversion der Spurengasprofile und ggf. der Temperatur wird in jedem Fenster die Skalierung und die spektrale Verschiebung des synthetischen Spektrums angepaßt. Die Skalierung muß bestimmt werden, da die Transparenz der Atmosphäre zunächst unbekannt ist, und die Ordinatenkalibrierung des gemessenen Spektrums fehlerhaft sein kann. Die Verschiebung muß wegen der ungenauen Kalibrierung der spektralen Abszisse und Unsicherheiten in den berechneten Positionen der Signaturen angepaßt werden.
- PROFFIT erlaubt darüber hinaus die Anpassung von Stehwellen, also periodischen Variationen der instrumentellen Empfindlichkeit, nach dem von Kuntz [Kuntz, 1996] angegebenen Schema. (Zu den Ursachen von Stehwellen siehe auch Kap. 5, Abschnitt 5.2)
- PROFFIT verwendet ein modifiziertes Lösungsschema, um ein verbessertes Konvergenzverhalten zu erreichen (siehe Abschnitt 6.6.3). Die Newtonsche Nullstellensuche im Rahmen der linearen Näherung, die den Inversionsgleichungen 6.7 und 6.11 entspricht, läuft Gefahr, im Falle optisch dicker Signaturen und bei Inversion auf logarithmischer Skala zu divergieren.

- PROFFIT gibt die Fehlerbalken im regularisierten Profil infolge des in der Messung enthaltenen Rauschens an. Auch für die Gesamtsäule des regularisierten Profils wird ein Fehler ermittelt. Alle Fehler werden im Rahmen der linearen Näherung berechnet.

## 6.6.2 Inversion auf logarithmischer Skala

Die linearisierte Inversion läßt positive wie negative Änderungen in jeder Komponente des Lösungsvektors zu. Somit können sich auch für Größen, die nach ihrer physikalischen Bedeutung positiv definit sind, negative Werte einstellen. Das Auftreten negativer Mischungsverhältnisse im Lösungsvektor ist ein allgegenwärtiges Problem bei der Inversion von Spurengasprofilen in Höhenbereichen, in denen die Sensitivität der Messung zu gering ist. Die Messung kann den Wert des Mischungsverhältnisses nicht mit der benötigten Genauigkeit festlegen, in großen Höhen zumeist, weil der Beitrag zur Signatur aus diesem Bereich sehr klein wird, nahe am Boden, weil der Beitrag zur Signatur zu stark druckverbreitert ist, um sich von dem spektroskopisch zumeist ungenügend beschriebenen Hintergrund aller Störgase abzuheben. Schwerwiegend ist das Auftreten negativer Mischungsverhältnisse vor allem in Bodennähe, denn sie tragen meist wesentlich zur Gesamtsäule des Gases bei. Die Gesamtsäule ist aber gerade im Falle einer Bodenmessung, bei der man alle Schichten der Atmosphäre durchsieht, eine wesentliche Observable. Außerdem wird das invertierte Profil auch außerhalb jener Bereiche geringer Sensitivität gestört, in denen die negativen Werte auftreten. Die Störung breitet sich als abklingende Schwingung über das gesamte Profil aus.

Der übliche Ansatz, um die negativen Werte zu vermeiden, besteht darin, in den fraglichen Höhenbereichen sehr stark gegen klimatologische Werte zu regularisieren sowie bei der Inversion vom Mischungsverhältnis auf die Anzahldichte überzugehen, um eine günstigere Form des Profils zu erwirken. Dieses Verfahren ist im Rahmen dieser Arbeit untersucht worden und hat sich als unbefriedigend erwiesen, da man, um negative Werte sicher auszuschließen, eine starke Regularisierung bis in Höhen vornehmen muß, in denen man bereits Information aus der Messung unterdrückt. Außerdem besteht die Gefahr, daß die anhand einer Auswahl von Spektren für geeignet befundene höhenabhängige Regularisierung bei Auswertung weiterer Messungen versagt.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, die negativen Werte im Lösungsvektor vor der nächsten Iteration auf den Wert Null zu setzen. Das ist ein bedenklicher Eingriff, da die verbesserte lineare Lösung in willkürlicher Weise beschnitten wird. Solange in der nächsten Iteration erneut negative Werte auftreten (das wird in aller Regel geschehen), ist der beschnittene Lösungsvektor keine gültige Lösung. Bleibt übrig, die assoziierten Spalten der Jakobimatrix ebenfalls auf den Wert Null zu setzen. Die so gewonnene „Lösung“ läuft Gefahr, von den Startbedingungen abzuhängen, denn das Verfahren kann sich im Laufe weiterer Iterationen nicht mehr von den auf Null gesetzten Werten befreien.

Deshalb ist ein Verfahren wünschenswert, das negative Mischungsverhältnisse prinzipiell ausschließt. Wir gehen mit der Koordinatentransformation

$$\tilde{f}_i = \ln(f_i) \qquad \text{Gl. 6.18}$$

$$A_{ki} = f_i A_{ki}$$

Gl. 6.19

von der linearen auf eine logarithmische Skala über. In den transformierten Größen führen wir die linearisierte Inversion durch. Die Rückkehr auf die lineare Skala erfolgt mit der Umkehrfunktion  $f_i = \exp(\tilde{f}_i)$  und liefert stets positive Werte. Die Koordinatentransformation umfaßt nur diejenigen Komponenten des Lösungsvektors (und nur diejenigen Spalten der Jakobimatrix), die den Mischungsverhältnissen des Gases zugeordnet sind, dessen Inversion auf logarithmischer Skala erfolgen soll. Es ist zu beachten, daß die Regularisierung nun auf den transformierten Vektor wirkt. Der Übergang auf die logarithmische Skala ist nicht eine Wahl unter vielen möglichen Transformationen, nur sie eröffnet die Möglichkeit, die negativen Werte gleichsam in unendliche Ferne zu schieben. Zugleich wird eine Nebenbedingung, die sich ursprünglich auf absolute Abweichungen im Profilverlauf bezog, nun zu einer Nebenbedingung, die sich auf relative Abweichungen bezieht. Da sich die Mischungsverhältnisse von Spurengasen mit der Höhe meist um viele Größenordnungen ändern, ist die resultierende Regularisierung nach relativen Abweichungen besser geeignet.

Der Übergang auf die logarithmische Skala bringt jedoch auch neue Probleme mit sich: Das Inversionsproblem ist stärker nichtlinear als zuvor, deshalb ist es wesentlich schwieriger, die Konvergenz sicherzustellen. Die starke Nichtlinearität erschwert erweiterte Betrachtungen zu den Fehlern des Inversionsergebnisses sowie Aussagen zur resultierenden Höhenauflösung. Schließlich dürfen nicht ausschließlich Nebenbedingungen eingeführt werden, die über die Differenz des Ergebnisprofils zu einem klimatologischen Profil verfügen, denn die Gasmenge in einer Schicht wächst exponentiell mit einer Differenz auf der logarithmischen Skala, während der zugehörige Strafterm nur quadratisch mit der Abweichung zunimmt. Falls die Werte des klimatologischen Profils in einem Höhenbereich deutlich zu klein sind, wird die benötigte Gasmenge einer einzigen Schicht zugeführt, und in der (wertlosen) Lösung bildet sich ein scharfer Zacken bei einer Höhe aus. Deshalb verwenden wir auf der logarithmischen Skala ausschließlich glättende Nebenbedingungen. In Abb. 6.1 sind Ergebnisse für die Inversion von  $O_3$  auf linearer und auf logarithmischer Skala gegenübergestellt.

Abb. 6.1 a+b: Vergleich linearer und logarithmischer Inversion von  $O_3$ . Werden die Mischungsverhältnisse dargestellt, scheinen sich beide Ergebnisse nur geringfügig zu unterscheiden. Die Anzahldichten unterscheiden sich jedoch erheblich, und für die Gesamtsäule liefert die lineare Inversion  $6.08 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-2}$ , während die logarithmische Inversion diese zu  $7.70 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-2}$  bestimmt. Da die Qualität der spektralen Anpassung in beiden Fällen gleich ist, und die lineare Inversion unterhalb von 5 km unsinnige negative Mischungsverhältnisse liefert, ist das Ergebnis der logarithmischen Inversion vertrauenswürdiger.

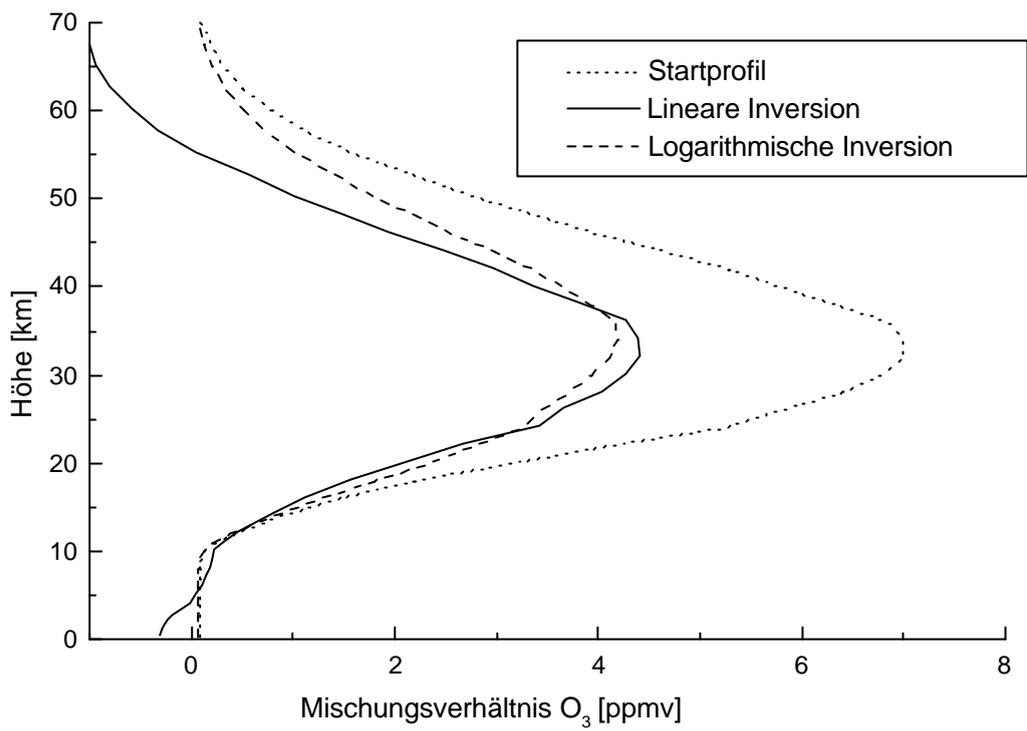
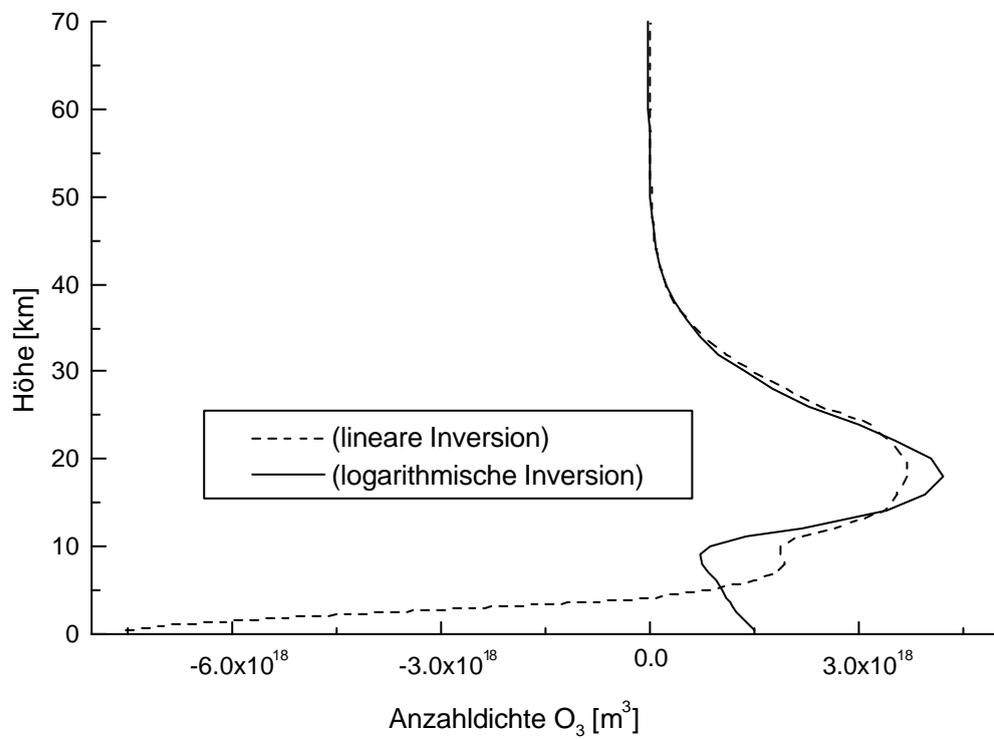


Abb. 6.1 a (oben)

Abb. 6.1 b (unten)

Legenden siehe Seite 77



### 6.6.3 Zur Konvergenz der linearisierten Inversion

Die lineare Näherung des Inversionsproblems ist in dem von der Gesamtheit aller Lösungsvektoren aufgespannten Raum nur innerhalb einer lokalen Umgebung um die momentane Lösung gültig. Tatsächlich variiert die Jakobimatrix  $A$  im Lösungsraum von Ort zu Ort. Ist diese Variation zu stark, kann die nach Gleichung 6.7 bzw. 6.11 gegebene Lösung divergieren. Um ein sicheres Konvergenzverhalten zu erreichen, ist es nötig sicherzustellen, daß sich die Lösung zur nächsten Iteration nicht zu weit von der momentanen Lösung entfernt. Das ist durch Einführung eines zusätzlichen Straftermes der Art  $k^2(\bar{f}^{i+1} - \bar{f}^i)C(\bar{f}^{i+1} - \bar{f}^i)$  möglich, um die Lösung der  $(i+1)$ -ten Iteration dadurch an das Ergebnis der  $i$ -ten Iteration zu binden [Levenberg, 1944; Marquardt, 1963]. Der Stabilisierungsparameter  $k$  bestimmt die Stärke der Anbindung. Die Matrix  $C$  besitzt Diagonalgestalt und ermöglicht, die Komponenten des Lösungsvektors verschieden stark zu binden. Wählt man beispielsweise  $C_{jj} = A^{iT} A_{jj}^i$ , so sind der Gradient des zusätzlichen Straftermes und der Gradient von  $|\Delta\bar{S}|^2$  lokal kollinear (entsprechendes gilt bei Wahl von  $C_{jj} = A^{iT} A_{jj}^i + \mathbf{g}^2 B^T B_{jj}$  für den Gradienten von  $|\Delta\bar{S}|^2 + \mathbf{g}^2 |B\bar{f} - \bar{c}|^2$ ). Die entsprechenden Erweiterungen für Gleichungen 6.7 bzw. 6.11 führen auf

$$\bar{f}^{i+1} = (A^{iT} A^i + \mathbf{g}^2 B^T B + k^2 C^{2,i})^{-1} \{A^{iT} [\Delta\bar{S}^i + A^i \bar{f}^i] + \mathbf{g}^2 B^T \bar{c} + k^2 C^{2,i} \bar{f}^i\} \quad \text{Gl. 6.20}$$

$$\bar{f}^{i+1} = (A^{iT} K_e^{-1} A^i + K_f^{-1} + k^2 C^{2,i})^{-1} [A^{iT} K_e^{-1} (\Delta\bar{S}^i + A^i \bar{f}^i) + K_f^{-1} \bar{f}_0 + k^2 C^{2,i} \bar{f}^i] \quad \text{Gl. 6.21}$$

Wir untersuchen das modifizierte Konvergenzverhalten am Beispiel des Inversionsverfahrens von Thikonov und Phillips. Variieren wir eine Komponente der momentanen Lösung, ist zusätzlich zur Summe aus quadratischer Abweichung im Spektrum und regularisierender Nebenbedingung die konkurrierende Bedingung mit dem Strafterm  $k^2 C_{jj} (\bar{f}_j^{i+1} - \bar{f}_j^i)^2$  zu beachten. Nehmen wir an, wir mögen uns bereits hinreichend nahe an der gesuchten Lösung befinden, um  $A$  und  $C$  als konstant anzusehen. Im Falle der Konvergenz verschwindet  $\bar{f}_j^{i+1} - \bar{f}_j^i$ , und damit auch die verallgemeinerte Kraft des zusätzlich eingeführten Potentials. Allerdings verschwindet in der Umgebung der Lösung ebenfalls der Gradient des zu minimierenden Termes  $|\Delta\bar{S}|^2 + \mathbf{g}^2 |B\bar{f} - \bar{c}|^2$ . Wenn die  $i$ -te Lösung noch um  $\Delta\bar{f}^i$  von der gesuchten Lösung entfernt ist, so wird das Ergebnis der folgenden Iteration noch um

$$\Delta\bar{f}^{i+1} = (A^T A + \mathbf{g}^2 B^T B + k^2 C^2)^{-1} k^2 C^2 \Delta\bar{f}^i \quad \text{Gl. 6.22}$$

abweichen. Um das Konvergenzverhalten deutlich zu beeinflussen, müssen die Werte von  $k^2 C^2$  vergleichbar sein mit den Werten auf der Diagonalen von  $A^T A + \mathbf{g}^2 B^T B$ . Demnach wird  $\Delta\bar{f}$  asymptotisch verschwinden, etwa wie  $2^{1-i} \Delta\bar{f}^1$ .

Das Verfahren nach Levenberg und Marquardt wird problematisch, wenn die Inversion auf der logarithmischen Skala erfolgt, da sich die Werte von  $A$  nach Gleichung 6.19 um Größenordnungen ändern können: Verwendet man  $C_{jj} = A^{iT} A_{jj}^i$ , so ist die Anbindung einer Komponente an ihren in der vorhergehenden Iteration bestimmten Wert schwach, sofern die Ableitung des synthetischen Spektrums nach dieser Komponente klein ist. Deshalb kann sich ihr Wert in der nächsten Iteration um Größenordnungen ändern, wenn  $k$  nicht ausreichend groß gewählt wird. Ein angemessen großer Wert für  $k$  behindert dann aber die Konvergenz in einer Komponente, für die  $C_{jj}$  groß ist. Die Wahl  $C_{jj} = A^{iT} A_{jj}^i + \mathbf{g}^2 \mathbf{B}^T \mathbf{B}_j$  vermeidet dieses Problem, dennoch bleibt die richtige Einstellung des Wertes für  $k$  durch den Anwender ein kritischer Punkt. Das Verfahren ist aber interessant, falls eine Möglichkeit für die geeignete automatische Einstellung von  $k$  gefunden würde - etwa im Zusammenspiel mit der nachfolgend dargestellten Methode - und wird Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Eine andere Möglichkeit, die Konvergenz zu sichern, besteht darin, die Differenz zwischen alter und neuer Lösung so zu skalieren, daß sie die lineare Umgebung nicht verläßt. Da alle Komponenten des Lösungsvektors physikalische Bedeutung besitzen, ist es möglich, die zulässige Variation abzuschätzen:

- Die spektrale Verschiebung darf maximal die Halbwertsbreite des Apparateprofils betragen.
- Das Mischungsverhältnis darf sich bei Inversion auf logarithmischer Skala um höchstens 30% ändern.
- Das Mischungsverhältnis darf sich bei Inversion auf linearer Skala maximal so stark ändern, daß die Änderung des Spektrums in linearer Näherung dem Mittelwert im spektralen Fenster entspricht.
- Die Temperatur darf sich um höchstens 5 K ändern.
- Der Skalierungsfaktor bleibt frei, die lineare Näherung ist unbegrenzt anwendbar.

Der Benutzer von PROFFIT hat die Möglichkeit, die Größe der linearen Umgebung zu verändern. Außerdem kann der spektrale Shift, der ja keiner regularisierenden Nebenbedingung unterliegt, durch Aktivierung eines zusätzlichen Straftermes an den Wert der vorangegangenen Iteration angebunden werden. Allerdings konvergiert das Verfahren in allen bisher untersuchten Fällen mit den intern gesetzten Werten, was eine wichtige Voraussetzung für die vorgesehene stärkere Automatisierung der Spektrenauswertung darstellt. In Abb. 6.2 ist das Konvergenzverhalten von PROFFIT am Beispiel einer stark gesättigten Signatur von HF gezeigt.

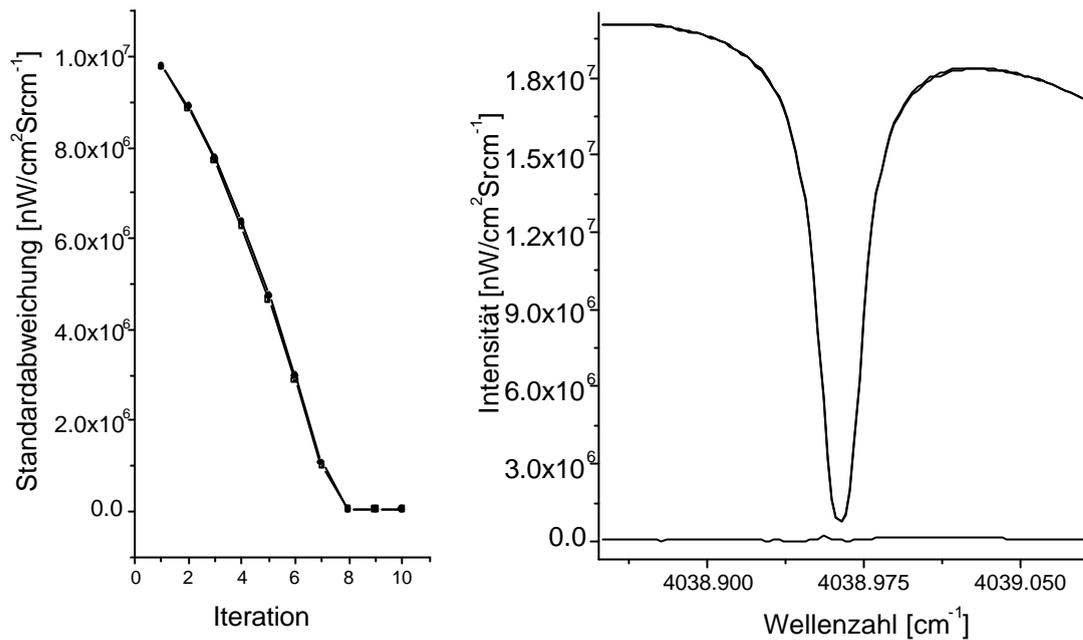


Abb. 6.2: Konvergenzverhalten von PROFFIT am Beispiel der Signatur von HF in der Messung vom 30. 01. 98. Im linken Teil der Abbildung wird die im Rahmen der linearisierten Inversion vorhergesagte Standardabweichung (Quadrate) verglichen mit der tatsächlich erreichten Abweichung (Kreise). Beide Werte lassen sich kaum unterscheiden, demnach grenzt das beschriebene Skalierungsverfahren die lineare Umgebung tatsächlich geeignet ein. Nach 8 Iterationen ist die Lösung gefunden. Im rechten Teil ist die resultierende Anpassung an das gemessene Spektrum gezeigt.

## **7. Die Auswertung der einzelnen Gase und die Unsicherheit der Ergebnisse**

*„From this table it appears, that though the experiments agree pretty well together, yet the difference between them, both in the quantity of motion of the arm and in the time of vibration, is greater than can proceed merely from the error of observation. ...“*

Henry Cavendish

In diesem Kapitel werden die mit PROFFIT untersuchten Spurengase besprochen. An den Anfang sind allgemeine Betrachtungen zum Fehlerbudget bodengebundener Absorptionsmessungen gestellt. Danach wird die Inversion der einzelnen Gase behandelt: Für jedes Gas werden die ausgewählten spektralen Fenster sowie die verwendeten Nebenbedingungen angegeben. Das erreichbare vertikale Auflösungsvermögen und die Unsicherheit in der ermittelten Gesamtsäule werden abgeschätzt. Abschließend wird kurz auf die Inversion von Temperaturprofilen anhand von CO<sub>2</sub>-Signaturen eingegangen.

### **7.1 Allgemeine Betrachtungen zum Fehlerbudget**

Die wichtigste Observable der bodengebundenen Absorptionsmessung ist die Gesamtsäule der untersuchten Spezies. Der Informationsgehalt einer spektral hochaufgelösten Messung ist ausreichend, um für einige Spezies auch Aussagen über die Profilform zu ermöglichen. Somit können Teilsäulen für verschiedene Höhenbereiche bestimmt werden.

Die Fehlerabschätzung sollte also die resultierenden Fehler der Gesamtsäule und ggf. der Teilsäulen aufgrund statistischer und systematischer Fehlerquellen umfassen. Eine ihrer Natur nach rein statistische Fehlerquelle ist das Rauschen in der Messung, während im Hinblick auf die Einstellung des Elevationswinkels, das der Auswertung zugrunde gelegte Apparateprofil und die angenommenen Temperaturprofile sowohl statistische als auch systematische Anteile zu erwarten sind. Rein systematische Fehlerquellen sind der Versatz der spektralen Nulllinie durch Nichtlinearität des Detektors, sowie die spektroskopischen Fehler des Zielgases und der Störgase.

In diesem Abschnitt geben wir Näherungsformeln zur Behandlung der verschiedenen Fehlerquellen an, deren individuelle Bedeutung wir anschließend bewerten, wenn wir die Auswertung der einzelnen Gase besprechen. Ohne Hinzunahme klimatologischer a-priori Kovarianzmatrizen für alle Gase ist die Berechnung der Glättungsfehler nicht möglich (siehe Kapitel 6, Abschnitt 6.5), deshalb schließen wir Fehler dieser Art hier nicht ein. Unter dieser Beschränkung entspricht der prozentuale Fehler einer jeden Teilsäule in etwa dem der Gesamtsäule.

- Das Rauschen der Messung trägt ebenfalls Unsicherheiten in das abgeleitete Mischungsprofil ein. Nehmen wir an, das Startprofil werde skaliert. Dann läßt sich der relative Fehler im Skalierungsfaktor folgendermaßen abschätzen:

$$err_{noise} = \frac{s}{S_0 \sqrt{N}}$$

Gl. 7.1

Darin bezeichnet  $N$  die Anzahl der linear unabhängigen Stützstellen auf der Gitterweite  $1/2L$ , die von der Signatur eingenommen werden. (Gewiß dürfen wir die Halbwertsbreite der Signatur im gemessenen Spektrum als charakteristische Breite ansetzen.)  $S_0$  ist die Einsenkung der Signatur gegenüber dem umgebenden Kontinuum. Die Standardabweichung des Rauschens im Spektrum ist  $s$ . Ein typisches gemessenes Spektrum zeigt ein Signal- zu Rauschverhältnis im Bereich von 1000, so daß der Rauschfehler selbst für eine Signatur, deren Kontrast nur 5% des Kontinuums betrage, und die bloß 5 Stützstellen einnehme, im Bereich von 1% liegt. Das bedeutet, daß der Rauschfehler nur für sehr schwache Signaturen gegenüber anderen Fehlerquellen bedeutsam ist. Die Formel 7.1 wird näherungsweise auch für den Fehler der Gesamtsäule bei Profilinversion anwendbar sein, wir verwenden im folgenden jedoch für alle Spezies die genaueren Fehlergrenzen, die das Inversionsprogramm PROFFIT angibt. Die in den folgenden Abbildungen den Mischungsprofilen angeschriebenen Fehlerbalken charakterisieren stets den Einfluß des Rauschens auf den invertierten Profilverlauf.

- Ein Versatz der Nulllinie der spektralen Ordinate wird sich bei der solaren Absorptionmessung meist auf eine nichtlineare Kennlinie des Detektors zurückführen lassen (siehe Abschnitt 5.3). Sei  $\Delta S/S$  der relative Versatz der Nulllinie in Einheiten des Kontinuums, der die untersuchte Signatur umgibt, dann wird die Skalierung des Startprofils einer optisch dünnen Signatur mit dem Fehler

$$err_{Versatz} = \frac{1}{1 - \Delta S/S}$$

Gl. 7.2

behaftet sein. Da wir in dem Detektorzweig, der mit einem erkennbaren Nulllinienversatz behaftet ist, eine entsprechende Korrektur durchgeführt haben (siehe Abschnitt 5.3), nehmen wir an, der Fehler in der resultierenden Säule sei kleiner als 1% für optisch dünne Signaturen und kleiner als 2% für starke Signaturen.

Ein Fehler in der Zenitdistanz entsteht, wenn nicht genau die Sonnenscheibenmitte beobachtet wird, bei der Mittelung von Spektren zu verschiedenen Sonnenwinkeln, oder wenn der angenommene Zeitpunkt der Messung vom wirklichen Zeitpunkt abweicht. Die Sonnenhöhe ändert sich als Funktion der Zeit im Falle der hier ausgewerteten Spektren nur langsam (aufgrund der hohen geographischen Breite des Meßortes Kiruna), am schnellsten Ende März bei Auf- oder Untergang. Selbst dann ändert sich die Zenitdistanz der Sonne um höchstens um  $0.1^\circ$  pro Minute. Der Fehler durch die Zeitmessung sollte also vernachlässigbar sein. Wir nehmen ferner an, die Zentriergenauigkeit des Sonnenbildes auf der Eintrittsblende sei besser als  $0.1^\circ$ . Um von einem Fehler in der Zenitdistanz auf einen Fehler in der Gassäule überzugehen, benötigen wir die Säule des betreffenden Gases als Funktion der Zenitdistanz. Abb. 7.1 zeigt die Ableitung des troposphärischen Anteils der Luftmasse (bis 10 km Höhe) nach der scheinbaren Zenitdistanz  $z$ , die entsprechende Ableitung für die Luftmasse ab 20 km Höhe, sowie die

entsprechende Ableitung für die oft verwendete analytische Näherung der Luftmasse durch  $1/\cos(z)$ , die für eine ebene Atmosphäre ohne Refraktion exakt gilt. Wie zu erwarten, überschätzt die Näherungsformel den Einfluß eines Elevationsfehlers bei großen Zenitdistanzen erheblich, insbesondere für stratosphärische Gase. Die größten Zenitdistanzen, die bei den Messungen Ende Januar und Anfang Februar auftraten, liegen bei  $87^\circ$ , und der resultierende Fehler in der Säule eines troposphärischen Gases läßt sich in der Abbildung zu 2.5%, für ein stratosphärisches Gas zu 0.9% ablesen. Für typische Zenitdistanzen von  $80^\circ$  ist der Fehler für ein stratosphärisches Gas nahezu unverändert 0.8%, während er für ein troposphärisches Gas stärker zurückgeht und nun bei 1.0% liegt.

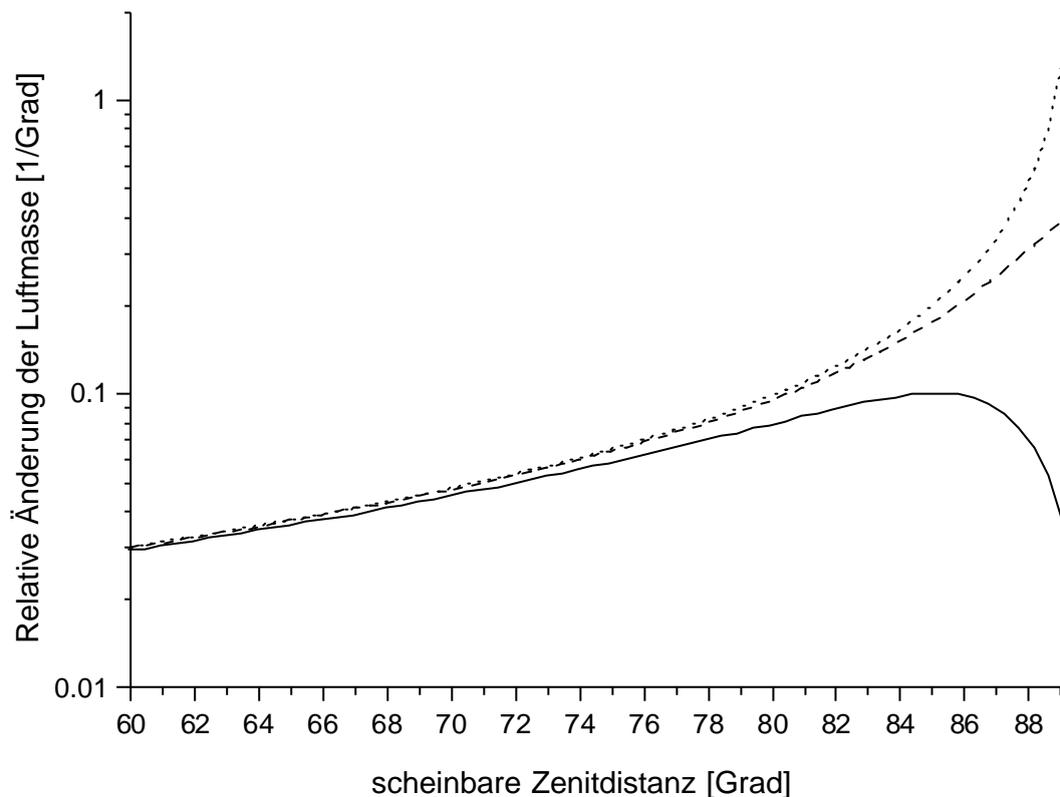


Abb. 7.1: Die relative Ableitung der Luftmasse nach der scheinbaren Zenitdistanz. Gepunktet: Die Ableitung der Luftmasse gemäß der Näherung  $1/\cos(z)$ , für  $z$  wurde die scheinbare Zenitdistanz verwendet. Gestrichelt: Für die Luftmasse bis 10 km. Durchgezogen: Für die Luftmasse oberhalb 20 km. Die beiden letzteren Kurvenverläufe wurden für einen Beobachter in Meereshöhe unter Berücksichtigung der Refraktion für die US-76 Standardatmosphäre berechnet.

- Wir können den Fehler infolge der Unsicherheit in der Zenitdistanz für ein troposphärisches Gas also abschätzen zu

$$err_{z,trop} = \frac{\sin z}{\cos\left(z - 0.03(2z/p)^{14}\right)} dz \quad \text{Gl. 7.3}$$

und für ein stratosphärisches Gas zu

$$err_{z, strat} = \frac{\sin(z)}{\cos(z - 0.07(2z/p)^4 - 0.45(2z/p)^{50})} dz \quad \text{Gl. 7.4}$$

Darin bezeichnet  $z$  die scheinbare Zenitdistanz. Der Beobachter befindet sich auf Meereshöhe. Hinzu tritt ein Effekt, der durch die zeitliche Ausdehnung der Messung selbst hervorgebracht wird. Die Fläche unter dem Spektrum wird zu dem Zeitpunkt festgelegt, da das Maximum des Interferogramms aufgezeichnet wird. Die Messung der Signaturen erfolgt in der übrigen Zeit, in der das Interferogramm bis zur maximalen Wegdifferenz aufgezeichnet wird. Da unsere Instrumente einseitige Interferogramme aufzeichnen, liegt der Meßzeitpunkt für das Maximum für die eine Aufzeichnungsrichtung stets vor der Messung des übrigen Interferogramms („Vorwärtsrichtung“), im anderen Fall stets verspätet („Rückwärtsrichtung“).

Erst die Mittelung einer gleich großen Anzahl von Vorwärts- und Rückwärtsabtastungen bewirkt, daß der effektive Zeitpunkt der Messung spektral hochaufgelöster Information mit dem Zeitpunkt der niederaufgelösten Information übereinstimmt. Bei spürbaren Schwankungen der atmosphärischer Transmission, also vornehmlich bei tiefem Sonnenstand und bei ungünstigem Meßwetter, wird man eine zusätzliche Unsicherheit im effektiven Zeitpunkt der Messung einräumen müssen. Vor der Mittelung der Vorwärts- und Rückwärtsmessungen wurde stets überprüft, ob die beiden Spektren hinreichend genau übereinstimmen. Die Spektren wurden verworfen, wenn sie sich im Kontinuum um mehr als 5% unterschieden.

- Das Apparateprofil trägt ebenfalls Unsicherheiten in das Inversionsergebnis ein, insbesondere hinsichtlich der Profilform. Das reale Apparateprofil unterscheidet sich in zweifacher Hinsicht von der idealen Figur. Es ist verbreitert und asymmetrisch. Im Rahmen der Fehlerrechnung erscheint die einfache Parametrisierung durch linearen Modulationsverlust und konstanten Phasenfehler angemessen [Hase, 1995]. Die Abb. 7.2 zeigt beispielhaft den Einfluß eines Modulationsverlustes auf das Inversionsergebnis von  $O_3$ . Im wesentlichen sinkt das Profil ab, wenn das Apparateprofil etwas breiter ist als angenommen. Das Absinken ist in Höhen unterhalb 15 km sehr gering und nimmt zunächst mit der Höhe zu. In jenem Höhenbereich, in dem sich die Spektrallinie dem Gaußprofil annähert, ist das Absinken am stärksten, da einerseits das Apparateprofil nun starken Einfluß auf das Linienprofil nimmt, und das andererseits das Absinken des Mischungsprofils die Signatur noch verbreitert. In Höhen oberhalb 40 km wird die Breite der Signatur unabhängig vom Druck und das Mischungsprofil zunehmend von der regularisierenden Nebenbedingung dominiert. Für die vorliegenden (mit dem Bruker IFS 120HR gewonnenen) Messungen dürfen wir annehmen, das Apparateprofil des Spektrometers sei ideal, die Unsicherheit im Verlauf der Modulation nehme linear mit der Wegdifferenz zu und betrage +/- 5% bei einer optischen Wegdifferenz von 360 cm. Die Asymmetrie des Apparateprofils ist so geringfügig, daß wir sie vernachlässigen. Die resultierende Unsicherheit in der Höhenzuordnung liegt im Bereich von 1 km, der Einfluß auf die Gesamtsäule ist vernachlässigbar.

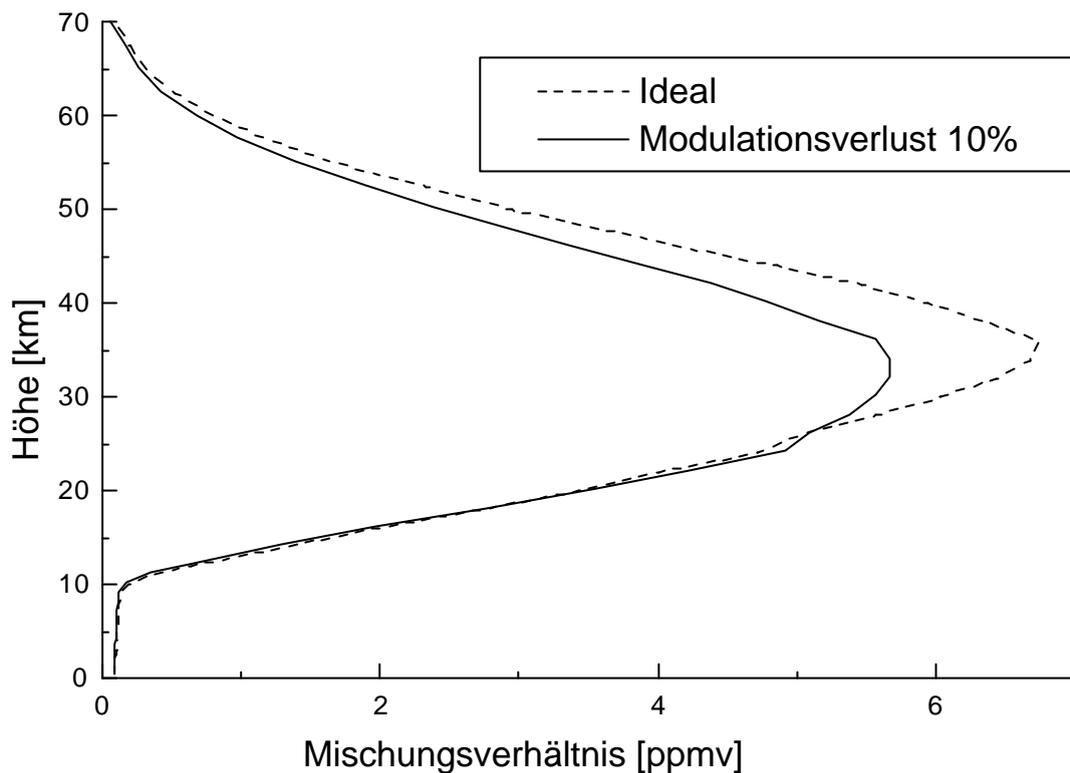


Abb. 7.2: Vergleich der Ergebnisse bei geänderter Modulationseffizienz am Beispiel der Ozonmessung vom 8.3.98. Das gestrichelte Profil ist das Ergebnis der Auswertung für den 8.3.98. Dieses Profil wurde zur Berechnung eines synthetischen Spektrums verwendet, bei dem ein linearer Abfall der Modulationseffizienz im Interferogramm auf 90% bei der maximalen Wegdifferenz von 180 cm eingeführt wurde. Die durchgezogene Kurve ist das Inversionsergebnis für dieses Spektrum unter der Annahme eines idealen Apparateprofils. Die abgeleiteten Gesamtsäulen sind identisch. Das spektrale Residuum ist nahezu unabhängig von der angenommenen Form des Apparateprofils, erlaubt also keine Rückschlüsse auf den tatsächlichen Modulationsverlust des Instrumentes. Eine merkliche Asymmetrie des Apparateprofils ist dagegen immer mit spektralen Residuen verbunden.

- Die Temperaturprofile am Meßort Kiruna sind den Analysen der NCEP (National Centers for Environmental Prediction) entnommen [Frey, 1997; Kalnay et al., 1990; Kanamitsu, 1989]. Sie reichen bis in Höhen um 45 km, darüber wurde das Temperaturprofil der US-76 Standardatmosphäre angeschlossen. Das Temperaturprofil entlang des Sehstrahles zum Zeitpunkt der Messung wird dadurch aber nur näherungsweise beschrieben. Eine Abschätzung zur Genauigkeit der NCEP-Daten liefert die Inversion von Temperaturprofilen aus CO<sub>2</sub>-Signaturen. Dazu wurde das Verfahren nach Tikhonov und Phillips verwendet, wobei gegen das NCEP-Temperaturprofil regularisiert wurde. Insofern entstehen Temperaturdifferenzen nur dann, wenn die NCEP Daten mit der spektroskopischen Messung signifikant unverträglich sind. Abb. 7.3 zeigt die Abweichungen zwischen den Temperaturprofilen des NCEP und den Ergebnissen der Inversion für 21 Tage des Auswertzeitraumes. Die Temperaturen der NCEP-Analyse liegen im Mittel etwas höher, vor allem im oberen Höhenbereich. Allerdings ist diese Tendenz statistisch nicht signifikant.

Die Fehlergrenzen des NCEP-Temperaturprofils schätzen wir vom Boden bis in 20 km Höhe zu 2 K, darüber nehmen wir einen linearen Anstieg mit der Höhe auf 15 K bei 70 km an, dem oberen Rand der Modellatmosphäre. Diese Fehlergrenze besage, daß sich das wahre Temperaturprofil mit einer Wahrscheinlichkeit von 68% innerhalb der so festgelegten Umgebung des NCEP-Profiles befinde.

Die Wirkung eines Temperaturfehlers beruht einerseits darauf, daß die Zuordnung zwischen Druck und Höhe geringfügig verändert wird. Die insgesamt auflastende (und somit den Bodendruck festlegende) Gesamtsäule bleibt jedoch erhalten. Entsprechendes gilt für das invertierte Mischungsprofil: Die angegebene Höhenzuordnung ist nicht mehr ganz zutreffend, während für jede von Druckflächen begrenzte Schicht die Teilsäule von der geänderten Stratifikation unberührt bleibt. Die dadurch bewirkte Verschiebung der Höhenzuordnung ist angesichts des geringen vertikalen Auflösungsvermögens vernachlässigbar.

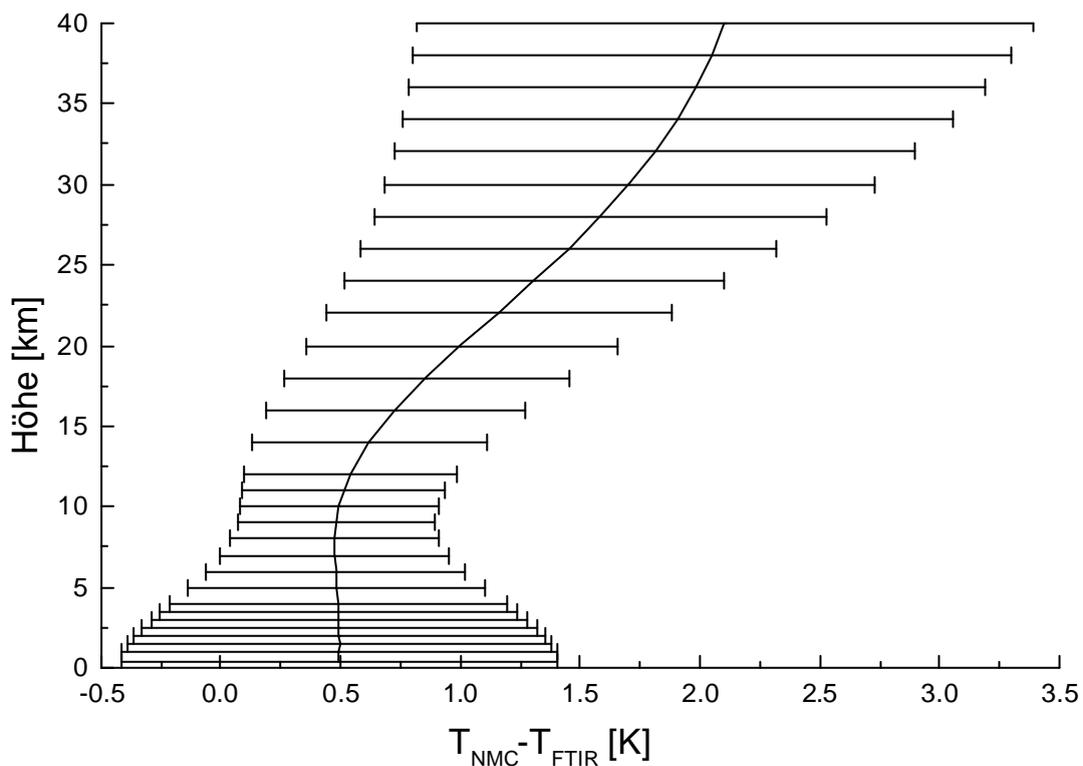


Abb. 7.3: Differenz zwischen NCEP-Temperaturprofilen und aus CO<sub>2</sub>-Signaturen invertierten Temperaturprofilen für 21 Meßtage im Zeitraum vom 30. 1. 98 bis 1. 4. 98. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung der Differenz an.

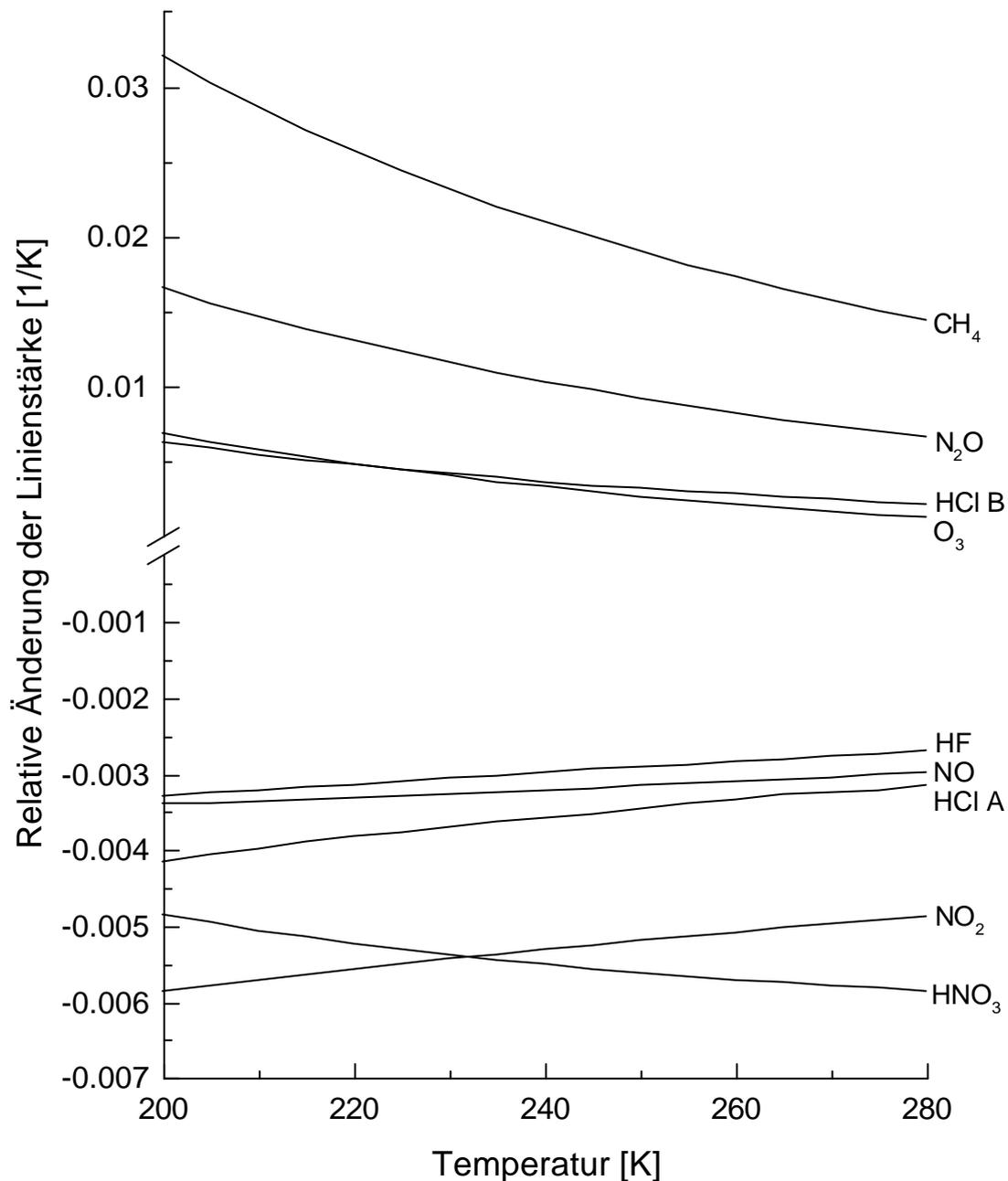


Abb. 7.4: Temperaturabhängigkeit der zur Auswertung herangezogenen spektralen Signaturen. Im Falle von HCl wurden zwei Signaturen mit deutlich verschiedener Temperaturabhängigkeit herangezogen, die hier mit HCl A (Signatur bei  $2926\text{ cm}^{-1}$ ) und HCL B (Signatur bei  $2776\text{ cm}^{-1}$ ) bezeichnet sind. Die Gase ClONO<sub>2</sub> und ClO sind hier ausgelassen. Im Falle von ClONO<sub>2</sub> liegen keine Liniendaten vor. Für ClO ist das Rauschen in der Messung der bei weitem führende Fehler.

Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Dopplerverbreiterung (siehe Kapitel 3, Abschnitt 3.2.2) wird durch einen Fehler im Temperaturprofil die Höhenzuordnung oberhalb etwa 30 km zusätzlich gestört. Die Wirkung auf das anhand einer (optisch dünnen) Signatur abgeleitete Mischungsprofil entspricht in etwa der einer linearen Apodisierung. Betrachten wir dazu den Grenzfall einer rein dopplerverbreiterten - also gaußförmigen - Linie. Die Fouriertransformierte der Linie ist ebenfalls eine Gaußkurve.

Bei Änderung der Temperatur  $T$  um  $\Delta T$  ändert sich die Breite der Gaußkurve nach Gleichung 3.9 im Verhältnis  $\sqrt{T/(T+\Delta T)}$ , was formal einer linearen Änderung der Modulation entspricht. Erfolgt die Messung mit angemessener spektraler Auflösung, so wird die Fouriertransformierte der Signatur im Interferogramm bei maximaler Wegdifferenz nicht auf zu kleine Werte abgefallen sein. Wenn wir einen Abfall auf den Wert  $1/e$  ansetzen, dann erreicht der entsprechende lineare Modulationsverlust bei maximaler optischer Wegdifferenz den Wert  $\exp(\sqrt{T/(T+\Delta T)} - 1)$ . Für eine Temperatur von 230 K und einen Temperaturfehler von 5 K ergibt sich ein entsprechender Modulationsverlust von 1%. Der Effekt ist somit ebenfalls von untergeordneter Bedeutung. Schließlich zeigt die Druckverbreiterung eine Temperaturabhängigkeit, die wir hier ebenfalls vernachlässigen.

Allein die Temperaturabhängigkeit der untersuchten Signatur legt somit im sensitiven Höhenbereich den Fehler im Mischungsprofil aufgrund des Fehlers im Temperaturprofil fest. Abb. 7.4 zeigt die relative Änderung der Linienstärke im relevanten Temperaturbereich von 200 K bis 280 K. Die Temperaturabhängigkeit ist für die meisten Gase recht schwach, so daß selbst ein Temperaturfehler von 5 K einen Fehler in der Gesamtsäule von weniger als 3% bewirkt. Die Signaturen von  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_4$  reagieren vor allem bei tiefen Temperaturen vergleichsweise empfindlich. Da es sich um troposphärische Gase handelt, tragen zur Gesamtsäule aber vor allem Schichten mit Temperaturen über 250 K bei. In der Troposphäre haben wir zudem die Qualität der NCEP-Daten höher eingeschätzt (2 K Temperaturfehler), so daß für die Gesamtsäulen Fehler im Bereich von 4% für  $\text{CH}_4$  und 2% für  $\text{N}_2\text{O}$  resultiert.

- Es ist sehr schwierig, den Einfluß von Störgasen, deren Mischungsprofile nicht genau bekannt sind, realistisch zu bewerten. Falls man die spektroskopischen Daten der überlagernden Signaturen für zutreffend hält, so sind die resultierenden Störungen auf das Zielgas meist sehr klein. Karbstein gibt die charakteristischen Fehlergrenzen für die Ozonsignaturen bei  $997\text{ cm}^{-1}$  zu 0.02% und für  $\text{HNO}_3$  im spektralen Fenster  $867\text{ cm}^{-1}$  bis  $868.5\text{ cm}^{-1}$  zu 0.04% an [Karbstein, 1994]. Richter findet für die HF Signatur bei  $4038.96\text{ cm}^{-1}$  eine Unsicherheit von 0.1% infolge der überlagerten starken Absorption von  $\text{H}_2\text{O}$  und für die HCl Signatur bei  $2925.89\text{ cm}^{-1}$  0.6% durch die Wirkung des Störgases  $\text{CH}_4$ , während die HCl Signatur bei  $2775.76\text{ cm}^{-1}$  nahezu ungestört ist [Richter, 1997]. Selbst im Falle von  $\text{ClONO}_2$ , dessen breiter Signatur eine  $\text{CO}_2$  Linie von ganz ähnlicher Form überlagert ist, bestimmt Karbstein den Einfluß des Störgases  $\text{CO}_2$  auf nur 0.5% [Karbstein, 1994].
- Die spektroskopischen Daten der Gase werden letztendlich aus fehlerbehafteten Labormessungen abgeleitet. Die Messungen werden entweder durch Anpassung an quantenmechanische Berechnungen zu Liniendaten aufbereitet, oder – wenn diese Berechnungen zu aufwendig sind – direkt die gemessenen Wirkungsquerschnitte verwendet. Die Genauigkeit der angegebenen Linienstärken ist abhängig vom Gas und der Bande und liegt bestenfalls im Bereich von 2%. Die Auswertung erfolgte mit der spektroskopischen Datenbasis HITRAN 96 [Rothman et al., 1998]. Wir setzen im folgenden die Unsicherheit der dort angegebenen Linienstärken für die im folgenden zu besprechenden Gase, deren Auswertung mit Liniendaten erfolgt ( $\text{O}_3$ , HCl, HF,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,

NO, ClO, NO<sub>2</sub>) eher konservativ zu 5% an. Für HNO<sub>3</sub> liegt die Unsicherheit höher, bei etwa 15%. Der im Mischungsverhältnis resultierende relative Fehler entspricht im sensitiven Bereich genau dem relativen Fehler in der Linienstärke.

Im Falle von ClONO<sub>2</sub> wurden zur Auswertung gemessene Wirkungsquerschnitte herangezogen [Ballard et al., 1988], deren Fehler im Bereich von 10% angegeben sind. Eine realistische Abschätzung der in das Inversionsergebnis eingetragenen Unsicherheiten ist jedoch schwierig, da die Messungen den relevanten Temperatur- und Druckbereich nicht vollständig überdecken und die Form der atmosphärischen Signatur mit den gegebenen spektroskopischen Daten nicht befriedigend darstellbar ist. Die Fehlergrenze von 10% ist sicher optimistisch.

Da der spektroskopische Fehler im strengen Sinne systematisch ist und in keinem Zusammenhang steht mit der erzielten Qualität der durchgeführten atmosphärischen Messung oder mit der Qualität der die Meßumstände beschreibenden Daten (Temperaturprofil), ist es angemessen, ihn bei der Fehleranalyse von den übrigen Fehlern abzutrennen.

Bei der Angabe der Gesamtfehler für die einzelnen Spezies verwenden wir im folgenden für den Fehler durch das Rauschen und den Temperaturfehler Gaußsche Fortpflanzung, während wir den Nulllinienversatz, den Fehler in der Zenitdistanz und die Fehler durch die angenommene Profilform sowie durch die Unsicherheit in den Störgasen systematisch fortpflanzen.

## 7.2 Die Auswertung der einzelnen Gase

### 7.2.1 O<sub>3</sub>

Die Auswertung von O<sub>3</sub> erfolgte in den spektralen Grenzen von 782.56 cm<sup>-1</sup> bis 782.86 cm<sup>-1</sup>. Es gibt nur sehr schwache Signaturen von Störgasen (H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub>) in diesem Bereich. Für O<sub>3</sub> wurde eine Profilinversion auf der logarithmischen Skala verwendet, um das Auftreten negativer Mischungsverhältnisse unterhalb von 10 km auszuschließen. Die Regularisierung wurde gegen die Steigung eines klimatologischen Profils durchgeführt, um den Rückgang des Mischungsverhältnisses oberhalb 35 km realistisch darzustellen. Es lassen sich etwa 4 unabhängige Höhenschichten auflösen (siehe Tabelle 7.1 und Abbildungen 7.5 a-c).

Abb. 7.5 a - c: Auswertung von O<sub>3</sub> am Beispiel einer Messung vom 8. 3. 98: In Abb. 7.5 a sind das gemessene Spektrum (durchgezogen), das angepaßte synthetische Spektrum (gestrichelt) und das Residuum gezeigt. Abb. 7.5 b zeigt das resultierende Profil. Die Fehlerbalken kennzeichnen den Einfluß des Rauschens auf das regularisierte Profil. Das klimatologische Startprofil ist gestrichelt dargestellt. Die erreichbare Höhenauflösung ist der Abb. 7.5 c zu entnehmen, die einige Spalten der Auflösungs-matrix zeigt.

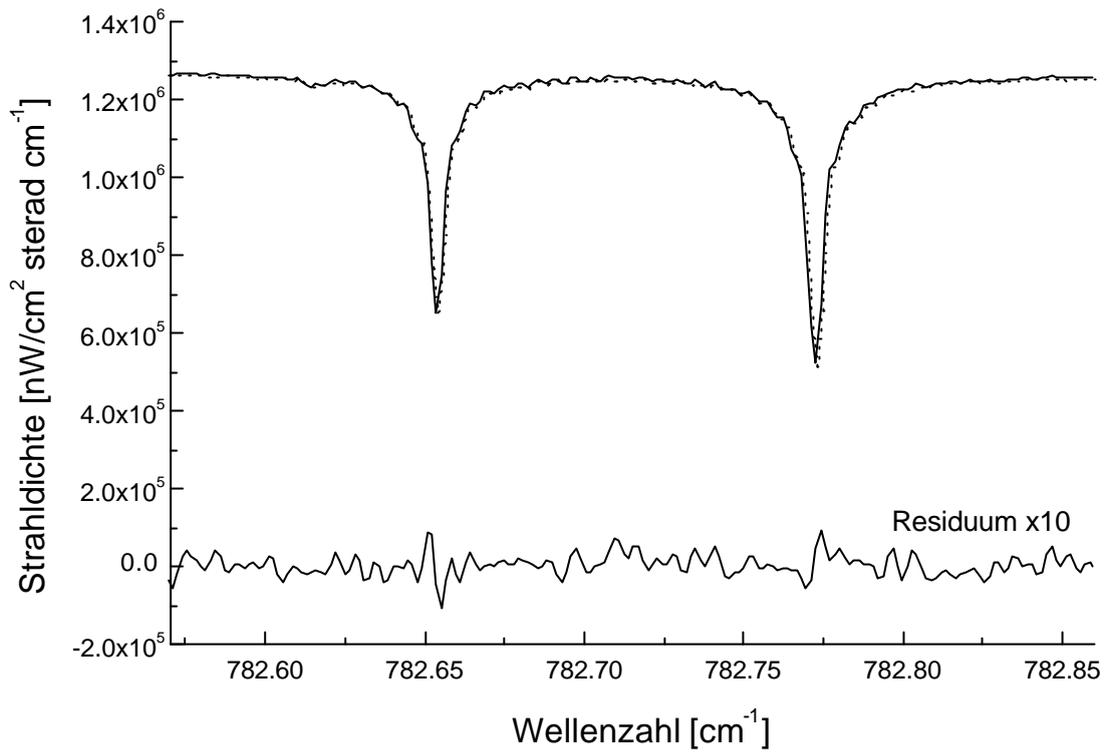
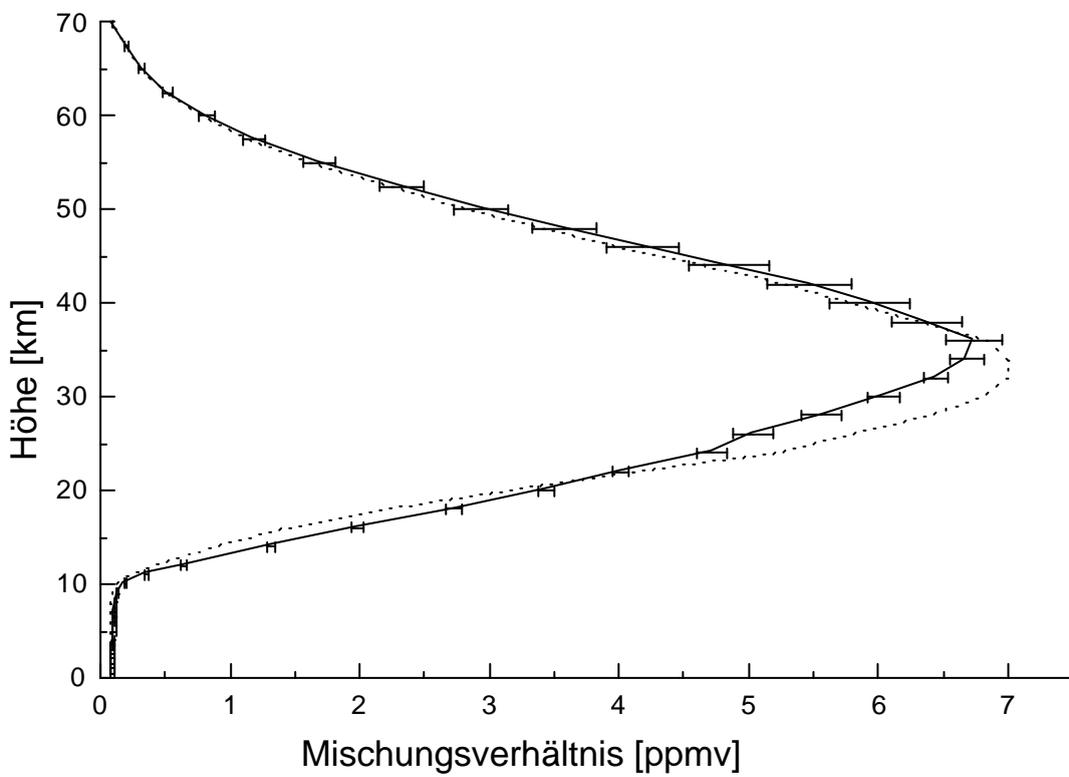


Abb. 7.5 a (oben)

Abb. 7.5 b (unten)

Legenden siehe Seite 90



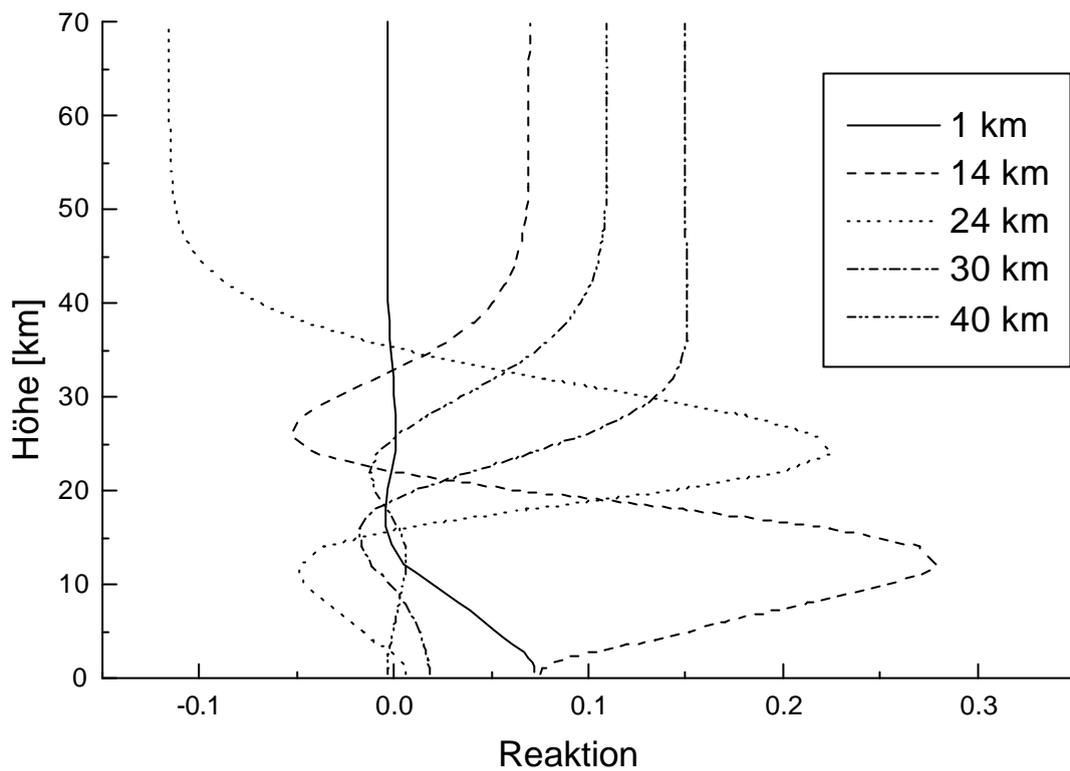


Abb. 7.5 c

Legende siehe Seite 90

Rauschen	1%
Versatz der Nulllinie	2%
Fehler in der Zenitdistanz	1%
Apparateprofil (Fehler in der Höhenzuordnung )	~ 1 km
Temperaturprofil	1%
Störgase [Karbstein, 1994]	0.02%
<b>Gesamtfehler</b>	<b>4%</b>
Spektroskopischer Fehler	5%

Tab. 7.1: Fehlerbilanz für den Säulengehalt von  $O_3$

## 7.2.2 HCl

Im Falle von HCl wurden zwei spektrale Fenster herangezogen. Das eine Fenster ( $2925.76 \text{ cm}^{-1}$  bis  $2926.04 \text{ cm}^{-1}$ ) enthält eine starke HCl Linie, deren Hintergrund durch die Flanke einer Methansignatur beherrscht wird. Die spektroskopische Beschreibung dieser Flanke ist unbefriedigend, es verbleiben deutliche systematische Residuen bei der Anpassung. Um das Ergebnis für HCl besser abzusichern, wurde ein zweites Fenster ( $2775.69 \text{ cm}^{-1}$  bis  $2775.84 \text{ cm}^{-1}$ ) mit einer etwas schwächeren HCl-Signatur hinzugenommen. Die Profilinversion erfolgt auf logarithmischer Skala. Am Boden wird das Profil auf den typischen Wert von  $9.1 \cdot 10^{-6}$  ppmv gezwungen [Toon, 1998], die Regularisierung erfolgt gegen die Nullsteigung. Die beiden HCl Signaturen zeigen unterschiedliche Temperatur- und Druckabhängigkeiten, so daß ihre gemeinsame Anpassung auch das vertikale Auflösungsvermögen verbessert [Connor et al., 1996], es können 3 bis 4 unabhängige Höhenschichten aufgelöst werden (siehe Tabelle 7.2 und Abbildungen 7.6 a-d).

Rauschen	0.5%
Versatz der Nulllinie	Nein
Fehler in der Zenitdistanz	1%
Apparaturprofil (Fehler in der Höhenzuordnung)	~1 km
Temperaturprofil	1%
Störgase [Karbstein, 1994]	0.5%
<b>Gesamtfehler</b>	3%
Spektroskopischer Fehler	5%

Tab. 7.2: Fehlerbilanz für den Säulengehalt von HCl

Abb. 7.6 a - d: Auswertung von HCl am Beispiel einer Messung vom 8. 3. 98: In Abb. 7.6 a + b ist das gemessene Spektrum (durchgezogen), das angepaßte synthetische Spektrum (gestrichelt) und das Residuum in beiden spektralen Fenstern gezeigt. Abb. 7.6 b zeigt das resultierende Profil. Die Fehlerbalken kennzeichnen den Einfluß des Rauschens auf das regularisierte Profil. Das Startprofil ist gestrichelt dargestellt. Die erreichbare Höhenauflösung ist der Abb. 7.6 d zu entnehmen, die einige Spalten der Auflösungsmatrix zeigt.

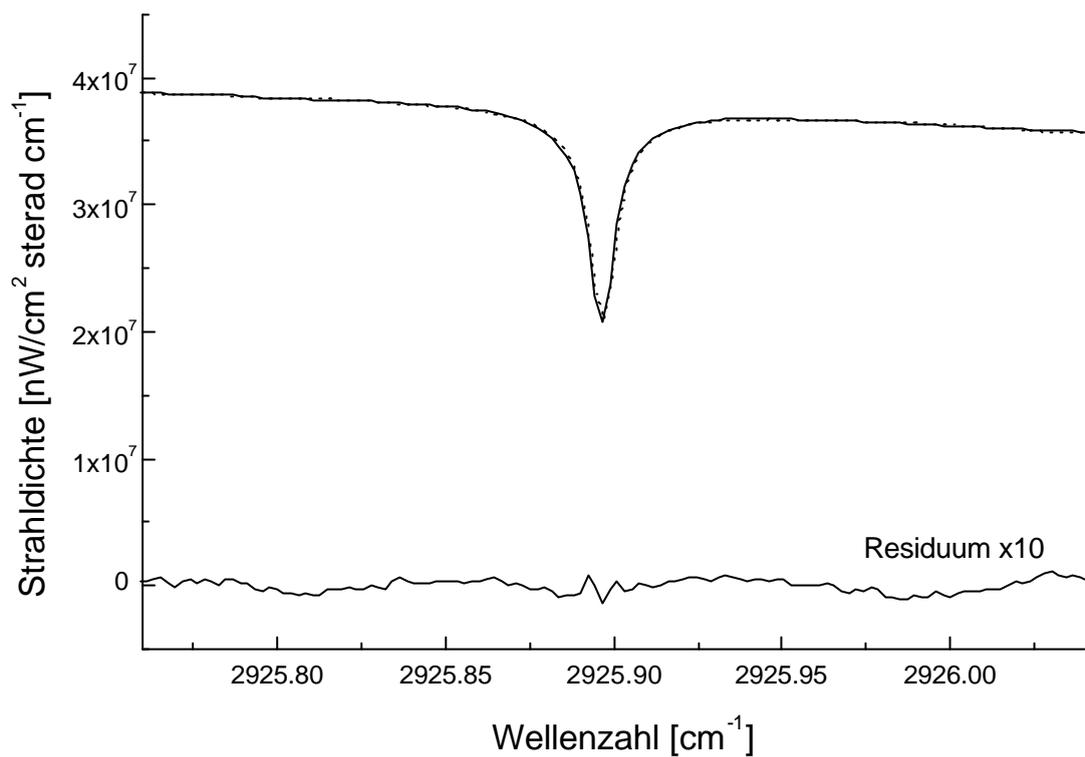
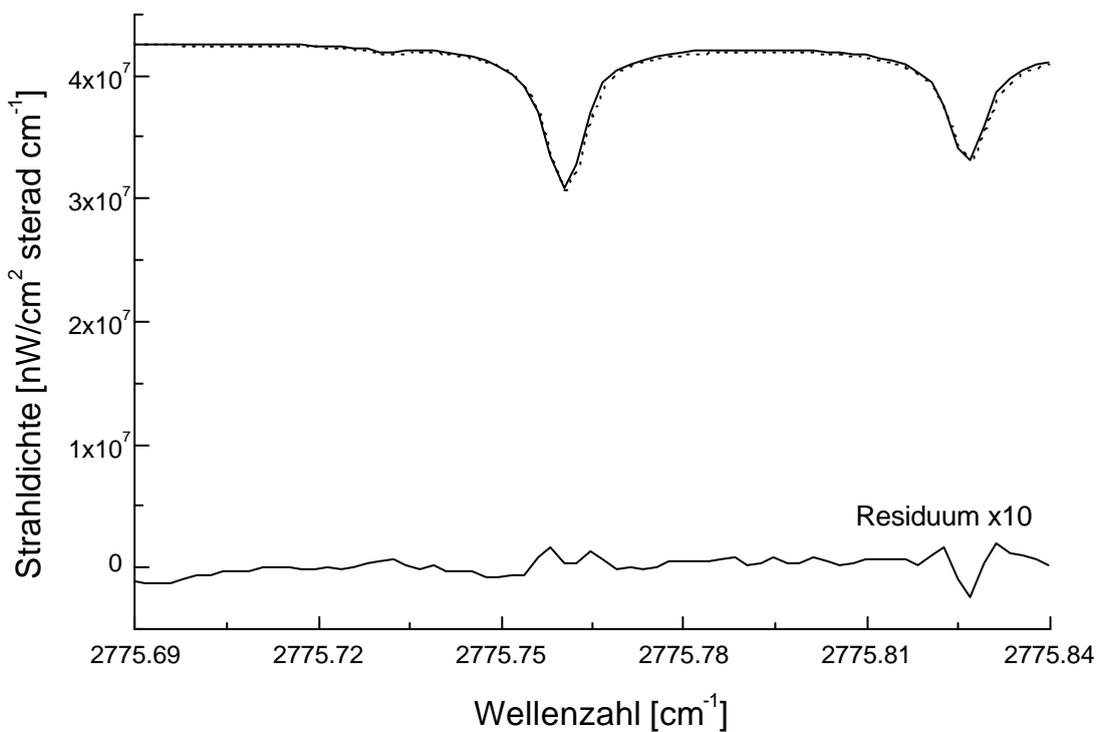


Abb. 7.6 a (oben)

Abb. 7.6 b (unten)

Legenden siehe Seite 93



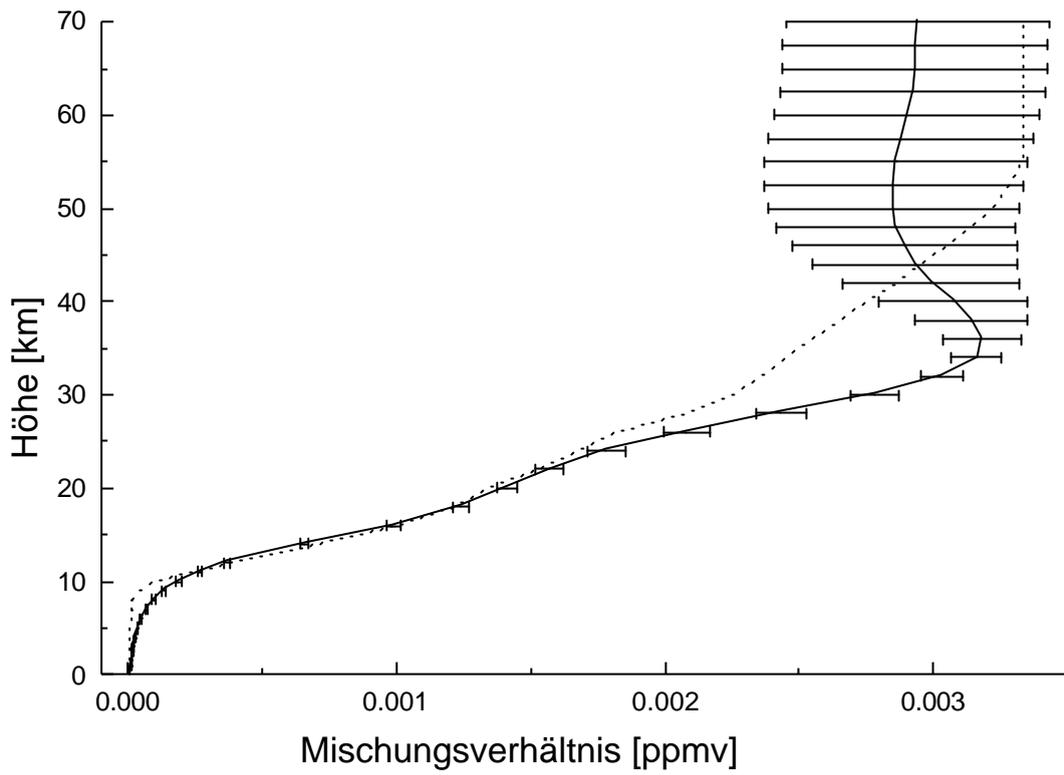
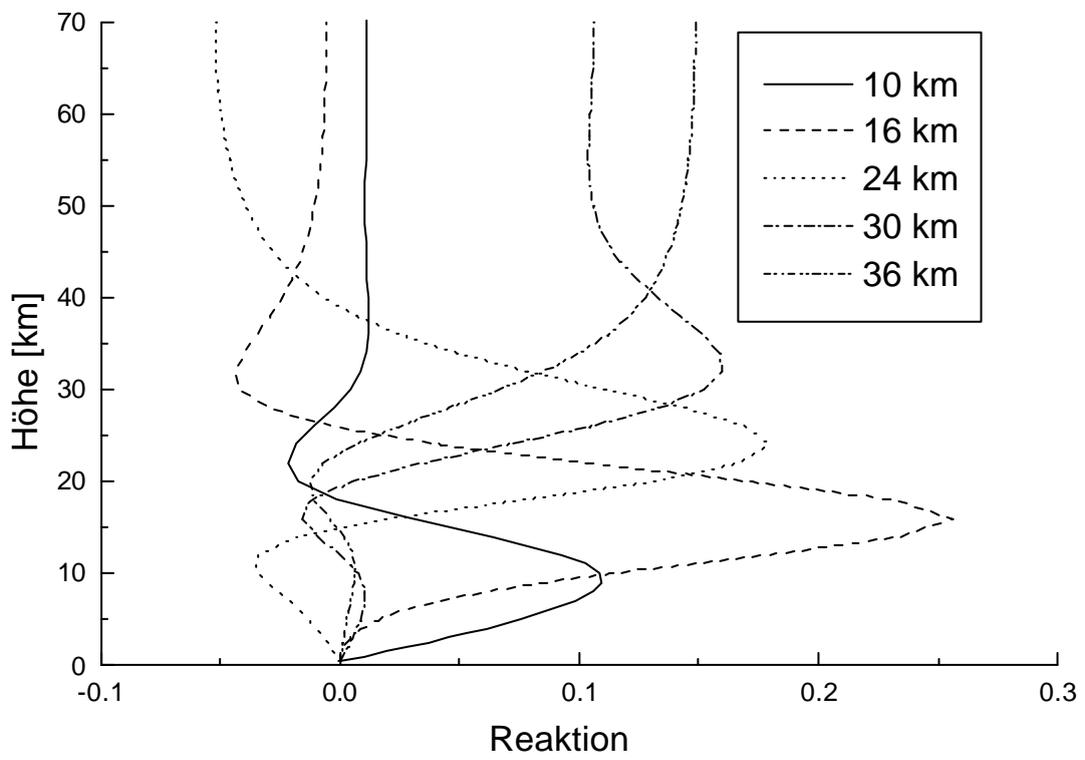


Abb. 7.6 c (oben)

Abb. 7.6 d (unten)

Legenden siehe Seite 93



### 7.2.3 HNO<sub>3</sub>

Die Auswertung von HNO<sub>3</sub> erfolgte im Bereich 868.30 cm<sup>-1</sup> bis 869.59 cm<sup>-1</sup>. Der Einfluß der Störgase H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und OCS ist gering. Die Profilinversion ist eingeschränkt möglich, allerdings verbleiben systematische Residuen, da die spektroskopische Beschreibung der HNO<sub>3</sub>-Signaturen unvollkommen ist. Die Inversion erfolgt auf logarithmischer Skala gegen die Nullsteigung. Das Profil wird am Boden und am oberen Rand der Modellatmosphäre festgehalten (3.8 · 10<sup>-5</sup> ppmv am Boden, 4.1 · 10<sup>-9</sup> ppmv oben). Es sind 3 Höenschichten auflösbar (siehe Tabelle 7.3 und Abbildungen 7.7 a-c).

Rauschen	2%
Versatz der Nulllinie	1%
Fehler in der Zenitdistanz	1%
Apparateprofil (Fehler in der Höhenzuordnung)	~1 km
Temperaturprofil	1%
Störgase [Karbstein, 1994]	0.04%
<b>Gesamtfehler</b>	<b>4%</b>
Spektroskopischer Fehler	15%

Tab. 7.3: Fehlerbilanz für den Säulengehalt von HNO<sub>3</sub>

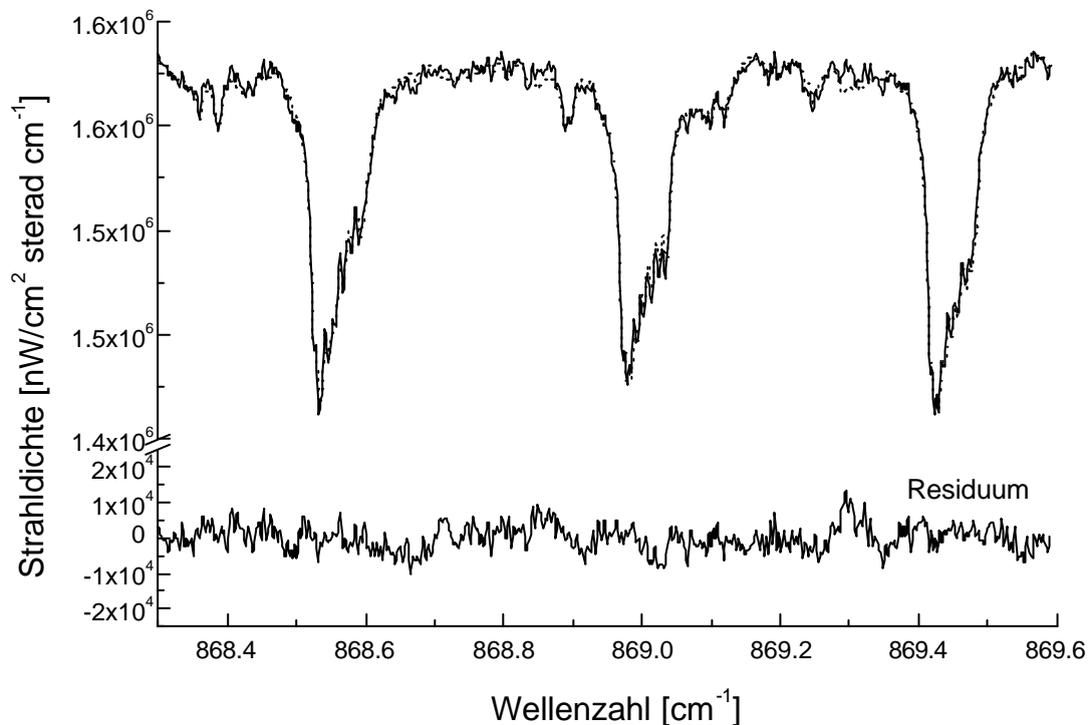


Abb. 7.7 a

Legende siehe Seite 98

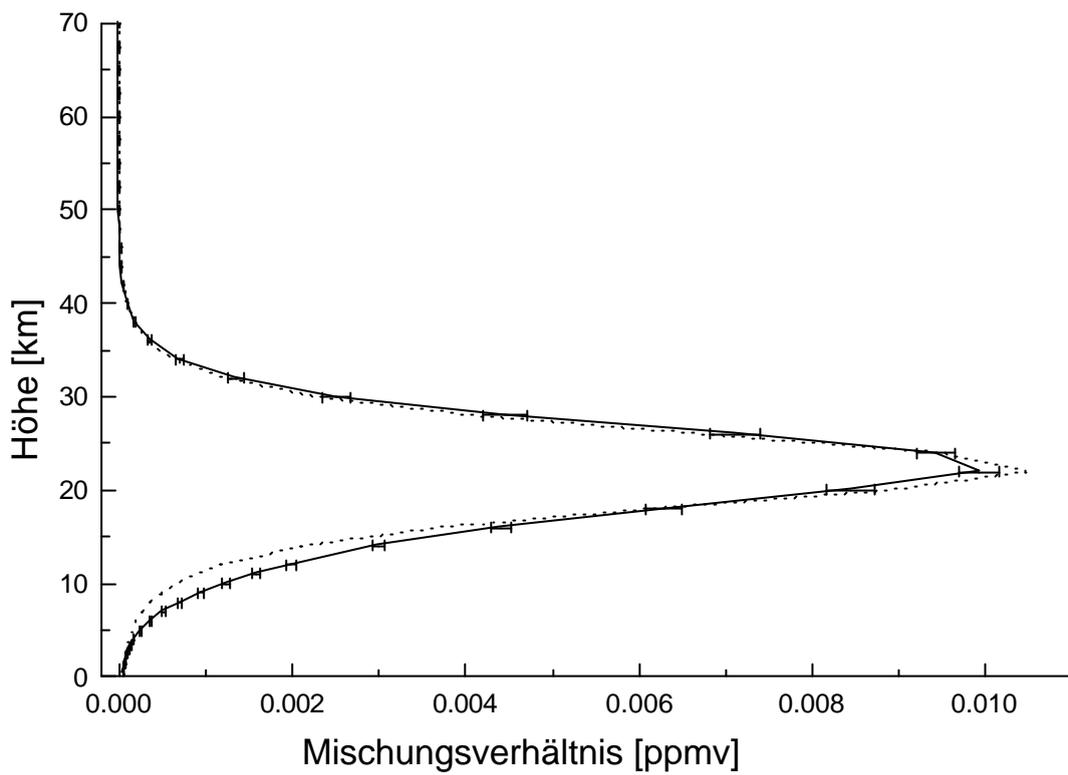


Abb. 7.7 b (oben)

Abb. 7.7 c (unten)

Legenden siehe Seite 98

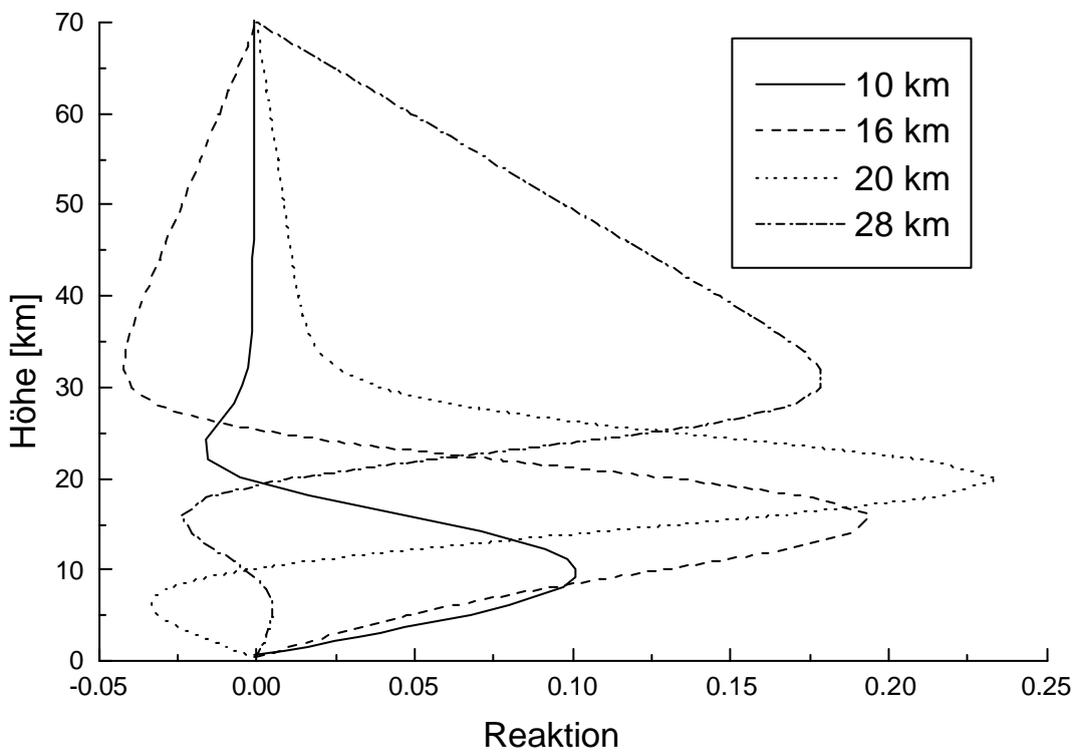


Abb. 7.7 a - c: Auswertung von HNO<sub>3</sub> am Beispiel einer Messung vom 8. 3. 98: In Abb. 7.7 a sind das gemessene Spektrum (durchgezogen), das angepaßte synthetische Spektrum (gestrichelt) und das Residuum gezeigt. Die HNO<sub>3</sub>-Signaturen sind recht schwach. Man beachte, daß nur ein kleiner Ausschnitt der Ordinate dargestellt ist. Abb. 7.7 b zeigt das resultierende Profil. Die Fehlerbalken kennzeichnen den Einfluß des Rauschens auf das regularisierte Profil. Das Startprofil ist gestrichelt dargestellt. Die erreichbare Höhenauflösung ist der Abb. 7.7 c zu entnehmen, die einige Spalten der Auflösungsmatrix zeigt.

## 7.2.4 HF

Das spektrale Fenster (4038.85 cm<sup>-1</sup> bis 4039.08 cm<sup>-1</sup>) enthält eine starke Signatur von HF. Das dominierende Störgas ist H<sub>2</sub>O. Die Anpassung wird erschwert durch die mangelhafte Darstellung eines der HF-Signatur überlagerten Linienflügels von H<sub>2</sub>O. Die Profilinversion erfolgt auf logarithmischer Skala. Am Boden wird das Profil auf den typischen Wert von 1.0·10<sup>-6</sup> ppmv gezwungen, die Regularisierung erfolgt gegen die Nullsteigung. Die Auflösungsmatrix zeigt 3 unabhängige Höhenschichten an (siehe Tabelle 7.4 und Abbildungen 7.8 a-c).

Rauschen	0.5%
Versatz der Nulllinie	Nein
Fehler in der Zenitdistanz	1%
Apparateprofil (Fehler in der Höhenzuordnung)	1 km
Temperaturprofil	1%
Störgase	0.5%
<b>Gesamtfehler</b>	<b>3%</b>
Spektroskopischer Fehler	5%

Tab. 7.4: Fehlerbilanz für den Säulengehalt von HF

Abb. 7.8 a - c: Auswertung von HF am Beispiel einer Messung vom 8. 3. 98: In Abb. 7.8 a sind das gemessene Spektrum (durchgezogen), das angepaßte synthetische Spektrum (gestrichelt) und das Residuum gezeigt. Abb. 7.8 b zeigt das resultierende Profil. Die Fehlerbalken kennzeichnen den Einfluß des Rauschens auf das regularisierte Profil. Das Startprofil ist gestrichelt dargestellt. Die erreichbare Höhenauflösung ist der Abb. 7.8 c zu entnehmen, die einige Spalten der Auflösungsmatrix zeigt.

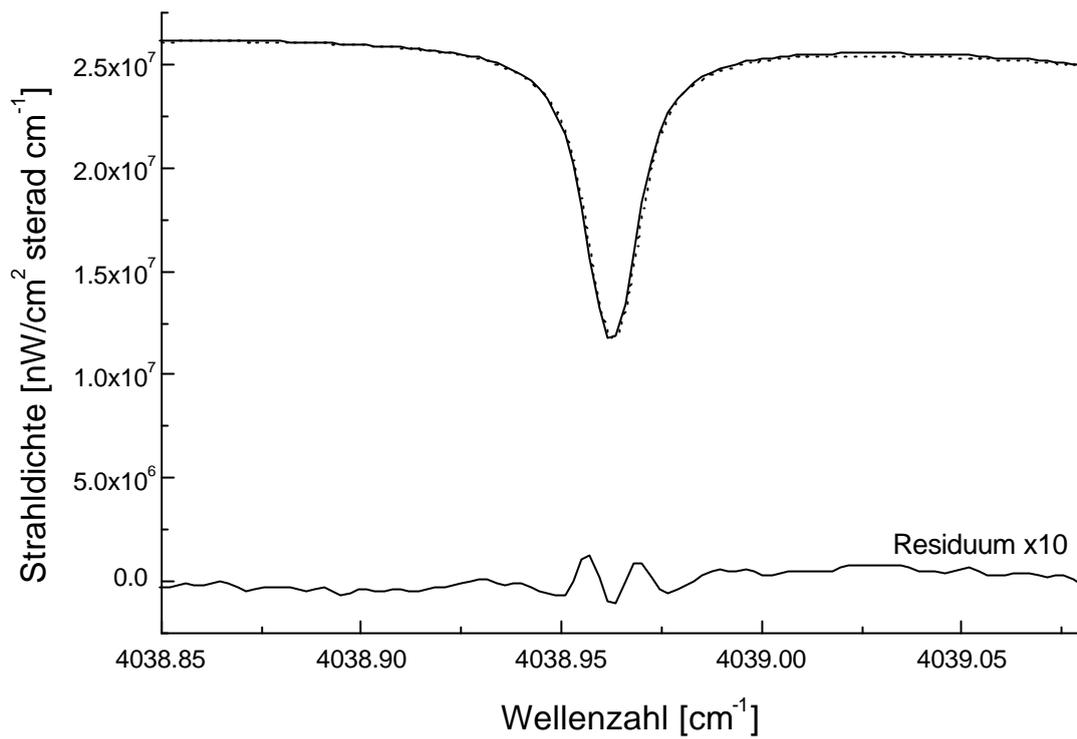
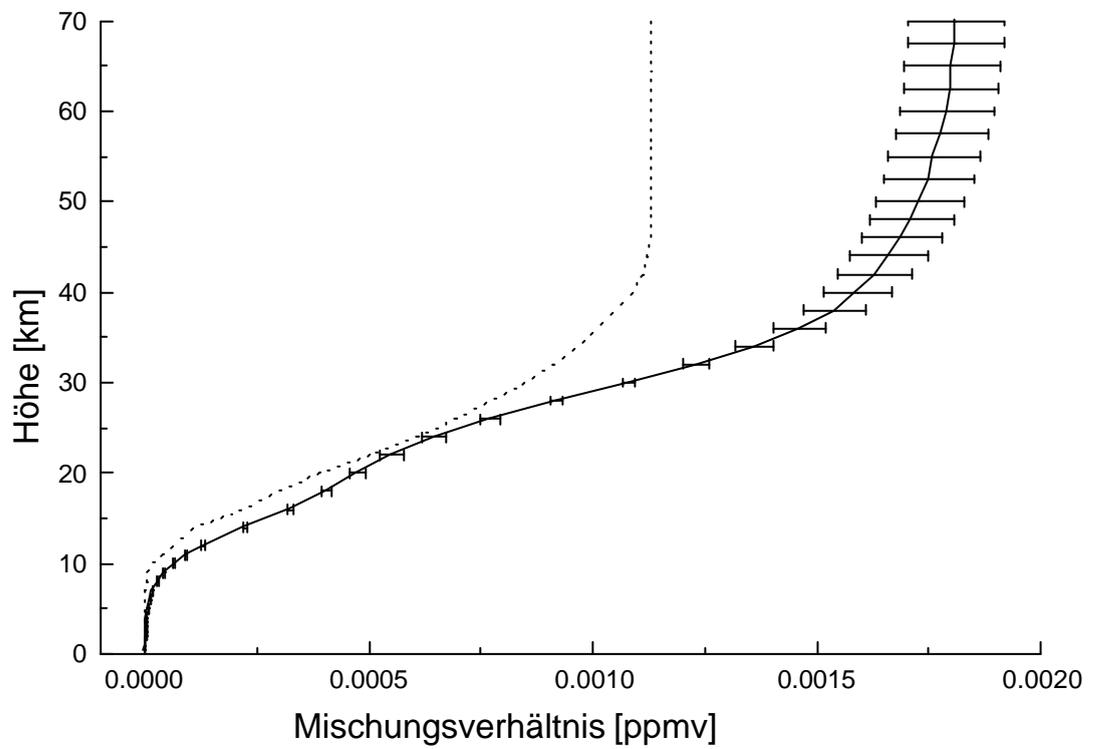


Abb. 7.8 a (oben)

Abb. 7.8 b (unten)

Legenden siehe Seite 98



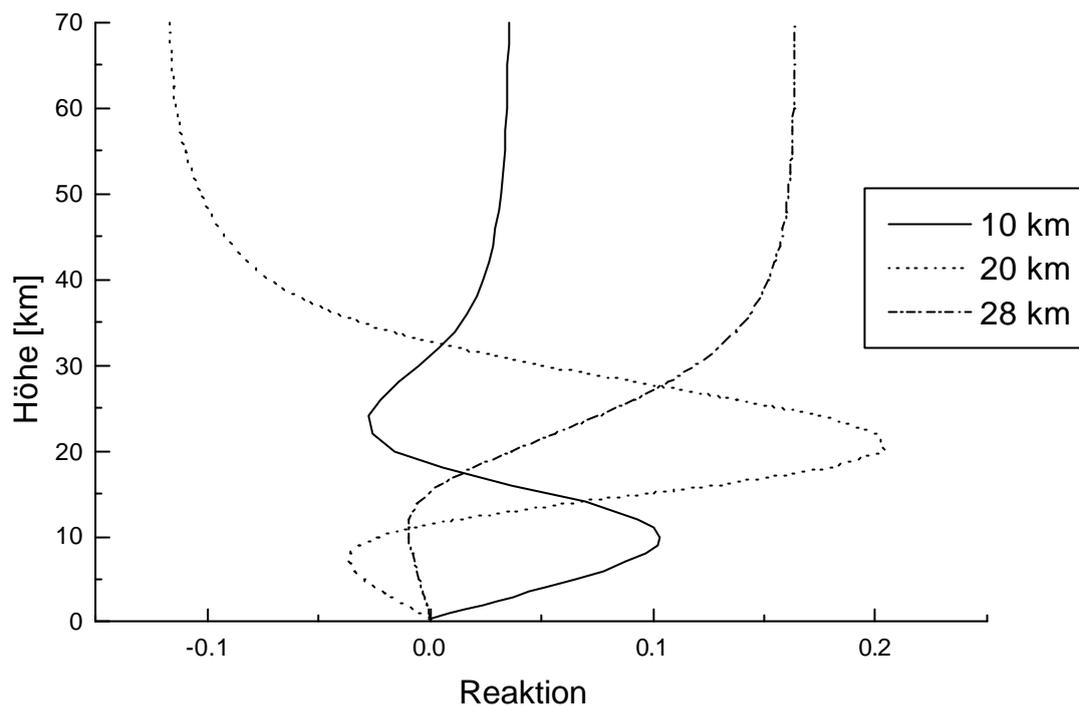


Abb. 7.8 c

Legende siehe Seite 98

### 7.2.5 N<sub>2</sub>O und CH<sub>4</sub>

Die Signaturen beider Gase sind unmittelbar benachbart. Die Auswertung von CH<sub>4</sub> erfolgt in den Grenzen von 1202.33 cm<sup>-1</sup> bis 1202.50 cm<sup>-1</sup>. Das Profil kann auf der linearen Skala invertiert werden. Als troposphärisches Gas besitzt CH<sub>4</sub> am Boden hohe Mischungsverhältnisse, die oberhalb der Troposphäre allmählich abnehmen. Am oberen Rand der Modellatmosphäre wird das Profil auf den Wert Null gezwungen, die Regularisierung erfolgt gegen die Nullsteigung. Es sind 3 Höhenschichten unterscheidbar. Das gewonnene Profil wird bei der Auswertung der benachbarten schwächeren Signatur von N<sub>2</sub>O in den Grenzen von 1201.88 cm<sup>-1</sup> bis 1202.16 cm<sup>-1</sup> verwendet. Die Regularisierung der Lösung erfolgt wie bei CH<sub>4</sub> (am oberen Rand wird ein Mischungsverhältnis von  $9.0 \cdot 10^{-6}$  ppmv eingestellt), allerdings auf logarithmischer Skala, da aufgrund des schnelleren Rückgangs des Mischungsverhältnisses oberhalb 20 km andernfalls negative Werte in Höhen um 30 km auftreten, deren Beitrag zur Gesamtsäule nicht zu vernachlässigen ist. Es lassen sich 3 Höhenschichten auflösen (siehe Tabelle 7.5 bzw. 7.6 und Abbildungen 7.9 a-c bzw. 7.10 a-c).

Rauschen	0.3%
Versatz der Nulllinie	2%
Fehler in der Zenitdistanz	2%
Apparateprofil (Fehler in der Höhenzuordnung)	1 km
Temperaturprofil	4%
Störgase	0.1%
<b>Gesamtfehler</b>	<b>8%</b>
Spektroskopischer Fehler	5%

Tab. 7.5: Fehlerbilanz für den Säulengehalt von CH<sub>4</sub>

Rauschen	0.5%
Versatz der Nulllinie	1%
Fehler in der Zenitdistanz	2%
Apparateprofil (Fehler in der Höhenzuordnung)	~ 1 km
Temperaturprofil	2%
Störgase	0.5%
<b>Gesamtfehler</b>	<b>6%</b>
Spektroskopischer Fehler	5%

Tab. 7.6: Fehlerbilanz für den Säulengehalt von N<sub>2</sub>O

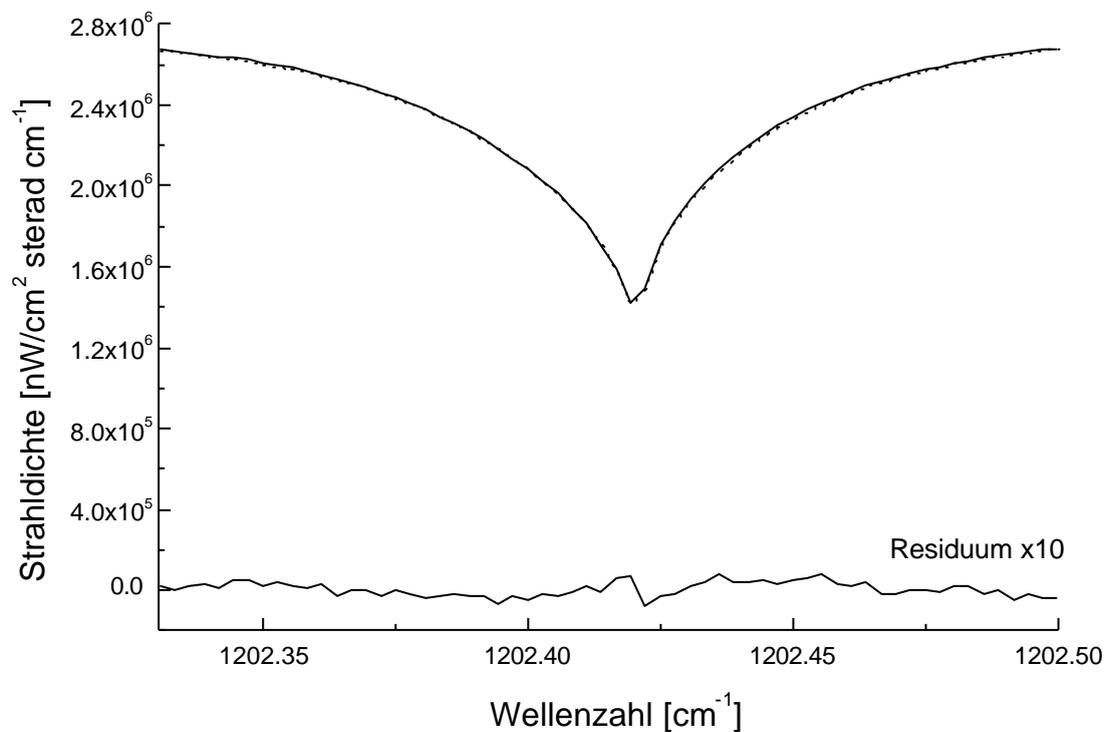


Abb. 7.9 a      Legende siehe Seite 103

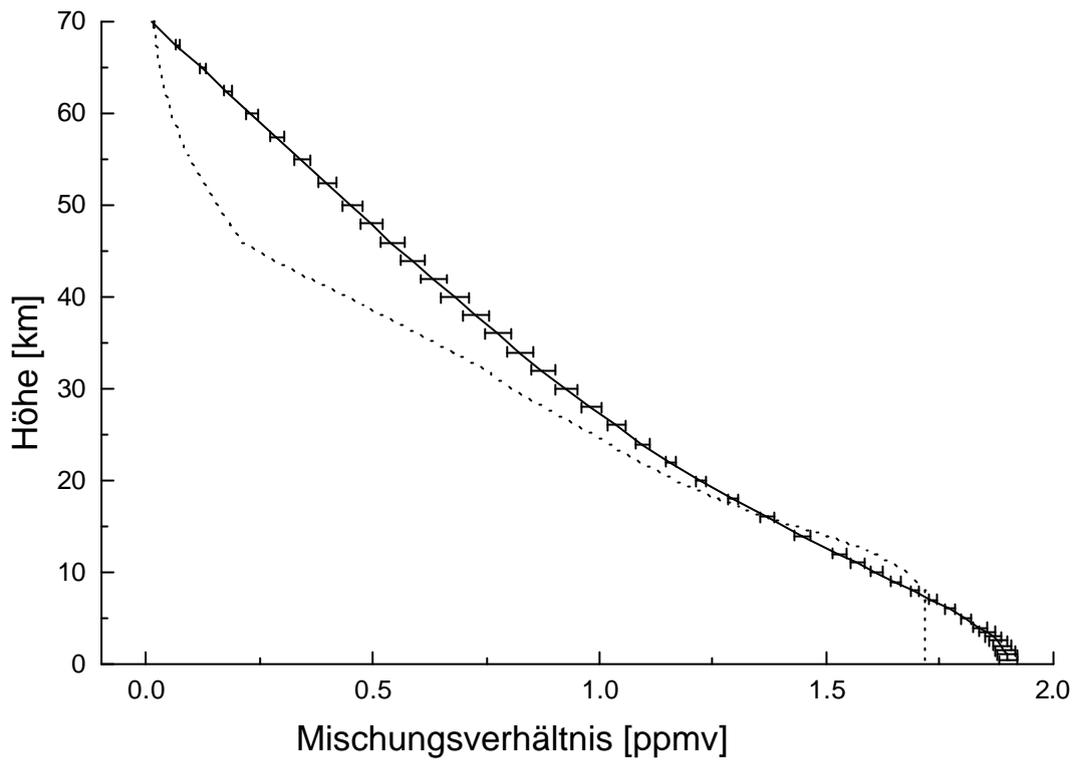


Abb. 7.9 b (oben)

Abb. 7.9 c (unten)

Legenden siehe Seite 103

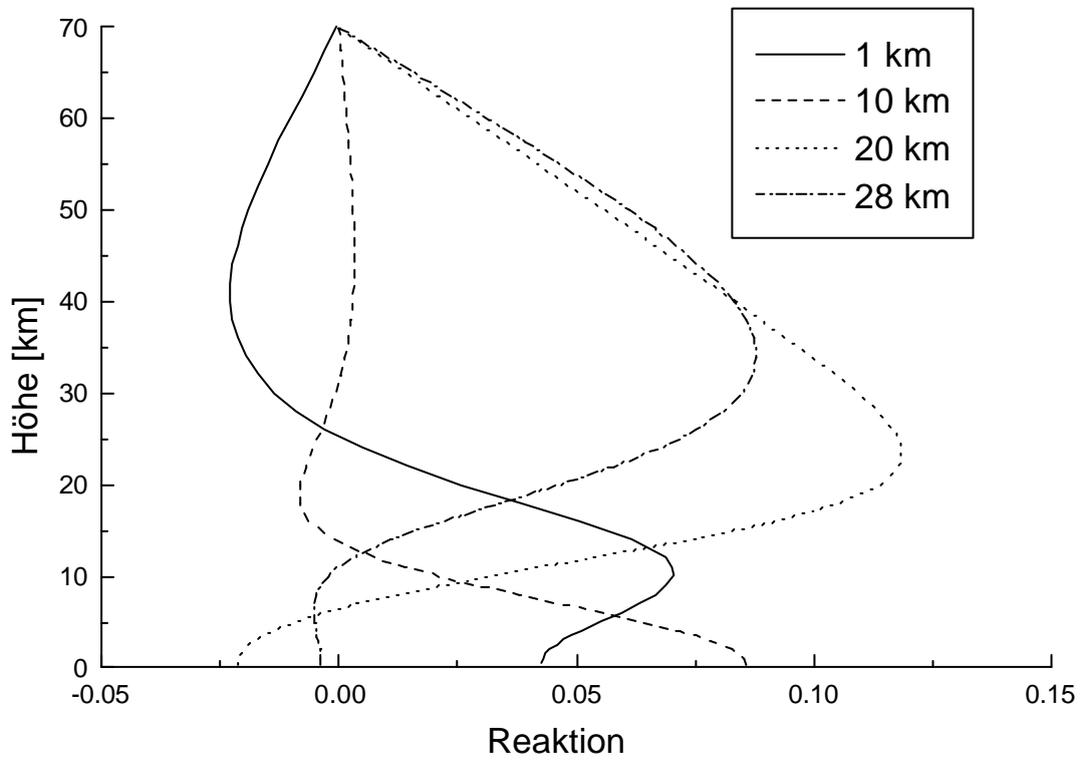


Abb. 7.9 a - c: Auswertung von  $\text{CH}_4$  am Beispiel einer Messung vom 8. 3. 98: In Abb. 7.9 a sind das gemessene Spektrum (durchgezogen), das angepaßte synthetische Spektrum (gestrichelt) und das Residuum gezeigt. Abb. 7.9 b zeigt das resultierende Profil. Das Startprofil ist gestrichelt dargestellt. Die Fehlerbalken kennzeichnen den Einfluß des Rauschens auf das regularisierte Profil. Die erreichbare Höhenauflösung ist der Abb. 7.9 c zu entnehmen, die einige Spalten der Auflösungsmatrix zeigt.

Abb. 7.10 a - c: Auswertung von  $\text{N}_2\text{O}$  am Beispiel einer Messung vom 8. 3. 98: In Abb. 7.10 a sind das gemessene Spektrum (durchgezogen), das angepaßte synthetische Spektrum (gestrichelt) und das Residuum gezeigt. Die  $\text{N}_2\text{O}$ -Signatur ist recht schwach: Man beachte, daß nur ein kleiner Ausschnitt der Ordinate dargestellt ist. Abb. 7.10 b zeigt das resultierende Profil. Das Startprofil ist gestrichelt dargestellt. Die Fehlerbalken kennzeichnen den Einfluß des Rauschens auf das regularisierte Profil. Die erreichbare Höhenauflösung ist der Abb. 7.10 c zu entnehmen, die einige Spalten der Auflösungsmatrix zeigt.

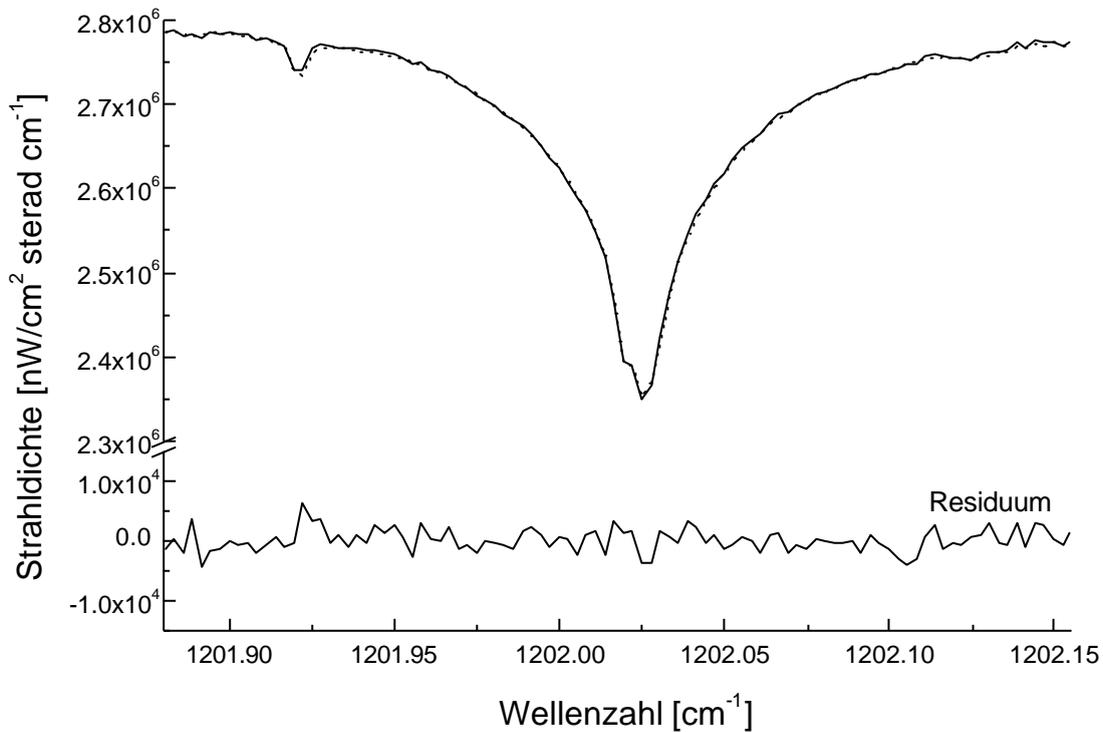


Abb. 7.10 a      Legende siehe oben

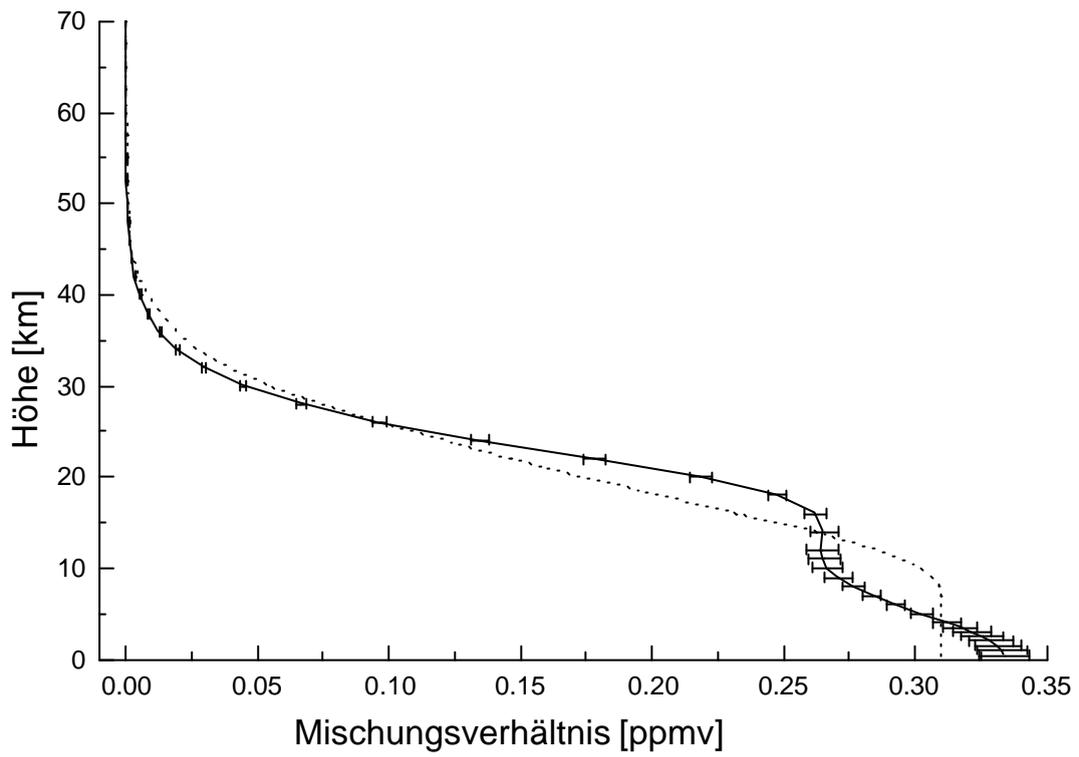
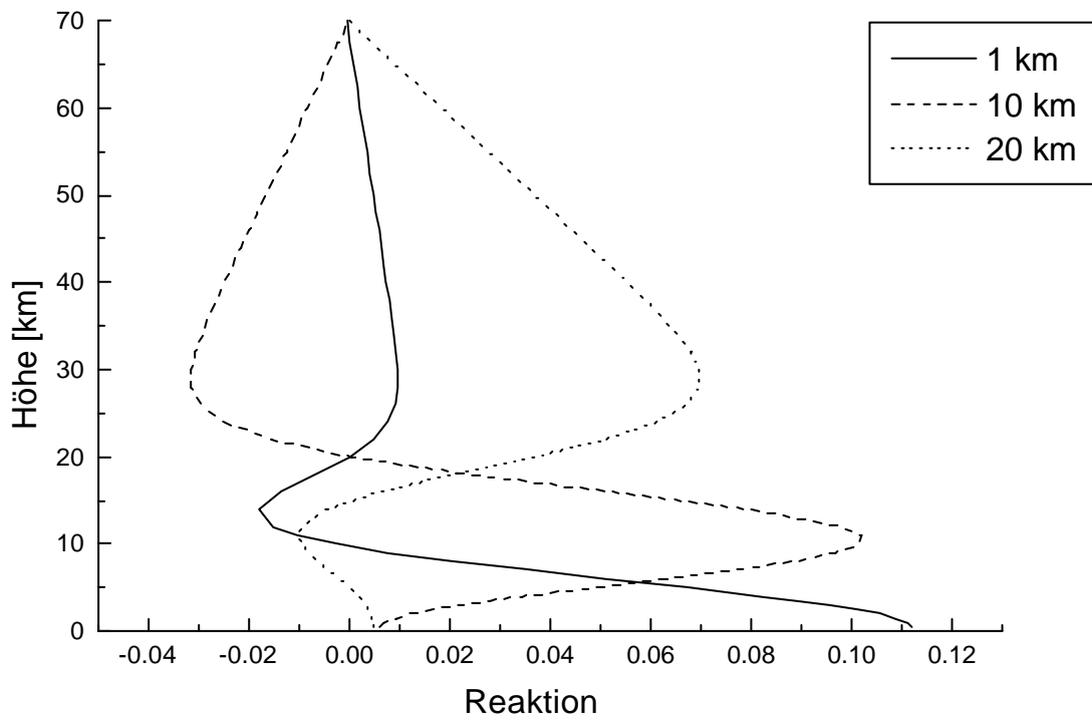


Abb. 7.10 b (oben)

Abb. 7.10 c (unten)

Legenden siehe Seite 103



## 7.2.6 NO

Die Auswertung erfolgt im Bereich  $1900.03 \text{ cm}^{-1}$  bis  $1900.12 \text{ cm}^{-1}$ . Die NO-Signaturen befinden sich in unmittelbarer Nachbarschaft zu einer solaren Linie, die vor der Auswertung mit dem interaktiven Hilfsprogramm NOKORR entfernt wurde. Bei der Inversion des Profils auf logarithmischer Skala wird gegen die Nullsteigung regularisiert. Am Boden wird der Wert  $1.0 \cdot 10^{-6}$  ppmv erzwungen. Es sind 2 Höhenschichten auflösbar (siehe Tabelle 7.7 und Abbildungen 7.11 a-c).

Rauschen	$10^{18} \text{ m}^{-2}$
Versatz der Nulllinie	Nein
Fehler in der Zenitdistanz	1%
Apparateprofil (Fehler in der Höhenzuordnung)	$\sim 1 \text{ km}$
Temperaturprofil	3%
Störgase [Richter, 1997]	0.5%
<b>Gesamtfehler</b>	2% (+ stat. Fehler)
Spektroskopischer Fehler	5%

Tab. 7.7: Fehlerbilanz für den Säulengehalt von NO

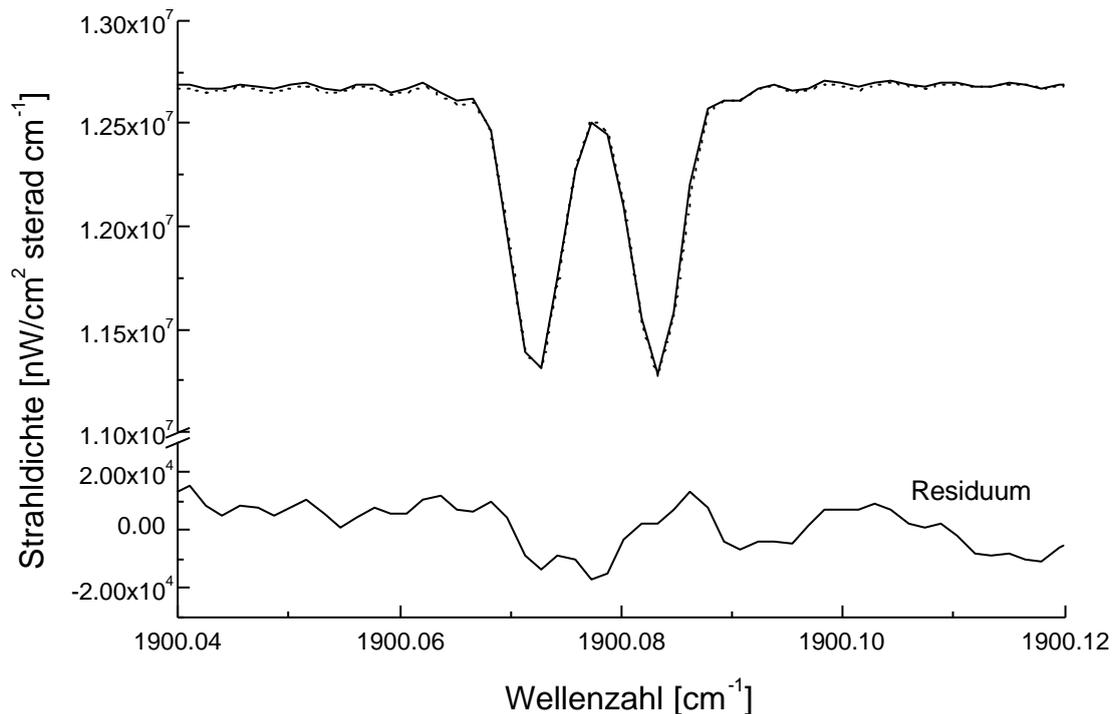


Abb. 7.11 a      Legende siehe Seite 107

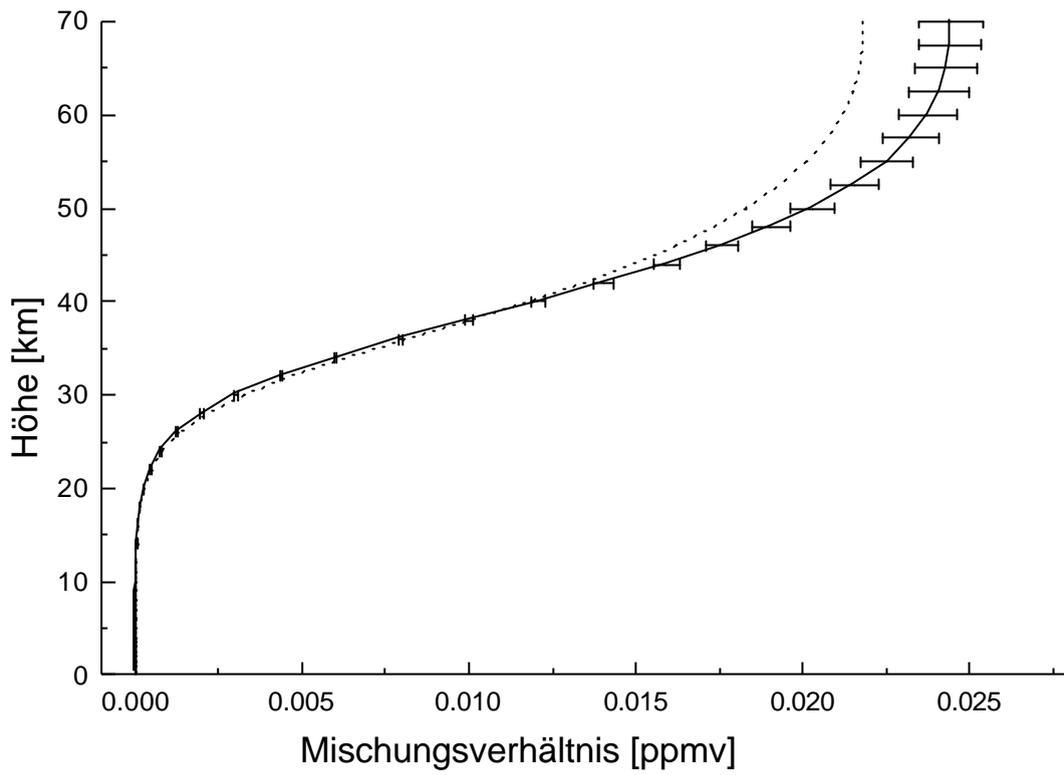


Abb. 7.11 b (oben)

Abb. 7.11 c (unten)

Legenden siehe Seite 107

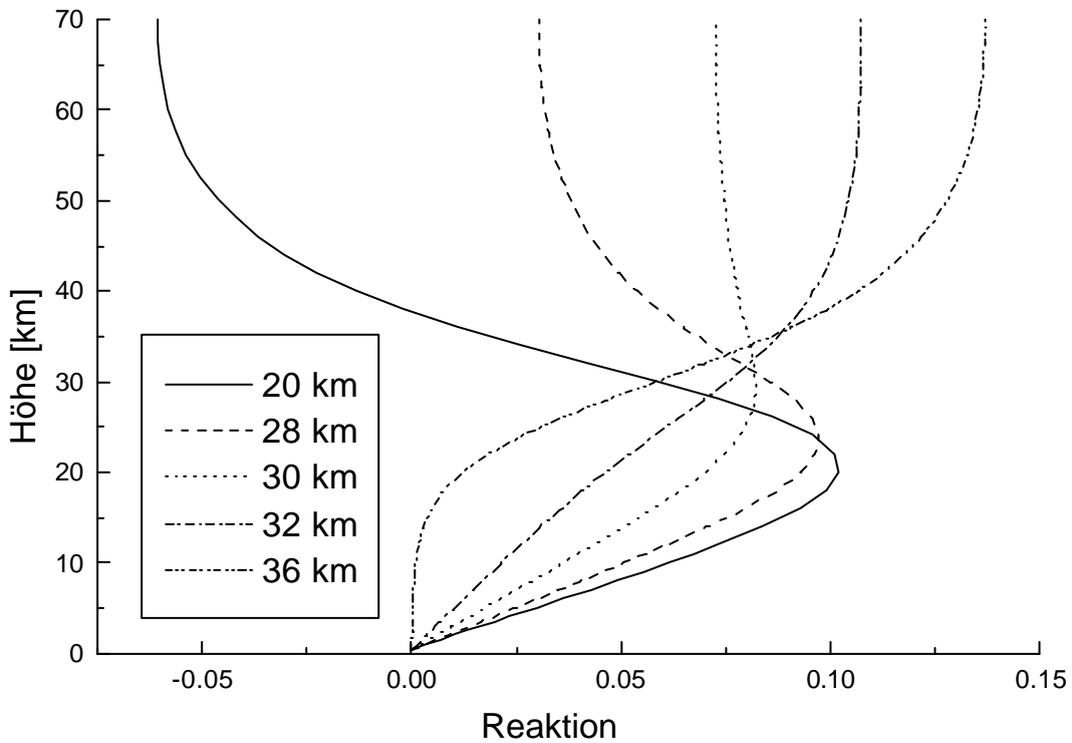


Abb. 7.11 a - c: Auswertung von NO am Beispiel einer Messung vom 8. 3. 98: In Abb. 7.11 a sind das gemessene Spektrum (durchgezogen), das angepaßte synthetische Spektrum (gestrichelt) und das Residuum gezeigt. Die NO-Signaturen sind sehr schwach: Man beachte, daß nur ein kleiner Ausschnitt der Ordinate dargestellt ist. Abb. 7.11 b zeigt das resultierende Profil. Die Fehlerbalken kennzeichnen den Einfluß des Rauschens auf das regularisierte Profil. Das Startprofil ist gestrichelt dargestellt. Die erreichbare Höhengauflösung ist der Abb. 7.11 c zu entnehmen, die einige Spalten der Auflösungsmatrix zeigt.

## 7.2.7 NO<sub>2</sub>

Die Auswertung erfolgt im Bereich 2914.57 cm<sup>-1</sup> bis 2914.74 cm<sup>-1</sup>. Im Falle von NO<sub>2</sub> wurde keine Profilinversion versucht, sondern nur das von Toon [Toon, 1998] angegebene klimatologische Profil skaliert, weil die Signaturen sehr schwach sind, und der Hauptbeitrag zur Absorption Höhen oberhalb 25 km entstammt. In den Residuen verbleiben nach der Skalierung keine systematischen Residuen über dem Rauschniveau. Da NO<sub>2</sub> einen deutlichen Tagesgang zeigt und die Variabilität des Gases über den Winter etwa eine Größenordnung ausmacht, wurde darüber hinaus davon abgesehen, das Profil entsprechend den dynamischen Verhältnissen abzusenken. Diese Vereinfachung trägt eine zusätzliche Unsicherheit in der Gesamtsäule von etwa 5% ein (siehe Tabelle 7.8 und Abbildungen 7.12 a+b).

Rauschen	10 <sup>18</sup> m <sup>-2</sup>
Versatz der Nulllinie	Nein
Fehler in der Zenitdistanz	1%
Fehler durch Mischungsprofil	5%
Temperaturprofil	2%
Störgase	1%
<b>Gesamtfehler</b>	7% (+ stat. Fehler)
Spektroskopischer Fehler	5%

Tab. 7.8: Fehlerbilanz für den Säulengehalt von NO<sub>2</sub>

Abb. 7.12 a + b: Auswertung von NO<sub>2</sub> am Beispiel einer Messung vom 8. 3. 98: In Abb. 7.12 a sind das gemessene Spektrum (durchgezogen), das angepaßte synthetische Spektrum (gestrichelt) und das Residuum gezeigt. Die NO<sub>2</sub> Signaturen sind sehr schwach: Man beachte, daß nur ein kleiner Ausschnitt der Ordinate dargestellt ist. Abb. 7.12 b zeigt das Startprofil und das durch Skalierung gewonnene Ergebnisprofil. Die Fehlerbalken kennzeichnen den Einfluß des Rauschens auf den Skalierungsfaktor.

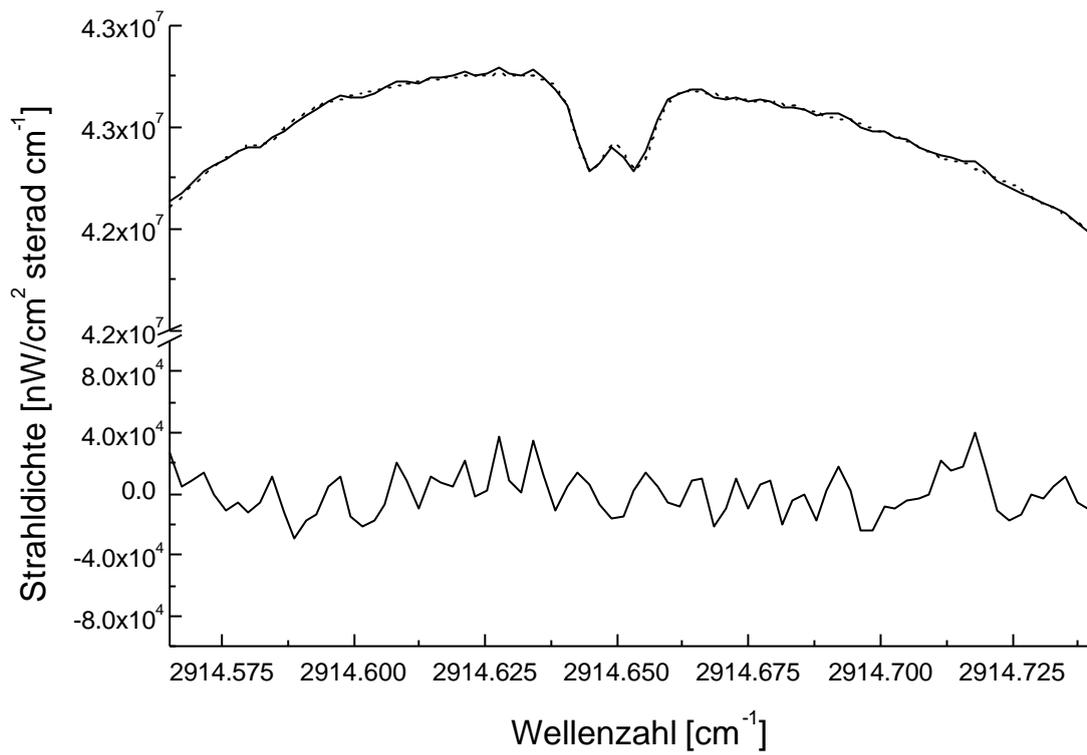
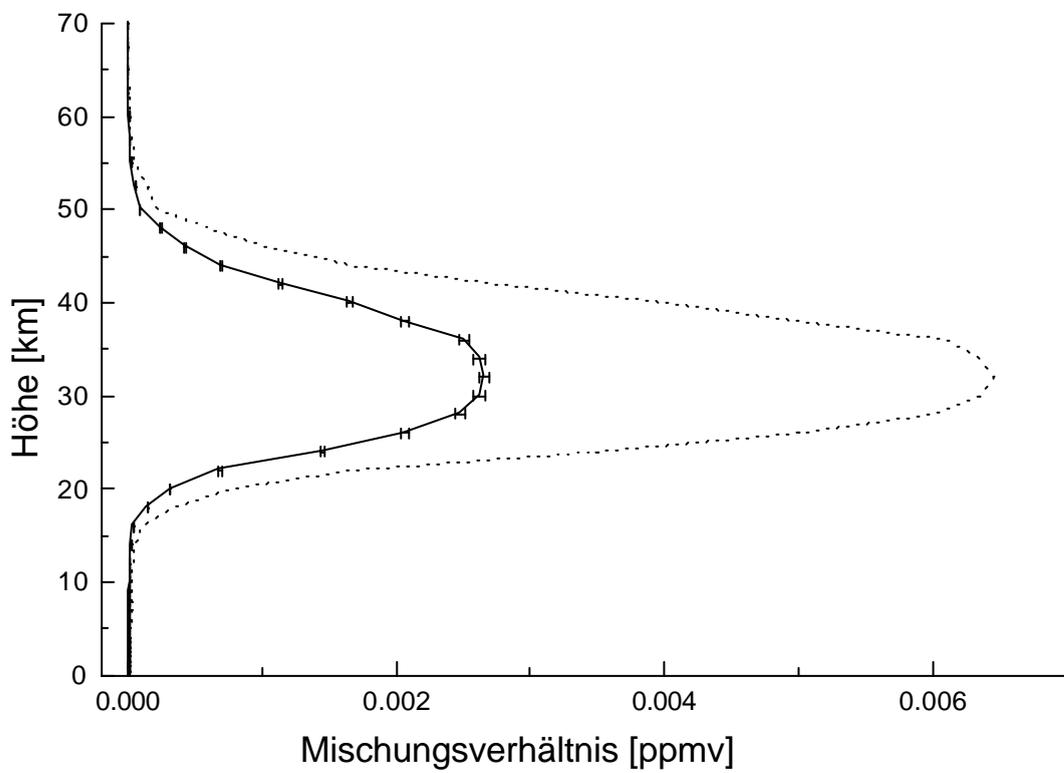


Abb. 7.12 a (oben)

Abb. 7.12 b (unten)

Legenden siehe Seite 107



## 7.2.8 ClO

Die ClO Signaturen sind außerordentlich schwach, so daß sie sich kaum aus dem Rauschen der Messung hervorheben. Deshalb wurden 4 Auswertebereiche herangezogen ( $829.20 \text{ cm}^{-1}$  bis  $829.30 \text{ cm}^{-1}$ ,  $830.56 \text{ cm}^{-1}$  bis  $830.66 \text{ cm}^{-1}$ ,  $831.91 \text{ cm}^{-1}$  bis  $832.01 \text{ cm}^{-1}$  und  $833.25 \text{ cm}^{-1}$  bis  $833.35 \text{ cm}^{-1}$ ). Trotz der schwachen Signaturen wurde eine Profilinversion vorgenommen. Die Variabilität des ClO ist nämlich nur schlecht durch Skalierung eines Standardprofils zu erfassen, da das Profil zwei Maxima besitzt, und nur für das untere Maximum bei 20 km starke Veränderungen im Zusammenhang mit dem katalytischen Ozonabbau durch Chlor erwartet werden (siehe Abschnitt 2.7). Dies wird durch die Messungen des am IMK betriebenen Mikrowellenradiometers MIRA eindrucksvoll bestätigt [Ruhnke et al., 1999]. Die Inversion erfolgt auf linearer Skala, um zu vermeiden, daß sich infolge des Rauschens, das etwa so stark ist wie die Signaturen selbst, im Mittel ein zu großer Wert für die Säule abgeleitet wird. Die Regularisierung erfolgt gegen ein klimatologisches Startprofil, das nur das obere Maximum im Mischungsverhältnis zeigt. Da die Signaturen sich kaum vom Rauschen abheben, wird die spektrale Verschiebung nicht angepaßt, sondern den Ergebnissen für  $\text{O}_3$  und  $\text{HNO}_3$  entnommen, denn diese Fenster flankieren den Auswertebereich von ClO. Bei dieser Vorgehensweise muß aber sichergestellt sein, daß die angenommenen spektralen Positionen der ClO-Signaturen korrekt sind. Das wurde anhand von Spektren sichergestellt, die ungewöhnlich starke Chloraktivierung zeigten (13. 2. 96). In diesen Messungen wurden die Linienpositionen von ClO im Vergleich zu denen von  $\text{O}_3$  und  $\text{HNO}_3$  eingemessen. Der Fehler in den relativen Linienpositionen ist kleiner als  $5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ . Wie der Auflösungsmatrix zu entnehmen ist, lassen sich 2 Höhenschichten unterscheiden (siehe Tabelle 7.9 und Abbildungen 7.13 a-b).

Rauschen	$10^{18} \text{ m}^{-2}$
Versatz der Nulllinie	1%
Fehler in der Zenitdistanz	1%
Apparateprofil (Fehler in der Höhenzuordnung)	$\sim 1 \text{ km}$
Temperaturprofil	1%
Störgase	10%
<b>Gesamtfehler</b>	12% (+ stat. Fehler)
Spektroskopischer Fehler	5%

Tab. 7.9: Fehlerbilanz für den Säulengehalt von ClO

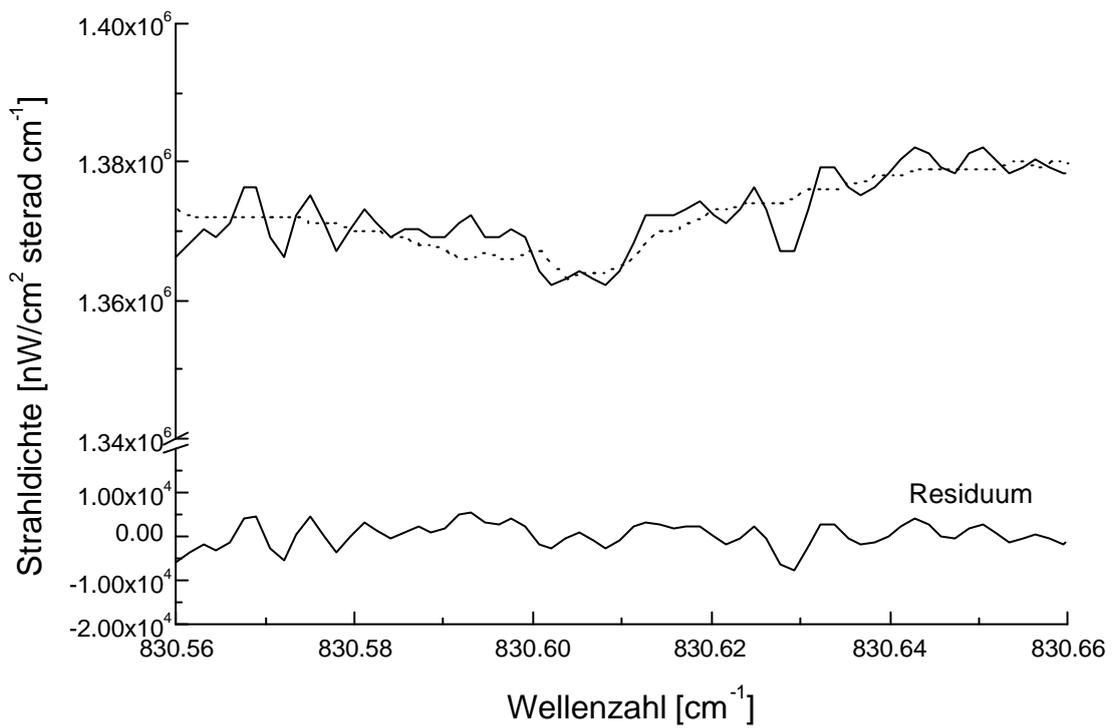
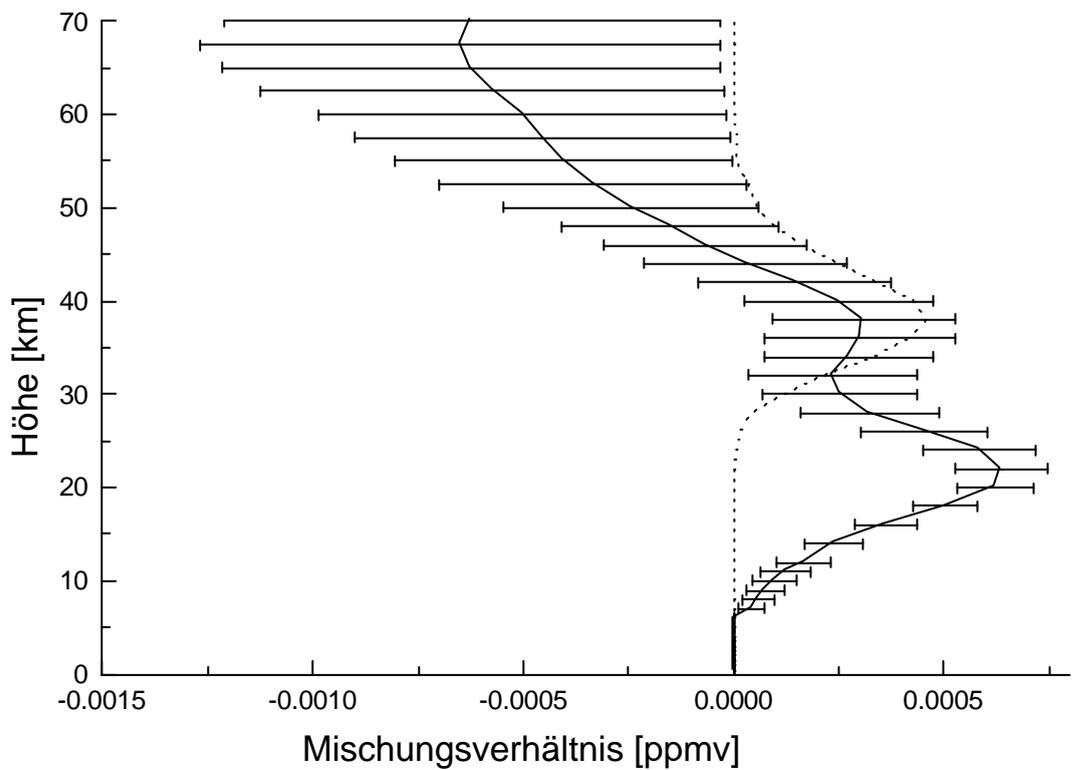


Abb. 7.13 a (oben)

Abb. 7.13 b (unten)

Legenden siehe Seite 111



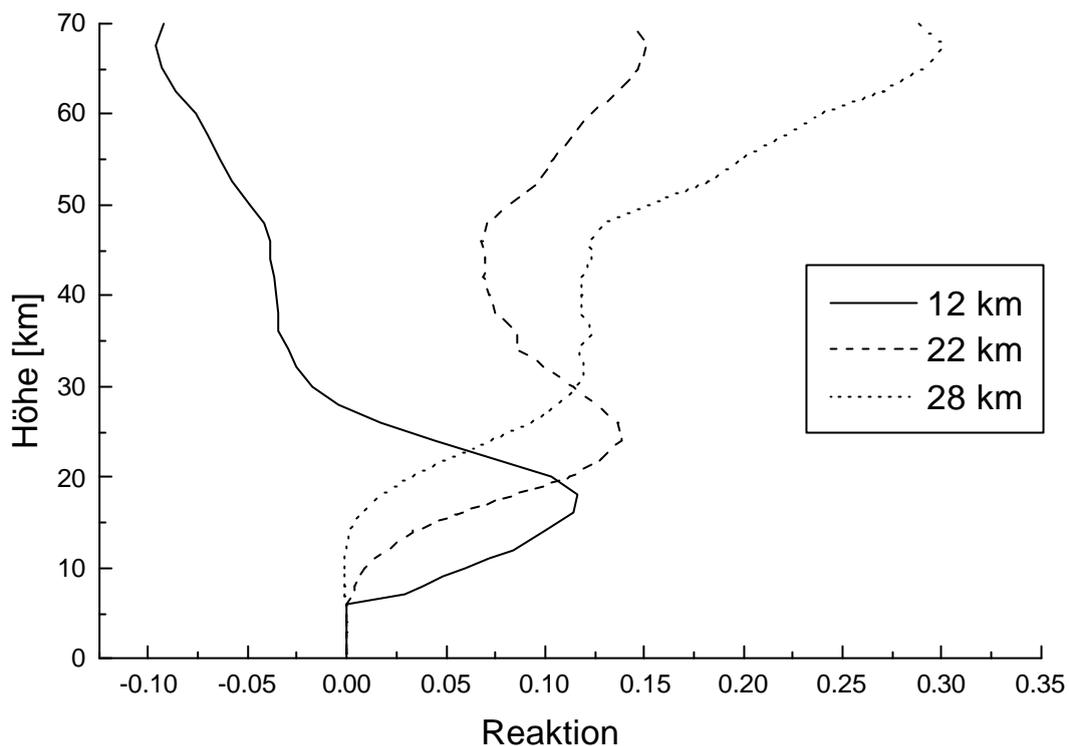


Abb. 7.13 c      Legende untenstehend

Abb. 7.13 a - c: Auswertung von ClO am Beispiel einer Messung vom 28. 1. 98: In Abb. 7.13 a sind das gemessene Spektrum (durchgezogen), das angepaßte synthetische Spektrum (gestrichelt) und das Residuum gezeigt. Die ClO-Signaturen sind außerordentlich schwach. Man beachte, daß nur ein kleiner Ausschnitt der Ordinate dargestellt ist. Abb. 7.13 b zeigt das resultierende Profil. Die Fehlerbalken kennzeichnen den Einfluß des Rauschens auf das regularisierte Profil. Das Profil ohne Fehlerbalken ist das Startprofil. Die erreichbare Höhenauflösung ist der Abb. 7.13 c zu entnehmen, die einige Spalten der Auflösungsmatrix zeigt.

## 7.2.9 ClONO<sub>2</sub>

Der Auswertebereich ist  $780.15 \text{ cm}^{-1}$  bis  $780.66 \text{ cm}^{-1}$ . Die wesentlichen Störgase sind CO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub>. Da die verwendeten Absorptionsquerschnitte für ClONO<sub>2</sub> nicht druckabhängig vorliegen, wurde keine Profilinversion versucht. Als Startprofil für die Skalierung wurde ein modifiziertes (um einige km abgesenktes) Profil nach Toon [Toon, 1998] verwendet. Der Einfluß dynamischer und chemischer Verhältnisse auf die Profilform fand keine Berücksichtigung, der dadurch verursachte Fehler liegt im Bereich von 8% [Karbstein, 1994] (siehe Tabelle 7.10 und Abbildungen 7.14 a-b).

Abb. 7.14 a + b: Auswertung von ClONO<sub>2</sub> am Beispiel einer Messung vom 8. 3. 98: In Abb. 7.12 a sind das gemessene Spektrum (durchgezogen), das angepaßte synthetische Spektrum (gestrichelt) und das Residuum gezeigt. Die ClONO<sub>2</sub>-Signatur ist die breite Einsenkung um  $780.23 \text{ cm}^{-1}$ . Abb. 7.14 b zeigt das Startprofil (gestrichelt) und das durch Skalierung gewonnene Ergebnisprofil. Die Fehlerbalken kennzeichnen den Einfluß des Rauschens auf den Skalierungsfaktor.

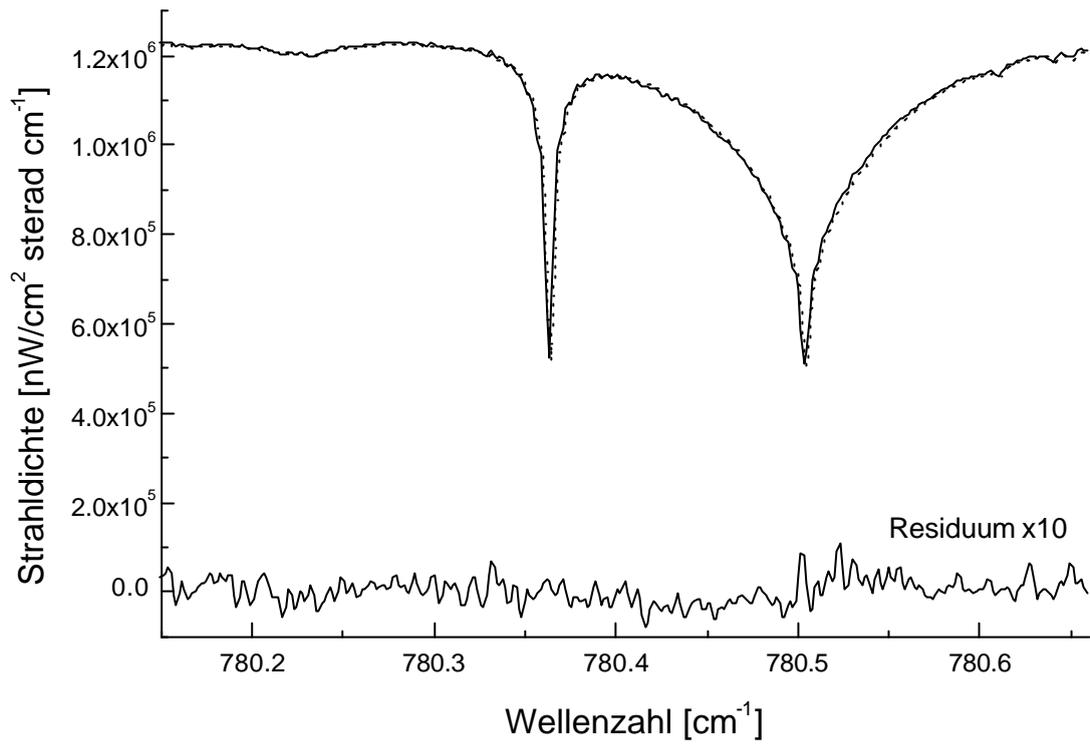
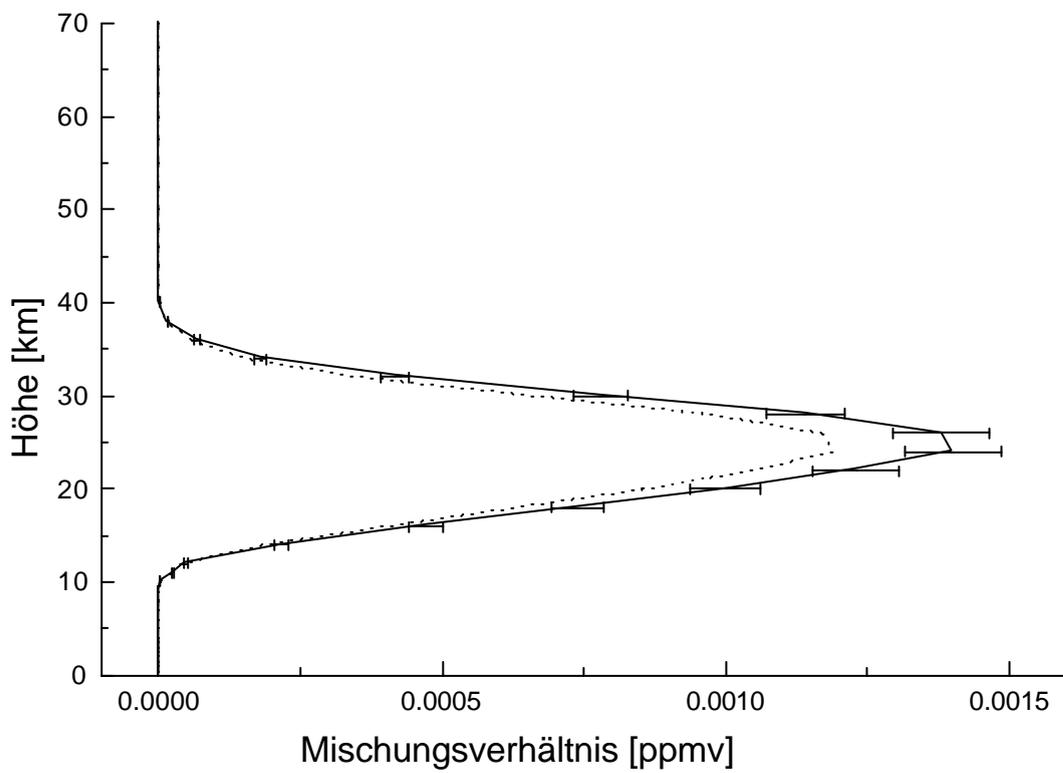


Abb. 7.14 a (oben)

Abb. 7.14 b (unten)

Legenden siehe Seite 111



Rauschen	$10^{18} \text{ m}^{-2}$
Versatz der Nulllinie	1%
Fehler in der Zenitdistanz	1%
Fehler durch Mischungsprofil [Karbstein, 1994]	8%
Temperaturprofil [Karbstein, 1994]	1%
Störgase [Karbstein, 1994]	0.5%
<b>Gesamtfehler</b>	11% (+ stat. Fehler)
Spektroskopischer Fehler [Ballard et al., 1988]	10-15%

Tab. 7.10: Fehlerbilanz für den Säulengehalt von  $\text{ClONO}_2$

### 7.3 Temperaturprofile aus $\text{CO}_2$ -Signaturen

Der Auswertebereich von  $812.3 \text{ cm}^{-1}$  bis  $812.7 \text{ cm}^{-1}$  ist nahezu frei von Störgassignaturen und enthält eine dominierende, sehr temperatursensitive Linie von  $\text{CO}_2$  bei  $812.48 \text{ cm}^{-1}$ . (Die Energie des unteren Anregungsniveaus beträgt  $1559 \text{ cm}^{-1}$ .) Die Inversion erfolgt auf linearer Skala. Um die Verträglichkeit der Messungen mit den NCEP-Temperaturprofilen zu untersuchen, wurden letztere als regularisierende Nebenbedingung verwendet. Wird statt dessen eine Glattheitsbedingung angewendet, zeigt das invertierte Profil weniger Strukturen als das NCEP-Profil und mündet oberhalb von 35 km in einen konstanten Wert ein. Die Auflösungsmatrix zeigt 3 auflösbare Höhenschichten an.

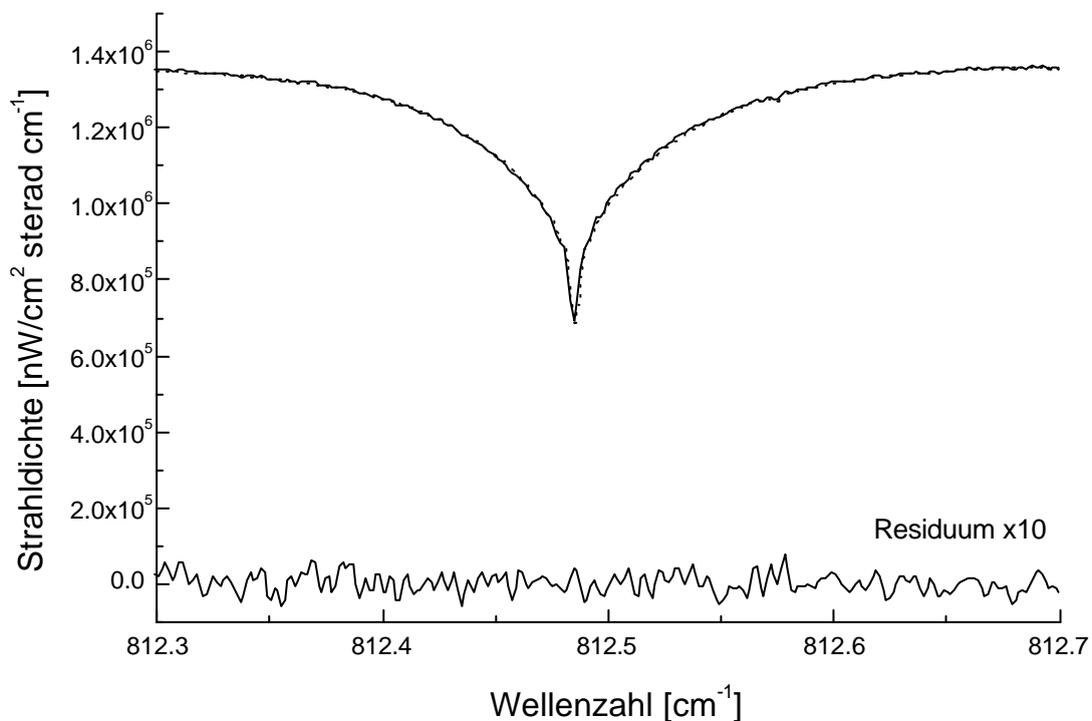


Abb. 7.15 a      Legende siehe Seite 115

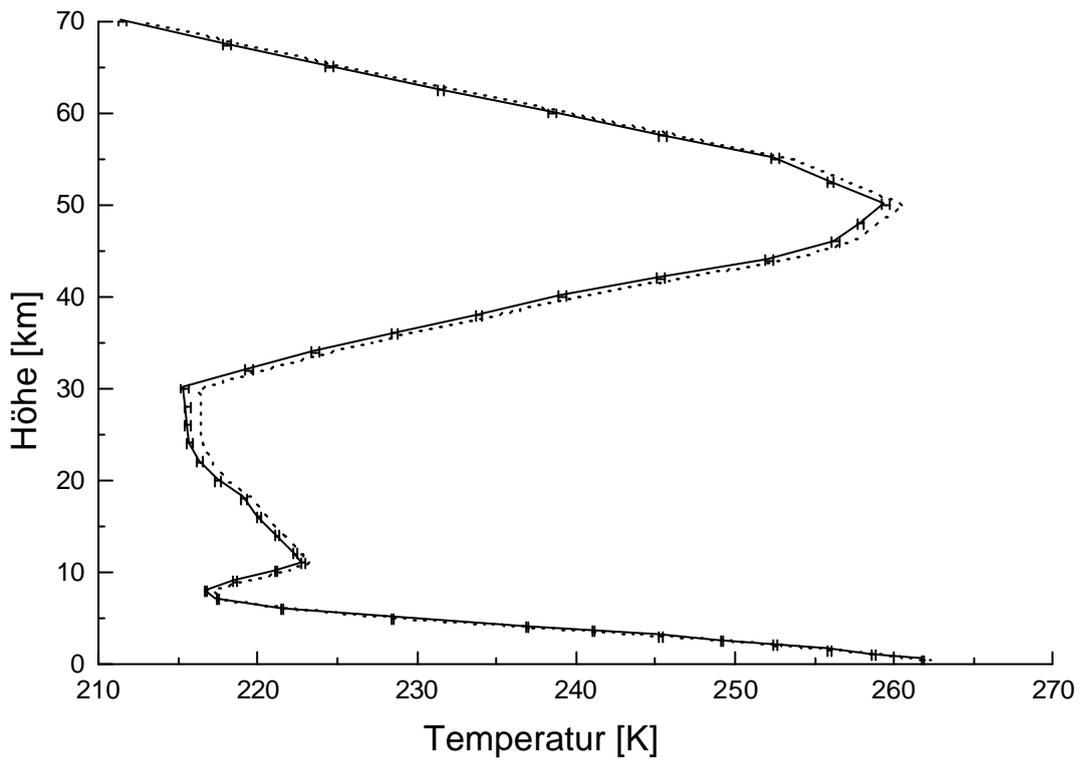


Abb. 7.15 b (oben)

Abb. 7.15 c (unten)

Legenden siehe Seite 115

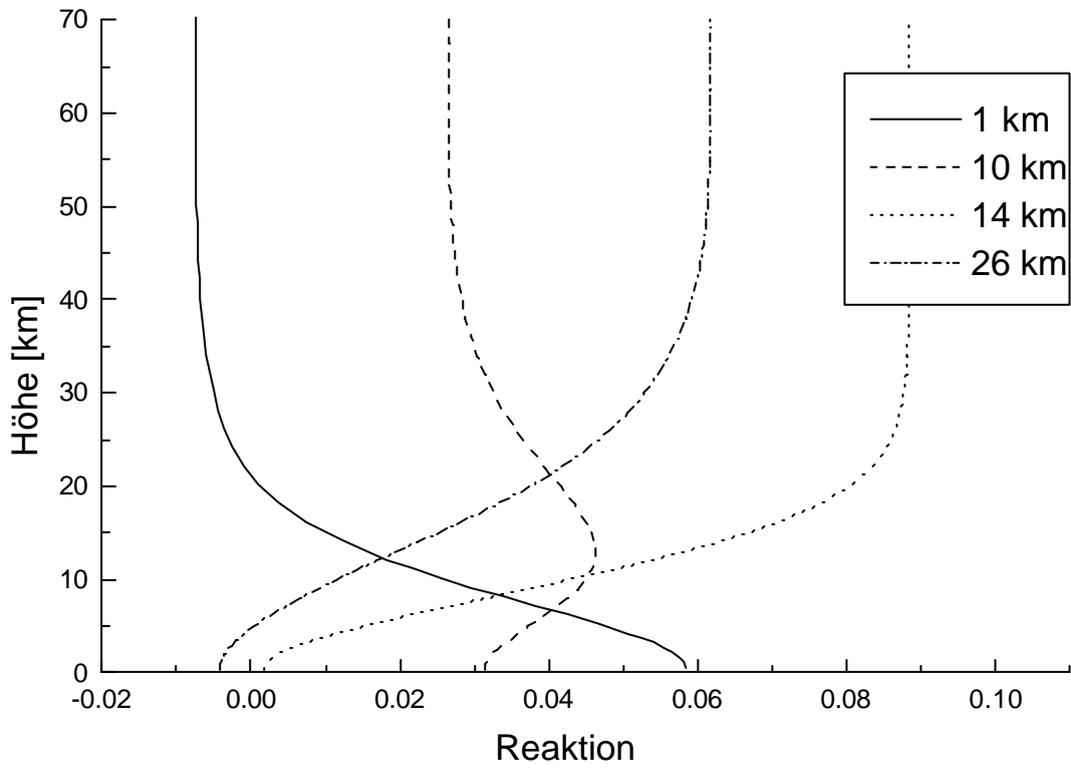


Abb. 7.15 a - c: Inversion des Temperaturprofils am Beispiel einer Messung vom 8. 3. 98: In Abb. 7.15 a sind das gemessene Spektrum (durchgezogen), das angepaßte synthetische Spektrum (gestrichelt) und das Residuum gezeigt. Abb. 7.15 b zeigt das resultierende Temperaturprofil. Das NCEP-Profil ist gestrichelt eingezeichnet. Die Fehlerbalken kennzeichnen den Einfluß des Rauschens auf das regularisierte Profil. Die erreichbare Höhenauflösung ist der Abb. 7.15 c zu entnehmen, die einige Spalten der Auflösungsmatrix zeigt.

## **8. Diskussion der Ergebnisse für den Winter 1997/1998**

*„In einem so komplexen System wie die Atmosphäre sind langjährige sorgfältige Beobachtungen die Grundlage für alle Untersuchungen möglicher globaler Veränderungen. ... Modelle können nicht alles vorhersagen!“*

Karin Labitzke

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse für die Säulengehalte und Mischungsprofile gezeigt, die mit Hilfe von PROFFIT aus den im Winter 97/98 in Kiruna gewonnenen Meßdaten abgeleitet wurden. Zunächst wird die meteorologische Situation der Stratosphäre dargestellt. Die Diskussion der Ergebnisse umfaßt die Antikorrelation der dynamischen Tracer HF und N<sub>2</sub>O, eine Abschätzung des chemischen Ozonabbaus und vor allem einen Vergleich mit den Prognosen des am IMK betriebenen 3D-Chemietransportmodells KASIMA.

### **8.1 Die meteorologische Situation im Winter 1997/1998**

In den drei vorausgegangenen Wintern war der Polarwirbel außergewöhnlich kalt. Die Sonnenaktivität hatte 1996 ihr Minimum durchschritten, um danach zögernd anzusteigen. Die QBO war in der Phase zunehmender Ostwinde; in der unteren Stratosphäre waren noch westliche Winde vorherrschend. Ein El Niño Ereignis setzte zu Beginn 1997 ein und erreichte Anfang 1998 das Maximum. Die Lage dieser Zyklen ließ für den Winter 97/98 keinen extrem ausgeprägten Polarwirbel erwarten (siehe Abschnitt 2.5).

Im Winter 97/98 war der Wirbel bereits im September deutlich ausgebildet. Er blieb stabil bis zu seiner Auflösung, die in der zweiten Märzhälfte einsetzte. Bereits nach zwei Wochen erfolgte dann die Umstellung der Zirkulation auf sommerliche Verhältnisse mit polwärts gerichteten Temperaturgradienten in der Stratosphäre. Es gab eine Reihe von Stratosphärenenerwärmungen (8.12.-13.12., 22.12 - 8.1., 28.1. - 4.2., 1.3. - 4.3.), die Temperaturschwelle für die Bildung von PSCs (~193 K) wurde Ende November erstmals unterschritten. Die Temperatur zur Bildung von H<sub>2</sub>O-Eiskristallen wurde nur während einer kurzen Phase in der zweiten Dezemberhälfte erreicht. Es gab drei weitere kalte Perioden zu Anfang Januar, Ende Januar / Anfang Februar sowie im Februar kurz nach Monatsmitte. Die Gesamtfläche der PSCs war jedoch immer vergleichsweise begrenzt und die Wolken konnten

sich nur in größeren Höhen oberhalb etwa 23 km bilden. Der chemisch bedingte Ozonverlust blieb somit gering, aus Modellen und Messungen sind 15-20% in der Säule abgeschätzt worden [Harris, 2000].

Im Monatsmittel befand sich das Zentrum des Wirbels im November über der sibirischen Arktis, das Temperaturfeld war nahezu auf den Pol zentriert. Im Dezember hatte sich das Zentrum in westliche Richtung verschoben, mit dem Kältezentrum über Nordeuropa. Diese Situation blieb in den folgenden Monaten in etwa bestehen.

Der Beobachter in Kiruna (20.4° O, 67.8° N) befand sich demnach überwiegend im Bereich des Polarwirbels. Abb. 8.1 zeigt die potentielle Wirbelstärke sowie die Temperatur auf dem isentropen Niveau von 475 K (entsprechend etwa 22 km Höhe) in Kiruna. Als Grenze des Wirbels kann man Werte der potentiellen Wirbelstärke im Bereich von  $40 \cdot 10^{-6} \text{ Km}^2/\text{kgs}$  ansetzen. Deutlich sichtbar ist die Antikorrelation zwischen der Temperatur und der Wirbelstärke infolge der Strahlungskühlung der im Wirbel eingeschlossenen Luft<sup>2</sup>.

Wie in Abb. 8.1 benützen wir im folgenden für alle Darstellungen von Zeitreihen die vorteilhafte, in der Astronomie übliche fortlaufende Tageszählung: Das julianische Datum [Meeus, 1994]. Der Nullpunkt der Zeitachse ist so verschoben, daß der Nullpunkt den Jahresbeginn (1.1.98, 0 Uhr UT) markiert.

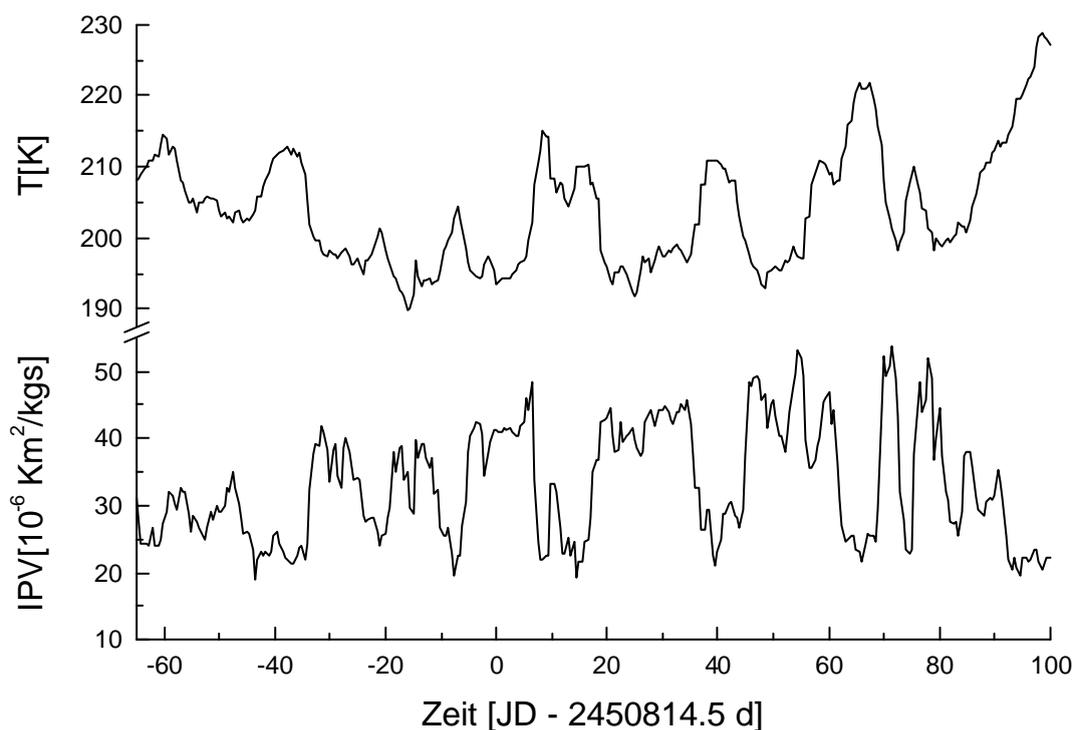


Abb. 8.1: Isentrope potentielle Vorticity und Temperatur für Kiruna auf dem 475 K Niveau nach den Analysen des ECMWF. Auf der Abszisse ist die in der Astronomie übliche fortlaufende Tageszählung (julianisches Datum JD) aufgetragen. Der Nullpunkt der Abszisse ist der Beginn des Jahres 1998.

<sup>2</sup> Zu den Definitionen der potentiellen Temperatur sowie der Wirbelstärke siehe Anhang B

## 8.2 Antikorrelation der dynamischen Tracer HF und N<sub>2</sub>O

HF wird in der Stratosphäre durch Photolyse von Fluorchlorkohlenwasserstoffen gebildet. Es besitzt eine lange Lebensdauer, die einzige bekannte Senke ist der Transport in die Troposphäre mit nachfolgender Auswaschung. Deshalb kann HF in der Stratosphäre als chemisch inerte Tracer angesehen werden. Die Variabilität der HF-Gesamtsäule wird somit durch dynamische Vorgänge bestimmt, und für andere – chemisch aktive – stratosphärische Gase kann der dynamisch bedingte Anteil ihrer Variabilität durch Verhältnisbildung ihrer Gesamtsäulen zur HF-Gesamtsäule in erster Näherung abgetrennt werden [Chipperfield et al., 1997].

Abb. 8.2 zeigt die Korrelation zwischen der HF-Gesamtsäule und der potentiellen Wirbelstärke. Deutlich ist zu erkennen, daß die Säule im Polarwirbel über den Winter bis Mitte März ansteigt. Während der Wirbel absinkt und also troposphärische Luft unter dem Wirbel ausströmt, tritt zugleich stratosphärische Luft mit hohen HF-Mischungsverhältnissen in den Wirbel ein, was einen Anstieg der Gesamtsäulen aller stratosphärischen Gase bewirkt. Während der Wirbel sich auflöst, gehen die HF-Säulen wieder auf annähernd vorwinterliche Werte zurück. Natürlich wurden kleinere Säulen auch während des Winters beobachtet, nämlich dann, wenn Kiruna außerhalb des Wirbels lag.

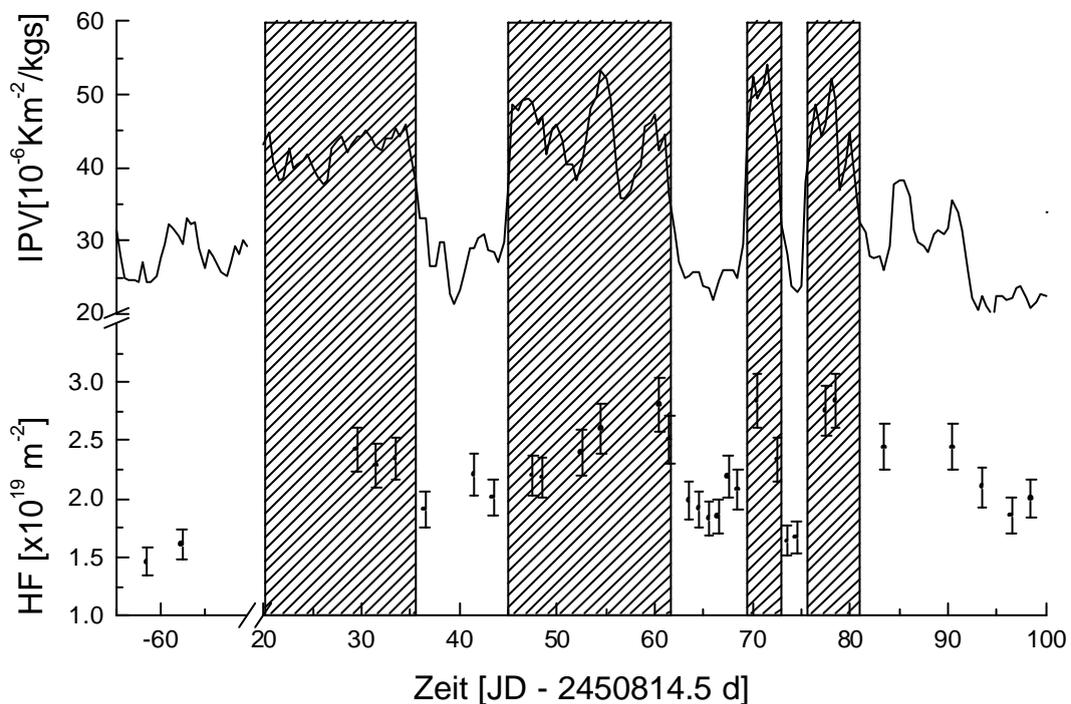


Abb. 8.2: Korrelation des dynamischen Tracers HF mit der isentropen Wirbelstärke auf dem 475 K Niveau. Während der grau unterlegten Perioden befand sich der Polarwirbel über Kiruna.

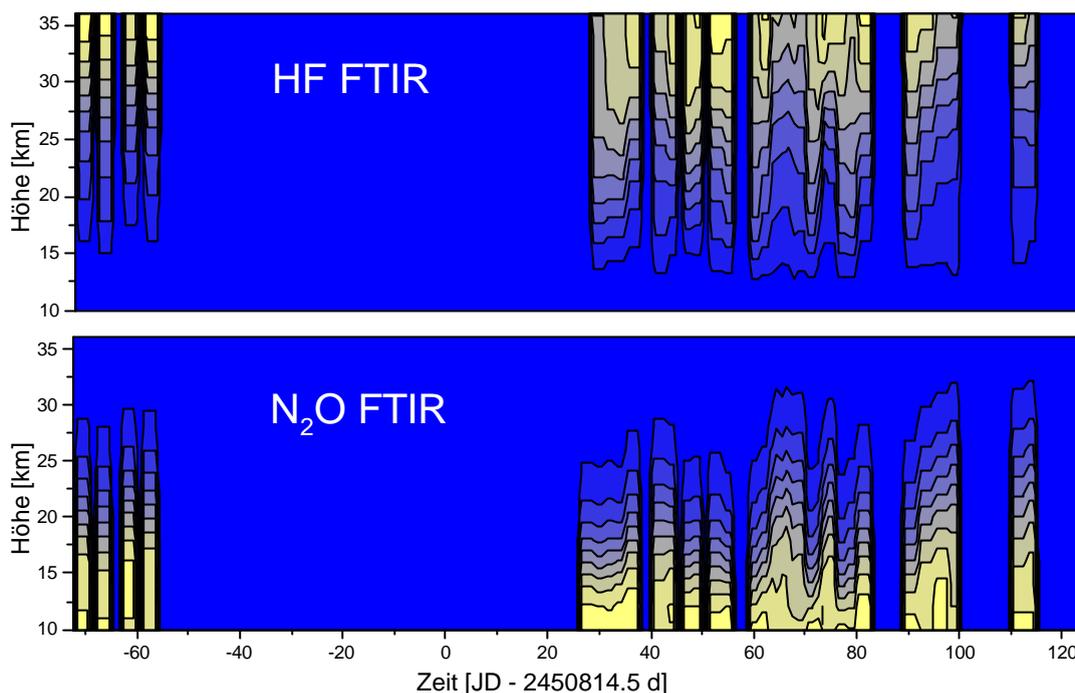


Abb. 8.3: Antikorrelation des Profilverlaufs für die dynamischen Tracer HF und  $N_2O$ . Für beide Gase sind 10 Wertebereiche unterschieden. Im Falle von HF von 0 - 2.2 ppbv, für  $N_2O$  0 - 0.33 ppmv.

$N_2O$  ist ein Quellgas mit langer Lebensdauer in der Troposphäre ( $\sim 150$  a), das in der Stratosphäre zu NO abgebaut wird. Es ist deshalb wie HF als dynamischer Tracer verwendbar. Natürlich sind die Gesamtsäulen der beiden Tracer entsprechend ihrer gegensätzlichen vertikalen Verteilung antikorreliert. HF hat allerdings den Vorzug, daß sein Säulengehalt nicht durch den Beitrag aus der unteren Troposphäre dominiert ist. HF reagiert in diesem Sinne viel sensitiver auf Änderungen der Tropopausenhöhe als  $N_2O$ . Abb. 8.3 zeigt die Antikorrelation zwischen den Mischungsverhältnissen von HF und  $N_2O$ . Der Einfluß der Dynamik ist gut erkennbar, das Verhalten der Profile ist konsistent.

### 8.3 Abschätzung des chemischen Ozonverlustes im Winter 1997/1998

Wie im vorhergehenden Abschnitt ausgeführt, können wir den Einfluß der Dynamik auf die gemessenen  $O_3$ -Säulen näherungsweise korrigieren, indem wir das Verhältnis zu den HF-Säulen bilden. Da die HF-Säule fast ausschließlich stratosphärischen Ursprungs ist und wir  $O_3$ -Profile abgeleitet haben, verwenden wir für  $O_3$  nur die Teilsäule oberhalb 9 km. Das resultierende Verhältnis von  $O_3$  zu HF ist in Abb. 8.4 gezeigt.

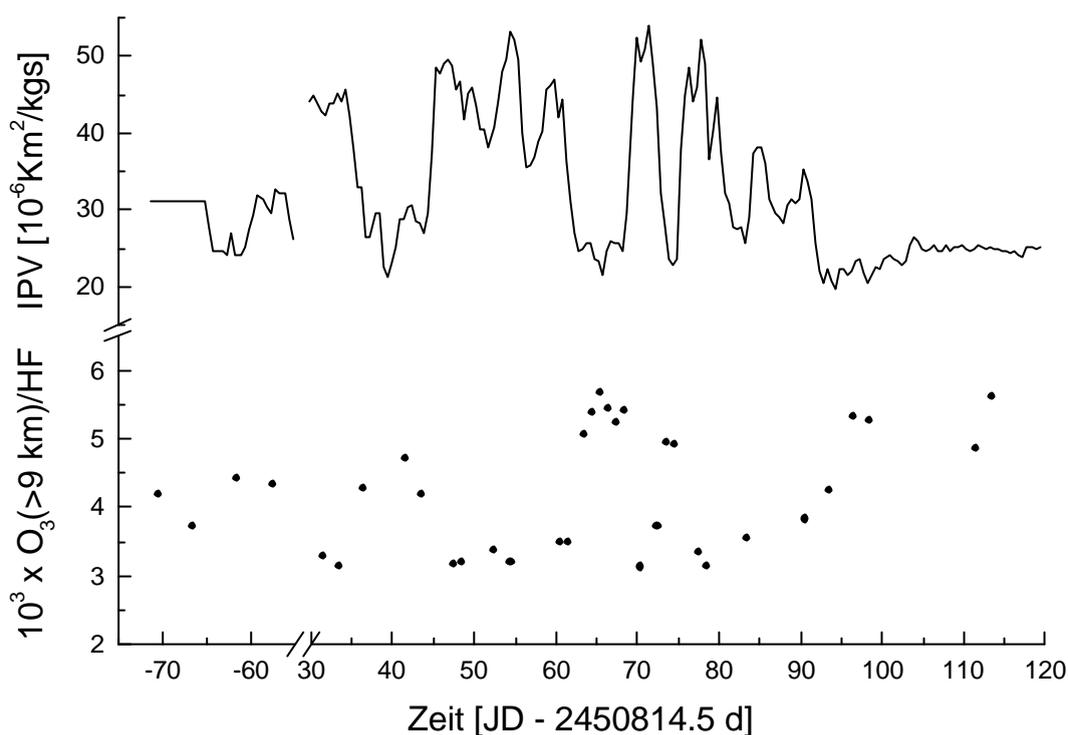


Abb. 8.4: Stratosphärische Teilsäule von O<sub>3</sub> bezogen auf die Gesamtsäule von HF.

Vor dem Winter finden wir Werte um  $4 \cdot 10^3$ , während im Wirbel schon mit Aufnahme der Messungen Ende Januar Werte um  $3.2 \cdot 10^3$  erreicht werden, die bis zur einsetzenden Auflösung des Wirbels Mitte März bestehen bleiben. Außerdem gibt es einige Episoden mit höheren Werten bis  $5.5 \cdot 10^3$ , sooft Kiruna außerhalb des Wirbels liegt. Eben dieser Wert stellt sich dann auch nach der Auflösung des Wirbels ab Anfang April ein. Aus dem Verhältnis der Ordinatenwerte  $3.2 \cdot 10^3$  zu  $4.2 \cdot 10^3$  läßt sich der chemische Verlust an stratosphärischem O<sub>3</sub> grob zu 24% abschätzen. Der Abbau war Ende Januar bereits weitgehend abgeschlossen, denn es wird kein weiterer Rückgang des Verhältnisses von O<sub>3</sub> zu HF beobachtet.

## 8.4 Vergleich mit dem 3D-Chemietransportmodell KASIMA

KASIMA ist das „Karlsruhe Simulation Model of the Middle Atmosphere“ [Ruhnke et al., 1999]. Das Modell nutzt bis zu einem Druck von 10 hPa die Analysen des ECMWF (European Centre for Medium Range Weather Forecasts), darüber wird ein prognostisches Modell aufgesetzt. Der obere Rand des Modells liegt bei 120 km. Das Chemiemodul von KASIMA umfaßt Gasphasenreaktionen sowie heterogene Reaktionen an polaren stratosphärischen Wolken und an flüssigen Sulfataerosolen. Herr Dr. R. Ruhnke, IMK, hat eine Simulation für den Winter 97/98 durchgeführt, so daß wir uns in der glücklichen Lage sehen, die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse mit denen von KASIMA vergleichen zu können. Die verwendete Modellauflösung betrug horizontal  $5.6^\circ \times 5.6^\circ$ , vertikal 1.7 km über den ganzen Höhenbereich von 10 km bis 120 km. Die Initialisierung der

chemischen Spezies erfolgte mit Daten des zweidimensionalen Chemiemodells des Max-Planck-Institutes für Chemie [Grooss, 1996]. Die Simulation startete mit dem 1. 9. 97, um der chemischen Modellierung genug Zeit zu geben, sich vor dem Vergleichszeitraum (ab 22.10.97) von den Anfangsbedingungen zu lösen.

### 8.4.1 N<sub>2</sub>O und CH<sub>4</sub>

Sowohl N<sub>2</sub>O als auch CH<sub>4</sub> sind langlebige Quellgase, die Variationen in den Profilen sind vorwiegend dynamisch bedingt. Generell sind die Ergebnisse unserer Messungen in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der Simulation (siehe Abb. 8.5 und 8.6). In Perioden, in denen sich Kiruna außerhalb des Wirbels befand (Tage 36-45, 62-69, 73-76), sind die Konturlinien gleichen Mischungsverhältnisses der troposphärischen Quellgase angehoben. Die Auflösung des Wirbels von Mitte März bis Anfang April, ist in der Simulation wie in den FTIR-Ergebnissen deutlich sichtbar als allmählicher Anstieg der Linien gleichen Mischungsverhältnisses. Auch die Höhenzuordnung ist in guter Übereinstimmung. Bei CH<sub>4</sub> tendiert die Messung in der unteren Stratosphäre bei gegebener Höhe zu etwas kleineren Mischungsverhältnissen. Ursache ist vermutlich die unvollkommene spektroskopische Beschreibung der verwendeten Signatur, wodurch ein Rückgang des Mischungsverhältnisses von CH<sub>4</sub> bereits in der Troposphäre vorgetäuscht wird (siehe Abschnitt 7.2.5).

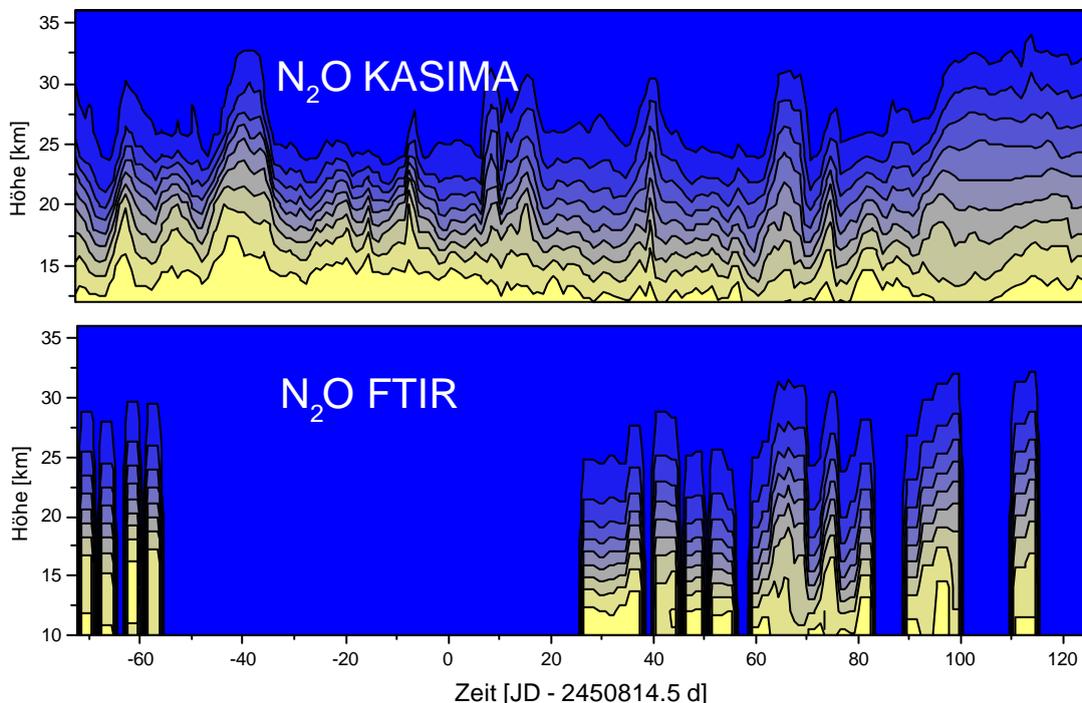


Abb. 8.5: Vergleich der N<sub>2</sub>O-Profile von KASIMA mit den FTIR-Ergebnissen. Es sind 10 Wertebereiche dargestellt (0 - 0.33 ppmv).

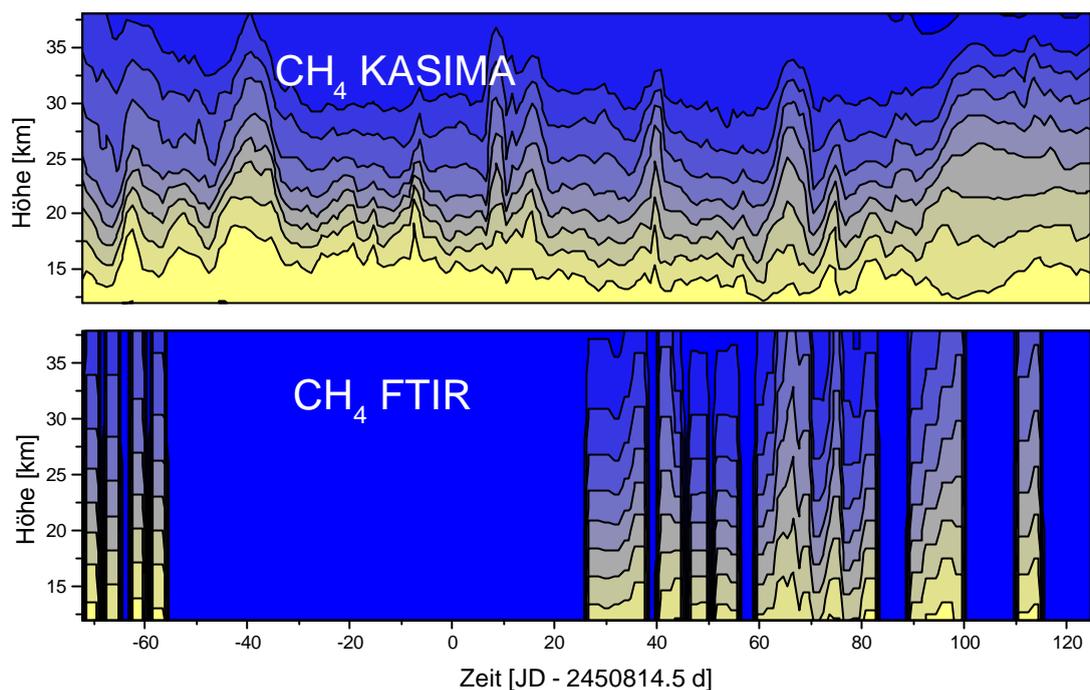


Abb. 8.6: Vergleich der  $\text{CH}_4$ -Profile von KASIMA mit den FTIR-Ergebnissen. Es sind 10 Wertebereiche dargestellt (0 – 1.7 ppmv).

### 8.4.2 $\text{O}_3$

Auch bei  $\text{O}_3$  zeigt sich generell eine gute Übereinstimmung der Höhenzuordnung zwischen Simulation und Beobachtung (siehe Abb. 8.7). Allerdings findet KASIMA ab Anfang März signifikant kleinere Säulen infolge kleinerer Mischungsverhältnisse im Höhenbereich von 20 bis 25 km, während wir in Höhen um 30 km kleinere Mischungsverhältnisse bestimmt haben als von KASIMA vorhergesagt (siehe Abb. 8.8).

Da Messung und Simulation hinsichtlich der zeitlichen Entwicklung der dynamischen Tracer in guter Übereinstimmung sind, und zugleich KASIMA die Dauer der Chloraktivierung überschätzt (siehe Abschnitt 8.4.3), führt dies zu folgendem Schluß: Für den Zeitraum von Mitte Februar bis Anfang März prognostiziert KASIMA einen deutlichen chemischen Abbau von  $\text{O}_3$ , den wir in den FTIR-Ergebnissen nicht finden.

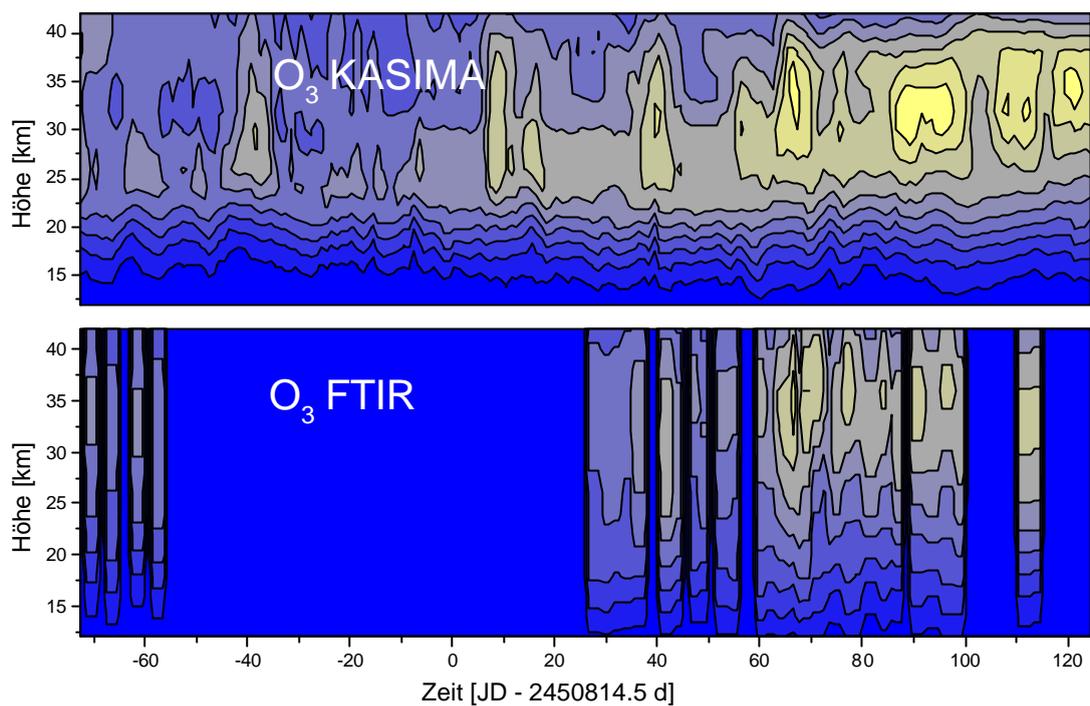


Abb. 8.7: Vergleich der O<sub>3</sub>-Profile von KASIMA mit den FTIR-Ergebnissen. Es sind 10 Wertebereiche dargestellt (0 - 8.0 ppmv).

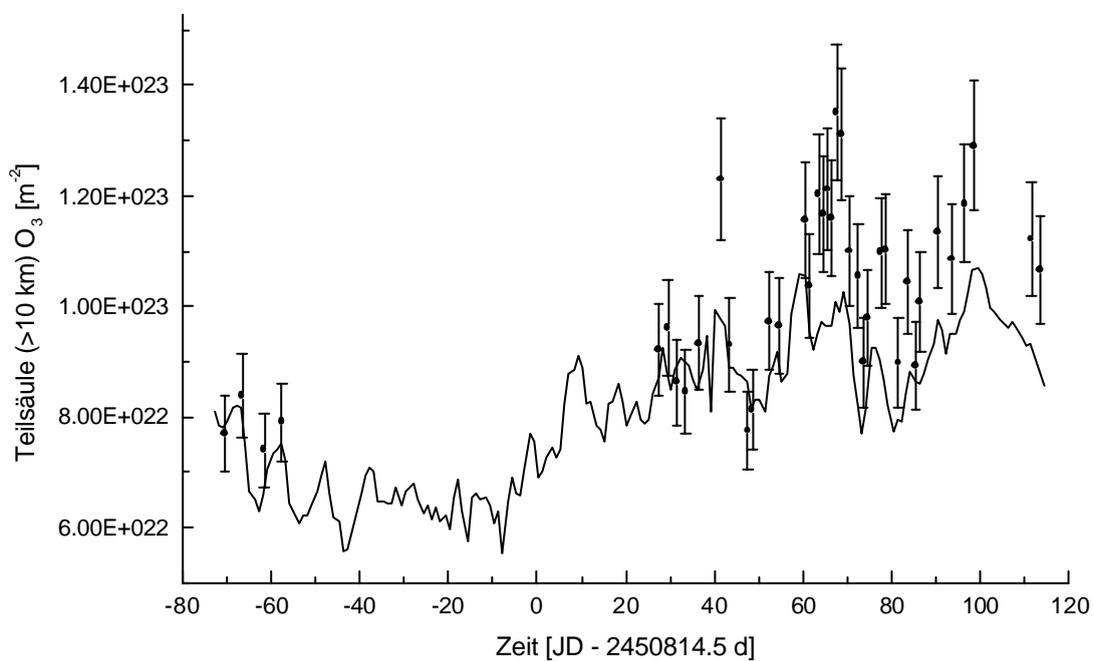


Abb. 8.8: Vergleich der O<sub>3</sub>-Teilsäulen oberhalb 10 km von KASIMA mit den FTIR-Ergebnissen.

### 8.4.3 HCl, ClONO<sub>2</sub> und ClO

Da KASIMA einen stärkeren O<sub>3</sub>-Abbau vorhersagt als beobachtet, ist anzunehmen, daß die Säulen der Reservoirgase in der Simulation länger bei kleinen Werten verbleiben als nach unseren Ergebnissen. Genau so verhält es sich auch (siehe Abb. 8.9-8.11). Im Falle des Reservoirgases ClONO<sub>2</sub> ergeben sich vor allem ab Mitte Februar bis nach Mitte März erhebliche Unterschiede: Nach den FTIR-Ergebnissen steigt das ClONO<sub>2</sub> im Wirbel von Anfang Februar bis zu dessen Auflösung stark an. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, prognostiziert KASIMA im selben Zeitraum deutlich weniger NO<sub>2</sub> als aus den FTIR-Messungen abgeleitet wurde. Die geringeren NO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse behindern im Modell die Bildung von ClONO<sub>2</sub> aus ClO. Dagegen sind die Ergebnisse für Ende Oktober und für Anfang April im Rahmen der Fehler konsistent. Die Werte für die HCl-Säulen sind zwar im Februar und März verträglich, aber KASIMA prognostiziert deutlich größere HCl-Säulen für Ende Oktober und für Ende April. In Relation dazu bestimmt KASIMA einen größeren Verlust an HCl im Februar und März. Abb. 8.12 zeigt das Verhältnis der Säulen von HCl zu ClONO<sub>2</sub>. Vor allem im Herbst, aber auch im entwickelten Polarwirbel bestimmt KASIMA ein deutlich größeres Verhältnis, das sich erst im April den FTIR-Ergebnissen annähert. Vermutlich ließe sich mit einer veränderten Initialisierung des Verhältnisses von HCl zu ClONO<sub>2</sub> die Übereinstimmung der Prognose mit den FTIR-Ergebnissen deutlich verbessern.

Das bisher entworfene Bild wird durch den Vergleich von ClO abgerundet, auch wenn die Meßergebnisse für diese Spezies mit erheblichen Fehlerbalken behaftet sind: KASIMA findet bis Mitte März erhöhte ClO-Säulen, was nach den FTIR-Ergebnissen nicht zutreffend ist. Eine starke Chloraktivierung ist nur bis Mitte Februar erkennbar (siehe Abb. 8.13). Da im Modell weniger ClONO<sub>2</sub> gebildet werden kann, bleibt das ClO länger bestehen. Das erklärt schließlich auch den von KASIMA vorhergesagten stärkeren Ozonverlust.

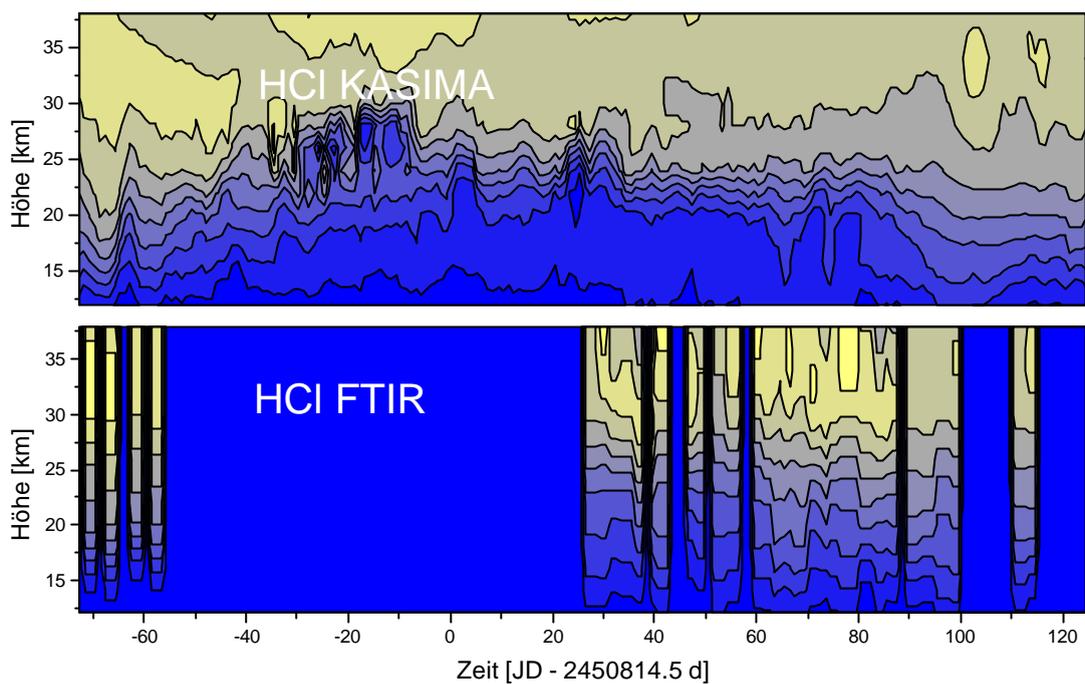


Abb. 8.9: Vergleich der HCl-Profile von KASIMA mit den FTIR-Ergebnissen. Es sind 10 Wertebereiche dargestellt (0 - 3.4 ppbv).

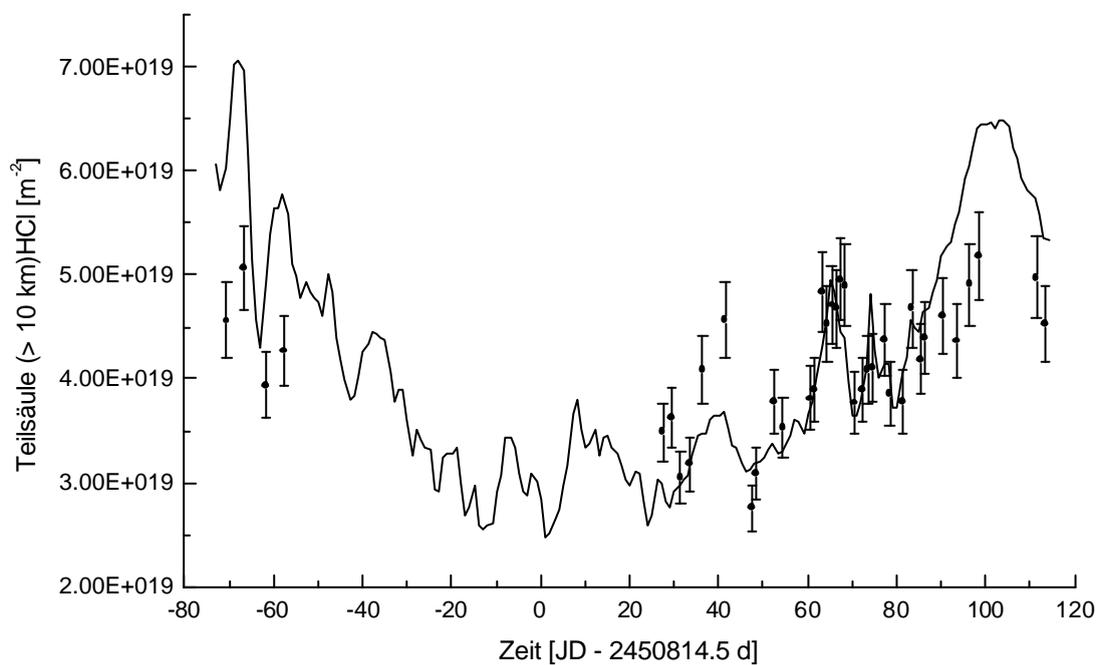


Abb. 8.10: Vergleich der HCl-Teilsäulen oberhalb 10 km von KASIMA mit den FTIR-Ergebnissen.

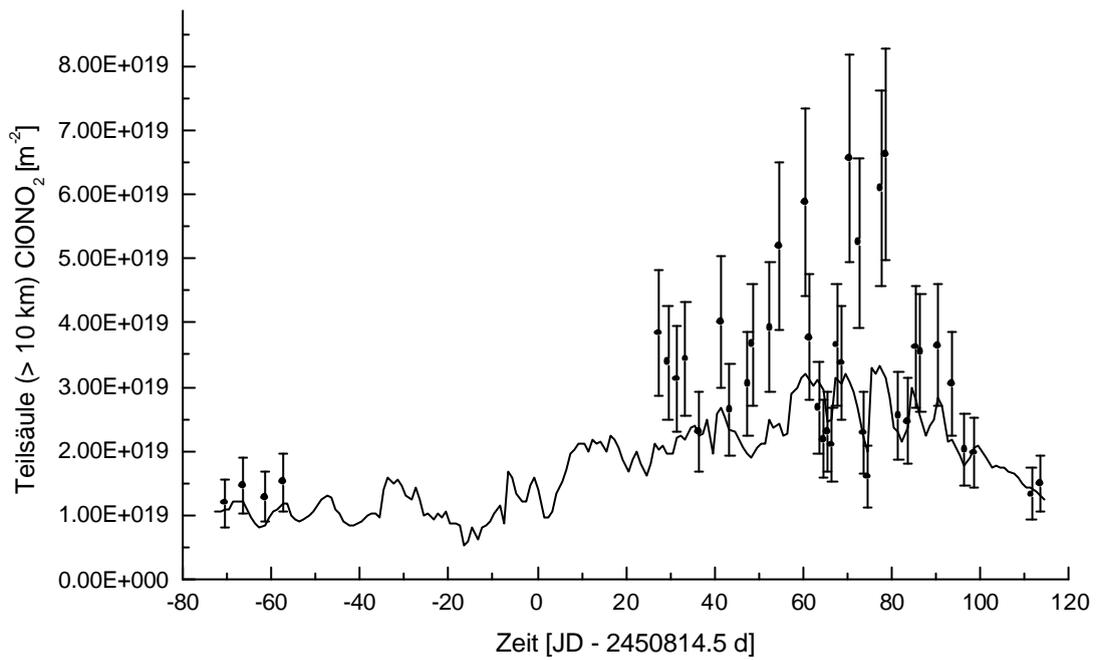


Abb. 8.11: Vergleich der  $\text{ClONO}_2$ -Teilsäulen oberhalb 10 km von KASIMA mit den FTIR-Ergebnissen.

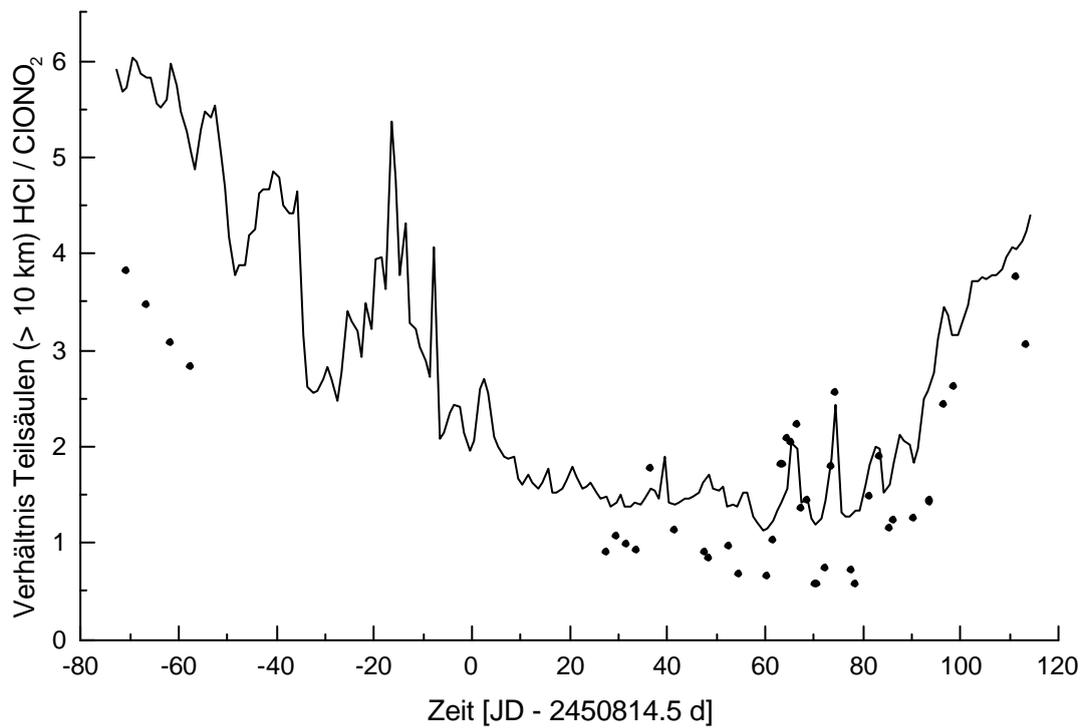


Abb. 8.12: Verhältnis der Teilsäulen  $\text{HCl}$  zu  $\text{ClONO}_2$  nach KASIMA verglichen mit den FTIR-Ergebnissen.

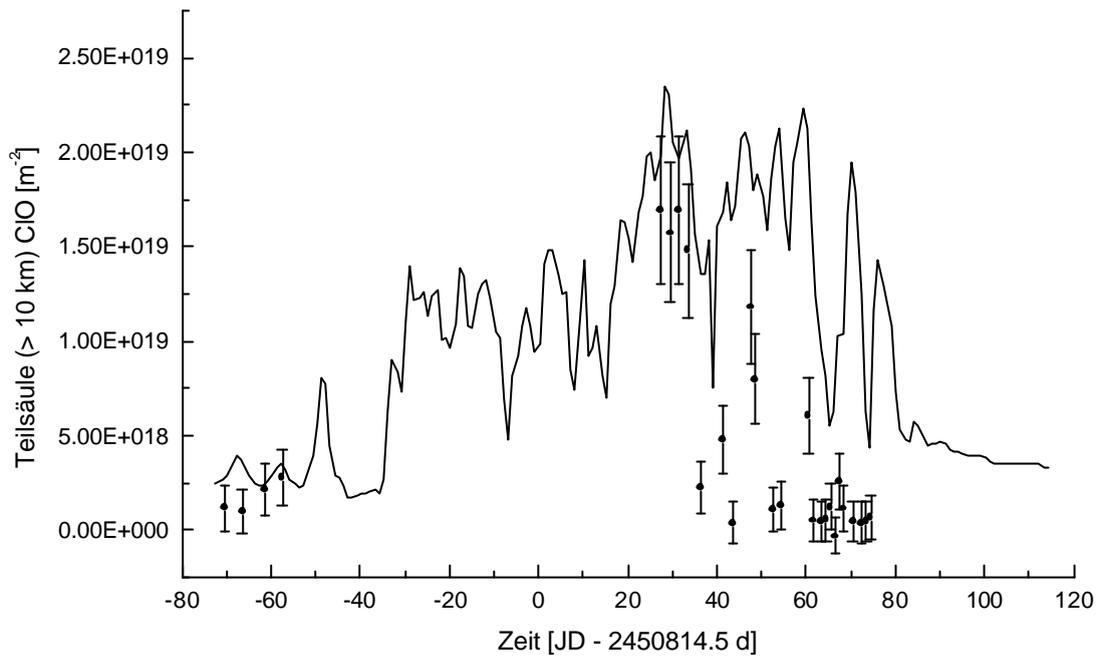


Abb. 8.13: Vergleich der ClO-Teilsäulen oberhalb 10 km von KASIMA mit den FTIR-Ergebnissen.

#### 8.4.4 HNO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> und NO

Für HNO<sub>3</sub> ergibt sich hinsichtlich der Höhenzuordnung des Profils sehr gute Übereinstimmung (siehe Abb. 8.14). Jedoch sind die Mischungsverhältnisse nach unseren Ergebnissen im Maximum nach Ende der Polarnacht deutlich höher, was entsprechende Unterschiede in den Gesamtsäulen nach sich zieht (siehe. Abb. 8.15). Während vor dem Winter noch gute Übereinstimmung besteht, prognostiziert KASIMA nach Wiederaufnahme der Messungen im Januar ausnahmslos signifikant kleinere Säulen von HNO<sub>3</sub>.

Im Falle von NO<sub>2</sub> sind die Ergebnisse in guter Übereinstimmung (Abb. 8.16). Nach Ende der Polarnacht tendiert KASIMA wie bei HNO<sub>3</sub> zu geringeren Werten, jedoch ist das Verhältnis der Säulen von NO<sub>2</sub> zu HNO<sub>3</sub> in ausgezeichneter Übereinstimmung (Abb. 8.18). Demnach beschreibt KASIMA den im Frühjahr erfolgenden Aufbau des NO<sub>2</sub> durch die Photolyse von HNO<sub>3</sub> zutreffend.

Bei NO ist die Diskrepanz zwischen dem Modell und unseren Ergebnissen sehr groß (Abb. 8.17): Die Säule von KASIMA ist ab Ende der Polarnacht etwa um einen Faktor 3 kleiner. Ein gewisser systematischer Anteil dieser Abweichung mag darin zu suchen sein, daß NO einen deutlichen Tagesgang aufweist. Die Daten von KASIMA beziehen sich auf

12:00 UT, während die FTIR-Messungen um den wahren Mittag streuen. Der überwiegende Anteil der Unterschiede ist vermutlich real und mag daher rühren, daß KASIMA die in großen Höhen für die Bildung von NO bedeutsamen Reaktionen nicht berücksichtigt [Ruhnke, 2000]. Die Vorhersage zu kleiner  $\text{NO}_x$ -Mischungsverhältnisse im Höhenbereich von 20 bis 35 km ist ein ungelöstes Problem aller Chemietransportmodelle [Müller und Salawitch, 1998]. Im Hinblick auf die Ergebnisse für  $\text{ClONO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ , NO und  $\text{NO}_2$  zeigt sich, daß KASIMA spürbar weniger  $\text{NO}_y$  prognostiziert, als wir aus den FTIR-Beobachtungen abgeleitet haben. Die Vorhersage deutlich geringerer  $\text{NO}_y$ -Mischungsverhältnisse durch KASIMA wurde bereits bei anderen Vergleichen mit Fernerkundungsdaten festgestellt [Ruhnke, 2000].

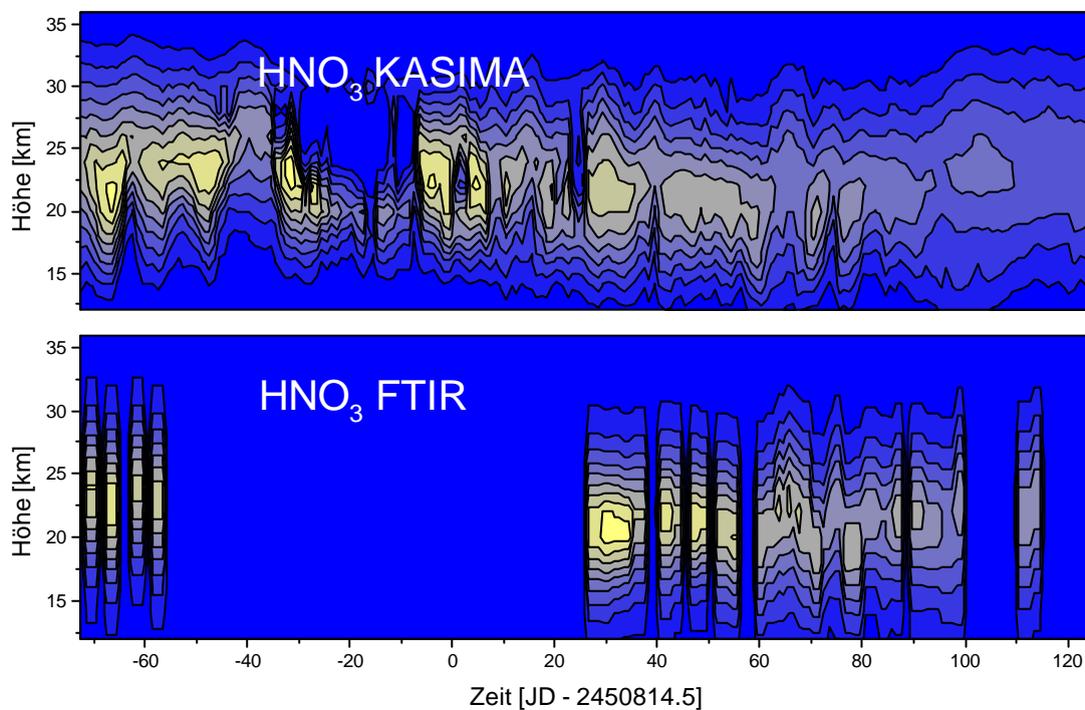


Abb. 8.14: Vergleich der  $\text{HNO}_3$ -Profile von KASIMA mit den FTIR-Ergebnissen. Es sind 10 Wertebereiche dargestellt (0 - 15 ppbv).

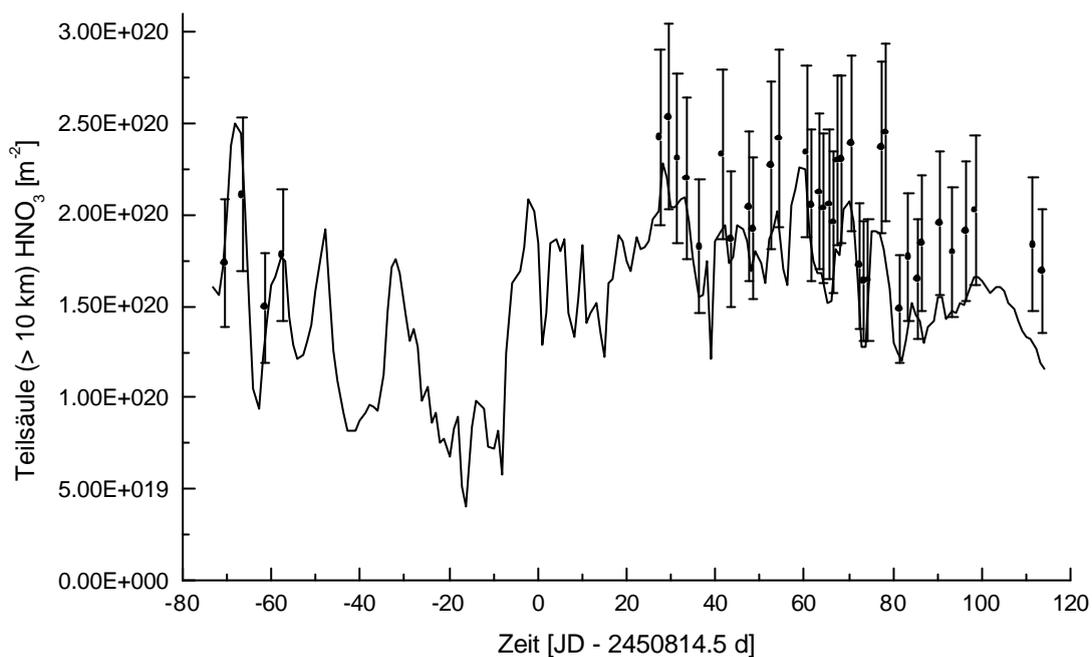


Abb. 8.15: Vergleich der HNO<sub>3</sub>-Teilsäulen oberhalb 10 km von KASIMA mit den FTIR-Ergebnis

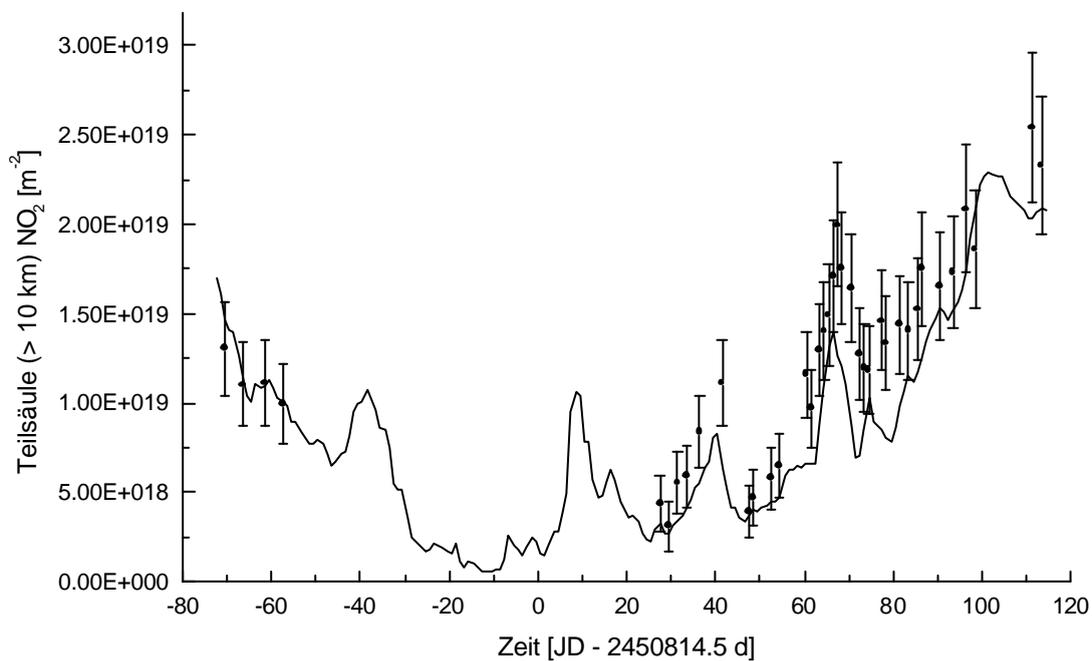


Abb. 8.16: Vergleich der NO<sub>2</sub>-Teilsäulen oberhalb 10 km von KASIMA mit den FTIR-Ergebnissen. Die Daten von KASIMA beziehen sich auf 12:00 UT.

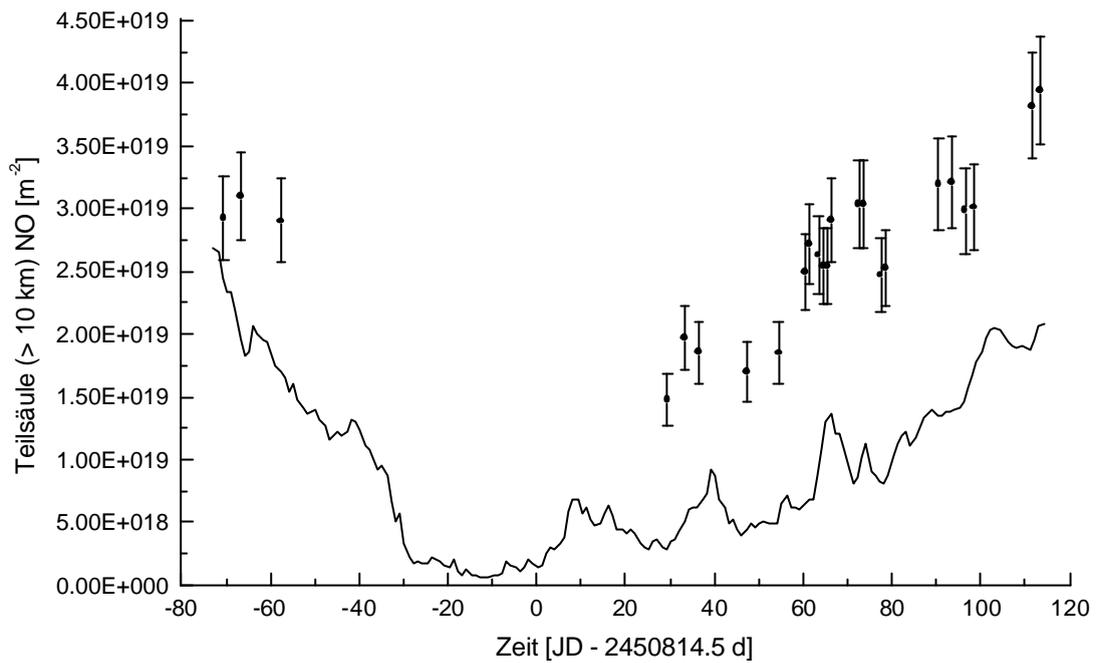


Abb. 8.17: Vergleich der NO-Gesamtsäulen von KASIMA mit den FTIR-Ergebnissen. Die Daten von KASIMA beziehen sich auf 12:00 UT.

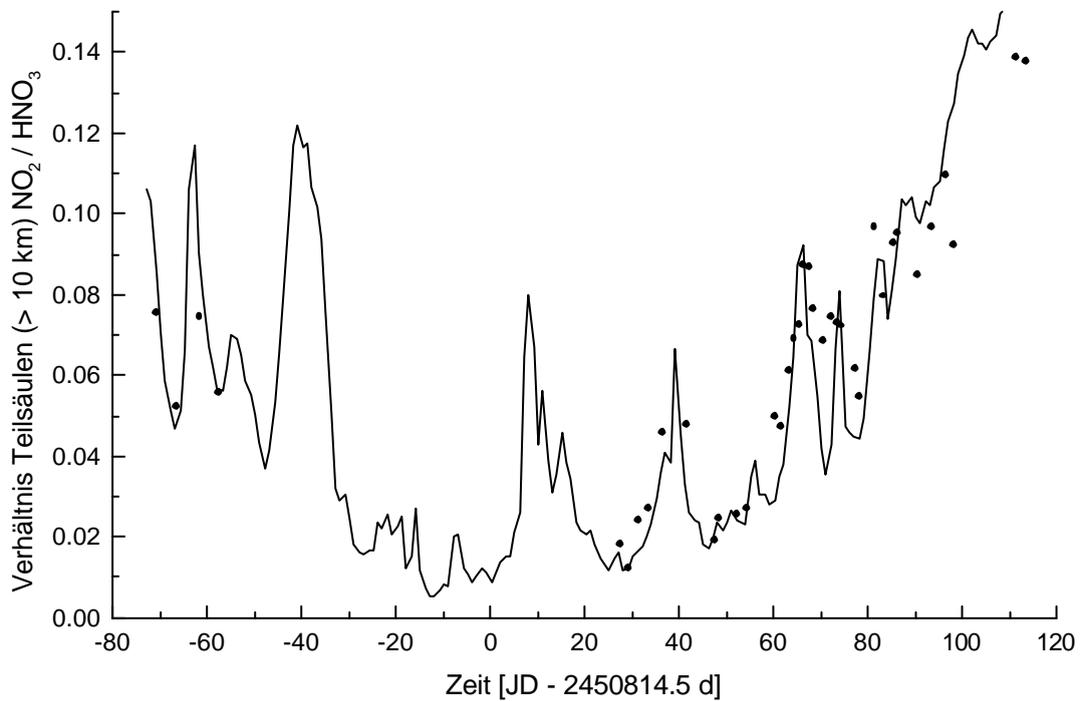


Abb. 8.18: Verhältnis der Teilsäulen  $\text{NO}_2$  zu  $\text{HNO}_3$  nach KASIMA verglichen mit den FTIR-Ergebnissen. Die Daten von KASIMA beziehen sich auf 12:00 UT.

## 9. Schlußfolgerungen und Ausblick

*„Niemand ist weiter von der Wahrheit entfernt als derjenige, der alle Antworten weiß.“*

Chuang Tsu

Die vorausgegangene Darstellung hat deutlich gemacht, daß der Informationsgehalt hochaufgelöster bodengebundener Absorptionsspektren ausreichend ist, um Aussagen zur Vertikalverteilung von Spurengasen bis in Höhen um 35 km zu treffen.

Der praktische Erfolg der Methode hängt vor allem davon ab, ob es gelingt, routinemäßig Spektren von ausreichend hoher Qualität zu gewinnen. Bei der Absorptionsmessung ist die absolute Kalibrierung der spektralen Ordinate von untergeordneter Bedeutung. Wesentlich ist, die Form der spektralen Signaturen und deren Stärke zum umgebenden Kontinuum korrekt zu messen. Die damit verbundenen instrumentellen Aspekte wurden im Rahmen dieser Arbeit eingehend untersucht. Es wurde gezeigt, daß alle instrumentellen Fehlerquellen beherrscht werden und die Qualität der gemessenen Spektren somit die Inversion von Spurengasprofilen erlaubt. Von zentraler Bedeutung waren in diesem Zusammenhang die zum Apparateprofil gemachten Untersuchungen. Andere wesentliche Aspekte betrafen die Bewertung und Korrektur von nichtlinearem Detektorverhalten sowie Untersuchungen zur Charakteristik des spektralen Rauschens. Hinsichtlich der Nichtlinearität zeigte sich, daß die Korrektur des resultierenden Nulllinienversatzes in den zur Auswertung vorgesehenen MCT-Spektren unerlässlich war, aber auch, daß die Anwendung eines einfachen interaktiven Korrekturschemas ausreichend ist. Für das Rauschen ergab sich, daß die nichtdiagonalen Elemente der spektralen Rauschkovarianzmatrix vernachlässigt werden können, wenn die Abtastung auf der spektralen Gitterweite  $1/2L$  erfolgt (Es wird keine numerische Apodisierungsfunktion angewendet).

Ein Schwerpunkt der Arbeit war die Erstellung des Inversionsprogramm PROFFIT, das sich durch große Flexibilität auszeichnet. Da das Inversionsproblem schlecht gestellt ist, müssen geeignete Nebenbedingungen im Lösungsraum eingeführt werden. PROFFIT erlaubt die Kombination verschiedener Nebenbedingungen bei der gleichzeitigen Inversion mehrerer Gase. Das Auftreten negativer Mischungsverhältnisse in der Lösung des linearisierten Inversionsproblems ist ein großes Problem bei der Gewinnung von Spurengasprofilen. PROFFIT vermag durch eine geeignete Koordinatentransformation im Lösungsraum (logarithmische Skala für Mischungsverhältnisse) negative Mischungsverhältnisse sicher auszuschließen. PROFFIT besitzt ein gegenüber der Newtonschen Nullstellensuche wesentlich verbessertes Iterationsschema, um die Konvergenz sicherzustellen.

Um PROFFIT zu erproben, wurden die im Winter 1997/1998 in Kiruna aufgenommenen Spektren ausgewertet. Zunächst wurden für alle Spezies geeignete spektrale Fenster ausgewählt und eine Abschätzung des erreichbaren vertikalen Auflösungsvermögens sowie der Unsicherheit der abgeleiteten Gesamtsäule vorgenommen. Wie sich zeigte, lassen sich bis zu 4 Höhenbereiche auflösen.

Den Abschluß bildet die Diskussion der gewonnenen Mischungsprofile und Säulengehalte. Die innere Konsistenz der Ergebnisse - etwa hinsichtlich der Antikorrelation der Mischungs-

profile von HF und N<sub>2</sub>O - ist beeindruckend. Außerdem wurde aus dem Verhältnis der stratosphärischen Säulengehalte von O<sub>3</sub> zu HF der chemische Verlust an stratosphärischem O<sub>3</sub> im Winter 97/98 zu rund 24% abgeschätzt. Nach den Meßergebnissen war der Abbau bereits Ende Januar abgeschlossen.

Zuletzt erfolgte ein Vergleich der FTIR-Ergebnisse mit den Prognosen des 3D-Chemietransportmodells KASIMA. Insgesamt zeigt sich eine gute Übereinstimmung. Die verbleibenden Abweichungen lassen sich in konsistenter Weise als Probleme der chemischen Modellierung deuten. Vor allem bestimmte KASIMA eine zu lange Phase der Chloraktivierung, da das zur Bildung des Reservoirgases ClONO<sub>2</sub> benötigte NO<sub>2</sub> unterschätzt wurde. Folglich fällt der O<sub>3</sub>-Abbau stärker aus als nach den FTIR-Ergebnissen. Schließlich sind die Säulengehalte von NO im Modell wesentlich kleiner, da wichtige Bildungsreaktionen in der Meso- und Thermosphäre unberücksichtigt bleiben.

Zukünftige Arbeiten sollten vor allem die Weiterentwicklung des Inversionsprogramms PROFFIT betreffen, einerseits hinsichtlich einer stärker automatisierten Auswertung, aber auch durch die Implementierung des Glättungsfehlers. Eine erweiterte Fehlerdiskussion wird für Validierungsaufgaben zunehmend Bedeutung gewinnen.

Interessant erscheinen außerdem weitere Untersuchungen zur Kombination von mehreren spektralen Fenstern, um die Höhenauflösung weiter zu verbessern. Beispielsweise mag die Hinzunahme weiterer CO<sub>2</sub>-Signaturen die invertierten Temperaturprofile zur Untersuchung kleinskaliger Effekte – insbesondere der Leewellenaktivität – geeignet machen.

Durch den Einsatz von photovoltaischen anstelle von photoleitenden MCT-Detektoren kann das Nichtlinearitätsproblem ausgeräumt werden. An einem der beiden Instrumente, dem IFS 120M, wird bereits ein solcher Detektor eingesetzt, die Umrüstung des IFS 120HR ist vorgesehen.

Schließlich sollte das zur Inversion des Apparateprofils etablierte Programm LINEFIT weiterhin gepflegt und fortentwickelt werden, da die Bedeutung der Qualitätssicherung in zunehmenden Maße auch von anderen Arbeitsgruppen erkannt wird. Im Zusammenhang mit der Inversion von Spurengasprofilen aus hochaufgelösten bodengebundenen Messungen – auch im Rahmen der Validierung von Satelliteninstrumenten – werden sich diesgerichtete Bemühungen als ausschlaggebend wichtig erweisen.

## Literaturverzeichnis

M. C. Abrams, G. C. Toon und R. A. Schindler, „Practical example of the correction of Fourier-transform spectra for nonlinearity“, Applied Optics, **33**, Seiten 6307 – 6314, 1994

D.G. Andrews, J. R. Holton und C.B. Leovy, „Middle Atmosphere Dynamics“, Academic Press, 1987

J. Ballard, W. B. Johnston, M. R. Gunson und P. T. Wassel, „Absolute Absorption Coefficients of ClONO<sub>2</sub> Infrared Bands at Stratospheric Temperatures“, Journal of Geophysical Research, **93** (D2), Seiten 1659-1665, 1988

R. Beer, „Remote Sensing by Fourier Transform Spectroscopy“, Wiley & Sons, 1992

C. Bernado und D. Griffiths, „ILS determination by Fourier deconvolution“, Presentations from the NDSC IRWG meeting, Wengen, 1999

J. W. Brault, „New approach to high-precision Fourier transform spectrometer design“, Applied Optics, **35**, Seiten 2891 - 2896, 1996

L. B. Callis und M. Natarajan, „The Antarctic ozone minimum: Relationship to odd nitrogen, odd chlorine, the final warming, and the 11-year cycle“, Journal of Geophysical Research, **91**, Seiten 10771 – 10780, 1986

K. S. Carslaw, T. Peter und S. L. Clegg, „Modeling the Composition of Liquid Stratospheric Aerosols“, Reviews of Geophysics, **35**, Seiten 125-154, 1997

R. O. Carter III, N. E. Lindsay und D. Beduhn, „A Solution to Baseline Uncertainty Due to MCT Detector Nonlinearity in FT-IR“, Applied Spectroscopy, **44**, Seiten 1147 - 1151, 1990

D. B. Chase, „Phase Correction in FT-IR“, Applied Spectroscopy, **36**, S. 240-244, 1982

D. B. Chase, „Nonlinear Detector Response in FT-IR“, Applied Spectroscopy, **38**, Seiten 491 - 494, 1984

M. P. Chipperfield, M. Burton, W. Bell, C. Paton Walsh, T. Blumenstock, M. T. Coffey, J. W. Hannigan, W. G. Mankin, B. Galle, J. Mellquist, E. Mahieu, R. Zander, J. Notholt, B. Sen und G. C. Toon „On the use of HF as a reference for the comparison of stratospheric observations and models“, Journal of Geophysical Research, **102** (D11), Seiten 12901-12919, 1997

S. Chubachi, „Preliminary Results of ozone observation at Syowa Station, Antarctica, from February 1982 to January 1983“, Proceedings of the Sixth Symposium on Polar Meteorology and Glacialogy, Tokyo, Dezember 1984

T. v. Clarmann und G. Echle, „Selection of optimized microwindows for atmospheric spectroscopy“, Applied Optics, **37**, S. 7661 – 7669, 1998

B. J. Connor, N. B. Jones, Stephen W. Wood, J. Gordon Keys, C. P. Rinsland und F. J. Murcray, „Retrieval of HCl and HNO<sub>3</sub> Profiles from Ground-based FTIR Data Using

SFIT2“, Proceedings of the XVIII Quadrennial Ozone Symposium Bojkov, R.D., Visconti, G. (eds.) Parco Scientifico e Tecnologico d'Abruzzio, L'Aquila, Italy, Seiten 485-488, 1996

J. W. Cooley und J. W. Tukey, „An algorithm for the machine calculation of complex Fourier series“, Mathematics of computation, **19**, Seiten 297-301, 1965

P. J. Crutzen, „The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content“, Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, **96**, Seiten 320-325, 1970

P. J. Crutzen, „Ozone production rates in an oxygen-hydrogen-nitrogen oxide atmosphere“, Journal of Geophysical Research, **76**, Seiten 7311-7327, 1971

G. M. B. Dobson, „Exploring the atmosphere“, Clarendon Press, London, 1963

A. Einstein, „Zur Quantentheorie der Strahlung“, Physikalische Zeitschrift, **18**, Seite 121 ff, 1917

J. C. Farman, B. G. Gardiner und J. D. Shanklin, „Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> interaction“, Nature, **315**, Seiten 207-210, 1985

P. B. Fellgett, Doktorarbeit, University of Cambridge, 1951

H. Fischer, F. Fergg, H. Oelhaf, D. Rabus, W. Völker und P. Burkert, „Simultaneous Detection of Trace Constituents in the Middle Atmosphere with a Small He-Cooled, High Resolution Michelson Interferometer (MIPAS)“, Beiträge zur Physik der Atmosphäre, **56**, Seiten 260 – 275, 1983

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

M. L. Forman, W. H. Steel und G. Vanasse, „Correction of Asymmetric Interferograms Obtained in Fourier Spectroscopy“, Journal of the Optical Society of America, **56**, Seiten 59-63, 1966

K. Frey, „Bestimmung von Spurengasprofilen aus Millimeterwellenmessungen: Temperatursensitivität“, Seminararbeit im Fach Meteorologie, Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Universität Karlsruhe und Forschungszentrum Karlsruhe, 1997

J.-U. Grooss, „Modelling of stratospheric chemistry based on HALOE/UARS satellite data“, Promotionsarbeit an der Johannes-Gutenberg Universität Mainz, Shaker Verlag, Aachen, 1996

T. Gulde und O. Trieschmann, „Systemanalyse und Weiterentwicklung eines Doppelpendel-Fourierspektrometers zur Messung atmosphärischer Spurengase“, Diplomarbeit im Fach Physik, IMK, Universität Karlsruhe und Kernforschungszentrum Karlsruhe, Seite 81 ff, 1989

N. Harris, „The Northern Hemisphere Stratosphere in the Winter of 1997/98“, Report of the European Ozone Research Coordinating Unit, zu finden unter [http://www.ozone\\_sec.ch.cam.ac.uk](http://www.ozone_sec.ch.cam.ac.uk), 2000

- F. Hase, „Messung des Apparateprofils eines hochauflösenden FTIR-Spektrometers“, Diplomarbeit, IMK, Universität Karlsruhe, Forschungszentrum Karlsruhe, 1995
- F. Hase und M. Höpfner, „Atmospheric ray path modeling for radiative transfer algorithms“, Applied Optics, **38**, Seiten 3129-3133, 1999
- F. Hase, T. Blumenstock und Clare Paton-Walsh, „Analysis of the instrumental line shape of high-resolution Fourier transform IR spectrometers with gas cell measurements and new retrieval software“, Applied Optics, **38**, Seiten 3417 – 3422, 1999
- M. Höpfner, G. P. Stiller, M. Kuntz, T. v. Clarmann, G. Echle, B. Funke, N. Glatthor, F.Hase, H. Kemnitzer und S. Zorn, „The Karlsruhe optimized and precise radiative transfer algorithm. Part II: Interface to retrieval applications“, SPIE Proceedings **3501**, Seiten 186-195, 1998
- M. Z. Jacobson, „Fundamentals of Atmospheric Modeling“, Cambridge University Press, 1999
- P. Jacquinot und C. Dufour, J. Rech. Du Centre Nat. Rech. Sci. Lab. Bellevue (Paris) **6**, 91, 1948
- E. Kalnay, M. Kanamitsu und W.E. Baker: „Global numerical weather prediction at the National Meteorological Center“, Bull. Amer. Meteor. Soc., **71**, Seiten 1410-1428, 1990
- M. Kanamitsu, „Description of the NMC global data assimilation and forecast system“, Wea. and Forecasting, **4**, Seiten 335-342. , 1989
- H. Karbstein, „Bestimmung von Säulengehalten atmosphärischer Spurengase aus mit Eigenstrahlung überlagerten IR-Spektren“, Diplomarbeit im Fach Physik, IMK, Universität Karlsruhe, Forschungszentrum Karlsruhe, 1994
- W. Kimmig, „Auswirkungen von Vibrationen auf die Funktionsfähigkeit des MIPAS-FT“, Diplomarbeit im Fach Physik, IMK, Universität Karlsruhe und Forschungszentrum Karlsruhe, 1995
- W. Kimmig, „Real and Imaginary Ghosts: A Complex Correction for Interferograms with Large Sampling Errors“, Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Workshop on Atmospheric Science from Space Using Fourier Transform Spectrometry, 1997
- M. Kuntz, „Inversion schlecht gestellter Probleme am Beispiel der bodengebundenen, passiven Millimeterwellenradiometrie“, Wissenschaftliche Veröffentlichung des Kernforschungszentrums Karlsruhe, KfK 5421, Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1994
- M. Kuntz, „Bestimmung der Höhenverteilung stratosphärischer Spurengase aus Emissionsspektren eines bodengebundenen Millimeterwellenradiometers“, Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Dissertation im Fach Physik an der Universität Karlsruhe, Wissenschaftlicher Bericht des Forschungszentrums Karlsruhe FZKA 5719, 1996
- M. Kuntz, M. Höpfner, G. P. Stiller, T. v. Clarmann, G. Echle, B. Funke, N. Glatthor, F. Hase, H. Kemnitzer und S. Zorn, „The Karlsruhe optimized and precise radiative transfer

algorithm. Part III: ADDLIN and TRANSF algorithms for modeling spectral transmittance and radiance”, SPIE Proceedings **3501**, Seiten 247-256, 1998

K. Labitzke, „Die Stratosphäre“, Springer, 1999

D. J. Lary, „Catalytic destruction of stratospheric ozone“, Journal of Geophysical Research, **102**, Seiten 21515 - 21526, 1997

A. Lengel, „Multiple line deconvolution of MIPAS B-2 High Altitude Spectra as a Method to Retrieve the Instrumental Line Shape for Flight Data“, Proceedings of the 5<sup>th</sup> Workshop on Infrared Emission Measurements, Seite 9, ABB Bomem INC, Quebec, Kanada, 2000

A. Levenberg, „A method for the solution of certain non-linear problems in least squares“, Quart. Appl. Math., **2**, S. 164 – 168, 1944

E. Lindholm, „Zur Theorie der Verbreiterung von Spektrallinien“, Archiv. Mat. Astron. Physik, **28 B**, 1941

H. Malberg, „Meteorologie und Klimatologie“, Springer Verlag, 1997

D. W. Marquardt, „An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters“, J. Soc. Indust. Appl. Math., **11**, S.431 – 441, 1963

J. Meeus, „Astronomische Algorithmen“, Johann Ambrosius Barth Verlag (Leipzig, Berlin, Heidelberg), 1994

M. J. Molina und F. S. Rowland „Stratospheric Sink for Chlorofluoromethanes: Chlorine Atome-Catalyzed Destruction of Ozone“, Nature, **249**, Seiten 810-812, 1974

L. T. Molina und M. J. Molina, „Production of  $\text{C}_2\text{O}_2$  from the selfreaction of the ClO radical“, J. Phys. Chem. **91**, Seiten 433 – 436, 1987

M. J. Molina, R. Zhang, P. J. Wooldridge, J. R. McMahon, J. E. Kim, H. Y. Chang und K. D. Beyer, „Physical chemistry of the  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$  system: Implications for polar stratospheric clouds“, Science, **238**, Seiten 1253-1257, 1987

R. Müller und R. Salawitch, „Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1998“, World Meteorological Organisation, Global Ozone Research and Monitoring Project, Report No. 44, Kapitel 6: Upper Stratospheric Processes“, Seite 6.17, 1999

J. Notholt, „Räumliche und zeitliche Variationen atmosphärischer Spurengase aus bodengebundenen Messungen mit Hilfe eines Michelson Interferometers“, Berichte zur Polarforschung 329, Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung, Seiten 23 ff, 1999

D. Phillips, „A technique for the numerical solution of certain integral equations of the first kind“, J. Ass. Comput. Math., **9**, Seiten 84 – 97, 1962

H. Pichler, „Dynamik der Atmosphäre“, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1997

Lord Rayleigh, „On the transmission of light through an atmosphere containing small particles in suspension, and on the origin of the blue of the sky“, *Philosophical Magazine*, **47**, Seiten 375 ff, 1899

D. Rees, J. Barnett und K. Labitzke, „Cospar International Reference Atmosphere: 1986 part II. Middle Atmosphere models“, *Advances in Space Research*, **10**, 1990

M. Richter, „Auswertung hochaufgelöster, solarer IR-Spektren aus dem Winter 1995/96: NO<sub>x</sub> in der polaren Stratosphäre“, Diplomarbeit im Fach Physik, IMK, Universität Karlsruhe, Forschungszentrum Karlsruhe, 1997

C. D. Rodgers, „Retrieval of Atmospheric Temperature and Composition From Remote Measurements of Thermal Radiation“, *Reviews of Geophysics and Space Physics*, **14**, Seiten 609 – 624, 1976

L. S. Rothman et al., „The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS (HITRAN atmospheric workstation): 1996 edition“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **60**, Seiten 665-710, 1998

R. Ruhnke, W. Kouker und T. Reddmann „The influence of the OH + NO<sub>2</sub> + M reaction on the NO<sub>y</sub> partitioning in the late arctic winter 1992/1993 as studied with KASIMA“, *Journal of Geophysical Research*, **104**, Seiten 3755-3772, 1999

R. Ruhnke, W. Kouker, Th. Reddmann, H. Berg, G. Hochschild, G. Kopp, R. Krupa und M. Kuntz, „Model calculations of the vertical ClO distribution at Ny-Ålesund during March 1997“, *Geophysical Research Letters*, **26**, Seiten 839-842, 1999

R. Ruhnke, private Mitteilungen, 2000

B. Schimpf, „Inversion durch Regularisierung zur Bestimmung von atmosphärischen Molekül-Konzentrationen aus Fern-Infrarot-Spektren“, Institut für Optoelektronik, Deutsche Forschungsanstalt für Luft- und Raumfahrt DLR, Diplomarbeit im Studiengang allgemeine Physik der Technischen Universität München, 1996

R. Schlipper, „Analyse der thermischen Eigenemission der optischen Komponenten des MIPAS-Flugzeugexperiments“, Diplomarbeit, IMK, Universität Karlsruhe, Forschungszentrum Karlsruhe, 1994

J. Schreiber, „Der Mond als Infrarotstrahlungsquelle für ein bodengebundenes Fourier-spektrometer: Messung, Kalibrierung und Auswertung atmosphärischer Absorptionsspektren“, Dissertation im Fach Physik, IMK, Universität und Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte des Forschungszentrums Karlsruhe FZKA 6304, 1999

T. Steck, „Bestimmung der Vertikalprofile von Spurengasen aus MIPAS-Messungen unter Hinzunahme von a priori Wissen“, Dissertation im Fach Physik, Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Universität Karlsruhe und Forschungszentrum Karlsruhe, 1999

G. P. Stiller, M. Höpfner, M. Kuntz, T. v. Clarmann, G. Echle, H. Fischer, B. Funke, N. Glatthor, F. Hase, H. Kemnitzer and S. Zorn, „The Karlsruhe optimized and precise radiative

transfer algorithm. Part I: Requirements, justification and model error estimation”, SPIE Proceedings **3501**, Seiten 257-268, 1998

W. J. Tango, R. Q. Twiss, „Diffraction Effects in Long Path Interferometers“, Applied Optics, **13**, S. 1814-1819, 1993

A. Tikhonov, „On the solution of incorrectly stated problems and a method of regularisation“, Dokl. Acad. Nauk SSSR, **151**, S. 501, 1963

M. A. Tolbert, M. J. Rossi und R. Malhorta und D. M. Golden, „Reaction of chlorine nitrate with hydrogen chloride and water at Antarctic stratospheric temperatures“, Science, **240**, Seiten 1018-1021, 1987

G. C. Toon, private Mitteilungen, 1998

O. Trieschmann, „Phasenkorrektur und Radiometrie gekühlter Fourierspektrometer: Charakterisierung des Instrumentes MIPAS-B2“ „Dissertation im Fach Physik, IMK, Universität Karlsruhe und Forschungszentrum Karlsruhe, 2000

K. K. Tung, M. K. W. Ko und J. M. Rodriguez, N. D. Sze, „Are Antarctic ozone variations manifestations of dynamics or chemistry?“, **333**, Seiten 811 - 814, 1986

S. Twomey, „On the numerical solution of Fredholm integral equations of the first kind by the inversion of the linear system produced by quadrature“, J. Assoc. Comput. Math., **10**, S. 97 – 101, 1963

A. Wellburn, „Luftverschmutzung und Klimaänderung“, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1997

## Anhang A: Numerische Apodisierung

Das Apparateprofil eines idealen Fourierspektrometers ist die Fourieranalyse der resultierenden Apodisierungsfunktion  $M(x, \nu_0)$ , die ein Produkt dreier Terme ist

$$M(x, \nu_0) = M_{res}(x)M_{self}(x)M_{numeric}(x, \nu_0)$$

Der erste Term berücksichtigt die Begrenzung der optischen Wegdifferenz auf den Wert  $L$

$$M_{res}(x) = 1 \quad \text{wenn} \quad |x| \leq L$$

$$M_{res}(x) = 0 \quad \text{sonst}$$

Der zweite Term beschreibt die Selbstapodisierung durch das endliche Gesichtsfeld des Interferometers. Für ein um die optische Achse kreisförmig begrenztes Gesichtsfeld gilt

$$M_{self}(x, \nu_0) = \frac{\sin(\mathbf{p}\Delta\nu x)}{\mathbf{p}\Delta\nu x} \quad \text{mit} \quad \Delta\nu = \frac{1}{2} \nu_0 \mathbf{a}_{\max}^2$$

Der dritte Term beschreibt eine numerische Apodisierung. Die gebräuchlichsten numerischen Apodisierungsfunktionen sind:

1. Konstante (entsprechend Sincfunktion im Spektralraum)

$$M_{numeric} = 1$$

2. Dreieck (entsprechend quadrierter Sincfunktion im Spektralraum)

$$M_{numeric} = 1 - |x|/L$$

3. Apodisierungsfunktion nach Hamming

$$M_{numeric} = 0.53856 + 0.46144 \times \cos(\mathbf{p} \times x / L)$$

4. Apodisierungsfunktion nach Blackmann und Harris, 3 Terme

$$M_{numeric} = 0.42323 + 0.49755 \times \cos(\mathbf{p} \times x / L) + 0.07922 \times \cos(2 \times \mathbf{p} \times x / L)$$

5. Apodisierungsfunktion nach Blackmann und Harris, 4 Terme

$$M_{numeric} = 0.35875 + 0.48829 \times \cos(\mathbf{p} \times x / L) + 0.14128 \times \cos(2 \times \mathbf{p} \times x / L) + 0.01168 \times \cos(3 \times \mathbf{p} \times x / L)$$

6. Apodisierungsfunktion nach Norton und Beer, schwache Apodisierung

$$M_{numeric} = 0.384093 - 0.087577 \times (1 - (x/L)^2) + 0.703484 \times (1 - (x/L)^2)^2$$

7. Apodisierungsfunktion nach Norton und Beer, mittlere Apodisierung

$$M_{numeric} = 0.152442 - 0.136176 \times (1 - (x/L)^2) + 0.983734 \times (1 - (x/L)^2)^2$$

8. Apodisierungsfunktion nach Norton und Beer, starke Apodisierung

$$M_{numeric} = 0.045335 - 0.554883 \times (1 - (x/L)^2)^2 + 0.399782 \times (1 - (x/L)^2)^4$$

## Anhang B: Potentielle Temperatur und IPV

Eine wichtige Größe in der atmosphärischen Modellierung ist die potentielle Temperatur trockener Luft. Ein Volumenelement eines idealen Gases besitze die Temperatur  $T$  und den Druck  $p$ . Die potentielle Temperatur  $\Theta$  ist diejenige Temperatur, die das Volumenelement annimmt, wenn es adiabatisch, d. h. ohne den Austausch von Wärmeenergie, auf einen Druck von 1000 hPa gebracht wird. Es ergibt sich

$$\Theta = T \left( 1000 \text{ hPa} / p \right)^{\frac{c_p - c_v}{c_p}}$$

Darin bezeichnen  $c_p$  und  $c_v$  die massenbezogene spezifische Wärmekapazität. Zahlenmäßig ist  $(c_p - c_v) / c_p = 0.286$ . Die potentielle Temperatur ist ein Maß für die Summe aus potentieller und thermischer Energie und erlaubt den Vergleich der Energieinhalte verschiedener Luftpakete. Da für die Entropie  $S$  des idealen Gases bei reversiblen Zustandsänderungen gilt ( $Q$  bezeichne die Änderung der thermischen Energie)

$$dS = \frac{dQ}{T} = c_p \frac{dT}{T} - (c_p - c_v) \frac{dp}{p} = c_p \frac{d\Theta}{\Theta}$$

sind Flächen gleicher potentieller Temperatur zugleich Isentropen. Wenn wir in der Atmosphäre nur adiabatische Vorgänge erlauben, so ist die Ertelsche potentielle Vorticity (Wirbelstärke)  $IPV$  eines mit der Geschwindigkeit  $\vec{u}$  strömenden Luftpaketes eine Erhaltungsgröße:

$$IPV = \frac{\mathbf{h} \cdot d\Theta}{r \cdot dz} = const$$

Darin bezeichnet  $\mathbf{h}$  die absolute Vorticity, also die Summe aus der auf die Erdoberfläche bezogene relative Vorticity  $\mathbf{z}$  und dem Beitrag durch die Erdrotation (liefert das Doppelte der lotrechten Komponente der Winkelgeschwindigkeit der Erdrotation).

$$IPV = \frac{\mathbf{z} + 2\mathbf{w} \sin(\mathbf{j})}{r} \frac{d\Theta}{dz} = const$$

Darin bezeichnet  $\mathbf{w}$  die Winkelgeschwindigkeit der Erdrotation und  $\mathbf{j}$  die geographische Breite. Die Koordinate  $z$  ist die vertikale Koordinate eines am Ort des Luftpaketes gegenüber der Erde in Ruhe befindlichen Koordinatensystems. Die relative Vorticity ist die  $z$ -Komponente von  $\vec{\nabla} \times \vec{u}$ . Die Dimension der  $IPV$  ist offensichtlich  $\text{Km}^2/\text{kgs}$ . Bei der Bildung des arktischen Polarwirbels strömt Luft von niedrigeren Breiten heran, wird bei ihrem Vorstoß nach Norden durch die Corioliskraft nach rechts abgelenkt und erhöht die  $IPV$  im entstehenden Wirbel. So dient die  $IPV$  als Maß für die Stärke und Ausdehnung des Polarwirbels.

## Verzeichnis der Abbildungen

Abb. 2.1: Zonal gemittelttes Temperaturprofil der Atmosphäre für den Januar	5
Abb. 2.2: Zonale Winde in m/s im Januar und Juli	8
Abb. 2.3: Mittlere meridionale troposphärische Zirkulation	9
Abb. 2.4: Meridionale Zirkulation der mittleren Atmosphäre im Nordwinter	11
Abb. 3.1: Fundamentale Schwingungsrotationsbande von CO	22
Abb. 4.1: Skizze eines Fourierspektrometers	34
Abb. 5.1: Hochfrequente Resonanz zwischen feststehendem Retroreflektor und Eintrittsblende	48
Abb. 5.2: Niederaufgelöstes Sonnenspektrum vom 14.3.98 (durchgezogen) und Anpassung der Nichtlinearität mit LINEAR	50
Abb. 5.3: Vergleich der Näherungsmethode zur Bestimmung der Nulllinie mit dem von LINEAR bestimmten Versatz	51
Abb. 5.4: Streuung im Interferogramm aufgetragen über den Betrag der Steigung des Interferogramms	55
Abb. 5.5: Modulationseffizienz eines dejustierten Retroreflektor-Interferometers, berechnet mit ALIGN	58
Abb. 5.6: Apparatprofil eines dejustierten Retroreflektor-Interferometers, berechnet mit ALIGN	58
Abb. 5.7: Haidingerringe bei Ausleuchtung des Gesichtsfeldes mit einem HeNe-Laser. Vergleich von Beobachtung und Rechnung	59
Abb.5.8 : Gaszelle mit Manometer	60
Abb.5.9: Modulationseffizienz für das Bruker IFS 120M	61
Abb. 5.10: Modulationseffizienzen des Bruker IFS 120HR nach N <sub>2</sub> O Zellenmessungen	61
Abb. 6.1: Vergleich linearer und logarithmischer Inversion von O <sub>3</sub>	78
Abb. 6.2: Konvergenzverhalten von PROFFIT am Beispiel der Signatur von HF in der Messung vom 30. 01. 98	81
Abb. 7.1: Die relative Ableitung der Luftmasse nach der scheinbaren Zenitdistanz	84

Abb. 7.2: Vergleich der Ergebnisse bei geänderter Modulationseffizienz für die Ozonmessung vom 8.3.98	86
Abb. 7.3: Differenz zwischen NCEP-Temperaturprofilen und aus CO <sub>2</sub> -Signaturen invertierten Temperaturprofilen	87
Abb. 7.4: Temperaturabhängigkeit der zur Auswertung herangezogenen spektralen Signaturen	88
Abb. 7.5 a - c: Auswertung von O <sub>3</sub> am Beispiel einer Messung vom 8. 3. 98	91 f
Abb. 7.6 a - d: Auswertung von HCl am Beispiel einer Messung vom 8. 3. 98	94 f
Abb. 7.7 a - c: Auswertung von HNO <sub>3</sub> am Beispiel einer Messung vom 8. 3. 98	96 f
Abb. 7.8 a - c: Auswertung von HF am Beispiel einer Messung vom 8. 3. 98	99 f
Abb. 7.9 a - c: Auswertung von CH <sub>4</sub> am Beispiel einer Messung vom 8. 3. 98	101 f
Abb. 7.10 a - c: Auswertung von N <sub>2</sub> O am Beispiel einer Messung vom 8. 3. 98	103 f
Abb. 7.11 a - c: Auswertung von NO am Beispiel einer Messung vom 8. 3. 98	105 f
Abb. 7.12 a + b: Auswertung von NO <sub>2</sub> am Beispiel einer Messung vom 8. 3. 98	108
Abb. 7.13 a - c: Auswertung von ClO am Beispiel einer Messung vom 28. 1. 98	110 f
Abb. 7.14 a + b: Auswertung von ClONO <sub>2</sub> am Beispiel einer Messung vom 8. 3. 98	112 f
Abb. 7.15 a - c: Inversion des Temperaturprofils am Beispiel einer Messung vom 8. 3. 98	113 f
Abb. 8.1: Isentrope potentielle Vorticity und Temperatur für Kiruna auf dem 475 K Niveau	116
Abb. 8.2: Korrelation des dynamischen Tracers HF mit der isentropen Wirbelstärke auf dem 475 K Niveau	117
Abb. 8.3: Antikorrelation des Profilverlaufs für die dynamischen Tracer HF und N <sub>2</sub> O	118
Abb. 8.4: Stratosphärische Teilsäule von O <sub>3</sub> bezogen auf die Gesamtsäule von HF	119
Abb. 8.5: Vergleich der N <sub>2</sub> O-Profile von KASIMA mit den FTIR-Ergebnissen	120
Abb. 8.6: Vergleich der CH <sub>4</sub> -Profile von KASIMA mit den FTIR-Ergebnissen	121
Abb. 8.7: Vergleich der O <sub>3</sub> -Profile von KASIMA mit den FTIR-Ergebnissen	122

Abb. 8.8: Vergleich der O <sub>3</sub> -Teilsäulen oberhalb 10 km von KASIMA mit den FTIR-Ergebnissen	122
Abb. 8.9: Vergleich der HCl-Profile von KASIMA mit den FTIR-Ergebnissen	124
Abb. 8.10: Vergleich der HCl-Teilsäulen oberhalb 10 km von KASIMA mit den FTIR-Ergebnissen	124
Abb. 8.11: Vergleich der ClONO <sub>2</sub> -Teilsäulen oberhalb 10 km von KASIMA mit den FTIR-Ergebnissen	125
Abb. 8.12: Verhältnis der Teilsäulen HCl zu ClONO <sub>2</sub> nach KASIMA verglichen mit den FTIR-Ergebnissen	125
Abb. 8.13: Vergleich der ClO-Teilsäulen oberhalb 10 km von KASIMA mit den FTIR-Ergebnissen	126
Abb. 8.14: Vergleich der HNO <sub>3</sub> -Profile von KASIMA mit den FTIR-Ergebnissen	127
Abb. 8.15: Vergleich der HNO <sub>3</sub> -Teilsäulen oberhalb 10 km von KASIMA mit den FTIR-Ergebnissen	128
Abb. 8.16: Vergleich der NO <sub>2</sub> -Teilsäulen oberhalb 10 km von KASIMA mit den FTIR-Ergebnissen	128
Abb. 8.17: Vergleich der NO-Gesamtsäulen von KASIMA mit den FTIR-Ergebnissen	129
Abb. 8.18: Verhältnis der Teilsäulen NO <sub>2</sub> zu HNO <sub>3</sub> nach KASIMA verglichen mit den FTIR-Ergebnissen	129

## **Verzeichnis der Tabellen**

Tab. 5.1: Vergleich der aktuellen Version von LINEFIT mit dem Stand der Diplomarbeit	65
Tab. 7.1: Fehlerbilanz für O <sub>3</sub>	92
Tab. 7.2: Fehlerbilanz für HCl	93
Tab. 7.3: Fehlerbilanz für HNO <sub>3</sub>	96
Tab. 7.4: Fehlerbilanz für HF	98
Tab. 7.5: Fehlerbilanz für CH <sub>4</sub>	101
Tab. 7.6: Fehlerbilanz für N <sub>2</sub> O	101
Tab. 7.7: Fehlerbilanz für NO	105
Tab. 7.8: Fehlerbilanz für NO <sub>2</sub>	107
Tab. 7.9: Fehlerbilanz für ClO	109
Tab. 7.10: Fehlerbilanz für ClONO <sub>2</sub>	113

## Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole

### Abkürzungen und Eigennamen

ALIGN	Im Rahmen dieser Arbeit erstelltes Programm zur Berechnung der Modulationseffizienz eines dejustierten Interferometers
CHANNEL	Im Rahmen dieser Arbeit erstelltes Programm zur Ermittlung von Stehwellen („Channeling“)
DU	Dobson-Unit
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoffe
FOV	Field of View
FTIR	Fourier Transform Infra Red
IMK	Institut für Meteorologie und Klimaforschung am Forschungszentrum Karlsruhe
HITRAN	High Resolution Transmission Molecular Spectroscopic Database
KASIMA	Karlsruhe Simulation Model of the Middle Atmosphere
KOPRA	Karlsruhe Optimised and Precise Radiative Transfer Algorithm
LINEAR	Im Rahmen dieser Arbeit erstelltes Programm zur Ermittlung von Nulllinienfehlern in Spektren
LINEFIT	Im Rahmen dieser Arbeit entwickeltes Programm zur Inversion des Apparateprofils aus Gaszellenmessungen
LTE	Local Thermodynamic Equilibrium
MCT	Mercury-Cadmium-Telluride
MMW	Major Midwinter Warming
PROFFIT	Im Rahmen dieser Arbeit entwickeltes Programm zur Inversion von Spurengasprofilen aus solaren Absorptionsmessungen
PSC	Polar Stratospheric Cloud
PT-100	Widerstand aus Platin, Nennwiderstand 100 $\Omega$
NCEP	National Centers for Environmental Prediction der Vereinigten Staaten
QBO	Quasi-Biennial Oscillation
RESAMPLE	Im Rahmen dieser Arbeit entwickeltes Programm zur Interpolation eines Spektrums auf andere Gitterweite
THESEO	Third European Stratospheric Experiment on Ozone
UV-Strahlung	Ultraviolette Strahlung

## Wichtige Formelzeichen

$a$	Beschleunigung
$A$	Apparateprofil, Jakobimatrix
$AMP$	Amplitude der Modulation
$A_{21}$	Einsteinkoeffizient der spontanen Emission
$\mathbf{a}$	Winkel
$b$	charakteristischer Stoßradius
$B$	Strahldichte eines schwarzen Strahlers
$B_{12}, B_{21}$	Einsteinkoeffizient (Absorption bzw. induzierte Emission)
$c$	Lichtgeschwindigkeit
$C$	Instrumenteller Eigenstrahlungsbeitrag
$D, D^*$	freie Öffnung, spezifisches Nachweisvermögen
$e$	Elementarladung
$E$	Energie
$\epsilon_0, \epsilon, \vec{\epsilon}$	Permeabilität des Vakuums, Emissionsfunktion, Meßfehlervektor
$f, \vec{f}$	Frequenz, Lösungsvektor des Inversionsproblems
$F$	Strahlungsfluß
$\mathbf{j}$	Phasenlage
$\mathbf{f}$	Im Detektor generierter Ladungsträgerstrom , Phasenfehler
$g, g_{eff}$	Linienprofilfunktion, Schwerebeschleunigung am Erdboden, effektiv: Schwerebeschleunigung einschließlich Zentrifugalbeschleunigung
$G_b$	Gaußkurve der Breite $b$
$h$	Plancksches Wirkungsquantum
$H$	Atmosphärische Skalenhöhe
$\mathbf{h}$	Viskosität
$I$	Interferogramm
$IPV$	Ertelsche potentielle Wirbelstärke (Isentropic Potential Vorticity)
$J$	Photolyserate, Trägheitsmoment, Quantenzahl des starren Rotators
$k$	Boltzmannkonstante
$\mathbf{k}$	Absorptionsvermögen
$L, L_g$	optische Wegdifferenz, Lorentzkurve der Breite $g$

$l$	Wellenlänge
$m$	Masse
$M$	Modulationseffizienz, Anzahl der Komponenten im Lösungsvektor des Inversionsproblems
$m$	reduzierte Masse eines Moleküls
$NEP$	Noise Equivalent Power
$NESR$	Noise Equivalent Spectral Radiance
$\bar{n}$	Einheitsvektor in Normalenrichtung
$n$	Anzahldichte, Brechungsindex, Quantenzahl des harmonischen Oszillators
$N$	Anzahl, Anzahl der Stützstellen im Spektrum
$p$	Druck
$P$	Divergenz des Spannungstensors
$p$	Kreiszahl
$q$	Wärmeenergie pro Masseinheit, elektrische Ladung
$Q$	Zustandssumme
$R$	Rate einer molekularen Reaktion, Responsivität
$r$	Stoßrate
$\mathbf{r}$	Dichte
$S, S(f)$	Linienstärke, Strahldichte („Intensität“)
$SNR$	Signal- zu Rauschverhältnis (Signal to Noise Ratio)
$\mathbf{s}$	Standardabweichung
$t$	Zeit
$T$	Absolute Temperatur, spektraler Empfindlichkeitsverlauf
$\mathbf{t}$	Spannungstensor, optische Dicke
$u, u_x, u_y, u_z$	Geschwindigkeit, kartesische Komponenten der $\sim$
$v$	Wellenzahl
$V_{g,b}$	Voigtprofil (Lorentzanteil mit Breite $g$ , Gaußanteil mit Breite $b$ )
$w$	Poissonverteilung
$\omega$	Kreisfrequenz
$\Omega$	Raumwinkel
$x, y, z$	kartesische Koordinaten, Auslenkung (x), Höhenkoordinate(z)

## Danksagung

Diese Arbeit wurde am Institut für Meteorologie und Klimaforschung (IMK) am Forschungszentrum Karlsruhe durchgeführt. Mein erster Dank gilt Herrn Prof. Dr. Fischer für die Betreuung dieser interessanten Arbeit sowie Herrn Dr. habil. Cornelis Blom für die Übernahme des Korreferats. Für die kritische Durchsicht der gesamten Arbeit und die Unterstützung in fachlichen wie in organisatorischen Fragen danke ich Herrn Dr. Thomas Blumenstock.

Herrn Dr. Michael Höpfner danke ich herzlich für die gute Zusammenarbeit. Er hat alle für die Inversion von bodengebundenen Absorptionsmessungen nötigen Modifikationen an KOPRA vorgenommen, und seine stete Hilfsbereitschaft - sowohl den Umgang mit KOPRA als auch die Programmierung in FORTRAN 90 betreffend – empfand ich eher als freundschaftlich denn bloß kollegial.

Herrn Dr. Roland Ruhnke danke ich für die Durchführung der KASIMA-Rechnungen und die Bereitstellung der Ergebnisse in geeigneter Form. Ich bedanke mich auch für etliche Exkursionen in die komplexe Abenteuerwelt der atmosphärischen Chemie.

Für die stete Diskussionsbereitschaft danke ich Dr. Thomas v. Clarmann und Dr. Gabriele Stiller.

Für die kritische Durchsicht einzelner Kapitel dieser Arbeit sei gedankt: Dr. Thomas v. Clarmann, Wolfgang Kimmig, Anne Kleinert, Dr. Thomas Reddmann, Dr. Roland Ruhnke und Dr. Olaf Trieschmann.

Die vielen Messungen des Winters 1997/1998, die ich auswerten konnte, verdanke ich dem unermüdlichen Meßeifer der Herren Dr. Thomas Blumenstock, Dr. Arndt Meier und Dr. Peter Thomas.

Auch bei meinen langwelligeren Zimmernachbarn der MIRA-Gruppe möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und fachlichen Austausch bedanken, insbesondere bei den Herren Gerhard Kopp und Dr. Martin Kuntz. Auch allen anderen Kollegen am IMK danke ich für die angenehme und freundschaftliche Zusammenarbeit.

Den Herren Lait, Newman und Schoeberl der Atmospheric Chemistry and Dynamics Branch am Goddard Space Flight Center möchte ich für die Bereitstellung der NCEP-Temperaturprofile durch das GSFC Automailer System danken. – Wenn nützliche Daten doch nur immer so unbürokratisch zugänglich wären!

Nicht zuletzt danke ich meiner Freundin Antje Breitkopf sowohl für ihre Unterstützung und Rücksichtnahme, als auch für die Suche nach den kleinen fiesen Fehlerteufelchen vor der Fertigstellung dieser Arbeit.

