

Absorptionsspektroskopie von Ozon und anderen,
wichtigen, atmosphärischen Spurengasen
mit dem SCIAMACHY–Satellitenspektrometer
im ultravioletten bis nahinfraroten Spektralbereich

Dissertation
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
am Fachbereich Physik
der Universität Bremen

vorgelegt von

Dipl.– Phys. Konstanze Bogumil

Aalen, 2005, Version vom 06.11.2005

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Atmosphärenchemische Grundlagen	3
2.1.1	Ozon	3
2.1.1.1	Die Rolle des Ozons in der Atmosphäre	3
2.1.1.2	Die stratosphärische Ozonschicht	4
2.1.1.3	Ozonabbau in den Polargebieten	6
2.1.1.4	Ozonabbau in den mittleren Breiten	8
2.1.1.5	Ozon in der Troposphäre	9
2.1.2	NO ₂	10
2.1.3	SO ₂	12
2.2	Atmosphärenbeobachtung vom Satelliten	14
2.3	Grundlagen der Molekülspektroskopie	19
2.3.1	Optische Molekülspektren	19
2.3.2	Lambert–Beersches Gesetz	20
2.3.3	Absorptionsquerschnitte	20
2.3.3.1	Temperaturabhängigkeit von Absorptionsquerschnitten	21
2.4	Molekülphysikalische Grundlagen	21
2.4.1	Das Ozonmolekül	21
2.4.1.1	Hartley–Bande	23
2.4.1.2	Huggins–Banden	24
2.4.1.3	Chappuis–Bande	25
2.4.1.4	Wulf–Banden	26
2.4.1.5	Hoch angeregte Vibrationszustände im elektronischen Grundzustand	28
2.4.2	O ₂	30
3	Experimenteller Aufbau	32
3.1	Das Satellitenspektrometer SCIAMACHY	32
3.1.1	Überblick	32
3.1.2	Optik	34
3.1.3	Elektronisches System und Kühler	39

3.1.4	Testeinrichtungen	39
3.2	CATGAS	41
3.2.1	Überblick	41
3.2.2	Gas-Absorptionszelle und Transferoptik	41
3.2.2.1	Gas-Absorptionszelle	41
3.2.2.2	Transferoptik	44
3.2.3	Gassystem	44
3.2.3.1	System für Flussmessungen	45
3.2.3.2	System für statische Messungen	46
3.2.4	Optische Kopplung von CATGAS an SCIAMACHY	47
3.3	Durchführung der Messungen	48
3.3.1	Konfiguration des SCIAMACHY-Spektrometers	48
3.3.2	Absorptionsspektren im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich	49
3.3.2.1	Messprozedur für die Flussmessungen	52
3.3.2.2	Ozon (O ₃)	53
3.3.2.3	Stickstoffdioxid (NO ₂)	54
3.3.2.4	SO ₂	54
3.3.2.5	O ₂	55
3.3.2.6	OCIO	55
3.3.3	Absorptionsspektren im nahinfraroten Spektralbereich	56
3.3.3.1	Messprozedur für statische Messungen	56
3.3.3.2	CO, CO ₂ , CH ₄ und N ₂ O	57
3.3.3.3	H ₂ O	57
4	Auswertung der Daten	58
4.1	Berechnung der optischen Dichten	58
4.1.1	Datenformate und Behandlung der Rohdaten	58
4.1.2	Korrektur des „Memory-Effekts“	58
4.1.3	Korrektur des Dunkelsignals und Normierung	60
4.1.4	Streulichtkorrektur	61
4.1.4.1	Korrektur des uniformen Streulichts	61
4.1.4.2	Korrektur des spektralen Geister (<i>ghost</i>)-Streulichts	62
4.1.4.3	Korrektur des Streulichts in Kanal 1	63
4.1.5	Auswahl und Wichtung von Lampenspektren	64
4.1.6	Berechnung der optischen Dichten und Korrektur der Lampendrift	66
4.1.7	Einfluss weiterer Geräteeigenschaften	66
4.2	Bestimmung von Instrumenteigenschaften	67
4.2.1	Wellenlängenkalibration	67
4.2.2	Bestimmung der Instrumentenfunktion in den Kanälen 7 und 8	73
4.2.2.1	Auswertung der Spektren der PtCrNe-Lampe	74
4.2.2.2	Auswertung der Molekülabsorptionsspektren	74
4.2.3	Untersuchung des Streulichtes in Kanal 1	76
4.3	Spektren im UV-sichtbaren Spektralbereich	78
4.3.1	Korrektur der O ₃ -Absorptionsspektren	78

4.3.1.1	Korrektur des eingestreuten Raumlichtes	78
4.3.1.2	Korrektur der OCIO-Absorption	79
4.3.2	Korrektur der O ₃ -Absorption in der optischen Dichte von OCIO .	80
4.3.3	Korrektur der N ₂ O ₄ -Absorption in den NO ₂ -Absorptionsspektren	82
4.3.4	Wellenlängenkalibration und Zusammenfügen der Teilspektren . .	87
4.3.5	Bestimmung von Absorptionsquerschnitten	87
4.3.5.1	Ozon	88
4.3.5.2	NO ₂	90
4.3.5.3	SO ₂	92
4.3.5.4	O ₂	92
4.3.5.5	OCIO	92
4.3.5.6	H ₂ CO	92
4.3.6	Fehler der Absorptionsquerschnitte	92
4.3.6.1	Fehler der optischen Dichten	93
4.3.6.2	Fehler bei der Umrechnung der optischen Dichten in Ab- sorptionsquerschnitte	95
4.4	Spektren im nahinfraroten Spektralbereich	98
4.4.1	Aussortieren der toten und schlechten Pixel	98
4.4.2	Wellenlängenkalibration	98
4.4.3	Fehler	99
4.5	Vergleichsprogramm für Absorptionsquerschnitte	99
4.5.1	Interpolation und Faltung von hochaufgelösten Absorptionsspektren	99
4.5.2	Vergleich von Absorptionsspektren	102
5	Ergebnisse	104
5.1	Charakterisierung des SCIAMACHY-Spektrometers	104
5.1.1	Wellenlängenkalibration	104
5.1.1.1	Linien der PtCrNe-Lampe	104
5.1.1.2	Koeffizienten und Fehler der Wellenlängenkalibration . .	106
5.1.1.3	Überprüfung der Genauigkeit der Wellenlängenkalibrati- on und Vergleich mit der Spezifikation	108
5.1.1.4	Vergleich mit früheren Wellenlängenkalibrationen	109
5.1.1.5	Verwendbarkeit der Methode bei im Orbit gemessenen Spektren	110
5.1.2	Die Instrumentenfunktion in den Kanälen 7 und 8	111
5.1.2.1	Anpassung von Linienprofilen an die Spektrallinien der PtCrNe-Lampe	112
5.1.2.2	Ergebnisse der Fits an Molekülabsorptionslinien	115
5.1.3	Streulicht in Kanal 1	122
5.2	Absorptionsquerschnitte von Ozon	125
5.2.1	Absorptionsquerschnitte und Fehler	126
5.2.2	Vergleich mit Literaturspektren	128
5.2.2.1	Ultravioletter Spektralbereich	130
5.2.2.2	Sichtbarer und nahinfraroter Spektralbereich	140

5.2.3	Temperaturabhängigkeit der Absorptionsquerschnitte zwischen 350 und 450 nm	148
5.2.4	Temperaturabhängigkeit der Absorptionsquerschnitte in den Wulf-Banden	151
5.3	Absorptionsquerschnitte von NO ₂	153
5.3.1	Absorptionsquerschnitte und Fehler	153
5.3.2	Vergleich mit Literaturspektren	156
5.3.3	Parametrisierung der Temperaturabhängigkeit	168
5.4	Absorptionsquerschnitte von SO ₂	169
5.4.1	Absorptionsquerschnitte und Fehler	170
5.4.2	Vergleich mit Literaturspektren	172
5.4.3	Parametrisierung der Temperaturabhängigkeit	177
5.5	Absorptionsquerschnitte von O ₂	177
5.5.1	Absorptionsquerschnitte und Fehler	177
5.5.1.1	Ultravioletter Spektralbereich	177
5.5.1.2	O ₂ -A-Bande	177
5.6	Absorptionsquerschnitte von OClO	177
5.6.1	Absorptionsquerschnitte und Fehler	178
5.6.2	Vergleich mit Literaturspektren	180
5.7	Absorptionsquerschnitte von H ₂ CO	182
5.7.1	Absorptionsquerschnitte und Fehler	182
5.7.2	Vergleich mit Literaturspektren	182
5.8	Temperaturparametrisierung von Absorptionsquerschnitten	182
5.9	Molekülphysikalische Anwendungen	182
5.9.1	Ozon	182
5.9.1.1	Huggins-Banden	182
5.9.1.2	Chappuis-Bande	182
5.9.1.3	Wulf-Banden	194
5.9.1.4	Hoch angeregte Vibrationszustände des elektronischen Grundzustandes zwischen 1,7 und 2,4 μm	194
6	Zusammenfassung und Ausblick	198
6.1	Zusammenfassung	198
6.1.1	Teil1: Charakterisierung des SCIAMACHY-Spektrometers	199
6.1.1.1	Wellenlängenkalibration	199
6.1.1.2	Instrumentenfunktion in den Kanälen 7 und 8	199
6.1.1.3	Streulicht in Kanal 1	200
6.1.2	Absorptionsquerschnitte von O ₃	200
6.1.3	Absorptionsquerschnitte von NO ₂	201
6.1.4	Absorptionsquerschnitte von SO ₂	201
6.1.5	Absorptionsquerschnitte von OClO, H ₂ CO, O ₂	201
6.1.6	Molekülphysikalische Untersuchungen an O ₃	202
6.2	Ausblick: was anders, besser, zusätzlich machen?	202
	Literaturverzeichnis	204

A	Experimentelle Parameter	234
A.1	Betriebsparameter für die Ozonisatoren	234
A.2	Zusammensetzung der Gasproben	235
A.3	Messung der NO ₂ -Absorptionsspektren	237
A.4	Messung der SO ₂ -Absorptionsspektren	238
A.5	Messung der CO-, CO ₂ -, CH ₄ - und N ₂ O-Spektren	239
A.5.1	CO	239
A.5.2	CO ₂	239
A.5.3	CH ₄	239
A.5.4	N ₂ O	239
B	Tabellen zur Datenauswertung	242
B.1	Parameter zur Beschreibung des „ <i>Memory</i> -Effekts“ in Kanal 1	242
B.2	Faktoren für das uniforme Streulicht	243
B.3	Parameter zur Beschreibung des Geister-Streulichtes	243
B.4	Zusammenfügen von Teilspektren	244
B.5	Instrumentenfunktionen	246
C	Übersicht über Literaturspektren	249
C.1	Ozon	250
C.2	NO ₂	254
C.3	SO ₂	259
D	Transmissionsspektren im NIR	261
D.1	Kohlenmonoxid (CO)	262
D.2	Kohlendioxid (CO ₂)	263
D.3	Methan (CH ₄)	268
D.4	Distickstoffmonoxid (N ₂ O)	273
D.5	Wasserdampf (H ₂ O)	276

Kapitel 1

Einleitung

Die Atmosphäre spielt für das Leben auf der Erde eine entscheidende, überlebensnotwendige Rolle: Sie stellt den Sauerstoff für die Atmung zur Verfügung, schützt vor schädlicher, kurzwelliger Strahlung aus dem Weltraum, regelt den Wärmehaushalt und sorgt dadurch für nicht allzu große Temperaturschwankungen in den meisten Gebieten der Erde und verhindert durch ihre Selbstreinigungsprozesse die Anreicherung von Schadstoffen. Der physikalische Hauptprozess ist die Absorption und Emission von Strahlung durch die atmosphärischen Moleküle. Durch die Absorption der kurzwelligen Strahlung aus dem Weltraum und insbesondere von der Sonne wird das Leben vor deren schädlichen Einflüssen geschützt. Die Absorption der kurzwelligen Strahlung setzt die photochemischen Prozesse in der Atmosphäre in Gang. Damit bestimmen die Struktur, die Spektroskopie und die angeregten Zustände der atmosphärischen Moleküle, insbesondere von Ozon, die Photochemie in der Atmosphäre.

In den letzten Jahrzehnten sind in der Atmosphäre aufgrund von menschlichen Aktivitäten Veränderungen aufgetreten, die die lebenserhaltenden Funktionen der Atmosphäre verschlechtert und zu großem öffentlichen Interesse geführt haben. Stellvertretend seien hier das Auftreten des antarktischen Ozonloches, der Ozonabbau im arktischen Frühling und in den mittleren Breiten, das Auftreten von Photosmog und sauerem Regen und die Veränderung des Wärmehaushaltes durch die Zunahme der Konzentrationen der klimarelevanten Spurengase genannt.

Um diese Veränderungen nachzuweisen, zu beobachten und zu interpretieren, wurden eine Vielzahl experimenteller Techniken entwickelt, die Konzentrationen und Verteilungen von Spurengasen in der Atmosphäre zu messen und die Veränderungen in der Zusammensetzung der Atmosphäre zu beobachten. Eine dieser Techniken ist die optische Absorptionsspektroskopie. Zur globalen Beobachtung der Erdatmosphäre kommen nur Satelliteninstrumente in Frage, da alle anderen Instrumente zeitlich oder räumlich begrenzt arbeiten.

In den letzten Jahrzehnten wurde eine neue Generation von Satelliteninstrumenten entwickelt, die mit mittlerer Auflösung im ultravioletten, sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich die von der Atmosphäre rückgestreute solare Strahlung messen. Das erste Instrument dieser Reihe war GOME, das seit 1995 auf ERS-2 Messungen durchführt. darauf folgte das SCIAMACHY-Spektrometer mit einem erweiterten Spektralbereich und drei Beobachtungsgeometrien. In Planung sind derzeit das Nachfolge-Instrument

GOME-2, das auf Satelliten der METOP-Serie fliegen soll und OMI, das auf EOS-Aura starten soll.

Für erfolgreiche Messungen ist es dringend erforderlich, die Satelliteninstrumente vor dem Start am Boden sorgfältig zu charakterisieren und zu kalibrieren. Interessant sind Charakterisierungs- und Kalibrationsmethoden, die später auch während des Fluges angewendet werden können, um die Kalibration des Instrumentes auf neuem Stand halten zu können. Hierzu tragen die Charakterisierungs- und Kalibrationsmethoden mit Absorptionsmessungen, die in dieser Arbeit entwickelt und beschrieben werden, bei.

Für die Auswertung der Satellitendaten sind genaue Referenzspektren bei atmosphärischen Temperaturen und Drücken erforderlich. Diese können auf zwei Wegen bereitgestellt werden: durch Messungen mit hoher Auflösung im Labor, wie die bereits am Institut für Umweltphysik in Bremen durchgeführt wurden oder mit den Satellitenspektrometern selbst vor dem Start. Die Vorteile bei einer Messung der Absorptionsquerschnitte mit dem Satellitenspektrometer selbst liegen darin, dass mit der Instrumentenfunktion des Spektrometers selbst und auf dessen Wellenlängengitter gemessen werden. In dieser Arbeit werden die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte beschrieben und durch Vergleiche mit Literaturdaten qualifiziert.

Da die Struktur, die angeregten Zustände und die spektroskopischen Eigenschaften das Absorptionsverhalten der Moleküle in der Atmosphäre bestimmen und die Photochemie kontrollieren, kommt der experimentellen Untersuchung dieser Eigenschaften entscheidende Bedeutung zu. Trotz langjähriger Forschung sind die Moleküle O_3 , NO_2 und SO_2 noch nicht verstanden. Das äußert sich darin, dass die Zuordnungen zu elektronischen Übergängen und den vibrationellen Zuständen nicht eindeutig sind. Sie gemessenen Absorptionsspektren können nicht durch *ab-initio*-Rechnungen reproduziert werden, schon gar nicht in ihrer Temperatur- und Druckabhängigkeit. Die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte können zur Klärung offener Fragen einen Beitrag leisten, da aufgrund der hohen Sensitivität des Spektrometers auch Bereiche mit schwacher Absorption, in denen z. B. beim Ozon Bandenursprünge liegen, mit hoher Genauigkeit und in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen wurden.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Atmosphärenchemische Grundlagen

Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über die Chemie und die anthropogen verursachten Veränderungen der Atmosphäre nach dem derzeitigen Stand der Forschung gegeben werden. Dabei wird der Schwerpunkt auf die in dieser Arbeit behandelten Spurengase O_3 , NO_2 und SO_2 gelegt, deren Absorptionsquerschnitte für die spektroskopische Beobachtung dieser Gase in der Atmosphäre gemessen wurden. Somit bildet die Chemie der Atmosphäre und ihre Erforschung den Hintergrund für die vorliegende Arbeit und motiviert diese. Eine detaillierte Darstellung der Chemie der Atmosphäre ist in [Finlayson-Pitts und Pitts 1986], [Brasseur und Solomon 1986], [Brasseur et al. 1999], [Wayne 2000] und [Roedel 2000] enthalten.

2.1.1 Ozon

2.1.1.1 Die Rolle des Ozons in der Atmosphäre

Obwohl Ozon nur als Spurengas in der Atmosphäre vorhanden ist, kommt ihm eine überragende Bedeutung zu. 90% des atmosphärischen Ozons befinden sich in der stratosphärischen Ozonschicht, auf die im nächsten Abschnitt genauer eingegangen wird. In der Ozonschicht wird der ultraviolette Anteil der auf die Erde einfallenden solaren Strahlung absorbiert. Die UV-A-Strahlung zwischen 240 und 290 nm wird vollständig und die UV-B-Strahlung zwischen 290 und 320 nm größtenteils absorbiert¹. Durch diese Filterwirkung schützt die Ozonschicht die Biosphäre außerhalb der Ozeane vor der für lebende Organismen schädlichen UV-Strahlung. Die Absorption der solaren Strahlung durch das Ozon führt außerdem zu einem Temperaturanstieg mit zunehmender Höhe in der Stratosphäre und hat dadurch die stabile Schichtung der Stratosphäre zur Folge.

In der Troposphäre trägt Ozon aufgrund seiner Absorptionsbanden im infraroten Spektralbereich, von denen die stärkste bei $9,6 \mu\text{m}$ liegt, zum Treibhauseffekt bei. In höheren Konzentrationen wirkt es auf lebende Organismen toxisch [Elsom 1992]. In der troposphärischen Chemie spielt Ozon eine Schlüsselrolle, da die Photolyse von Ozon

¹Die solare Strahlung mit Wellenlängen $< 240 \text{ nm}$ wird in der oberen Atmosphäre durch molekularen Sauerstoff und Stickstoff absorbiert.

durch UV-Strahlung und die Reaktion des dabei freigesetzten angeregten Sauerstoffatoms $O(^1D)$ mit Wasserdampf die Primärquelle für Hydroxyl-Radikale darstellt. Das Hydroxyl-Radikal OH reagiert mit einer Vielzahl von atmosphärischen Spurenstoffen und entfernt diese durch Oxidation aus der Atmosphäre. Damit ist die troposphärische Ozonkonzentration entscheidend für die Selbstreinigungskraft der Atmosphäre [Thompson 1992].

2.1.1.2 Die stratosphärische Ozonschicht

Die erste Erklärung für die Existenz einer stratosphärischen Ozonschicht gab 1930 Chapman [Chapman 1930]. Er stellte den nach ihm benannten Chapman-Zyklus auf, nach dem Ozon durch die Photolyse von molekularem Sauerstoff gebildet und durch Photolyse oder die Reaktion mit atomarem Sauerstoff wieder abgebaut wird: Aus der exponentiellen Abnahme der O_2 -Dichte und der Zunahme der UV-Strahlung mit der Höhe ergibt sich für eine durch den Chapman-Zyklus bestimmte Ozonverteilung ein Maximum bei ca. 35 km. Der Chapman-Zyklus liefert allerdings nur eine qualitative Erklärung für das Auftreten der Ozonschicht. Die beobachteten Ozonsäulen sind kleiner als nach dem Chapman-Zyklus vorhergesagt. Um dies quantitativ erklären zu können, müssen Transportprozesse und weitere Abbaumechanismen berücksichtigt werden, da der Abbau von Ozon durch die Reaktion mit atomarem Sauerstoff insbesondere bei tiefen Temperaturen langsam ist und zusammen mit der Ozonphotolyse nicht ausreicht, um die beobachteten Ozonsäulen zu berechnen.

Weitere Abbaumechanismen verlaufen in der Stratosphäre katalytisch, da die Konzentrationen möglicher Reaktionspartner von Ozon in der Stratosphäre gering sind. Das Reaktionsschema sieht folgendermaßen aus:



Als Katalysatoren treten dabei OH (HO_x -Zyklus) [Bates und Nicolet 1950], NO (NO_x -Zyklus) [Crutzen 1970], Cl (ClO_x -Zyklus) [Molina und Rowland 1974], [Stolarski und Cicerone 1974] und Br [Wofsy et al. 1975], [Yung et al. 1980] auf. Quelle für die HO_x -Radikale ist der stratosphärische Wasserdampf, der mit angeregten Sauerstoffatomen zu OH reagiert. NO_x entsteht aus der Oxidation von biogenen N_2O , das aus mikrobiologischen Prozessen im Boden stammt, in der Troposphäre nicht mit anderen Gasen reagiert und in die Stratosphäre transportiert wird. NO kann außerdem durch Flugzeugemissionen in die Stratosphäre eingetragen werden oder durch die ionisierende, solare Partikelstrahlung entstehen. Eine natürliche Quelle für Cl ist Methylchlorid, das von Meeralgen emittiert und bei der Verbrennung von Biomasse freigesetzt wird. Der größte Teil des stratosphärischen Chlors [Montzka et al. 1996], [Russell et al. 1996], [Zander et al. 1996] ist jedoch anthropogenen Ursprunges. Anthropogene Quellen sind die als Kühlmittel und Treibgase verwendeten Fluorchlorkohlenwasserstoffe und chlorhaltige Lösungsmittel. Vorläufersubstanzen für stratosphärisches Brom sind das von Meeralgen emittierte

Methylbromid, das auch als Pestizid verwendet wird, und als Feuerlöschgase verwendete Halone (Verbindungen aus Fluor, Chlor, Brom und Kohlenstoff). Alle anthropogenen Vorläufersubstanzen der stratosphärischen Halogene besitzen eine hohe troposphärische Lebensdauer, da sie chemisch inert und nicht wasserlöslich sind und von Licht mit Wellenlängen > 300 nm nicht photolysiert werden. Dadurch können sie unverändert in die Stratosphäre gelangen, wo sie dann durch Photolyse durch UV-Strahlung oder durch die Reaktion mit angeregtem Sauerstoff aufgebrochen und in Radikale umgewandelt werden.

Die Emission von Fluorchlorkohlenwasserstoffen wurde durch mehrere internationale Abkommen begrenzt (Wiener Konvention zum Schutz der Ozonschicht (1985), Montrealer Protokoll über Stoffe, die zu einem Abbau der Ozonschicht führen (1987) mit dem Zusatzvereinbarungen von London (1990), Kopenhagen (1992), Wien (1995), Montreal (1997) und Peking (1999)). Die gemittelte, globale, troposphärische Chlormenge, die in Fluorchlorkohlenwasserstoffen enthalten ist, erreichte 1993 ihr Maximum und nimmt seitdem jährlich um etwa 1% ab [Montzka et al. 1996]. Aufgrund der langen Lebensdauer der Fluorchlorkohlenwasserstoffe und einer Transportdauer von mehreren Jahren für den Transport in die Stratosphäre wird bei Einhaltung der internationalen Abkommen das Maximum der stratosphärischen Chlorkonzentrationen für 1997–1999 [Montzka et al. 1996], [Russell et al. 1996] und ein Rückgang auf die Werte der siebziger Jahre um das Jahr 2050 erwartet [Solomon 1999].

Zusätzlich zu den vorgestellten, auf eine einfache Form gebrachten Abbauzyklen gibt es eine Vielzahl weiterer Reaktionen, die in der stratosphärischen Ozonchemie eine Rolle spielen. So sind die vorgestellten, katalytischen Abbauzyklen nicht unabhängig voneinander, sondern durch Querreaktionen miteinander gekoppelt. Dadurch addieren sich ihre Wirkungen nicht einfach miteinander. ClO und NO reagieren beispielsweise zu Cl und NO₂. Dabei wird ein Chloratom freigesetzt, das nach dem ClO-Zyklus wieder zur Ozonzerstörung beitragen kann. Reagieren NO₂ und OH zu HNO₃, kann dieses entweder wieder photolytisch gespalten oder durch Anlagerung an Aerosole oder Neubildung solcher Partikel dauerhaft aus dem Reaktionskreislauf entfernt werden. Wichtig sind weiterhin Reaktionen, die die aktiven Radikale in nicht am Ozonabbau beteiligte Substanzen, die Reservoirgase, umwandeln. So liegt Fluor in der Stratosphäre fast nur in der Form seines Reservoirs HF vor und ist dadurch nicht am Ozonabbau beteiligt [Stolarski und Rundel 1975], [Lary 1997]. Chlorreservoirs sind HCl und ClONO₂ [Stolarski und Cicerone 1974], [Rowland et al. 1976], die jedoch durch Reaktionen mit OH oder Photolyse wieder in aktive Radikale zurückverwandelt werden können. Somit bestimmen die Ratenkonstanten für die beteiligten Reaktionen und die einfallende Sonnenstrahlung die Aufteilung in aktive Radikale und Reservoirgase. Die Bromreservoirs HBr und BrONO₂ sind weniger stabil als die Chlorreservoirs, so dass Brom 40–100 mal effektiver zur Ozonzerstörung beitragen kann [Garcia und Solomon 1994]. Allerdings sind derzeit die stratosphärischen Bromkonzentrationen etwa 200 mal geringer als die stratosphärischen Chlorkonzentrationen [Schauffler et al. 1993], [Wamsley et al. 1998].

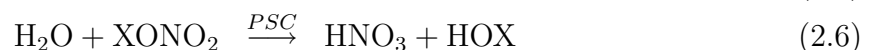
Geht man von einer reinen Gasphasenchemie aus, so ist der NO_x-Zyklus der wichtigste Abbauzyklus in der mittleren Stratosphäre, während der ClO_x-Zyklus in der oberen Stratosphäre und oberhalb davon der HO_x-Zyklus dominant ist. In der unteren Stratosphäre ist eine Abwandlung des HO_x-Zyklus bestimmend, bei der die Rückgewinnung von OH durch eine Reaktion von HO₂ mit Ozon erfolgt [Johnston und Podolske 1978].

Wie in den nächsten Abschnitten erklärt wird, spielen jedoch auch heterogene Reaktionen an der Oberfläche von Aerosolen und polaren stratosphärischen Wolken eine bedeutende Rolle in der Ozonchemie.

2.1.1.3 Ozonabbau in den Polargebieten

Messungen, die eine deutliche Abnahme der Ozonwerte über der Antarktis zeigen, wurden als erstes von Farman et al. [Farman et al. 1985] veröffentlicht. Farman et al. zeigten anormal und mit den Jahren zunehmend niedrige Ozonwerte im antarktischen Frühling über Halley Bay, die seit den siebziger Jahren auftraten. Diese Beobachtungen wurden durch die Auswertung von Satellitenmessungen bestätigt und eine geographische Ausdehnung dieser Ozonverluste über die gesamte Antarktis gezeigt [Stolarski et al. 1986]. Das Phänomen bekam den Namen „Ozonloch“, obwohl es sich nicht um ein Loch in der Ozonschicht, sondern um einen Rückgang der Ozonwerte um ca. 50% handelt unter einen Wert von 220 DU², der als willkürliche Grenze für das antarktische Ozonloch angesetzt wird. Dieser Rückgang erreicht sein Maximum im September bis November und wird durch einen Abbau des Ozon im Höhenbereich zwischen 12 und 25 km verursacht.

Nach heutigem Kenntnisstand entsteht das Ozonloch durch ein Zusammenspiel von dynamischen und chemischen Prozessen. In der Polarnacht kühlt sich die polare Stratosphäre durch Strahlungskühlung ab. Durch den entstehenden Temperaturgradienten bildet sich über der Antarktis ein thermisch induzierter, stabiler, zirkumpolarer Wirbel (polarer Vortex), der die Luftmassen über der Antarktis von den Luftmassen über den mittleren Breiten trennt. In der kalten polaren Stratosphäre bilden sich bei ausreichend tiefen Temperaturen polare, stratosphärische Wolken (*Polar Stratospheric Clouds* PSC), bei denen zwischen zwei Typen unterschieden wird. PSC vom Typ I bestehen aus unterkühlten, ternären Lösungen von HNO₃, H₂SO₄ und H₂O oder festen Salpetersäure-Trihydrat-Partikeln (*Nitric acid trihydrate* NAT: HNO₃ · (H₂O)₃), die sich bei Temperaturen um 195 K bilden; PSC vom Typ II entstehen bei Temperaturen unterhalb von 188 K, dem Frostpunkt von Wasser, durch Bildung von Wassereiswolken. Insbesondere die Bildung und Zusammensetzung der PSC vom Typ I ist jedoch noch nicht vollständig geklärt. Einen Überblick über den Stand der Forschung findet man in [Europäische Kommission 1997], [Solomon 1999]. An der Oberfläche der polaren, stratosphärischen Wolken können heterogene Reaktionen stattfinden, die in der Gasphase aufgrund der fehlenden Aktivierungsenergie nicht ablaufen können und durch die die Halogenreservoirgase in photolabile Halogenverbindungen überführt werden (X = Cl, Br):



Gleichzeitig werden durch diese Reaktionen die Stickoxide in den polaren, stratosphärischen Wolken gebunden und der Gasphase entzogen, so dass sie nicht mehr durch Photolyse freigesetzt werden können. Durch Sedimentation der Wolken können die Stick-

²Die Einheit Dobson *Unit* (DU) gibt in 1/100 mm die Dicke der Ozonschicht unter Standardbedingungen (p = 1013 hPa, T = 273 K) an. 1 DU entspricht 2,687 · 10¹⁶ Moleküle cm⁻².

oxide und Wasser sogar dauerhaft aus der Stratosphäre entfernt werden (Denitrifizierung, Dehydrierung). Dadurch ist dann eine Deaktivierung der aktiven Radikale durch Überführung in ihre Reservoorgase erschwert. Am Ende der Polarnacht enthält die Luft im polaren Wirbel hohe Konzentrationen von aktiven Halogenverbindungen und geringe Konzentrationen von Stickoxiden und Wasserdampf („gestörte Chemie“). Sie ist vorkonditioniert für den bei Sonnenaufgang einsetzenden Ozonabbau.

Mit dem Aufgang der Sonne beginnt die photolytische Spaltung der photolabilen Halogensubstanzen Cl_2 , Br_2 , HOCl und HOBr und daran anschließend der katalytische Ozonabbau. Da bei niedrigem Sonnenstand die Konzentration von atomarem Sauerstoff aus der Photolyse von O_2 und O_3 gering und damit die Rückgewinnung des Katalysators nach Reaktion (2.3) nicht effizient ist, verläuft der Ozonabbau unter den besonderen Bedingungen des polaren Wirbels (hohe ClO -Konzentrationen, tiefe Temperaturen) zusätzlich nach dem ClO-ClO -Zyklus [Molina und Molina 1987] und dem Br-Cl -Zyklus [McElroy et al. 1986]. Das im Br-Cl -Zyklus gebildete OCIO wird tagsüber zu ClO und atomarem Sauerstoff photolysiert und trägt damit nicht zum Ozonabbau bei. Da aber diese Reaktion die einzig bekannte, signifikante Quelle von OCIO in der Atmosphäre ist, kann die OCIO -Konzentration, die in Abhängigkeit vom Sonnenzenithwinkel und der ClO -Konzentration proportional zum Produkt der Konzentrationen von BrO und ClO , als Indikator für die Halogenaktivierung angesehen werden [Solomon et al. 1987], [Wahner, et al. 1989], [Schiller et al. 1990], [Sessler et al. 1995], [Schiller et al. 1996], [Kreher et al. 1996].

Mit zunehmender Sonneneinstrahlung erwärmt sich die polare Stratosphäre. Der polare Wirbel bricht auf, so dass ozon- und stickoxidhaltige Luft aus mittleren Breiten einströmen kann, und die polaren, stratosphärischen Wolken verdampfen. Dadurch stehen wieder Stickoxide und Wasserdampf für die Bildung von Reservoorgasen zur Verfügung. Der katalytische Ozonabbau endet und die Ozonschicht regeneriert sich.

Im arktischen Frühling kommt es nicht zu einem so dramatischen Ozonabbau wie im antarktischen Frühling. Dies ist durch Unterschiede in der Dynamik und in der Temperatur der polaren Stratosphären begründet, da die chemischen Substanzen und Prozesse in beiden polaren Stratosphären die gleichen sind [Solomon 1999 und Referenzen darin]. Aufgrund des geringeren Temperaturgradienten in der Stratosphäre und der komplexeren Land-See-Verteilung ist der arktische polare Wirbel weniger stabil und isoliert als der antarktische polare Wirbel. Er wird oft durch planetare Wellen verformt und zu mittleren Breiten hin verschoben. Die Temperatur in der arktischen Stratosphäre ist im Winter etwa 10 K höher als in der antarktischen Stratosphäre und die arktische Stratosphäre erwärmt sich im Frühjahr früher [Solomon 1999], so dass nur für eine kurze Zeit am Ende der Polarnacht kalte Temperaturen bei gleichzeitiger Sonneneinstrahlung herrschen. Durch die höheren Temperaturen in der arktischen Stratosphäre bilden sich weniger polare stratosphärische Wolken, so dass weniger Oberflächen für heterogene Reaktionen zu Halogenaktivierung zur Verfügung stehen, die Denitrifizierung der Stratosphäre wesentlich geringer ist und eine Dehydrierung fast gar nicht auftritt. Es wird also keine so starke Vorkonditionierung wie in der Antarktis erreicht. Die höheren Temperaturen verursachen auch einen thermischen Zerfall von Cl_2O_2 , so dass die Effektivität des ClO-ClO -Zyklus abnimmt [McKenna et al. 1990], [MacKenzie et al. 1996]. Am Ende der Polarnacht kommt es zu einer frühen Erwärmung und einem frühen Aufbrechen des

Wirbels, so dass durch das Verdampfen etwaiger polarer, stratosphärischen Wolken und die Zuführung von stickoxid- und ozonhaltiger Luft aus mittleren Breiten sehr rasch wieder Stickoxide zum Aufbau der Halogenreservoirs zu Verfügung stehen und Ozonverluste ausgeglichen werden.

Bei der Untersuchung und Quantifizierung des chemischen Ozonabbaus in der Arktis müssen die komplexen, dynamischen Prozesse in der arktischen Stratosphäre, die zu Variationen in den Ozonkonzentrationen in der gleichen Größe wie der chemische Ozonabbau führen, berücksichtigt werden. Um chemische und dynamische Einflüsse auf die Ozonkonzentrationen zu trennen, werden verschiedene Methoden verwendet. Eine Methode ist, gleichzeitig die Konzentrationen von Ozon und von einem chemisch inerten Tracer (N_2O , CH_4 , HF) zu messen, deren Verhältnis durch Transportprozesse innerhalb des polaren Vortex nicht geändert wird. Abweichungen von diesem festen Verhältnis werden durch chemischen Ozonabbau verursacht [Proffitt et al. 1993], [Manney et al. 1994], [Müller et al. 1997a], [Müller et al. 1997b]. Bei einer anderen Methode werden die dynamischen Effekte auf die Ozonkonzentrationen mit Hilfe von Trajektorien berechnet und die berechneten Ozonkonzentrationen mit den gemessenen Werten verglichen, um dadurch chemischen Ozonabbau festzustellen [Manney et al. 1995], [Manney et al. 1996]. Mit Hilfe von Trajektorien kann auch der Weg einer Luftmasse verfolgt werden, aus einer großen Anzahl von Ozonsondenmessungen diejenigen herausgesucht werden, die die gleiche Luftmasse vermessen haben und deren Messungen verglichen werden [von der Gathen et al. 1995], [Rex et al. 1998]. Die Vorausberechnung solcher Trajektorien während einer Messkampagne kann zu einem gezielten Aufstieg von Ozonsonden benutzt werden [Rex et al. 1997], [Rex et al. 1999]. Mit diesen Methoden wurde in der Arktis lokal ein chemisch verursachter Ozonabbau von 50 bis 160 DU [Müller et al. 1997b] gefunden. Generell hängt der Ozonabbau in der Arktis sehr stark von den meteorologischen Randbedingungen des jeweiligen Winters ab. In den neunziger Jahren hat es eine Reihe von ungewöhnlich kalten Wintern in der Arktis gegeben, in denen es zu einem signifikanten Ozonabbau kam [Pawson und Naujokat 1997], [Salawitch 1998]. Ob diese Reihe kalter Winter mit dem anthropogenen Treibhauseffekt [Austin et al. 1992], [Shindell et al. 1998] [Salawitch 1998] zusammenhängt, ein Rückkopplungseffekt des Ozonabbaus ist [Randel und Wu 1999] oder andere Gründe hat, ist derzeit noch ungeklärt.

2.1.1.4 Ozonabbau in den mittleren Breiten

Eine Analyse von Ozonmessreihen der Jahre 1979 bis 1994 mit den SBUV (*Solar backscatter ultraviolet spectrometer*)–Instrumenten zeigt eine jährlich gemittelte Abnahme der Ozonsäule um 4% pro Jahrzehnt in den nördlichen, mittleren Breiten und um 3–6% in den südlichen, mittleren Breiten, wobei der Fehler 1% beträgt [Harris et al. 1997]. Die stärkste Abnahme wird im Winter und im Frühling beobachtet, während der Trend im Sommer nur schwach ausgeprägt ist. Der größte Teil des Ozonabbaus in den nördlichen Breiten findet in der unteren Stratosphäre zwischen 12 und 20 km statt [Miller et al. 1995].

Eine Reihe von periodischen und sporadischen Vorgängen beeinflusst die Ozonsäule in den mittleren Breiten. Die periodischen Schwankungen der solaren Einstrahlung durch den elfjährigen Sonnenzyklus führen zu Variationen der Ozonwerte von 1–2%; die periodi-

schen Schwankungen in den globalen Windfeldern (z. B. *El Nino/Southern Oscillations* ENSO oder *Quasi-Biennial Oscillation* QBO) verursachen Variationen der tropischen Ozonsäule von einigen Prozent. **was ist mit NAO? Zitate?** [Hood 1997, JGR 102 13079], [Jäger J. Atmos Chem 10, 273 1990], [McCormack 1997 JGR 102, 13711 (1997)], [Zerefos, JGR 99 25741 1994], [Bojkov 1993 GRL 20 1351] Durch Vulkanausbrüche, z. B. den Ausbruch des El Chino 1981 und des Mount Pinatubo 1991, wird SO₂ in die Stratosphäre eingebracht, das zu flüssigen Schwefelsäureaerosolen umgewandelt wird. An diesen Oberflächen können heterogene Reaktionen stattfinden, bei denen N₂O₅ hydrolysiert und Halogene aktiviert werden, die dann katalytisch Ozon abbauen [Hofman, GRL 21, 65 (1994)], [McGee, GRL 21, 2801 (1994)], [Solomon, JGR 101, 6713 (1996)], [Solomon, GRL 25, 1871 (1998)]. Dies spielt besonders bei den derzeitigen hohen Belastungen der Stratosphäre mit Halogenverbindungen eine Rolle, höhere Aerosolbelastungen durch Vulkanausbrüche in den sechziger Jahren hatten nur geringe Auswirkungen auf die Ozonwerte [Bojkov, JGR 100, 25867 (1995)].

Auch die Mischung von Luft aus den mittleren Breiten mit ozonarmer Luft aus den polaren Wirbeln beim Aufbrechen der Wirbel kann zu einer Ozonabnahme in den mittleren Breiten führen, in den südlichen mittleren Breiten beträgt die Abnahme 1–2% [Sze JGR 94, 11521 1989], [Prather 1990, JGR 95 3449], [Pitari JGR 97 8075 1992]. Auch ein Transport von Luft insbesondere aus dem arktischen Polarwirbel kann eine Ozonabnahme in den mittleren Breiten verursachen, jedoch reichen die Transporte nicht aus, um den Trend zu erklären [Schoeberl 1992 JGR 97 7859], [Tuck 1992 JGR 97 7883], [Wauben JGR 102, 1229 1997], [Tuck 1997 JGR 102 28215], [Jones GRL 22 3485, 1995], [Lutman 1997, JGR 102 1479], [Waugh JGR 99 1071 1994], [Chipperfield 1996, GRL 23 559], [Grewe 1998 JGR 103, 25417].

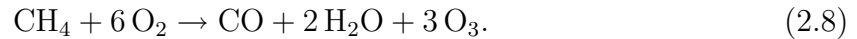
Durch diese Vielzahl von Vorgängen, die Einfluß auf die Ozonwerte in mittleren Breiten haben, ist ein quantitatives Verständnis der Ozonabnahme in mittleren Breiten noch nicht erreicht. **weitere brauchbare Zitate:** Crutzen, Ref 27, Tellus 51 A-B (1999), 123–146; Logan (1981) JGR 86, 7210–7254; Crutzen und Gidel, JGR 88, 6641–6661 (1983)

2.1.1.5 Ozon in der Troposphäre

10% des atmosphärischen Ozons befindet sich in der Troposphäre. Ein Teil des troposphärischen Ozons stammt aus der Stratosphäre und gelang durch stratosphärisch–troposphärische Austauschprozesse in die Troposphäre. Der andere Teil des troposphärischen Ozons wird durch photochemische Reaktionen in der Troposphäre selbst gebildet. Es lässt sich jedoch nur schwer quantifizieren, wieviel troposphärischen Ozon aus der Stratosphäre stammt und wieviel in-situ gebildet wird [Kowol–Santen, Schliersee 97, S.43], [Crutzen 1999, Referenz 27 bei M. Buchwitz]. Die wichtigste Reaktion zur Bildung von Ozon in der Troposphäre ist die Photolyse von NO₂ zu NO und atomarem Sauerstoff und die anschließende Reaktion des atomaren Sauerstoffs mit O₂ zu Ozon. Das bei NO₂-Photolyse entstehende NO kann wieder mit Ozon zu NO₂ und O₂ zurückreagieren. Da jedoch das NO auch mit HO₂ und anderen Peroxyradikalen unter der Bildung von NO₂ reagieren kann, kommt es effektiv zu einer Ozonproduktion.

Auch bei der Methanoxidation entsteht Ozon. Die Nettoreaktion des klassischen

Methan–Stickoxid–Prozesses lautet



Zitat Wayne? Roedel (da ist es her)? Daneben gibt es noch eine Vielzahl ähnlicher Prozesse mit anderen Verzweigungen zur Methanoxidation [**Logan 1981 nach Roedel**] **ode Wayne?** Bei der Oxidation des durch die Reaktion (2.8) entstehenden CO wird bei hohen Stickoxidkonzentrationen ($[\text{NO}]/[\text{O}_3] > 2, 5 \cdot 10^{-4}$) Ozon erzeugt und bei niedrigen Stickoxidkonzentrationen Ozon abgebaut [**Crutzen und Gidel 1993**] **nach Roedel**. Bei hohen Stickoxidkonzentrationen reagiert das bei der Oxidation entstehende HO_2 mit NO zur NO_2 , aus dem durch photolytische Spaltung und Reaktion des atomaren Sauerstoffs mit O_2 Ozon entsteht, bei niedrigen NO–Konzentrationen reagiert das HO_2 mit Ozon zu OH und O_2 .

Stickoxide und Kohlenwasserstoffe werden durch Verbrennung fossiler Brennstoffe in der Industrie, in Kraftwerken, Haushalten und im Verkehr erzeugt. In stark verschmutzten Gebieten können sich daher bei geringen Luftaustausch und starker Sonneneinstrahlung durch die oben beschriebenen Prozesse hohe Ozonkonzentrationen bilden. Zusammen mit den gleichzeitig durch die starke Sonneneinstrahlung erzeugten, weiteren Oxidantien (HNO_3 , HO_2 , Peroxyacetylnitrat) bilden sie den sogenannten photochemischen Smog. Dieses Phänomen tritt im Sommer in Großstädten auf.

Auch durch Biomasseverbrennung in den Tropen werden Stickoxide und Kohlenwasserstoffe freigesetzt. Dies führt ebenfalls zu erhöhten troposphärischen Ozonkonzentrationen, wie sie über dem Südatlantik als Folge der Biomassenverbrennung in Afrika und Südamerika beobachtet wurden [**Fishman Science 252, 1693 (1991)**], [**Crutzen Science 250 1669 (1990)**] [Fishman et al. 1996].

2.1.2 NO_2

NO_2 spielt eine wichtige Rolle in der atmosphärischen O_3 –Chemie. Zum einen kann es selbst mit O_3 reagieren, zum anderen beeinflusst es durch mögliche Reaktionen die Konzentrationen anderer, an der O_3 –Chemie beteiligter, atmosphärischer Spurengase. Die Details sind in der stratosphärischen und troposphärischen Chemie unterschiedlich. Deshalb wird in diesem Kapitel zuerst die stratosphärische Chemie, unterteilt sind Gasphasen–Chemie und heterogene Prozesse, behandelt. Im Anschluss daran wird auf die troposphärische Chemie eingegangen.

Die Quelle von stratosphärischem NO_2 ist biogenes N_2O , das aus der Troposphäre in die Stratosphäre transportiert wird und dort mit angeregtem Sauerstoff aus der Ozonphotolyse entweder zu NO oder zu N_2 oder O_2 reagiert. Das entstehende NO steht mit NO_2 durch die Reaktion mit O_3 und die Photolyse von NO_2 tagsüber in mittleren Breiten unterhalb von 40 km Höhe im photochemischen Gleichgewicht [Brasseur und Solomon, 1986]. Deshalb werden NO und NO_2 als NO_x zusammengefasst und als „*active nitrogen*“, [Brasseur et al. 1999] bezeichnet. Für Ozon sind die Reaktionen, durch die NO und NO_2 ineinander umgewandelt werden, ein Nullzyklus, bei dem weder Ozon produziert noch abgebaut wird. In der mittleren und oberen Stratosphäre reagiert NO_2 jedoch auch mit atomarem Sauerstoff aus der Ozonphotolyse anstatt photolysiert zu werden. Dann liegt der in Kapitel 2.1.1.2 beschriebene NO_x –Zyklus [Crutzen 1970] vor, der zum

katolytischen Abbau von Ozon führt. Durch Reaktionen mit O_3 , OH , ClO , HO_2 und NO_3 kann NO_2 in andere reaktive, oxidierte Stickstoffverbindungen, die als NO_y ³ bezeichnet werden, umgewandelt werden. Aus diesen Verbindungen wird es durch Photolyse wieder freigesetzt. Somit beeinflusst die NO_2 -Konzentration die Konzentration anderer atmosphärischer Spurengase und wirkt sich auf die O_3 -Chemie aus. Beispielsweise begrenzt NO_2 durch die Reaktion mit OH , HO_2 , ClO und BrO unter der Bildung der Reservoirgase HNO_3 , HO_2NO_2 , $ClONO_2$ und $BrONO_2$ den katalytischen Ozonabbau durch den HO_x -, ClO_x - und BrO_x -Zyklus.

Die Partitionierung zwischen den NO_y -Verbindungen und damit die NO_2 -Konzentration ist abhängig von der geographischen Breite und der Höhe der Luftmasse, von der Jahres- und Tageszeit [Brasseur et al. 1999]. Daher ergibt sich sowohl ein Tages- als auch ein Jahresgang für die NO_2 -Konzentration. Während der Nacht wird kein NO produziert und das existierende NO zu NO_2 und weiter zu NO_3 oxidiert, die im Gleichgewicht mit N_2O_5 stehen. Die NO_2 -Konzentration nimmt also ab. Bei Sonnenaufgang werden NO_3 , NO_2 und N_2O_5 mit unterschiedlichen Photolyseraten photolysiert. Da die Photolyse von NO_3 und NO_2 sehr schnell abläuft, die Photolyse von N_2O_5 zu NO_2 und NO_3 aber langsamer, nimmt die NO_2 -Konzentration bei Sonnenaufgang rasch ab und steigt dann aufgrund der Freisetzung von NO_2 durch N_2O_5 -Photolyse langsam wieder an. Der Jahresgang der NO_2 -Konzentration wird durch Transportprozesse und die Photolyse von N_2O_5 bestimmt. Die photochemische Lebensdauer von NO_2 ist lang genug [Brasseur und Solomon, 1986], so dass über den Tropen produziertes NO_x in höhere Breiten transportiert wird und dort absinkt. Die Photolyse von N_2O_5 , bei der NO_2 freigesetzt wird, ist ein langsamer Prozess, so dass die NO_2 -Konzentration mit abnehmender Tageslänge abnimmt. Zusätzlich wird bei kalten Temperaturen auch weniger N_2O_5 durch Stoßprozesse in NO_3 und NO_2 umgewandelt. Dadurch hat der Jahresgang der NO_2 -Konzentration ein Minimum im Winter und ein Maximum im Sommer.

Durch ein Zusammenspiel von Transportprozessen und homogener Chemie kann auch ein der Besonderheiten der stratosphärischen Chemie im Winter in nördlichen Breiten erklärt werden, das sogenannte Noxon-Kliff [Noxon, 1979]. Dabei handelt es sich um eine starke Abnahme der NO_2 -Säule mit der geographischen Breite nördlich des 50. Breitengrades. Grund dafür ist der Transport von Luftmassen aus dem polaren Vortex nach Süden. Diese weisen geringere NO_2 -Konzentrationen auf, da in der Polarnacht NO_2 zu N_2O_5 umgesetzt wurde. Dieses wird bei Sonnenstrahlung nur langsam wieder photolysiert, so dass die NO_2 -Säulen noch eine Zeitlang niedrig bleiben.

Die NO_2 -Konzentration wird auch durch heterogene Reaktionen in der Atmosphäre beeinflusst. An polaren stratosphärischen Wolken (vergleiche Kapitel 2.1.1.3) und Sulfataerosolen reagieren die NO_2 -Reservoirs N_2O_5 , $ClONO_2$ und $BrONO_2$ zu HNO_3 und photolabilen Halogenverbindungen. Die Folgen dieser Reaktionen sind eine erhöhte Halogenaktivierung und geringere NO_2 -Konzentrationen, so dass weniger NO_2 zur Bildung von Halogenreservoirs und damit zur Begrenzung von katalytischen Ozonabbauzyklen zur Verfügung steht. Durch Vulkanausbrüche wird die Menge an Sulfataerosol erhöht. Tatsächlich wurden nach Vulkanausbrüchen geringere NO_2 -Säulen beobachtet [Brasseur

³ NO_y besteht aus NO , NO_2 , NO_3 , N_2O_5 , HNO_3 , $HONO$, HO_2NO_2 , $XONO_2$ ($X=Cl, Br$), $RC(O)O_2NO_2$ und $RONO_2$, wobei R ein organischer Rest ist. NO_y wird auch als „total reactive nitrogen“ [Brasseur et al. 1999] bezeichnet.

et al. 1999]. Der Unterschied zwischen der Reaktion der NO_2 -Reservoire an polaren stratosphärischen Wolken und an Sulfataerosolen liegt im Aggregatzustand des entstehenden HNO_3 . Wie schon in Kapitel 2.1.1.3 beschrieben, entsteht bei der Reaktion an polaren stratosphärischen Wolken festes HNO_3 , das in den polaren stratosphärischen Wolken gebunden wird. Wenn die polaren stratosphärischen Wolken sedimentieren, werden die Stickoxide der Atmosphäre dauerhaft entzogen (Denitrifizierung). Bei der Reaktion an Sulfataerosolen entsteht gasförmiges HNO_3 , aus dem durch Photolyse wieder NO_2 freigesetzt werden kann.

Der Hauptanteil des troposphärischen NO_x ist anthropogen verursacht. Daher ist die NO_x -Konzentration einer Luftmasse abhängig vom geographischen Ort, von der Höhe der Luftmasse und von Transportprozessen. Sie variiert über mehrere Größenordnungen zwischen ozeanischen Gebieten und ländlichen, kontinentalen Regionen [Brasseur et al. 1999].

Die NO_x -Konzentration hat großen Einfluss auf die O_3 - und OH -Konzentration, also auf die Oxidationskraft der Atmosphäre. Da die Konzentration atomaren Sauerstoffs in der Troposphäre vernachlässigbar klein ist, kann kein katalytischer Abbau von O_3 durch NO_x wie beim NO_x -Zyklus stattfinden. Stattdessen kommt es zu einer katalytischen O_3 -Produktion durch NO_x . Die wichtigsten katalytischen Zyklen sind der CO - und der CH_4 -Zyklus, bei denen CO bzw. CH_4 oxidiert werden und O_3 entsteht [Brasseur et al. 1999], [Roedel 2000]. Die Effizienz der O_3 -Produktion hängt von der NO_x -Konzentration ab: bei niedriger NO_x -Konzentration, wenn NO -Konzentration und die Konzentration der Peroxyradikale nicht sehr voneinander abhängen, ist die Effizienz der O_3 -Produktion hoch, und die Produktion von O_3 ist proportional zur NO -Konzentration. Liegt die NO_x -Konzentration jedoch unter einer bestimmten Grenze⁴, so kommt es zu einem Ozonabbau, weil die am Zyklus beteiligten Radikale nicht mit NO , sondern untereinander und mit O_3 reagieren. Bei hohen NO_x -Konzentrationen nimmt die Effizienz der O_3 -Produktion, weil mehr OH entsteht, das NO_2 in sein Reservoir HNO_3 überführt, und die hohe NO_x -Konzentration die Konzentration anderer, an der O_3 -Produktion beteiligter Radikale beeinflusst. Da jedoch die NO_x -Konzentration hoch ist, kommt es auch bei geringer Effizienz zu einer hohen O_3 -Produktion und hohen O_3 -Konzentrationen.

Die NO_x -Konzentration beeinflusst auch – wie schon oben erwähnt – die OH -Konzentration. Bei sehr geringen NO_x -Konzentrationen ist die HO_x -Partitionierung hauptsächlich durch den HO_x -Zyklus bestimmt. Da NO mit HO_2 zu OH und NO_2 reagiert, beeinflusst die NO_x -Konzentration die Partitionierung zugunsten von OH . NO_2 überführt OH und HO_2 in die Reservoire HNO_3 und HO_2NO_2 und bewirkt einen Abbau von HO_x .

2.1.3 SO_2

SO_2 spielt sowohl in der troposphärischen als auch in der stratosphärischen Chemie eine Rolle. Sein Volumenmischungsverhältnis in der Troposphäre ist sehr variabel, da wegen seiner kurzen Lebensdauer (ein bis vier Tage) die Verteilung und Stärke seiner Quellen und meteorologische Bedingungen einen großen Einfluss auf die globale

⁴Diese Grenze liegt zum Beispiel zwischen 5 und 30 pptv mittags in der unteren Troposphäre fern von verschmutzten Gebieten [Brasseur et al. 1999]

Verteilung haben. In der freien Troposphäre in Reinluftgebieten ist das Volumenmischungsverhältnis typischerweise kleiner als 100 pptv ⁵ [Putaud et al. 1992], [Thornton et al. 1999], während es in verschmutzter, kontinentalen Luft mehr als 1 ppbv ⁶ beträgt [Warneck 1988 und darin enthaltene Referenzen], [Eisinger und Burrows 1998], [Zerefos et al. 2000]. SO₂ entsteht bei der Oxidation biogener Schwefelverbindungen wie H₂S, CS₂ und Dimethylsulfid (DMS, CH₃SCH₃). Letzteres wird von Algen im Ozean freigesetzt und hat von den natürlichen Schwefelverbindungen die höchste Emissionsrate [Bates et al. 1992]. Diese biogenen Quellen dominieren auf der Südhalbkugel [Bates et al. 1992]. Auf der Nordhalbkugel hingegen dominieren anthropogene Quellen [Bates et al. 1992]. SO₂ wird bei der Verhüttung von Erzen, bei der Papierherstellung und hauptsächlich bei der Verbrennung von Kohle und Öl freigesetzt [Howells 1995], weshalb die höchsten Konzentrationen von troposphärischen SO₂ in den Industriegebieten Europas und Nordamerikas mit einem Maximum im Winter gemessen werden [Warneck 1988]. Das troposphärische SO₂ wird durch OH zu SO₃ oxidiert, das dann in der Gas- oder flüssigen Phase mit H₂O zu H₂SO₄ reagiert oder zu Sulfat weiteroxidiert wird. H₂O₄ besitzt einen niedrigen Sättigungsdampfdruck, der durch die Gegenwart von Wasserdampf nochmals reduziert wird. Dadurch kommt es leicht zu einer Übersättigung und homogenen Kondensation der H₂O₄/H₂O-Dämpfe (homogene Nukleation), durch die H₂O₄/H₂O-Kondensationsaerosole gebildet werden. Bei niedrigen, noch nicht zur binären Nukleation ausreichenden Übersättigungen kann es zu einer heterogenen Kondensation an schon bestehenden Aerosolteilchen oder zu einer Partikelbildung unter der Beteiligung von Ionen kommen. Die gebildeten Sulfataerosole stellen sowohl in maritimer als auch in kontinentaler Umgebung die Hauptquelle für Kondensationskeime zur Wolkenbildung dar **Twomey 1977 nach Brasseur**. H₂SO₄ ist auch einer der Hauptbestandteile des sauren Niederschlages, der die Vegetation schädigt [Schindler 1988], [Howells 1995] und zur Versauerung des Erdbodens führt. Durch die Versauerung des Erdbodens werden die Pflanzenwurzeln geschädigt, das Pflanzenwachstum geschwächt, die Erträge von Nutzpflanzen vermindert [Howells 1995] und giftige Metalle aus dem Erdboden gelöst [Schindler 1988], [Howells 1995]. Diese gelangen dann in Flüsse und Seen, wo sie zusammen mit der Versauerung des Wassers die Fischbestände schädigen [Schindler 1988].

Durch die Umwandlung in H₂SO₄ oder Sulfate verbleibt das meiste SO₂ in der Troposphäre und wird durch trockene und nasse Deposition wieder entfernt. Stratosphärisches SO₂ entsteht durch die Photolyse von OCS oder durch dessen Reaktion mit atomarem Sauerstoff und anschließender Oxidation des entstehenden atomaren Schwefels oder Schwefelmonoxids. OCS hat natürliche Quellen in der Troposphäre (Emission von Pflanzen), entsteht dort durch die Oxidation von CS₂ oder wird bei der Verbrennung von Biomasse freigesetzt. Es gelangt in die Stratosphäre, da seine Wasserlöslichkeit und Reaktivität gering sind. Das aus OCS erzeugte stratosphärische SO₂ wird wie das troposphärische SO₂ zu Sulfaten oder H₂SO₄ oxidiert, das dann wie in der Troposphäre durch homogene oder heterogene Nukleation Aerosole bildet. Dieser Prozess wurde 1976 von Crutzen [Crutzen 1976] zur Erklärung der „Junge-Schicht“ vorgeschlagen, einer stratosphärischen Aerosolschicht aus Schwefelsäuretröpfchen und Sulfatteilchen in etwa 20 km

⁵parts per trillion by volume, 10⁻¹²

⁶parts per billion by volume, 10⁻⁹

Höhe. Messungen von OCS-Vertikalprofilen bestätigen den vorgeschlagenen Prozess [Engel und Schmidt 1994]. Durch die Photolyse von SO_2 , die in Höhen oberhalb von 20 km möglich ist, und die Reaktion des entstehenden atomaren Sauerstoffs mit O_2 kann katalytisch Ozon erzeugt werden [Bekki 1993].

Neben der Erzeugung von SO_2 in der Stratosphäre durch die Photolyse und Oxidation von OCS kann SO_2 durch Flugzeugemissionen [Bekki und Pyle 1992] und Vulkanausbrüche in die Stratosphäre eingetragen werden. Dadurch werden zusätzliche Aerosole in der Stratosphäre gebildet **Osborne 1995 nach Brassuer**. Sie stellen zusätzliche Oberflächen für heterogene Reaktionen zur Halogenaktivierung zur Verfügung und tragen damit zum stratosphärischen Ozonabbau bei (siehe Kapitel 2.1.1.4) [Hofman und Solomom 1989] [Granier und Brasseur 1992]. Durch die Veränderung des Strahlungsfeldes durch Absorption, Emission und Streuung können sie die Ozonverteilung und das Klima beeinflussen [Hofman und Solomon 1989].

weitere Zitate: Twomey Atmospheric aerosols, Elsevier 1977, Signatur: a geo 066.8/349; Bekki (1993) Nature 362, 331; Hofmann und Solomon (1989) JGR 94, 5029

2.2 Atmosphärenbeobachtung vom Satelliten

Um die chemischen und physikalischen Prozesse, die in der Erdatmosphäre ablaufen, zu erforschen und die in Kapitel 2.1 beschriebenen Veränderungen zu erkennen und zu überwachen, ist eine globale Beobachtung der Erdatmosphäre erforderlich. Notwendig sind globale Messungen der O_3 -Verteilung, der an der O_3 -Chemie beteiligten Spezies und der den Wärmehaushalt des Systems Erde beeinflussenden Spurengase. Die Beobachtung der Erdatmosphäre kann mit boden-, ballon-, flugzeug- oder raketengestützten Messsystemen durchgeführt werden. Solche Messungen sind jedoch immer lokal begrenzt. Kontinuierliche, globale Messungen der Spurengasverteilungen in der Erdatmosphäre können nur mit satellitengestützten Messsystemen durchgeführt werden.

Die Konfiguration eines Messsystems, das aus Satellit und Messinstrument besteht, ist abhängig von den Zielen der Mission. Bei der Auswahl der Konfiguration spielt unter anderem eine Rolle, welche atmosphärischen Spurengase mit welcher Messgenauigkeit durch die Mission beobachtet werden sollen, in welchen Volumenmischungsverhältnissen diese Spurengase üblicherweise vorliegen und ob Säulendichten und/oder Vertikalverteilungen gemessen werden sollen. Weiterhin beeinflussen räumliche und zeitliche Missionsziele die Auswahl der Konfiguration, beispielsweise welche Breiten- und Längengrade mit welcher räumlichen Auflösung durch die Messungen überdeckt werden sollen, in welchen Höhenbereichen und in welchen Zeiträumen (Tages- und Jahreszeiten) gemessen und in welchen Zeitabständen eine Messung am gleichen geographischen Ort wiederholt werden soll.

Entsprechend den Missionszielen müssen

- der Satellitenorbit
- die Messgeometrie
- der Spektralbereich und

- die spektroskopische Messtechnik

ausgewählt werden. Die unterschiedlichen Wahlmöglichkeiten, deren mögliche Kombinationen untereinander eine große Vielfalt von Messsystemen ergibt, werden im Folgenden erläutert, um die für SCIAMACHY gewählte Messkonfiguration in einen größeren Zusammenhang einzuordnen. Bei der Beschreibung der möglichen spektroskopischen Messtechniken werden nur solche Techniken beschrieben, die für Messungen im ultravioletten, sichtbaren und infraroten Spektralbereich in der Stratosphäre und Troposphäre, die auch das Ziel von SCIAMACHY sind, eine Rolle spielen.

Ein Satellitenorbit ist durch seine Höhe, seine Bahnperiode und seine Inklination charakterisiert. Die Inklination legt den Bereich der Breitengrade fest, in dem Messungen durchgeführt werden können. Durch die unterschiedlichen Perioden der Erddrehung und der Satellitenbahn wird während aufeinander folgender Satellitenorbits jeweils bei verschiedenen Längengraden gemessen. Mit einem polaren Orbit, der eine Inklination von etwa 90° hat, kann globale Überdeckung bei den Messungen erreicht werden. Bei einer sonnensynchronen Umlaufbahn, bei der der Äquator immer zur gleichen lokalen Zeit überflogen wird, ist die Position der Sonne zum Satelliten und damit die Beleuchtungsverhältnisse an einem durch Längen- und Breitengrad festgelegten Ort konstant. Mit einem geostationären Orbit kann ein festgelegtes Gebiet permanent beobachtet werden.

Drei Messgeometrien sind möglich: die Nadir-, die Limb- und die Okkultationsgeometrie. In Nadir-Geometrie ist das Gesichtsfeld des Messinstrumentes senkrecht nach unten zur Erdoberfläche gerichtet. Je nach Spektralbereich des Instrumentes wird entweder die von der Atmosphäre rückgestreute zusammen mit der in der Atmosphäre oder an der Erdoberfläche reflektierten Strahlung gemessen oder die von der Atmosphäre emittierte Strahlung detektiert. Messungen sind durch die Stratosphäre bis zur Wolkenobergrenze möglich, unter wolkenfreien Bedingungen kann auch die Troposphäre vermessen werden. Aus den Messungen können Säulendichten und Vertikalverteilungen der atmosphärischen Spurengase abgeleitet werden. Die Nadir-Geometrie eignet sich gut für den Nachweis stark absorbierender Spurengase, da im Vergleich zu den anderen Messgeometrien die Weglängen kurz sind. Die horizontale Auflösung der Messungen ist gut, da jeweils nur die Luftmasse unterhalb des Satelliten vermessen wird. Bei einigen Messinstrumenten, die in Nadir-Geometrie messen, wie zum Beispiel TOMS⁷ [Heath et al. 1975] oder GOME [Burrows et al. 1999b] wird zusätzlich ein beweglicher Spiegel eingesetzt, um auch Luftmassen seitlich der Subsatellitenbahn zu erfassen, so dass auch mit einer geringen Zahl von Umläufen eine globale Überdeckung erreicht werden kann. Die vertikale Auflösung der Messungen in Nadir-Geometrie ist gewöhnlich schlecht und die Ermittlung von Vertikalprofilen schwierig, da alle Höhenschichten in einer Messung gleichzeitig gemessen werden und durch die Auswertung voneinander getrennt werden müssen [Clerbeaux et al. 1998].

In Limb-Geometrie ist das Gesichtsfeld des Messinstrumentes tangential zur Erdoberfläche ausgerichtet und blickt in den Weltraum als Hintergrund der Messungen. Bei Benutzung eines beweglichen Spiegels kann die Tangentenhöhe kontinuierlich in einem Bereich von 0 bis maximal 150 km variiert werden. Gemessen wird abhängig vom Spektralbereich, in dem das Messinstrument arbeitet, die von der Atmosphäre in Richtung

⁷Total Ozone Mapping Spectrometer

des Instrumentes gestreute oder die von der Atmosphäre emittierte Strahlung. Durch die Ausrichtung des Messinstrumentes tangential zur Erdoberfläche ist in Limb-Geometrie die optische Weglänge etwa zwei Größenordnungen länger als in Nadir-Geometrie [Beer et al. 2001]. Der Vorteil der langen optischen Weglänge ist eine höhere Sensitivität der Messungen und der mögliche Nachweis auch geringer Spurengaskonzentrationen. Nachteilig ist jedoch, dass durch den langen Lichtweg die Wahrscheinlichkeit hoch, dass in den unteren Schichten der Atmosphäre Wolken in der Blickrichtung des Messinstrumentes liegen oder Sättigungseffekte durch Wasserdampf auftreten. Diese Probleme begrenzen den in Limb-Geometrie zugänglichen Höhenbereich auf die Stratosphäre und – unter wolkenfreien Bedingungen – die obere Troposphäre. Ein weiterer Nachteil der tangentialen Blickrichtung und des dadurch langen Lichtweges ist eine schlechte horizontale Auflösung der Messungen. Die vertikale Auflösung hingegen ist in Limb-Geometrie wesentlich höher als in Nadir-Geometrie, da die verschiedenen Höhenschichten nicht gleichzeitig, sondern nacheinander gemessen werden. Sie beträgt zwischen zwei und drei Kilometern [Fischer und Oelhaf 1994].

In Okkultationsgeometrie ist das Gesichtsfeld des Messinstrumentes wie in Limb-Geometrie tangential zur Erdoberfläche ausgerichtet. Anders als in Limb-Geometrie werden jedoch die Auf- oder Untergänge einer Lichtquelle, die sich außerhalb der Atmosphäre befindet, beobachtet und die durch die Atmosphäre transmittierte Strahlung gemessen. Als Lichtquelle dient bei den meisten Messinstrumenten, z. B. SAGE⁸ II [Mauldin et al. 1985] und III [McCormick et al. 1991], HALOE⁹ [Russell et al. 1993] und ILAS¹⁰ [Sasano et al. 1999], die Sonne, aber auch der Mond, wie z. B. bei SAGE III oder SCIAMACHY, oder Sterne, wie z. B. bei GOMOS¹¹ [Berteaux et al. 1991], können verwendet werden. Der in Okkultationsgeometrie zugängliche Höhenbereich ist wie in Limb-Geometrie durch die Wolkenobergrenze nach unten begrenzt, umfasst also im Allgemeinen die Stratosphäre und die Mesosphäre. Messungen in Okkultationsgeometrie haben die gleichen Vorteile wie die Messungen in Limb-Geometrie: eine hohe Sensitivität aufgrund der langen Weglänge und eine hohe Vertikalauflösung, bei ILAS beispielsweise 2 km [Sasano et al. 1999]. Ein weiterer Vorteil der Okkultationsgeometrie auch gegenüber Messungen in Limb-Geometrie ist die Durchführung von relativen Messungen, da vor oder nach der Aufnahme der durch die Atmosphäre transmittierten Strahlung die Strahlung oberhalb der Atmosphäre ohne Einflüsse der Atmosphäre gemessen werden kann. Dadurch sind die Messungen selbstkalibrierend und gut geeignet für die Beobachtung von Langzeittrends. Ein großer Nachteil von Messungen in Okkultationsgeometrie ist, dass die geographische Überdeckung der Messungen aufgrund der durch den Satellitenorbit festgelegten relativen Position von Erde, Lichtquelle und Satellit auf zwei schmale Breitengradstreifen jeweils bei Auf- und Untergang der Lichtquelle begrenzt ist. Mit der Sonne als Lichtquelle sind je nach Jahreszeit nur bestimmte Breiten der Messung zugänglich. Pro Tag kann nur eine begrenzte Anzahl von Auf- und Untergängen gemessen werden.

Die Auswahl des Spektralbereiches, in dem das Messinstrument arbeitet, ist abhängig

⁸Stratospheric Aerosol and Gas Experiment

⁹HALogen Occultation Experiment

¹⁰Improved Limb Atmospheric Spectrometer

¹¹Global Ozone Monitoring by Stars

von den atmosphärischen Spurengasen, die beobachtet werden sollen. Diese müssen in dem verwendeten Spektralbereich Übergänge zwischen ihren Energieniveaus mit möglichst hohen Übergangswahrscheinlichkeiten haben. Die Übergänge führen, wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben, zu für das jeweilige Spurengas charakteristischen spektralen Signaturen. Anhand dieser spektralen Signaturen werden aus den Messsignalen die Spurengaskonzentrationen und Vertikalverteilungen ermittelt. Idealerweise sollten in dem gewählten Spektralbereich, in dem ein Spurengas gemessen wird, keine Übergänge anderer Spurengase liegen, da sonst der Einfluss der Konzentrationen der verschiedenen Spurengase auf das Messsignal nicht voneinander zu trennen ist. Da dies jedoch nicht bei jedem Spurengas erreicht werden kann, müssen spezielle spektroskopische Messtechniken eingesetzt werden, um die Übergänge verschiedener Gase voneinander zu trennen oder schwache spektrale Signaturen, die von starken Signaturen überdeckt werden, messbar zu machen. Auf die spektroskopischen Messtechniken wird in späteren Absätzen eingegangen.

Die molekularen Übergänge der Spurengase können entweder in Absorption oder in Emission gemessen werden. Da in der Atmosphäre nur wenig elektronisch angeregte Moleküle vorliegen, sind Messungen der atmosphärischen Emission auf Rotations-Vibrations-Übergänge und reine Rotations-Übergänge beschränkt, die Strahlung im infraroten Spektralbereich bzw. im Mikrowellen und Submillimeterbereich emittieren. Absorptionsmessungen hingegen können sowohl im infraroten als auch im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich durchgeführt werden.

Bei spektroskopischen Messverfahren wird zwischen aktiven und passiven Verfahren unterschieden. Bei aktiven Messverfahren enthält der Messaufbau selbst eine Lichtquelle. Solche Verfahren werden von Satelliten aus nicht verwendet. Passive Messverfahren nutzen eine Strahlungsquelle, die nicht zum Messaufbau gehört. Die satellitengestützten, passiven Verfahren verwenden die Sonne, den Mond oder die Sterne als Strahlungsquelle, wenn in Absorption gemessen wird, oder nutzen die Eigenstrahlung atmosphärischer Gase, wenn in Emission gemessen wird.

Um die spektralen Signaturen verschiedener Spurengase voneinander zu trennen, werden entweder Spektrometer verwendet und die Strahlung bei einzelnen Wellenlängen oder in Abhängigkeit von der Wellenlänge gemessen oder es werden Filtertechniken benutzt, mit denen integral über einen festen Spektralbereich gemessen und dabei die gewünschte spektrale Signatur herausgefiltert wird. Bei den Spektrometern unterscheidet man zwischen Spektrometern, die dispergierende Elemente (Gitter, Prismen) enthalten, und Spektrometern, die interferometrisch arbeiten (Fourier-Transform-Spektrometer, Fabry-Perot-Interferometer).

Bei dispergierend arbeitenden Spektrometern ist die Auflösung durch die Größe des dispergierenden Elementes und durch Beugung begrenzt, so dass nur mittlere Auflösungen erreicht werden können. Außerdem schränkt der rechteckige Eintrittsspalt den Strahlungsdurchsatz ein. Der Vorteil von dispergierend arbeitenden Spektrometern ist, dass sie mechanisch stabil und kompakt aufgebaut werden können und ohne bewegliche Teile auskommen. Für Messungen von Satelliten aus werden als dispergierend arbeitende Spektrometer Gitterspektrometer im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich, in dem mittlere Auflösungen ausreichen, in Nadir- oder Okkultationsgeometrie, vielfach verwendet. Beispiele sind die SAGE-Geräte [Mauldin et al. 1985], [McCormick et al.

1991], die Geräte der BUV/SBUV¹²-Serie der NASA¹³ [Heath et al. 1975], TOMS [Heath et al. 1975], ILAS [Sasano et al. 1999] und GOME [Burrows et al. 1999b]. Ist für die Messungen eine hohe Auflösung erforderlich, wie z. B. im infraroten Spektralbereich aufgrund der schmalbandigen spektralen Signaturen, müssen interferometrisch arbeitende Spektrometer verwendet werden, deren Auflösung im Prinzip unbegrenzt ist. Interferometrisch arbeitende Spektrometer haben aufgrund ihrer kreisförmigen Eintrittsapertur einen höheren Strahlungsdurchsatz als Gitterspektrometer. Dadurch und aufgrund des Multiplex-Vorteils kann mit einem Fourier-Transform-Spektrometer insbesondere im infraroten Spektralbereich ein höheres Signal-zu-Rausch-Verhältnis als mit Gitterspektrometer erreicht werden. Jedoch enthält ein Fourier-Transform-Spektrometer bewegliche Teile und stellt deshalb hohe Anforderungen an die mechanische Konstruktion. Mit einem Fourier-Transform-Spektrometer sind breitbandige Messungen mit hoher Auflösung im infraroten Spektralbereich möglich. Beispiele sind MIPAS¹⁴ auf dem Satelliten ENVISAT-1 [Fischer und Oelhaf 1994], [Endemann 1999], TES¹⁵ [Beer et al. 2001], IMG¹⁶ [Kobayashi et al. 1999] und ACE¹⁷ [Bernath 2001]. Ebenfalls auf Satelliten werden Fabry-Perot-Interferometer als interferometrisch arbeitende Spektrometer eingesetzt. Mit einem Fabry-Perot-Interferometer sind jedoch aufgrund des kleinen freien Spektralbereiches eines Fabry-Perot-Etalons jeweils nur kleine Spektralbereiche zugänglich, so dass zusätzliche Filter verwendet werden müssen. Ein Beispiel für ein Fabry-Perot-Interferometer ist CLAES¹⁸ [Roche et al. 1993].

Bei der Verwendung von Filtertechniken wird in einem festen, meist sehr schmalen Spektralbereich integrativ über alle Wellenlängen gemessen. In diesem Spektralbereich darf nur das Spurengas, das detektiert werden soll, Absorptions- oder Emissionslinien besitzen. Notwendig sind schmalbandige Bandpassfilter mit steilen Kanten. Pro Spurengas, das detektiert werden soll, ist ein Messkanal erforderlich. Diese Messtechnik ist bei HIRDLS¹⁹ [Edwards et al. 1995] verwirklicht. Überlappen sich die spektralen Signaturen verschiedener Spurengase, so kann eine Gaszelle, die mit dem zu detektierenden Spurengas selbst gefüllt ist, als Filter verwendet werden. Diese Technik wird in einigen Messkanälen von HALOE [Russell et al. 1993] angewendet. Die Transmissionsfunktion einer Gaszelle, die als Filter verwendet wird, kann durch Modulation des Gaspartialdruckes in der Zelle oder durch Längenmodulation der Zelle variiert werden. Dies wird zur Erhöhung der Höhengsensitivität bei Messgeräten, die in Limb- oder Okkultationsgeometrie in verschiedenen Höhen messen, eingesetzt (Beispiel: ISAMS²⁰ [Taylor et al. 1993]) oder zur Gewinnung von Höheninformation bei Messungen in Nadir-Geometrie (Beispiel: MOPITT²¹ [Pan et al. 1995]).

¹²BUV: Backscattered UltraViolet, SBUV: Solar Backscattered UltraViolet

¹³National Aeronautics and Space Administration

¹⁴Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding

¹⁵Tropospheric Emission Spectrometer

¹⁶Interferometric Monitor for Greenhouse gases

¹⁷Atmospheric Chemistry Experiment

¹⁸Cryogenic Limb Array Etalon Spectrometer

¹⁹High Resolution Dynamics Limb Sounder

²⁰Improved Stratospheric and Mesospheric Sounder

²¹Measurements Of the Pollution In The Troposphere

2.3 Grundlagen der Molekülspektroskopie

2.3.1 Optische Molekülspektren

Optische Molekülspektren entstehen durch die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Molekülen. Sie können sowohl in Absorption als auch in Emission beobachtet werden. Bei der Absorption von Strahlung wird Energie aus dem elektromagnetischen Feld in molekülinterne Energie umgewandelt, bei der Emission findet eine Umwandlung molekülinterner Energie in Photonenenergie statt.

Die Energie eines Moleküls kann in guter Näherung als Summe aus Rotations-, Vibrations- und elektronischer Energie beschrieben werden. Diese Energien können durch Einwirkung von Strahlung einzeln oder gemeinsam geändert werden. Da die Rotations-, Vibrations- und elektronischen Energieniveaus jeweils sehr unterschiedliche Energieabstände voneinander haben, ergeben sich bei der Änderung der Energieniveaus durch Absorption oder Emission von Strahlung Spektren in verschiedenen Spektralbereichen des elektromagnetischen Spektrums.

Rotationsspektren, die durch Übergänge zwischen Rotationsenergieniveaus des gleichen Vibrationsenergieniveaus verursacht werden, treten im ferninfraroten und Mikrowellenspektralbereich auf. Aus diesen Spektren können die Rotationskonstanten und Trägheitsmomente der Moleküle abgeleitet werden und daraus deren Struktur bestimmt werden. Übergänge zwischen den Vibrationsenergieniveaus eines elektronischen Zustandes, bei denen sich auch meist die Rotationsquantenzahl ändert, erzeugen Vibrations-Rotations-Spektren, die im infraroten Spektralbereich zu finden sind. Bei den auftretenden Vibrationsbanden wird bei Absorptionsspektren zwischen kalten und heißen Banden unterschieden. Kalte Banden entstehen durch Absorption aus dem vibrationellen Grundzustand, heiße Banden durch Absorption aus angeregten Vibrationsenergieniveaus, die nur bei höheren Temperaturen ausreichend besetzt sind. Aus den Vibrations-Rotations-Spektren können die Molekülkonstanten im Grundzustand (z. B. Schwingungsfrequenzen, Anharmonizitäts- und Kopplungskonstanten) bestimmt werden.

Übergänge zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen eines Moleküls, die gewöhnlich mit einer Änderung der Vibrations- und Rotationsquantenzahlen gekoppelt sind, verursachen Bandenspektren im nahinfraroten, sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich. Da sich bei diesen Übergängen alle Quantenzahlen ändern können, sind die Spektren oft sehr kompliziert. Bei Anregung durch elektromagnetische Strahlung kann ein Molekül dissoziieren, was zu einem kontinuierlichen Spektrum führt. Im Fall von Prädissociation, wenn ein Molekül in einen bindenden elektronischen Zustand angeregt wird, der danach strahlungslos in das Dissoziationskontinuum eines anderen elektronischen Zustandes übergeht, sind im Spektrum nur noch diffuse Vibrationsbanden und keine Rotationsstruktur mehr zu beobachten. Aus der Analyse der Elektronenspektren können Informationen über die angeregten, elektronischen Zustände eines Moleküls gewonnen werden.

2.3.2 Lambert–Beersches Gesetz

Beim Durchgang durch eine homogen verteilte, gasförmige Probe der Konzentration ρ ($[\rho] = \text{molec m}^{-3}$) kann elektromagnetische Strahlung in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ absorbiert und/oder gestreut werden, wobei Streuung im Folgenden vernachlässigt werden soll. In jeder Schicht der gasförmigen Probe wird der gleiche Anteil der einfallenden Strahlung, die die Intensität I haben soll, absorbiert:

$$\frac{dI(\lambda)}{dl} = -k(\lambda) \cdot I(\lambda). \quad (2.9)$$

Dabei ist l die optische Weglänge in der Probe und k der Absorptionskoeffizient ($[k] = \text{m}^{-1}$). Der Absorptionskoeffizient hängt von der Anzahl der Absorber entlang des Weges l ab:

$$k(\lambda) = \sigma(\lambda) \cdot \rho. \quad (2.10)$$

$\sigma(\lambda)$ ist der Absorptionsquerschnitt, der im Allgemeinen in $\text{cm}^2 \text{molec}^{-1}$ angegeben wird. Aus der Integration von Gleichung (2.9) und dem Einsetzen von Gleichung (2.10) ergibt sich das Lambert–Beersche Absorptionsgesetz:

$$I_{Abs}(\lambda) = I_0(\lambda) e^{\sigma(\lambda) \cdot \rho \cdot l}, \quad (2.11)$$

wobei I_0 die Intensität vor Eintritt in die gasförmige Probe und I_{Abs} die Intensität nach Durchgang durch die Probe ist. Der Quotient I/I_0 wird als Transmission bezeichnet. Die optische Dichte ist definiert als

$$\text{oD}(\lambda) = \ln \left(\frac{I_0(\lambda)}{I_{Abs}(\lambda)} \right) = \sigma(\lambda) \cdot n \cdot l. \quad (2.12)$$

Das Lambert–Beersche Absorptionsgesetz gilt nur, wenn die Moleküle in der gasförmigen Probe keine Wechselwirkungen aufeinander ausüben, also nur im Grenzfall geringer Konzentrationen.

2.3.3 Absorptionsquerschnitte

Der im vorigen Abschnitt definierte Absorptionsquerschnitt

$$\sigma(\lambda) = \frac{1}{\rho \cdot l} \ln \left(\frac{I_0(\lambda)}{I_{Abs}(\lambda)} \right) \quad (2.13)$$

hängt nicht nur von der Wellenlänge, sondern auch von der Temperatur ab. Wird er durch die Messung des Absorptionsspektrums $I_{Abs}(\lambda)$, des Lampenspektrums $I(\lambda)$, der Konzentration ρ und der optischen Weglänge l bestimmt, so wird er von den experimentellen Bedingungen der Messung beeinflusst: der Messtemperatur, dem Partialdruck des Messgases und des benutzten Puffergases, sofern Wechselwirkungen zwischen den Molekülen nicht vernachlässigt werden können, und der Auflösung des benutzten Spektrometers, falls diese nicht deutlich höher ist als die Breite der Absorptionsstrukturen und eventueller Strukturen im Lampenspektrum.

Im Folgenden soll ein Zusammenhang zwischen dem Absorptionsquerschnitt σ und spektroskopischen Parameter hergestellt werden.

allgemeine Formel, eventuell unterteilen für Linienspektren und für kontinuierliche Spektren

2.3.3.1 Temperaturabhängigkeit von Absorptionsquerschnitten

Werden Absorptionsquerschnitte vollständig über eine elektronische Bande, die Übergänge in einen oder mehrere obere elektronische Zustände enthält, integriert, so dass alle zu den elektronischen Übergängen gehörenden rovibronischen Übergänge erfaßt werden, so ist das Integral nur durch die elektronischen Wellenfunktionen des oberen und des unteren elektronischen Zustandes, durch Energiedifferenz des oberen und des unteren elektronischen Zustandes und durch das elektrische Dipolmoment des Moleküls bestimmt [Kromminga et al. 2003]. Diese Größen sind innerhalb der Born–Oppenheimer–Näherung unabhängig von der Temperatur. Damit ist der über eine elektronische Band integrierte Absorptionsquerschnitt unabhängig von der Temperatur. Unterschiedliche Temperaturen verursachen nur unterschiedliche Verteilungen der Moleküle auf die Rotations–Vibrationszustände, die jedoch alle von dem Integral erfaßt werden.

Die Temperaturunabhängigkeit des integrierten Absorptionsquerschnittes wurde experimentell innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen für die Absorptionsquerschnitte von NO_2 im Spektralbereich von 252 bis 800 nm im Temperaturbereich von 223 bis 293 K gezeigt [Voigt et al. 2002]. Das NO_2 –Spektrum in diesem Spektralbereich entsteht aus Übergängen in drei obere elektronische Zustände, den $\tilde{\text{A}}^2\text{B}_2$, den $\tilde{\text{B}}^2\text{B}_1$ und den $\tilde{\text{C}}^2\text{A}_2$ –Zustand. Auch für die Hartley–Bande von Ozon, die dem Übergang $^1\text{B}_2 \leftarrow \text{X}^1\text{A}_1$ zugeordnet wird, wurde anhand der Absorptionsquerschnitte verschiedener Experimentatoren gezeigt, dass der integrierte Absorptionsquerschnitt zwischen 203 und 293 K von der Temperatur unabhängig ist [Orphal 2003].

2.4 Molekülphysikalische Grundlagen

2.4.1 Das Ozonmolekül

Das Ozonmolekül $^{16}\text{O}_3$ ist ein gewinkeltes Molekül aus drei Sauerstoffatomen mit einer O–O–Bindungslänge von $r_0 = 1,2756(1) \text{ \AA}$ und einem Bindungswinkel von $\theta_0 = 117,01(1)^\circ$ im elektronischen Grundzustand [Colmont et al. 1995]. Es zur C_{2v} Punktgruppe gehört. Im Grundzustand ist es ein asymmetrischer Kreisel. Seine Normalschwingungen ν_1 , ν_2 und ν_3 betragen ungefähr 1103, 701 und 1042 cm^{-1} [Flaud und Bacis 1998]. Experimentell wurde als Dissoziationsenergie $D_0 = (1,06 \pm 0,04) \text{ eV}$ gemessen [Allan et al. 1996], was mit dem thermodynamisch akzeptierten Wert von $(1,05 \pm 0,02) \text{ eV}$ [Gole und Zare 1972], [Flaud und Bacis 1998] übereinstimmt.

Das Absorptionsspektrum von Ozon im ultravioletten, sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich (Abbildung 2.1) besteht aus mehreren elektronischen Bandensystemen, die nach ihren Entdeckern Hartley–, Huggins–, Chappuis– und Wulf–Banden genannt werden. Außer den beiden Übergängen $^3\text{A}_2(\nu'_1=0, \nu'_2=0, \nu'_3=0) \leftarrow ^1\text{A}_1(\nu''_1=0, \nu''_2=0, \nu''_3=0)$ und $^3\text{A}_2(0, 1, 0) \leftarrow ^1\text{A}_1(0, 0, 0)$ im Ursprung der Wulf–Banden, die eine Rotationsstruktur besitzen, werden nur Kontinuumsabsorption und diffuse Vibrationsstrukturen beobachtet, da die oberen, angeregten Zustände wegen der niedrigen Dissoziationsenergie des Ozons rasch dissoziieren.

Die Hartley–Bande erstreckt sich im ultravioletten Spektralbereich von 200–310 nm. Sie besteht aus einem breiten Kontinuum mit einem Maximum bei 255 nm, das von

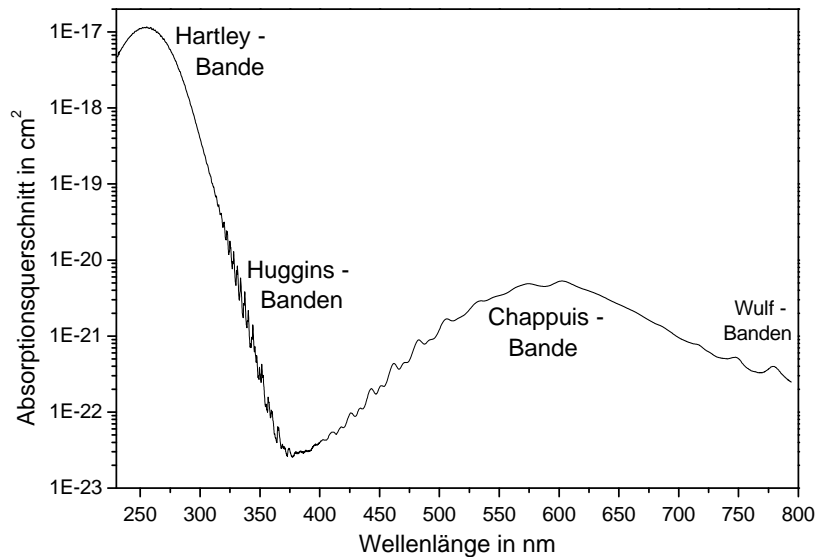


Abbildung 2.1: Absorptionsspektrum von Ozon im ultravioletten, sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich, gemessen mit dem GOME-Spektrometer [Burrows et al. 1999a].

schwachen, diffusen Banden überlagert wird. Als die stärkste Absorptionsbande von Ozon im ultravioletten Spektralbereich ($\sigma = 1,166 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ bei 255,262 nm [Bass und Paur 1985]) ist sie für die Absorption der solaren Strahlung in der Erdatmosphäre in diesem Spektralbereich verantwortlich. Zwischen 310 und 380 nm überlagern die diffusen Huggins-Banden die Ausläufer des Hartley-Kontinuums.

Die Chappuis-Bande überdeckt den Wellenlängenbereich von 400–650 nm mit zwei Maxima bei ungefähr 574 und 602 nm ($\sigma = 5,16 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$ bei 602,5 nm [Anderson und Mauersberger 1992]). Daran schließen sich die Wulf-Banden zwischen 650 und 1100 nm an. Eine Untersuchung der Chappuis- und Wulf-Banden mittels Isotopensubstitution liefert die adiabatischen elektronischen Energien der energetisch niedrig liegenden elektronischen Zustände von Ozon [Anderson und Mauersberger 1995]. Die niedrigsten Vibrationszustände dieser elektronischen Zustände liegen über der Dissoziationsgrenze von Ozon [Anderson und Mauersberger 1995], so dass der oftmals postulierte, metastabile Zustand von Ozon [Joens 1986] nicht existiert [Anderson und Mauersberger 1995], [Bacis et al. 1998].

Die Absorption der verschiedenen elektronischen Banden von Ozon ist sehr unterschiedlich und variiert über sechs Größenordnungen. Im Vergleich zur Intensität im Maximum der Hartley-Bande ist die Intensität der Huggins-Banden 100 bis 10^6 mal geringer, die Intensität im Maximum der Chappuis-Bande ungefähr 2500 mal geringer und die Intensität der Wulf-Banden 4500 bis 10^6 mal geringer.

Im nahinfraroten Spektralbereich zwischen 1,5 und $2,5 \mu\text{m}$ liegen mehrere hoch angeregte vibrationelle Zustände von Ozon im Grundzustand, die in den letzten Jahren von Barbe und Mitarbeitern mittels Fourier-Transform-Spektroskopie beobachtet und analysiert wurden [Perrin et al. 1991], [Barbe et al. 1993], [Barbe et al. 1995], [Barbe et

al. 1996a–b], [Flaud et al. 1996], [Mikhailenko et al. 1996], [Barbe und Plateaux 1996], [Barbe et al. 1997a–c], [Barbe und Chichery 1998], [Barbe et al. 1998a–b], [Chichery et al. 1998].

Ein ausführlicher Überblick über die ältere Literatur zur Spektroskopie und Kinetik ist in [Steinfeld et al. 1987] zu finden. Neuere Ergebnisse zur Spektroskopie von Ozon sind in [Bacis et al. 1998] und [Flaud und Bacis 1998] zusammengefaßt.

Auf die einzelnen, elektronischen Bandensysteme und die hoch angeregten Vibrationszustände im Grundzustand wird im Folgenden genauer eingegangen.

2.4.1.1 Hartley–Bande

Wie schon gesagt, erstreckt sich die Hartley–Bande von 200 bis 310 nm. Sie besteht aus einem breiten Kontinuum mit einem Maximum bei 255 nm, das von schwachen, diffusen Strukturen mit unregelmäßigen Abständen zwischen 150 und 350 cm^{-1} [Joens 1994a] und unregelmäßigen Intensitäten [Johnson und Kinsey 1989b] überlagert wird. Die Hartley–Bande wird dem Übergang ${}^1\text{B}_2 \leftarrow \text{X}{}^1\text{A}_1$ (C_{2v} -Symmetrie) zugeordnet. Die Potentialfläche des ${}^1\text{B}_2$ -Zustandes ist repulsiv und liegt ungefähr 1 eV über seiner Dissoziationsgrenze [Parlant 2000]. Dadurch kommt es nach einer Anregung in den ${}^1\text{B}_2$ -Zustand zu einer schnellen Photodissoziation, die die Kontinuumsabsorption erklärt. Die Kontinuumsabsorption kann gut mit *ab initio* Rechnungen reproduziert werden [Yamashita et al. 1992], [Barinovs et al. 1999].

Die Erklärung der diffusen Strukturen, die das Kontinuum überlagern, ist diffiziler. Sie wurden 1989 von Johnson und Kinsey periodischen und quasiperiodischen Orbits von Wellenpaketen auf der ${}^1\text{B}_2$ -Potentialfläche zugeordnet [Johnson und Kinsey 1989a und b] und 1998 von denselben Autoren als “feature states“ [Yamanouchi et al. 1991] beschrieben [Johnson und Kinsey 1998]. Joens ordnete sie 1994 Übergängen aus dem ${}^1\text{A}_1(0, 0, 0)$ -Zustand in ${}^1\text{B}_2(\nu_1, \nu_2, 0)$ -Zustände zu [Joens 1994a] in Übereinstimmung mit dem Modell von Pack für das Auftreten diffuser Vibrationstrukturen in kontinuierlichen UV-Spektren polyatomarer Moleküle [Pack 1976], [Braunstein und Pack 1992a]. Diese Zuordnung wurde mit Hilfe von Isotopensubstitution bestätigt und weitere Banden wurden zugeordnet [Parisse et al. 1996]. Es konnte jedoch keine quantitative Übereinstimmung zwischen den experimentell gemessenen diffusen Strukturen und *ab initio* Berechnungen erzielt werden [Bacis et al. 1998], [Johnson et al. 1996]. Eine Übersicht über die durchgeführten *ab initio* Rechnungen ist in [Johnson et al. 1996] zu finden. Die berechneten diffusen Strukturen sind immer stärker als die beobachteten [Leforestier et al. 1994], [Barinovs et al. 1999]. Auch die Einbeziehung möglicher Rotationen des O_3 -Moleküls führt zu keiner besseren Übereinstimmung [Alacid und Leforestier 2001]. Es wird vermutet, dass eine nichtadiabatische Kopplung des ${}^1\text{B}_2$ -Zustandes mit anderen Zuständen eine Rolle spielt [Leforestier et al. 1994], [Johnson und Kinsey 1998], [Barinovs et al. 1999]. Berechnungen mit einer empirischen Dämpfung der Autokorrelationsfunktion führten zu einer besseren Übereinstimmung zwischen berechnetem und gemessenem Absorptionsspektrum [Barinovs et al. 1999].

2.4.1.2 Huggins–Banden

Das Huggins–Bandensystem besteht aus Progressionen diffuser Vibrationsbanden auf der langwelligen Seite der Hartley–Bande im Wellenlängenbereich zwischen 310 und 370 nm. Bei kürzeren Wellenlängen als 313,5 nm werden die Bandenabstände unregelmäßig. Da bei diesen Wellenlängen die Dissoziation von Ozon in $O_2(a^1\Delta_g)$ und $O(^1D)$ möglich wird, wird eine Störung des oberen Zustandes der Huggins–Banden durch elektronische Zustände, die zur Dissoziation führen, vermutet [Katayama 1979]. Die Zuordnung der Huggins–Banden und der zugehörige, obere Zustand sind seit Jahrzehnten Thema wissenschaftlicher Auseinandersetzungen. Da die Huggins–Banden diffus sind, kann der obere Zustand nicht aus der Rotationsstruktur bestimmt werden [Katayama 1979]. Aus der Zuordnung der Vibrationsbanden kann in Verbindung mit Symmetrieargumenten auf den oberen Zustand geschlossen werden, was aber zu unterschiedlichen Ergebnissen für die gleiche Zuordnung führen kann [Joens 1994b], [Bludský und Jensen 1997]. Die Rotationsstruktur der Vibrationsbanden kann im Überschallstrahl aufgelöst und analysiert werden, um den oberen Zustand zu bestimmen, allerdings hängt diese Bestimmung von der Zuordnung der Vibrationsbanden ab [Sinha et al. 1986], [Bludský und Jensen 1997]. Untersuchungen der Polarisationsabhängigkeit der Photodissoziation liefern nur grobe Hinweise auf den oberen Zustand der Huggins–Banden [Denzer et al. 1998], [O’Keeffe et al. 1999]. Beim Vergleich der experimentell bestimmten Energien, Vibrationsfrequenzen und Intensitäten mit *ab initio* Rechnungen zur Bestimmung des oberen Zustandes hängt das Ergebnis von der Genauigkeit der berechneten Potentialflächen ab [LeQuéré und Leforestier 1992], [Bludský und Jensen 1997].

Nach ersten Zuordnungen der Huggins–Banden [Simons et al. 1973], [Brand et al. 1978], bei denen der Bandenursprung falsch bestimmt wurde, wurde die Zuordnung der Huggins–Banden mit der Methode der Isotopensubstitution von Katayama neu bestimmt [Katayama 1979, 1986]. Diese Zuordnung wurde in [Sinha et al. 1986] benutzt, um laserinduzierte Fluoreszenzspektren von Ozon im Überschallstrahl zu interpretieren. Aus der Analyse der Rotationsstruktur wurde der 1B_2 –Zustand als oberer Zustand für die Huggins–Banden bestimmt. Dies ist der gleiche Zustand, der für die Hartley–Bande verantwortlich ist, so dass das Huggins–Bandensystem und die Hartley–Bande verschiedene Bereiche des gleichen elektronischen Überganges darstellen. Die geraden und ungeraden Änderungen der Quantenzahlen der asymmetrischen Streckschwingung in der Zuordnung von Katayama werden in [Sinha et al. 1986] durch Absorption in eines der beiden Minima des 1B_2 –Zustandes in C_S –Symmetrie erklärt. Dies wurde durch *ab initio* Berechnungen bestätigt [LeQuéré und Leforestier 1992].

Joens ordnete 1994 die Huggins–Banden unter Berücksichtigung von Symmetrieargumenten, die entweder nur gerade oder nur ungerade Änderungen der Quantenzahl der asymmetrischen Streckschwingung zulassen, und unter Benutzung der von Katayama gemessenen Isotopenverschiebung neu zu [Joens 1994b]. Aufgrund von Symmetrieüberlegungen und Ergebnissen von *ab initio* Rechnungen [Banichevich et al. 1993] wurde als für die Huggins–Banden verantwortlicher elektronischer Übergang der $2^1A_1 \leftarrow X^1A_1$ –Übergang ermittelt. Diese Ergebnisse wurden durch Untersuchungen der Dissoziationsprodukte von Ozon in den Huggins–Banden im Überschallstrahl bestätigt [Takahashi et al. 1997], aber durch Symmetrieargumente und *ab initio* Rechnungen wieder in Frage

gestellt [Bludský und Jensen 1997].

Neuere Untersuchungen der Photodissoziation von Ozon in den Huggins-Banden weisen darauf hin, dass der zugehörige obere Zustand 1B_2 -Symmetrie [Denzer et al. 1998] bzw. das Übergangsdipolmoment 1B_2 -Symmetrie [O’Keeffe et al. 1999] hat.

2.4.1.3 Chappuis-Bande

Die Chappuis-Bande besteht aus einer Kontinuumsabsorption zwischen 400 und 650 nm, die auf ihrer kurzwelligen Seite von zum Teil unregelmäßigen, diffusen Vibrationsbanden überlagert wird. Bei Betrachtung in C_{2v} -Symmetrie entsteht sie durch die Absorption aus dem $X\,{}^1A_1$ Grundzustand von Ozon in den 1A_2 - und 1B_1 -Zustand, wobei der Übergang ${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1$ in Absorption symmetrieverboten und nur über die Anregung einer asymmetrischen Streckschwingung erlaubt ist. Neueren *ab initio*-Berechnungen zufolge beträgt im 1A_2 -Zustand die O–O-Bindungslänge ungefähr 1,35 Å und der Bindungswinkel ungefähr 100° [Bacis et al. 1998]. Der 1B_1 -Zustand besitzt die gleiche Bindungslänge, der Bindungswinkel liegt jedoch zwischen 116 und 125° [Bacis et al. 1998]. Die elektronischen Energien T_0 der beiden Zustände wurden mit verschiedenen experimentellen Verfahren bestimmt und betragen für den 1A_2 -Zustand 1,58 eV [Arnold et al. 1994] bzw. 1,8 eV [Allan et al. 1996] und für den 1B_1 -Zustand 1,98 eV [Anderson und Mauersberger 1995] bzw. 2,05 eV [Arnold et al. 1994], was in etwa mit den Ergebnissen von *ab initio* Rechnungen übereinstimmt [Bacis et al. 1998].

In C_{2v} -Symmetrie schneiden sich die Potentialflächen des 1A_2 - und des 1B_1 -Zustandes bei einem Bindungswinkel von ungefähr 119° und über eine weite Spanne von Bindungslängen [Braunstein et al. 1991], [Braunstein und Pack 1992b]. Diese Schnittlinie liegt in der Nähe des Minimums des 1B_1 -Zustandes und in der Franck–Condon-Region für Absorption aus dem Grundzustand, so dass das Schneiden der Potentialflächen großen Einfluß auf die Absorption und Photodissoziation hat [Braunstein et al. 1991]. Zur genaueren Analyse, insbesondere wenn die Photodissoziation mitberücksichtigt werden soll, muss das Ozonmolekül in C_s -Symmetrie betrachtet werden, in der man die zwei Singulettzustände $1^1A''$ und $2^1A''$ erhält [Braunstein et al. 1991], [Braunstein und Pack 1992b], [Banichevich et al. 1992, 1993], [Flöthmann et al. 1997]. Der $1^1A''$ - und $2^1A''$ -Zustand unterliegen einer konischen Durchkreuzung, da sich Zustände gleicher Symmetrie nicht kreuzen dürfen. Da die konische Durchkreuzung in der Franck–Condon-Region liegt, kann die Born–Oppenheimer-Approximation nicht angewendet werden. Eine Trennung der elektrischen Zustände und der Vibrationsmoden ist nicht möglich, sondern es müssen gekoppelte Zustände betrachtet werden [Stock et al. 1992], [Flöthmann et al. 1997]. Der energetisch niedriger liegende $1^1A''$ -Zustand, der in C_{2v} -Symmetrie dem 1A_2 -Zustand an seinem Sattelpunkt entspricht, ist dissoziativ und dissoziiert die Grundzustandsprodukte $O_2({}^3\Sigma_g^-)$ und $O({}^3P)$. Er trägt zu der Kontinuumsabsorption in der Chappuis-Bande bei. Der energetisch höher liegende $2^1A''$ -Zustand, der in C_{2v} -Symmetrie dem 1B_1 -Zustand im Minimum entspricht, ist gebunden. Absorption in diesen Zustand verursacht die Bandenstruktur auf der kurzwelligen Seite der Chappuis-Bande. Der $2^1A''$ -Zustand müßte in die elektronisch angeregten Produkte $O_2({}^1\Delta_g)$ und $O({}^1D)$ dissoziieren. Diese werden jedoch nicht beobachtet [Levene et al. 1987], sondern durch die starke, nichtadiabatische Koppelung des $2^1A''$ -Zustandes mit dem $1^1A''$ -Zustand

aufgrund der konischen Durchkreuzung geht der $2^1A''$ -Zustand in den $1^1A''$ -Zustand über und dissoziiert dann. Dadurch hat auch der $2^1A''$ -Zustand eine kurze Lebensdauer, was die Breite der Vibrationsbanden erklärt.

Die Zuordnung der Vibrationsbanden, die zum ${}^1B_1 \leftarrow X^1A_1$ Übergang gehören, ist noch nicht geklärt. Es existieren verschiedene Vorschläge zur Zuordnung [Levene et al. 1987], [Anderson et al. 1991], [Braunstein und Pack 1992b], [Banichevich et al. 1992, 1993], von denen jedoch keiner alle experimentellen und theoretischen Ergebnisse (elektronische Energien, Positionen der Banden, theoretisch berechnete Schwingungsfrequenzen und Isotopenverschiebungen) erklärt [Anderson und Mauersberger 1995].

Schinke und Mitarbeiter haben in einer breiten Studie über die Photodissoziation in der Chappuis-Bande [Woywod et al. 1997], [Flöthmann et al. 1997, 1998] das Absorptionsspektrum von Ozon in der Chappuis-Bande berechnet und neu interpretiert. Dazu habe sie die Potentialflächen des $1^1A'$ -, $1^1A''$ - und des $2^1A''$ -Zustandes in diabatischer Darstellung, sowie die Kopplung des $1^1A''$ - und des $2^1A''$ -Zustandes und die Übergangsmomente berechnet [Woywod et al. 1997] und aus der Zeitentwicklung des Wellenpaketes auf den Potentialflächen mit Hilfe der Autokorrelationsfunktion das Absorptionsspektrum bestimmt [Flöthmann et al. 1997]. Die Zuordnung der diffusen Banden erweist sich als schwierig, weil zwei Zustände in der Absorptions- und Dissoziationsprozess involviert sind, die Lebensdauer des bindenden Zustandes sehr kurz ist und durch die konische Durchkreuzung der oberen Zustände die Born-Oppenheimer-Näherung nicht gilt, wodurch die Zustände gekoppelt sind. In [Flöthmann et al. 1997] wird wie in [Anderson et al. 1991] die schwache Bande bei 15769 cm^{-1} als Ursprung der diffusen Vibrationsbanden angesehen. Sie bildet mit den drei folgenden Banden eine Progression einer Schwingung, die hauptsächlich aus der symmetrischen Streckschwingung mit Beiträgen der Biegeschwingung besteht. Die Frequenz dieser Schwingung liegt zwischen 789 cm^{-1} (Berechnung mit nur einem oberen Zustand) und 835 cm^{-1} (Berechnung aus der Autokorrelationsfunktion). Zwischen 18000 und 19500 cm^{-1} ist die Zuordnung der Banden wegen ihrer unregelmäßigen Abstände unklar. Bei höheren Energien findet sich im berechneten Spektrum eine deutliche Progression, die wiederum einer Progression der symmetrischen Streckschwingung mit Beiträgen der Biegeschwingung zugeordnet wird, wobei bei dieser Progression zwei Quanten in der asymmetrischen Streckschwingung angeregt sind. Eine Anregung der asymmetrischen Streckschwingung wurde in den früheren Zuordnungen nicht berücksichtigt. Die Frequenz der asymmetrischen Streckschwingung liegt zwischen 1470 cm^{-1} (Berechnung mit nur einem oberen Zustand) und 1670 cm^{-1} (Berechnung aus der Autokorrelationsfunktion).

2.4.1.4 Wulf-Banden

Die Wulf-Banden liegen zwischen 650 und 1050 nm auf den Ausläufern der Kontinuumsabsorption der Chappuis-Bande. Sie wurden bis ungefähr 1990 dem Übergang ${}^1A_2 \leftarrow X^1A_1$ zugeordnet [Steinfeld et al. 1987], [Anderson et al. 1990]. Aufgrund neuerer *ab initio*-Rechnungen [Braunstein et al. 1991, 1995], [Braunstein und Pack 1992b], [Minaev und Ågren 1995] und experimenteller Ergebnisse [Anderson et al. 1993a], [Anderson und Mauersberger 1995], [Bouvier et al. 1996] wurde als oberer elektronischer Zustand für die ersten Vibrationsbanden der 3A_2 -Zustand identifiziert und die meisten der Wulf-Banden

Zustand	T_0 in eV	T_e in eV	ω_1 in cm^{-1}	ω_2 in cm^{-1}	ω_3 in cm^{-1}	Referenz
3A_2	1,18			530 ± 50		[Arnold et. 1994]
	1,184 $\pm 0,002$	1,24 $\pm 0,01$	1190 ± 15	528 ± 5		[Anderson und Mauersberger 1995]
	1,18473 ²² $\pm 0,00003$			530,9 $\pm 0,4$		[Bouvier et al. 1996]
		1,2358 $\pm 0,0006$		529,4 $\pm 0,7$	367 ± 17	[Günther et al. 1998]
3B_2	1,30			580 ± 50		[Arnold et. 1994]
	1,29 $\pm 0,03$	1,29 $\pm 0,03$				[Anderson und Mauersberger 1995]
	1,297 $\pm 0,01$		1089 ± 80			[Allan et al. 1996]
	1,2966 $\pm 0,0006$					[Bacis et al. 1998]
3B_1	1,45			560 ± 50		[Arnold et. 1994]
	1,45 $\pm 0,03$	1,48 $\pm 0,03$		555 ± 15		[Anderson und Mauersberger 1995]
	1,528 ²³ $\pm 0,01$		1089 ± 80			[Allan et al. 1996]

Tabelle 2.1: Energien und Frequenzen für drei niedrig liegenden Triplettzustände von Ozon. T_0 ist die Energie des 0–0–Überganges, T_e ist adiabatische Anregungsenergie.

Übergängen in einen der drei niedrig liegenden Triplettzuständen von Ozon zugeordnet [Anderson und Mauersberger 1995]. Die Energien dieser drei Zustände wurden mit verschiedenen experimentellen Verfahren gemessen und sind zusammen mit den Frequenzen der Normalschwingung in Tabelle 2.1 aufgeführt. Der Übergang $^3A_2 \leftarrow X^1A_1$ ist sowohl spin- als symmetrieverboten. Er erhält seine Intensität durch Spin–Orbit–Mischung mit dem 1B_2 –Zustand, der für die Hartley–Bande verantwortlich ist [Braunstein et al. 1995], [Minaev und Ågren 1995]. Durch die Spin–Orbit–Kopplung erhält auch der 3A_2 –Zustand genug Singulettcharakter, um Absorption aus diesem Zustand in einen Singulettzustand zu ermöglichen. Der $^3A_2 \leftarrow X^1A_1$ Übergang weist eine lange Progression in der Biegeschwingung auf, da sich die Bindungswinkel im X^1A_1 – und im 3A_2 –Zustand deutlich voneinander unterscheiden [Bacis et al. 1998]. In den Vibrationsbanden, die zu dem $^3A_2(0, 0, 0) \leftarrow X^1A_1(0, 0, 0)$ und dem $^3A_2(0, 1, 0) \leftarrow X^1A_1(0, 0, 0)$ –Übergang gehören,

²²Berechnet aus $T_0 = 9555,49 \pm 0,25 \text{ cm}^{-1}$ mit $1 \text{ eV} = 8065,5410(24) \text{ cm}^{-1}$ [Bacis et al. 1998].

²³Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass T_0 bei 1,43 eV liegt [Allan et al. 1996].

wurde erstmals von Anderson und Mitarbeitern Rotationsstruktur beobachtet [Anderson et al. 1993a]. Durch genauere Untersuchungen dieser beiden Vibrationsbanden mit hochauflösenden, spektroskopischen Verfahren zum Teil zusammen mit Isotopensubstitution wurden die Rotationsstruktur analysiert und viele Rotationslinien zugeordnet, Störungen und Überlagerungen von Rotationslinien, sowie Prädissoziation nachgewiesen, die spektroskopischen Konstanten und die Geometrie des 3A_2 -Zustandes ermittelt und die Änderung der Banden bei Isotopensubstitution untersucht [Anderson und Mauersberger 1995], [Bouvier et al. 1996], [Abel et al. 1997], [Bouvier et al. 1998], [Inard et al. 1998], [Günther et al. 1998], [Bouvier et al. 1999]. Da die Nullpunktsenergie des 3A_2 -Zustandes über dem Dissoziationslimit liegt, wird die Rotationsstruktur durch eine Dissoziationsbarriere entlang der Q_3 -Koordinate erklärt [Anderson und Mauersberger 1995], [Inard et al. 1998], [Bouvier et al. 1999].

Zwei schwache Vibrationsbanden bei 966 und 957 nm werden dem ${}^3B_2 \leftarrow X^1A_1$ -Übergang zugeordnet [Anderson und Mauersberger 1995], [Inard et al. 1998], [Bacis et al. 1998]. Diese Zuordnung wird durch das schwache Übergangsmoment gestützt, das in *ab initio* Rechnungen für diesen Übergang berechnet wird [Braunstein et al. 1995], [Minaev und Ågren 1995]. Bei höheren Energien werden die Progressionen des ${}^3A_2 \leftarrow X^1A_1$ -Überganges durch eine Progression überlagert, die dem ${}^3B_1 \leftarrow X^1A_1$ -Übergang zugeordnet wird [Anderson und Mauersberger 1995]. Diese Zuordnung ist jedoch unsicher [Bacis et al. 1998], da bei diesen Energien eine konische Durchkreuzung des 3A_2 - und des 3B_1 -Zustandes vorausgesagt wurde [Braunstein und Pack 1992b], die aber bisher noch nicht genauer untersucht wurde.

2.4.1.5 Hoch angeregte Vibrationszustände im elektronischen Grundzustand

Die Normalschwingungen ν_1 , ν_2 und ν_3 von Ozon im Grundzustand betragen ungefähr 1103, 701 und 1042 cm^{-1} [Flaud und Bacis 1998]. Da somit $\omega_1 \approx \omega_3$ ist, besitzen Vibrationszustände mit gleichem ν_2 und gleicher Pseudoquantenzahl $s = \nu_1 + \nu_3$ sehr ähnliche Energien, was zu Resonanzen zwischen diesen Zuständen führt. Deshalb müssen sie bei der theoretischen Behandlung als Polyaden miteinander wechselwirkender Zustände behandelt werden [Flaud und Bacis 1998]. Zwei Typen von Wechselwirkungen treten auf: Die Coriolis-Wechselwirkung zwischen den Rotationsenergieniveaus der (ν_1, ν_2, ν_3) - und $(\nu_1 \pm 1, \nu_2, \nu_3 \mp 1)$ -Vibrationszustände und die Darling-Dennison-Wechselwirkung zwischen den (ν_1, ν_2, ν_3) - und $(\nu_1 \pm 2, \nu_2, \nu_3 \mp 2)$ -Vibrationszuständen. Dieses Resonanzschema ist jedoch bei höher angeregten Vibrationszuständen nicht mehr anwendbar. Einerseits werden die Energieabstände zwischen den Vibrationszuständen innerhalb einer Polyade so groß, dass Wechselwirkungen zwischen ihnen keine Rolle mehr spielen, andererseits nehmen die Energieabstände zwischen den verschiedenen Polyaden ab. Ab einer Vibrationsenergie von 2000 cm^{-1} treten wegen $\omega_1 + \omega_3 \approx 3\omega_2$ Coriolis-Resonanzen zwischen den (ν_1, ν_2, ν_3) - und $(\nu_1 - 1, \nu_2 + 3, \nu_3 - 1)$ -Vibrationszuständen aus verschiedenen Polyaden auf. Ab Vibrationsenergien von 4000 cm^{-1} müssen eine Vielzahl von Resonanzen höherer Ordnung berücksichtigt werden [Barbe et al. 1997c], [Barbe et al. 1998b].

Die Rotations-Vibrationsbanden von Ozon zwischen 3000 und 6000 cm^{-1} wurden von Barbe und Mitarbeitern mittels Fourier-Transform-Spektroskopie systematisch un-

(v_1, v_2, v_3)	v_0 in cm^{-1}	Referenz
(1, 0, 5)	5783.785	[Chichery et al. 1998]
(2, 1, 3)	5697.323	[Barbe und Chichery 1998]
(1, 1, 4)	5540.898	[Barbe et al. 1998b]
(0, 1, 5)	5518.812	[Barbe et al. 1998b]
(4, 0, 1)	5307.790	[Barbe et al. 1997c]
(1, 2, 3)	5291.170	[Barbe et al. 1997c]
(2, 0, 3)	5077.095	[Barbe et al. 1998a]
(1, 0, 4)	4922.572	[Flaud et al. 1996]
(0, 0, 5)	4919.203	[Flaud et al. 1996]
(3, 1, 1)	4897.277	[Flaud et al. 1996]
(2, 1, 2)	4783.461	[Barbe et al. 1997a]
(1, 1, 3)	4658.950	[Flaud et al. 1996]
(3, 2, 0)	4643.821	[Mikhailenko et al. 1996]
(0, 1, 4)	4632.888	[Mikhailenko et al. 1996]
(2, 2, 1)	4508.132	[Barbe et al. 1995]
(0, 2, 3)	4346.727	[Barbe et al. 1993]
(3, 0, 1)	4250.223	[Barbe et al. 1996a]
(2, 0, 2)	4141.418	[Barbe und Plateaux 1996]
(1, 3, 1)	4122.069	[Barbe et al. 1997b]
(1, 0, 3)	4021.850	[Perrin et al. 1991]
(0, 0, 4)	4001.380	[Perrin et al. 1991]

Tabelle 2.2: Obere Zustände und ihre Bandenzentren im Spektralbereich von 1,5 bis 2,5 μm .

tersucht und analysiert (siehe [Tyuterev et al. 1999] und darin enthaltene Referenzen), so dass Linienpositionen und -intensitäten, Energien der angeregten Zustände, Übergangsmomente, Bandenintensitäten und Rotations- und Kopplungskonstanten angegeben werden können. In Tabelle 2.2 sind alle direkt beobachteten Banden zwischen 1,5 und 2,5 μm aufgeführt. Die Genauigkeit der bestimmten Bandenzentren liegt zwischen 0,0003 und 0,003 cm^{-1} . Bandenzentren der Rotations-Vibrationsbanden bei kleineren Energien sind in [Flaud et al. 1990] und [Tyuterev et al. 1999] angegeben.

Einige Vibrationszustände können nicht direkt durch Rotations-Vibrationsbanden beobachtet werden, sondern nur durch die Störungen, die sie in den direkt beobachtbaren Rotations-Vibrationsbanden verursachen. Diese Zustände sind in Tabelle 2.3 aufgelistet. Die Genauigkeit der bestimmten Bandenzentren liegt zwischen 0,1 und 3,2 cm^{-1} .

Die durch Fourier-Transform-Spektroskopie ermittelten Bandenzentren der hoch angeregten Vibrationszustände können benutzt werden, eine effektive Funktion für die po-

²⁴Aus den experimentellen Daten können nur das Bandenzentrum, die Rotationskonstanten und die Symmetrie bestimmt werden, so dass zwischen dem (1, 3, 2) und dem (4,1,0) Zustand nicht unterschieden werden kann. Berechnungen in [Tyuterev et al. 1999] legen nahe, dass es sich um den (4,1,0) Zustand handelt.

(v_1, v_2, v_3)	ν_0 in cm^{-1}	Referenz
(3, 1, 2)	5812,6	[Barbe und Chichery 1998]
(0, 0, 6)	5766,5	[Barbe und Chichery 1998]
(4, 2, 0)	5701,6	[Barbe und Chichery 1998]
(3, 2, 1)	5562	[Barbe et al. 1998]
(0, 8, 0)	5527,7	[Barbe et al. 1998]
(3, 3, 0)	5310,5	[Barbe et al. 1997c]
(0, 2, 4)	5266,8	[Barbe et al. 1997c]
(1, 3, 2) ²⁴	5038,5	[Barbe et al. 1998a]
(1, 4, 1)	4783,2	[Barbe et al. 1997a]
(3, 2, 0)	4643,8	[Mikhailenko et al. 1996]
(1, 2, 2)	4392,5	[Barbe et al. 1993]
(4, 0, 0)	4370,3	[Barbe et al. 1993]
(2, 3, 0)	4246,7	[Barbe et al. 1996a]

Tabelle 2.3: Durch Störungen beobachtete obere Zustände und ihre Bandenzentren im Spektralbereich von 1,5 bis 2,5 μm .

tentielle Energie des elektronischen Grundzustandes von Ozon zu bestimmen [Tyuterev et al. 1999], die Potentialfläche für den Ozongrundzustand zu verbessern [Tyuterev et al. 2000] oder die Genauigkeit von mit *ab initio*-Methoden berechneten Potentialflächen zu überprüfen [Siebert et al. 2001].

Hoch angeregte Vibrationszustände können auch durch dissoziative Resonanz-Ramanspektroskopie beobachtet werden [Chang et al. 1994], allerdings mit geringerer Auflösung und Genauigkeit als mit Fourier-Transform-Spektroskopie. Die gemessenen Zustände mit Ramanverschiebungen größer als 4000 cm^{-1} bei einer Anregung bei 266 nm sind in Tabelle 2.4 aufgeführt. Zwei der beobachteten Ramanbanden liegen über der Dissoziationsgrenze von Ozon im elektronischen Grundzustand, weshalb eine Dissoziationsbarriere in diesem Zustand vermutet wird [Chang et al. 1994]. Neuere *ab initio*-Rechnungen ergeben jedoch, dass die Dissoziationsbarriere unterhalb des Dissoziationslimits liegt [Siebert et al. 2001], [Hernández-Lamonedá et al. 2002].

2.4.2 O₂

(v_1, v_2, v_3)	Ramanverschiebung in cm^{-1}
(0, 0, 4)	4000
(2, 0, 2)	4139
(4, 0, 0)	4371
(1, 0, 4)	4922
(3, 0, 2)	5170
(5, 0, 0)	5443
(0, 0, 6)	5767
(2, 0, 4)	5997
(4, 0, 2)	6204
(6, 0, 0)	6506
(3, 0, 4)	6927
(5, 0, 2)	7227
(7, 0, 0)	7555
(8, 0, 0)	8598
(9, 0, 0)	9632
(10, 0, 0)	10650

Tabelle 2.4: Vibrationsbanden und ihre Ramanverschiebungen von Ozon [Chang et al. 1994]. Die Genauigkeit beträgt einige cm^{-1} .

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

3.1 Das Satellitenspektrometer SCIAMACHY

3.1.1 Überblick

Das SCIAMACHY– Satellitenspektrometer ist ein Mehrkanal–Gitterspektrometer, welches auf dem europäischen Fernerkundungssatelliten ENVISAT fliegt und das von der Erdatmosphäre transmittierte, reflektierte oder rückgestreute Sonnenlicht im ultravioletten, sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich misst. ENVISAT wurde am 1. März 2002 um 02:07 MEZ mit einer Ariane–5 Rakete in eine polare, sonnensynchrone Umlaufbahn¹ transportiert.

1988 rief die europäische Raumfahrtagentur ESA dazu auf, Vorschläge für Instrumente zur Erdbeobachtung auf einem neuen Satelliten (jetzt ENVISAT–1) einzureichen. Daraufhin wurde SCIAMACHY von einem internationalen Wissenschaftlerteam unter der Leitung von Prof. Dr. J. P. Burrows vorgeschlagen [Burrows et al. 1988] und als Nutzlast für den Satelliten ausgewählt. SCIAMACHY ist damit ein sogenanntes AO (*Announcement of Opportunity*)–Instrument, das nicht von der ESA selbst entwickelt wird, sondern ein nationaler Beitrag zur ENVISAT–1–Nutzlast ist, der von der deutschen und der niederländischen Raumfahrtagentur zusammen mit einem belgischen Beitrag finanziert wird.

Eine verkleinerte Version von SCIAMACHY, GOME (Global Ozone Monitoring Experiment), wurde bereits 1995 auf dem europäischen Fernerkundungssatelliten ERS–2 in eine polare, sonnensynchrone Umlaufbahn gebracht und misst seitdem das von der Erdatmosphäre und der Erdoberfläche rückgestreute und reflektierte Licht im Spektralbereich von 240–790 nm in Nadir–Geometrie sowie zu Kalibrationszwecken Sonnen– und Mondaufgänge. Eine detaillierte Beschreibung des GOME–Instrumentes, der verwendeten Auswertemethoden, der operationellen Datenprodukte und der bisherigen wissenschaftlichen Ergebnisse kann [Burrows et al. 1999b] entnommen werden.

Im Vergleich zu seiner Vorgängerversion GOME besitzt SCIAMACHY zwei wichtige Erweiterungen: die Messungen werden in einem wesentlich breiteren Spektralbereich

¹Orbitparameter: Inklination: 98,55°, Bahnperiode: 100,59 Minuten, Orbitgeschwindigkeit: 7,45 km s^{–1}, mittlere Höhe: 799,8 km, Äquatorüberflug (von Nord nach Süd) 10:00 Uhr lokale Zeit, *ground track repeat cycle*: 35 Tage

durchgeführt und zusätzlich zur Nadir-Geometrie kann in weiteren Beobachtungsgeometrien (Limb- und Okkultationsgeometrie) gemessen werden. SCIAMACHY nimmt Spektren im ultravioletten, sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich auf: durchgängig von 240–1750 nm und in zwei Kanälen im nahen Infrarot von 1940–2040 nm und 2265–2380 nm. GOME hingegen führt nur Messungen im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich durch. Durch die Erweiterung in den nahinfraroten Spektralbereich ist es möglich, mit SCIAMACHY die Treibhausgase CO_2 , CH_4 , N_2O und H_2O zu detektieren, die in diesem Wellenlängenbereich Absorptionsbanden besitzen. Ferner können aus den Messungen in den beiden NIR-Kanälen auch Informationen über Druck- und Temperaturprofile, Aerosole und CO-Konzentrationen gewonnen werden.

SCIAMACHY beobachtet die Erdatmosphäre in drei verschiedenen Messmodi: im Nadir-Modus, im Limb-Modus und im Okkultations-Modus. Im Nadir-Modus wird das aus dem Luftvolumen unter dem Satelliten in Richtung des Instrumentes rückgestreute Sonnenlicht gemessen (Vertikalsondierung der Atmosphäre). Im Limb-Modus wird die Erdatmosphäre tangential zur Erdoberfläche beobachtet und das oberhalb des Horizontes in Richtung des Instrumentes gestreute Licht in 34 Höhenschichten detektiert (Horizontalsondierung der Atmosphäre). Im Okkultations-Modus werden Sonnen- und Mondaufgänge verfolgt und das durch die Atmosphäre transmittierte Sonnen- bzw. Mondlicht gemessen.

Aus den mit den verschiedenen Modi gemessenen Streulicht- oder Transmissionspektren können mit Hilfe geeigneter Inversionsverfahren Gesamtsäulen (über die Höhe integrierte Teilchenzahldichten) und Konzentrationsprofile atmosphärischer Spurengase gewonnen werden. Folgende Spurengase besitzen im Spektralbereich des SCIAMACHY-Spektrometers Absorptionsbanden, anhand derer ihre Gesamtsäulen und Konzentrationsprofile ermittelt werden können: O_3 , O_2 , $(\text{O}_2)_2$, H_2CO , SO_2 , BrO , OCIO , ClO , NO , NO_2 , NO_3 , H_2O , CO , CO_2 , CH_4 und N_2O , wobei OCIO und möglicherweise auch ClO nur unter Ozonlochbedingungen detektiert werden können. Profile von NO und $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ hingegen werden aus ihren Emissionsbanden bestimmt.

Temperatur- und Druckprofile der Atmosphäre können aus den Absorptionen der in der Atmosphäre gut gemischten Gase CO_2 und O_2 gewonnen werden. Wolkenparameter (z. B. Wolkenhöhe, Bedeckungsgrad, optische Dicke und Wolkentyp), Aerosolparameter (z. B. optische Dicke und Aerosoltyp) und die spektralen Reflektionseigenschaften der Erdoberfläche können ebenfalls aus den Messungen abgeleitet werden.

Durch die Kombination von Messungen in Nadir- und Limb-Modus können unter wolkenfreien Bedingungen troposphärische Gesamtsäulen von O_3 , NO_2 , BrO , H_2O , CO , CH_4 , N_2O , SO_2 und H_2CO ermittelt werden. Die Messungen im Nadir- und Limb-Modus sind so aufeinander abgestimmt, dass ein bestimmtes atmosphärisches Volumen zuerst im Limb-Modus und sieben Minuten später im Nadir-Modus beobachtet wird. Durch Subtraktion der beiden Messungen oder ihre simultane Auswertung können dann Informationen über die Troposphäre gewonnen werden.

Für die Klimaforschung sind nicht nur die bereits erwähnten Druck- und Temperaturprofile, Wolken- und Aerosolparameter, Gesamtsäulen der Treibhausgase (CO_2 , H_2O , N_2O , CH_4 und O_3) und die spektralen Reflektionseigenschaften der Erdoberfläche von Bedeutung, sondern für Strahlungsbilanzuntersuchungen auch die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Spektren der einfallenden Sonnenirradianz und

der Erdradianz. Aus den Sonnenspektren können außerdem Informationen über die solare Aktivität und Variabilität gewonnen werden [Weber et al. 1998], aus den Mondspektren zusammen mit den Sonnenspektren die spektralen Reflexionseigenschaften der Mondoberfläche [Dobber et al. 1998].

Im Folgenden werden das SCIAMACHY–Instrument und die Testeinrichtungen, die zur Messung der Referenzspektren mit dem SCIAMACHY–Spektrometer benutzt wurden, vorgestellt. Das SCIAMACHY–Instrument besteht aus einem Spiegelsystem, einem Teleskop und einem Spektrometer, die in Kapitel 3.1.2 beschrieben werden, sowie elektronischen und thermischen Untersystemen (Kapitel 3.1.3). Eine Beschreibung der Testeinrichtungen findet sich in Kapitel 3.1.4. Weitere Informationen zu den wissenschaftlichen Zielen von SCIAMACHY, Aspekten der Missionsplanung und Kalibration, Retrievalmethoden, Datenprodukten und deren derzeit abgeschätzten Genauigkeiten können [Bovensmann et al. 1999], [Noël et al. 1999], [Burrows et al. 1999b] und [Buchwitz 2000] entnommen werden.

3.1.2 Optik

Der optische Aufbau des SCIAMACHY–Instrumentes ist in Abbildung 3.1 skizziert und in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt. Sonnen– bzw. Mondlicht kann durch eine von drei Eintrittsöffnungen in das Spektrometer einfallen: durch den Nadir–, den Limb– oder den Subsolar–Port. Bei Messungen in Nadir–Geometrie tritt das von der Erdatmosphäre rückgestreute Sonnenlicht durch den Nadir–Port ein und wird durch den beweglichen Nadir–Spiegel in das Teleskop reflektiert. Das Teleskop besteht aus einem Off–Axis–Parabolspiegel, der das einfallende Licht auf den SCIAMACHY–Eintrittspalt² fokussiert. Bei Messungen in Limb–Geometrie und bei Sonnen– und Mondokkultationsmessungen fällt das Licht durch den Limb–Port in das Instrument ein und wird von dem beweglichen Limb–Spiegel (*Azimuth Scanner Mirror (ASM)*) auf den Nadir–Spiegel (*Elevation Scanner Mirror (ESM)*) gelenkt. Der weitere Lichtweg ist mit dem Lichtweg bei den Messungen in Nadir–Geometrie identisch. Der Subsolar–Port befindet sich auf der Oberseite von SCIAMACHY. Er wird für die Sonnenmessungen in der Nähe des Erdäquators benutzt, wenn die Sonne so „oberhalb“ des Instruments steht, dass ihr Licht genau in den Subsolar–Port fällt. Das Licht wird dann über den Nadir–Spiegel in das Teleskop reflektiert. Auch das Licht der internen Kalibrationslampen wird über den Nadir–Spiegel in das Teleskop gelenkt. Der Nadir– und der Limb–Spiegel sind die einzigen beweglichen Teile im SCIAMACHY–Instrument.

Durch den Eintrittsspalt gelangt das Licht in das Spektrometer. Vorher wird noch ein kleiner Teil des Lichtes durch einen Spiegel zum Sonnenverfolger umgelenkt. Das Spektrometer ist nach dem Prinzip eines Doppelmonochromators aufgebaut: Durch ein erstes Prisma (*predisperser prism*) wird ein Zwischenspektrum erzeugt. Das Licht aus diesem Zwischenspektrum wird dann durch Umlenkprismen und Spiegel auf die acht Kanäle aufgeteilt, die als zweites Dispersionselement je ein Gitter enthalten. Durch dieses Konzept

²Die Abmessungen des Eintrittspaltes definieren das Gesichtsfeld des SCIAMACHY–Instrumentes von $0,045^\circ \times 1,8^\circ$. Um die Intensität des einfallenden Lichtes bei Okkultationsmessungen zu verringern, kann die Apertur verkleinert werden. Dies verringert das Gesichtsfeld des SCIAMACHY–Instrumentes auf $0,045^\circ \times 0,72^\circ$.

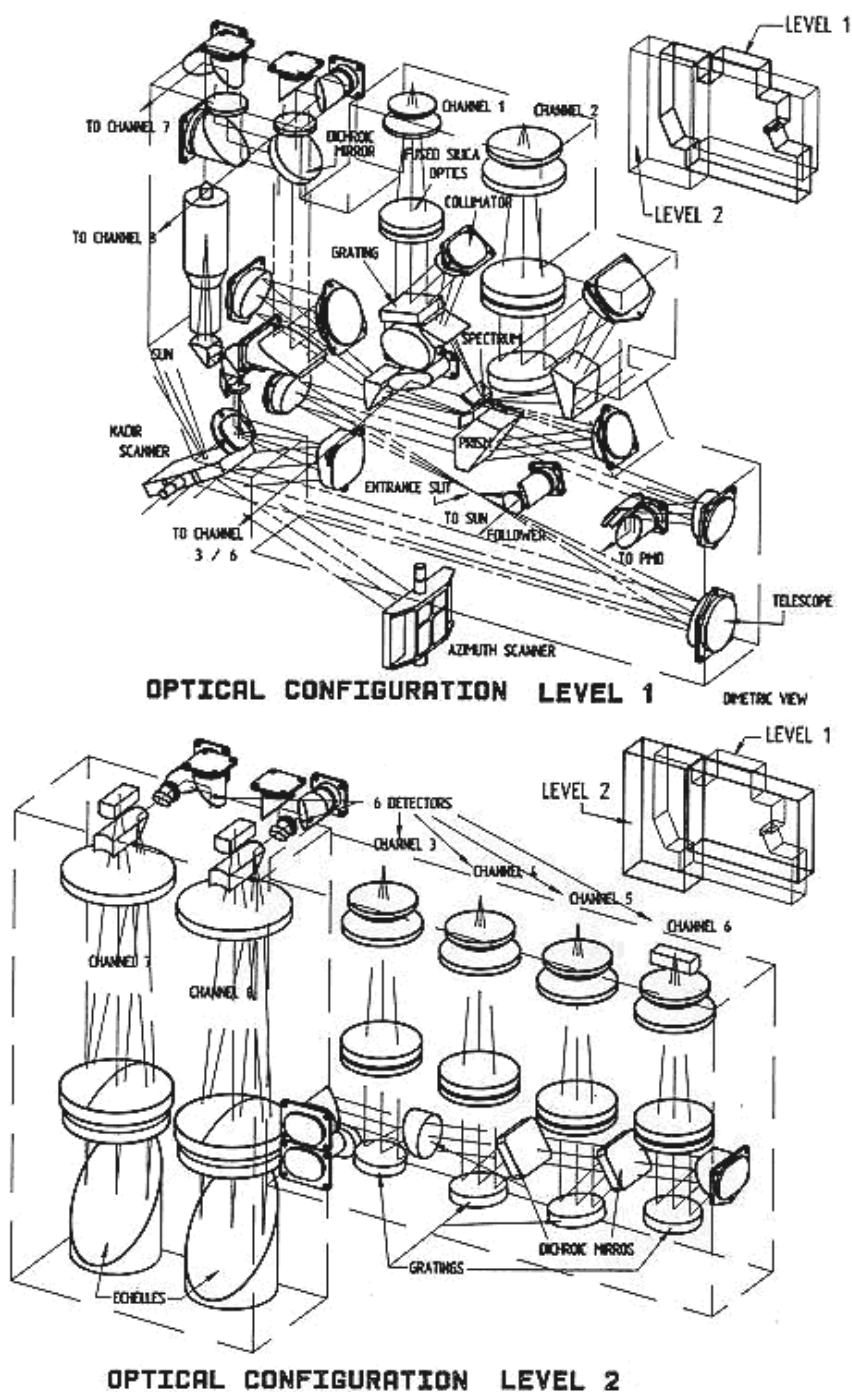


Abbildung 3.1: Skizze des optischen Aufbaus des SCIAMACHY-Spektrometers (Abbildung: TPD/TNO Institute of Applied Physics, Delft, Niederlande).

wird die Dispersion des Lichts über einen breiten Spektralbereich ermöglicht, ohne dass sich verschiedene Beugungsordnungen überlagern, und eine gute Streulichtunterdrückung

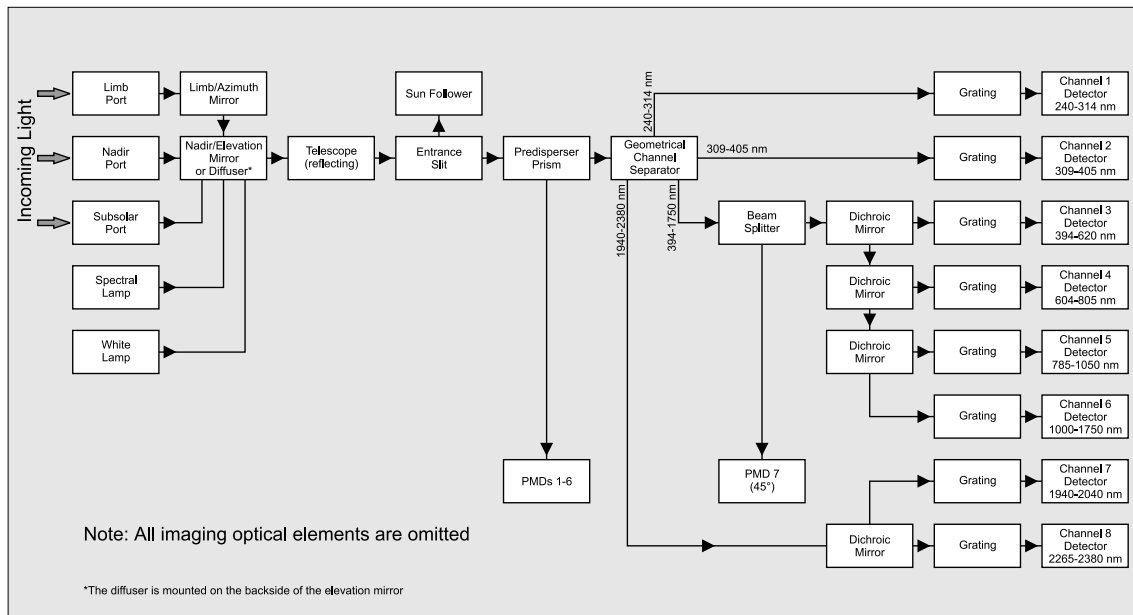


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Lichtwege im SCIAMACHY-Spektrometer (Abbildung: S. Noël, IFE/IUP Universität Bremen).

erreicht. Diese ist notwendig, da das SCIAMACHY-Spektrometer insbesondere im ultravioletten Spektralbereich über einen großen dynamischen Bereich verfügen muss. Dieser große dynamische Bereich ist erforderlich, weil die Sonnenradianz zwischen 240 nm und 400 nm um zwei Größenordnungen ansteigt, die Erdradianz wegen der starken Ozonabsorption in diesem Wellenlängenbereich sogar um vier Größenordnungen. Um eine möglichst kompakte Bauweise zu erreichen, ist das SCIAMACHY-Spektrometer in zwei Ebenen aufgebaut: Ebene 1 enthält den Nadir- und den Limb-Spiegel, das Teleskop, die Kalibrationslampen und die Kanäle 1 und 2, Ebene 2 enthält die Kanäle 3 bis 8. Dies ist in Abbildung 3.1 gezeigt.

Hinter dem Eintrittsspalt in Ebene 1 wird das Licht kollimiert und auf das erste Prisma gelenkt. Dieses Prisma erzeugt ein Zwischenspektrum etwa in der Mitte des Spektrometers. Durch Spiegel wird aus diesem Zwischenspektrum das ultraviolette Licht abgetrennt und in Kanal 1 und 2 umgelenkt. Der nahinfrarote Anteil des Lichts wird durch ein Umlenkprisma abgeteilt und in die Kanäle 7 und 8 reflektiert, die durch einen dichroitischen Spiegel voneinander getrennt sind. Der mittlere Teil des Spektrums wird durch einen Spiegel in die Ebene 2 reflektiert und dort durch dichroitische Spiegel auf die Kanäle 3–6 aufgeteilt. Durch das Einfügen eines Neutralfilters kann die Intensität des Lichtes bei Okkultationsmessungen in diesen Kanälen herabgesetzt werden. Die Wellenlängenbereiche der Kanäle können Tabelle 3.1 entnommen werden. Jeder Kanal besteht aus einem Gitter, einer Transmissionsoptik und einem Detektor. In den Kanälen 1–6 sind Reflexionsgitter, in den Kanälen 7–8 Echelette-Gitter eingebaut. Als Detektoren werden Diodenzeilen mit je 1024 Pixeln verwendet. Für die Kanäle 1–5 werden kommerzielle Silicium-Detektoren (EG&G Reticon RL 1024SR) benutzt. Da Silicium bei Zimmertemperatur eine Bandlücke von 1,12 eV besitzt und Siliciumdetektoren da-

Kanal	Spektralbereich in nm	Spektrale Auflösung (FWHM) in nm	Pixelauflösung in nm	Spektrale Stabilität in nm	Detektormaterial	Detektor-temperatur in K
1	240 – 314	0,24	$\leq 0,12$	0,0022	Silicium	200
2	309 – 405	0,26	$\leq 0,13$	0,0022	Silicium	200
3	394 – 620	0,44	$\leq 0,22$	0,004	Silicium	235
4	604 – 805	0,48	$\leq 0,24$	0,0044	Silicium	235
5	785 – 1050	0,54	$\leq 0,27$	0,005	Silicium	235
6	1000 – 1750	1,48	$\leq 0,74$	0,014	In _{0,53} Ga _{0,47} As + In _{0,60} Ga _{0,40} As	200
7	1940 – 2040	0,22	$\leq 0,11$	0,002	In _{0,81} Ga _{0,19} As	150
8	2265 – 2380	0,26	$\leq 0,13$	0,0022	In _{0,83} Ga _{0,17} As	150

Tabelle 3.1: Parameter der hochauflösenden Kanäle des SCIAMACHY-Spektrometers.

her nur Wellenlängen, die kleiner als 1100 nm sind, detektieren können, müssen für die Nahinfrarot-Kanäle 6–8 Halbleitermaterialien mit kleinerer Bandlücke verwendet werden. Speziell für SCIAMACHY wurden InGaAs-Detektoren mit unterschiedlicher Zusammensetzung zur Anpassung an den Wellenlängenbereich des jeweiligen Kanals entwickelt [Joshi et al. 1992], [SRON SCIAMACHY Team, 1993]. Trotz aller Bemühungen in der Entwicklung haben diese Detektoren jedoch ein hohes Dunkelstromniveau und eine starke Pixel-zu-Pixel-Variabilität des Dunkelstroms und der Quanteneffizienz und damit des Rauschens.

Um das Rauschen und den Dunkelstrom in den Detektoren zu verringern, werden die Detektoren gekühlt: in den Kanälen 1, 2 und 6 auf 200 K, in den Kanälen 3–5 auf 235 K und in den Kanälen 7 und 8 auf 150 K. Um die thermischen Emissionen des gesamten Instruments, die insbesondere eine Quelle für den Dunkelstrom und das Rauschen in Kanal 8 sind [Goede 1999], herabzusetzen, wird das gesamte Instrument auf 253 K gekühlt.

Die Belichtungszeiten können für jeden Kanal einzeln festgesetzt werden. Nacheinander ausgelesene Messwerte eines Detektors können in der Detektorelektronik aufaddiert werden. Dieser Vorgang wird *Coadding* genannt. Der zugehörige *Coadding*-Faktor gibt die Anzahl der Additionen an. Zur Berechnung der Integrationszeit werden die Belichtungszeit und der *Coadding*-Faktor miteinander multipliziert.

Die Pixelauflösung in den einzelnen Kanälen, definiert als der von einer Detektordiode erfasste Wellenlängenbereich, ist im *SCIAMACHY Instrument Requirements Document* (SIRD) [Chlebek et al. 1998] festgelegt und in Tabelle 3.1 angegeben. Durch die Pixelauflösung ist auch die Wellenlängenabtafung festgelegt. Die Auflösung, die durch die volle Halbwertbreite (FWHM) der Instrumentenfunktion gegeben ist, wird im SIRD durch die Bedingung $1,8 \cdot \text{Pixelauflösung} \leq \text{FWHM} \leq 2,1 \cdot \text{Pixelauflösung}$ für die Kanäle 1–6 und $2,3 \cdot \text{Pixelauflösung} \leq \text{FWHM} \leq 2,7 \cdot \text{Pixelauflösung}$ für die Kanäle 7–8 festgelegt. Werte für die Auflösung werden ebenfalls in Tabelle 3.1 angegeben. Die in Tabelle 3.1 angegebene spektrale Stabilität muss jeweils innerhalb eines Zeitraumes von 100 min (ein Orbit) erreicht werden.

Kanal	Spektralbereich in nm	Detektormaterial	Detektortemperatur in K
1	310 – 377	Silicium	253
2	450 – 525	Silicium	253
3	617 – 705	Silicium	253
4	805 – 900	Silicium	253
5	1508 – 1645	In _{.53} Ga _{.47} As	253
6	2265 – 2380	In _{.83} Ga _{.17} As	253
7	802 – 905	Silicium	253

Tabelle 3.2: Parameter der Kanäle zur Messung der Polarisationskomponenten des einfallenden Lichtes im SCIAMACHY-Spektrometer.

In SIRD werden ebenfalls die Anforderungen an die spektrale und radiometrische Kalibration des SCIAMACHY-Instruments definiert. Die Genauigkeit, mit der die Wellenlängendifferenz zweier beliebiger Pixel innerhalb eines Kanals bekannt sein soll, soll kleiner als $1/20$ der Pixelauflösung sein. Die geforderte absolute Genauigkeit der sonnennormierten Strahlung beträgt $\pm 2\text{--}4\%$ je nach Wellenlängenbereich (einschließlich des Falls von vollständig polarisiertem Licht); die geforderte relative radiometrische Genauigkeit für unpolarisiertes Licht zwischen zwei nebeneinanderliegenden Detektordioden soll $\pm 0,02\%$ betragen. Der Anteil des Streulichtes soll über den gesamten Wellenlängenbereich $\leq 1\%$ sein. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis in den einzelnen Kanälen hängt von der Intensität der einfallenden Strahlung, der Integrationszeit und den Rauschtermen im Instrument ab. Für Messungen in Nadir-Geometrie sollen die Maximalwerte bei 2000 – 13000 (Kanäle 3–6, Integrationszeit 1 s), Minimalwerte für die gleichen Kanäle und die gleiche Integrationszeit bei 170 – 510 liegen.

Für eine Korrektur der Polarisationsempfindlichkeit des SCIAMACHY-Spektrometers bei der radiometrischen Eichung sind Informationen über die Polarisation des einfallenden Lichtes erforderlich. Die Intensität des parallel zum Eintrittsspalt polarisierten Lichtes wird im SCIAMACHY-Spektrometer in sechs spektral breitbandigen Kanälen gemessen, den sogenannten *Polarization Measurement Devices (PMD)*. Dazu wird das Licht, das an der Rückseite des ersten Prisma unter Brewsterwinkel reflektiert wird, umgelenkt und in sechs Spektralbereiche aufgeteilt. Die Wellenlängenbereiche der PMD-Kanäle sind in Tabelle 3.2 angegeben. Da sich der Limb-Spiegel nicht in der optischen Ebene des SCIAMACHY-Spektrometers befindet, ist bei den Messungen in Limb-Geometrie die Messung einer weiteren Polarisationskomponente erforderlich. Deshalb wird in einem siebtem, polarisationsempfindlichen Kanal die 45° -Komponente des einfallenden Lichtes gemessen. Das Licht für diesen Kanal wird durch einen Strahlteiler aus dem Lichtstrahl für die Kanäle 3–6 abgeteilt.

Um das Spektrometer auch auf dem Satelliten fortwährend kalibrieren zu können, sind eine PtCrNe-Lampe für die spektrale Kalibration und eine Weißlichtlampe für die radiometrische Kalibration eingebaut.

3.1.3 Elektronisches System und Kühler

Das elektronische System von SCIAMACHY besteht aus mehreren Untereinheiten, die durch Schnittstellen miteinander verbunden sind. Diese Untereinheiten werden im Folgenden aufgeführt und ihre Aufgaben kurz beschrieben.

- Digitale Steuereinheit (ICU: *Instrument Control Unit*):
Sie steuert und kontrolliert das gesamte Instrument und ist über eine digitale Übertragungseinheit (DBU: *Digital Bus Unit*) mit dem Satelliten-Datensystem verbunden, von dem sie die Kommandos zur Steuerung des SCIAMACHY-Instrumentes erhält.
- Versorgungs- und Regelungseinheit (PMTTC: *Power, Mechanism and Thermal Control Unit*):
Sie versorgt das gesamte Instrument mit hochgenauem Sekundärstrom, regelt die Bewegung und die Positionierung der beiden beweglichen Spiegel und kontrolliert sämtliche anderen Mechanismen, die Kalibrationslampen und die Temperatur der optischen Bank und der Detektoren. Außerdem sammelt sie Daten zur Charakterisierung des Instrumentenzustandes, wie Temperaturen, Spannungen, Ströme, Position der Mechanismen usw.
- Messdatenprozessor-Einheit (SDPU: *Science Data Processing Unit*):
Sie kontrolliert die Detektormodule und liest deren Daten aus. Diese werden dann von der Messdatenprozessor-Einheit zusammengefaßt, formatiert und zum Satelliten-Datensystem übertragen. Zusätzlich zu den Daten der hochauflösenden Kanäle sammelt, formatiert und überträgt die Messdatenprozessor-Einheit auch die sogenannten Hilfsdaten vom Sonnen- und Mondverfolger, von den polarisationsempfindlichen Kanälen und von der Versorgungs- und Regelungseinheit.
- Steuermodul für die Dekontaminationsheizung (DHCM: *Decontamination Heater Control Module*):
Es schaltet die Heizer zur Dekontamination des Hochleistungskühlers ein und aus und öffnet die Abdeckung des Kühlers.

Für die Kühlung der Detektoren und der optischen Bank besitzt SCIAMACHY einen zweistufigen, passiven Hochleistungskühler (SRC: *SCIAMACHY Radiant Cooler*). Mit einer Wärmeübertragungseinheit (TBU: *Thermal Bus Unit*), die aus zwei mit Methan gefüllten Kryo-Wärmeleitungsrohren besteht, wird die Wärme von den Detektoren zum Kühler transportiert, dort umgesetzt und an einer Kühlfläche in den Weltraum abgestrahlt. Der Kühler besitzt Heizelemente zur Dekontamination, um seine Funktionstüchtigkeit für die gesamte Dauer der Satellitenmission sicherzustellen.

3.1.4 Testeinrichtungen

Wenn das SCIAMACHY-Instrument ins Vakuum gebracht und auf seine Betriebstemperaturen gekühlt wird, können sich die bei der Kalibration und Charakterisierung zu messenden Parameter gegenüber ihren Werten bei Luftdruck und Raumtemperatur durch

z. B. Ausgasen von Komponenten, Änderung der optischen Eigenschaften und Eisbildung auf den gekühlten Detektoren ändern. Deshalb wurden die Kalibration und die Charakterisierung des SCIAMACHY-Spektrometers unter denselben Bedingungen durchgeführt, wie sie auch beim Betrieb auf dem Satelliten herrschen: im Vakuum, mit gekühlter und temperaturstabilisierter optischer Bank und mit gekühlten Detektoren. Dafür waren verschiedene Testeinrichtungen notwendig, die unter dem Namen OPTEC (*Optical Test Facility*) zusammengefaßt wurden. Sie befanden sich in einem Reinraum der Klasse 100 000 bei Fokker Space in Amsterdam Schiphol. Die Testeinrichtungen wurden auch während der Messung der Spurengasabsorptionsquerschnitte mit dem SCIAMACHY-Spektrometer genutzt.

Während der Kalibration befand sich das SCIAMACHY-Spektrometer in einer evakuierten Thermal-Vakuum-Kammer. In dieser Kammer wurden die optische Bank auf 253 K und die Detektoren auf die in Tabelle 3.1 angegebenen Temperaturen gekühlt. Die Thermal-Vakuum-Kammer besaß je ein Fenster aus Suprasil für den Nadir-, den Limb- und den Subsolar-Port, die mit N_2 gespült wurden, um die Kondensation von Wasserdampf aus der Luft an den Fenstern zu vermeiden.

Für die verschiedenen Kalibrationsmessungen war Licht mit unterschiedlichen Polarisationsgrad, unterschiedlicher spektraler Bandbreite, Intensität und geometrischen Eigenschaften erforderlich. Um dieses Licht zur Verfügung zu stellen, wurden von der Firma Carl Zeiss, Oberkochen, die sogenannten Optischen Stimulatoren für SCIAMACHY (*SCIAMACHY Optical Stimuli*) gebaut. Sie bestehen aus mehreren Modulen, die in verschiedenen Kombinationen eingesetzt werden können. Als Lichtquellen enthalten die Optischen Stimulatoren verschiedene Lampenmodule, die gegeneinander ausgetauscht werden können: eine Xenon-Lampe, eine Wolfram-Halogen-Lampe, drei Spektrallampen (eine PtCrNe-Hohlkatodenlampe, eine HgAr-Lampe und eine Xenon-Niederdrucklampe) und je eine gegen einen NIST-Standard kalibrierte Deuterium- und Wolfram-Halogen-Lampe für Radianz und Irradianz-Messungen. Auf das jeweils benutzte Lampenmodul kann ein Modul folgen, das einen Monochromator enthält. Durch mehrere, weitere, dann folgende Module wird das Licht der Lampen depolarisiert und auf die Target-Ebene abgebildet. Danach wird das Licht kollimiert und im Polarisatormodul durch einen Brewster-Polarisator aus zwanzig Glasplatten aus Suprasil polarisiert. Dieses Polarisatormodul kann für Messungen mit unpolarisiertem Licht durch ein entsprechendes leeres Modul ersetzt werden. Nach dem Polarisatormodul wird das Licht in einem weiteren Modul auf den SCIAMACHY-Eintrittsspalt abgebildet. Vor dem Ausgangsfenster befinden sich noch ein mechanischer Verschluss und eine planparallele Glasplatte, an der durch Rückreflexion Licht ausgekoppelt und auf drei Überwachungsdetektoren aus Silizium, Indium-Galium-Arsenit und Bleisulfid gelenkt wird. Für die Irradianz-Messungen wird mit dem Licht der NIST-kalibrierten Lampen über einen sphärischen Spiegel eines der Fenster der Thermal-Vakuum-Kammer beleuchtet, für die Radianz-Messungen wird anstelle des sphärischen Spiegels eine Diffuserplatte aus Spectralon verwendet. Eine genauere Beschreibung der Optischen Stimulatoren kann [Carl Zeiss, 1995] entnommen werden.

Für den Betrieb und die Kontrolle des SCIAMACHY-Instrumentes während der Messungen wurde die elektrische Bodenbetriebseinrichtung (EGSE: *Electrical Ground Support Equipment*, Dornier Satellitensysteme) benutzt. Sie besteht aus einem Teil, der

den Satelliten simuliert, und einem Teil zur Aufnahme, Prozessierung und Auswertung der Daten und hat die folgenden Aufgaben: Steuerung und Kontrolle des SCIAMACHY-Instrumentes, Empfang, Speicherung und Visualisierung der vom Instrument aufgenommenen Daten und Betrieb der Optischen Stimulatoren.

3.2 CATGAS

3.2.1 Überblick

Das Akronym CATGAS steht für „Calibration Apparatus for Trace Gas Absorption Spectra“. CATGAS ist ein transportabler, experimenteller Aufbau zur Messung von Absorptionsspektren atmosphärischer Spurengase bei atmosphärisch relevanten Temperaturen und Drücken, der für Messungen mit dem GOME-Satellitenspektrometer entwickelt wurde [Türk 1994], [Dehn 1995], [Burrows et al. 1998], [Burrows et al. 1999a]. Während der Messungen mit dem GOME-Satellitenspektrometer bestand CATGAS aus einer kühlbaren, doppelt ummantelten Absorptionszelle mit eingebauter White-Optik, einem Gassystem für Flussmessungen, einer Deuterium- und einer Wolfram-Lampe und einer Transferoptik aus Linsen und Umlenkspiegeln.

Für die Messungen mit dem SCIAMACHY-Satellitenspektrometer wurde dieser Aufbau erweitert, um ihn dem im Vergleich zum GOME-Satellitenspektrometer breiteren Spektralbereich des SCIAMACHY-Satellitenspektrometers anzupassen und um Wartezeiten zwischen den Messungen zu vermeiden. Die Transferoptik aus Linsen und Umlenkspiegeln wurde durch eine Transferoptik aus mit MgF_2 beschichteten Aluminiumspiegeln ersetzt, damit keine chromatischen Aberrationen auftreten und über den gesamten Spektralbereich des Spektrometers eine hohe Transmission erreicht wird. Um die Wartezeiten während der Abkühlung einer Absorptionszelle nutzen zu können, wurde eine zweite Zelle installiert. Dadurch konnten in den beiden Zellen alternierend Messungen durchgeführt werden: Während in der einen Zelle eine neue Temperatur eingestellt wurde, wurden in der anderen Zelle Absorptionsspektren gemessen. Zur Messung der im infraroten Spektralbereich absorbierenden, stabilen Gase wurde ein Gassystem für statische Messungen integriert.

Abbildung 3.3 gibt einen Überblick über CATGAS. Abgebildet sind die beiden Absorptionszellen, die Optik und das Gassystem, die auf bzw. unter einem rollbaren Experimentiertisch von 200 cm x 105 cm x 95 cm (Länge x Breite x Höhe) angebracht sind. Die Teilsysteme von CATGAS werden im Folgenden genauer beschrieben.

3.2.2 Gas-Absorptionszelle und Transferoptik

3.2.2.1 Gas-Absorptionszelle

Das Kernstück von CATGAS sind zwei doppelt ummantelte Gas-Absorptionszellen aus Quarzglas, wie sie bereits für die Messung von Referenzspektren am IUP [Eisinger 1994], [Türk 1994], [Deters 1996], [Himmelman 1997], [Voigt 1998], [Kromminga 1999], [Kromminga et al. 2003] und mit dem GOME-Spektrometer [Dehn 1995] verwendet wurden. In Abbildung 3.4 ist der Aufbau der Gas-Absorptionszellen schematisch gezeigt.

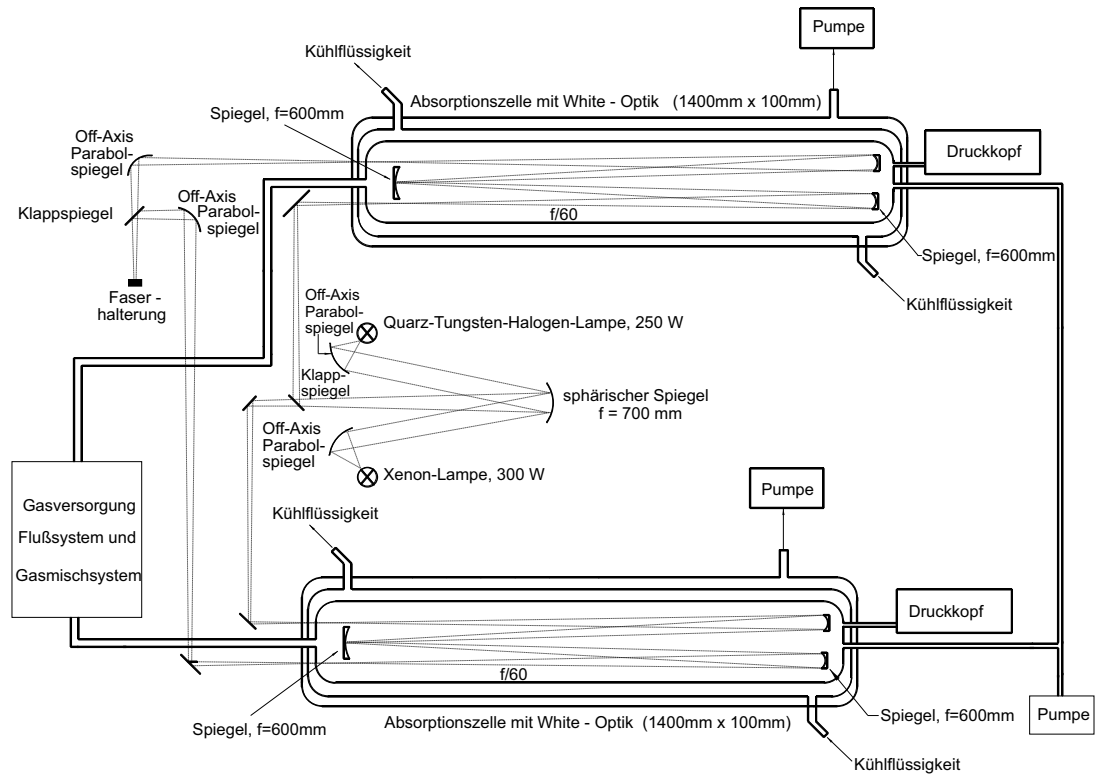


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung von CATGAS.

Die beiden Zellen haben eine Gesamtlänge von 1400 mm und einen Innendurchmesser von 50 mm. Durch ihre Abmessungen sind die Zellen für Messungen mit kontinuierlichen Gasflüssen geeignet, da ihre Länge die Ausbildung einer laminaren Strömung begünstigt und ihr kleiner Durchmesser und kleines Volumen (≈ 31) einen hohen Gasdurchsatz ermöglichen.

Der innere Mantel der beiden Zellen wird zur Temperierung der Zelle von absoluten Ethanol als Kühlflüssigkeit durchflossen. Jede der beiden Zellen hat ihren eigenen Kühlkreislauf. In der einen Zelle können mit einem Kryostaten (Haake KT 90-4) Temperaturen zwischen 203 K und 293 K eingestellt werden, in der anderen Zelle mit einem Kältethermostaten (Haake F6-C40) Temperaturen zwischen 243 K und 293 K, wobei die Temperatur auf ± 1 K stabil ist. Für beide Zellen wurde eine Temperatureichung durchgeführt und ein linearer Zusammenhang zwischen der am Kühler eingestellten Temperatur und der in der Zelle gemessenen Temperatur gefunden. Dieser Zusammenhang ist unabhängig vom Gasfluss und vom Druck in der Zelle [Dehn 1995]. Der äußere Mantel der beiden Zellen wird zur thermischen Isolierung evakuiert und zur weiteren Isolierung werden die beiden Zellen mit einer Schicht Schaumstoff (Armaflex) umwickelt.

Um je nach Größe der Absorptionsquerschnitte des zu untersuchenden Gases die optische Weglänge in den Zellen anpassen zu können, wurde ein Mehrfachreflexionsaufbau nach White [White 1942] gewählt. Das entsprechende Spiegelsystem besteht aus drei sphärischen Spiegeln mit dem gleichen Krümmungsradius R : einem durch zwei Ausspa-

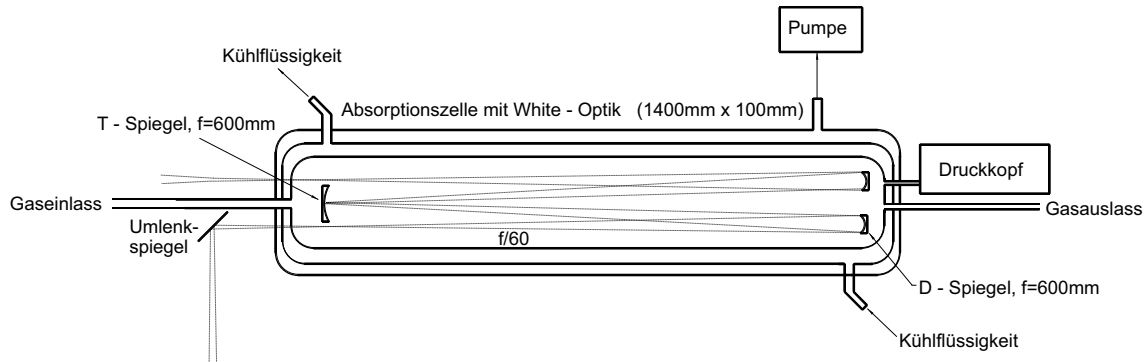


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der CATGAS-Zelle.

rungen für den Lichtein- und -austritt pilzförmigen T-Spiegel und zwei dem T-Spiegel im Abstand R gegenüberliegenden, runden D-Spiegeln. Durch diese Anordnung entsteht ein System konjugierter Foci. Ein Bild der Lichtquelle, das durch das Eintrittsfenster auf den gegenüberliegenden D-Spiegel abgebildet wird, wird durch diesen auf den T-Spiegel abgebildet. Dieses Bild ist der Gegenstand für eine erneute Abbildung auf den zweiten D-Spiegel, von dem aus das Licht entweder durch das Austrittsfenster die Zelle verlassen kann oder für einen erneuten Durchgang durch die Zelle wiederum auf den T-Spiegel abgebildet wird. Aus dieser Beschreibung ergibt sich für die optische Weglänge l in der Zelle:

$$l = 2 \cdot (n + 1) \cdot R + 2 \cdot d \quad (3.1)$$

wobei R der Krümmungsradius der Spiegel und gleichzeitig der Abstand zwischen ihnen, n die Anzahl der Bildpunkte auf dem T-Spiegel und d der Abstand zwischen dem T-Spiegel und dem Zelleintritts- und Austrittsfenster ist. Damit beträgt die minimale optische Weglänge $4R + 2d$. Sie kann jeweils in Schritten von $4R$ erhöht werden. Die Anzahl der Durchgänge durch die Zelle und damit die optische Weglänge ist durch die Anzahl der Bildpunkte, die auf dem T-Spiegel nebeneinander Platz haben, begrenzt.

Für die CATGAS-Zelle ist das Spiegelsystem in die Edelstahlflansche integriert, mit denen die Zelle verschlossen wird. Diese Flansche sind in [Deters 1996] beschrieben und enthalten auch Durchführungen für den Gasein- und -auslass, sowie eine Durchföhrung zur Druckmessung. Der Krümmungsradius R der Spiegel beträgt 1200 mm, der Abstand d zwischen dem T-Spiegel und den Zellfenstern 125 mm. Aus diesen Abmessungen ergibt sich eine minimale optische Weglänge von 5050 mm. Für die meisten Messungen wurde eine Weglänge von 9850 mm verwendet. Die Spiegel der White-Optik sind für den ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich optimiert und mit Aluminium und MgF_2 beschichtet. Als Ein- und Austrittsfenster für die Zellen werden Küvetten aus Suprasil verwendet.

3.2.2.2 Transferoptik

Mit der Transferoptik wird das Licht einer der beiden Lichtquellen alternierend zwischen den beiden Zellen durch das Eintrittsfenster in die Ebene des T-Spiegels fokussiert bzw. auf den D-Spiegel abgebildet. Als Lichtquellen stehen für die Messung von Absorptionsspektren in den verschiedenen Spektralbereichen eine Xenon-Lampe (Cermax Xenon-Lampe, Modell LX-300-UV, 300 W) und eine Wolfram-Halogen-Lampe (Osram Xenophot HLX 64655, 250 W) zur Verfügung. Beim Aufbau der Transferoptik erwiesen sich der begrenzte Platz auf dem CATGAS-Tisch und die große Differenz der f -Zahlen der Lampen und der CATGAS-Zelle als Problem. Die Differenz in den f -Zahlen führt bei der f -Zahl-Konversion durch abbildende, optische Elemente zu großen Bildern der Leuchtflecke der Lampen, so dass das Eintrittsfenster der Zellen und der erste D-Spiegel überstrahlt werden und dadurch Lichtintensität verloren geht. Um chromatische Aberrationen zu ausschließen, wurden für die Transferoptik nur Spiegel verwendet, die zur Optimierung der Transmission im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich mit Aluminium und MgF_2 beschichtet sind. Zur Fokussierung bzw. zur Kollimierung und gleichzeitigen Umlenkung der Lichtes wurden vielfach Off-Axis-Parabolspiegel eingesetzt, um den zur Verfügung stehenden Platz optimal zu nutzen,

Die beiden Lampen stehen jeweils im Fokus eines Off-Axis-Parabolspiegels mit einer effektiven Brennweite von 101,6 mm, der ihr Licht annähernd kollimiert und auf einen sphärischen Spiegel ($f = 700$ mm) reflektiert. Dieser fokussiert das Licht über mehrere Umlenkspiegel in die Ebene der T-Spiegel. Je nach Stellung eines in den Strahlengang klappbaren Umlenkspiegels wird das Licht in eine der beiden Zellen fokussiert. Der Abstand zwischen dem sphärischen Spiegel und der Zelle (Ebene der T-Spiegel) beträgt 1067 mm. Nach dem Durchgang durch die Zelle wird das Licht mit Umlenkspiegeln und einem Off-Axis-Parabolspiegel auf das Ende eines Glasfaserbündels fokussiert, dessen anderes Ende, wie in Kapitel 3.2.4 beschrieben, mit den Optischen Stimulatoren verbunden ist. Die gesamte Optik wird mit Hilfe eines Diodenlasers (670 nm, 1 mW) justiert.

Zur externen, spektralen Eichung des SCIAMACHY-Spektrometers steht eine CrPt-Ne-Lampe zur Verfügung. Ihr Licht wird über einen Off-Axis-Parabol-Spiegel direkt auf das Ende des Glasfaserbündels fokussiert, um nicht einen großen Teil der Lichtintensität durch mehrfache Reflexionen zu verlieren.

3.2.3 Gassystem

Für die Messung der Absorptionsspektren wurden zwei verschiedene Typen von Messungen verwendet: zum einen Messungen bei einem kontinuierlichen Fluss des Gases oder Gasgemisches durch die Zelle (Flussmessungen), zum anderen Messungen in einer mit einem Gas oder Gasgemisch gefüllten und verschlossenen Zelle (statische Messungen).

Bei den Flussmessungen wird die Zelle von dem Messgas oder einem Gasgemisch durchströmt. Der Gesamtdruck in der Zelle wird durch ein Drehventil hinter der Zelle eingestellt, das den Gasabfluss regelt. Nach Erreichen des Gleichgewichtes zwischen Gaszufluss und -abfluss werden die Absorptionsspektren aufgenommen. Dieser Typ von Messung wird zur Aufnahme von Absorptionsspektren instabiler Moleküle verwendet, die durch das Analyselicht oder durch Reaktionen an den Zellwänden zerstört werden.

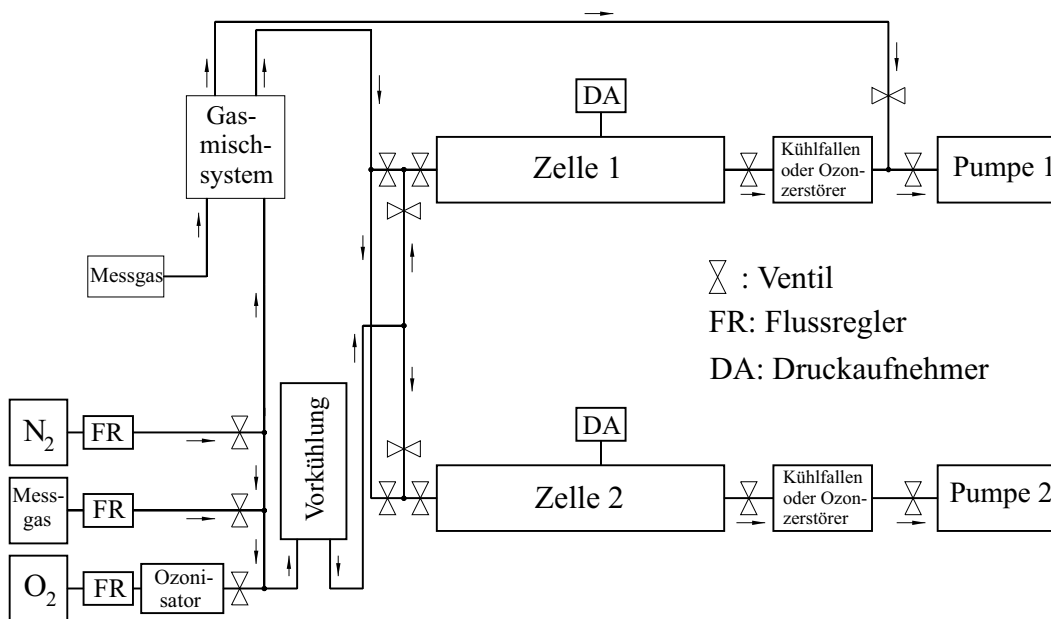


Abbildung 3.5: Das Gassystem von CATGAS.

Durch den ständigen Austausch des Zellinhaltes bleibt die Teilchenzahldichte in der Zelle trotz des Zerfalls von Gasmolekülen nach Erreichen des Gleichgewichtes konstant.

Bei den statischen Messungen wird die Zelle mit dem Messgas oder einem Gasgemisch gefüllt und verschlossen. Nachdem das Gas oder Gasgemisch in der Zelle die gewünschte Temperatur erreicht hat, werden die Absorptionsspektren aufgenommen und die Zelle anschließend wieder abgepumpt. Dieser Typ von Messung wird bei stabilen Gasen verwendet.

Um beide Typen von Messungen durchführen zu können, besteht das Gassystem von CATGAS aus zwei Untersystemen, die durch Ventile voneinander getrennt sind. Dadurch kann ohne Umbaumaßnahmen durch das Öffnen und Schließen von Ventilen von dem einen Messtyp zu dem anderen gewechselt werden. Das gesamte Gassystem ist in Abb. 3.5 gezeigt. Beide Untersysteme sollen im folgenden beschrieben werden.

3.2.3.1 System für Flussmessungen

Die Gase werden kommerziellen Gasflaschen entnommen und ihre Flüsse einzeln durch Gasflussregler (MKS Instruments) eingestellt. Der Sauerstofffluss durchfließt nach dem Gasflussregler einen Ozonisator, durch den ein Teil des Sauerstoffs in Ozon umgewandelt werden kann. Alle Flüsse werden anschließend in einer Mischbatterie zusammengeführt. Je nach gewünschtem Mischungsverhältnis der Flüsse werden Gasflussregler mit unterschiedlichen Messbereichen (maximale Durchflussmengen: $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $500 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $1000 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $2000 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) verwendet. Nach der Mischung durchfließen die Gase zur Vorkühlung eine Glasspirale, die zur Vergrößerung der Oberfläche mit Glasperlen gefüllt ist. Diese Glasspirale taucht in ein Badgefäß, das mit absolutem Ethanol gefüllt ist. Das Ethanol im Badgefäß wird durch eine Kupferspirale gekühlt, durch

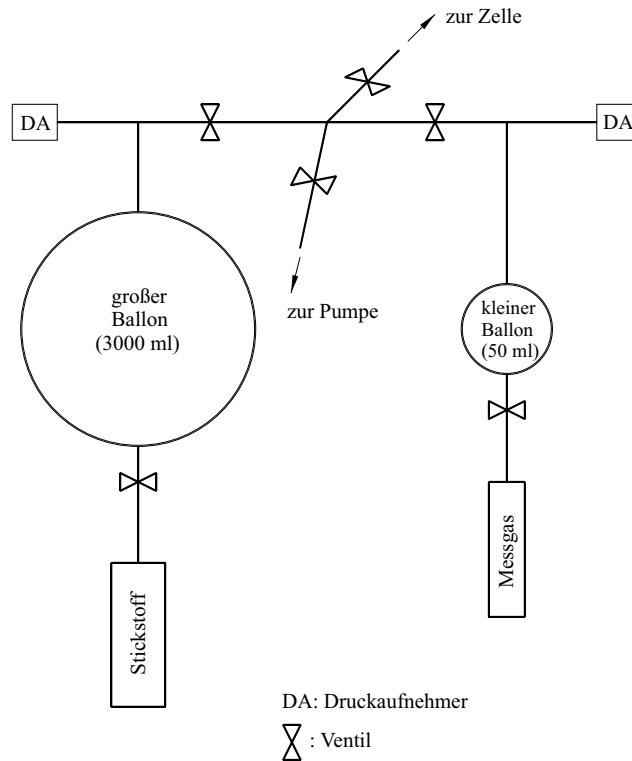


Abbildung 3.6: Das Gasmischsystem.

die absolute Ethanol aus einem der beiden Kühlkreisläufe für die Zellen fließt. Die vorgekühlten Gase werden dann durch eine der beiden Zellen geleitet. Die Zellen sind durch Ventile voneinander getrennt. Hinter den Zellen kann der Abfluß der Gase durch Drehventile geregelt werden, so dass verschiedene Gesamtdrücke in der Zelle eingestellt werden können. Der Druck in der Zelle wird mit einem kapazitiven Druckaufnehmer (Baratron, MKS Instruments) mit einem Messbereich von 1000 mbar gemessen. Nachdem die Gase durch die Zellen geflossen sind, werden sie in Kühlfallen ausgefroren oder, im Falle von Ozon, durch die Oxidation von Silberwolle zu Sauerstoff umgesetzt. Der Fluß wird durch zwei Drehschieberpumpen (Edwards Hochvakuum, RV8) erzeugt, die das Fluss-System abschließen.

3.2.3.2 System für statische Messungen

Bei den statischen Messungen werden definierte Gasgemische in die Zelle gefüllt. Diese Gasgemische werden in einem speziellen Gasmischsystem hergestellt, das für Messungen von Druckverbeitungskoeffizienten von CO [Voigt et al. 1996], [Voigt 1998] konzipiert wurde und in Abb. 3.6 dargestellt ist. Das Gasmischsystem besteht aus zwei Glasballons mit einem Volumen von 31 und 50 ml. Diese können einzeln über separate Zuleitungen mit Gas befüllt und der Druck mit einem angeschlossenen kapazitiven Druckaufnehmer (Baratron, MKS Instruments) gemessen werden. An dem 31-Glasballon ist ein Druckaufnehmer mit einem Messbereich von 1000 mbar angeschlossen, an dem 50 ml-Glasballon je

nach gewünschter Konzentration des Spurengases in der Zelle entweder ein Druckaufnehmer mit einem Messbereich von 100 mbar oder mit einem Messbereich von 1000 mbar. Beide Glasballons sind durch ein Glasrohr miteinander verbunden, das durch zwei Regelventile verschlossen werden kann. An diesem Verbindungsrohr zwischen den beiden Regelventilen befinden sich auch die Anschlüsse zur Zelle und zur Drehschieberpumpe (Edwards Hochvakuum, RV8), die ebenfalls durch Ventile verschließbar sind.

Bei der Herstellung der Gasgemische wird die Dimensionierung der Glasballons ausgenutzt: In den 50 ml-Ballon wird eine kleine Menge des Messgases eingefüllt, in den 3 l-Ballon, dessen Volumen dem Zellvolumen entspricht, eine große Menge Stickstoff zur Verdünnung. Dadurch können nach Befüllen der Zelle atmosphärisch relevante Gesamtdrücke in dieser erreicht werden. Das Mischungsverhältnis zwischen dem Messgas und dem Stickstoff und der Partialdruck des Messgases in der Zelle kann aus den Volumenverhältnissen der beiden Glasballons und des gesamten Gasmischsystems zur Zelle berechnet werden. Das Volumenverhältnis der beiden Ballons und des gesamten Gasmischsystems zur Zelle kann aus oft wiederholten einfachen Druckmessungen unter Verwendung von Stickstoff bestimmt werden.

3.2.4 Optische Kopplung von CATGAS an SCIAMACHY

Die optische Kopplung zwischen CATGAS und dem SCIAMACHY-Spektrometer wird durch ein Glasfaserbündel von 5 m Länge (Spezialanfertigung von Schott Glaswerke) realisiert. Die Vorteile bei der Verwendung eines Glasfaserbündels sind die Vermeidung einer aufwändigen Spiegeloptik für die optische Kopplung, eine einfache Querschnittsumwandlung, die vollständige, gleichmäßige Ausleuchtung des Eintrittspalts des Spektrometers und die Depolarisation des Lichtes bei der Transmission durch die Faser [Bludau 1998], so dass bei den Auswertung der Messungen Polarisierungseffekte im Spektrometer nicht berücksichtigt werden müssen. Nachteilig hingegen sind die Lichtverluste durch Reflexion bei der Ein- und Auskopplung des Lichtes, durch die Dämpfung in den Fasern und durch die Totflächen zwischen den Einzelfasern.

Das für die optische Kopplung verwendete Glasfaserbündel besteht aus ungefähr 8000 gleichförmig gemischten Einzelfasern mit einem Durchmesser von $70 \mu\text{m}$, deren Enden heißverklebt sind. 75% der Fasern sind für den ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich optimiert. Ihr Kernmaterial ist reines Quarzglas mit einer hohen Transmission zwischen 250 und 1600 nm. Innerhalb dieses Spektralbereiches liegen jedoch Absorptionsbanden der im Quarz enthaltenen OH^- -Ionen, in denen die Transmission deutlich niedriger ist. Um diesen Absorptionen entgegen zu wirken und auch im infraroten Spektralbereich eine hohe Transmission zu erreichen, ist das Kernmaterial der übrigen 25% der Fasern wasserfreies Quarzglas mit einer durchgängig hohen Transmission im Spektralbereich von 400 bis 2400 nm.

Das Glasfaserbündel hat zur Querschnittswandlung ein rundes und ein rechteckiges Ende. Auf das runde Ende des Glasfaserbündels (Durchmesser 6,2 mm) wird das Licht, das aus der CATGAS-Zelle kommt, fokussiert (siehe Kapitel 3.2.2.2). Das rechteckige Ende (Abmessungen 1,6 mm x 19 mm) wird mit einer x-y-Verschiebeeinheit so an die Optischen Stimulatoren angebracht, dass es sich in der Targetebene befindet. Durch die Optischen Stimulatoren wird das Licht aus dem Ende des Glasfaserbündels so auf

den SCIAMACHY–Eintrittsspalt abgebildet, dass der Eintrittsspalt vollständig ausgeleuchtet ist. Dabei war das Polarisatormodul in den Optischen Stimulatoren durch das entsprechende leere Modul ersetzt.

3.3 Durchführung der Messungen

Absorptionsspektren wurden während dreier Messkampagnen mit dem SCIAMACHY–Spektrometer aufgenommen: während der sogenannten PI–Periode im Oktober 1998, während der Delta–PI–Periode im Januar 1999 nach dem Umbau und der Neujustage der Kanäle 7 und 8 und während der Delta-2–PI–Periode im Januar 2000 nach Umbauten zur Reduzierung des Streulichtes in den Kanälen 1 und 2. Während der PI–Periode wurden alle im Folgenden beschriebenen Messungen durchgeführt. Während der Delta–PI–Periode wurden die Messungen der Absorptionsspektren im nahinfraroten Spektralbereich (Kanäle 7 und 8) wiederholt, die von den Umbauten betroffen waren. Während der Delta-2–PI–Periode fand eine Wiederholung der Messungen von Ozon und NO₂ im ultravioletten Spektralbereich (Kanäle 1 und 2) statt.

3.3.1 Konfiguration des SCIAMACHY–Spektrometers

Während der Messungen mit dem SCIAMACHY–Spektrometer wurden die in Kapitel 3.1.4 beschriebenen Testeinrichtungen benutzt. Das SCIAMACHY–Spektrometer befand sich in der evakuierten Thermal–Vakuum–Kammer und war auf 253 K gekühlt. Zur Einkoppelung des Lichtes in das Spektrometer wurde der Nadir–Port benutzt und das Licht aus dem Ende des Faserbündels durch das zum Nadir–Port gehörende Fenster in der Thermal–Vakuum–Kammer über den Nadir–Spiegel und das Teleskop auf den Eintrittsspalt abgebildet. Die anderen Fenster der Thermal–Vakuum–Kammer waren abgedeckt. Alle Messungen wurden mit großer Apertur und ohne den Neutralfilter in den Kanälen 3–6 durchgeführt. Die Detektoren waren auf die in Tabelle 3.1 angegebenen Temperaturen gekühlt.

Während der Messungen in der PI–Periode wurde das SCIAMACHY–Instrument mit der EGSE gesteuert. Dazu wurden vorbereitete, sogenannte *states* verwendet. Durch sie wurde das Instrument in einen messbereiten Zustand versetzt und die Detektoren und weitere Instrumentparameter ausgelesen. Ein *state* dauerte 64 s und wurde in der Regel fünfmal wiederholt. Die Belichtungszeiten für die Detektoren der einzelnen Kanäle und die *Coadding*–Faktoren wurden für jeden Messzyklus überprüft und gegebenenfalls neu bestimmt. Sie sind zusammen mit den *Coadding*–Faktoren für die verschiedenen Kanäle und Lampen in Tabelle 3.3 angegeben.

Während der Delta–PI– und der Delta2–PI–Periode wurde ein anderes System zur Steuerung von SCIAMACHY benutzt, die SCOE (*Special Check Out Equipment*). Mit diesem Steuerungssystem war die Dauer einer Messung nicht auf einen Wert festgelegt. Es wurden ähnliche Belichtungszeiten und *Coadding*–Faktoren wie während der PI–Periode (Tabelle 3.3) verwendet.

		Xenon-Lampe	Wolfram-Halogen-Lampe	PtCrNe-Lampe
Kanal 1	PET in s	0.5 – 8.0	64.0	64.0
	n _{Coadd}	64 – 8	1	1
Kanal 2	PET in s	0.125 – 2.0	8.0 – 16.0	64.0
	n _{Coadd}	64 – 32	8 – 4	1
Kanal 3	PET in s	0.03125 – 1.0	0.5 – 1.0	2.0
	n _{Coadd}	64	64	32
Kanal 4	PET in s	0.03125 – 0.25	0.25 – 0.5	1.0
	n _{Coadd}	64	64	64
Kanal 5	PET in s	0.03125	0.25 – 0.5	16.0
	n _{Coadd}	64	64	4
Kanal 6	PET in s	0.0072 – 0.03125	0.0144 – 0.03125	8.0
	n _{Coadd}	64	64	8
Kanal 7	PET in s	0.0625 – 0.25	0.125	2.0
	n _{Coadd}	64	64	32
Kanal 8	PET in s	0.25 – 1.0	0.25 – 0.5	2.0
	n _{Coadd}	64	64	32

Tabelle 3.3: Belichtungszeiten (PET, *pixel exposure times*) und *Coadding*-Faktoren (n_{Coadd}) für die SCIAMACHY-Kanäle.

3.3.2 Absorptionsspektren im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich

Absorptionsspektren im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich wurden von O₃, NO₂, SO₂, O₂ und OClO aufgenommen. Als Analyselicht wurde bei allen Messungen außer für Ozon im Wellenlängenbereich von 440–730 nm das Licht der Xenonlampe verwendet. Diese besitzt eine breitbandige Emission im gesamten erforderlichen Spektralbereich. Ihr Spektrum ist in Abbildung 3.7 gezeigt. Die spektralen Bandpässe der einzelnen Kanäle sind deutlich zu erkennen. Das Verhältnis der Lichtintensitäten in den Kanälen zueinander entspricht nicht dem Planckschen Strahlungsgesetz, weil bei der Aufnahme des Lampenspektrums in den einzelnen Kanälen unterschiedliche Belichtungszeiten und *Coadding*-Faktoren verwendet wurden und keine radiometrische Eichung durchgeführt wurde. Die Linien in den Kanälen 3 (387–625 nm), 5 (780–1060 nm) und 6 (980–1760 nm) sind Xenonemissionslinien, deren Intensität empfindlich von der Temperatur des Xenonplasmas in der Lampe abhängt. Die Linien verhindern in den Kanälen 5 und 6 eine vollständige Ausnutzung des dynamischen Bereiches, so dass in diesem

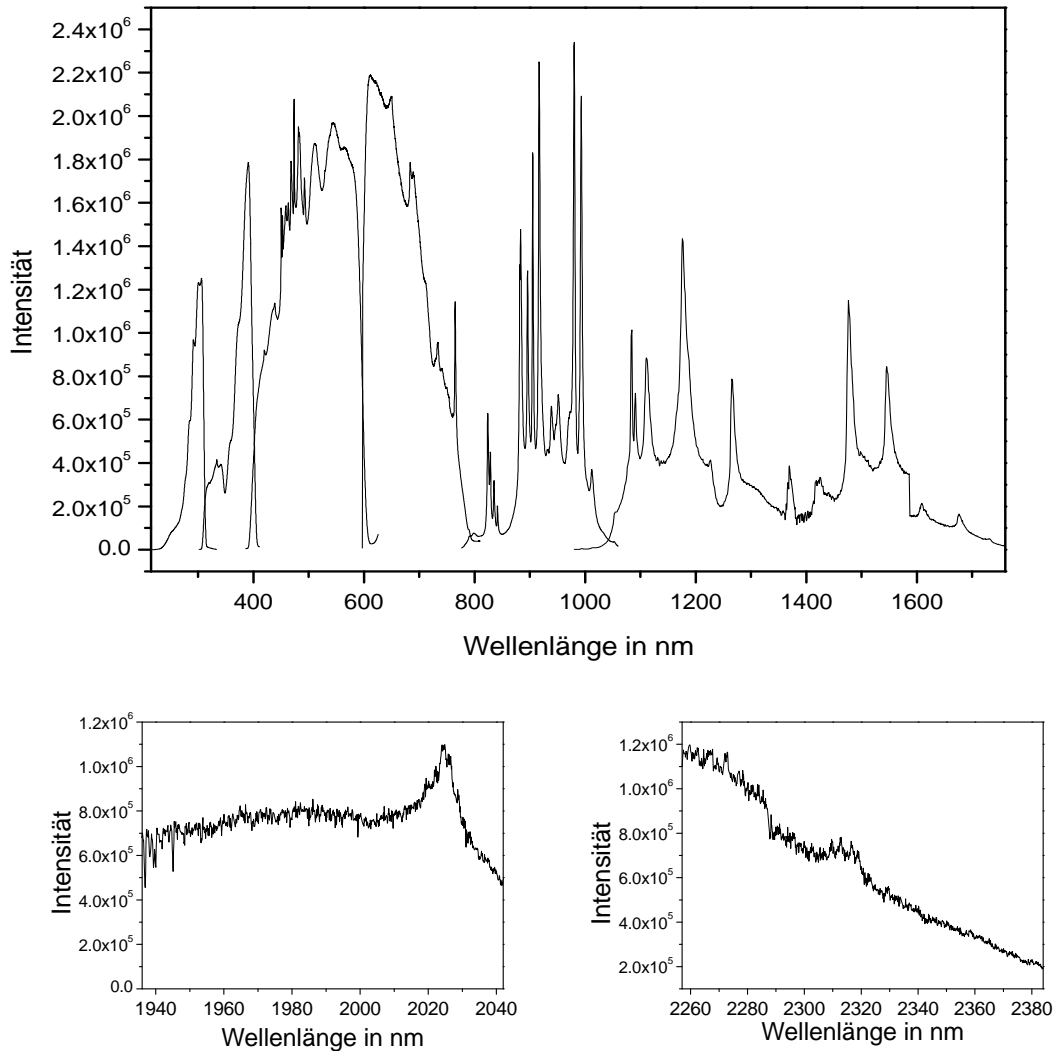


Abbildung 3.7: Spektrum der verwendeten Xenon-Lampe. Oben: Kanäle 1–6, unten: Kanäle 7 und 8 (Intensität in willkürlichen Einheiten).

Wellenlängenbereich die Wolfram-Halogen-Lampe, deren Spektrum keine Atomemissionslinien besitzt und deren Intensitätsschwankungen geringer sind, als Lichtquelle besser geeignet ist. Das Spektrum einer Wolfram-Halogen-Lampe ist in Abbildung 3.8 gezeigt.

Für die Messungen des Dunkelstroms, die zu jedem Messzyklus gehören, wurde der mechanische Verschluss innerhalb der Optical Stimuli geschlossen, so dass kein Streulicht von CATGAS in das SCIAMACHY-Spektrometer fallen konnte.

Alle Gase, die im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich absorbieren, werden durch das Analyselicht photolysiert. Deshalb werden zur Aufnahme der Absorptionsspektren Flussmessungen durchgeführt. Durch den permanenten Austausch des Zellvolumens bleibt die Teilchenzahldichte in der Zelle nach Erreichen eines Gleichgewichtes zwischen

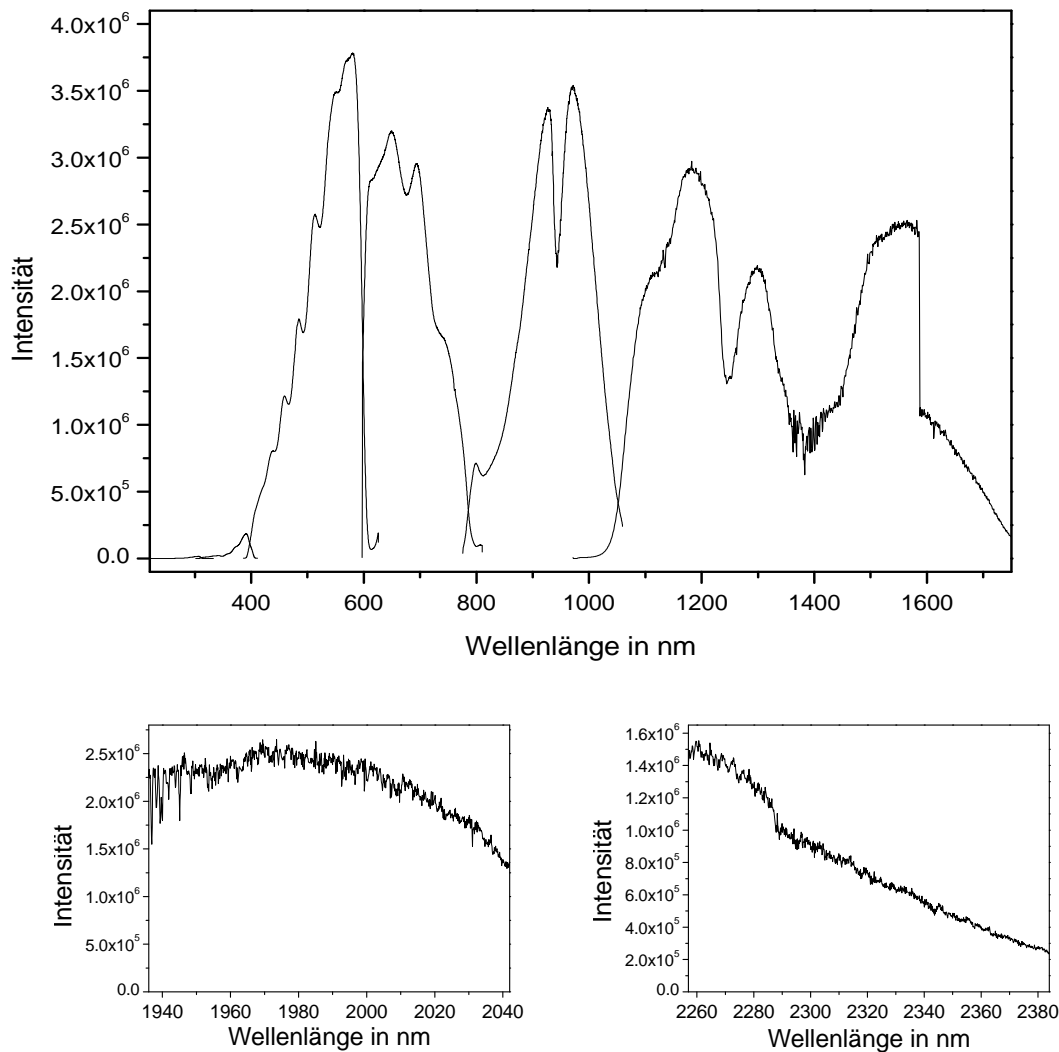


Abbildung 3.8: Spektrum der verwendeten Wolfram-Halogen-Lampe. Oben: Kanäle 1–6, unten: Kanäle 7 und 8 (Intensität in willkürlichen Einheiten).

Austausch, Photolyse und Wandreaktionen konstant. Als Trägergas wurde Stickstoff 5.0 (Messer Griesheim GmbH Industriegase Deutschland) in der in Tabelle A.3 im Anhang angegebenen Zusammensetzung [Messer Griesheim GmbH] verwendet.

Alle Messungen während eines Messzyklus wurden bei einem festen Gesamtfluss und einer festen Pumprate durchgeführt. Während der Aufnahme eines Lampenspektrums wurde die Zelle mit N_2 oder einem N_2/O_2 -Gemisch gespült. Für die Aufnahme des Absorptionsspektrums wurde dann ein entsprechender Fluss des Spurengases hinzugegeben und der Stickstofffluss entsprechend reduziert, so dass der Gesamtfluss und damit der durch die Pumprate eingestellte Zelldruck konstant blieben. Durch dieses Verfahren wurde vermieden, dass Druckschwankungen in der Zelle die Justage der Spiegel der White-Optik verändern und dadurch zu systematischen Änderungen der Transmission durch die

Zelle zwischen Lampen- und Absorptionsspektrum führen. Um andere mögliche Lampendrifts zu kontrollieren, wurde vor und nach der Aufnahme des Absorptionsspektrums ein Lampenspektrum registriert. Je nach eingestellten Flüssen und eingestellter Pumprate betrug die Zeit zur Einstellung des Konzentrationsgleichgewichtes in der Zelle und damit die Zeit zwischen der Aufnahme eines Lampen- und eines Absorptionsspektrums zwischen zwei und vierzig Minuten.

3.3.2.1 Messprozedur für die Flussmessungen

Die Flussmessungen werden nach folgender Messprozedur durchgeführt:

1. Temperierung der Zelle auf die Messtemperatur. Nach Erreichen der eingestellten Messtemperatur im Kühler 30–60 Minuten Wartezeit bis zur Einstellung des thermischen Gleichgewichtes in der Zelle (in Abhängigkeit von der Messtemperatur).
2. Evakuierung der Zelle und des Gasflusssystemes.
3. Einstellung des Nullpunkts der Gasflussregler und der Druckaufnehmer.
4. Einstellung des Gesamtflusses mit N_2 bzw. N_2/O_2 und der Pumprate, durch die der Zelldruck geregelt wird. 30 Minuten Wartezeit bis zur Einstellung des thermischen Gleichgewichtes.
5. Auswahl bzw. Kontrolle der Belichtungszeiten der Detektoren und der Coadding-Faktoren.
6. Aufnahme eines Lampenspektrums. Durch die Zelle fließt nur N_2 oder N_2/O_2 (im Falle der Ozonmessungen).
7. Aufnahme eines Dunkelsignalspektrums. Dazu wird der Verschluss in den Optischen Stimulatoren geschlossen.
8. Einstellung des Spurengasflusses entsprechend der erforderlichen optischen Dichte. Der Stickstofffluss wird um den entsprechenden Fluss reduziert, um den Gesamtfluss konstant zu halten. Für die Ozonmessungen wird der Ozonisator eingeschaltet. Zur Einstellung des Gleichgewichtes in der Zelle wird die dreifache Spülzeit der Zelle abgewartet.
9. Aufnahme eines Absorptionsspektrums.
10. Ausschalten des Spurengasflusses. Der Stickstofffluss wird um den entsprechenden Fluss erhöht, um den Gesamtfluss konstant zu halten. Bei den Ozonmessungen wird der Ozonisator ausgeschaltet. Zur Einstellung des Gleichgewichtes in der Zelle wird wiederum die dreifache Spülzeit der Zelle abgewartet.
11. Aufnahme eines Lampenspektrums.

Region	Wellenlängenbereich in nm	Lichtquelle	Weglänge in cm
I	220 – 295 nm	Xenonlampe	505 cm
II	295 – 310 nm	Xenonlampe	505 cm
III	310 – 340 nm	Xenonlampe	985 cm
IV	340 – 460 nm	Xenonlampe	985 cm
V	460 – 710 nm	Wolfram– Halogen–Lampe	985 cm
VI	710 – 1055 nm	Xenonlampe	985 cm
VII	1500 – 2385 nm	Xenonlampe	985 cm

Tabelle 3.4: Wellenlängenbereiche, Lichtquellen und Weglängen für die Ozonabsorptionsmessungen.

3.3.2.2 Ozon (O_3)

Die Referenzspektren für Ozon sollten den gesamten Spektralbereich des SCIAMACHY-Spektrometers umfassen. Wie in Kapitel 2.4.1 dargestellt, absorbiert Ozon sowohl im ultravioletten und sichtbaren als auch im nahinfraroten Spektralbereich. Die Absorptionsquerschnitte variieren in diesem Wellenlängenbereich über sieben Zehnerpotenzen. Um in den Ozonabsorptionsspektren in allen Wellenlängenbereichen ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erzielen, sind daher mehrere Messungen mit verschiedenen Teilchenzahldichten von Ozon in der Zelle und/oder verschiedenen Weglängen erforderlich. Nach Testmessungen wurde die in Tabelle 3.4 angegebene Aufteilung des gesamten Wellenlängenbereiches vorgenommen.

Für die Aufnahme der Ozon-Absorptionsspektren in Region V wurde die Wolfram-Halogen-Lampe verwendet, da diese im Gegensatz zur Xenonlampe keine Atomemissionslinien besitzt und weniger Intensitätsschwankungen zeigt. Diese Lampe wäre auch für die Messungen in Region VI und VII besser geeignet gewesen. Die Spektren in Region VI und VII wurden jedoch in einer Messung zusammen mit den Spektren in Region IV aufgenommen. Da es sich bei dieser Messung auf Grund der geringen Flüsse und der geringen Pumprate um eine sehr zeitaufwendige Messung handelt, konnte sie während der PI-Periode nicht zweimal mit verschiedenen Lichtquellen durchgeführt werden. Für die Messung wurde die für Region IV optimale Xenonlampe gewählt, da dieser Wellenlängenbereich für die atmosphärischen Anwendungen interessanter ist. In ihm absorbieren neben Ozon weitere atmosphärische Spurengase (z. B. OClO und BrO), und daher müssen für die Auswertung die Ozon-Absorptionsquerschnitte gut bekannt sein.

Das Ozon wurde aus Sauerstoff 4.8 (Messer Griesheim GmbH Industriegase Deutschland) mit der in Tabelle A.4 im Anhang angegebenen Zusammensetzung [Messer Griesheim GmbH] entweder in einem kommerziellen Ozonisator (Ozongenerator OG5, Innovatec Gerätetechnik GmbH) oder in einem am IUP selbstgebauten Ozonisator erzeugt. Die Ozonerzeugung in beiden Ozonisatoren beruht auf dem Prinzip der stillen elektrischen Entladung. Die Ozonleistung des kommerziellen Ozonisators kann durch Variation des Sauerstoffflusses, der elektrischen Leistung und des Vordruckes variiert werden; bei

Region	Wellenlängenbereich in nm
I	220 – 310
II	310 – 580
III	580 – 900

Tabelle 3.5: Einteilung des NO_2 -Spektrums in Wellenlängenbereiche.

dem selbstgebauten Ozonisator ist die Ozonleistung durch den Sauerstofffluss und den Druck im hinter dem Ozonisator liegenden Gassystem gegeben. Die Betriebsparameter für die Ozonisatoren sind in Tabellen A.1 und A.2 im Anhang A.1 angegeben. Messungen der Ozon-Absorptionsquerschnitte wurden bei 293 K, 273 K, 243 K, 223 K und 203 K durchgeführt.

3.3.2.3 Stickstoffdioxid (NO_2)

Die Referenzspektren von NO_2 sollten den Spektralbereich von 230 – 900 nm und den Temperaturbereich von 293 – 203 K abdecken. In diesem Wellenlängenbereich variieren die NO_2 -Absorptionsquerschnitte über drei Zehnerpotenzen, so dass bei gleicher Weglänge in der Zelle Messungen bei zwei verschiedenen Teilchenzahldichten erforderlich sind, um über den gesamten Wellenlängenbereich ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erzielen. Das NO_2 -Spektrum wurde in drei Regionen (Tabelle 3.5) unterteilt. Die Absorption in Region I und III wurde in einer gemeinsamen Messung untersucht. Sämtliche Messungen wurden mit der Xenonlampe als Lichtquelle und bei einer Weglänge von 985 cm durchgeführt. Absorptionsspektren wurden bei 293 K, 273 K, 243 K, 223 K und 203 K aufgenommen. Als Probe wurde ein Gemisch aus 1% NO_2 1.8 in N_2 5.0 aus einer Laborgasflasche (Messer Griesheim GmbH Industriegase Deutschland) mit der in Tabelle A.5 im Anhang angegebenen, zertifizierten Zusammensetzung [Analysezertifikat 1999] verwendet.

Mit abnehmender Temperatur nimmt die Dimerisierung von NO_2 zu. Um die N_2O_4 -Absorption mit der in Kapitel 4.3.3 beschriebenen Korrekturmethode aus den Messungen herauszukorrigieren, mussten für Temperaturen ≤ 273 K und Wellenlängen ≤ 400 nm je drei Spektren mit unterschiedlichen Konzentrationen $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ und damit unterschiedliche optischen Dichten aufgenommen werden: ein Spektrum mit einer geringen $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ -Konzentration (NO_2 -Referenz), ein Spektrum einer hohen $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ -Konzentration (N_2O_4 -Referenz) und ein Spektrum mit einer mittleren $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ -Konzentration (NO_2 -Spektrum), das das eigentliche NO_2 -Absorptionsspektrum ist, aus dem die N_2O_4 -Absorption herauskorrigiert werden muss. Die experimentellen Parameter für die Messungen sind in den Tabellen A.11, A.12 und A.13 in Anhang A.3 angegeben.

3.3.2.4 SO_2

Schwefeldioxid besitzt im Spektralbereich des SCIAMACHY-Spektrometers ein Bandensystem um 290 nm und eine deutlich schwächere Bande zwischen 345 und 390 nm. Nur das erstgenannte Bandensystem war Gegenstand der Messungen.

Region	Wellenlängenbereich in nm
I	220 – 260
II	260 – 312
III	312 – 400

Tabelle 3.6: Einteilung des SO₂-Spektrums in Wellenlängenbereiche.

Um ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erreichen, wurde das SO₂-Spektrum in drei Regionen unterteilt (Tabelle 3.6) und für jede Temperatur Absorptionsspektren bei zwei verschiedenen Teilchenzahldichten in der Zelle aufgenommen. Da SO₂ sehr schmalbandige Absorptionsstrukturen besitzt, muss bei Absorptionmessungen mit einer Auflösung, die größer als die Linienbreite ist, darauf geachtet werden, dass das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt ist und keine Sättigungseffekte in den starken Linien auftreten [Belton 1982]. Dies wurde mit Testmessungen überprüft.

Absorptionsspektren wurden mit der Xenon-Lampe als Lichtquelle und einer Weglänge von 985 cm bei 293 K, 273 K, 243 K, 223 K und 203 K aufgenommen. Als Probe wurde ein Gasgemisch aus 1% SO₂ 3.8 in Stickstoff verwendet (zertifizierte Zusammensetzung in Tabelle A.6 im Anhang [Analysezertifikat 1999]) und mit Stickstoff 5.0 verdünnt. Die Flusseinstellungen für beide Regionen sind in den Tabellen A.14 und A.15 in Anhang A.4 angegeben.

3.3.2.5 O₂

Alle elektronischen Übergänge von Sauerstoff im nahen ultravioletten, sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich außer der Schumann-Runge-Bande sind verbotene Übergänge. Daher ist die Absorption von Sauerstoff in diesen Bändern nur schwach. Für die Sauerstoffabsorptionsspektren wurde deshalb eine Weglänge von 985 cm gewählt und bei einem Fluss von 500 ml·min⁻¹ Sauerstoff 4.8 (Zusammensetzung in Tabelle A.4) ein Druck zwischen 900 und 950 mbar in der Zelle eingestellt. Als Lichtquelle wurde die Xenonlampe verwendet. Absorptionsspektren wurden bei 293 K, 243 K und 203 K aufgenommen.

3.3.2.6 OCIO

OCIO trat als Verunreinigung bei den Ozonabsorptionmessungen mit dem am IUP gebauten Ozonisator bei 293 K auf. Es entstand wahrscheinlich aus den Resten chlorhaltiger Reinigungsmittel, mit den die Glasröhre des Ozonisators gereinigt worden war, und dem im Ozonisator produzierten Ozon. Da das OCIO genauso wie das SO₂ sehr schmalbandige Absorptionsstrukturen zeigt, wurden nur Messungen verwendet, bei denen die optische Dichte von OCIO geringer als 0.5 war. Bei dieser optischen Dichte treten bei Messungen mit einer Auflösung von 0.25 nm, die der Auflösung des SCIAMACHY-Spektrometers in dem Spektralbereich, in dem OCIO absorbiert, entspricht, keine Nichtlinearitäten in der OCIO-Absorption auf [Wahner et al. 1987].

3.3.3 Absorptionsspektren im nahinfraroten Spektralbereich

Im nahinfraroten Spektralbereich wurden Absorptionsspektren von CO, CO₂, CH₄, N₂O und H₂O aufgenommen. Als Lichtquelle wurde eine Wolfram–Halogen–Lampe verwendet, deren Spektrum in Abbildung 3.8 gezeigt ist. In dem Spektrum sind Wasserabsorptionen bei 1400 nm und 1940 nm zu erkennen, die durch den Wasserdampf im Strahlengang verursacht werden und mit den CH₄– und CO₂–Absorptionen interferieren. Da die im nahinfraroten Spektralbereich absorbierenden Gase durch das Analyselicht nicht photolytisiert werden, können die Absorptionsmessungen im statischen Modus durchgeführt werden. Die Weglänge in der Zelle betrug bei den Messungen 985 cm.

3.3.3.1 Messprozedur für statische Messungen

Die statischen Messungen werden nach folgender Messprozedur durchgeführt:

1. Temperierung der Zelle auf die Messtemperatur. Nach Erreichen der eingestellten Messtemperatur im Kühler 30–60 Minuten Wartezeit bis zur Einstellung des thermischen Gleichgewichtes in der Zelle (in Abhängigkeit von der Messtemperatur).
2. Evakuierung der Zelle, des Gasmischsystems und der Gasleitungen.
3. Einstellung des Nullpunkts der Druckaufnehmer an der Zelle und an den Ballons des Gasmischsystems.
4. Auswahl bzw. Kontrolle der Belichtungszeiten der Detektoren und der *Coadding*–Faktoren.
5. Aufnahme eines Lampenspektrums durch die evakuierte Zelle.
6. Aufnahme eines Dunkelsignalspektrums. Dazu wird der Verschluss in den Optischen Stimulatoren geschlossen.
7. Schließen der Ventile zwischen Zelle und Gasmischsystem und innerhalb des Gasmischsystems.
8. Präparation
 - (a) Präparation eines Gasgemisches im Gasmischsystem:
 - i. Einfüllen des Spurengases in den kleinen Ballon des Gasmischsystems oder in das gesamte Gasmischsystem, wenn größere Spurengaspartialdrücke in die Zelle gefüllt werden sollen. Registrierung des Druckes nach Erreichen des Gleichgewichtes.
 - ii. Einfüllen des Stickstoffs in den großen Ballon oder Auffüllen des gesamten Gasmischsystems mit Stickstoff. Registrierung des Druckes nach Erreichen des Gleichgewichtes.
 - iii. Öffnen der Ventile zur Vermischung der Gase. 10 Minuten Wartezeit zur Stabilisierung der Mischung.
 - (b) Präparation von H₂O in einer Waschflasche

- i. Einfüllen von destilliertem Wasser in die Waschflasche.
 - ii. Abpumpen und Verschließen der Waschflasche
 - iii. Öffnung der Ventile zwischen Waschflasche und Zelle und Einfüllen von Wasserdampf in die Zelle.
9. Einfüllen des Gasgemisches in die Zelle. 10 Minuten Wartezeit zur Stabilisierung der Mischung.
 10. Schließen des Einlassventils der Zelle.
 11. Aufnahme eines Absorptionsspektrums.
 12. Evakuierung der Zelle.
 13. Aufnahme eines Lampenspektrums.

3.3.3.2 CO, CO₂, CH₄ und N₂O

Gasgemische von CO, CO₂, CH₄ und N₂O wurden in dem in Kapitel 3.2.3.2 beschriebenen Gasmischsystem präpariert und in die evakuierte Zelle gefüllt. Durch das Einfüllen des Gases wurde die Justage der Spiegel der White-Optik reversibel verändert, so dass die Transmission durch die Zelle während der Aufnahme des Absorptionsspektrums um ungefähr 5% kleiner ist als während der Aufnahme des Lampenspektrums. Die verwendeten Spurengasmengen, Gesamtdrucke in der Zelle und die Temperaturen sind in den Tabellen A.16–A.19 angegeben.

Ein Gesamtdruck von 500 mbar in der Zelle bei allen Messungen wurde gewählt, um druckverbreiterte Absorptionslinien der Spurengase zu erhalten. Dadurch können größere Teilchenzahlkonzentrationen in die Zelle gefüllt werden und damit stärkere Absorptionen erreicht werden, ohne dass Sättigungseffekte in den Linienmaxima auftreten. Die Spurengaspartialdrücke wurden so gewählt, dass die Transmission in Testmessungen mit hoher Auflösung mit einem Fourier-Transform-Spektrometer immer ≥ 0.1 war.

Die Spurengase CO, CO₂, CH₄ und N₂O wurden aus Druckdosen oder Kleinstahlflaschen der Firmen Messer Griesheim Industriegase GmbH und Merck Labor und Chemie GmbH entnommen und hatten die in den Tabellen A.7, A.8, A.9 und A.10 im Anhang angegebenen, zertifizierten Zusammensetzungen.

3.3.3.3 H₂O

Zur Messung der Wasserabsorption wurde destilliertes Wasser in eine Waschflasche gefüllt, die Luft aus der Waschflasche abgepumpt und der Wasserdampf über der Flüssigkeit in die evakuierte Zelle gefüllt. Messungen wurden bei ungefähr 19.8 mbar bzw. 21.3 mbar Wasserdampf in der Zelle sowohl mit der Wolfram-Halogen-Lampe als auch mit der Xenonlampe durchgeführt. Während der Messungen nahm der Wasserdampfdruck in der Zelle um 0.5 mbar ab.

Kapitel 4

Auswertung der Daten

4.1 Berechnung der optischen Dichten

4.1.1 Datenformate und Behandlung der Rohdaten

Die Messungen mit dem SCIAMACHY-Spektrometer aus der PI-Periode liegen im sogenannten *level-0*-Format (siehe [DFD 1998] und Referenzen darin) vor, die Messungen aus der Delta- und Delta-2-PI-Periode im sogenannten *egse-ltf*-Format [SCOE 1995].

Aus diesen Dateien werden als erstes die Messwerte der Diodenzeilendetektoren der acht hochauflösenden Kanäle, die in *counts* angegeben werden, extrahiert und in ASCII-Format umgewandelt. Die Messwerte der Diodenzeilendetektoren entsprechen den Ladungen, mit denen die Diodenkapazitäten während der Belichtungszeiten durch den Photostrom der p-n-Photodioden¹ aufgeladen werden. Nach Abzug des Dunkelsignals sind diese Ladungen proportional zum zeitlich integrierten Lichtfluss bei der auf die jeweilige Photodiode abgebildeten Wellenlänge. Während einer Messung werden die einzelnen Diodenzeilen in Abhängigkeit von der gewählten Belichtungszeit und dem gewählten *Coadding*-Faktor mehrfach ausgelesen. Über diese nacheinander ausgelesenen Messwerte wird nach der Extraktion kanalweise gemittelt.

Vor der weiteren Auswertung muss der Einfluss der Geräteeigenschaften in den Messdaten korrigiert werden. Dabei müssen nur diejenigen Geräteeigenschaften korrigiert werden, die additiv zum gemessenen Signal beitragen, wie zum Beispiel das Dunkelsignal und das Streulicht innerhalb des Spektrometers. Multiplikative Geräteeigenschaften müssen nicht korrigiert werden, da bei der Berechnung von optischen Dichten aus den Messdaten der Quotient zweier Spektren logarithmiert wird, so dass sich die multiplikativen Geräteeigenschaften aufheben. Daher ist beispielsweise keine radiometrische Kalibration der Messungen erforderlich. Die Korrektur der Geräteeigenschaften und die Berechnung der optischen Dichten wird in den folgenden Unterkapiteln beschrieben.

4.1.2 Korrektur des „*Memory*-Effekts“

Nach jedem Auslesen der Detektoren der Kanäle 1–5 bleibt in Abhängigkeit von der Aussteuerung der einzelnen Detektorpixel ein positiver oder negativer Bruchteil des Si-

¹Diese werden im Folgenden auch als Detektorpixel bezeichnet.

gnals in der Ausleseelektronik zurück und wird zu dem nächsten, ausgelesenen Wert hinzuaddiert. Dieser Effekt wurde bei Linearitätsuntersuchungen der Detektoren entdeckt [Spruijt 1996] und als „*Memory*-Effekt“ bezeichnet. Da der „*Memory*-Effekt“ ein additiver Effekt ist, ist eine Korrektur erforderlich. Sie muss vor der Korrektur aller anderen Effekte stattfinden, die die Messwerte verändern (Korrektur des Dunkelsignals und Streulichtkorrektur), da der durch den „*Memory*-Effekt“ verursachte positive oder negative Offset von der gesamten Aussteuerung des Detektorpixels abhängt.

Der Offset hängt in allen Kanälen 1–5 und für jedes Detektorpixel in gleicher Weise von der Aussteuerung des Detektorpixels ab [Spruijt 1996], [Hoogeveen 1999]: Bei einer Aussteuerung unterhalb eines kanalabhängigen Schwellwertes f_1 ($f_1 \approx 10000 \text{ counts}$) ist der Offset Null. Zwischen den Schwellwerten f_1 und f_2 ($18000 \leq f_2 \leq 20000 \text{ counts}$) fällt der Offset dann auf -100 bis -120 counts ab. Im Aussteuerungsbereich um den Schwellwert f_2 ist der relative Fehler durch den „*Memory*-Effekt“ am größten, der Offset beträgt $\approx 0.7\%$ vom Signal. Anschließend wächst der Offset mit steigender Aussteuerung wieder bis auf $\approx 100 \text{ counts}$ bei der maximal möglichen Aussteuerung an. Um den Offset für jede Aussteuerung eines Pixels zu berechnen, werden die gemessenen Werte kanalweise zwischen f_1 und f_2 und oberhalb von f_2 durch zwei Polynome 5. Ordnung mit den Koeffizienten a_k und b_k angenähert [Spruijt 1996].

Bei der Berechnung der optischen Dichten aus den Lampen- und Absorptionsspektren verursacht der „*Memory*-Effekt“ bei den Pixeln einen Fehler, bei denen die Aussteuerung im Lampenspektrum bei oder zwischen den beiden Schwellwerten f_1 und f_2 liegt und durch die Absorption deutlich verändert wird. Da in diesem Aussteuerungsbereich der durch den „*Memory*-Effekt“ verursachte Offset sehr empfindlich von der Aussteuerung abhängt, weisen dann das Lampen- und das Absorptionsspektrum zwei sehr unterschiedliche Offsets auf. Dies ist bei der Messung der optischen Dichten von Ozon in Kanal 1 (Region I und II) der Fall, bei der die mit der Pixelnummer ansteigende Intensität der als Lichtquelle benutzten Xenonlampe den kritischen Bereich der Aussteuerung in der Mitte des Kanals erreicht. Das Lampen- und das Absorptionsspektrum sowie die Offsets sind in Abbildung 4.1 gezeigt. In der optischen Dichte von Ozon erzeugt der „*Memory*-Effekt“ bei dieser Messung ein schmalbandiges Artefakt, das als eine zusätzliche Absorption erscheint. Deshalb wurde für die Ozonabsorptionsmessungen in Region I und II eine Korrektur des „*Memory*-Effekts“ durchgeführt.

Die Korrekturpolynome sind nur für einzeln ausgelesene Messwerte der Detektoren, die nicht in der Detektorelektronik aufaddiert wurden (*Coadding*), bestimmt. Die Lampen- und Absorptionsspektren wurden jedoch mit einem festen *Coadding*-Faktor aufgenommen. Da sich aber bei der Messung der Lampen- und Absorptionsspektren die Aussteuerung der einzelnen Pixel während einer Messung nur geringfügig änderte, wurden annähernd identische Messwerte aufaddiert, so dass durch Division durch den *Coadding*-Faktor die einzeln ausgelesenen Messwerte berechnet werden können. Anschließend wird für jeden Pixel der durch den „*Memory*-Effekts“ verursachte Offset mit Hilfe der Schwellwerte und Polynome (Tabelle B.1) berechnet. Der durch die vorhergehende Messung in jeder Messung verursachte Offset wird ebenfalls berechnet. Die für die einzeln ausgelesenen Messwerte berechneten Offsets werden entsprechend den in den Messung benutzten *Coadding*-Faktoren aufaddiert und von den Messwerten subtrahiert.

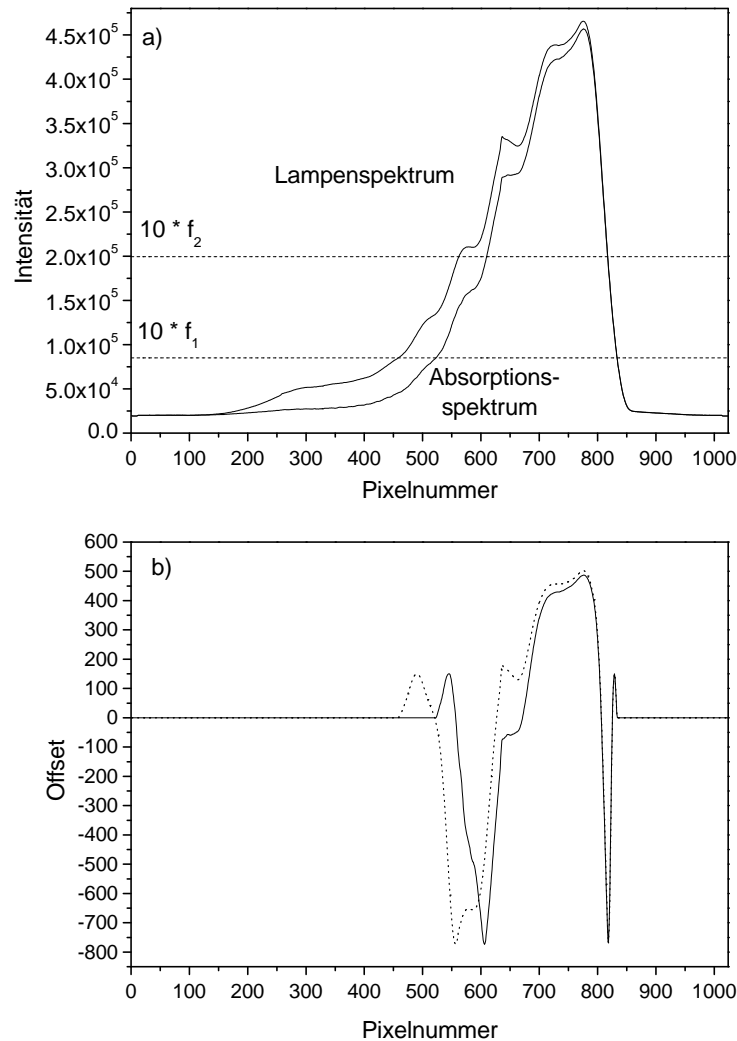


Abbildung 4.1: a) Lampen- und Absorptionsspektrum bei der Messung der Ozonabsorption in Region I bei 243 K. Da bei der Messung der *Coadding*-Faktor 10 verwendet wurde, wurde der zehnfache Wert der Schwellwerte f_1 und f_2 eingezeichnet. b) Durch den „*Memory*-Effekt“ verursachter Offset des in a) gezeigten Lampen- (gestrichelte Linie) und Absorptionsspektrum (durchgezogene Linie).

4.1.3 Korrektur des Dunkelsignals und Normierung

Auch ohne auf die Detektoren einfallendes Licht erhält man beim Auslesen der Detektoren positive Messwerte. Dieses sogenannte Dunkelsignal setzt sich aus mehreren Anteilen zusammen:

- dem Dunkelstrom durch thermische Elektronen in den Halbleitermaterialien,
- einem kanalabhängigen elektronischen Offset und
- bei den Siliziumdetektoren dem Übersprechen von der Takt- auf die Videoleitung.

Das Dunkelsignal ist abhängig von der jeweiligen Belichtungszeit und den *Coadding*-Faktoren, wird jedoch dominiert von dem elektronischen Offset. Zur Korrektur des Dunkelsignals wurde innerhalb jedes Messzyklus bei den gewählten Belichtungszeiten und *Coadding*-Faktoren ein Dunkelsignalspektrum aufgenommen und bei der Auswertung von den Lampen- und Absorptionsspektren subtrahiert.

Eine Normierung der gemessenen Spektren ist für die Berechnung des Streulichtes in Kanal 1 erforderlich. Da das Streulicht in Kanal 1 aus dem Spektralbereich bis 1000 nm stammt, ist es von der Intensität des Lichtes in den Kanälen 1–5 abhängig. Zur Berechnung des Streulichtes muss das Signal in diesen Kanälen auf die gleiche Belichtungszeit und den gleichen *Coadding*-Faktor normiert werden, damit die Signalintensitäten in den Kanälen zueinander im richtigen Verhältnis stehen. Dazu wird jedes Spektrum, für das eine Streulichtkorrektur in Kanal 1 durchgeführt werden soll, kanalweise durch das Produkt aus der jeweiligen Belichtungszeit und dem jeweiligen *Coadding*-Faktor dividiert.

4.1.4 Streulichtkorrektur

Spektrales Streulicht im Spektrometer entsteht durch unerwünschte Reflexionen an den optischen Komponenten und den Wänden des Spektrometers oder durch kleine Fehler in den verwendeten Gittern. Dadurch fällt Licht einer bestimmten Wellenlänge auf Bereiche des Detektors, die durch das optische Design des Spektrometers nicht zur Detektion von Licht dieser Wellenlänge vorgesehen sind. Es wird zwischen zwei Arten von Streulicht unterschieden:

- Uniformes Streulicht: Die an optischen Komponenten oder Wänden reflektierten Lichtstrahlen divergieren und beleuchten einen breiten Bereich des Diodenzeilendetektors.
- Spektrales Geister-Streulicht (englisch *ghosts*): Die an optischen Komponenten oder Wänden reflektierten Lichtstrahlen fallen gebündelt auf schmale Bereiche des Diodenzeilendetektors.

Weiterhin unterscheidet man zwischen Streulicht innerhalb eines Kanals (*intrachannel straylight*) und Streulicht, das von einem Kanal in einen anderen Kanal fällt (*interchannel straylight*).

Das optische Design des SCIAMACHY-Spektrometers ist auf eine hohe Streulichtunterdrückung ausgerichtet. Auftretendes Streulicht wurde während der Kalibration des Instrumentes charakterisiert und kalibriert [Dobber 1999b], [Snel 1999], [Snel 2000a, 2000b].

4.1.4.1 Korrektur des uniformen Streulichts

Während der Kalibrationsperiode wurde nur das uniforme Streulicht innerhalb eines Kanals untersucht und das uniforme Streulicht, das von einem Kanal in andere Kanäle fällt, vernachlässigt. Das uniforme Streulicht I_{usl_i} auf dem Detektorpixel i bei Beleuchtung des Pixels j mit der Lichtintensität I_j wird folgendermaßen definiert:

$$I_{usl_i} = \frac{I_j}{1024} \cdot f_{usl}, \quad (4.1)$$

wobei f_{usl} ein für jeden Kanal konstanter, polarisationsunabhängiger Faktor ist. Werden mehrere Pixel j beleuchtet, dann gilt für das uniforme Streulicht:

$$I_{usl_i} = \frac{\sum_j I_j}{1024} \cdot f_{usl}. \quad (4.2)$$

f_{usl} ist in Tabelle B.2 sowohl für die PI-Periode als auch für die Delta2-PI-Periode angegeben. Während der Kalibrationsperiode vor der PI-Periode konnte der Faktor für das uniforme Streulicht in den Kanälen 6–8 nicht bestimmt werden, weil das Streulicht zu gering gegenüber dem stärkeren und verrauschteren Dunkelsignal war und keine geeigneten Filter für die Kalibrationsmessungen zur Verfügung standen. Für die Messungen aus der Delta2-PI-Periode stehen nur für die Kanäle 2–8 Faktoren für das uniforme Streulicht zur Verfügung, da die Korrektur des uniformen Streulichtes in Kanal 1 im Korrekturalgorithmus für das Streulicht für diesen Kanal enthalten ist (Kapitel 4.1.4.3).

Die Korrektur des uniformes Streulichtes wird nach Gleichung (4.2) durchgeführt, wobei jeweils über alle Pixel eines Kanals summiert wird. Das berechnete Streulicht wird dann für jeden Pixel von Signal subtrahiert.

4.1.4.2 Korrektur des spektralen Geister (*ghost*)-Streulichts

Während der Kalibrationsperiode wurden 17 Geister innerhalb der Kanäle 2–6 und ein Geist in Kanal 8, der bei Beleuchtung von Kanal 7 auftritt, identifiziert. Dieser Geist entsteht dadurch, dass der dichroitische Spiegel, der Kanal 7 von Kanal 8 trennt, bei längeren Wellenlängen wieder durchlässig ist.

Jeder Geist ist durch die folgenden Parameter charakterisiert:

1. Anfangs- und Endpixel des Detektorpixelbereichs, auf den regulär das Licht der Wellenlängen fällt, aus denen das Licht des Geistes besteht (Herkunftspixelbereich),
2. Anfangs- und Endpixel des Detektorpixelbereichs, in den der Geist fällt (Geistpixelbereich),
3. drei Polynomkoeffizienten P_i , die die Pixelposition des Geistes px_G als Funktion der Pixel px_p aus dem Herkunftspixelbereich beschreiben:

$$px_G = P_1 + (P_2 \cdot px_p) + (P_3 \cdot px_p^2), \quad (4.3)$$

4. drei Polynomkoeffizienten I_i , die die Intensität des Geistes I_G auf dem Pixel px_G beschreiben. $I_G(px_G)$ ist eine Funktion des auf den Detektorpixel px_G durch Gleichung (4.4.3) abgebildeten Pixels px_p und der Lampenintensität I auf dem Pixel px_p :

$$I_G(px_G) = I(px_p) \cdot (I_1 + (I_2 \cdot px_p) + (I_3 \cdot px_p^2)). \quad (4.4)$$

Mit diesen Parametern, die im Anhang in den Tabellen B.3 und B.4 aufgeführt sind, wird zu jedem Lampen- und Absorptionsspektrum ein Geisterspektrum berechnet. Dabei werden die Empfehlungen aus [Dobber 1999b] befolgt: die Geister mit den Nummern 14, 15 und 17 werden nicht berücksichtigt und die Polarisationsabhängigkeit der Geister wird vernachlässigt.

Zur Berechnung des Geisterspektrums wird für jeden Pixel aus dem Herkunftspixelbereich eines Geistes die zugehörige Pixelposition des Geistes und seine Intensität berechnet und geprüft, ob die Pixelposition des Geistes im Geistpixelbereich liegt. Falls durch eine Defokussierung des Lichtes aus dem Herkunftspixelbereich nicht für jeden Pixel aus dem Geistpixelbereich eine Intensität berechnet wird, wird eine Interpolation zwischen den berechneten Intensitäten durchgeführt. Im Falle einer Fokussierung des Lichtes aus dem Herkunftspixelbereiches wird über die für den gleichen Pixel aus dem Geistpixelbereich berechneten Intensitäten gemittelt. Am Anfang und Ende des Geistpixelbereiches wird das Geisterspektrum mit einer Kosinusfunktion geglättet, damit keine Unstetigkeiten im Spektrum entstehen. Das Geisterspektrum wird dann vom Messspektrum, für das es berechnet wurde, subtrahiert. Ein Xenonlampenspektrum und das zugehörige Geisterspektrum sind in Abbildung 4.2 gezeigt. Die Intensität des Geisterstreulichtes ist im Allgemeinen $\leq 0,1\%$ der Intensität des einfallenden Lichtes.

4.1.4.3 Korrektur des Streulichtes in Kanal 1

Wie schon in Kapitel 4.1.3 erwähnt, stammt das Streulicht im Kanal 1 aus dem Spektralbereich bis 1000 nm, also aus dem mit den Kanälen 1–5 gemessenen Spektralbereich. Licht längerer Wellenlängen, das möglicherweise auch in Kanal 1 fällt, kann von dem Diodenzeilendetektor aus Silizium in diesem Kanal nicht detektiert werden. Die Intensität des Streulichtes ist abhängig von der Polarisation des einfallenden Lichtes [Snel 2000a und b]. Während der PI-Periode stellte sich heraus, dass die Intensität des Streulichtes in Kanal 1 größer war als im *SCIAMACHY Instrument Requirements Document* (SIRD) [Chlebek et al. 1998] spezifiziert (siehe Kapitel 5.1.3). Um eine bessere Unterdrückung des Streulichtes zu erreichen, wurden Umbauten zur Reduzierung des Streulichtes durchgeführt.

Ein Korrekturalgorithmus für die Korrektur des Streulichtes in Kanal 1 wurde nur für die endgültige Version des SCIAMACHY-Spektrometers entwickelt, so dass für die Messungen aus der PI-Periode, die vor dem Umbau stattfanden, kein Korrekturalgorithmus zur Verfügung steht. Das Streulicht in Kanal 1 vor dem Umbau wurde zwar in [Snel 1999] analysiert, aber diese Analyse eignet sich aufgrund des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses der Streulichtspektren, die man erhält, nicht für eine Korrektur. Deshalb wurde in den während der PI-Periode aufgenommenen Spektren von SO_2 und O_2 in Kanal 1 nur das uniforme Streulicht korrigiert (siehe Kapitel 4.1.4.1). Die Messungen der Absorptionsspektren von O_3 und NO_2 in Kanal 1 wurden während der Delta-2-PI-Periode wiederholt und mit einem Korrekturalgorithmus, der von R. Snel (SRON) [Snel 2000a, 2000b] entwickelt wurde, korrigiert. Dieser Korrekturalgorithmus korrigiert sowohl das uniforme als auch das Geister-Streulicht in Kanal 1 unter Berücksichtigung der Polarisation des einfallenden Lichtes. Das zu korrigierende Spektrum muss um das Dunkelsignal korrigiert und normiert sein (siehe 4.1.3). Ein Beispiel für das Streulicht in Kanal 1 ist in Abbildung 4.3 gezeigt. Im Allgemeinen ist die Intensität des Streulichtes $\leq 0,1\%$ der Intensität des einfallenden Lichtes. Ergebnisse zum Streulicht in Kanal 1 und zur Streulichtkorrektur werden in Kapitel 5.1.3 präsentiert.

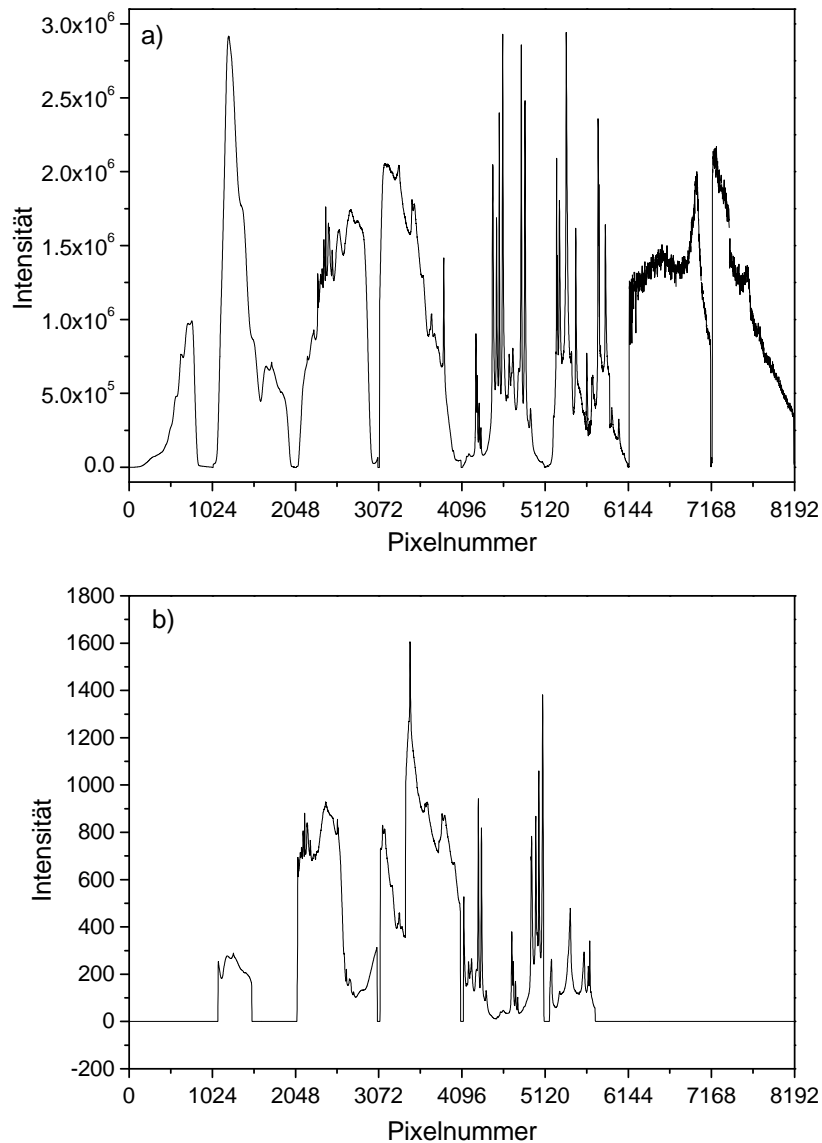


Abbildung 4.2: a) Spektrum der Xenon-Lampe und b) zugehöriges Geisterspektrum (Intensität in willkürlichen Einheiten).

4.1.5 Auswahl und Wichtung von Lampenspektren

Während der Spülzeiten (siehe Kapitel 3.3.2.1 und 3.3.3.1) zwischen den Lampenspektren und dem Absorptionsspektrum kann sich die Intensität der benutzten Lampe ändern. Um diese Änderungen charakterisieren zu können, wurde vor und nach jedem Absorptionsspektrum ein Lampenspektrum gemessen. Diese beiden Lampenspektren haben manchmal ein sehr unterschiedliches Signal-zu-Rausch-Verhältnis.

Zur Berechnung der optischen Dichte wird dasjenige Lampenspektrum ausgewählt, das die geringeren Veränderungen gegenüber dem Absorptionsspektrum und das größere Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufweist. Dazu wird die Transmission sowohl mit dem

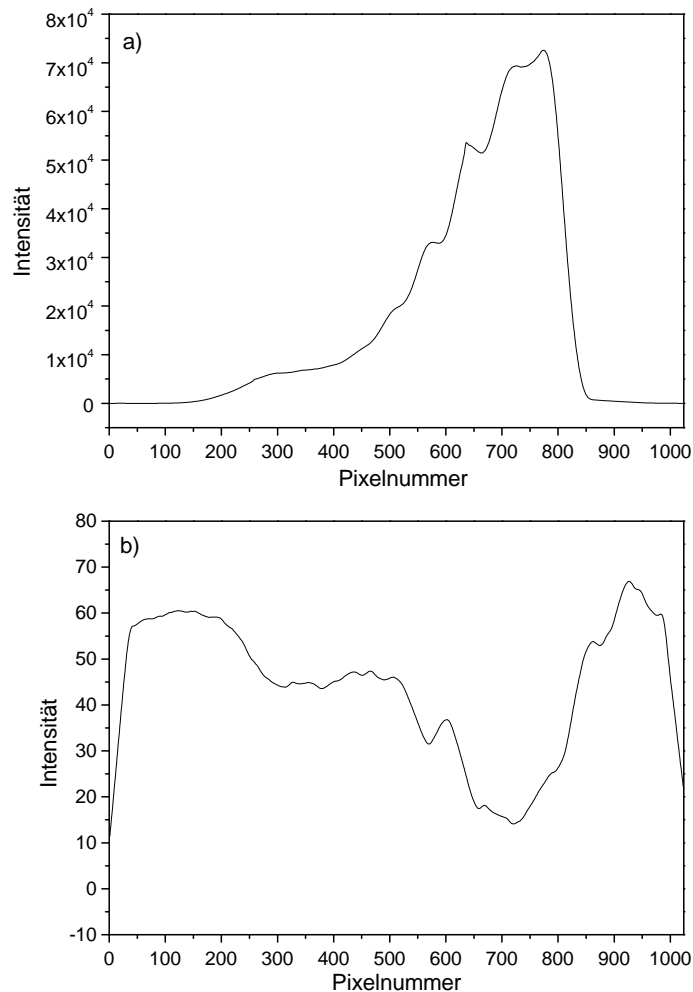


Abbildung 4.3: a) Spektrum der Xenon-Lampe in Kanal 1 und b) zugehöriges Streulicht in Kanal 1 (Intensität in willkürlichen Einheiten).

vor dem Absorptionsspektrum gemessenen Lampenspektrum als auch mit dem danach gemessenen Lampenspektrum berechnet. Beide Transmissionen werden in den Spektralbereichen, in denen keine Absorption vorliegt, miteinander verglichen. Zusätzlich wird das Verhältnis der beiden Lampenspektren berechnet, um die Veränderungen der Lampenintensität in allen Kanälen zu untersuchen. Wenn das Signal-zu-Rausch-Verhältnis in beiden Lampenspektren gleich ist, wird zur Berechnung der optischen Dichte ein gewichtetes Lampenspektrum verwendet. Das gewichtete Lampenspektrum wird unter der Annahme berechnet, dass sich die Lampenintensität linear mit der Zeit ändert. Dies ist in guter Näherung gültig und kann durch Vergleich des gewichteten Lampenspektrums mit dem Absorptionsspektrum in Spektralbereichen, in denen keine Absorption vorliegt, kontrolliert werden. Die gewichteten Lampenspektren I_{0g} werden mit folgender Formel berechnet:

$$I_{0g} = w_{LvM} \cdot I_{0vM} + w_{LnM} \cdot I_{0nM}, \quad (4.5)$$

wobei I_{0vM} und I_{0nM} das vor bzw. nach dem Absorptionsspektrum aufgenommene Lampenspektrum und w_{LvM} und w_{LnM} die zugehörigen Wichtungsfaktoren sind. Die Wichtungsfaktoren ergeben sich aus den Zeitdifferenzen zwischen den Lampen- und Absorptionsspektren. Wenn das Signal-zu-Rausch-Verhältnis in beiden Lampenspektren unterschiedlich ist und die Veränderung des Lampenspektrums gegenüber dem Absorptionsspektrum bei den Lampenspektrum mit dem höheren Signal-zu-Rausch-Verhältnis größer ist, wird trotzdem zur Berechnung der optischen Dichte das Lampenspektrum mit dem höheren Signal-zu-Rausch-Verhältnis verwendet und anschließend die in Kapitel 4.1.6 beschriebene Korrektur der Lampendrift durchgeführt.

4.1.6 Berechnung der optischen Dichten und Korrektur der Lampendrift

Nach Auswahl und gegebenenfalls Berechnung des geeigneten Lampenspektrums I_0 wird für jeden Detektorpixel px die optische Dichte oD berechnet:

$$oD(px) = \ln \frac{I_0(px)}{I_{Abs}(px)} \quad (4.6)$$

wobei I_{Abs} das Absorptionsspektrum ist.

Eine lineare Veränderung in den Lampenspektrum während der Messung führt zu einem konstanten Offset in den optischen Dichten. Ist das Lampenspektrum I_0 zum Zeitpunkt der Absorptionsmessung um den Faktor c gegenüber dem gemessenen Lampenspektrum $I_{0,Mess}$ verändert:

$$I_0 = c \cdot I_{0,Mess}, \quad (4.7)$$

so folgt daraus für die optische Dichte:

$$oD = \ln \frac{I_0}{I_{Abs}} = \ln \frac{I_{0,Mess}}{I_{Abs}} + \ln c. \quad (4.8)$$

Der Korrekturfaktor c kann aus der Transmission ermittelt werden.

4.1.7 Einfluss weiterer Geräteeigenschaften

Außer durch das Dunkelsignal, das Streulicht und die Drift der für die Messungen benutzten Lampen werden die Messungen durch weitere Eigenschaften des SCIAMACHY-Spektrometers beeinflusst. Weitere auftretende Effekte sind die unterschiedliche Quanteneffizienz der einzelnen Detektorpixel, Interferenzeffekte, die Nichtlinearität der Detektorpixel in den Kanälen 6, 7 und 8 und das sogenannte „red grass“.

Die einzelnen Detektorpixel haben eine geringfügig voneinander verschiedene Quanteneffizienz. Die Quanteneffizienz geht jedoch multiplikativ in das gemessene Signal ein, so dass sie sich bei der Berechnung der optischen Dichten durch die Division des Lampen- und des Absorptionsspektrums aufhebt.

Die Fenster, mit denen die Detektoren der Kanäle 1 bis 5 abgedeckt sind, wirken als Fabry-Perot-Etalons, so dass bei der Transmission durch die Fenster das Licht interferiert. Die entstehenden Interferenzmuster sind zeitlich stabil. Durch die Ablagerung

von Eis auf den Fenstern können sich jedoch die Dicke der Etalons und dadurch die Interferenzmuster ändern. Solange sich die Dicken der Etalons nicht ändert, d. h. solange keine Eisschichten abtauen oder sich neue Eisschichten bilden, sind die Interferenzeffekte eine multiplikative Geräteeigenschaft, bei der Berechnung der optischen Dichten aufhebt. Da das SCIAMACHY-Spektrometer und die Detektoren während der Messungen temperaturstabilisiert waren, veränderten sich die Eisschichten nur langsam und die Interferenzmuster blieben während eines Messzyklusses stabil.

In den Kanälen 6–8 ist die Quanteneffizienz der Pixel nichtlinear, die Messwerte hängen für jeden Pixel geringfügig verschieden vom jeweiligen Eingangssignal ab. Diese Nichtlinearität in den Kanälen 6–8 wurde in [Hoogeveen 2000] untersucht. Die Ergebnisse werden im Folgenden kurz zusammengefasst: Da die Nichtlinearität sich den Kanälen 6 und 8 für gerade und ungerade Pixel voneinander unterscheidet, liegt ihre Ursache wahrscheinlich in den in den Kanälen 6–8 verwendeten Multiplexern. Die gemessene Nichtlinearität beträgt ± 100 Counts in den Kanälen 6 und 7 und $+100/-170$ Counts in Kanal 8. Die relative Nichtlinearität wird als maximale Abweichung von einer linearen Verstärkung dividiert durch das maximale Signal definiert. Sie beträgt 0,18% in den Kanäle 6 und 7 und 0,3% im Kanal 8. Innerhalb eines Multiplexers, d. h. jeweils für alle geraden bzw. ungeraden Pixel, variiert die Abweichung von der Linearität um 10–40 Counts. Für die Nichtlinearität in den Kanälen 6–8 existieren bisher noch keine beschreibenden Polynome oder ein Korrekturalgorithmus, so dass der Effekt nicht korrigiert werden konnte.

Das sogenannte „red grass“ erscheint als eine Oszillation der Messwerte von Pixel zu Pixel um den jeweils wahren Wert, wobei die Messwerte der geraden Pixel immer größer und die Messwerte der ungeraden Pixel immer kleiner als der wahre Wert sind. „red grass“ tritt in den Kanälen 1–5 in allen Messungen in wechselnden Pixelbereichen auf. Da seine Amplitude bei guter Detektoraussteuerung klein gegen die Messwerte ist², ist es innerhalb der Kanäle in den optischen Dichten kleiner als das Rauschen. Nur in den Randbereichen der Kanäle, in denen die Lichtintensitäten klein sind, verursacht das „red grass“ Fehler in den optischen Dichten, insbesondere am kurzwelligen Rand von Kanal 2. In diesen Bereichen kann es jedoch durch Ausnutzen der Kanalüberlappungen beim Zusammenfügen von Spektren (Kapitel 4.3.4) aus den Spektren entfernt werden. Für das „red grass“ wurde eine Detektions- und Korrekturalgorithmus, der von der festen Frequenz und der Phase des „red grass“ Gebrauch macht, entwickelt [Gurlit 2000]. Da der Korrekturalgorithmus aber in den Bereichen, in denen „red grass“ auftritt, die Randpixel nicht mitkorrigiert, entstehen bei der Berechnung der optischen Dichten Artefakte. Deshalb wurde dieser Korrekturalgorithmus nicht verwendet.

4.2 Bestimmung von Instrumenteigenschaften

4.2.1 Wellenlängenkalibration

Mit dem SCIAMACHY-Spektrometer werden die Lampen- und Absorptionsspektren in Abhängigkeit von Detektorpixeln gemessen. Die Zuordnung einer Wellenlänge zu jedem

²Sie beträgt typischerweise $1 \cdot 10^{-4}$ des Messwertes [Gurlit 2000].

Pixel, die Wellenlängenkalibration, erfolgt durch ein Polynom. Bei der allgemein üblichen Methode zur Ermittlung eines solchen Polynoms wird das Spektrum einer Linienlampe verwendet. Die Positionen der Spektrallinien in Pixel können mit Hilfe des Falk-Algorithmus [Falk 1984] oder durch Anpassen eines Linienprofils an die Spektrallinien ermittelt werden. Diese Positionen in Pixel werden dann den Wellenlängen der Spektrallinien, die der Literatur entnommen werden (z. B. dem CRC Handbook [Lide 1992]), zugeordnet. Diese Methode der Wellenlängenkalibration kann nur erfolgreich angewendet werden, wenn die Spektrallinien der verwendeten Linienlampe möglichst gleichmäßig über den gesamten Spektralbereich des SCIAMACHY-Spektrometers verteilt sind. Eine einzige Lampe, die diese Bedingung für den breiten Spektralbereich des SCIAMACHY-Spektrometers erfüllt, steht jedoch nicht zur Verfügung. Die zur Kalibration verwendete, externe PtCrNe-Lampe, die auch als interne Spektrallampe in SCIAMACHY eingebaut ist, besitzt in einigen Spektralbereichen keine oder nur wenige Linien, z. B. im lang- und kurzwelligeren Randbereich von Kanal 2, in den langwelligeren Randbereichen der Kanäle 4, 5 und 6, im Kanal 7 und in sämtlichen Überlappbereichen der Kanäle (siehe Abbildung 4.4). Das Fehlen von Spektrallinien zur Wellenlängenkalibration ist insbesondere in den Überlappbereichen problematisch, da dadurch in diesen Bereichen die Kalibrationspolynome extrapoliert werden müssen und die relative und absolute Wellenlängengenauigkeit abnimmt. Für eine gute Wellenlängenkalibration werden auch in den Überlappbereichen der Kanäle Linien benötigt.

Die Wellenlängenkalibration kann verbessert werden, indem Spektren weiterer Linienlampen (im Falle des SCIAMACHY-Spektrometers eine HgAr- und ein Xenonniederdrucklampe) hinzugezogen werden. Zusätzlich wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Methode ausgearbeitet, bei der die optischen Dichten der Moleküle selbst zur Kalibration verwendet werden. Die optische Dichten besitzen in bestimmten Spektralbereichen und auch in den Überlappbereichen der Kanäle eine Vielzahl zum Teil äquidistanter Absorptionsbanden oder -linien, die wie Spektrallinien zur Wellenlängenkalibration verwendet werden können (siehe Abbildung 4.5).

Für die Wellenlängenkalibration des SCIAMACHY-Spektrometers zum Zeitpunkt der Messung der Absorptionsquerschnitte wurden die Spektren einer externen (in den Optischen Stimulatoren oder auf CATGAS eingebauten) PtCrNe-Lampe, einer HgAr- und einer Xenonniederdrucklampe und die optischen Dichten von SO_2 , OCIO , NO_2 , O_3 , CO , CO_2 und N_2O verwendet. Die Spektrallinien der internen (im SCIAMACHY-Spektrometer eingebauten) PtCrNe-Lampe wurden in der im Folgenden beschriebenen Kalibration nicht verwendet. Da der Lichtweg der internen PtCrNe-Lampe teilweise durch das Gehäuse des Nadir-Spiegels blockiert ist, sind wegen der daraus resultierenden Veränderung der Apertur ihre Spektrallinien verschoben. Zur Wellenlängenkalibration sind diese Spektrallinien nur bei Berücksichtigung ihrer Verschiebung, die nicht genau genug bekannt ist, geeignet. Da sich das SCIAMACHY-Spektrometer während der Messungen im Vakuum befand, gilt die Wellenlängenkalibration für Vakuumwellenlängen.

Für die Kanäle 2–6 wurden die Positionen der Linien der Spektrallampen (PtCrNe-, HgAr- und Xenonniederdrucklampe) in Pixel verwendet, die während der Kalibrationsperiode vor der PI-Periode ermittelt wurden, indem an die Linien ein Gaußprofil angepasst wurde [Dobber 1999a]. Da jedoch die Instrumentenfunktion in den Kanälen 2–5 eine einfache hyperbolische Funktion und kein Gaußprofil ist, ergibt sich daraus ein

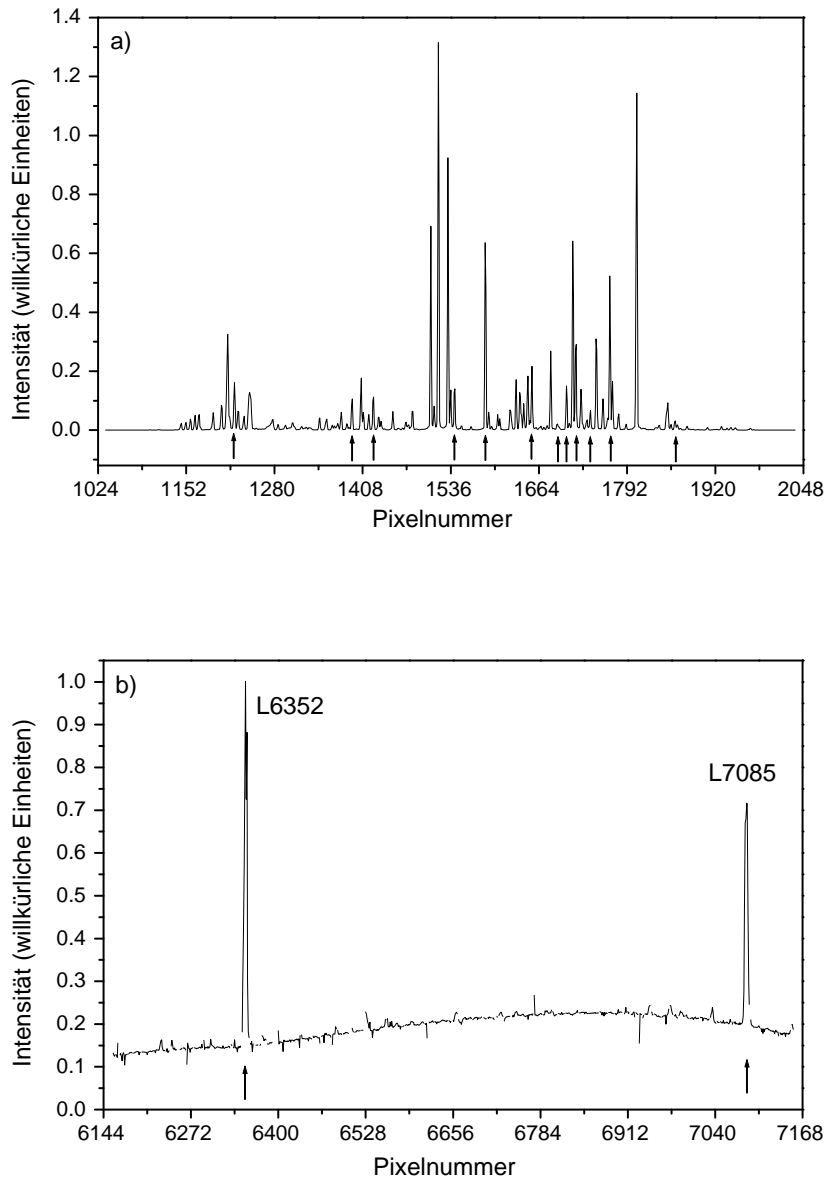


Abbildung 4.4: Spektrum der PtCrNe-Lampe in a) Kanal 2 und b) Kanal 7 (Intensität in willkürlichen Einheiten). Die für die Wellenlängenkalibration benutzten Linien sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

Fehler von ± 0.06 Pixel bei der Bestimmung der Position der Linie. In den Kanälen 1, 7 und 8 wurde die Position der Spektrallinien der PtCrNe-Lampe durch einen nichtlinearen Fit (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) [Mathematica], [Chance 1995] mit der jeweiligen Instrumentenfunktion selbst ermittelt. Die genauen Wellenlängen der Cr-, Pt- und Ne-Linien wurden den Messungen einer PtCrNe-Lampe mit einem Fourier-Transform-

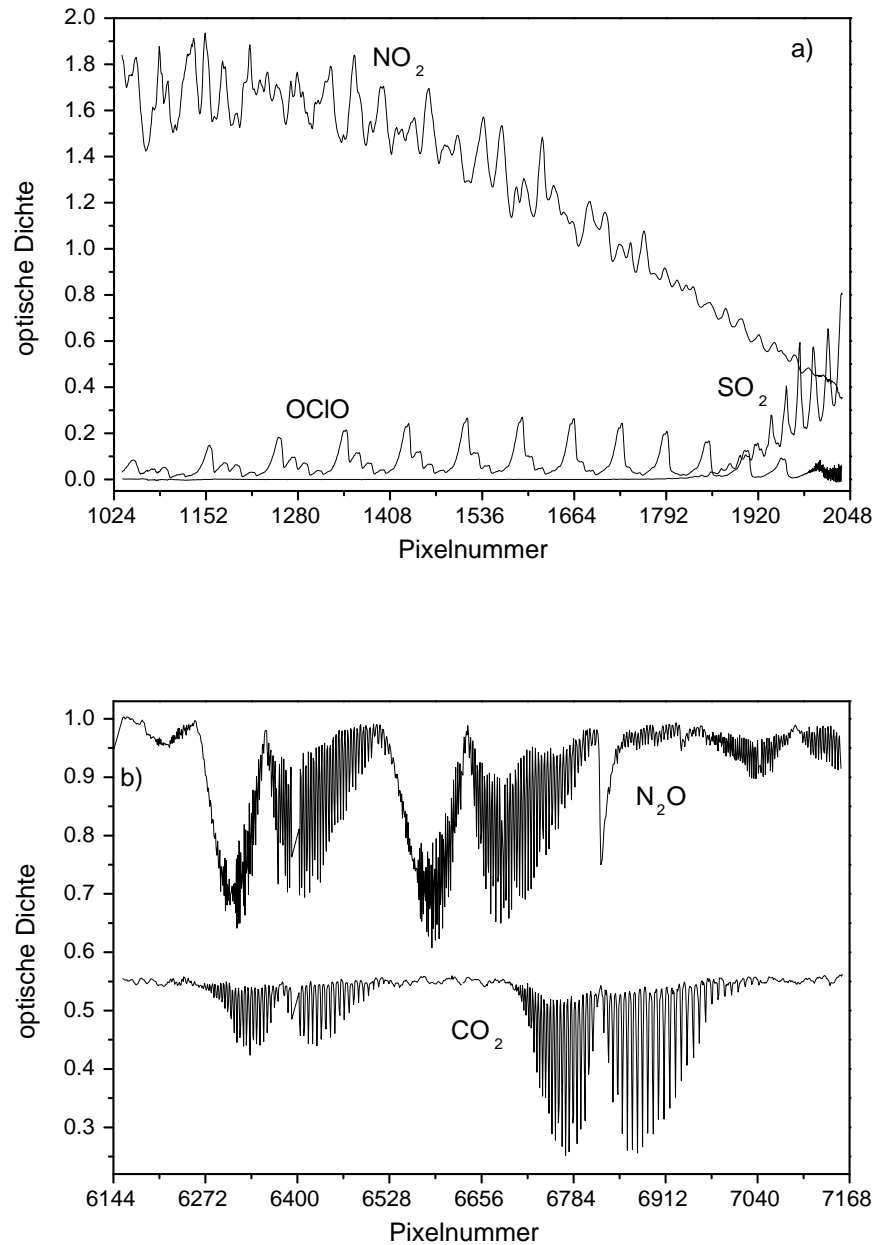


Abbildung 4.5: a) Optische Dichten von OClO , SO_2 und NO_2 in Kanal 2, die zur Wellenlängenkalibration verwendet wurden. b) Transmissionen von CO_2 und N_2O in Kanal 7, die zur Wellenlängenkalibration verwendet wurden. Die Transmission von CO_2 ist zur besseren Darstellung um $-0,45$ verschoben.

Spektrometer [Murray 1994], [Orphal et al. 1997] entnommen, die Wellenlängen der Hg-, Ar- und Xe-Linien der Literatur (CRC Handbook [Lide 1992]).

Für die Wellenlängenkalibration mit Molekülabsorptionsbanden im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich wurden die optischen Dichten von SO_2 , OCIO , NO_2 und O_3 verwendet, für die Wellenlängenkalibration mit Moleküllinien im nahinfraroten Spektralbereich die optischen Dichten von CO , CO_2 und N_2O . Aus den optischen Dichten von SO_2 , OCIO , NO_2 und O_3 wurden einzelne, schmalbandige Absorptionsbanden ausgewählt, die weder durch zu starke Absorption noch durch zu geringe Lichtintensitäten bei der Messung verformt waren. Zur Bestimmung der Position in Pixel wurden alle optischen Dichten auf ein Fünftel der im *SCIAMACHY Instrument Requirements Document* (SIRD) [Chlebek et al. 1998] festgelegten spektralen Stabilität (Tabelle 3.1) mit kubischen Splines interpoliert [Press et al. 1992] und die Position des Maximums der Absorptionsbanden abgelesen. Bei sehr schwachen Absorptionsbanden, wie bei O_3 und NO_2 in Kanal 1, wurden differentielle optische Dichten verwendet. Um die zugehörigen Wellenlängen zu ermitteln, wurden entweder bereits vorliegende, hochaufgelöste Absorptionsquerschnitte, die mit einem Fourier-Transform-Spektrometer gemessen wurden [Vandaele et al. 1994], [Voigt 2001], [Voigt 2002], [Kromminga 1999], [Kromminga et al. 2003], aus der Literatur verwendet oder Referenzmessungen von optischen Dichten mit einem Fourier-Transform-Spektrometer durchgeführt (für CO , CO_2 und N_2O). Durch die interne Kalibration mit einem Helium-Neon-Laser besitzen die mit einem Fourier-Transform-Spektrometer gemessenen Spektren eine sehr genaue Wellenlängeneichung [Voigt 1998]. Die mit einem Fourier-Transform-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte beziehungsweise optischen Dichten wurden mit kubischen Splines interpoliert und mit der jeweiligen Instrumentenfunktion gefaltet (siehe Kapitel 4.5.1). Bei diesem Verfahren tritt bei der Verwendung hochaufgelöster Spektren, die sehr viele, eng beieinander liegende Absorptionsbanden enthalten wie z. B. das NO_2 -Spektrum, folgendes Problem auf: die Wellenlängen der Absorptionsbanden hängen bei der Auflösung des SCIAMACHY-Spektrometers von der Breite der Instrumentenfunktion ab, mit der die hochaufgelösten Absorptionsquerschnitte gefaltet werden. Die Breite der Instrumentenfunktion ist jedoch wiederum von der Wellenlängenkalibration abhängig, da sie für die verschiedenen Kanäle in [Dobber 1999a] in Pixeln angegeben wird und für die Faltung mit Hilfe der Wellenlängenkalibration in eine Breite in Nanometer umgerechnet werden muss. Dadurch ist für die Wellenlängenkalibration ein iteratives Verfahren notwendig: Die Spektren werden mit der Instrumentenfunktion, deren Breite mit den in [Dobber 1999a] angegebenen Polynomen berechnet wird, gefaltet und die Wellenlängen der Absorptionsbanden bestimmt. Dann wird eine neue Wellenlängenkalibration durchgeführt, mit den neu bestimmten Polynomen die Breite der Instrumentenfunktion in Nanometern neu berechnet und eine erneute Faltung durchgeführt, die dann zu veränderten Wellenlängen der Absorptionsbanden führt. Diese Änderung ist besonders groß, wenn zwei Linien eng beieinander liegen bzw. durch die Auflösung des SCIAMACHY-Spektrometers als eine Linie erscheinen. Solche Linien, deren Wellenlänge empfindlich von der Faltung abhängt, wurden bei der Kalibration nicht verwendet.

Um das Polynom zur Wellenlängenkalibration für die einzelnen Kanäle zu bestimmen, wurde ein ungewichteter, linearer Fit (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) [Albritton et al. 1976] durch alle für den jeweiligen Kanal ermittelten Pixel-Wellenlängen-Paare durchgeführt. Linien, die sehr große Abweichungen von dem Kalibrationspolynom aufweisen, wurden einzeln untersucht. Bei diesen Linien handelt es sich entweder um beson-

Kanal	Anzahl der Spektrallinien			Anzahl der Molekül- absorptionsbanden
	PtCrNe-Lampe	HgAr-Lampe	Xe-Lampe	
1	11	1	–	SO ₂ : 20
	6	–	–	O ₃ : 11, NO ₂ : 13
2	12	1	–	SO ₂ : 2, OClO: 12, NO ₂ : 12
3	21	5	5	OClO: 3, NO ₂ : 33
4	17	8	4	NO ₂ : 11
5	23	–	11	–
6	13	2	12	–
7	4 (2 Doublets)	–	–	CO ₂ : 43, N ₂ O: 65
8	7	–	–	CO: 34, N ₂ O: 35

Tabelle 4.1: Die Anzahl der für die Wellenlängeneichung in den einzelnen Kanälen verwendeten Spektrallinien, Molekülabsorptionsbanden und -linien. Für Kanal 1 gibt die erste Zeile die Anzahl der Spektrallinien und Molekülabsorptionsbanden an, die bei der Wellenlängenkalibration verwendet wurden, mit der die SO₂-, O₂- und OClO-Absorptionsquerschnitte kalibriert wurden, und die zweite Zeile die Anzahl der Spektrallinien und Molekülabsorptionsbanden, die bei der Wellenlängenkalibration verwendet wurden, mit der die O₃- und NO₂-Absorptionsquerschnitte kalibriert wurden.

ders schwache Linien, um Linien in den extremen Randbereichen der Kanäle, in denen die Lichtintensitäten zu gering sind, oder – bei der Xenonniederdrucklampe – um besonders starke Linien, die durch Selbstabsorption oder Druckeffekte verformt sein können. Solche Linien wurden im Fit nicht berücksichtigt.

Der Fit wurde mit Polynomen 3.–6. Ordnung durchgeführt, wobei auch jeweils der quadratische, kubische oder der Term 4. oder 5. Ordnung weggelassen wurde. Es ergab sich, dass mit einem Polynom 5. Ordnung annähernd die im SIRD geforderte Genauigkeit erreicht wurde und durch ein Polynom 6. Ordnung nicht mehr nennenswert verbessert wurde.

Um die Genauigkeit der Wellenlängenkalibration zu charakterisieren, wird der quadratische Mittelwert der Residuen des Fits berechnet. Um diesen Wert zu überprüfen, werden die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte mit Absorptionsquerschnitten, die mit einem Fourier-Transform-Spektrometer gemessen wurden [Vandaele et al. 1994], [Voigt 1998], [Kromminga 1999], [Kromminga et al. 2003], mit dem in Kapitel 4.5.2 beschriebenen Programm verglichen und die zur Anpassung notwendige Änderung der Wellenlängenchse der SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitte berechnet. Diese Änderung ist immer kleiner als die der quadratische Mittelwert der Residuen des Fits. Die Fehler der Koeffizienten des Kalibrationspolynoms wurden aus der Varianz-Kovarianzmatrix berechnet.

Die Koeffizienten, ihre Fehler und der quadratische Mittelwert der Residuen des Fits werden in Kapitel 5.1.1 angegeben.

4.2.2 Bestimmung der Instrumentenfunktion in den Kanälen 7 und 8

Die Instrumentenfunktion eines Gitterspektrometers, die auch als Spaltfunktion bezeichnet wird, ist das Abbild des mit monochromatischem Licht voll ausgeleuchteten Spaltes auf der Detektorebene. Ihre Breite wird durch die Breite des Eintrittsspalt und durch die Beugung an der begrenzenden Apertur des Spektrometers bestimmt und hängt von der Wellenlänge des einfallenden Lichtes ab. Zur experimentellen Bestimmung der Instrumentenfunktion eines Gitterspektrometers werden üblicherweise verschiedene Linienprofile an die Atomemissionslinien einer Linienlampe angepaßt. Diese Linien sind annähernd monochromatisch³ und sehr viel schmäler als die Auflösung eines Gitterspektrometers. Wie schon für die Wellenlängenkalibration werden für die Bestimmung der Instrumentenfunktion möglichst viele Linien, die gleichmäßig über den gesamten Spektralbereich verteilt sind, benötigt, damit die Abhängigkeit der Instrumentenfunktion von der Wellenlänge ermittelt werden kann.

Für die Ermittlung der Instrumentenfunktion in den Kanälen 7 und 8 wurden die Spektren der auf CATGAS eingebauten PtCrNe-Lampe und Molekülabsorptionsspektren (Transmissionsspektren) von CO, N₂O und CO₂ benutzt. Spektren der internen (in das SCIAMACHY-Spektrometer eingebauten) PtCrNe-Lampe sind für die Ermittlung der Instrumentenfunktion nicht geeignet, da die schon in Kapitel 4.2.1 erwähnte Blockade des Lichtweges den gleichen Effekt hat, als wenn der Eintrittsspalt nicht voll ausgeleuchtet wird. Dadurch besitzt das SCIAMACHY-Spektrometer für die Linien der internen PtCrNe-Lampe eine Instrumentenfunktion mit einer anderen Breite als für die Linien einer externen PtCrNe-Lampe, die den Eintrittsspalt vollständig ausleuchtet, wie es auch bei den Messungen der Absorptionsquerschnitte der Fall ist.

Die PtCrNe-Lampe besitzt nur wenige Linien in den Kanälen 7 und 8. An diesen Linien wird der Typ der Instrumentenfunktion und ein erster Parametersatz zu ihrer Beschreibung bestimmt. Die Molekülabsorptionsspektren von CO, N₂O und CO₂ erfüllen die Forderung nach Linien, die gleichmäßig den Spektralbereich der beiden Kanäle abdecken, da sie Banden mit Einzellinien in regelmäßigen Abständen enthalten, die zusammengenommen beide Kanäle annähernd mit Linien abdecken. An diesen Linien wird der an den Linien der PtCrNe-Lampe ermittelte Parametersatz überprüft und die Wellenlängenabhängigkeit der Instrumentenfunktion untersucht. Dabei ist zu beachten, dass die Molekülabsorptionslinien nicht monochromatisch sind, sondern verschiedenen Verbreiterungsmechanismen unterliegen: der natürlichen Verbreiterung, der Dopplerverbreiterung und der Druckverbreiterung. Bei der Druckverbreiterung unterscheidet man zwischen der Selbstverbreiterung durch das untersuchte Gas selbst und der Verbreiterung durch Fremdgase, in diesem Fall N₂. Die natürliche Verbreiterung, die Dopplerverbreiterung und, aufgrund der kleinen Partialdrücke der gemessenen Gase, die Selbstverbreiterung tragen nur wenige Picometer zur Linienbreite bei und können bei einer aufgrund der Dispersion erwarteten Linienbreite > 0.2 nm vernachlässigt werden. Da die Molekülabsorptionslinien bei einem Gesamtdruck von ungefähr 500 mbar N₂ gemessen wurden,

³Die Breite der Atomemissionslinien ist durch die natürliche Verbreiterung bestimmt, die typischerweise bei nichtmetastabilen Zuständen in der Größenordnung von 10^{-5} bis 10^{-2} cm⁻¹ liegt [Thorne et al. 1999]. 10^{-2} cm⁻¹ entsprechen bei einer Wellenlänge von $2 \mu\text{m}$ 4 pm.

ist ihre originale Linienform und –breite durch die Druckverbreiterung durch N_2 bestimmt. Sie besitzen daher ein Lorentz–Linienprofil, und die Druckverbreiterung muss bei der Charakterisierung der Instrumentenfunktion mit den Molekülabsorptionsspektren berücksichtigt werden.

Im Folgenden wird zuerst die Auswertung der Spektren der PtCrNe–Lampe beschrieben und anschließend die Auswertung der Molekülabsorptionsspektren.

4.2.2.1 Auswertung der Spektren der PtCrNe–Lampe

In den verwendeten Spektren der PtCrNe–Lampe wurde das Dunkelsignal korrigiert und die Messwerte der meisten mit „*dead, noise too low test*“ und von einigen der mit „*dead, noise too high test*“ bezeichneten Pixel entfernt. Die Messwerte der anderen toten und schlechten Pixel erschienen brauchbar und wurden nicht aus den Fits ausgeschlossen. Die PtCrNe–Lampe besitzt in Kanal 7 zwei Linien mit einer Doublettstruktur und in Kanal 8 sechs Linien, die zur Bestimmung der Instrumentenfunktion geeignet sind. Zwei weitere Linien in Kanal 8 enthalten mehrere unbrauchbare Pixel und können daher nicht zur Bestimmung der Instrumentenfunktion verwendet werden. An die geeigneten Linien der PtCrNe–Lampe wurden in einem nichtlinearen Fit (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) [Mathematica 1996], [Chance 1995] verschiedene Linienprofile angepasst. Dies waren eine einfache hyperbolische Funktion, ein Gauß–, ein Lorentz– und ein Voigt–Linienprofil. Die mathematische Beschreibung der Profile und ihre freien Parameter sind in Anhang B.5 angegeben. In Kanal 8 wurden außerdem auch eine zusammengesetzte hyperbolische Funktion und ein doppeltes Gauß–Linienprofil angepasst. Zu jedem Fit wurden die Abweichung der einzelnen Messwerte und der quadratische Mittelwert der Residuen des Fits berechnet. Das Ergebnis, ein Gauß–Linienprofil als Instrumentenfunktion für Kanal 7 und ein Voigt–Linienprofil für Kanal 8, wurde als Ausgangspunkt für die Analyse der Molekülabsorptionsspektren verwendet.

4.2.2.2 Auswertung der Molekülabsorptionsspektren

Die Messung der Absorptionsspektren von CO , N_2O und CO_2 ist in Kapitel 3.3.3 beschrieben. Zur Analyse der Instrumentenfunktion an Molekülabsorptionsspektren werden Transmissionsspektren benötigt. Optische Dichten dürfen nicht verwendet werden, da, wie in Kapitel 4.5.1 ausführlich erläutert, Faltung und Logarithmus nicht kommutativ sind. Aus den gemessenen Absorptionsspektren werden nach Subtraktion des Dunkelsignalspektrums durch Division durch das ausgewählte bzw. berechnete Lampenspektrum Transmissionsspektren berechnet. Die unterschiedliche Transmission durch die Absorptionzelle bei der Messung des Absorptions– und des Lampenspektrums (siehe Kapitel 3.3.3) wurde durch die Multiplikation mit einem konstanten Faktor korrigiert. Aus den Transmissionsspektren wurden die meisten mit „*dead, noise too low test*“ und einige der mit „*dead, noise too high test*“ bezeichneten Pixel entfernt. Die aus den übrigen toten und schlechten Pixeln berechneten Transmissionswerte erschienen brauchbar und wurden bei den Fits verwendet.

Die druckverbreiterten Molekülabsorptionslinien haben ein Lorentz–Linienprofil und werden bei der Messung mit der Instrumentenfunktion des SCIAMACHY–Spektrometers gefaltet. Die Faltung eines Lorentz–Linienprofils sowohl mit einem Gauß–Linienprofil

(Instrumentenfunktion in Kanal 7) als auch mit einem Voigt–Linienprofil (Instrumentenfunktion in Kanal 8) ergibt ein Voigt–Linienprofil. Deshalb werden an die gemessenen Molekülabsorptionslinien sowohl in Kanal 7 als auch in Kanal 8 in einem nichtlinearen Fit (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) [Chance 1995] Voigt–Linienprofile angepasst. In einem Schritt können an bis zu 14 Linien simultan Voigt–Linienprofile angepasst werden [Chance 1995]. Besitzt eine Molekülabsorptionsbande mehr als 14 Linien, wird sie für die Fits in mehrere Abschnitte unterteilt, wobei die Überlappbereiche benachbarter Abschnitte mindestens drei Linien umfassen.

Untersuchung der Wellenlängenabhängigkeit

Um die Abhängigkeit der Linienbreiten von der Pixelnummer bzw. der Wellenlänge zu untersuchen, wurde in einem ersten Schritt die Anpassung der Voigt–Linienprofile mit folgenden freien Parametern durchgeführt: Linienpositionen, Linienintensitäten, halbe $1/e$ –Breite des Gauß–Anteils und halbe Breite bei halbem Maximum des Lorentz–Anteils des Voigt–Linienprofils. Das Niveau des Untergrundes⁴ wurde auf einen konstanten Wert gesetzt und sein Einfluss auf die Ergebnisse der Anpassung für verschiedene Untergrundniveaus untersucht. Durch die Auflösung des SCIAMACHY–Spektrometers bedingt liegen die Molekülabsorptionslinien eng zusammen, so dass sich ihre Flügel überlappen. Dieses Überlappen der Flügel, Störungen auf dem Untergrund und die geringe Anzahl an Messpunkten pro Linie führen dazu, dass im Vergleich zur Anpassung der Linienprofile an die Spektrallinien der PtCrNe–Lampe bei oben beschriebenen Wahl der freien Parameter bei den Molekülabsorptionslinien die Lorentzanteile der Voigt–Linienprofile überschätzt und die Gaußanteile unterschätzt werden. Deshalb können die Parameter, die durch Anpassung der Linienprofile an die Spektrallinien ermittelt wurden, mit dieser Wahl der freien Parameter nicht überprüft werden.

Überprüfung der an den Spektrallinien ermittelten Parameter der Instrumentenfunktion

Um die Parameter, die durch Anpassung der Linienprofile an die Spektrallinien ermittelt wurden, zu überprüfen, wurde in einem zweiten Schritt die Anpassung der Voigt–Linienprofile mit einer festen halben $1/e$ –Breite der Gauß–Anteile der Voigt–Linienprofile durchgeführt. Zur Festsetzung der Werte werden Ergebnisse aus der Anpassung der Linienprofile an die Spektrallinien verwendet.

Für Kanal 7 wird die halbe $1/e$ –Breite des Gauß–Anteils des Voigt–Linienprofils auf die halbe $1/e$ –Breite der gaußförmigen Instrumentenfunktion, mit der die lorentzförmigen Molekülabsorptionslinien bei der Messung gefaltet werden, festgesetzt.

Für Kanal 8 ist die Instrumentenfunktion ein Voigt–Linienprofil, das heißt, die lorentzförmigen Molekülabsorptionslinien werden mit dem Faltungsprodukt aus einem Lorentz– und einem Gauß–Profil gefaltet. Für die Faltung gilt das Assoziativgesetz. Deshalb ist die Faltung eines Lorentzprofils mit einem Voigt–Profil gleich der Faltung zweier Lorentz–Linienprofile, die wieder ein Lorentz–Linienprofil ergibt, mit anschließender Faltung des Ergebnisses mit einem Gauß–Linienprofil. Daher können die halben $1/e$ –Breiten des Gauß–Anteils der Voigt–Linienprofile auf die halbe $1/e$ –Breite des Gauß–Anteils der Instrumentenfunktion festgesetzt werden.

Freie Parameter bei der Anpassung der Voigt–Linienprofile sind die Linienpositionen,

⁴englisch: *baseline*

die Linienintensitäten und die halbe Breiten bei halbem Maximum der Lorentz–Anteil der Voigt–Linienprofile. Das Niveau des Untergrundes wurde auf einen konstanten Wert gesetzt. Der Wert wurde variiert, um seinen Einfluss auf die Ergebnisse der Anpassung für verschiedene Untergrundniveaus zu untersuchen.

Um die Festsetzung der Gauß–Anteile der Voigt–Linienprofile auf die Werte aus der Anpassung der Linienprofile an die Spektrallinien zu bestätigen, müssen in Kanal 7 die bei den in den Fits ermittelten Lorentzbreiten der Voigt–Profile mit den durch die Druckverbreiterung induzierten Lorentzbreiten übereinstimmen. In Kanal 8 muss von den ermittelten Lorentzbreiten die Lorentzbreite der Instrumentenfunktion subtrahiert werden und die Ergebnisse mit den durch die Druckverbreiterung induzierten Lorentzbreiten übereinstimmen.

Die durch den N_2 –Druck induzierte halbe Breite bei halbem Maximum (HWHM) der Molekülabsorptionslinien läßt sich durch Multiplikation der Druckverbreiterungskoeffizienten für N_2 der Übergänge der jeweiligen Rotations–Vibrations–Bande des untersuchten Moleküls mit dem Partialdruck von N_2 berechnen. Verwendet wurden in Kanal 7 zwei Kombinationsbanden von CO_2 (siehe Abbildung 4.5b), die zu den Übergängen $(2\ 0^0\ 1) \leftarrow (0\ 0^0\ 0)$ (Bandenzentrum bei 1957 nm) und $(1\ 2^0\ 1) \leftarrow (0\ 0^0\ 0)$ (Bandenzentrum bei 2007 nm) gehören. In Kanal 8 wurden zur Analyse der Instrumentenfunktion die erste Obertonbande von CO (Bandenzentrum bei 2347,4 nm) und die zum Übergang $(0\ 0\ 0\ 2\ 1) \leftarrow (0\ 0\ 0\ 0\ 1)$ gehörende Kombinationsbande von N_2O ⁵ (Bandenzentrum bei 2263,8 nm) verwendet. Die Druckverbreiterungskoeffizienten können der Literatur entnommen werden (für CO_2 [Vasilevskii et al. 1975], für N_2O [Toth 2000], für CO [Voigt et al. 1996]). In Abbildung 4.6 sind für die Absorptionslinien des $(1\ 2^0\ 1) \leftarrow (0\ 0^0\ 0)$ – Überganges von CO_2 , des $(0\ 0\ 0\ 2\ 1) \leftarrow (0\ 0\ 0\ 0\ 1)$ – Überganges von N_2O und der ersten Obertonbande von CO die durch einen N_2 –Partialdruck von 500 mbar induzierten HWHMs, die mit den Druckverbreiterungskoeffizienten aus der Literatur berechnet wurden, gezeigt. Sie variieren innerhalb der Rotations–Vibrations–Banden zwischen 0,11 und 0,20 Pixel bzw. 0,013 und 0,024 nm. Grund für diese Variation ist die Abhängigkeit der Druckverbreiterungskoeffizienten von der Quantenzahl m ⁶, die durch die quantenmechanische Erklärung der Druckverbreiterung durch Störung der quantenmechanischen Molekülzustände durch Stöße verständlich wird.

4.2.3 Untersuchung des Streulichtes in Kanal 1

Zur Untersuchung des spektrometerinternen Streulichtes in Kanal 1 werden Absorptionsspektren mit hoher Ozonkonzentration in der Absorptionzelle verwendet. Die Absorptionzelle wirkt dadurch wie ein Kantenfilter, der das ultraviolette Licht der Weißlichtquelle ausblendet und Licht anderer Wellenlängen nur wenig geschwächt durchläßt.

Um das Streulicht in Kanal 1 während der PI–Periode zu charakterisieren, wurde eine der Messungen mit den höchsten Ozonkonzentrationen in der Absorptionzelle ausgewählt, die eigentlich für die Messung der Ozonabsorptionsquerschnitte in den Re-

⁵verwendete Notation für die Vibrationszustände: $(v_1\ v_2\ l\ v_3\ x)$. x gehört zu den e und f Niveaus mit $x = 1$ für die e –Niveaus und $x = 2$ für die f –Niveaus.

⁶Die Quantenzahl m ergibt sich aus der Rotationsquantenzahl J mit $m = J$ für den P–Zweig und $m = J + 1$ für den R–Zweig der jeweiligen Rotations–Vibrations–Bande.

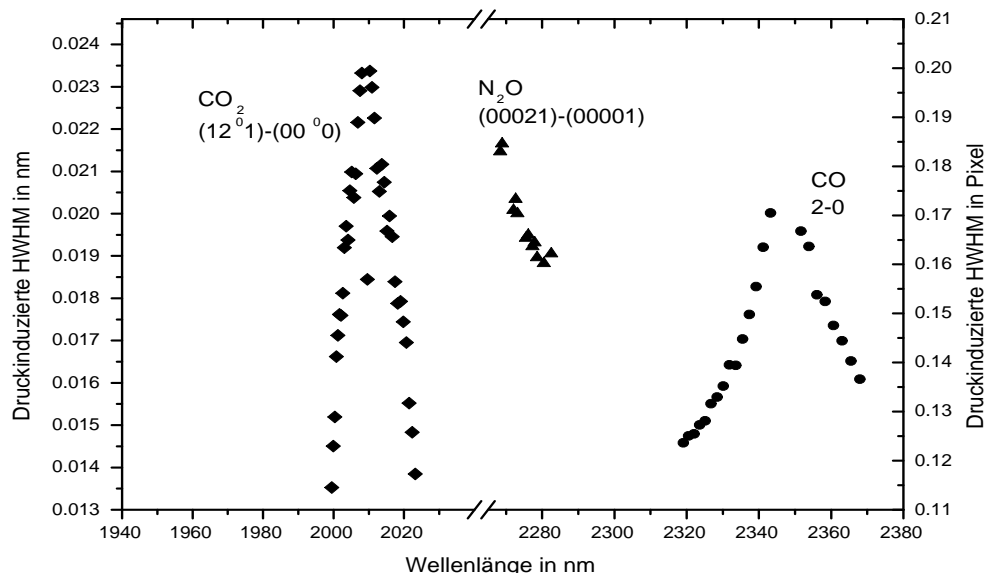


Abbildung 4.6: Durch das Fremdgas N₂ druckinduzierte Halbwertbreite bei halbem Maximum der Absorptionslinien des (12⁰1) ← (00⁰0) – Überganges von CO₂, des (00021) ← (00001) – Überganges von N₂O und der ersten Obertonbande von CO bei einem N₂-Druck von 500 mbar.

gionen IV und VI (siehe Kapitel 3.3.2.2) konzipiert waren. Bei dieser Messung wird alles Licht mit Wellenlängen kleiner als 325 nm in der Absorptionszelle absorbiert. Jedoch wird vom Spektrometer auch in Kanal 1 Licht detektiert. Es handelt sich dabei um Licht, das aufgrund der Überstrahlung der Spiegel auf CATGAS an der Zelle vorbei auf den Eingang des Faserbündels, das zur optischen Kopplung von CATGAS an das SCIAMACHY-Spektrometer dient (siehe Kapitel 3.2.4), fällt und dadurch in das SCIAMACHY-Spektrometer eingestrahlt wird. Sein Anteil beträgt 0,66 Prozent des Gesamtlichtes. Es wird durch Subtraktion eines skalierten Lampenspektrums aus der Messung entfernt. Außerdem muß das Dunkelsignal von der Absorptionsmessung subtrahiert werden. Danach erhält man das spektrometerinterne Streulicht.

Um das Streulicht in Kanal 1 zu reduzieren wurden Umbauten am Spektrometer vorgenommen. Um die Reduzierung des Streulichtes durch diese Umbauten zu überprüfen, wurde nach den Umbauten in der Delta2-PI-Periode gezielt eine Messung mit der Absorptionszelle als Kantenfilter zur Ausblendung der ultravioletten Wellenlängenbereichs, also mit hoher Ozonkonzentration in der Absorptionszelle, durchgeführt. Wie bei der Absorptionsmessung aus der PI-Periode mußten auch von dieser Absorptionsmessung das Dunkelsignal und das an der Absorptionszelle vorbei in das Spektrometer eingestrahlte Licht (0,6 Promille des Gesamtlichtes) subtrahiert werden.

Die beiden Absorptionsspektren, die vor und nach dem Umbau aufgenommen wur-

den, wurden mit unterschiedlichen Integrationszeiten, unterschiedlichen Konfigurationen von CATGAS (verschiedene Weglängen in der Absorptionszelle) und unterschiedlichen Filterfunktionen (unterschiedliche Ozonkonzentrationen in der Zelle) gemessen. Daraus resultieren unterschiedliche Signalintensitäten und eine unterschiedliche Transmissivität der CATGAS-Optik in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Um die Absorptionsspektren in Kanal 1 vergleichen zu können, wurden die Spektren auf gleiche Integrationszeiten normiert. Die unterschiedliche Transmissivität der CATGAS-Optik wurde durch die Anwendung eines Skalierungsfaktors, der aus dem Verhältnis der Lampenspektren aus beiden Messperioden ermittelt wurde, berücksichtigt. Schließlich wird das Signal in Kanal 1 auf die Gesamtintensität des einfallenden Lichtes mit Wellenlängen kleiner als 1000 nm, also auf die Intensität des Lichtes in den Kanälen 1–5 normiert, um die unterschiedlichen Filterfunktionen der Zelle auszugleichen.

4.3 Datenauswertung für die Spektren im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich

Im Folgenden wird auf spezielle Aspekte der Datenauswertung der Absorptionsquerschnitte im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich eingegangen, wie die Korrektur der Absorptionen von zusätzlichen Absorbern in der Zelle und das Skalieren und Zusammensetzen der optischen Dichten in den verschiedenen Spektralbereichen. Als letztes werden die Umrechnung der optischen Dichten in Absorptionsquerschnitte und die Fehlerrechnung beschrieben.

4.3.1 Korrektur der O₃-Absorptionsspektren

4.3.1.1 Korrektur des eingestreuten Raumlichtes

Während der Messungen wurde über den Spiegel vor dem Faserende oder auf direktem Lichtweg Raumlicht in das Faserbündel eingestreut. Dieses Licht erzeugt einen Untergrund in den Spektren, der als additive Komponente bei der Berechnung der optischen Dichten nicht herausdividiert wird und deshalb korrigiert werden muss. Ein Spektrum des Raumlichtes ist in Abbildung 4.7 gezeigt.

Der Einfluss der Raumlichtes ist wegen der verwendeten, längeren Belichtungszeiten nur in den Messungen der Ozonabsorptionsspektren in Region V (Chappuisbande) zu sehen. Eine Korrektur ist daher nur zwischen 460 und 710 nm erforderlich. Spektren des Raumlichtes wurden bei den gleichen Belichtungszeiten wie die Absorptionsspektren in Region V aufgenommen, jedoch zu einem späteren Zeitpunkt, so dass die Einkoppelung des Lichtes in das Faserbündel bei den Messungen nicht identisch ist. Die Korrektur des Deckenlichtes wurde nach folgender Formel durchgeführt:

$$\text{oD} = \ln\left(\frac{I_0 - c \cdot I_{\text{Raum}}}{I_{\text{Abs}} - c \cdot I_{\text{Raum}}}\right) \quad (4.9)$$

wobei I_0 und I_{Abs} das dunkelsignal- und streulichtkorrigierte Lampen- bzw. Absorptionsspektrum und I_{Raum} das dunkelsignalkorrigierte Raumlichtspektrum sind. c ist eine

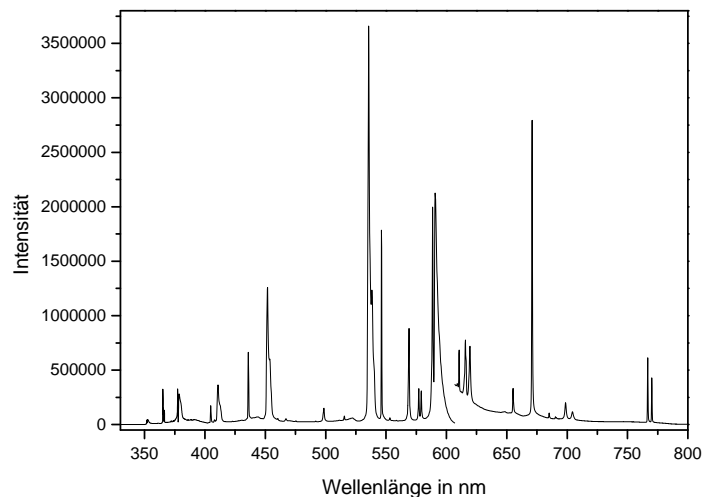


Abbildung 4.7: Spektrum des Raumlichtes in den Kanälen 2 – 4 (Intensität in willkürlichen Einheiten). Zu sehen sind unter anderen die Na–D–Linien bei 589 nm und Quecksilberlinien bei 405 nm, 436 nm und 546 nm.

Konstante zwischen 0,7 und 0,8, die die unterschiedliche Einkopplung des Raumlichtes bei der Messung der Spektren und des Raumlichtspektrums berücksichtigt. Nur die Ozonabsorptionmessungen zwischen 203 K und 273 K wurden korrigiert, bei dem Ozonabsorptionsspektrum bei 293 K war wegen der kürzeren Belichtungszeiten keine Korrektur erforderlich.

4.3.1.2 Korrektur der OClO–Absorption

Die Messung der Lampen- und Absorptionsspektren von Ozon in Region IV bei 293 K wurde mehrfach wiederholt, da in den Spektren OClO–Absorption enthalten war. Zur Berechnung der optischen Dichte wurden die Lampen- und Absorptionsspektren aus der letzten Wiederholung ausgewählt, da in diesen Spektren die geringste OClO–Absorption enthalten war. Die im Lampenspektrum enthaltene OClO–Absorption ist als invertierte optische Dichte in der gesamten optischen Dichte zu erkennen (Abbildung 4.8 a). Um die in der gesamten optischen Dichte enthaltene optische Dichte von OClO herauszukorrigieren, wurde eine gemessene optische Dichte von reinem OClO, die aus den Lampenspektren eines anderen Messzyklus berechnet und somit aus einer unabhängigen Messung gewonnen wurde, auf die Absorptionsstrukturen von OClO in der gesamten optischen Dichte zwischen Pixel 1157 und 1352 (von 377 – 380 nm) skaliert und von der gesamten optischen Dichte subtrahiert. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.8 b gezeigt.

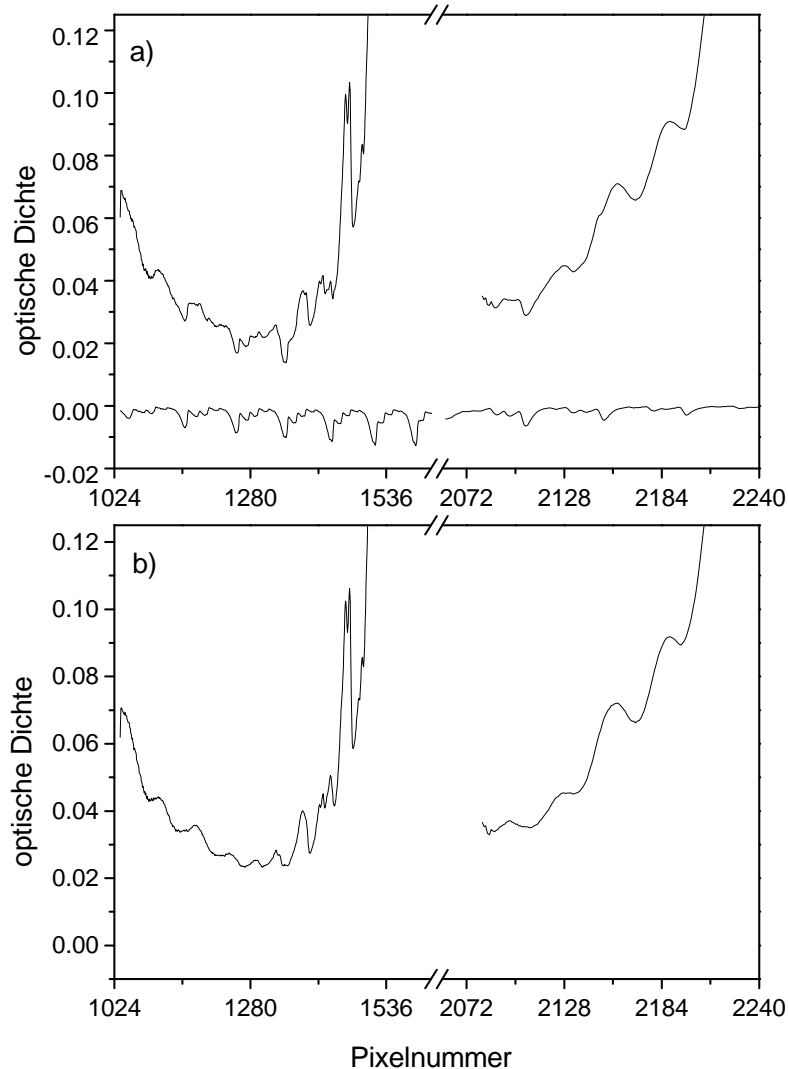


Abbildung 4.8: a) Obere Kurve: gesamte optische Dichte bei der Messung der Ozonabsorption in Region IV bei 293 K. Untere Kurve: invertierte, skalierte optische Dichte von OCIO. b) Korrigierte optische Dichte von O₃. Die Detektorpixel in Kanal 2 (Pixel 1025–2048) werden von den längeren zu den kürzeren Wellenlängen ausgelesen. Dadurch überlappt der Anfang von Kanal 2 mit dem Anfang von Kanal 3.

4.3.2 Korrektur der O₃-Absorption in der optischen Dichte von OCIO

Wie in Kapitel 3.3.2.6 bereits beschrieben, trat das OCIO als Verunreinigung bei der Messung von Ozonabsorptionsspektren auf. Die OCIO-Absorption war vor allem in den nach den Absorptionsspektren aufgenommenen Lampenspektren enthalten, die auch noch geringe Ozonabsorptionen aufwiesen. Diese Lampenspektren wurden als Absorptionsspek-

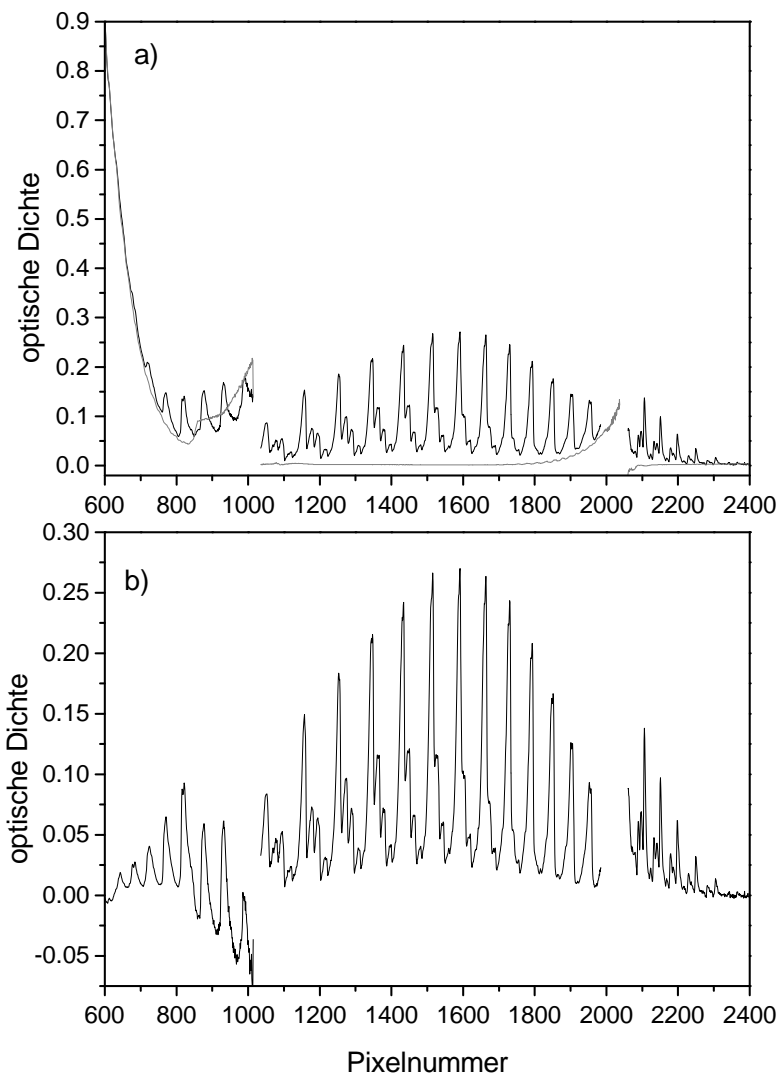


Abbildung 4.9: a) Gesamte optische Dichte bei der Messung der OCIO-Absorption bei 293 K (schwarze Linie) und skalierte optische Dichte von O₃ (graue Linie). b) Korrigierte optische Dichte von OCIO. Am Rand von Kanal 1 wird die optische Dichte aufgrund der unterschiedlichen Streulichtanteile in den optischen Dichten von O₃ und OCIO negativ. Die Detektorpixel in Kanal 2 (Pixel 1025–2048) werden von den längeren zu den kürzeren Wellenlängen ausgelesen. Dadurch überlappt der Anfang von Kanal 2 mit dem Anfang von Kanal 3 und das Ende von Kanal 2 mit dem Ende von Kanal 1.

tren bei der Berechnung der optischen Dichte von OCIO verwendet, so dass die berechnete optische Dichte sowohl OCIO- als auch O₃-Anteile enthielt (siehe Abbildung 4.9 a). Zur Korrektur des O₃-Anteils in der optischen Dichte von OCIO wurde eine optische Dichte von reinem O₃ bei einem ähnlichen Partialdruck aus einer anderen Messung auf die berechnete optische Dichte von O₃ und OCIO zwischen Pixel 545 und 605 (281 nm –

288 nm) skaliert und anschließend subtrahiert. Der Bereich zwischen 281 nm und 288 nm wurde zur Skalierung gewählt, weil er außerhalb des Spektralbereichs, in dem OCIO absorbiert, und außerhalb des sehr streulichtbehafteten Bereichs von Kanal 1 liegt. Durch die Subtraktion der skalierten optischen Dichte von O_3 können Probleme mit der Lampendrift und dem Streulicht aus dieser optischen Dichte in die optische Dichte von OCIO übertragen werden.

4.3.3 Korrektur der N_2O_4 -Absorption in den NO_2 -Absorptionsspektren

Bei konstanter Temperatur liegt NO_2 im Gleichgewicht mit seinem Dimer N_2O_4 vor (vergleiche Kapitel ??). Dieses Gleichgewicht ist bei tiefen Temperaturen oder hohen NO_2 -Partialdrücken zu N_2O_4 hin verschoben. Da N_2O_4 bei Wellenlängen ≤ 400 nm absorbiert, sind die gemessenen NO_2 -Absorptionsspektren in diesem Spektralbereich eine Überlagerung eines NO_2 - und eines N_2O_4 -Spektrums. Um ein reines NO_2 -Spektrum zu erhalten, muss die überlagerte N_2O_4 -Absorption herauskorrigiert werden.

Zur Korrektur der N_2O_4 -Absorption wurde ein Verfahren angewendet, das von Eisinger [Eisinger 1994] beschrieben wurde. Zur Anwendung des Verfahrens müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

- konstante Temperatur in der Absorptionzelle⁷,
- Aufnahme von drei Absorptionsspektren bei verschiedenen NO_2 -Partialdrücken (Abbildung 4.10):
 1. Ein Spektrum bei geringem NO_2 -Partialdruck und daher mit geringer N_2O_4 -Absorption. Dieses Spektrum wird als NO_2 -Referenz oder im Folgenden auch in Anlehnung an die Notation in [Eisinger 1994] als Spektrum B bezeichnet.
 2. Ein Spektrum bei mittlerem NO_2 -Partialdruck (das eigentliche Messspektrum). Es wird als NO_2 -Spektrum oder Spektrum A bezeichnet.
 3. Ein Spektrum bei hohem NO_2 -Partialdruck und dadurch mit starker N_2O_4 -Absorption. Es wird als N_2O_4 -Referenz oder Spektrum F bezeichnet.
- NO_2 und N_2O_4 im Gleichgewicht in der Zelle:

$$[NO_2]^2 \sim [N_2O_4] \quad (4.10)$$

Die spektrale Separationsprozedur beruht darauf, dass N_2O_4 bei Wellenlängen ≥ 400 nm nicht absorbiert. Die zu korrigierenden Spektren müssen daher auch diesen Spektralbereich enthalten. Dies ist jedoch aufgrund des breiten Spektralbereiches des SCIAMACHY-Spektrometers kein Problem, da auch bei der Messung von NO_2 -Absorptionsspektren in Region I die Absorption in allen Kanälen gemessen wird.

Die Kenntnis der Gleichgewichtskonstante K_p in Abhängigkeit von der Temperatur ist für die Anwendung dieses Korrekturverfahrens nicht erforderlich. Das Verfahren ist somit

⁷Die Temperatur muss nicht bekannt sein.

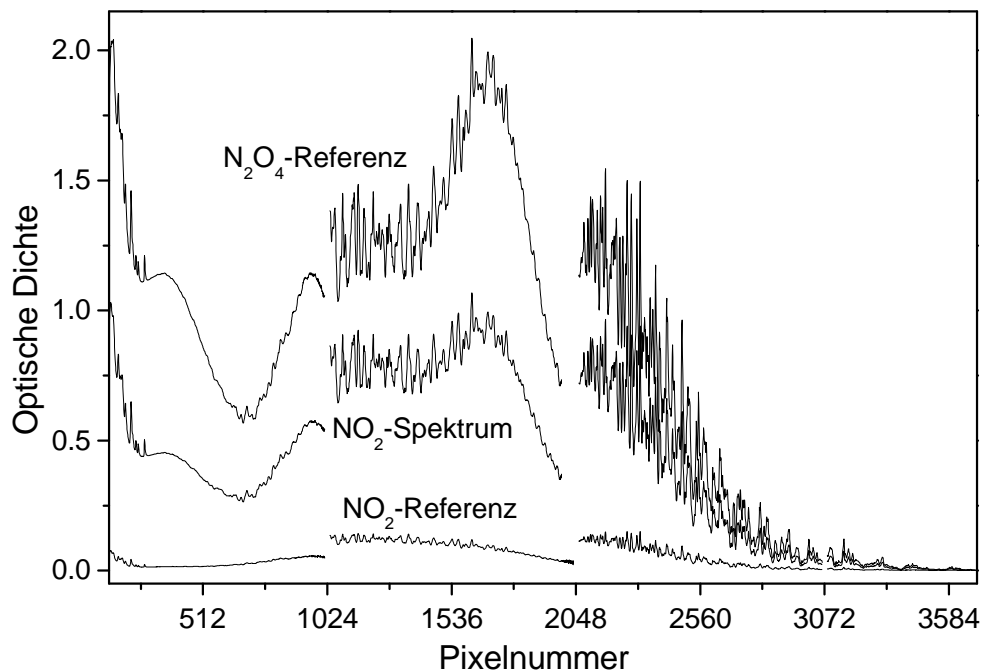


Abbildung 4.10: Die drei Absorptionsspektren bei verschiedenen Partialdrücken bei 223 K. Die Detektorpixel in Kanal 2 (Pixel 1025–2048) werden von den längeren zu den kürzeren Wellenlängen ausgelesen. Dadurch überlappt der Anfang von Kanal 2 mit dem Anfang von Kanal 3 und das Ende von Kanal 2 mit dem Ende von Kanal 1.

weder auf Literaturspektren noch auf Literaturwerte für die Gleichgewichtskonstante angewiesen, deren Benutzung weitere Fehler in den Spektren verursachen würden.

Im Folgenden sollen in Anlehnung an [Eisinger 1994] die einzelnen Schritte des Korrekturverfahrens beschrieben werden.

1. Isolierung der N₂O₄-Absorption in dem NO₂-Spektrum und der N₂O₄-Referenz bezüglich der NO₂-Referenz.

Dazu wird folgendermaßen vorgegangen:

- (a) Berechnung der relativen NO₂-Absorption im NO₂-Spektrum und in der N₂O₄-Referenz bezogen auf die NO₂-Referenz.

$$r_A = \frac{[\text{NO}_2]_A}{[\text{NO}_2]_B} \quad \text{und} \quad r_F = \frac{[\text{NO}_2]_F}{[\text{NO}_2]_B} \quad (4.11)$$

r_A und r_F werden durch Division des NO₂-Spektrums bzw. der N₂O₄-Referenz durch die NO₂-Referenz und Mittelung des Verhältnisses über einen Pixelbereich in Kanal 3 oder 4, in dem geeignete optische Dichten vorliegen, berechnet. Da Kanal 3 bei ungefähr 400 nm beginnt, sind dies Pixelbereiche, in denen nur NO₂ absorbiert.

- (b) Subtraktion der skalierten NO_2 -Referenz von dem NO_2 -Spektrum bzw. der N_2O_4 -Referenz.

$$C = A - r_A \cdot B \quad (4.12)$$

$$D = F - r_F \cdot B \quad (4.13)$$

C und D enthalten nur noch N_2O_4 -Absorption.

Die Schritte (a) und (b) sind in Abbildung 4.11 illustriert.

2. Berechnung der relativen N_2O_4 -Absorption im Spektrum C, in der NO_2 -Referenz und in dem NO_2 -Spektrum bezüglich des Spektrums D.

Für Spektrum C gilt:

$$s_C = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]_C}{[\text{N}_2\text{O}_4]_D} \quad (4.14)$$

s_C wird durch Division der Spektren C und D und Mittelung des Verhältnisses in einem Pixelbereich möglichst in der Nähe des Maximums der N_2O_4 -Absorption in Kanal 2 ermittelt. Nach der Definition von C (Gleichung (4.12)) gilt:

$$s_C = s_A + r_A \cdot s_B \quad (4.15)$$

mit den beiden gesuchten Skalierungsfaktoren s_A und s_B . Für s_A und s_B gilt aufgrund der Gleichgewichtsbedingung (4.10):

$$r_A^2 = \frac{s_A}{s_B}. \quad (4.16)$$

Daraus folgt:

$$s_A = \frac{r_A}{r_A - 1} \cdot s_C \quad \text{und} \quad s_B = \frac{1}{r_A(r_A - 1)} \cdot s_C \quad (4.17)$$

r_A muss deutlich von 1 verschieden sein, das heißt die NO_2 -Konzentration in der NO_2 -Referenz und dem NO_2 -Spektrum müssen unterschiedlich sein, sonst wird der Fehler zu groß.

3. Entfernung der N_2O_4 -Absorption aus dem NO_2 -Spektrum und der NO_2 -Referenz.

$$E = A - s_A \cdot D \quad (4.18)$$

$$G = B - s_B \cdot D \quad (4.19)$$

E und G enthalten nur noch die NO_2 -Absorption. Das NO_2 -Spektrum, das korrigierte NO_2 -Spektrum und der N_2O_4 -Anteil im NO_2 -Spektrum sind in Abbildung 4.12 abgebildet.

Die N_2O_4 -Korrektur nach dem beschriebenen Verfahren wurde für die Absorptionsspektren bei 223 K und 243 K in den Regionen I und II und bei 273 K in der Region I durchgeführt. Bei der Messung der Absorptionsspektren bei 293 K und in Region II

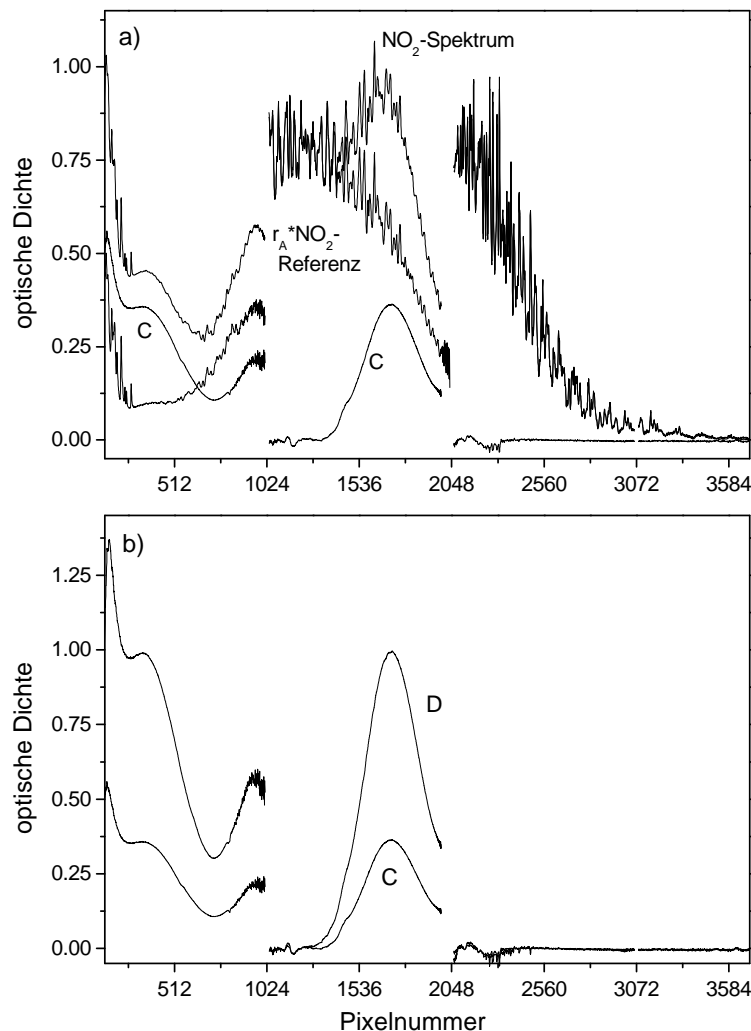


Abbildung 4.11: a) Das NO₂-Spektrum und die auf das NO₂-Spektrum mit dem Faktor r_A skalierte NO₂-Referenz. Die Differenz ergibt den N₂O₄-Anteil C in NO₂-Spektrum bezüglich der NO₂-Referenz. b) Der N₂O₄-Anteil im NO₂-Spektrum und der N₂O₄-Anteil im im N₂O₄-Spektrum, beide bezüglich der NO₂-Referenz.

bei 273 K wurde der NO₂-Partialdruck so gewählt, dass der N₂O₄-Partialdruck kleiner als 0,5% des NO₂-Partialdruckes war. Bei der Messung bei 293 K betrug der NO₂-Partialdruck 0,11 mbar und der N₂O₄-Partialdruck 0,00012 mbar oder 0,11% des NO₂-Partialdruckes, in Region II bei 273 K betrug der NO₂-Partialdruck 0,068 mbar und der N₂O₄-Partialdruck 0,00026 mbar oder 0,39% des NO₂-Partialdruckes. Dadurch war die N₂O₄-Absorption in den gemessenen NO₂-Spektren vernachlässigbar klein, so dass keine Korrektur erforderlich war.

Bei der Auswertung des NO₂-Absorptionsspektrums bei 203 K war die Anwendung

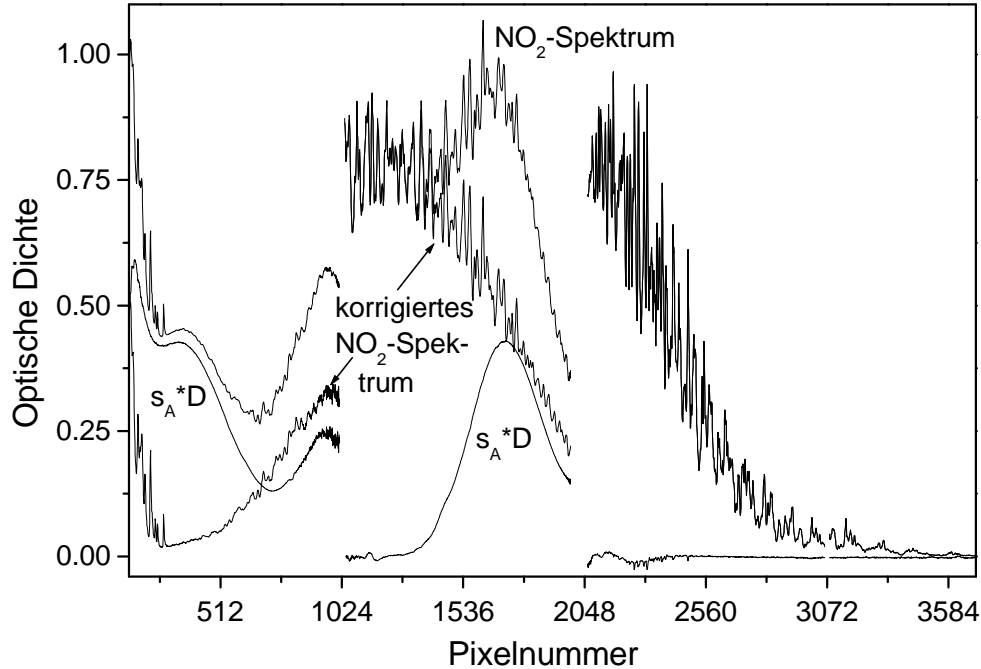


Abbildung 4.12: Das NO_2 -Spektrum, das korrigierte NO_2 -Spektrum und der N_2O_4 -Anteil im NO_2 -Spektrum.

des beschriebenen Korrekturverfahrens nicht möglich, da aufgrund von Problemen bei der Messung nur zwei Absorptionsspektren mit unterschiedlichen NO_2 -Partialdrücken gemessen wurden: ein Spektrum A mit einem geringeren NO_2 -Partialdruck und ein Spektrum B mit einem höheren NO_2 -Partialdruck. Bei 203 K liegt das meiste in die Zelle eingefüllte NO_2 als N_2O_4 vor, bei der Messung von Spektrum B beispielsweise betrug der NO_2 -Partialdruck nur 15% des gesamten Spurengas-Partialdruckes in der Zelle. Zur Korrektur der N_2O_4 -Absorption in Spektrum B wurde zuerst wie im ersten Schritt des Korrekturverfahrens nach Eisinger die N_2O_4 -Absorption in Spektrum B relativ zu der N_2O_4 -Absorption in Spektrum A berechnet, indem die beiden Spektren im Bereich $\lambda \geq 400 \text{ nm}$ aufeinander skaliert und dann das skalierte Spektrum A vom Spektrum B subtrahiert wurde. Man erhält ein reines N_2O_4 -Spektrum C, das aber noch nicht dem gesamten N_2O_4 -Anteil in Spektrum B entspricht, da auch Spektrum A N_2O_4 -Absorption enthält. Deshalb wird das Spektrum C in einem Spektralbereich, in dem NO_2 möglichst wenig und N_2O_4 stark absorbiert, auf das Spektrum B skaliert. Dafür wurden die Pixel 297–345 (252,5–258,3 nm) ausgewählt. In diesem Bereich beträgt der Absorptionsquerschnitt von N_2O_4 ungefähr $6,5 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^{-1}$, während der NO_2 -Absorptionsquerschnitt ungefähr 1,5 Größenordnungen kleiner ist. Das skalierte Spektrum C wird anschließend von Spektrum B subtrahiert. Durch diese Verfahren erhält man möglicherweise eine Überkorrektur der N_2O_4 -Absorption in Spektrum B, da in dem Skalierungsfaktor zwischen den Spektren B und C auch ein geringer Anteil skaliertes NO_2 -Absorption enthalten ist. Die Absorption im korrigierten Spektrum wird durch diese Korrektur zwischen

252,5 nm und 258,3 nm auf Null gesetzt.

4.3.4 Wellenlängenkalibration und Zusammenfügen der Teilspektren

Nach den bisher beschriebenen Korrekturen liegen die optischen Dichten der verschiedenen Gase in den jeweiligen Regionen bei den verschiedenen Partialdrücken vor. Um die optischen Dichten eines Gases bei den verschiedenen Regionen nach der Wellenlängenkalibration aneinandersetzen zu können, müssen sie in Pixelbereichen, in denen die optischen Dichten zwischen 0,1 und 2,0 liegen⁸, aufeinander skaliert werden. Diese Pixelbereiche werden als Überlappbereiche der optischen Dichten bezeichnet.

Während der PI-Periode wurden optische Dichten von Ozon bei fünf verschiedenen Partialdrücken gemessen. Sie wurden auf die optische Dichte in Region III skaliert, indem zuerst die optische Dichten in Region II und V auf die optische Dichte in Region III und anschließend die optische Dichte in Region IV/VI auf die optische Dichte in Region V skaliert wurde. Daraus wurde ein Spektrum der optischen Dichte für die Kanäle 2–6 zusammengesetzt. Während der Delta2-PI-Periode wurden optische Dichten bei drei verschiedenen Partialdrücken von Ozon gemessen. Zuerst wurden die beiden optischen Dichten in Region I aufeinander skaliert und anschließend darauf die optische Dichte in Region II. Aus den skalierten optischen Dichten wurde ein Spektrum der optischen Dichte in Kanal 1 zusammengesetzt. Aufgrund der Veränderung der Instrumenteigenschaften in den Kanälen 1 und 2 zwischen der beiden Messkampagnen und Problemen im Überlappbereich zwischen diesen beiden Kanälen konnten die optischen Dichten aus der PI- und Delta2-PI-Periode nicht aufeinander skaliert werden.

Optische Dichten von NO₂ und SO₂ wurden bei zwei verschiedenen Partialdrücken gemessen. Für jede Temperatur wurden die optischen Dichten in den Regionen I und III auf die Messungen in der Region II skaliert.

Nach der Skalierung wurden die optischen Dichten kanalweise mit Polynomen fünfter Ordnung wellenlängenkalibriert, deren Koeffizienten in Kapitel 5.1.1 angegeben werden. Die mit dem Polynom berechneten Wellenlängen sind Vakuumwellenlängen. Anschließend werden die optischen Dichten in ihren Überlappbereichen so abgeschnitten und zu einer gesamten optischen Dichte aneinandergesetzt, dass stufenlose Übergänge erreicht und Pixelbereiche, in denen Streulicht oder „*red grass*“ in den optischen Dichten enthalten ist, abgeschnitten werden. Die Wellenlängenbereiche, in denen die optischen Dichten der einzelnen Gase aneinandergesetzt wurden, sind in den Tabellen B.5–B.9 angegeben.

4.3.5 Bestimmung von Absorptionsquerschnitten

Die optischen Dichten in Abhängigkeit von der Wellenlänge müssen nun noch gemäß Gleichung (2.12) in Absorptionsquerschnitte überführt werden. Während der PI-Perioden konnte jedoch wegen der begrenzten zur Verfügung stehenden Messzeit die Teilchenzahldichte n in der Zelle nicht genau bestimmt werden. Anstelle einer gemessenen

⁸Dies entspricht einer Transmission zwischen 0,90 und 0,14

Teilchenzahldichte und der optischen Weglänge werden Referenzspektren aus der Literatur zur Umrechnung auf Absorptionsquerschnitte verwendet.

Die zur Umrechnung benutzten Absorptionsquerschnitte aus der Literatur müssen folgenden Anforderungen genügen:

1. Abdeckung eines breiten Wellenlängenbereiches (≥ 100 nm),
2. genaue Wellenlängeneichung (genauer als die Wellenlängeneichung des SCIAMACHY-Spektrometers, daraus folgt eine erforderliche Genauigkeit von ≤ 0.005 nm),
3. ausreichend hohe Auflösung (größer als ein Zehntel der Auflösung des SCIAMACHY-Spektrometers in dem zur Skalierung benutzten Wellenlängenbereich),
4. gleichmäßige Abdeckung des Temperaturbereiches von 203–293 K, wobei die Messtemperaturen möglichst mit den Messtemperaturen der SCIAMACHY-Spektren übereinstimmen sollen,
5. keine Stufen in den Absorptionsquerschnitten,
6. keine Fehler in den Absorptionsquerschnitten durch Lampendrift.

Eine ausreichend hohe Auflösung ist erforderlich, um die Absorptionsquerschnitte aus der Literatur mit der SCIAMACHY-Instrumentenfunktion falten zu können. Die übrigen Anforderungen sind notwendig, um ein möglichst konstantes Verhältnis zwischen den SCIAMACHY optischen Dichten und den Literaturspektren über einen breiten Wellenlängenbereich zu erhalten. Daraus wird dann der Umrechnungsfaktor bestimmt. Wenn alle Anforderungen erfüllt sind, ist eine Skalierung der mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen optischen Dichten über einen breiten Wellenlängenbereich (15–100 nm) möglich.

Bei Gasen, für die mehrere geeignete Literaturspektren vorliegen, wurde die Umrechnung auf Absorptionsquerschnitte mit verschiedenen Literaturspektren verglichen. Die Umrechnung der optischen Dichten wird in Folgenden für die einzelnen Gase beschrieben.

4.3.5.1 Ozon

Für Ozon liegen nach dem Zusammenfügen der optischen Dichten zwei Spektren vor, eines in Kanal 1 und eines in den Kanälen 2–6, die nicht aufeinanderkaliert werden können. Deshalb müssen beide optischen Dichten getrennt in absolute Absorptionsquerschnitte umgerechnet und dann aneinandergesetzt werden. Ein zur Skalierung auf absolute Absorptionsquerschnitte benutztes Referenzspektrum muss also mindestens den Wellenlängenbereich von Kanal 1 und 2 abdecken. Weiterhin sollen die optischen Dichten nach der Umrechnung auf Absorptionsquerschnitte mit vielfach genutzten Standards konsistent sein: Sie sollen bei 253,65 nm mit dem von der NASA empfohlenen Wert [DeMore et al. 1997] und in den Huggins-Banden mit den weithin benutzten Absorptionsquerschnitten von Bass und Paur [Bass und Paur 1985], die als Referenzabsorptionsquerschnitte in die HITRAN-Datenbank⁹ aufgenommen wurden [Orphal und Chance 2003],

⁹HITRAN: HIgh resolution TRANsmission

übereinstimmen. Die integrierten Absorptionsquerschnitte sollen für alle Temperaturen konstant sein.

Vorliegende Literaturspektren, die die meisten der gestellten Anforderungen erfüllen, sind die mit dem GOME-Satellitenspektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte [Burrows et al. 1999a], die Absorptionsquerschnitte, die mit einem Fourier-Transform-Spektrometer (FTS) am IUP Bremen gemessen wurden [Voigt 1998], [Voigt et al. 2001] und die von Bass und Paur gemessenen Absorptionsquerschnitte [Bass und Paur 1985]. Ihre Eignung für die Umrechnung auf absolute Absorptionsquerschnitte der mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen optischen Dichten soll im Folgenden erörtert werden.

Die mit dem GOME-Spektrometer und mit dem FTS gemessenen Absorptionsquerschnitte beruhen auf einem gemeinsamen Standard, da die mit dem FTS gemessenen Absorptionsquerschnitte an die mit dem GOME-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte anskaliert wurden [Voigt 1998]. Dadurch sind die beiden Datensätze nicht unabhängig voneinander. Aufgrund ihrer hohen Auflösung können die mit dem FTS gemessenen Absorptionsquerschnitte auf die Auflösung des SCIAMACHY-Spektrometers gefaltet werden. Da jedoch bei Wellenlängen ≤ 270 nm das Signal-zu-Rausch-Verhältnis in diesen Absorptionsquerschnitten sehr schlecht ist, und sie Stufen und Fehler durch Lampendrifts bei der Messung enthalten, sind sie für eine Skalierung nicht geeignet. Die mit dem GOME-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte haben annähernd die gleiche Auflösung wie die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Spektren. Eine Faltung der Absorptionsquerschnitte auf die Auflösung des SCIAMACHY-Spektrometers ist daher nicht möglich. Kleine Unterschiede in der Instrumentenfunktion der beiden Spektrometer, sowie die zu geringe Abtastung der GOME-Absorptionsquerschnitte zwischen 314 und 400 nm führen zu Problemen bei der Ermittlung des Umrechnungsfaktor für die SCIAMACHY optischen Dichten mit Hilfe der GOME-Absorptionsquerschnitte.

Die von Bass und Paur gemessenen Absorptionsquerschnitte erfüllen die an die Literaturspektren gestellten Anforderungen: sie sind mit einer ausreichend hohen Auflösung gemessen, decken den geforderten Temperatur- und Wellenlängenbereich ab und weisen für Wellenlängen ≤ 330 nm keine Abweichung aufgrund von Lampendrifts auf. Durch Aufnahme in die HITRAN-Datenbank dienen sie als Referenzabsorptionsquerschnitte [Orphal und Chance 2003]. Um Absorptionsquerschnitte für die Skalierung zu erhalten, wurden aus den von Bass und Paur angegebenen Koeffizienten zur Berechnung von Absorptionsquerschnitten in Abhängigkeit von der Temperatur [Bass und Paur 1985] Absorptionsquerschnitte bei den Messtemperaturen der SCIAMACHY optischen Dichten berechnet. Die Genauigkeit für diese Berechnung wird von Bass und Paur mit 1% angegeben [Bass und Paur 1985]. Durch Vergleich der von Bass und Paur gemessenen mit aus ihren Koeffizienten berechneten Spektren ergab sich, dass diese Genauigkeit für Wellenlängen ≤ 310 nm gilt. Für Wellenlängen zwischen 310 nm und 330 nm sind die Abweichungen kleiner als 2%. Die berechneten Spektren werden mit der SCIAMACHY-Instrumentenfunktion, deren volle Breite bei halben Maximum über den jeweiligen Kanal als konstant angenommen wird, auf die Auflösung des SCIAMACHY-Spektrometers gefaltet. Die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen optischen Dichten in Kanal 1 wurden für jede Messtemperatur in einem geeigneten Wellenlängenbereich zwischen

246 nm und 283 nm an die Absorptionsquerschnitte von Bass und Paur anskaliert. Dieser Bereich liegt außerhalb des mit Streulicht behafteten Spektralbereiches in Kanal 1. Die optischen Dichten in Kanal 2–6 wurden für jede Messtemperatur zwischen 310 nm und 328 nm an die Absorptionsquerschnitte von Bass und Paur anskaliert. Die ermittelten Faktoren für die Skalierung unterscheiden sich um weniger als 2% von denen für eine Skalierung an die GOME–Absorptionsquerschnitte ermittelten Faktoren. Dieser Unterschied ist kleiner als der Fehler in den beiden Datensätzen.

4.3.5.2 NO₂

Die mit dem SCIAMACHY–Spektrometer gemessenen optischen Dichten von NO₂ sollen im Spektralbereich von 400–500 nm auf absolute Absorptionsquerschnitte skaliert werden, da in diesem Spektralbereich die NO₂–Absorption stark ist und nicht von N₂O₄–Absorption überlagert wird. Von den vorliegenden Literaturspektren (siehe Tabelle C.5 bis C.8 im Anhang) erfüllen die NO₂–Absorptionsquerschnitte, die mit einem Fourier–Transform–Spektrometer (FTS) am IUP in Bremen gemessen wurden [Voigt 1998], [Voigt et al. 2002], am besten die Anforderungen 1.–4. aus Kapitel 4.3.5. Wegen der beobachteten Druckeffekte [Voigt 1998], [Voigt et al. 2002] müssen für die Skalierung die Absorptionsquerschnitte verwendet werden, die bei einem Gesamtdruck von 100 mbar gemessen wurden. Jedoch weisen diese Absorptionsquerschnitte, insbesondere bei 293 K, im Vergleich zu den mit dem SCIAMACHY–Spektrometer gemessenen Spektren zwischen 400 und 500 nm deutliche Abweichungen durch Lampendrift und einen Sprung bei 505 nm auf, wo Messungen in verschiedenen Spektralbereichen aneinandergesetzt wurden [Voigt et al. 2002]. Dies macht eine Skalierung im Spektralbereich von 400–500 nm unmöglich, erst zwischen 506 und 556 nm läßt sich ein Umrechnungsfaktor bestimmen.

Weitere Datensätze von NO₂–Absorptionsquerschnitten mit hoher Auflösung und Wellenlängengenauigkeit wurden am NOAA¹⁰ in Boulder (Colorado) [Harder et al. 1997] und gemeinsam von zwei Gruppen am IASB¹¹ (Brüssel) und an der Universität Reims mit einem Fourier–Transform–Spektrometer gemessen [Vandaele et al. 1998], jedoch bei weniger Temperaturen. Die Absorptionsquerschnitte bei 294 K aus beiden Datensätzen zeigen im Vergleich zu den mit dem SCIAMACHY–Spektrometer gemessenen Spektren zwischen 400 und 500 nm weder Stufen noch Effekte durch Lampendrift, die ermittelten Umrechnungsfaktoren unterscheiden sich um weniger als 1%. Der Unterschied zu dem Umrechnungsfaktor, der mit den am IUP gemessenen Absorptionsquerschnitten zwischen 506 und 556 nm ermittelt wurde, beträgt weniger als 3%. Das ist weniger als der Fehler der Absorptionsquerschnitte, der in [Harder et al. 1997] bzw. [Vandaele et al. 1998] angegeben wird.

Messungen der NO₂–Absorptionsquerschnitte bei 293 K bzw. 298,5 K wurden mit Gitterspektrometern mit hoher Auflösung und Wellenlängengenauigkeit von [Mérienne et al. 1995] und von [Yoshino et al. 1997] durchgeführt. Diese Absorptionsquerschnitte weisen jedoch bei den Wellenlängen, an denen Einzelmessungen zusammengesetzt wurden, Stufen auf. Die Absorptionsquerschnitte von [Mérienne et al. 1995] haben eine zu geringe Abtastung, was zu Problemen bei der Faltung der Absorptionsquerschnitte führt

¹⁰National Oceanic and Atmospheric Administration

¹¹Institut d’Aéronomie Spatiale de Belgique

[Harder et al. 1997].

Die Eignung der mit dem GOME-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte zur Skalierung der mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen optischen Dichten wurde schon in Kapitel 4.3.5.1 diskutiert. Die kleinen Unterschiede in der Instrumentenfunktion der beiden Spektrometer führen besonders bei dem sehr strukturierten NO₂-Absorptionsspektrum zu systematischen Abweichungen der Absorptionstrukturen, die die Ermittlung des Umrechnungsfaktor für die SCIAMACHY optischen Dichten mit Hilfe der GOME-Absorptionsquerschnitte ungenau werden lassen.

Die am NOAA [Harder et al. 1997] und vom IASB [Vandaele et al. 1998] gemessenen Absorptionsquerschnitte erfüllen alle in Kapitel 4.3.5.1 genannten Anforderungen mit Ausnahme der erforderlichen Messtemperaturen. Jedoch steht kein Datensatz zur Verfügung, der auch diese Anforderung erfüllt. Da die am IASB gemessenen Absorptionsquerschnitte in die HITRAN¹² Datenbank aufgenommen wurden [Orphal und Chance 2003], wurden diese Absorptionsquerschnitte zur Umrechnung der mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen optischen Dichten in absolute Absorptionsquerschnitte verwendet, um mit den Daten in dieser vielfach genutzten Datenbank konsistent zu sein.

Die vom IASB gemessenen Absorptionsquerschnitte [Vandaele et al. 1998] liegen nur bei zwei Temperaturen vor: 294 K und 220 K. Dadurch können die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen optischen Dichten nicht für jede Messtemperatur einzeln auf die Referenzabsorptionsquerschnitte skaliert werden. Deshalb wurde zur Umrechnung der mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen optischen Dichten in absolute Absorptionsquerschnitte ein Verfahren angewendet, das schon bei den mit dem GOME-Spektrometer gemessenen NO₂-Absorptionsquerschnitte mit Erfolg verwendet wurde [Burrows et al. 1998]: die Skalierung der optischen Dichte bei einer Temperatur auf absolute Absorptionsquerschnitte und die anschließende Umrechnung der bei anderen Temperaturen gemessenen optischen Dichten durch Integration über eine vollständige elektronische Bande und Skalierung der Integrale auf das entsprechende Integral über die zuvor bei einer Temperatur bestimmten absoluten Absorptionsquerschnitte. Der theoretischen Hintergrund für dieses Verfahren ist in Kapitel 2.3.3.1 erläutert. Mit den am IUP Bremen mit einem FTS gemessenen NO₂-Absorptionsquerschnitten, die bei jeder Messtemperatur skaliert wurden, ist experimentell gezeigt worden, dass die zwischen 252 und 800 nm integrierten Absorptionsquerschnitte innerhalb der Fehlergrenzen von der Temperatur unabhängig sind [Voigt et al. 2002]. Dies gilt auch für die vom IASB gemessenen Absorptionsquerschnitte. Zur Umrechnung der mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen optischen Dichten in absolute Absorptionsquerschnitte wurde folgendermaßen vorgegangen:

1. Die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen optischen Dichte bei 293 K wurde zwischen 423 und 497 nm auf die vom IASB gemessenen Absorptionsquerschnitte bei 294 K skaliert.
2. Berechnung von $\int \sigma(\lambda, 293 \text{ K}) d\lambda$ von 251,8 bis 900 nm.
3. Berechnung von $\int oD(\lambda, T) d\lambda$ von 251,8 bis 900 nm für $T < 293 \text{ K}$ und Skalierung

¹²High-resolution TRANsmission

des Wertes auf den Wert von $\int \sigma(\lambda, 293 \text{ K}) d\lambda$. Mit dem ermittelten Umrechnungsfaktor werden die optischen Dichten bei den verschiedenen Temperaturen skaliert.

Um die innere Konsistenz des Verfahrens zu überprüfen, wurde die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen optischen Dichte bei 223 K auf die vom IASB gemessenen Absorptionsquerschnitte bei 220 K skaliert und der integrierte Absorptionsquerschnitt berechnet. Er stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem für 293 K ermittelten Wert überein.

4.3.5.3 SO₂

Von den vorliegenden Literaturspektren von SO₂ (siehe Tabelle C.10 im Anhang) erfüllen nur die am IASB mit einem Fourier-Transform-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte [Vandaele et al. 1994] die Anforderungen, die in Kapitel 4.3.5 formuliert wurden. Alle anderen Absorptionsquerschnitte aus der Literatur wurden entweder bei zu geringer Auflösung gemessen oder decken einen zu geringen Wellenlängenbereich ab. Deshalb wurden die am IASB gemessenen Absorptionsquerschnitte zur Umrechnung der mit dem SCIAMACHY gemessenen optischen Dichten in absolute Absorptionsquerschnitte verwendet. Da diese Absorptionsquerschnitte nur bei 295 K vorliegen, konnte mit ihnen nur die mit dem SCIAMACHY bei 293 K gemessene optische Dichte skaliert werden (im Spektralbereich von 270–290 nm). Die übrigen optischen Dichten wurden, wie in Kapitel 4.3.5.2 beschrieben, mit Hilfe der im Spektralbereich von 238,96 bis 334,56 nm integrierten Absorptionsquerschnitte bei 293 K in absolute Absorptionsquerschnitte umgerechnet.

4.3.5.4 O₂

4.3.5.5 OCIO

Es gibt nur einen Datensatz von OCIO-Literaturspektren, dessen Spektren mit hoher Auflösung und hoher Wellenlängengenauigkeit mit einem Fourier-Transform-Spektrometer über einen breiten Wellenlängenbereich gemessen wurden [Kromminga et al. 2003]. Nur diese Literaturspektren erfüllen die Anforderungen, die in Kapitel 4.3.5 aufgelistet wurden. Andere Literaturspektren wurden entweder nur bei einzelnen Wellenlängen [Hubinger und Nee 1994] oder mit geringerer Auflösung als die Auflösung des SCIAMACHY-Spektrometers gemessen [Wahner et al. 1987]. Die von [Kromminga et al. 2003] gemessenen Absorptionsquerschnitte wurden auch in die HITRAN-Datenbank aufgenommen [Orphal und Chance 2003]. Deshalb wurden die von [Kromminga et al. 2003] bei 293 K gemessenen Absorptionsquerschnitte im Spektralbereich von 341–361,5 nm verwendet, um die mit dem SCIAMACHY bei 293 K gemessene optische Dichte von OCIO in absolute Absorptionsquerschnitte umzurechnen.

4.3.5.6 H₂CO

4.3.6 Fehler der Absorptionsquerschnitte

In den vorangehenden Unterkapiteln wurde die Berechnung der Absorptionsquerschnitte beschrieben: Aus den Messspektren werden optische Dichten berechnet, in den verschie-

denen Spektralbereichen aneinandergesetzt und mit Hilfe von Referenzspektren in Absorptionsquerschnitte umgerechnet. Der Fehler der Absorptionsquerschnitte ergibt sich nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz [Brandt 1981] aus dem Fehler in der optischen Dichte und dem Fehler bei der Umrechnung der optischen Dichten in Absorptionsquerschnitte zu

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\text{oD}}}{\text{oD}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta k}{k}\right)^2}. \quad (4.20)$$

Dabei bezeichnet $\Delta x/x$ den relativen Fehler der Größe x und k den Faktor, mit dem die optischen Dichten in Absorptionsquerschnitte umgerechnet werden. Damit entspricht k dem Produkt aus Teilchenzahldichte und Weglänge im Lambert-Beerschen Gesetz (2.12).

Im Folgenden sollen zuerst die Fehlerquellen für die optischen Dichten und die Größe der Fehler und anschließend die Fehler bei der Umrechnung der optischen Dichten in Absorptionsquerschnitte diskutiert werden.

4.3.6.1 Fehler der optischen Dichten

Potentielle Fehlerquellen für die optischen Dichten sind:

- das Rauschen in den Messspektren
- die Lampendrift während der Messungen
- Fehler durch die Korrektur zusätzlicher Absorptionen
- Fehler durch die Skalierung der optischen Dichten in den verschiedenen Regionen aufeinander.

Diese werden im Folgenden diskutiert.

Das Rauschen in den Messspektren ist die Summe aus Quellen-, Photonen-, Detektor- und Instrumentenrauschen. Bei den Messungen im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich mit den Siliciumdetektoren dominiert das Photonenrauschen, das durch die statistische Verteilung (Poisson-Verteilung) des Auftreffens von Photonen auf den Detektor verursacht wird und proportional zur Quadratwurzel aus der Intensität des einfallenden Lichtes ist. Im ultravioletten Spektralbereich kann bei sehr geringen Lichtintensitäten das Detektorrauschen, das unabhängig von der Intensität des einfallenden Lichtes ist, dominant sein.

Die optischen Dichten werden aus dem Verhältnis zweier Messspektren berechnet. Deshalb wird zur Quantifizierung des Rauschens das Verhältnis der beiden Lampenspektren analysiert und das Rauschen für dieses Verhältnis in den verschiedenen Wellenlängenbereichen angegeben (Tabelle 4.2).

Der prozentuale Fehler durch die Lampendrift während der Messung ist im ultravioletten Spektralbereich größer als im sichtbaren Spektralbereich, da im ultravioletten Spektralbereich die Lichtintensitäten deutlich geringer sind. Die Fehler durch die Lampendrift im ultravioletten und im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich sind in Tabelle 4.3 angegeben. Eine Lampendrift während der Messung kann sowohl einen Offset in den optischen Dichten verursachen als auch die Größe der differentiellen Strukturen in

Wellenlänge in nm	Rauschen
230 – 310	$\leq 0,1\%$
310 – 400	$\leq 0,2\%$
400 – 600	$\leq 0,4\%$
600 – 1020	$\leq 0,5\%$

Tabelle 4.2: Das Rauschen in dem Verhältnis zweier Spektren in den verschiedenen Wellenlängenbereichen.

Wellenlänge in nm	Fehler durch Lampendrift während der Messung
230 – 400	$\leq 1\%$
400 – 1020	$\leq 0,5\%$

Tabelle 4.3: Fehler durch die Lampendrift während der Messung in den verschiedenen Wellenlängenbereichen.

den optischen Dichten verändern. Die in Kapitel 4.1.6 beschriebene Korrektur der Lampendrift korrigiert nur die linearen Anteile der Drift. Sie ist kleiner als die in Tabelle 4.3 angegebenen Fehler und wird hauptsächlich angewendet, um negative optische Dichten auszuschließen.

Die Fehler durch die Korrektur zusätzlicher Absorptionen, wie z. B. durch die Korrektur der N_2O_4 -Absorptionen den optischen Dichten von NO_2 oder durch die Korrektur der O_3 -Absorptionen den optischen Dichten von OCIO , sind schwer zu quantifizieren. Der Fehler im korrigierten Spektrum durch das Rauschen in den zur Korrektur benutzten Spektren kann durch das Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnet werden. Die Fehler durch eine Lampendrift in den zu korrigierenden und in den zur Korrektur benutzten Spektren können sich addieren, aber auch bei entgegengesetzter Tendenz teilweise oder ganz aufheben. Für die Korrektur der N_2O_4 -Absorptionen in den optischen Dichten von NO_2 kann der Fehler in den optischen Dichten von NO_2 bei 243 K und 223 K zwischen 230 und 400 nm auf $\leq 4\%$ abgeschätzt werden. Probleme bei der Messung von Absorptionsspektren bei 203 K, die zur Aufnahme von nur zwei Absorptionsspektren bei verschiedenen Partialdrücken, von denen eines ein starkes Rauschen aufweist, führten, haben zur Folge, dass für den Spektralbereich von 230 bis 400 nm für dieses Spektrum kein Fehler angegeben werden kann. Für die Korrektur der O_3 -Absorptionen in der optischen Dichte von OCIO kann der Fehler zwischen 290 und 400 nm auf $\leq 1,8\%$ abgeschätzt werden.

Bei der Skalierung zweier optischer Dichten aufeinander wird der Skalierungsfaktor durch Mittelung über das Verhältnis der beiden optischen Dichten in einem geeigneten Pixelbereich ermittelt. In den Fehler dieses Skalierungsfaktors gehen also die Fehler der beiden optischen Dichten und der Fehler aus der Mittelung (1σ) ein. Dabei handelt es sich um einen multiplikativen Fehler, da die optischen Dichten durch den Skalierungsfaktor dividiert werden. Der Offset der optischen Dichte, auf die skaliert wird, wird bei der Skalierung in die angesetzten optische Dichte übertragen. Der Fehler der angesetzten Bereiche der optischen Dichte setzt sich also aus dem Fehler des Bereiches, auf den sie skaliert und angesetzt wurden, und aus einem relativen Fehler in Bezug auf diesen Bereich

zusammen. Eine Übersicht über die Fehler in den optischen Dichten von O₃, NO₂, SO₂ und OCIO wird in den folgenden Tabellen gegeben.

4.3.6.2 Fehler bei der Umrechnung der optischen Dichten in Absorptionsquerschnitte

Die optischen Dichten werden mit Hilfe von Referenzspektren in Absorptionsquerschnitte umgerechnet. Der Umrechnungsfaktor k wird ermittelt, indem über geeignete Wellenlängenbereiche im Verhältnis von optischer Dichte und den Referenzabsorptionsquerschnitten bei der entsprechenden Temperatur gemittelt wird. Der Fehler des Umrechnungsfaktors k setzt sich somit aus dem Fehler des Referenzspektrums und der Standardabweichung bei der Mittelung zusammen. Liegen für ein Gas nicht für jede Temperatur Referenzabsorptionsquerschnitte vor, so werden für die Umrechnung die integrierten Absorptionsquerschnitte bei 293 K verwendet. Dann ist der Fehler des Umrechnungsfaktors k gleich dem Fehler der integrierten Absorptionsquerschnitte, da die Integration der optischen Dichten nicht fehlerbehaftet ist. Der Fehler des Umrechnungsfaktors ist ein multiplikativer Fehler.

Als Referenzspektren werden für die optischen Dichten von Ozon die Absorptions-

¹³relativ zu dem Wellenlängenbereich von 230–287 nm in den optischen Dichten von O₃

¹⁴relativ zu dem Wellenlängenbereich von 315–335 nm in den optischen Dichten von O₃

¹⁵relativ zu dem Wellenlängenbereich von 400–570 nm in den optischen Dichten von NO₂

¹⁶relativ zu dem Wellenlängenbereich von 257–312 nm in den optischen Dichten von SO₂

Wellenlängenbereich in nm	Rauschen	Fehler durch Lampen-drift	Fehler durch die Skalierung der optischen Dichten			Summe
			Fehler durch das Rauschen in beiden optischen Dichten	Fehler durch die Lampen-drift in beiden optischen Dichten	Fehler von 1σ bei der Mittelung	
230 – 287	$\leq 0,1\%$	$\leq 1\%$	–	–	–	–
287 – 300	$\leq 0,1\%$	$\leq 1\%$	$\leq 0,14\%^{13}$	$\leq 1,42\%^{13}$	$\leq 0,25\%^{13}$	$\leq 1,45\%^{13}$
300 – 315	$\leq 0,1\%$	$\leq 1\%$	$\leq 0,2\%^{13}$	$\leq 2,0\%^{13}$	$\leq 0,3\%^{13}$	$\leq 2,03\%^{13}$
315 – 335	$\leq 0,2\%$	$\leq 1\%$	–	–	–	–
335 – 345	$\leq 0,2\%$	$\leq 1\%$	$\leq 0,57\%^{14}$	$\leq 0,71\%^{14}$	$\leq 0,3\%^{14}$	$\leq 0,96\%^{14}$
345 – 400	$\leq 0,2\%$	$\leq 1\%$	$\leq 0,91\%^{14}$	$\leq 1,0\%^{14}$	$\leq 0,5\%^{14}$	$\leq 1,44\%^{14}$
400 – 470	$\leq 0,4\%$	$\leq 0,5\%$	$\leq 0,91\%^{14}$	$\leq 1,0\%^{14}$	$\leq 0,5\%^{14}$	$\leq 1,44\%^{14}$
470 – 600	$\leq 0,4\%$	$\leq 0,5\%$	$\leq 0,57\%^{14}$	$\leq 0,71\%^{14}$	$\leq 0,3\%^{14}$	$\leq 0,96\%^{14}$
600 – 715	$\leq 0,5\%$	$\leq 0,5\%$	$\leq 0,57\%^{14}$	$\leq 0,71\%^{14}$	$\leq 0,3\%^{14}$	$\leq 0,96\%^{14}$
715 – 1075	$\leq 0,5\%$	$\leq 0,5\%$	$\leq 0,91\%^{14}$	$\leq 1,0\%^{14}$	$\leq 0,5\%^{14}$	$\leq 1,44\%^{14}$

Tabelle 4.4: Fehler in den optischen Dichten von O₃

Wellenlängenbereich in nm	Rauschen	Fehler durch Lampendrift	Fehler durch die Skalierung der optischen Dichten			Summe
			Fehler durch das Rauschen in beiden optischen Dichten	Fehler durch die Lampendrift in beiden optischen Dichten	Fehler von 1σ bei der Mittelung	
230 – 310	$\leq 0,1\%$	$\leq 1\%$	$\leq 0,57\%^{15}$	$\leq 0,71\%^{15}$	$\leq 1,3\%^{15}$	$\leq 1,59\%^{15}$
310 – 400	$\leq 0,2\%$	$\leq 1\%$	–	–	–	–
400 – 570	$\leq 0,4\%$	$\leq 0,5\%$	–	–	–	–
570 – 600	$\leq 0,4\%$	$\leq 0,5\%$	$\leq 0,57\%^{15}$	$\leq 0,71\%^{15}$	$\leq 1,5\%^{15}$	$\leq 1,75\%^{15}$
600 – 930	$\leq 0,5\%$	$\leq 0,5\%$	$\leq 0,57\%^{15}$	$\leq 0,71\%^{15}$	$\leq 1,5\%^{15}$	$\leq 1,75\%^{15}$

Tabelle 4.5: Fehler in den optischen Dichten von NO₂

Wellenlängenbereich in nm	Rauschen	Fehler durch Lampendrift	Fehler durch die Skalierung der optischen Dichten			Summe
			Fehler durch das Rauschen in beiden optischen Dichten	Fehler durch die Lampendrift in beiden optischen Dichten	Fehler von 1σ bei der Mittelung	
230 – 257	$\leq 0,1\%$	$\leq 1\%$	$\leq 0,14\%^{16}$	$\leq 1,42\%^{16}$	$\leq 0,5\%^{16}$	$\leq 1,51\%^{16}$
257 – 312	$\leq 0,1\%$	$\leq 1\%$	–	–	–	–
312 – 395	$\leq 0,2\%$	$\leq 1\%$	$\leq 0,14\%^{16}$	$\leq 1,42\%^{16}$	$\leq 0,5\%^{16}$	$\leq 1,51\%^{16}$

Tabelle 4.6: Fehler in den optischen Dichten von SO₂

Wellenlängenbereich in nm	Rauschen	Fehler durch Lampendrift	Fehler durch die Korrektur der O ₃ -Absorptionen
230 – 312	$\leq 0,1\%$	$\leq 1\%$	$\leq 1,8\%$
312 – 400	$\leq 0,2\%$	$\leq 1\%$	$\leq 1,8\%$
400 – 460	$\leq 0,4\%$	$\leq 0,5\%$	–

Tabelle 4.7: Fehler in der optischen Dichte von OClO. Da zur Berechnung der optische Dichte nur eine Messung verwendet wurde, entfällt die Skalierung von optischen Dichten aufeinander.

querschnitte von Bass und Paur [Bass und Paur 1985] verwendet. Bass und Paur geben für ihre Spektren eine interne Konsistenz von 1 % an und skalieren ihre Messungen bei 253,65 nm auf den von Hearn [Hearn 1961] gemessenen Wert. Hearn gibt einen Fehler von 2,1 % für den von ihm gemessenen Absorptionsquerschnitt an. Durch die Berechnung der Absorptionsquerschnitte aus den von Bass und Paur abgegebenen Koeffizienten ergibt sich ein weiterer Fehler von 0,1 % für Wellenlängen ≤ 310 nm und von 2 % für Wellenlängen zwischen 310 nm und 330 nm. Damit beträgt der Gesamtfehler für die Absorptionsquerschnitte von Bass und Paur 2,53 % für Wellenlängen ≤ 310 nm und 3,07 % für Wellenlängen zwischen 310 nm und 330 nm. Der Fehler bei der Berechnung der Umrechnungsfaktoren durch Mittelung ist im Wellenlängenbereich zwischen 246 und 283 nm bei allen Temperaturen kleiner als 0,5 % und im Wellenlängenbereich zwischen 310 und 328 nm kleiner als 1 %. Im Wellenlängenbereich zwischen 310 und 328 nm ist sie größer, da in diesem Wellenlängenbereich die differentiellen Strukturen größer sind (Huggins-Banden) und kleine Fehler in der Wellenlängeneichung sowohl in den optischen Dichten als auch in den Referenzspektren oder bei der Faltung der Referenzspektren zu größeren Fehlern im Verhältnis der optischen Dichten und der Referenzspektren führen.

Für NO₂ und SO₂ werden als Referenzspektren die Absorptionsquerschnitte bei 293 K von Vandaele et al. [Vandaele et al. 1994], [Vandaele et al. 1998] verwendet. Die NO₂-Absorptionsquerschnitte haben einen Fehler von 3 %, die SO₂-Absorptionsquerschnitte einen Fehler von 2,4 %. Die Standardabweichung bei der Berechnung der Umrechnungsfaktoren durch Mittelung beträgt für NO₂ 0,51 % und für SO₂ 1 %. Die optischen Dichten bei Temperaturen kleiner als 293 K werden mit Hilfe der integrierten Absorptionsquerschnitte bei 293 K in Absorptionsquerschnitte umgerechnet. Der integrierte Absorptionsquerschnitt von NO₂ bei 293 K hat einen Fehler von 3,2 %. Die integrierte optische Dichte von NO₂ bei 273 K hat einen Fehler von 0,9 %, so dass sich für die Skalierung mit Hilfe des integrierten Absorptionsquerschnittes ein Fehler von 3,3 % ergibt. Für die Temperaturen kleiner als 273 K ist der Fehler der integrierten optischen Dichten größer, weil sie noch den Fehler aus der Korrektur der N₂O₄-Absorption enthalten. Er beträgt 2,2 %, so der gesamte Fehler für die Skalierung mit Hilfe des integrierten Absorptionsquerschnittes 3,9 % beträgt. Der integrierte Absorptionsquerschnitt von SO₂ bei 293 K hat einen Fehler von 2,8 %, die integrierten optischen Dichten von SO₂ für Temperaturen < 293 K haben einen Fehler von 1,1 %. Daraus ergibt sich ein Fehler von 3 % für die Umrechnung der optischen Dichten bei Temperaturen < 293 K.

Für OCIO wird als Referenzspektrum die Absorptionsquerschnitte bei 293 K von Kromminga et al. [Kromminga et al. 2003] verwendet, die einen Fehler von < 9 % aufweisen. Die Standardabweichung bei der Berechnung des Umrechnungsfaktors durch Mittelung beträgt 1,5 %.

Parameter	Bedingung für schlechte Pixel	Bedingung für tote Pixel
Rauschen	$> 5000 \text{ e RMS}^{17}$	$> 8000 \text{ e RMS}$ oder $< 500 \text{ e RMS}$
Dunkelsignal	$> 700 \text{ fA/Pixel}$	$> 1200 \text{ fA/Pixel}$
Sensitivität	–	$< 1/2 \cdot \text{Mittelwert über 5 Pixel}$

Tabelle 4.8: Bedingungen für tote und schlechte Pixel nach [Hoogeveen und de Vries 2000].

4.4 Datenauswertung für die Spektren im nahinfraroten Spektralbereich

4.4.1 Aussortieren der toten und schlechten Pixel

Nicht alle Detektorpixel in den SCIAMACHY Kanälen 6–8 erfüllen die an sie gestellten Anforderungen bezüglich des Dunkelsignals, des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses und der Sensitivität. Diese Pixel werden als tote oder schlechte Pixel bezeichnet.

Es gibt unterschiedliche Definitionen für tote und schlechte Pixel. Im *SCIAMACHY Instrument Requirements Document* (SIRD) [Chlebek et al. 1998] werden folgenden Definitionen angegeben: Ein toter Pixel ist ein Pixel, der kein Signal messen kann. Ein schlechter Pixel ist ein Pixel, dessen Signal-zu-Rausch-Verhältnis 10% kleiner als das geforderte Signal-zu-Rausch-Verhältnis ist oder der eine der Anforderungen an die Detektorpixel nicht erfüllt. Eine genauere Definition ist im *OPTEC 5 Cold Tests Instrument Performance Evaluation Report* [Hoogeveen und de Vries 2000] zu finden, die in Tabelle 4.8 aufgeführt ist. Außerdem gibt es noch die sogenannten Popcorn-Pixel, deren Messwerte in verschiedenen Messungen bei gleicher einfallender Lichtintensität nicht um einen mittleren Messwert normalverteilt sind, sondern zwischen zwei Messwerten hin- und herwechseln.

Die toten und schlechten Pixel wurden durch visuelle Inspektion aus den optischen Dichten entfernt, da viele dieser Detektorpixel trotzdem brauchbare optische Dichten liefern und ein allgemeines Kriterium für brauchbare und unbrauchbare Pixel noch nicht gefunden wurde. Es mussten fast alle Pixel entfernt werden, die als „*dead, noise too low test*“ klassifiziert waren¹⁸, und die meisten der Pixel, die als „*dead, noise too high test*“ beschrieben wurden. Zusätzlich mussten einige schlechte Pixel mit zu großem Rauschen entfernt werden.

4.4.2 Wellenlängenkalibration

Die optischen Dichten werden kanalweise mit Polynomen fünfter Ordnung, deren Koeffizienten in Kapitel 5.1.1 angegeben sind, wellenlängenkalibriert. Die mit dem Polynom berechneten Wellenlängen sind Vakuumwellenlängen.

¹⁷RMS: *root mean square*, quadratischer Mittelwert.

¹⁸Diese Pixel messen im Allgemeinen kein Signal.

4.4.3 Fehler

4.5 Programm für den Vergleich von Absorptionsquerschnitten

4.5.1 Interpolation und Faltung von hochaufgelösten Absorptionsspektren

Die Messung von Absorptionsquerschnitten, die schmalbandige Absorptionsstrukturen aufweisen, mit einem Spektrometer, dessen Auflösung geringer ist als die Breite dieser Absorptionsstrukturen, entspricht einer Faltung der schmalbandigen Absorptionsquerschnitte mit der Instrumentenfunktion des Spektrometers. Um Absorptionsquerschnitte vergleichen zu können, die mit in ihrer Auflösung und Instrumentenfunktion unterschiedlichen Spektrometern gemessen wurden, muss die Auflösung der Absorptionsquerschnitte durch Faltung aneinander angeglichen werden. Absorptionsquerschnitte, die mit einem Spektrometer höherer Auflösung gemessen wurden, dürfen jedoch nicht selbst mit der Instrumentenfunktion eines Spektrometers geringerer Auflösung gefaltet werden, sondern nur Transmissionsspektren, da Faltung und Logarithmus nicht kommutativ sind [Vandaele und Carleer 1999]. Somit ist die Angleichung von Absorptionsquerschnitten, die mit unterschiedlicher Auflösung gemessen wurden, ohne Kenntnis des Lampen- und Absorptionsspektrums nicht perfekt möglich [Vandaele et al. 1994, 1996, 1998]. Dies wird im Folgenden gezeigt: Absorptionsquerschnitte hoher Auflösung σ_h werden aus Lampen- und Absorptionsspektren hoher Auflösung (I_{0h} und I_h) berechnet:

$$\sigma_h = \frac{1}{n \cdot l} \ln\left(\frac{I_{0h}}{I_h}\right). \quad (4.21)$$

n ist die Teilchenzahldichte und l die optische Weglänge. Werden die Lampen- und Absorptionsspektren mit einem Spektrometer mit geringerer Auflösung gemessen, so werden sie bei der Messung durch das Spektrometer mit dessen Instrumentenfunktion ILS gefaltet. Die Absorptionsquerschnitte geringerer Auflösung werden mit diesen durch die Messung gefalteten Lampen- und Absorptionsspektren berechnet:

$$I_{0n} = I_{0h} \otimes \text{ILS}, \quad I_n = I_h \otimes \text{ILS} \quad (4.22)$$

$$\sigma_n = \frac{1}{n \cdot l} \ln\left(\frac{I_{0n}}{I_n}\right) = \frac{1}{n \cdot l} \ln\left(\frac{I_{0h} \otimes \text{ILS}}{I_h \otimes \text{ILS}}\right) \quad (4.23)$$

Da Faltung und Logarithmus nicht kommutativ sind, gilt folgende Ungleichung:

$$\sigma_h \otimes \text{ILS} = \frac{1}{n \cdot l} \ln\left(\frac{I_{0h}}{I_h}\right) \otimes \text{ILS} \neq \frac{1}{n \cdot l} \ln\left(\frac{I_{0h} \otimes \text{ILS}}{I_h \otimes \text{ILS}}\right) = \sigma_n \quad (4.24)$$

Also können Absorptionsquerschnitte hoher Auflösung nicht durch Faltung in Absorptionsquerschnitte niedrigerer Auflösung überführt werden. Dies ist in den Abbildungen 4.13 und 4.14 an optischen Dichten von NO_2 und O_3 , die proportional zu den Absorptionsquerschnitten sind, gezeigt. Aus Lampen- und Absorptionsspektren hoher Auflösung von NO_2 und O_3 , die mit einem Fourier-Transform-Spektrometer gemessen

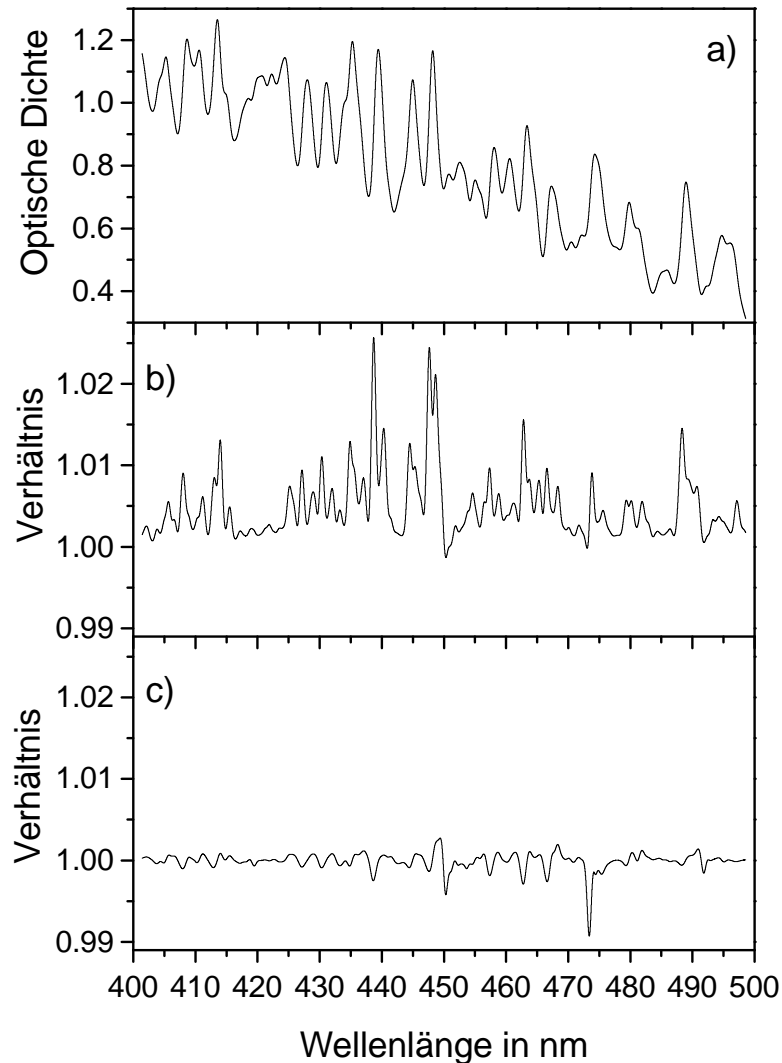


Abbildung 4.13: a) Optische Dichte oD_n von NO_2 . Sie wurde aus einem mit einer ILS gefalteten hochaufgelösten Lampen- und Absorptionsspektrum [Voigt 1998] entsprechend der Gleichung (4.23) berechnet. Als ILS wurde ein Gaußprofil mit einer halben Breite bei halben Maximum von 0,45 nm verwendet. Diese Breite entspricht in etwa der Breite der SCIAMACHY-Instrumentenfunktion im betrachteten Spektralbereich. b) Verhältnis zwischen der mit der genannten ILS gefalteten hochaufgelösten optischen Dichte (Gleichung (4.24), rechte Seite) und der in a) gezeigten optischen Dichte oD_n . c) Verhältnis zwischen der optischen Dichte, die mit Annahme eines konstanten Lampenspektrums aus einem gefalteten Absorptionsspektrum berechnet wurde, und der in a) gezeigten optischen Dichte oD_n .

wurden [Voigt 1998], wurden auf zwei verschiedenen Rechenwegen optische Dichten niedriger Auflösung berechnet: 1) Das Lampen- und Absorptionsspektrum hoher Auflösung

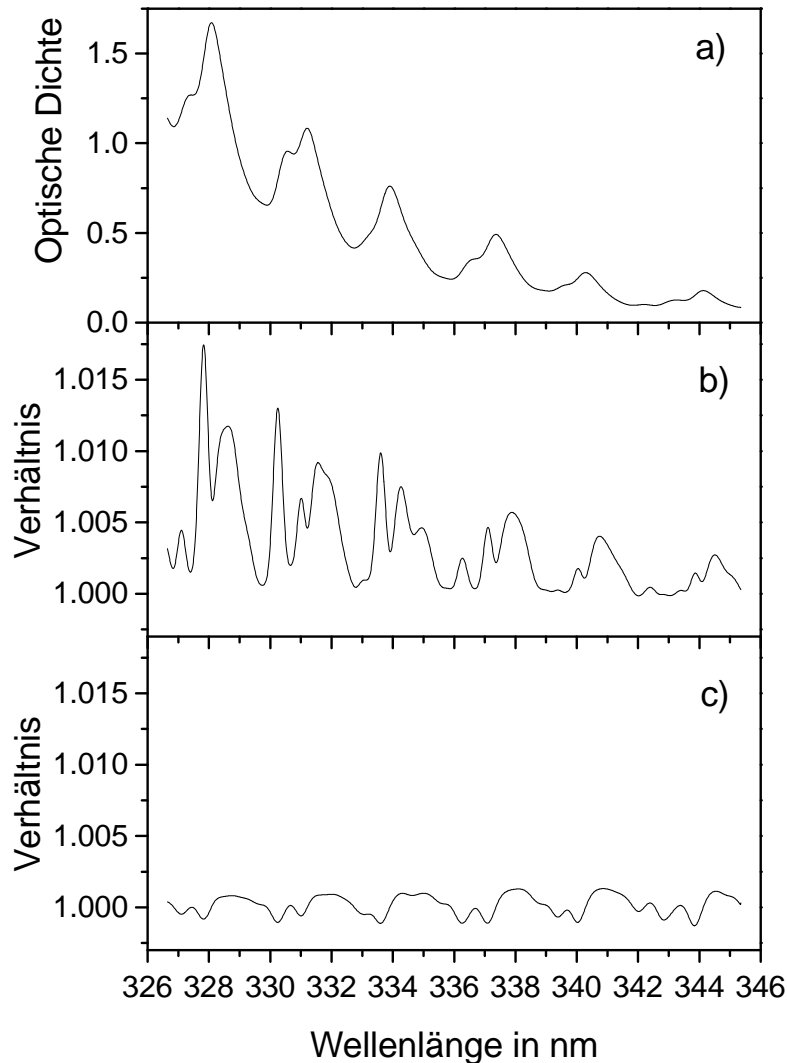


Abbildung 4.14: a) Optische Dichte oD_n von O_3 . Sie wurde aus einem mit einer ILS gefalteten hochaufgelösten Lampen- und Absorptionsspektrum [Voigt 1998] entsprechend der Gleichung (4.23) berechnet. Als ILS wurde ein Gaußprofil mit einer halben Breite bei halben Maximum von 0,2 nm verwendet. Diese Breite entspricht in etwa der Breite der SCIAMACHY – Instrumentenfunktion im betrachteten Spektralbereich. b) Verhältnis zwischen der mit der genannten ILS gefalteten hochaufgelösten optischen Dichte (Gleichung (4.24), rechte Seite) und der in a) gezeigten optischen Dichte oD_n . c) Verhältnis zwischen der optischen Dichte, die mit Annahme eines konstanten Lampenspektrums aus einem gefalteten Absorptionsspektrum berechnet wurde, und der in a) gezeigten optischen Dichte oD_n .

wurde mit einer ILS gefaltet und aus dem gefalteten Lampen- und Absorptionsspek-

trum die optische Dichte oD_n berechnet¹⁹ (Abbildung 4.13 a und 4.14 a). 2) Aus dem Lampen- und Absorptionsspektrum hoher Auflösung wurde eine optische Dichte hoher Auflösung berechnet und mit der gleichen ILS gefaltet. Im Verhältnis dieser beiden optischen Dichten (Abbildung 4.13 b und 4.14 b) zeigen sich deutliche Abweichungen, da sich die Breiten und Intensitäten der Absorptionsbanden der beiden unterschiedlich berechneten optischen Dichten unterscheiden. Die Abweichungen sind umso stärker, je größer die Halbwertsbreite der Funktion ist, die als ILS verwendet wird. Sie treten sowohl bei schmalbandigen, rotationsaufgelösten Absorptionsbanden wie bei NO_2 als auch bei breitbandigen Absorptionsbanden (O_3) auf.

Um Absorptionsquerschnitte hoher Auflösung durch Faltung in Absorptionsquerschnitte niedrigerer Auflösung zu überführen, wenn das Lampen- und Absorptionsspektrum nicht vorliegen, muss aus den hochaufgelösten Absorptionsquerschnitten ein synthetisches Absorptionsspektrum berechnet werden. Dabei wird das Lampenspektrum als konstant angenommen und gleich eins gesetzt, so dass für das synthetische Absorptionsspektrum gilt: $I = \exp(-c\sigma)$. c ist ein Umrechnungsfaktor, der $n \cdot l$ (Gleichung (4.21)) entspricht. Das Absorptionsspektrum wird gefaltet und dann durch Logarithmierung und Division durch c wieder in Absorptionsquerschnitte überführt. Das Verhältnis zwischen den nach diesem Verfahren berechneten niedrig aufgelösten optischen Dichten und den optischen Dichten oD_n ist in den Abbildungen 4.13 c und 4.14 c gezeigt. Die Abweichungen sind deutlich geringer und resultieren daraus, dass die Annahme eines konstanten Lampenspektrums nicht korrekt ist. Dies ist insbesondere in Abbildung 4.13 c bei 473 nm zu erkennen, wo im Lampenspektrum eine Xenonlinie liegt.

Dieses Verfahren wird in dem Programm `Sigma_Faltung_2.f90` zur Faltung von Absorptionsquerschnitten²⁰ verwendet. Die x-Achse der eingelesenen Daten wird, falls erforderlich, in Vakuumwellenlängen umgerechnet. Der für die Umrechnung von Wellenlängen in Luft in Vakuumwellenlängen erforderliche Brechungsindex von Standardluft wurde [Edlén 1966] entnommen. Anschließend werden die Daten auf ein äquidistantes Wellenlängengitter interpoliert und aus den Absorptionsquerschnitten unter Annahme eines konstanten Lampenspektrums und mit Benutzung eines Faktors, der dem Produkt $n \cdot l$ entspricht, ein Absorptionsspektrum berechnet. Dieses kann nun mit verschiedenen Funktionen gefaltet werden, deren Parameter in einer Eingabedatei spezifiziert werden müssen. Zur Verfügung stehen ein Lorentz-, ein Gauß- und ein Voigt-Profil, sowie eine einfache und eine zusammengesetzte hyperbolische Funktion. Zur Berechnung des Voigt-Profiles wird der Algorithmus von Humlíček [Schreier 1992] verwendet. Nach der Faltung werden die Absorptionsquerschnitte berechnet und ausgegeben.

4.5.2 Vergleich von Absorptionsspektren

Absorptionsquerschnitte, die in verschiedenen Experimenten gemessen wurden, unterscheiden sich voneinander durch die Genauigkeit ihrer Wellenlängeneichung und in ihren absoluten Werten durch verschiedene Umrechnungsfaktoren zwischen optischen Dichten und Absorptionsquerschnitten und durch Offsets aufgrund von Streulicht und Lam-

¹⁹Dies entspricht der Berechnung in Gleichung (4.23).

²⁰Die Grundlage für dieses Programm bildet ein Programm, das von J. Orphal [Orphal 1999] entwickelt wurde.

pendrifts. Um verschiedene Messungen von Absorptionsquerschnitten miteinander zu vergleichen und sowohl die Unterschiede in der Wellenlängeneichung als auch die multiplikativen und additiven Abweichungen der Absorptionsquerschnitte voneinander zu quantifizieren, wurde das Programm Spektrenvergleich²¹ verwendet.

Im Programm Spektrenvergleich wird mit einem nichtlinearen Fit nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die Differenz zweier Spektren minimiert, während zu einem der beiden Spektren ein Polynom niedriger Ordnung zur Bestimmung des Offsets addiert und/oder dieses Spektrum mit einem konstanten Faktor multipliziert wird. Bei dem anderen Spektrum wird während der Minimierung die Wellenlängeneichung durch Verschiebung und Streckung mit einem Polynom niedriger Ordnung verändert und die Absorptionsquerschnitte auf das vorherige Wellenlängengitter zurückinterpoliert. Nach der Minimierung werden die beiden korrigierten Spektren, der Faktor, mit dem multipliziert wurde, der berechnete Offset und die Änderung der Wellenlängeneichung ausgegeben. Nicht berücksichtigt wird bei der Minimierung der Differenz zwischen den beiden Spektren, dass die Spektren möglicherweise mit Geräten mit unterschiedlicher Instrumentenfunktion aufgenommen wurden oder die Instrumentenfunktion des SCIAMACHY-Spektrometers für eine fehlerlose Faltung der hochaufgelösten Absorptionsquerschnitte nicht genau genug bekannt ist. Unterschiedliche Instrumentenfunktionen führen zu einer unterschiedlichen Form der Absorptionsbanden, die nicht aneinander angepasst werden.

Welches der beiden Spektren beim Vergleich durch Addition eines Polynoms und/oder Multiplikation eines Faktor manipuliert wird und bei welchem Spektrum die Wellenlängeneichung verändert wird, hängt von der Problemstellung ab. Um beispielsweise die Wellenlängeneichung der mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte zu überprüfen, wurden diese mit dem Programm Spektrenvergleich mit geeigneten Absorptionsquerschnitten, die mit einem Fourier-Transform-Spektrometer gemessen wurden, verglichen, indem die Wellenlängeneichung der SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitte verändert wurde und zu den mit einem Fourier-Transform-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitten ein Polynom addiert und ein konstanter Faktor multipliziert wurde. Auf diese Weise wurden auch die Ozonabsorptionsquerschnitte von Bass und Paur [Bass und Paur 1985], die zur Umrechnung der optischen Dichten von Ozon, die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessen wurden, in Absorptionsquerschnitte verwendet wurden, in ihrer Wellenlängeneichung korrigiert. Um additive und multiplikative Differenzen der SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitte im Vergleich mit Messungen von Absorptionsquerschnitten mit anderen Gitterspektrometern zu quantifizieren, wird zu den SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitten ein Polynom addiert und diese mit einem Faktor skaliert, während die Wellenlängeneichung des Spektrums, das mit dem anderen Gitterspektrometer gemessen wurde, verändert wird.

Generell ist anzumerken, dass das Programm Spektrenvergleich nicht in Wellenlängeneichungsbereichen angewendet werden darf, in denen eines der beiden Spektren aus verschiedenen Einzelmessungen zusammengesetzt ist, da die Polynome, mit denen die Wellenlängeneichung verändert oder ein Offset korrigiert wird, eventuelle Unstetigkeiten nicht ausgleichen können.

²¹Die ursprüngliche Version des Programmes Spektrenvergleich wurde von J. Orphal [Orphal 1999] entwickelt und für die beschriebenen Untersuchungen modifiziert.

Kapitel 5

Ergebnisse

5.1 Charakterisierung des SCIAMACHY–Spektrometers

5.1.1 Wellenlängenkalibration

Die im Rahmen der Bodenkalibration ermittelte Wellenlängenkalibration [Dobber 1999a] erwies sich als zu ungenau für die Wellenlängenkalibration der Referenzspektren, da insbesondere an den Rändern der Kanäle Fehler von bis zu 0,15 nm in der Wellenlänge auftraten. Eine sehr genaue Wellenlängenkalibration ist wesentlich, wenn die Referenzspektren bei der Auswertung von Satellitendaten mit dem Verfahren der differentiellen optischen Absorptionsspektroskopie (DOAS) verwendet werden [Richter 1997]. Wegen der fehlerhaften relativen Wellenlängenkalibration der Kanäle bei Anwendung der im Rahmen der Bodenkalibration ermittelte Wellenlängenkalibration war ein Aneinandersetzen der Referenzspektren aus den verschiedenen Kanälen des SCIAMACHY–Spektrometers nicht möglich. Als Beispiel sind in Abbildung 5.1 die Überlappbereiche der Kanäle 1 und 2 und der Kanäle 2 und 3 gezeigt.

Um Referenzspektren mit hoher Wellenlängengenauigkeit zu erhalten und das Aneinandersetzen von Referenzspektren in den Überlappbereichen der Kanäle zu ermöglichen, war eine Verbesserung der Wellenlängenkalibration erforderlich. Hierfür wurden im Rahmen dieser Arbeit weitere Linien der PtCrNe–Lampe atomaren Übergängen der drei Elemente zugeordnet, und die Molekülabsorptionsspektren selbst zur Wellenlängenkalibration verwendet. Damit wurde eine Wellenlängenkalibration der Spektren im gesamten Spektralbereich erreicht, die sehr viel genauer als die Wellenlängenkalibration ist, die im Rahmen der Bodenkalibration ermittelt wurde, und die Spektren aus den verschiedenen Kanälen konnten aneinandergesetzt werden.

5.1.1.1 Linien der PtCrNe–Lampe

In Tabelle 5.1 sind die Linien im Spektrum der PtCrNe–Lampe auf CATGAS aufgelistet, die zur Verbesserung der Wellenlängenkalibration im Rahmen dieser Arbeit atomaren Übergängen der drei Elemente in der Lampe zugeordnet und zur Eichung verwendet wurden. Zwei dieser Linien liegen im langwelligen Randbereich von Kanal 1, in dem

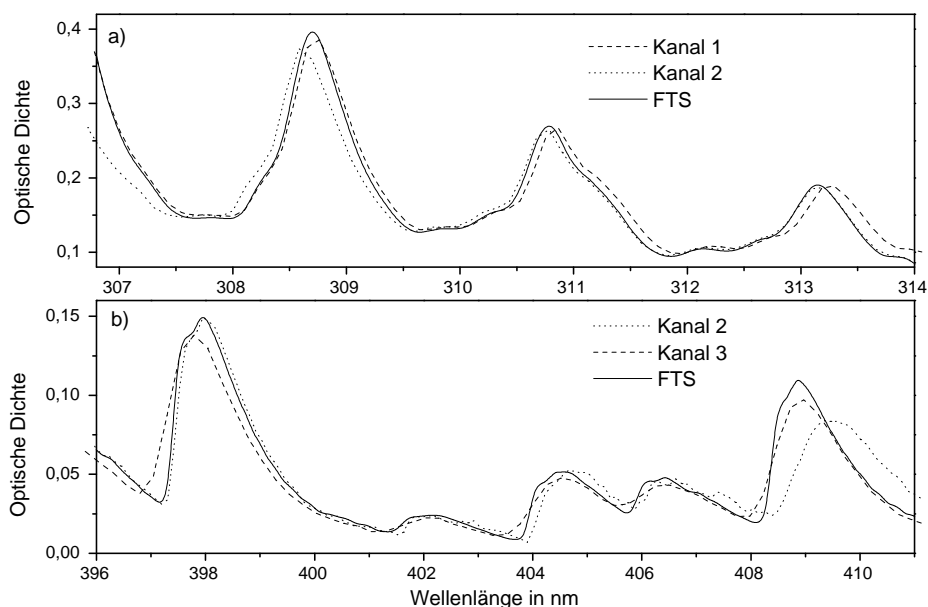


Abbildung 5.1: a) Optische Dichten von SO₂ bei 293 K im Überlappbereich von Kanal 1 und 2 des SCIAMACHY-Spektrometers. Gestrichelte Linie: Kanal 1, gepunktete Linie: Kanal 2, durchgezogene Linie: Messung mit einem Fourier-Transform-Spektrometer (FTS) [Vandaele et al. 1994]. b) Optische Dichten von OCIO bei 293 K im Überlappbereich von Kanal 2 und 3. Gepunktete Linie: Kanal 2, gestrichelte Linie: Kanal 3, durchgezogene Linie: Messung mit einem FTS [Kromminga 1999], [Kromminga et al. 2003]. Die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen optischen Dichten wurden mit der in [Dobber 1999a] angegebenen Wellenlängenkalibration geeicht. Die mit dem FTS gemessenen optische Dichten zeigen die korrekte Wellenlängenkalibration.

während der Bodenkalkulation [Dobber 1999a] keine Linien zugeordnet worden waren und in dem die relative und absolute Wellenlängenkalibration verbessert werden mußte (siehe Abbildung 5.1). Die beiden anderen Linien befinden sich im langwelligen Randbereich von Kanal 5, in dem ebenfalls aus der Bodenkalkulation keine Linien zur Verfügung standen.

In [Schrijver 1999] wurde darauf hingewiesen, dass in Kanal 8 die Unterschiede zwischen einer Wellenlängenkalibration mit den Linien der PtCrNe-Lampe und einer Wellenlängenkalibration mit N₂O- und CO-Absorptionslinien am kurzwelligen Rand des Kanals bis zu 4 nm betragen. Es wurde vermutet, dass der Linie mit der Nummer² 1 in Kanal 8 eine falsche Wellenlänge zugeordnet wurde. Diese Vermutung wurde bei der hier beschriebenen Wellenlängenkalibration mit Molekülabsorptionsspektren bestätigt

¹In diesem Fitfenster muss eine weitere, schwache Linie mitgefittet werden.

²Zur Nummerierung der Linien siehe [Dobber 1999a] und [Ahlers 2000a].

Kanal	Pixelposition des maximalen Signals	Fitfenster	gefittete Pixelposition	Wellenlänge in nm	Element
1	796	793–798	796,0009 ±0,0117	308,9061	Ne II
1	831	828–835	830,6753 ±0,0241	312,7103	Ne II
5	908	893–926 ¹	907,7008 ±0,0039	1029,8204	Ne I
5	975	967–981	975,0847 ±0,0111	1048,9075	

Tabelle 5.1: Linien im Spektrum der PtCrNe–Lampe, die den Elementen zugeordnet und im Rahmen dieser Arbeit zur Wellenlängenkalibration verwendet wurden.

und die korrekte Wellenlänge identifiziert. Die korrekte Wellenlänge für die Linie mit der Nummer 1 ist 2269,414 nm. Die in [Dobber 1999a] und [Ahlers 2000a] angegebene, falsche Wellenlänge gehört zur einer Linie, die für die Wellenlängenkalibration nicht brauchbar ist, da sie zwei tote Pixel enthält.

5.1.1.2 Koeffizienten und Fehler der Wellenlängenkalibration

Zur Wellenlängenkalibration wurden in den verschiedenen Kanälen Polynome zweiten, vierten und fünften Grades verwendet:

$$\lambda = a_0 + a_1 \cdot p + a_2 \cdot p^2 + a_3 \cdot p^3 + a_4 \cdot p^4 + a_5 \cdot p^5. \quad (5.1)$$

Die Wellenlänge λ ist in Nanometer für Vakuumbedingungen angegeben. p ist die Pixelnummer, wobei der erste Pixel in jedem Kanal die Nummer 0 erhält. Die Polynomkoeffizienten und der quadratische Mittelwert der Residuen des Fits³ sind in den Tabellen 5.2–5.4 angegeben.

Der quadratische Mittelwert der Residuen des Fits kann als Maß für die absolute Genauigkeit der Wellenlängenkalibration betrachtet werden, da er aus den Abweichungen der berechneten von den gemessenen Wellenlängen berechnet wird. Abweichungen können durch Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Pixelposition der Spektral- und Molekülabsorptionslinien und durch Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der zugehörigen Wellenlängen verursacht werden. Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der zugehörigen Wellenlängen treten insbesondere bei den Molekülabsorptionslinien auf, da deren Wellenlängen bei der Auflösung des SCIAMACHY–Spektrometers von der Breite der Instrumentenfunktion abhängen, mit der bei Bestimmung der Wellenlängen die hochaufgelösten Absorptionsquerschnitte gefaltet werden. Deshalb müssen die Wellenlängen der Molekülabsorptionslinien in einem iterativen Verfahren bestimmt werden (siehe Kapitel 4.2.1). Die Genauigkeit der Literaturwellenlängen für die Spektrallinien der PtCrNe–Lampe hingegen ist sehr hoch und liegt im Picometerbereich [Murray 1994], [Orphal et

³RMS: *root mean square*

Kanal	1 PI-Periode ⁴	1 Delta2-PI- Periode ⁵	2	3
a ₀	213,9144 ±0,0673	213,0994 ±0,4831	411,9582 ±0,0203	383,6980 0,0331
a ₁	0,1358887 ±0,0003667	0,1438816 ±0,0057121	-0,1058970 ±0,0003561	0,250322 ±0,000566
a ₂	- -	-3,10384 · 10 ⁻⁵ ±2,5510 · 10 ⁻⁵	-6,9908 · 10 ⁻⁶ ±1,9983 · 10 ⁻⁶	-2,1818 · 10 ⁻⁵ ±0,3119 · 10 ⁻⁵
a ₃	-1,001283 · 10 ⁻⁷ ±0,028758 · 10 ⁻⁷	-4,37796 · 10 ⁻⁸ ±5,41139 · 10 ⁻⁸	2,58326 · 10 ⁻⁸ ±0,48036 · 10 ⁻⁸	-5,963 · 10 ⁻⁹ ±7,365 · 10 ⁻⁹
a ₄	1,408871 · 10 ⁻¹⁰ ±0,052994 · 10 ⁻¹⁰	9,14161 · 10 ⁻¹¹ ±5,47786 · 10 ⁻¹¹	-3,49670 · 10 ⁻¹¹ ±0,51719 · 10 ⁻¹¹	2,6457 · 10 ⁻¹¹ ±0,7726 · 10 ⁻¹¹
a ₅	-6,00227 · 10 ⁻¹⁴ ±0,28245 · 10 ⁻¹⁴	-4,28239 · 10 ⁻¹⁴ ±2,12661 · 10 ⁻¹⁴	1,32335 · 10 ⁻¹⁴ ±0,20487 · 10 ⁻¹⁴	-9,971 · 10 ⁻¹⁵ ±2,956 · 10 ⁻¹⁵
RMS	0,008235	0,015393	0,007813	0,021651

Tabelle 5.2: Polynomkoeffizienten der Polynome für die Wellenlängenkalibration in den Kanälen 1–3 und der quadratische Mittelwert der Residuen des Fits (RMS). Für die Wellenlängenkalibration in den Kanälen 1–3 wurden Polynome fünften Grades verwendet.

Kanal	4	5	6
a ₀	595,2371 0,0088	773,0333 ±0,0205	971,5168 ±0,0971
a ₁	0,2249467 ±0,0001261	0,3018866 ±0,0002075	0,8066926 ±0,0010727
a ₂	-2,67919 · 10 ⁻⁵ ±0,05194 · 10 ⁻⁵	-4,01597 · 10 ⁻⁵ ±0,06894 · 10 ⁻⁵	-8,91423 · 10 ⁻⁵ ±0,37729 · 10 ⁻⁵
a ₃	1,25480 · 10 ⁻⁸ ±0,07999 · 10 ⁻⁸	2,02807 · 10 ⁻⁸ ±0,09159 · 10 ⁻⁸	5,32596 · 10 ⁻⁸ ±0,52037 · 10 ⁻⁸
a ₄	9,500 · 10 ⁻¹³ ±4,065 · 10 ⁻¹³	9,887 · 10 ⁻¹³ ±4,167 · 10 ⁻¹³	1,09062 · 10 ⁻¹¹ ±0,24355 · 10 ⁻¹¹
RMS	0,008533	0,006469	0,031865

Tabelle 5.3: Polynomkoeffizienten der Polynome für die Wellenlängenkalibration in den Kanälen 4–6 und der quadratische Mittelwert der Residuen des Fits (RMS). Für die Wellenlängenkalibration in den Kanälen 4–6 wurden Polynome vierten Grades verwendet.

al. 1997].

⁴Mit diesen Koeffizienten wurden in Kanal 1 die SO₂-, OClO-, O₂- und H₂CO-Spektren, sowie das NO₂-Spektrum bei 293 K geeicht.

⁵Mit diesen Koeffizienten wurden in Kanal 1 die O₃-Spektren und die NO₂-Spektren bei 223 K, 243 K und 273 K geeicht.

Kanal	7 Delta-PI-Periode	8 Delta-PI-Periode
a ₀	1934,3263 0,0026	2259,2950 0,0022
a ₁	0,1175126 ±0,0000115	0,1352892 0,0000135
a ₂	-1,04610 · 10 ⁻⁵ ±0,00107 · 10 ⁻⁵	-1,20108 · 10 ⁻⁵ ±0,00149 · 10 ⁻⁵
RMS	0,006631	0,008794

Tabelle 5.4: Polynomkoeffizienten der Polynome für die Wellenlängenkalibration in den Kanälen 7 und 8, sowie der quadratische Mittelwert der Residuen des Fits (RMS). Für die Wellenlängenkalibration in den Kanälen 7 und 8 wurden Polynome zweiten Grades verwendet. Die Polynomkoeffizienten sind für die Wellenlängenkalibration der Spektren anwendbar, die in der Delta-PI-Periode gemessen wurden.

5.1.1.3 Überprüfung der Genauigkeit der Wellenlängenkalibration und Vergleich mit der Spezifikation

Im *SCIAMACHY Instrument Requirements Document* (SIRD) [Chlebek et al. 1998] werden nur Werte für die relative Wellenlängengenauigkeit zweier beliebiger Pixel innerhalb eines Kanals gefordert. Es gibt keine Forderung für die absolute Genauigkeit der Wellenlängenkalibration, mit der die ermittelten quadratische Mittelwerte der Residuen des Fits verglichen werden könnten. Mit der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten absoluten Wellenlängekalibration können die Anforderungen an die relative Wellenlängengenauigkeit in den Kanälen 4, 5, 6 und 8 erfüllt werden. In den anderen Kanälen ist dafür eine weitere Verbesserung der absoluten Wellenlängenkalibration erforderlich.

Die absolute Genauigkeit der Wellenlängenkalibration wurde überprüft, indem mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessene Absorptionsquerschnitte mit Hilfe des in Kapitel 4.5.2 beschriebenen Programmes mit Absorptionsquerschnitten verglichen wurden, die mittels Fourier-Transformspektroskopie gemessen wurden. Dabei wurde die Wellenlängenchse der SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitte variiert, während die mit dem Fourier-Transformspektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte mit einem konstanten Faktor multipliziert und ein Polynom niedriger Ordnung von ihnen subtrahiert wurde. Die Änderungen der Wellenlängenchse, die notwendig waren, um die beiden Absorptionsquerschnitte einander anzupassen, waren immer kleiner als der quadratische Mittelwert der Residuen des Fits. Die Wellenlängen der mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte stimmen also innerhalb der Fehlergrenzen mit den Wellenlängen der mittels Fourier-Transformspektroskopie gemessenen Absorptionsquerschnitte überein, die über eine sehr genaue Wellenlängenkalibration verfügen.

Mit der verbesserten Wellenlängenaklibration ist die relative und absolute Wellenlängenkalibration so genau, dass die Absorptionsquerschnitte, die in den verschiedenen Kanälen gemessen wurden, nun aneinandergesetzt werden konnten. Die gute Überein-

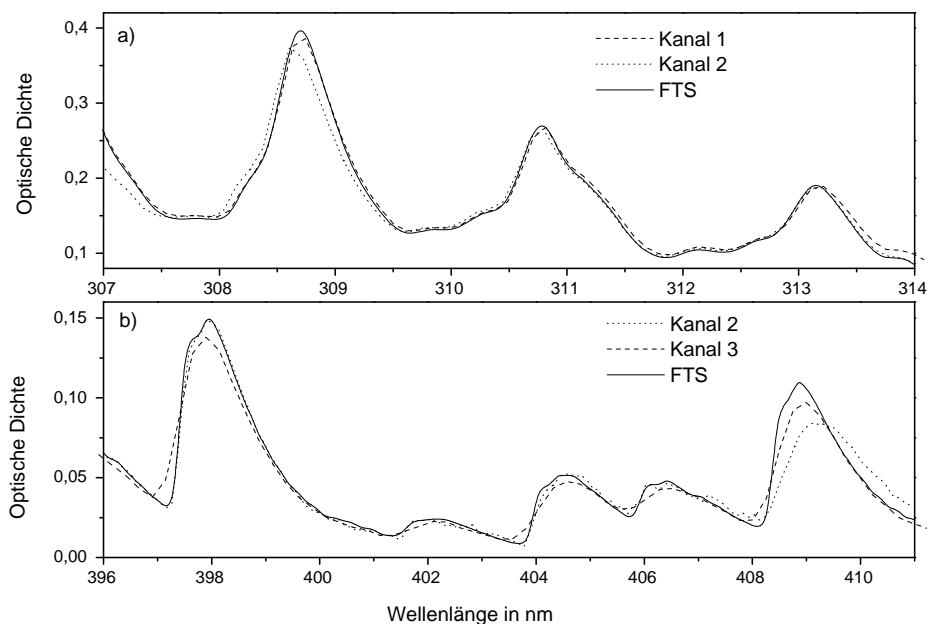


Abbildung 5.2: a) Optische Dichten von SO₂ bei 293 K im Überlappbereich von Kanal 1 und 2 des SCIAMACHY-Spektrometers. b) Optische Dichten von OCIO bei 293 K im Überlappbereich von Kanal 2 und 3. Die Darstellung entspricht der Darstellung in Abbildung 5.1. Die Wellenlängenkalibration der mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen optischen Dichten wurde mit den Polynomkoeffizienten in Tabelle 5.2 durchgeführt.

stimmung in den Überlappbereichen ist in der Abbildung 5.2 gezeigt, die die gleichen Überlappbereiche wie Abbildung 5.1 darstellt.

5.1.1.4 Vergleich mit früheren Wellenlängenkalibrationen

Die verbesserte Wellenlängenkalibration wurde mit früheren Wellenlängenkalibrationen verglichen: in den Kanälen 1–6 mit der Wellenlängenkalibration, die in [Dobber 1999a] und [Ahlers 2000a] beschrieben wird und in den Kanälen 7 und 8 mit der in [Schrijver 1999] beschriebenen Wellenlängenkalibration.

In [Dobber 1999] wurde die Wellenlängenkalibration mit den Spektrallinien einer PtCrNe-, einer HgAr- und einer Xenonniederdrucklampe durchgeführt, in [Ahlers 2000a] nur mit den Spektrallinien einer PtCrNe-Lampe. Bei der Verwendung dieser Spektrallampen fehlen in einigen Spektralbereichen und in den Überlappbereichen der Kanäle Linien zur Wellenlängenkalibration. Davon betroffen sind beispielsweise die kurz- und langwelligen Randbereiche der Kanäle 1 und 2, der kurzwellige Randbereich von Kanal 3, der langwellige Randbereich von Kanal 4 und die langwellige Hälfte von Kanal 6. Die ermittelten Kalibrationspolynome müssen in diesen Wellenlängenbereichen extrapoliert

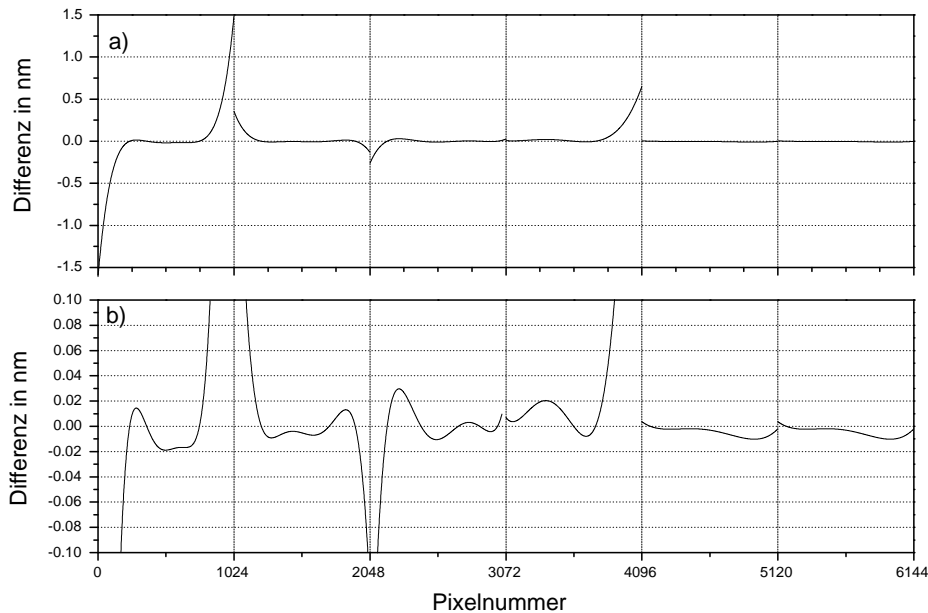


Abbildung 5.3: a) Differenz zwischen der in [Dobber 1999a] und der hier beschriebenen Wellenlängenkalibration in den Kanälen 1–6. b) Wie a), mit vergrößerter y-Achse.

werden, was zu einer ungenauen Wellenlängenkalibration führt. Dadurch weichen in solchen Wellenlängenbereichen die Wellenlängenkalibrationen deutlich voneinander ab, wie in den Abbildungen 5.3 a)–b) und 5.4 a)–b) gezeigt ist. In den anderen Spektralbereichen stimmen die beiden Wellenlängenkalibrationen auf $\pm 0,02$ nm überein.

In [Schrijver 1999] wurden wie in der hier beschriebenen Wellenlängenkalibration Molekülabsorptionslinien von CO_2 , N_2O und CO zur Wellenlängenkalibration in den Kanälen 7 und 8 verwendet. Der Fehler der Kalibration wird mit $\pm 0,01$ nm angegeben. Die Differenz der Wellenlängenkalibration aus [Schrijver 1999] und der hier beschriebenen Wellenlängenkalibration ist in Abbildung 5.4 c) gezeigt. Außer an den Rändern der Kanäle, wo teilweise die Kalibrationspolynome extrapoliert werden müssen, stimmen die beiden Kalibrationspolynome im Rahmen der Fehlergrenzen überein.

5.1.1.5 Verwendbarkeit der Methode bei im Orbit gemessenen Spektren

Für Spektren, die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer vom Orbit aus gemessen werden, werden zur Wellenlängenkalibration die Spektrallinien der internen PtCrNe-Lampe verwendet werden. Dadurch fehlen, wie auch bei der Kalibration am Boden in verschiedenen Spektralbereichen und in den Überlappbereichen der Kanäle Spektrallinien zur Eichung. Für die vom Orbit aus gemessenen Spektren ist jedoch die Eichung mit Molekülabsorptionsbanden und -linien nicht generell möglich, da die gemessenen Absorptionen unter Umständen sehr schwach sind. In Kanal 7 könnte eine Wellenlängenkalibra-

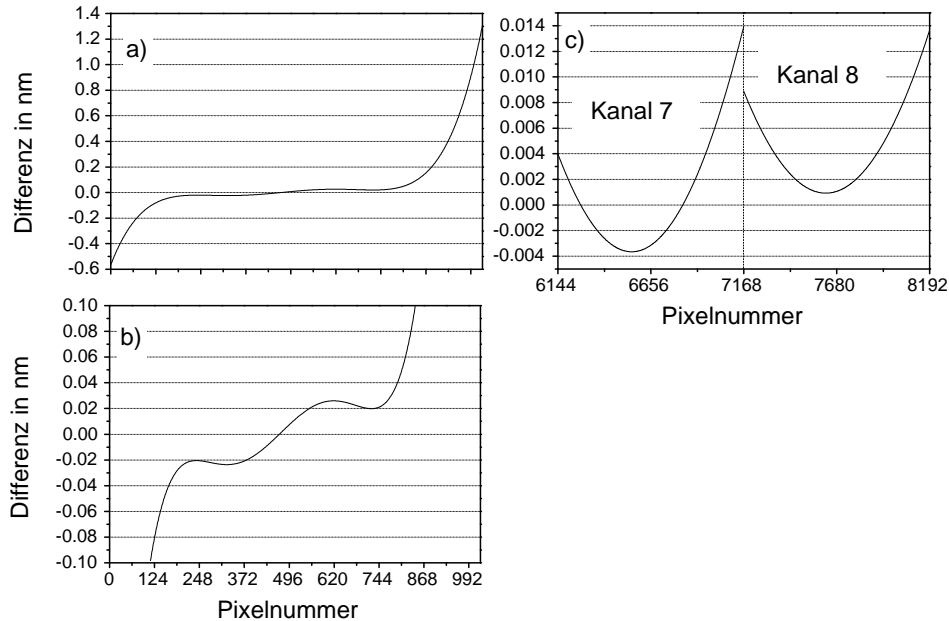


Abbildung 5.4: a) Differenz zwischen der in [Ahlers 2000a] und der hier beschriebenen Wellenlängenkalibration in Kanal 1. b) Wie a), mit vergrößerter y-Achse. c) Differenz zwischen der in [Schrijver 1999] und der hier beschriebenen Wellenlängenkalibration in den Kanälen 7 und 8.

tion mit CO_2 -Absorptionslinien möglich sein. Ansonsten können die Spektrallinien der internen PtCrNe-Lampe wie bei der Wellenlängenkalibration des GOME-Spektrometers [Richter 2001] mit Fraunhoferlinien aus dem Sonnenspektrum ergänzt werden.

5.1.2 Die Instrumentenfunktion in den Kanälen 7 und 8

Die Instrumentenfunktion eines Gitterspektrometers ist das Abbild des mit monochromatischem Licht voll ausgeleuchteten Spaltes auf der Detektorebene. Sie wird auch als Spaltfunktion bezeichnet. Ihre Breite wird durch die Breite des Eintrittsspalt und durch die Beugung an der begrenzenden Apertur des Spektrometers bestimmt und hängt von der Wellenlänge des einfallenden Lichtes ab. Die Instrumentenfunktion des SCIAMACHY-Spektrometers wird benötigt, um die Auflösung von Spektren, die mit hoher Auflösung gemessen oder berechnet wurden, durch Faltung mit der Instrumentenfunktion an die Auflösung des SCIAMACHY-Spektrometers anzupassen. Eine solche Anpassung muss beispielsweise beim Vergleich von mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitten mit hochaufgelösten Literaturabsorptionsquerschnitten oder bei der Auswertung von Messungen aus dem Orbit mit Strahlungstransportrechnungen durchgeführt werden [Buchwitz 2000].

Die Instrumentenfunktion wurde für alle Kanäle während der Kalibrationsperiode des

SCIAMACHY-Spektrometers bestimmt [Dobber 1999a]. Nach der Kalibrationsperiode wurden in den Kanälen 7 und 8 Umbauten vorgenommen und die Kanäle neu justiert, um die *SCIAMACHY Instrument Requirements Document* (SIRD) [Chlebek et al. 1998] spezifizierten Auflösungen zu erreichen. Die Kalibration der Instrumentenfunktion wurde erst sehr viel später wiederholt [Ahlers 2000b]. Um das Ergebnis der Umbauten und der Neujustage zu überprüfen, wurde die Instrumentenfunktion der Kanäle 7 und 8 im Rahmen dieser Arbeit neu bestimmt. Für die genaue Bestimmung wurden nicht nur die Spektren einer externen PtCrNe-Lampe, sondern auch Molekülabsorptionsspektren herangezogen. Durch die Verwendung von Molekülabsorptionsspektren wurde die hier vorgestellte Untersuchung der Wellenlängenabhängigkeit der Instrumentenfunktion erst möglich.

Das Vorgehen bei der Ermittlung und Untersuchung der Instrumentenfunktion ist in Kapitel 4.2.2 beschrieben. Der Typ der Instrumentenfunktion und ein erster Parametersatz wurde durch die Anpassung von Linienprofilen an die gemessenen Spektrallinien der auf CATGAS eingebauten PtCrNe-Lampe ermittelt. Zur Überprüfung der Ergebnisse und zur Untersuchung der Wellenlängenabhängigkeit werden Molekülabsorptionsspektren verwendet.

Im Folgenden werden zuerst die Ergebnisse der Anpassung von Linienprofilen an die Spektrallinien der PtCrNe-Lampe und anschließend die Ergebnisse der Fits an Molekülabsorptionslinien vorgestellt.

5.1.2.1 Anpassung von Linienprofilen an die Spektrallinien der PtCrNe-Lampe

Die beiden Doublett-Linien L6352 und L7085 im linken und rechten Randbereich von Kanal 7 (siehe Abbildung 4.4b) werden am besten durch ein Gauß-Linienprofil⁶ beschrieben. An jede Doublett-Linie wurden zwei Gauß-Linienprofile mit der gleichen vollen Breite bei halben Maximum (FWHM) angepaßt. Die Ergebnisse der Fits sind in Abbildung 5.5 und in Tabelle 5.5 angegeben. Die ermittelten vollen Breiten bei halbem Maximum sind annähernd gleich, so dass die Breite der Instrumentenfunktion in Kanal 7 wahrscheinlich nicht von der Wellenlänge abhängt.

Damit erhält man folgendes Ergebnis aus der Anpassung von Linienprofilen an die Linien der PtCrNe-Lampe in Kanal 7: Die Instrumentenfunktion in Kanal 7 ist ein Gauß-Linienprofil mit einer vollen Breite bei halbem Maximum von $1,698 \pm 0,028$ Pixel bzw. $0.200 \pm 0,003$ nm.

Die sechs Linien der PtCrNe-Lampe in Kanal 8, die zur Bestimmung der Instrumentenfunktion geeignet sind, werden am besten durch ein Voigt-Linienprofil⁷ beschrieben. Das Voigt-Linienprofil muss benutzt werden, da bei der Anpassung eines Gauß-Linienprofils die Flügel der Spektrallinien nicht gut beschrieben werden und bei Anpassung eines Lorentz-Linienprofils zwar die Flügel gut reproduziert, aber das Linienzentrum nicht gut gefittet wird. Dies ist in Abbildung 5.6 gezeigt. Die Ergebnisse der Fits sind in Tabelle 5.6 angegeben. Die vollen Breiten bei halben Maximum, die man bei

⁶Die mathematische Beschreibung des Gauß-Linienprofils findet sich im Anhang in Kapitel B.5.

⁷Die mathematische Beschreibung des Voigt-Linienprofils und die Gleichung zur Berechnung seiner vollen Halbwertbreite bei halben Maximum (FWHM) finden sich im Anhang in Kapitel B.5.

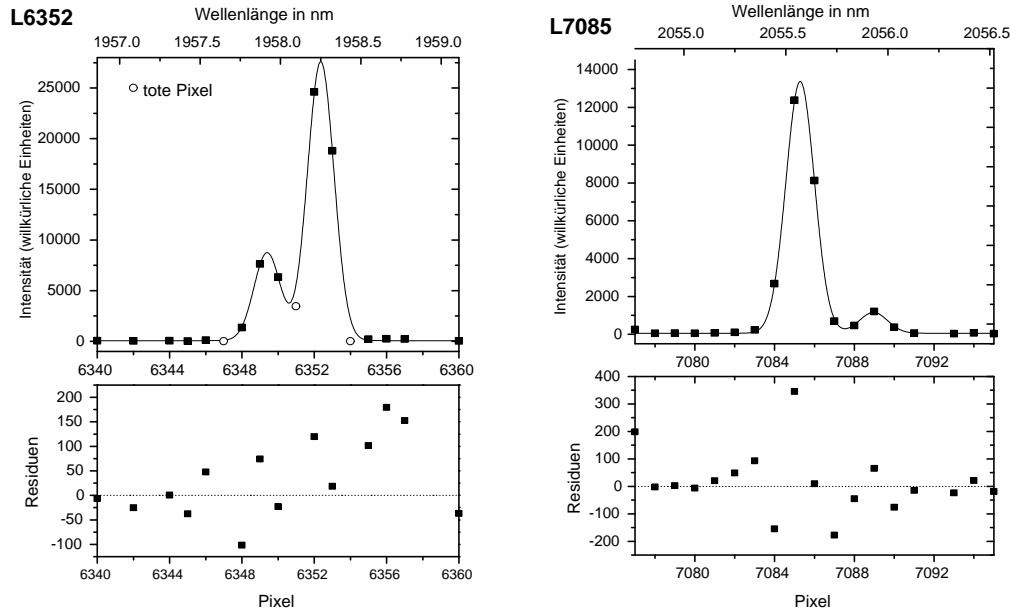


Abbildung 5.5: Linien der PtCrNe-Lampe im Kanal 7, angepaßte Gauß-Linienprofile und Residuen der Fits.

Linie	Positionen der Linien in Pixel	Positionen der Linien in nm	FWHM in Pixel	FWHM in nm
L6352	6349,392 ± 0,008	1957,908 ± 0,009	1,719	0,202
	6352,356 ± 0,005	1958,244 ± 0,006	±0,025	±0,003
L7085	7085,285 ± 0,005	2035,573 ± 0,001	1,677	0,197
	7088,961 ± 0,060	2035,932 ± 0,006	±0,012	±0,001

Tabelle 5.5: Linienpositionen und volle Breiten bei halben Maximum (FWHM) bei Anpassung eines Gauß-Linienprofils an die Linien der PtCrNe-Lampe im Kanal 7.

Anpassung eines Voigt-Linienprofils an die Spektrallinien erhält, streuen sehr stark zwischen 0,94 und 1,56 Pixel und zeigen keine signifikante Abhängigkeit von der Wellenlänge. Der Mittelwert der vollen Breiten bei halben Maximum beträgt 1,25 Pixel bzw. 0,17 nm. Für Kanal 8 wurde die Linie L7691 als Referenzlinie für die Instrumentenfunktion ausgewählt, da diese Linie symmetrisch ist, keine toten oder schlechten Pixel enthält⁸, in der Mitte des Kanals liegt und ihre FWHM annähernd gleich der mittleren FWHM ist. Die Anpassung eines Voigt-Linienprofils an die Referenzlinie und die Residuen des Fits sind in Abbildung 5.6 gezeigt.

Die Instrumentenfunktion in Kanal 8 wird also durch ein Voigt-Linienprofil mit einer vollen Breite bei halben Maximum von $1,286 \pm 0,090$ Pixel bzw. $0,174 \pm 0,012$ nm beschrieben. Die halben Breiten bei halben Maximum des Gauß- und des Lorentzanteiles

⁸Die Linie L7244 enthält einen schlechten Pixel und ist deshalb als Referenzlinie nicht geeignet.

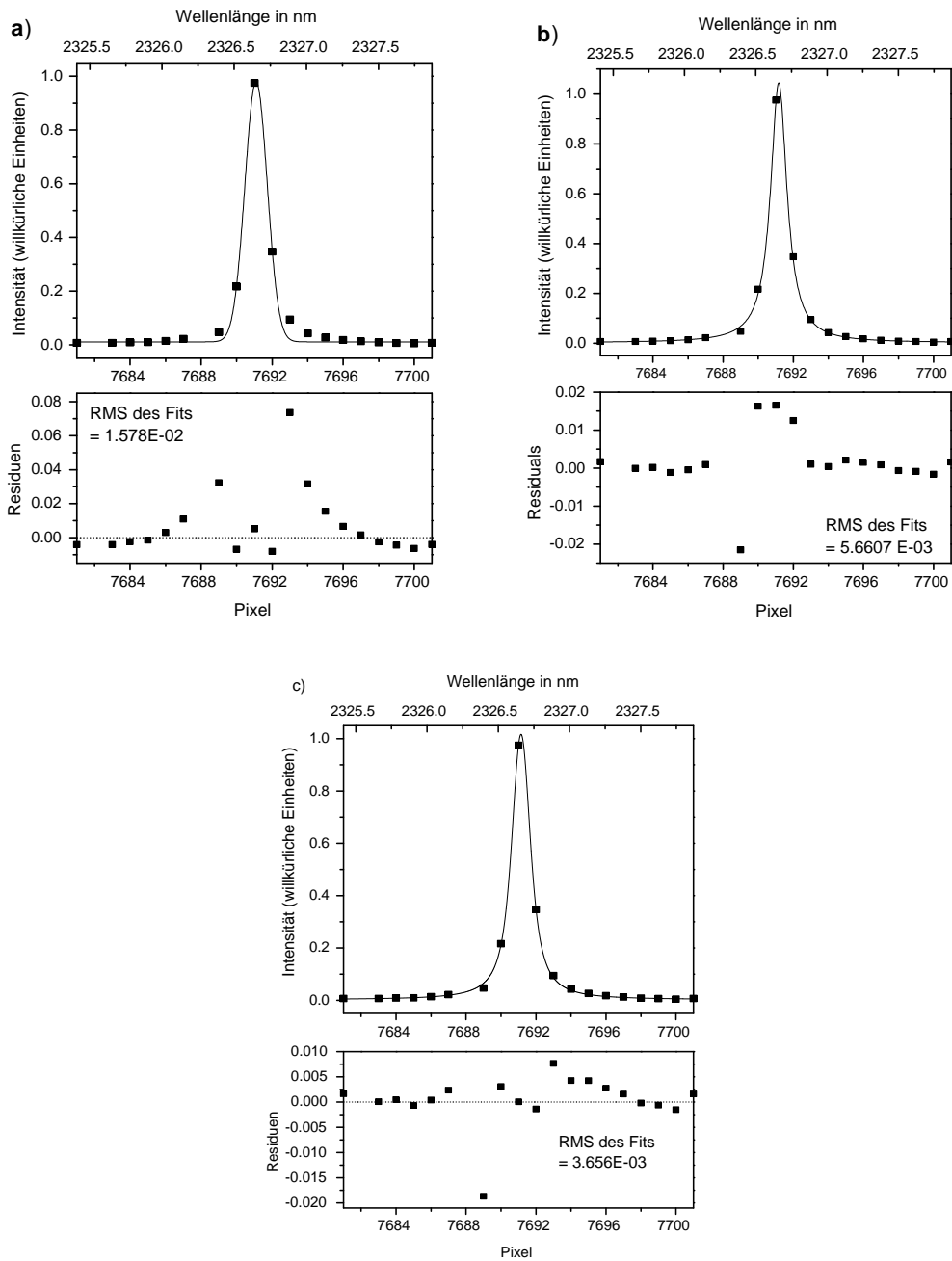


Abbildung 5.6: Anpassung a) eines Gauss-Linienprofils, b) eines Lorentz-Linienprofils und c) eines Voigt-Linienprofils an die Referenzlinie L7691 in Kanal 8 und Residuen der Fits.

betragen $0,301 \pm 0,035$ Pixel und $0,493 \pm 0,021$ Pixel.

Linie	Position der Linie in Pixel	Position der Linie in nm	HWHM des Gauss-Anteils in Pixel	HWHM des Lorentz-Anteils in Pixel	FWHM in Pixel	FWHM in nm
L7244	7244.152 ±0.014	2269.394 ±0.002	0.489 ±0.043	0.249 ±0.043	1.274 ±0.140	0,172 ±0,019
L7562	7562.428 ±0.041	2310.662 ±0.005	0.209 ±0.376	0.372 ±0.060	0.942 ±0.942	0,127 ±0,127
L7691	7691.146 ±0.007	2326.661 ±0.001	0.301 ±0.035	0.493 ±0.021	1.286 ±0.090	0,174 ±0,012
L7783	7783.733 ±0.142	2337.923 ±0.017	0.371 ±0.703	0.595 ±0.211	1.562 ±1.576	0,211 ±0,213
L8007	8007.425 ±0.020	2364.282 ±0.002	0.319 ±0.395	0.490 ±0.155	1.310 ±1.310	0,177 ±0,177
L8064	8064.451 ±0.072 8071.036 ±0.025	2370.809 ±0.008 2371.558 ±0.003	0.122 ±2.393	0.538 ±0.0932	1.134 ±4.606	0,153 ±0,623

Tabelle 5.6: Linienpositionen, halbe Breiten bei halben Maximum (HWHM) des Gauß- und Lorentzbeitrages und volle Breiten bei halben Maximum (FWHM) des Voigt-Linienprofils bei Anpassung eines Voigt-Linienprofils an die Linien der PtCrNe-Lampe im Kanal 8.

5.1.2.2 Ergebnisse der Fits an Molekülabsorptionslinien

Im vorherigen Unterkapitel wurde durch die Anpassung von Linienprofilen an die gemessenen Spektrallinien der Typ der Instrumentenfunktion und ein erster Parametersatz ermittelt. Um die ermittelten Parameter der Instrumentenfunktion zu überprüfen und die Wellenlängenabhängigkeit der Instrumentenfunktion zu untersuchen, wurden Molekülabsorptionsspektren (Transmissionsspektren) von CO₂, CO und N₂O verwendet. Diese Moleküle haben Banden mit Linien in regelmäßigen Abständen, die den Spektralbereich der Kanäle 7 und 8 abdecken. Zur Analyse der Instrumentenfunktion wurden folgende Banden verwendet: in Kanal 7 zwei Kombinationsbanden von CO₂ (siehe Abbildung 4.5b), die zu den Übergängen $(2\ 0^0\ 1) \leftarrow (0\ 0^0\ 0)$ (Bandenzentrum bei 1957 nm) und $(1\ 2^0\ 1) \leftarrow (0\ 0^0\ 0)$ (Bandenzentrum bei 2007 nm) gehören, und in Kanal 8 die erste Obertonbande von CO (Bandenzentrum bei 2347,4 nm) und die zum Übergang $(0\ 0\ 0\ 2\ 1) \leftarrow (0\ 0\ 0\ 0\ 1)$ gehörende Kombinationsbande von N₂O⁹ (Bandenzentrum bei 2263,8 nm). Die in Abbildung 4.5b ebenfalls gezeigten Kombinationsbanden von N₂O in Kanal 7 eignen sich nicht zur Analyse der Instrumentenfunktion, weil die einzelnen Absorptionslinien teilweise so eng zusammen liegen, dass sie durch das SCIAMACHY-Spektrometer nicht mehr aufgelöst werden.

Um Sättigungseffekte zu vermeiden, wurden die Molekülabsorptionsspektren bei ei-

⁹verwendete Notation für die Vibrationszustände: $(v_1\ v_2\ l\ v_3\ x)$. x gehört zu den e und f Niveaus mit $x = 1$ für die e -Niveaus und $x = 2$ für die f -Niveaus.

nem Gesamtdruck von ungefähr 500 mbar gemessen, der durch Auffüllen der Absorptionzelle mit N_2 erreicht wurde. Dies führt zu einer druckinduzierten Verbreiterung der Molekülabsorptionslinien aufgrund der Stöße der Moleküle mit den N_2 -Molekülen, die bei der Analyse der Spektren und bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden muss. Die durch den N_2 -Druck induzierten halben Breiten bei halbem Maximum (HWHM) der Molekülabsorptionslinien wurden in Kapitel 4.2.2.2 berechnet und in Abbildung 4.6 dargestellt.

Wie in Kapitel 4.2.2.2 beschrieben, wurden sowohl in Kanal 7 als auch in Kanal 8 Voigt-Linienprofile an die Molekülabsorptionsspektren angepaßt. Dabei wurden zwei Ansätze verfolgt:

Ansatz 1

Ziel: Untersuchung der Abhängigkeit der Linienbreiten von der Pixelnummer bzw. der Wellenlänge.

Vorgehen: Die Anpassung der Voigt-Linienprofile wurde mit den Linienpositionen und -intensitäten, der $1/e$ -Breite des Gauß-Anteils und der halben Breite bei halbem Maximum des Lorentz-Anteils als freien Parametern durchgeführt. Es wurden keine Ergebnisse aus der Anpassung von Linienprofilen an die Spektrallinien der PtCrNe-Lampe verwendet.

Ansatz 2

Ziel: Überprüfung der Parameter der Instrumentenfunktion, die durch Anpassung von Linienprofilen an die Spektrallinien ermittelt wurden.

Vorgehen: Bei der Anpassung der Voigt-Linienprofile wurde die halbe $1/e$ -Breite des Gauß-Anteils auf den anhand der Spektrallinien für den jeweiligen Kanal ermittelten Wert festgesetzt und die übrigen Parameter (Linienpositionen, Linienintensitäten, halbe Breite bei halbem Maximum des Lorentz-Anteils) als freie Parameter verwendet.

Im Folgenden werden zuerst für Kanal 7 und 8 gemeinsam die Vor- und Nachteile der beiden Ansätze verglichen, deren spezifische Probleme beschrieben und die Folgerungen diskutiert, die man aus den Ergebnissen der beiden Ansätze ziehen kann. Anschließend werden die Ergebnisse der Anpassung der Linienprofile an die Molekülabsorptionslinien für die Kanäle einzeln dargestellt und ein Fazit zur Instrumentenfunktion in den beiden Kanälen gezogen.

Diskussion von Ansatz 1 und 2

Bei der Verwendung von Ansatz 1 werden Voigt-Linienprofile an die Molekülabsorptionslinien angepaßt, ohne dass Ergebnisse der Anpassung von Linienprofilen an die Spektrallinien in diese Anpassungen eingehen. Deshalb eignet sich dieser Ansatz insbesondere dazu, Eigenschaften der Linienprofile in Abhängigkeit von der Pixelnummer bzw. Wellenlänge zu untersuchen. Der bei den Anpassungen erreichte quadratische Mittelwert der Residuen (RMS-Wert) ist geringer als der bei den gleichen Datensätzen mit Ansatz 2 erreichte Wert. Die Halbwertbreiten der Gauß- und Lorentz-Anteile der Voigt-Linienprofile können mit Ansatz 1 jedoch nur mit großen Fehlern bestimmt werden. Die Fehler der Halbwertbreiten sind um so größer, je enger die Molekülabsorptionslinien nebeneinander liegen. Dies trifft insbesondere für die Linien der R-Zweige der beiden CO_2 -

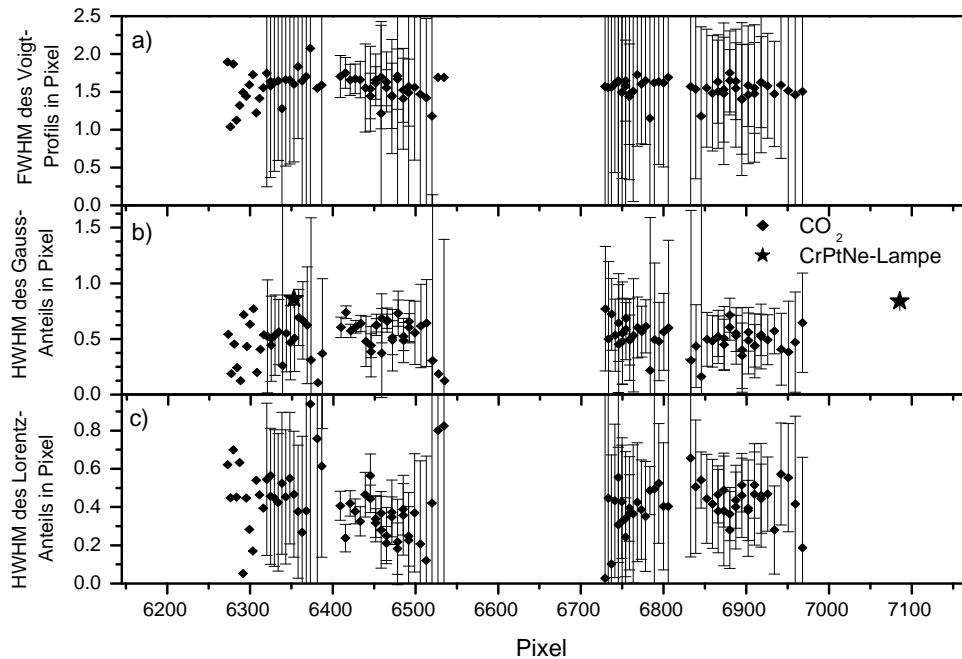


Abbildung 5.7: Ergebnisse der Fits der CO_2 -Absorptionslinien in Kanal 7 des SCIAMACHY-Spektrometers. Freie Parameter der Fits waren die Linienpositionen und –intensitäten, die halben $1/e$ -Breiten der Gauß-Anteile und die halben Breiten bei halbem Maximum (HWHM) der Lorentz-Anteile der Voigt-Linienprofile. a) Volle Breiten bei halbem Maximum (FWHM), b) HWHM der Gauß-Anteile und c) HWHM der Lorentz-Anteile der an die Molekülabsorptionslinien und an die Spektrallinien der PtCrNe-Lampe angepaßten Voigt-Linienprofile.

Banden in Kanal 7 (siehe Abbildung 5.7) und für die N_2O -Absorptionslinien in Kanal 8 zu, deren Fehler wegen ihrer Größe nicht in die Abbildung aufgenommen wurden (siehe Abbildung 5.8). Die großen Fehler werden dadurch verursacht, dass die Breite der Lorentz-Anteile durch die Anpassung der Voigt-Linienprofile in der Flügeln der Absorptionslinien bestimmt wird. Eng nebeneinander liegende Linien, Rauschen und auf dem Untergrund auftretende Strukturen erschweren die Anpassung von Voigt-Linienprofilen in den Flügeln von Absorptionslinien [Thorne et al. 1999], so dass die Halbwertbreiten der Lorentz-Anteile und in der Folge auch die Halbwertbreiten des Gauß-Anteile, die mit der Halbwertbreite der Lorentz-Anteile korreliert sind, nur ungenau bestimmt werden können.

Bei der Verwendung von Ansatz 2 werden gezielt Ergebnisse aus der Bestimmung des Typs der Instrumentenfunktion eingesetzt, um diese Ergebnisse zu überprüfen. Außerdem wird angenommen, dass die Linienbreite der Absorptionslinien nicht signifikant von der Wellenlänge abhängt, was später durch die mit Ansatz 1 gewonnenen Ergebnisse

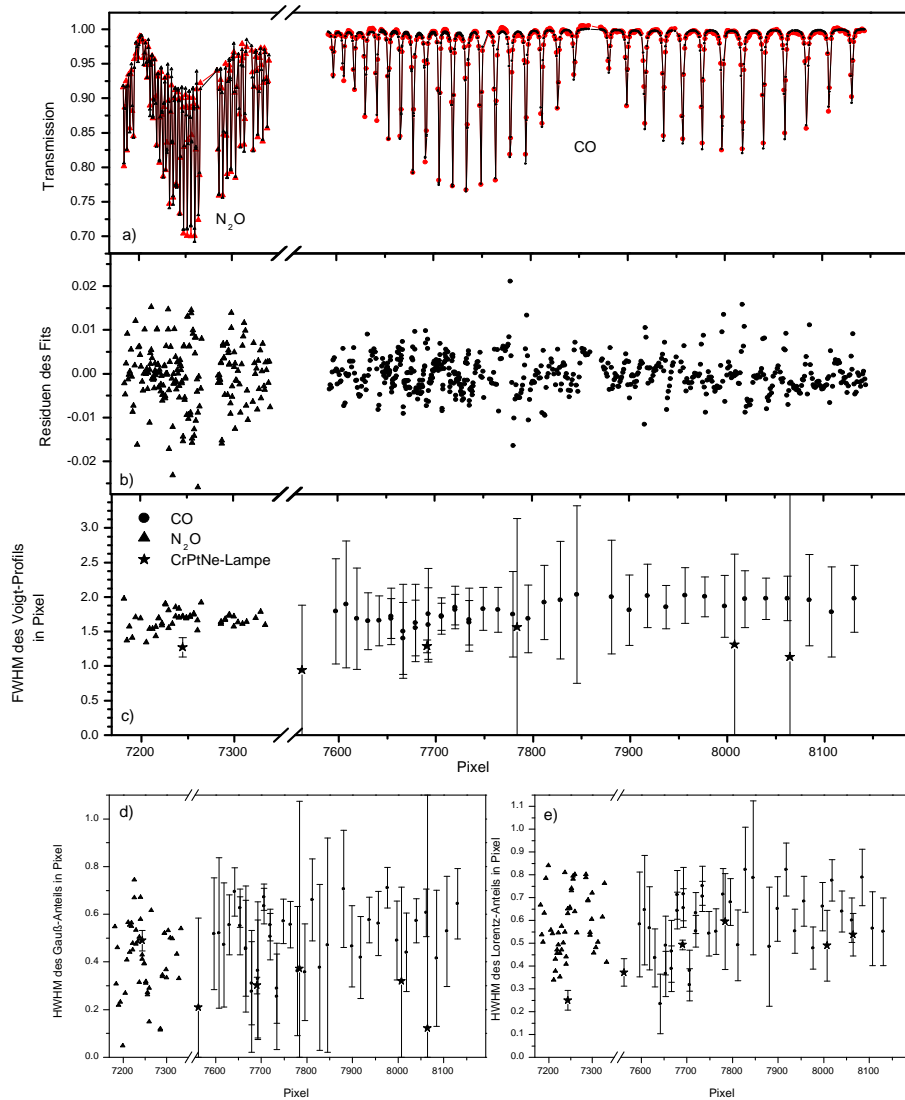


Abbildung 5.8: a) Gemessene (rot) und gefittete (schwarz) Transmission von N_2O und CO in Kanal 8 des SCIAMACHY-Spektrometers. Freie Parameter der Fits waren die Linienpositionen und -intensitäten, die halben $1/e$ -Breiten der Gauß-Anteile und die halben Breiten bei halbem Maximum (HWHM) der Lorentz-Anteile der Voigt-Linienprofile. b) Residuen des Fits. c) Volle Breiten bei halbem Maximum (FWHM), d) HWHM der Gauß-Anteile und e) HWHM der Lorentz-Anteile der an die Molekülabsorptionslinien und an die Spektrallinien der PtCrNe-Lampe angepaßten Voigt-Linienprofile.

bestätigt wird. Das Niveau eines Untergrundes kann bei Ansatz 2 nur in einem kleinen Wertebereich variiert werden. In den Residuen sieht man die periodischen Strukturen, die auf dem Untergrund auftreten (vergleiche Abbildung 5.9 b mit Abbildung 5.8 b). Mit An-

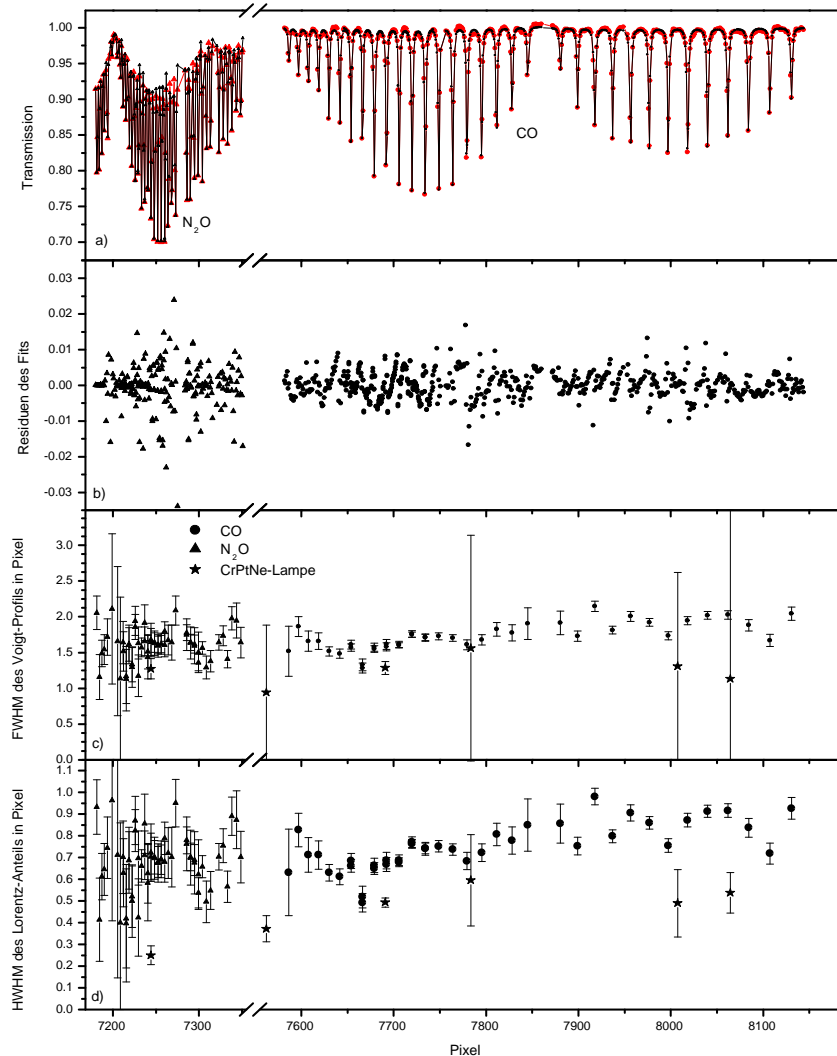


Abbildung 5.9: a) Gemessene (rot) und gefittete (schwarz) Transmission von N_2O und CO in Kanal 8 des SCIAMACHY-Spektrometers. Freie Parameter der Fits waren die Linienpositionen und -intensitäten und die halben Breiten bei halbem Maximum (HWHM) der Lorentz-Anteile der Voigt-Linienprofile. Die halben $1/e$ -Breiten der Gauß-Anteile der Voigt-Linienprofile wurde auf die halbe $1/e$ -Breite des Gauß-Anteils der Instrumentenfunktion festgesetzt. b) Residuen des Fits. c) Volle Breiten bei halbem Maximum (FWHM) und d) HWHM der Lorentz-Anteile der an die Molekülabsorptionslinien und an die Spektrallinien der PtCrNe-Lampe angepaßten Voigt-Linienprofile.

satz 2 können sie nicht mehr durch eine geeignete Kombination der Halbwertbreiten der Gauß- und Lorentz-Anteiles ausgeglichen werden und führen daher zu größeren RMS-Werten. Der Fehler der Breite der Absorptionslinien hängt nur noch von dem Fehler der

Halbwertbreite des Lorentz-Anteiles ab und kann dadurch sehr viel genauer bestimmt werden.

Mit Ansatz 1 gewonnene Ergebnisse in Kanal 7

Mit der durch Anpassung von Linienprofilen an die Linien der Spektrallampe bestimmten Breite der Instrumentenfunktion (volle Breite bei halben Maximum des Gauß-Profiles: 1.698 Pixel) und der berechneten druckinduzierten Verbreiterung der Molekülabsorptionslinien kann die erwartete volle Halbwertbreite bei halben Maximum der CO₂-Absorptionslinien in Kanal 7 mit der im Anhang angegebenen Formel berechnet werden. Sie beträgt zwischen 1,82 und 1,92 Pixel. Bei der Anpassung der Voigt-Linienprofile an die CO₂-Absorptionslinien nach Ansatz 1 ergibt sich jedoch nur eine volle Halbwertbreite von im Mittel 1,56 Pixel (Abbildung 5.7). Die Halbwertbreiten der Gauß-Anteile, die bei den Fits bestimmt werden, sind kleiner als die Halbwertbreite der Instrumentenfunktion, während die Halbwertbreiten der Lorentz-Anteile größer sind als die berechneten druckinduzierten Halbwertbreiten. Diese systematischen Unterschiede können auf Probleme bei der Anpassung der Voigt-Linienprofile durch die eng nebeneinander liegenden Absorptionslinien und auf die geringe Anzahl von Punkten pro Absorptionslinie zurückgeführt werden. Aufgrund der Streuung der bestimmten Linienbreiten und deren großen Fehler kann keine Abhängigkeit der Breite der Instrumentenfunktion von der Wellenlänge abgeleitet werden. Damit kann die Instrumentenfunktion als konstant über den Kanal angesehen werden.

Mit Ansatz 2 gewonnene Ergebnisse in Kanal 7

Wird bei der Anpassung der Linienprofile nach Ansatz 2 die Breite des Gauß-Anteils für alle Linien auf den aus der Anpassung von Linienprofilen an die Linien der Spektrallampe ermittelten Wert festgesetzt, liegen die Breiten der Absorptionslinien im erwarteten Bereich (Mittelwert 1,87 Pixel, siehe Abbildung 5.10). Die halben Breiten bei halbem Maximum der Lorentz-Anteile liegen zwischen 0,05 und 0,3 Pixel und streuen sehr stark. Für die schwachen Linien an den Rändern der P- und R-Zweige sind die Fehler aufgrund der geringen Linienintensitäten und der periodischen Schwankungen auf dem Untergrund sehr groß.

Zusammenfassung der Ergebnisse der Fits an Molekülabsorptionslinien in Kanal 8

Aus der Anpassung der Voigt-Linienprofile an die CO₂-Absorptionslinien in Kanal 7 kann gefolgert werden, dass die Breite der Instrumentenfunktion in diesem Kanal nicht von der Wellenlänge abhängt. Die an den Linien der Spektrallampe bestimmten Parameter der Instrumentenfunktion führen zu guten Ergebnissen bei der Anpassung von Linienprofilen an die Absorptionslinien.

Mit Ansatz 1 gewonnene Ergebnisse in Kanal 8

In Kanal 8 liegt die aus der Breite der Referenzlinie für die Instrumentenfunktion und den druckinduzierten Breiten der Molekülabsorptionslinien berechnete volle Breite bei halbem Maximum (FWHM) für die gemessenen Molekülabsorptionslinien zwischen 1,46 und 1,62 Pixel. Bei der Anpassung von Voigt-Linienprofilen an die N₂O- und CO-Linien nach Ansatz 1 ergeben sich gemittelte FWHM von 1,70 und 1,74 Pixel für die N₂O-Linien und die Linien im R-Zweig der CO-Bande und von 1,94 Pixel für die Linien im P-Zweig

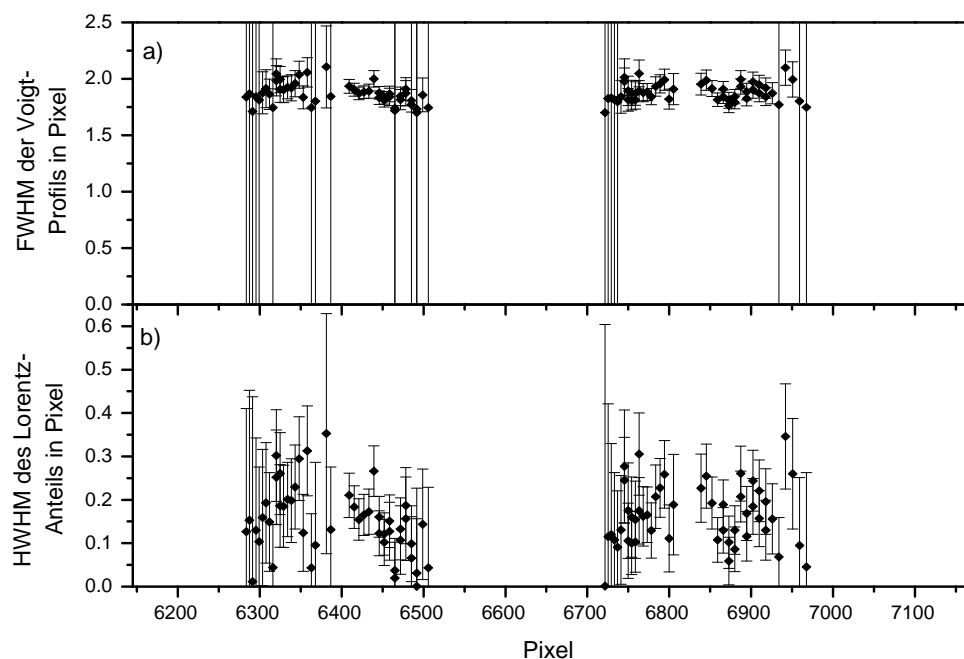


Abbildung 5.10: Ergebnisse der Fits der CO_2 -Absorptionslinien in Kanal 7 des SCIAMACHY-Spektrometers. Freie Parameter der Fits waren die Linienpositionen und -intensitäten und die halben Breiten bei halbem Maximum (HWHM) der Lorentz-Anteile der Voigt-Linienprofile. Die halben $1/e$ -Breiten des Gauß-Anteils der Voigt-Linienprofile wurden auf die halbe $1/e$ -Breite der gaußförmigen Instrumentenfunktion festgesetzt. a) Volle Breiten bei halbem Maximum (FWHM), b) HWHM der Gauß-Anteile und c) HWHM der Lorentz-Anteile der an die Molekülabsorptionslinien und an die Spektrallinien der PtCrNe-Lampe angepaßten Voigt-Linienprofile.

der CO-Bande (siehe Abbildung 5.8). Diese Breiten sind größer als erwartet. Wegen der großen Fehler läßt sich keine Abhängigkeit von der Wellenlänge ableiten. Bei der Analyse der Breiten der Gauß- und Lorentz-Anteile zeigt sich, dass die Halbwertbreiten der Lorentz-Anteile im Mittel den erwarteten Halbwertbreiten von 0,6 bis 0,69 Pixel, die sich als Summe aus der Halbwertbreite des Lorentz-Anteils der Instrumentenfunktion und den druchinduzierten Halbwertbreiten ergeben, entsprechen. Die Halbwertbreiten der Gauß-Anteile sind größer als die Halbwertbreiten der Gauß-Anteile aller an die Linien der Spektrallampe angepaßten Voigt-Linienprofile mit Ausnahme der Linie 7244.

Mit Ansatz 2 gewonnene Ergebnisse in Kanal 8

Wird bei Ansatz 2 die Breite des Gauß-Anteils der Voigt-Linienprofile auf den Wert der Referenzlinie festgesetzt, so liegen die FWHM der angepaßten Voigt-Linienprofile und die Halbwertbreiten der Lorentz-Anteile bei den N_2O -Linien und bei den Linien im R-Zweig der CO-Bande im erwarteten Bereich (siehe Abbildung 5.9). Die FWHM der

Absorptionslinien im P-Zweig der CO-Bande sind wiederum größer als erwartet.

Zusammenfassung der Ergebnisse der Fits an Molekülabsorptionslinien in Kanal 8

Aus der Anpassung der Voigt-Linienprofile an die N₂O- und CO-Absorptionslinien in Kanal 8 lassen sich folgende Aussagen ableiten:

- Die Breite der Instrumentenfunktion variiert nicht über der Wellenlänge.
- Die Parameter der Referenzlinie eignen sich als Eingangsparameter für die Fits. Die Halbwertbreite des Gauß-Anteils ist eventuell etwas größer als die Halbwertbreite der Gauß-Anteils der Referenzlinie.
- Die sprunghafte Änderung der FWHM der Absorptionslinien zwischen dem R- und dem P-Zweig der CO-Bande kann nicht erklärt werden.

5.1.3 Streulicht in Kanal 1

Die Charakterisierung von Streulicht innerhalb des SCIAMACHY-Spektrometers und die Entwicklung von Korrekturalgorithmen für das charakterisierte Streulicht sind wichtige Teile der radiometrischen Kalibration des Spektrometers. In diesem Kapitel wird am Beispiel von Kanal 1 des SCIAMACHY-Spektrometers gezeigt, wie Molekülabsorptionsspektren zur Charakterisierung des Streulichts, zur Überprüfung von Umbaumaßnahmen zur Streulichtunterdrückung und zur Überprüfung von Korrekturalgorithmen verwendet werden können.

In Kanal 1 des SCIAMACHY-Spektrometers ist eine gute Unterdrückung des Streulichts und eine genaue Korrektur des verbleibenden Streulichts erforderlich, da bei Messungen im Orbit die zu erwartenden Lichtintensitäten in diesem Kanal im Vergleich zu den anderen Kanälen sehr gering sind. Trotzdem ist in diesem Kanal ein großer dynamischer Bereich notwendig, um die in seinem Wellenlängenbereich über Größenordnungen variierende Ozonabsorption zu messen.

Während der Kalibration des SCIAMACHY-Spektrometers wurde das spektrometerinterne Streulicht durch Messungen von mit einem Monochromator oder mit verschiedenen Filtern wellenlängenselektiertem Weißlicht charakterisiert [Dobber 1999b], [Snel 2000b]. Mit Hilfe eines Monochromators kann sehr schmalbandig polarisiertes Licht in das Spektrometer eingestrahlt werden, so dass das Streulicht mit hoher Wellenlängenauflösung polarisationssensitiv detektiert werden kann. Nachteilig bei solchen Messungen sind das geringe Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufgrund der geringen Lichtintensitäten und mögliche Artefakte durch höhere Beugungsordnungen, die im Monochromator im breiten Wellenlängenbereich des SCIAMACHY-Spektrometers auftreten können. Wird zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses die Auflösung des Monochromators herabgesetzt, vermindert sich gleichzeitig die Wellenlängenauflösung der Streulichtdetektion. Bei der Streulichtcharakterisierung mit durch Bandpass- oder Kantenfilter selektiertem Weißlicht erreicht man im Allgemeinen ein höheres Signal-zu-Rausch-Verhältnis, jedoch ist die Wellenlängenauflösung der Streulichtdetektion gering

und die Filterfunktionen müssen gut bekannt und geeignet¹⁰ sein.

Bei einer Streulichtcharakterisierung mit Absorptionsspektren entspricht die gasgefüllte Absorptionszelle einem Filter, der in Abhängigkeit von dem verwendeten Molekül und der Konzentration des Gases in der Zelle bestimmte Wellenlängenbereiche des eingestrahlten Weißlichtes ausblendet. Durch die Auswahl des Moleküls und der Konzentration ist der Filter einstellbar. Die Filterfunktion, das Absorptionsverhalten des Gases, ist im Allgemeinen gut bekannt. Zwei Arten von Filterung des in die Absorptionszelle eingestrahlten Lichtes sind möglich: Die gezielte Ausblendung von Wellenlängenbereichen durch Sättigung von Absorptionsbanden und die Ausnutzung von steilen Absorptionskanten von Gasen. Wird eine hohe Konzentration eines Gases in die Absorptionszelle gefüllt, so werden gezielt die Wellenlängenbereiche aus dem in das Spektrometer eingestrahlte Licht ausgeblendet, in denen das Gas Absorptionsbanden besitzt. Diese Wellenlängenbereiche können dann gezielt auf Streulicht untersucht werden. Im Prinzip stellt eine solche Messung die inverse Messung zu einer Bandpassfilter-Messung dar. Besitzt ein Gas eine steile Absorptionskante, so wirkt diese wie ein durch die Konzentration des Gases einstellbarer Kantenfilter. Der Vorteil von Messungen mit einer gasgefüllten Absorptionszelle ist, dass in den Wellenlängenbereichen außerhalb der Absorptionsbanden viel Licht zur Verfügung steht und deshalb auch schwaches Streulicht detektiert werden kann. Durch die Nutzung von Absorptionsspektren sind die Bedingungen bei der Messung sind den Bedingungen bei einer Messung im Orbit ähnlich. Die Wellenlängensensitivität der Streulichtdetektion mit dieser Methode ist allerdings begrenzt, da das Streulicht aus einem breiten Wellenlängenbereich kommen kann.

Um das Streulicht in Kanal 1 des SCIAMACHY-Spektrometers zu untersuchen, wird die steile Flanke der Hartley-Bande von Ozon wie ein Kantenfilter für den ultravioletten Wellenlängenbereich benutzt. Durch Wahl der Ozonkonzentration in der Absorptionszelle ist die Lage der Kante des Filters, den die Absorptionszelle darstellt, einstellbar. Nach Durchgang des Weißlichtes durch die Absorptionszelle ist der UV-Anteil gezielt ausgefiltert, die Intensität des Lichtes bei anderen Wellenlängen wird nur unwesentlich geschwächt.

Um das Streulicht in Kanal 1 während der PI-Periode zu charakterisieren, wurde eine der Messungen mit den höchsten Ozonkonzentrationen in der Absorptionszelle ausgewählt, die eigentlich für die Messung der Ozonabsorptionsquerschnitte in den Regionen IV und VI (siehe Kapitel 3.3.2.2) konzipiert waren. Bei dieser Messung wird alles Licht mit Wellenlängen kleiner als 325 nm in der Absorptionszelle absorbiert. Um das spektrometerinterne Streulicht (Abbildung 5.11) zu erhalten, müssen wie in Kapitel 4.2.3 beschrieben, das Dunkelsignal subtrahiert und das CATGAS-interne Streulicht korrigiert werden. Sowohl im langwelligen als auch im kurzwelligen Randbereich des Kanals tritt Streulicht auf. Im kurzwelligen Randbereich des Kanals liegt das Streulicht allerdings außerhalb des operationellen Wellenlängenbereichs des Kanals. Auch in Sonnennokkultationspektren, die während der PI-Periode gemessen worden, trat in denselben Wellenlängenbereichen Streulicht auf [Homann 1999], [Snel 1999], wobei im langwelligen Randbereich von Kanal 1 bereits solare Strahlung selbst detektiert wurde. Bei diesen beiden Messungen war die Intensität des Streulichtes in Kanal 1 größer als im SCIA-

¹⁰Beispielsweise dürfen die Bandpassfilter neben dem spezifizierten Durchlassbereich keine zusätzlichen Durchlassbereiche im breiten Wellenlängenbereich des SCIAMACHY-Spektrometers haben.

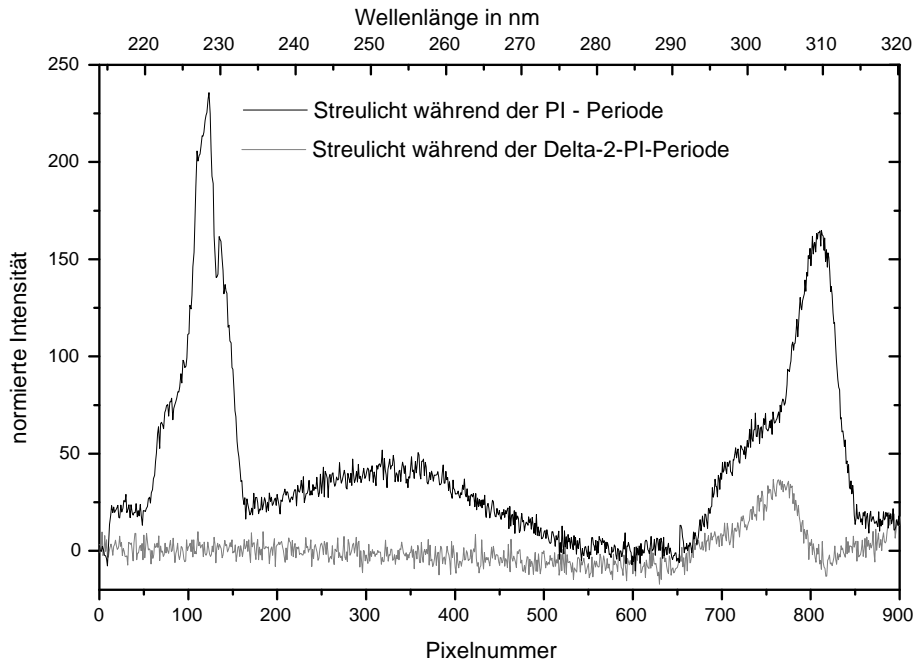


Abbildung 5.11: Streulicht in Kanal 1 während der PI - Periode und der Delta2-PI-Periode. Zwischen den beiden PI - Perioden fanden die Umbauten zur Reduzierung des Streulichtes statt.

MACHY Instrument Requirements Document (SIRD) [Chlebek et al. 1998] spezifiziert. Im SIRD wird gefordert, dass das integrierte Streulicht auf einem beliebigen Pixel bei Anwendung des im SIRD angegebenen Referenzspektrums nicht größer als 1% des Referenzspektrums sein darf. Um eine bessere Unterdrückung des Streulichtes zu erreichen, wurden Blenden zur Abschattung von Lichtreflexen eingebaut und die Beschichtung eines Umlenkprismas geändert.

Um die Reduzierung des Streulichtes durch die Umbauten zu überprüfen, wurde nach den Umbauten in der Delta2-PI-Periode gezielt eine Messung mit der Absorptionszelle als Kantenfilter zur Ausblendung der ultravioletten Wellenlängenbereiche, also mit hoher Ozonkonzentration in der Absorptionszelle, durchgeführt. In der Absorptionsmessung wurde das Dunkelsignal und das CATGAS-interne Streulicht korrigiert und den unterschiedlichen Messbedingungen durch Normierung Rechnung getragen (siehe Kapitel 4.2.3). Die beiden Streulichtspektren vor und nach den Umbauten sind in Abbildung 5.11 gezeigt. Durch die Umbauten tritt kein Streulicht mehr im kurzwelligen Randbereich von Kanal 1 auf. Das Streulicht am langwelligen Ende von Kanal 1 um den Faktor 5 ± 1 vermindert.

Um den Algorithmus der Streulichtkorrektur für Kanal 1, der von R. Snel (SRON) [Snel 2000a, 2000b] entwickelt wurde, zu überprüfen, wurde der Algorithmus auf das während der Delta2-PI-Periode gemessene Absorptionsspektrum angewandt. Nach der

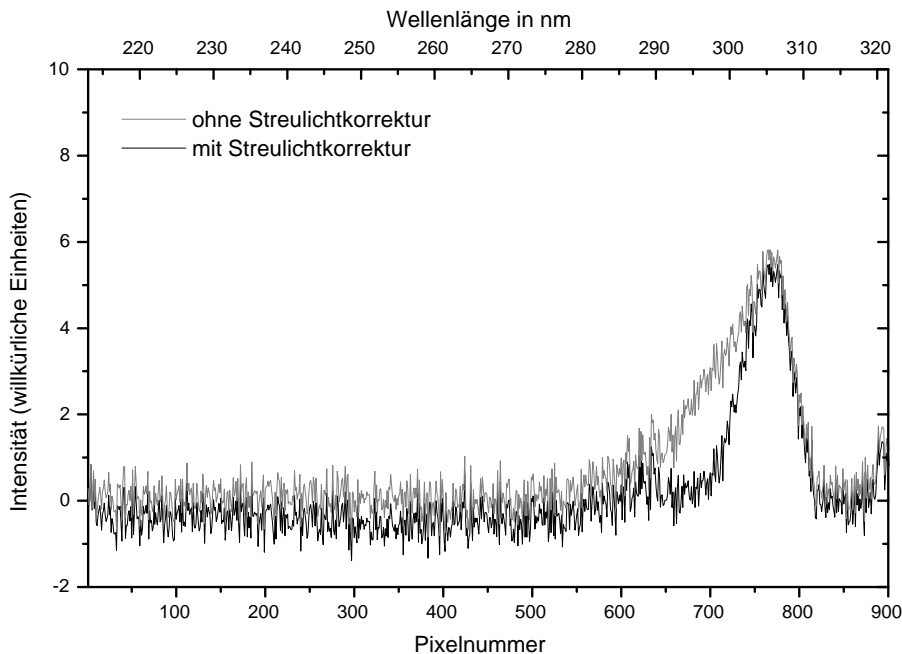


Abbildung 5.12: Unkorrigiertes und korrigiertes Streulicht in Kanal 1 während der Delta2-PI-Periode.

Korrektur sollte kein Licht mehr in Kanal 1 vorhanden sein. Das Ergebnis der Korrektur ist in Abbildung 5.12 gezeigt. Tatsächlich wird aber nicht alles Streulicht durch den Korrekturalgorithmus korrigiert, sondern das Streulicht zwischen 300 und 310 nm bleibt unkorrigiert.

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass man mit speziell konzipierten Absorptionsmessungen Streulicht untersuchen kann. Messungen mit hohen Ozonkonzentrationen in der Absorptionszelle sind besonders geeignet für Streulichtuntersuchungen in Kanal 1.

5.2 Absorptionsquerschnitte von Ozon

Im ersten Abschnitt werden die neuen, mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte von Ozon vorgestellt und kurz beschrieben. Anschließend werden sie im zweiten Abschnitt mit vorliegenden Absorptionsquerschnitten aus der Literatur verglichen. Der Vergleich ist in zwei Unterabschnitte unterteilt: einen Vergleich im ultravioletten und einen Vergleich im sichtbaren Spektralbereich, denn die meisten Literaturspektren umfassen nur einen der beiden Spektralbereiche. Im Zusammenhang mit den Vergleichen wird auch auf die Temperaturabhängigkeit der Absorptionsquerschnitte im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich eingegangen.

In zwei weiteren Abschnitten wird die Temperaturabhängigkeit der SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitte zwischen 350 und 450 nm und in den Wulf-Banden genauer

Spektrum	Temperatur in K	Wellenlängenbereich in nm
O3_293K_V4_0.dat	293	230 – 1075
O3_273K_V4_0.dat	273	230 – 1075
O3_243K_V4_0.dat	243	230 – 1073
O3_223K_V4_0.dat	223	230 – 1075
O3_203K_V4_0.dat	203	230 – 1075

Tabelle 5.7: Übersicht über die gemessenen Absorptionsquerschnitte von Ozon

untersucht. Die Temperaturabhängigkeit der Absorptionsquerschnitte im Wellenlängenbereich von 350 bis 450 nm wurde ihre bisher noch nicht betrachtet, obwohl die Absorptionsquerschnitte bereits bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurden [Voigt 1998], [Voigt et al. 2001], [Burrows 1999a]. Die Temperaturabhängigkeit der Wulf-Banden wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmalig untersucht.

5.2.1 Absorptionsquerschnitte und Fehler

Die Absorptionsquerschnitte von Ozon wurden bei fünf verschiedenen Temperaturen zwischen 203 K und 293 K im Wellenlängenbereich von 230–1075 nm gemessen. Tabelle 5.7 enthält eine Übersicht über die gemessenen Spektren¹¹.

Das mit dem SCIAMACHY-Spektrometer bei 293 K gemessene Absorptionsspektrum von Ozon ist in Abbildung 5.13 im Wellenlängenbereich von 230–1075 nm mit logarithmischer Ordinate dargestellt. Obwohl die Absorptionsquerschnitte von Ozon in diesem Wellenlängenbereich über sieben Größenordnungen variieren, haben die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte ein hohes Signal-zu-Rausch-Verhältnis selbst in Bereichen schwacher Absorption. Die beiden Absorptionsbanden bei 992 nm und 1046 nm sind nicht verrauscht, sondern enthalten Rotationsstrukturen [Anderson und Mauersberger 1995], [Bouvier et al. 1996], die mit der benutzten Auflösung¹² jedoch nicht voll aufgelöst werden.

Die Absorptionsbande bei 1046 nm gehört zum ${}^3A_2(0,0,0) \leftarrow X^1A_1(0,0,0)$ -Übergang, der 3A_2 -Zustand ist der niedrigste, elektronisch angeregte Zustand von Ozon. Damit umfassen die SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitte alle kalten Banden der elektronischen Übergänge von Ozon oberhalb von 230 nm. Bei Wellenlängen > 1075 nm liegen nur noch einige, sehr schwache, heiße Banden des ${}^3A_2 \leftarrow X^1A_1$ -Überganges, jedoch keine weiteren elektronischen Übergänge.

Ein vergleichbar großer Wellenlängenbereich wie von den mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitten wird nur von drei anderen Datensätzen aus der Literatur abgedeckt: von den mit dem GOME-Spektrometer gemessenen

¹¹Die Absorptionsquerschnitte von Ozon sind im ASCII-Format im Internet unter <http://www.iup.physik.uni-bremen.de/gruppen/molspec/index.html> erhältlich. In den Köpfen der Dateien sind alle relevanten experimentellen Parameter und die Wellenlängen, bei denen die Absorptionsquerschnitte zusammengesetzt wurden, enthalten.

¹²volle Halbwertbreite bei halben Maximum der Instrumentenfunktion: 0,6 nm

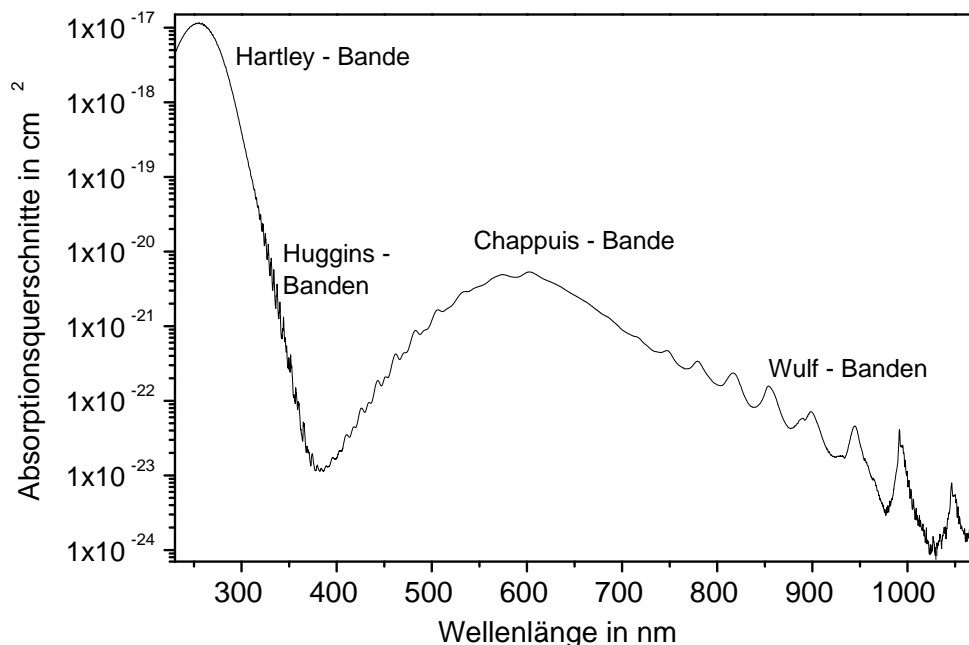


Abbildung 5.13: Mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessene Absorptionsquerschnitte von Ozon bei 293 K.

Absorptionsquerschnitten [Burrows et al. 1999a], von den Absorptionsquerschnitten, die am IUP mit einem Fourier-Transform-Spektrometer aufgenommen wurden [Voigt 1998], [Voigt et al. 2001], und von den von Brion und Mitarbeitern bei 295 K gemessenen Absorptionsquerschnitten [Daumont et al. 1992], [Brion et al. 1998]. Keines dieser Spektren enthält jedoch den Wellenlängenbereich zwischen 850 und 1075 nm wie die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte. Gegenüber den mit dem Fourier-Transform-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitten zeichnen sich die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte durch ein höheres Signal-zu-Rausch-Verhältnis und geringere Probleme mit der Stabilität des experimentellen Aufbaus aus. Jedoch sind ihre Auflösung und ihre Wellenlängengenauigkeit geringer. Aufgrund der sorgfältigen Wellenlängenkalibration des SCIAMACHY-Spektrometers (Kapitel 5.1.1) ist die Genauigkeit der Wellenlängeneichung besser als $\pm 0,02$ nm. Im Vergleich zu den mit dem GOME-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitten wurde die Nachweisgrenze des experimentellen Aufbaus verbessert und die Streulichtprobleme im Spektrometer waren geringer, so dass das Signal-zu-Rausch-Verhältnis höher ist.

Die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte decken den gleichen Temperaturbereich wie die mit dem GOME-Spektrometer und dem Fourier-Transform-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte ab, von Brion und

Mitarbeitern wurden die Absorptionsquerschnitte nur bei einer Temperatur (295 K) über den gesamten Wellenlängenbereich gemessen. Die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte sind die erste Messung temperaturabhängiger Absorptionsquerschnitte in den gesamten Wulfbanden, von denen bisher nur die ersten beiden Vibrationsbanden bei Raumtemperatur und bei 223 K gemessen wurden [Bouvier et al. 1996], [Bouvier et al. 1998].

Der Fehler der Absorptionsquerschnitte hängt vom Wellenlängenbereich ab. Sowohl das Rauschen in den gemessenen Spektren als auch die Lampendrift, die zum Fehler beitragen, sind von der Wellenlänge abhängig. Zusätzlich enthalten die Spektren durch die Skalierung und das Zusammenfügen der optischen Dichten relative Fehler der einzelnen Teilstücke zueinander. Die optischen Dichten wurden in zwei verschiedenen Wellenlängenbereichen in Absorptionsquerschnitte umgerechnet, was zu unterschiedlichen Fehlern durch die Umrechnung führt. Eine Übersicht über den Gesamtfehler in den verschiedenen Wellenlängenbereichen ist in Tabelle 5.8 enthalten.

5.2.2 Vergleich mit Literaturspektren

Die bereits veröffentlichten Absorptionsquerschnitten von Ozon sind in den Tabellen C.1–C.4 im Anhang aufgeführt. Absorptionsquerschnitte wurden entweder bei einzelnen, festen Wellenlängen oder über breitere Wellenlängenbereiche gemessen. Die meisten Messungen wurden entweder im ultravioletten oder im sichtbaren Spektralbereich durchgeführt. In einigen, neueren Studien wurden jedoch auch Absorptionsquerschnitte über den gesamten Wellenlängenbereich zwischen 230 und 800 nm aufgenommen [Voigt 1998], [Voigt et al. 2001], [Brion et al. 1998], [Burrows et al. 1999a].

Der folgende Vergleich der mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Ozonabsorptionsquerschnitte mit Literaturspektren ist in einen Vergleich im ultravioletten Spektralbereich (Hartley- und Huggins-Banden) und einen Vergleich im sichtbaren Spektralbereich (Chappuis- und Wulf-Banden) aufgeteilt. Zuerst werden jeweils die Absorptionsquerschnitte bei bestimmten, festen Wellenlängen miteinander verglichen. Daran schließt sich ein Vergleich der absoluten und differentiellen Absorptionsquerschnitte und ihrer Temperaturabhängigkeit an.

Für den Vergleich mit den SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitten müssen die Literaturspektren, die mit höherer Auflösung als die Auflösung des SCIAMACHY-Spektrometers aufgenommen wurden, mit der kanalabhängigen Instrumentenfunktion des SCIAMACHY-Spektrometers gefaltet werden. Die Instrumentenfunktion für die einzelnen Kanäle ist in Tabelle B.10 im Anhang angegeben. Für den Vergleich wurden für jeden Kanal eine Instrumentenfunktionen mit konstanter Breiten verwendet. Tatsächlich variiert die Breite der Instrumentenfunktion über den Kanal. Dadurch können beim Vergleich bei Raumtemperatur Abweichungen der Absorptionsquerschnitte von bis zu 1% voneinander auftreten.

Die mit dem GOME-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte wurden für den Vergleich nicht gefaltet, da die Auflösung des GOME- und des SCIAMACHY-Spektrometers im ultravioletten Spektralbereich sich maximal um 0,09 nm unterscheidet und eine Faltung der GOME-Absorptionquerschnitte mit der Instrumentenfunktion des SCIAMACHY-Spektrometers deren Auflösung zu weit herabgesetzt hätte. Für ei-

Wellenlängenbereich in nm	Gesamtfehler	Fehlerquellen
230 – 287	2,8%	Rauschen, Lampendrift, Umrechnung in Absorptionsquerschnitte
287 – 300	3,3%	Rauschen, Lampendrift, Skalierung der optischen Dichten, Umrechnung in Absorptionsquerschnitte
300 – 315	3,6%	Rauschen, Lampendrift, Skalierung der optischen Dichten, Umrechnung in Absorptionsquerschnitte
315 – 335	3,3%	Rauschen, Lampendrift, Umrechnung in Absorptionsquerschnitte
335 – 345	3,7%	Rauschen, Lampendrift, Skalierung der optischen Dichten, Umrechnung in Absorptionsquerschnitte
345 – 400	3,8%	Rauschen, Lampendrift, Skalierung der optischen Dichten, Umrechnung in Absorptionsquerschnitte
400 – 470	3,7%	Rauschen, Lampendrift, Skalierung der optischen Dichten, Umrechnung in Absorptionsquerschnitte
470 – 715	3,6%	Rauschen, Lampendrift, Skalierung der optischen Dichten, Umrechnung in Absorptionsquerschnitte
715 – 1075	3,7%	Rauschen, Lampendrift, Skalierung der optischen Dichten, Umrechnung in Absorptionsquerschnitte

Tabelle 5.8: Übersicht über den Gesamtfehler der gemessenen Absorptionsquerschnitte von Ozon in den verschiedenen Wellenlängenbereichen.

ne exakte Überführung der GOME–Absorptionsquerschnitte in die Auflösung, mit der die SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitte gemessen wurden, wäre die Transferfunktion zwischen den beiden Instrumentenfunktionen erforderlich, die jedoch nicht bekannt ist.

In Wellenlängenbereichen, in denen die Absorptionsquerschnitte schmalbandige Absorptionstrukturen besitzen, wie z. B. in den Huggins–Banden, verursachen selbst kleine Unterschiede in der Wellenlängenkalibration zwischen zwei Spektren größere Abweichungen in den Absorptionsquerschnitten voneinander [Orphal 2002, 2003]. Verschiebt man die SCIAMACHY–Ozonabsorptionsquerschnitte bei Raumtemperatur zwischen 310 und 360 nm um 0,01 nm gegenüber den gemessenen Absorptionsquerschnitten, was der Genauigkeit der Wellenlängenkalibration in diesem Wellenlängenbereich entspricht (Tabelle 5.2), so weichen die Absorptionsquerschnitte um 1,0–1,5% voneinander ab (Abbildung 5.14), was mit den in [Orphal 2002, 2003] für die GOME–Absorptionsquerschnitte angegebenen Abweichungen übereinstimmt. Da bei tieferen Temperaturen die Absorptions-

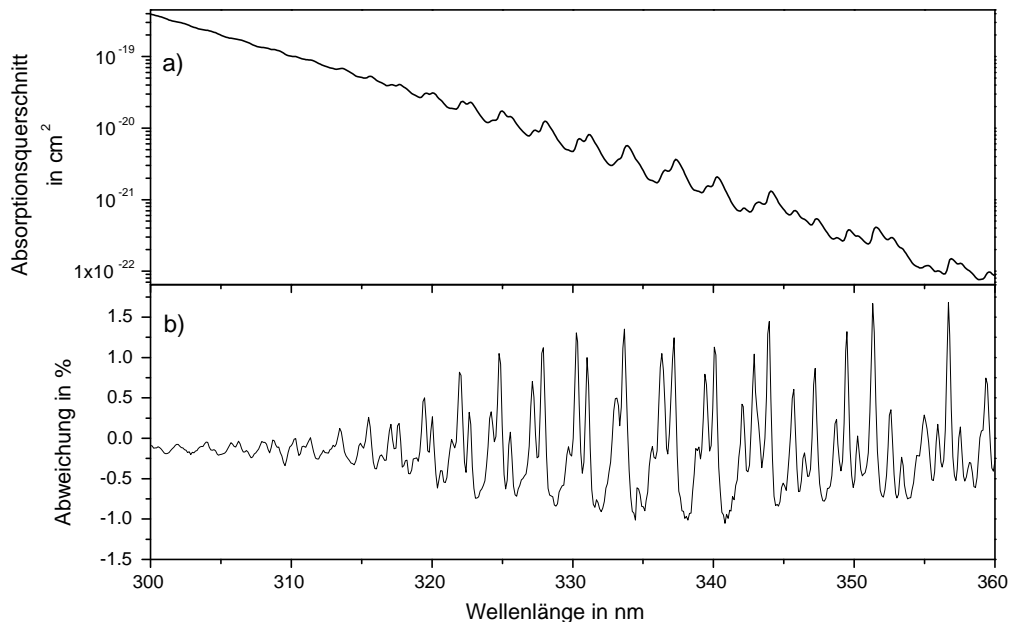


Abbildung 5.14: a) Mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessene Ozonabsorptionsquerschnitte im Wellenlängenbereich der Huggins-Banden bei Raumtemperatur. b) Abweichung der um 0,01 nm verschobenen Ozonabsorptionsquerschnitte von den unverschobenen Absorptionsquerschnitten bei Raumtemperatur.

strukturen ausgeprägter werden, nehmen die Abweichungen mit abnehmender Temperatur zu. Bei 203 K betragen sie bis zu 5%.

5.2.2.1 Ultravioletter Spektralbereich

Vergleich bei ausgewählten Wellenlängen

Bei 253,65 nm liegt eine starke Quecksilberemissionslinie. Bei dieser Wellenlänge wurde eine Reihe von Messungen des absoluten Absorptionsquerschnittes von Ozon mit Quecksilberemissionslampen durchgeführt (siehe Tabelle C.4). Die Ergebnisse dieser Messungen sind zusammen mit Absorptionsquerschnitten bei 253,65 nm aus breitbandigen Messungen, bei denen während des Experimentes die Konzentration von Ozon bestimmt wurde, in Tabelle 5.9 aufgeführt. Absorptionsquerschnitte, die auf frühere Werte skaliert wurden, wurden nicht in die Tabelle aufgenommen.

¹³Zitiert nach [Yoshino et al. 1988].

¹⁴Zitiert nach [Mauersberger et al. 1986].

¹⁵Bestimmung der Teilchenzahldichte durch präzise Druckmessung und Analyse der Gaszusammensetzung.

¹⁶Bestimmung der Teilchenzahldichte mit Hilfe des Dampfdruckes von Ozon bei der Temperatur von flüssigem Argon und Anwendung des Clausius-Clapeyronschen Gesetzes.

Referenz	Temperatur in K	Wert in 10^{-20} cm^2	Unsicherheit in 10^{-20} cm^2	Abweichung	
				vom Mittelwert	von [Hearn 1961]
[Inn und Tanaka 1953]	300	1140 ¹³	± 57 ($\pm 5\%$)	0,0%	-0,61%
[Hearn 1961]	295	1147	± 24 ($\pm 2,1\%$)	+0,61%	-
[Griggs 1968]	303	1129 ¹⁴	± 17 ($\pm 1,5\%$)	-0,96%	-1,57%
[Molina und Molina 1986]	298	1157	± 12 ($\pm 1\%$)	+1,49%	+0,88%
[Mauersberger et al. 1987]	297	1136 ¹⁵ 1131 ¹⁶	± 6 ($\pm 0,5\%$) ± 8 ($\pm 0,7\%$)	-0,35% -0,79%	-0,96% -1,39%
[Yoshino et al. 1988]	295	1145	± 8 ($\pm 0,7\%$)	+0,44%	-0,17%
[Malicet et al. 1989]	295	1126	± 20 ($\pm 1,8\%$)	-1,23%	-1,83%
[Daumont et al. 1992]	295	1130,5	± 15 ($\pm 1,3\%$)	-0,83%	-1,44%
[Burrows et al. 1999a]	293	1150	± 30 ($\pm 2,36\%$)	+0,88%	+0,26%
diese Arbeit	293	1145	± 32 ($\pm 2,8\%$)	+0,44%	-0,17%

Tabelle 5.9: Die bei Raumtemperatur gemessenen Ozonabsorptionsquerschnitte bei 253,65 nm.

Der Absorptionsquerschnitt von Hearn [Hearn 1961] wird als Standardozonabsorptionsquerschnitt bei 253,65 nm angesehen. Der von Molina und Molina gemessene Wert ist ungefähr 1% größer, der von Mauersberger und Mitarbeiter mit Hilfe präziser Druckmessungen bestimmte Wert ist 1%, der von Brion und Mitarbeiter [Daumont et al. 1992] gemessene Wert 1,5% kleiner. Messungen, die die Teilchenzahldichte mit Hilfe des von Hanson und Mauersberger gemessenen Dampfdruckes von Ozon bei der Temperatur von flüssigen Argon [Hanson und Mauersberger 1986] bestimmen [Mauersberger et al. 1986], [Malicet et al. 1989], liefern noch kleinere Werte für den Absorptionsquerschnitt. Die Ursache dieser kleinen Unterschiede des Ozonabsorptionsquerschnittes, die in der Größenordnung der Messgenauigkeiten liegen, ist unbekannt [DeMoore et al. 1997]. Alle verfügbaren, experimentellen Daten bei 253,65 nm stimmen auf 1,4 % mit ihrem Mittelwert überein [Orphal 2002, 2003]. Der Mittelwert der in Tabelle 5.9 aufgeführten Literaturwerte beträgt $(1140 \pm 12 (1,1\%)) \text{ cm}^2$. Die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte wurden auf die Absorptionsquerschnitte von Bass und Paur skaliert, die wiederum auf den von Hearn gemessenen Absorptionsquerschnitt skaliert wurden [Bass und Paur 1985]. Sie liefern daher den gleichen Wert wie der Absorptionsquerschnitt von Bass und Paur, der 0,2% kleiner ist als der Absorptionsquerschnitt von Hearn. Diese Abweichung liegt innerhalb der Fehlergrenzen, die SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitte sind also mit dem Standardwert konsistent.

Referenz	Absorptionsquerschnitt in 10^{-20} cm^2 bei			
	289,36 nm	296,73 nm	302,15 nm	334,15 nm
[Inn und Tanaka 1953] ¹⁷	146 ± 7	$57,6 \pm 2,9$	$28,4 \pm 1,4$	$0,522 \pm 0,061$
[Hearn 1961]	147 ± 3	$59,71 \pm 0,26$	$28,60 \pm 0,11$	$0,427 \pm 0,006$
[Bass und Paur 1985]	$150,1 \pm 3,5$	$60,7 \pm 1,4$	$29,4 \pm 0,7$	$0,47 \pm 0,01$
[Molina und Molina 1986]	154 ± 2	$62,29 \pm 0,62$	$30,27 \pm 0,30$	$0,446 \pm 0,088$
[Yoshino et al. 1988]	$148,8 \pm 1,0$	$59,7 \pm 0,4$	$29,1 \pm 0,2$	$0,437 \pm 0,0031$
[Daumont et al. 1992]	$151,3 \pm 2,0$	$61,46 \pm 0,80$	$29,85 \pm 0,39$	$0,4658 \pm 0,0116$
[Burrows et al. 1999a]	$150,7 \pm 3,9$	$61,4 \pm 1,6$	$30,0 \pm 0,8$	$0,445 \pm 0,012$
Mittelwert	$149,7 \pm 3,7$	$60,4 \pm 1,4$	$29,4 \pm 0,7$	$0,459 \pm 0,041$
diese Arbeit	$151,9 \pm 4,7$	$61,4 \pm 1,9$	$29,7 \pm 1,0$	$0,506 \pm 0,0160$

Tabelle 5.10: Vergleich der bei Raumtemperatur ($298 \text{ K} \pm 5 \text{ K}$) gemessenen Ozonabsorptionsquerschnitte bei verschiedenen Quecksilberemissionslinien.

In Tabelle 5.10 werden die Ozonabsorptionsquerschnitte bei vier weiteren Quecksilberemissionslinien im ultravioletten Spektralbereich bei Raumtemperatur verglichen. Die Variation der gemessenen Absorptionsquerschnitte ist umso größer, je kleiner der absolute Wert der Absorptionsquerschnitte ist. Bei $334,15 \text{ nm}$ ist der Absorptionsquerschnitt bei Messungen mit einer über einen breiteren Wellenlängenbereich emittierenden Lampe zusätzlich von der spektralen Auflösung und von einer genauen Wellenlängeneichung abhängig, da die Ozonabsorptionsquerschnitte in diesem Wellenlängenbereich sehr mit der Wellenlänge variieren [Orphal 2002]. Beim Vergleich der Absorptionsquerschnitte bei dieser Wellenlänge müssen die Wellenlängengenauigkeit und die spektrale Auflösung berücksichtigt werden [Orphal 2002]. Die von Molina und Molina gemessenen Werte sind systematisch größer als der Mittelwert der Literaturabsorptionsquerschnitte. Die anderen Werte stimmen in ihren Fehlergrenzen mit dem jeweiligen Mittelwert überein. Die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte stimmen ebenfalls in ihren Fehlergrenzen mit dem Mittelwert der Literaturwerte überein.

Vergleich mit kontinuierlichen Literaturspektren zwischen 240 und 355 nm

Nach dem Vergleich der O_3 -Absorptionsquerschnitte bei einzelnen Wellenlängen werden in diesem Abschnitt die SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitte im ultravioletten Spektralbereich mit breitbandigen Messungen der O_3 -Absorptionsquerschnitte aus der Literatur bei den verschiedenen Temperaturen verglichen. Für den Vergleich wurden neuere Literaturspektren ausgewählt, die schon für die Auswertung von Atmosphärenmessungen verwendet wurden. Sie werden im Folgenden beschrieben.

¹⁷Werte zitiert nach [Yoshino et al. 1988].

Bereits für die Skalierung der SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitte (siehe Kapitel 4.3.5.1) wurden aus den von Bass und Paur angegebenen Koeffizienten zur Berechnung von Absorptionsquerschnitten in Abhängigkeit von der Temperatur [Bass und Paur 1985] Absorptionsquerschnitte bei den Messtemperaturen der SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitte berechnet. Diese wurden mit der Instrumentenfunktion, deren volle Halbwertbreite als konstant über einen Kanal angesehen wird, gefaltet. Der Vergleich mit den SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitten wird außerhalb der Skalierungsbereiche (246–283 nm und 310–328 nm) durchgeführt.

Die von Molina und Molina gemessenen Absorptionsquerschnitte liegen nur bei 298 K in elektronischer Form vor. Sie wurden mit einem Gitterspektrometer mit einer Auflösung von 0,2 nm zwischen 185 nm und 270 nm und mit einer Auflösung von 0,07 nm zwischen 270 und 350 nm aufgenommen, jedoch nur auf einem Wellenlängengitter mit $\Delta\lambda = 0,5$ nm angegeben [Molina und Molina 1986]. Dadurch stehen insbesondere in den schmalbandigen Huggins–Banden nicht genug Messpunkte zur Verfügung.

Von Brion und seinen Mitarbeitern [Daumont et al. 1992], [Brion et al. 1993], [Malicet et al. 1995] wurden im ultravioletten Spektralbereich (195–345 nm) Absorptionsquerschnitte bei fünf Temperaturen (295 K, 273 K, 243 K, 228 K und 218 K), die mit den Messtemperaturen der SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitte auf ± 5 K übereinstimmen, mit einem Gitterspektrometer gemessen. Die Auflösung der Messungen betrug 0,01–0,02 nm, deshalb wurden die Absorptionsquerschnitte für den Vergleich mit der SCIAMACHY–Instrumentenfunktion gefaltet. 1998 ergänzten Brion und Mitarbeiter diese Messungen mit einer Messung der O₃–Absorptionsquerschnitte im Wellenlängenbereich von 350–830 nm bei 298 K [Brion et al. 1998].

O₃–Absorptionsquerschnitte mit hoher Auflösung (5 cm^{-1})¹⁸ und genauer Wellenlängenskalibration wurden von Voigt mit einem Fourier–Transform–Spektrometer bei fünf Temperaturen (293 K, 280 K, 246 K, 223 K und 203 K) gemessen [Voigt 1998], [Voigt et al. 2001]. Diese Absorptionsquerschnitte können zur Kontrolle der Wellenlängenskalibration der SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitte verwendet werden (vergleiche Kapitel 5.1.1). Sie wurden für den Vergleich mit der SCIAMACHY–Instrumentenfunktion gefaltet.

Mit dem Vorgängerinstrument des SCIAMACHY–Satellitenspektrometers, dem GOME–Satellitenspektrometer, wurden ebenfalls bei fünf Temperaturen (293 K, 273 K, 241 K, 221 K und 202 K) Absorptionsquerschnitte gemessen [Burrows et al. 1999a]. Die mit dem GOME–Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte haben annähernd die gleiche Auflösung wie die SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitte¹⁹ und wurden für den Vergleich nicht gefaltet. Die Unterschiede in den Instrumentenfunktionen der beiden Spektrometer gehen dadurch in den Vergleich ein.

Weitere Informationen über die verwendeten Literaturspektren können den Tabellen C.1 bis C.3 im Anhang entnommen werden.

Um die SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitte mit den Literaturspektren jeweils bei einer festen Temperatur zu vergleichen, wurden die Literaturspektren durch die

¹⁸Dies entspricht einer Auflösung von 0,026 nm bei 230 nm und 0,061 nm bei 350 nm.

¹⁹Die spektrale Auflösung des GOME– und des SCIAMACHY–Spektrometers unterscheidet sich zwischen 240 und 310 nm um 0,04 nm, zwischen 310 und 400 nm um 0,09 nm und zwischen 400 und 790 nm um 0,15 nm. Das GOME–Spektrometers besitzt die höhere spektrale Auflösung [Burrows et al. 1999b], [Bovensmann et al. 1999].

SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitte dividiert. Dadurch werden die Abweichungen der Literaturspektren von den SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitten relativ zu der Größe der SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitte berechnet. Diese relativen Abweichungen lassen sich trotz der großen Variation der Ozonabsorptionsquerschnitte im ultravioletten Spektralbereich im Gegensatz zu absoluten Abweichungen über den gesamten Wellenlängenbereich gut vergleichen.

In den Abbildungen 5.15 und 5.16 sind die SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitte bei 293 K mit einer logarithmischen Ordinate und das Verhältnis der Literaturspektren zu den SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitten beziehungsweise relativen Abweichungen der Literaturspektren von den SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitten bei den fünf Messtemperaturen mit einer linearen Ordinate dargestellt. Die Darstellung umfaßt den Wellenlängenbereich von 230 bis 355 nm und enthält somit die Hartley– und fast die gesamten Huggins–Banden. Für Wellenlängen > 355 nm werden die Absorptionsquerschnitte klein und die Abweichungen der Literaturspektren untereinander und von den SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitten sehr groß, wie im nächsten Abschnitt beschrieben wird.

Zwei Bereiche lassen sich in den beiden Abbildungen 5.15 und 5.16 bei allen Temperaturen in den relativen Abweichungen der Literaturspektren von den SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitten voneinander unterscheiden:

- Im Wellenlängenbereich von 230 bis 310 nm sind die relativen Abweichungen nur schwach von der Wellenlänge abhängig. Auftretende Abweichungen sind breitbandig.
- Im Wellenlängenbereich von 310 bis 355 nm variieren die relativen Abweichungen sehr stark mit der Wellenlänge.

Der Grund für diese spektralen Unterschiede der relativen Abweichungen liegt in der spektralen Struktur der Ozonabsorptionsquerschnitte (siehe Abbildung 5.15 a). Der Wellenlängenbereich von 230 bis 310 nm umfaßt die Hartley–Bande, die aus einem breiten Kontinuum besteht, dem schwache diffuse Strukturen überlagert sind. Die Absorptionsquerschnitte und also auch die relativen Abweichungen hängen nur wenig von der Wellenlänge ab. Der Wellenlängenbereich von 310 bis 355 nm enthält die auf der Flanke der Hartley–Bande liegenden, schmalbandigeren Huggins–Banden. Da die Absorptionsquerschnitte dadurch stärker mit der Wellenlänge variieren, sind auch stärkere Variationen der relativen Abweichungen der Literaturspektren von den SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitten möglich. Die Grenze zwischen der Hartley– und den Huggins–Banden fällt mit der Grenze zwischen Kanal 1 und 2 des SCIAMACHY–Spektrometers zusammen.

Im Folgenden werden als Erstes die relativen Abweichungen der Literaturspektren von den SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitten in der Hartley–Bande beziehungsweise im Kanal 1 des SCIAMACHY–Spektrometers beschrieben und diskutiert. Es folgt eine Beschreibung und Diskussion der relativen Abweichungen der Literaturspektren von den SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitten in den Huggins–Banden beziehungsweise in Kanal 2 des SCIAMACHY–Spektrometers.

Das Maximum der Hartley–Bande liegt bei 255 nm (siehe Abbildung 5.15 a). Um das Maximum der Hartley–Bande herum zwischen 250 und 280 nm sind die relativen

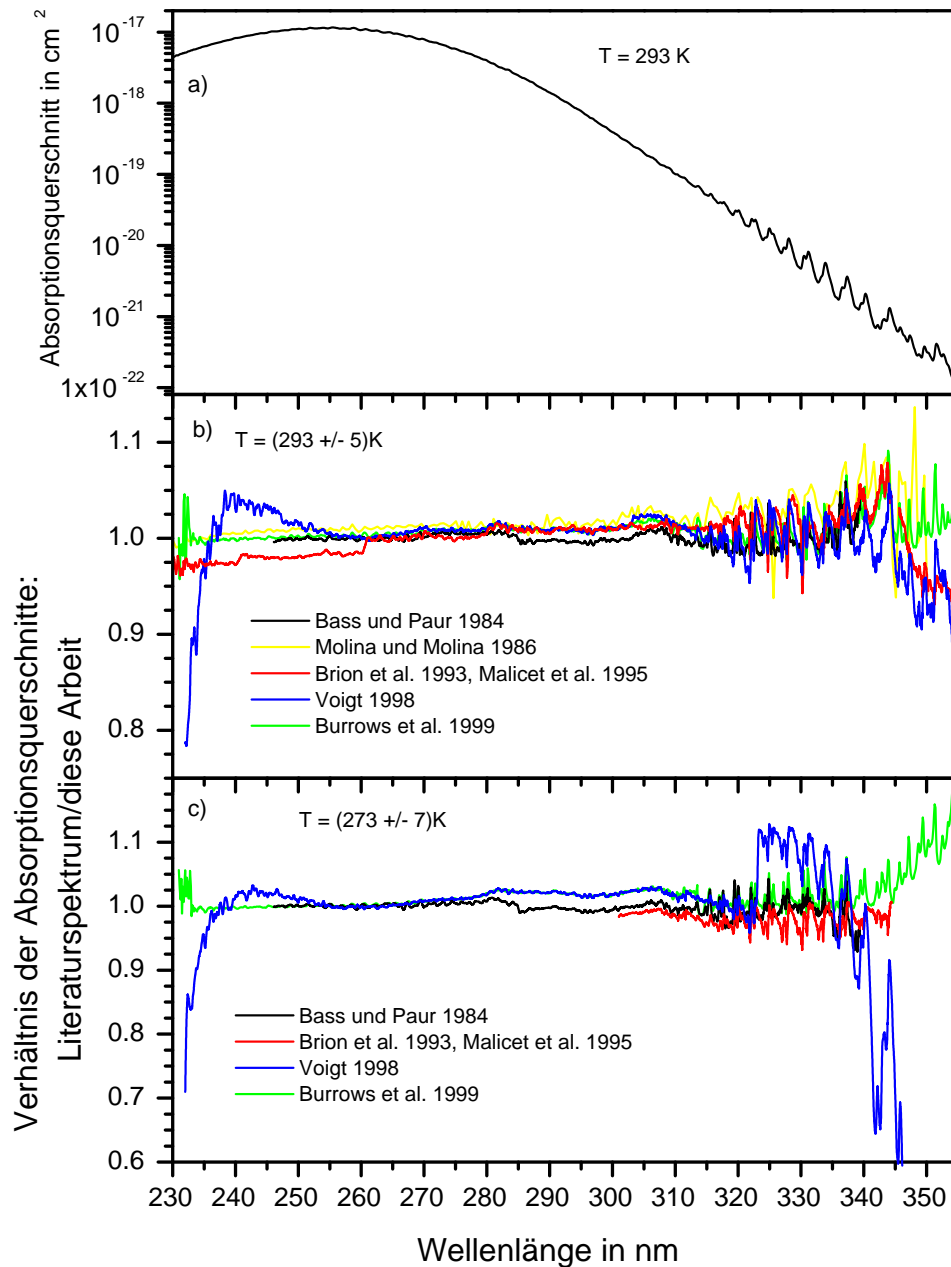


Abbildung 5.15: Mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessene Absorptionsquerschnitte von Ozon bei 293 K im Wellenlängenbereich von 230 bis 355 nm und das Verhältnis der SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitte zu verschiedenen Literaturspektren bei $(293 \pm 5) \text{ K}$ und $(273 \pm 7) \text{ K}$.

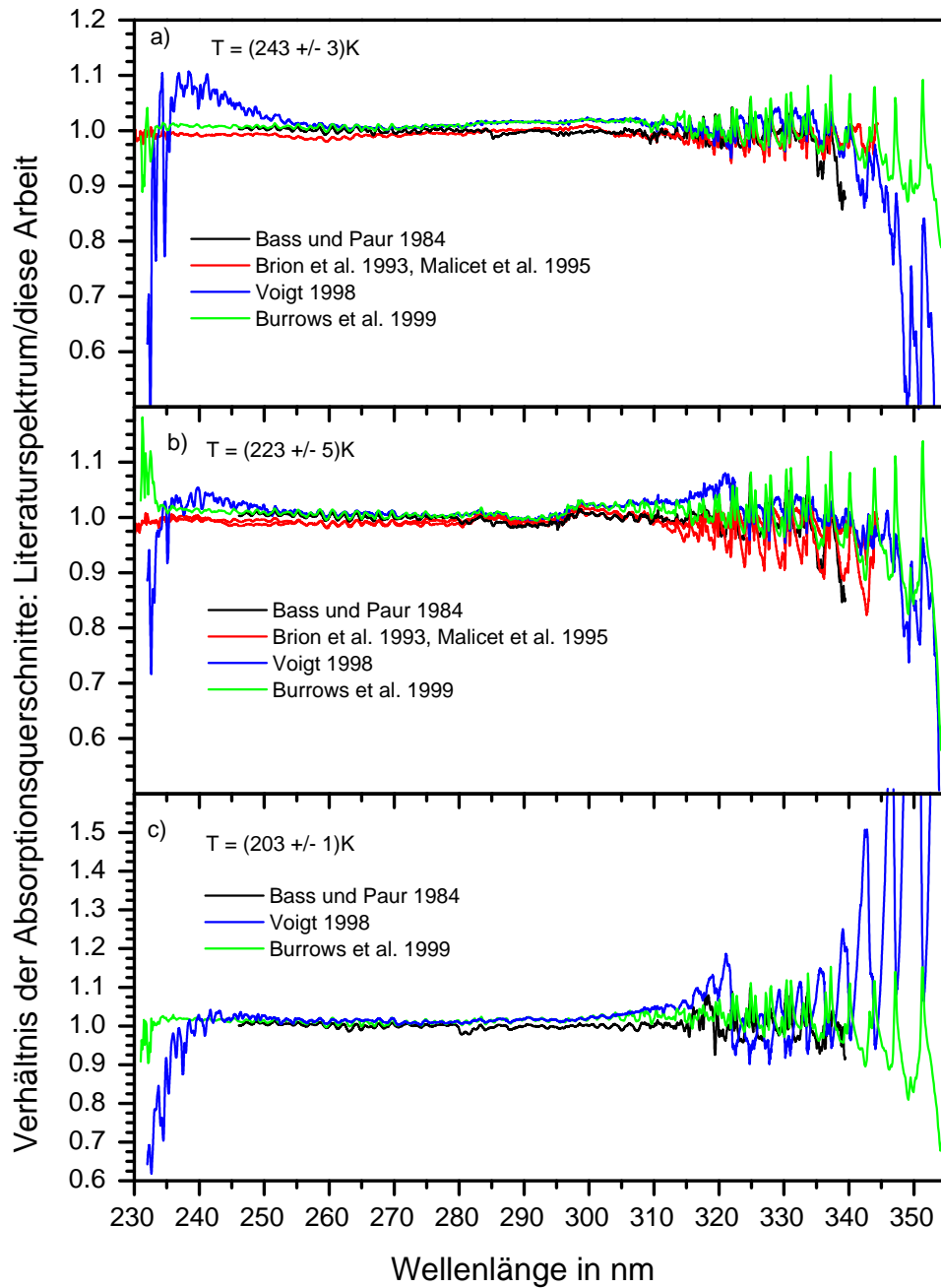


Abbildung 5.16: Das Verhältnis der mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte von Ozon bei $(243 \pm 3) \text{K}$, $(223 \pm 5) \text{K}$ und $(203 \pm 1) \text{K}$ zu verschiedenen Literaturspektren.

Abweichungen der Literaturspektren von den SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitten kleiner als $\pm 2\%$ für alle Temperaturen. Die Abweichungen variieren schwach periodisch mit der Wellenlänge. Für Wellenlängen < 250 nm werden die Abweichungen der Absorptionsquerschnitte voneinander größer. Zwischen 280 und 288 nm ist in den relativen Abweichungen aller Literaturspektren bei einigen Temperaturen (z. B. bei 223 K) eine mehrere Nanometer breite, positive Abweichung zu erkennen. Zwischen 285 und 310 nm sind die relativen Abweichungen bei allen Temperaturen kleiner als $\pm 3\%$.

Da die spektrale Abhängigkeit der Ozonabsorptionsquerschnitte in der Hartley–Bande gering ist, führen in diesem Spektralbereich hauptsächlich unterschiedliche Ergebnisse bei der Bestimmung der absoluten Absorptionsquerschnitte und Probleme bei der Stabilität der experimentellen Aufbauten zu Differenzen zwischen den verschiedenen Absorptionsquerschnitten beziehungsweise zu den relativen Abweichungen der Literaturspektren von den SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitten. Aufgrund der benutzten Skalierungsmethode stimmen die SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitte zwischen 240 und 285 nm mit den Absorptionsquerschnitten von Bass und Paur [Bass und Paur 1985] überein. Die mit dem GOME–Spektrometer und die von Voigt gemessenen Absorptionsquerschnitte [Burrows et al. 1999a], [Voigt 1998], [Voigt et al. 2001] sind im Mittel in diesem Wellenlängenbereich bei allen Temperaturen 1% größer, die von Brion und Mitarbeitern gemessenen Absorptionsquerschnitte [Daumont et al. 1992], [Brion et al. 1993], [Malicet et al. 1995] sind im Mittel 1% kleiner. Diese Abweichungen sind jedoch kleiner als der Fehler der SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitte (siehe Kapitel 5.2.1). Für Wellenlängen < 240 nm werden die größeren relativen Abweichungen insbesondere der von Voigt gemessenen Absorptionsquerschnitte durch Probleme mit der Stabilität der Lichtquelle über die lange Messdauer in diesem Experiment verursacht.

Identische relative Abweichungen aller Literaturspektren von den SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitten werden durch instrumentellen Eigenschaften des SCIAMACHY–Spektrometers verursacht. Dies trifft auf einen einige Nanometer breiten Bereich um 284 nm in Kanal 1 zu. Die systematischen Abweichungen der SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitte von den Literaturspektren um 284 nm werden durch von der Korrektur nicht entfernte Anteile des „Memory–Effekt“ (siehe Kapitel 4.1.2) verursacht. Sie sind kleiner als 1% und könnten durch einen verbesserten Korrekturalgorithmus weiter verringert werden.

In den Huggins–Banden bzw. in Kanal 2 des SCIAMACHY–Spektrometers sind die Abweichungen der SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitte von den Literaturabsorptionsquerschnitten größer als in der Hartley–Bande und variieren stärker mit der Wellenlänge. Die Abweichungen nehmen bei tiefen Temperaturen zu. Für diese Abweichungen gibt es folgende Gründe:

- Die Absorptionsquerschnitte in den Huggins–Banden sind kleiner als in der Hartley–Bande, deshalb sind die Fehler durch Streulicht und Instabilitäten im experimentellen Aufbau größer.
- Wie am Anfang des Kapitel schon angesprochen, verursachen bei den schmalbandigen Absorptionsstrukturen der Huggins–Banden bereits Wellenlängenunterschiede innerhalb der Wellenlängengenauigkeit der SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitte bei Raumtemperatur Abweichungen von 1–1,5%. Da die Absorptionsstrukturen mit

abnehmender Temperatur ausgeprägter werden, nehmen die Abweichungen mit abnehmender Temperatur zu und betragen bis zu 5% bei 203 K.

- Unsicherheiten in der Instrumentenfunktion verursachen bei den schmalbandigen Absorptionsstrukturen der Huggins-Banden bei Raumtemperatur Abweichungen von 1%. Auch diese Abweichungen nehmen mit abnehmender Temperatur zu.
- Da die Absorptionsstrukturen sehr temperaturabhängig sind und mit abnehmender Temperatur ausgeprägter werden, führen Unterschiede bei den Messtemperaturen bei tiefen Temperaturen zu größeren Abweichungen als bei Raumtemperatur.

Im Folgenden werden die Abweichungen der SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitte von den verschiedenen Literaturdatensätzen beschrieben und diskutiert.

Die SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitte wurden auf die Absorptionsquerschnitte von Bass und Paur [Bass und Paur 1985] absolut skaliert. Deshalb stimmen die beiden Datensätze gut überein. Die Abweichungen zwischen 310 und 340 nm betragen bei 293 K $\pm 2\%$, bei 273 K, 243 K und 223 K $\pm 4\%$ und bei 203 K $+6\%/-8\%$ und werden hauptsächlich durch kleine Fehler in der Wellenlängenaklibration in beiden Datensätzen²⁰ und Unsicherheiten in der SCIAMACHY-Instrumentenfunktion verursacht.

Die Absorptionsquerschnitte von Brion und Mitarbeitern [Daumont et al. 1992], [Brion et al. 1993], [Malicet et al. 1995] sind bei allen Temperaturen außer bei Raumtemperatur im Mittel 2–3% kleiner. Die Abweichung von den SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitten variieren bei 293 K, 273 K und 243 K um $\pm 3\%$ um den Mittelwert, was wiederum hauptsächlich durch kleine Fehler in der Wellenlängenkalibration in beiden Datensätzen und Unsicherheiten in der SCIAMACHY-Instrumentenfunktion verursacht wird. Für den Vergleich mit den bei 223 K gemessenen SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitten liegen nur bei 228 K oder 218 K gemessene Absorptionsquerschnitte von Brion und Mitarbeitern vor. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Absorptionquerschnitte sind die Abweichungen größer.

Die mit einem Fourier-Transformspektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitten [Voigt 1998], [Voigt et al. 2001] weichen bei 293 K und 243 K um $\pm 4\%$ von den SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitten ab. Bei 273 K, 223 K und 203 K enthalten sie aufgrund von Instabilitäten im experimentellen Aufbau und dem Aneinandersetzen zweier Messungen bei 323 nm Sprünge und die Abweichungen werden zum Teil größer als 10%.

Die Übereinstimmung der SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitte mit den GOME-Absorptionsquerschnitte [Burrows et al. 1999a] ist gut. Beim Vergleich treten zusätzliche Abweichungen auf, die durch die ähnliche, aber nicht identische Instrumentenfunktion der beiden Geräte verursacht werden⁹. Die Abweichungen betragen bei 293 K $\pm 3\%$, bei 243 K $\pm 6\%$ und bei 223 K $-4\%/+8\%$. Bei 273 K sind die GOME-Absorptionsquerschnitte im Mittel 1% größer und variieren um $\pm 3\%$ um den Mittelwert, bei 203 K sind sie im Mittel 3% größer mit einer Variations von $\pm 8\%$.

²⁰Beim Vergleich mit den mit einem Fourier-Transformspektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitten [Voigt 1998], [Voigt et al. 2001], die über eine genaue Wellenlängenkalibration verfügen, weisen die Absorptionsquerschnitte von Bass und Paur eine lineare Wellenlängenverschiebung zwischen 0,027 nm und 0,047 nm bei den verschiedenen Temperaturen auf [Orphal 2002].

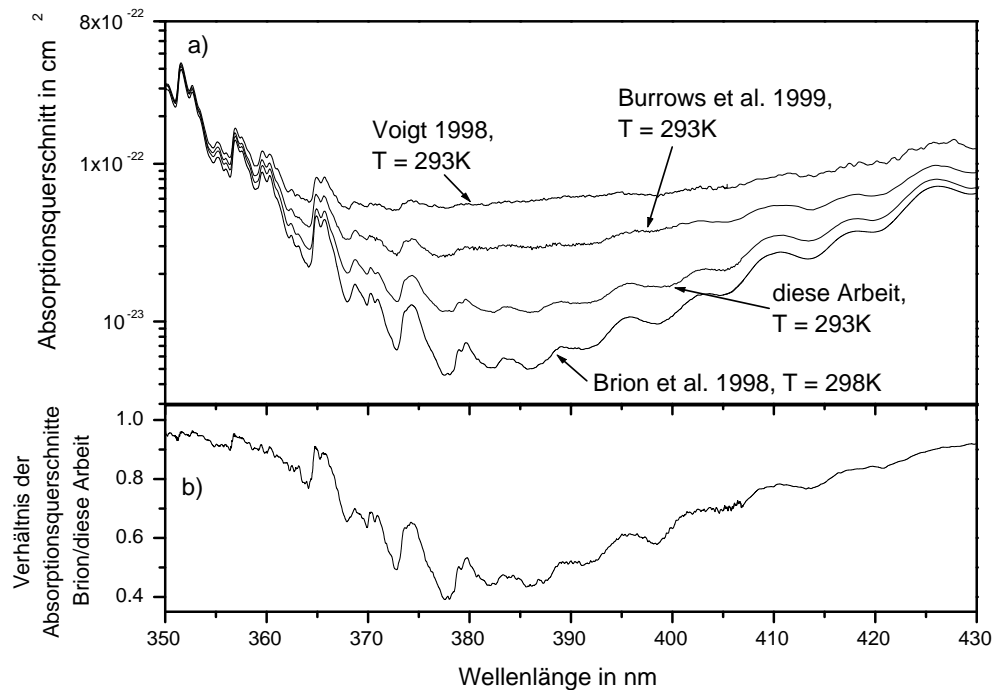


Abbildung 5.17: a) Mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessene absolute Absorptionsquerschnitte von Ozon und Literaturspektren im Wellenlängenbereich von 350 bis 430 nm bei Raumtemperatur. b) Verhältnis der SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitte mit den von Brion und Mitarbeitern [Brion et al. 1998] gemessenen Absorptionsquerschnitten.

Insgesamt sind die Absorptionsquerschnitte in den Huggins-Banden wegen der vielen möglichen Fehlerquellen schwierig zu vergleichen. Berücksichtigt man die Effekte durch unterschiedliche Wellenlängenkalibration, Instrumentfunktionen und Messtemperaturen, so stimmen die SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitte im Rahmen der Fehler mit den Literaturabsorptionsquerschnitten überein.

Vergleich mit kontinuierlichen Literaturspektren zwischen 350 und 430 nm

Absolute Ozonabsorptionsquerschnitte für den Wellenlängenbereich von 350–430 nm bei Raumtemperatur sind in Abbildung 5.17 a) mit logarithmischer Ordinate dargestellt. In diesem Wellenlängenbereich sind die Absorptionsquerschnitte von Ozon sehr klein. Dadurch sind bei der Messung der Absorptionsquerschnitte die Sensitivität und die Stabilität des experimentellen Aufbaus entscheidend. Beim Vergleich der gemessenen Absorptionsquerschnitte ergeben sich sehr große Abweichungen der Messungen voneinander: die von Brion und Mitarbeitern [Brion et al. 1998] gemessenen Absorptionsquerschnitte sind bis zu 60% kleiner als die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte. Hingegen sind die mit dem GOME-Spektrometer gemessenen Ab-

sorptionsquerschnitte [Burrows et al. 1999a] um bis zu 150% größer. Bei der Messung von Voigt lagen die Absorptionsquerschnitte zwischen 360 und 430 nm in der Größenordnung der Nachweisgrenze [Voigt 1998], so dass die gemessenen Werte nicht aussagekräftig sind. Für die Messung der Ozonabsorptionsquerschnitte mit dem GOME-Spektrometer wurde ein vergleichbarer Aufbau verwendet wie für die Messungen mit dem SCIAMACHY-Spektrometer, jedoch waren die Ozonkonzentrationen in der Messzelle deutlich geringer. Dadurch lagen wahrscheinlich auch bei dieser Messung die Ozonabsorptionsquerschnitte in der Größenordnung oder unterhalb der Nachweisgrenze [Voigt 1999]. Ein weiterer Hinweis darauf ist, dass in einigen der mit dem GOME-Spektrometer gemessenen Absorptionsspektren [Burrows et al. 1999a] bei Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur die Absorptionsquerschnitte bei einigen Wellenlängen im Wellenlängenbereich von 365 und 390 nm auf Null gesetzt sind, da sie unterhalb der Nachweisgrenze der Messapparatur lagen. Ein Vergleich mit den SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitten ist dann nicht mehr sinnvoll.

Für den Vergleich der SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitte mit der Messung von Brion und Mitarbeitern wurde das Verhältnis der Absorptionsquerschnitte berechnet (Abbildung 5.17 b). In diesem Verhältnis sind die spektralen Abhängigkeiten der Ozonabsorptionsquerschnitte, die Huggins- und Chappuis-Banden, deutlich zu erkennen. Daraus folgt, dass die Unterschiede in den Messungen hauptsächlich durch nicht korrigierte Veränderungen des Lampenspektrums während der Messung und durch Streulicht verursacht werden. Bei der Messung mit dem SCIAMACHY-Spektrometer wurden sehr kleine optische Dichten verwendet, so dass die Korrektur des Streulichtes im Spektrometer entscheidend ist. Korrigiert wurde jedoch nur das uniforme Streulicht innerhalb eines Kanals, da das kanalübergreifende Streulicht während der Kalibrationsperiode vernachlässigt und nicht kalibriert wurde (siehe Kapitel 4.1.4.1). Da sich die Lichtintensität in den einzelnen Kanälen zwischen Lampen- und Absorptionsspektrum bei dieser Messung jedoch sehr stark änderte, könnte auch dieses kanalübergreifende Streulicht eine Rolle spielen. Brion und Mitarbeiter verwendeten bei ihrer Messung höhere optische Dichten. Da ihnen durch die Verwendung einer breitbandigen Lichtquelle und eines Monochromators jedoch wahrscheinlich nur geringe Lichtintensitäten zur Verfügung standen, kann unkorrigiertes Streulicht auch in dieser Messung eine Rolle spielen.

5.2.2.2 Sichtbarer und nahinfraroter Spektralbereich

Vergleich bei ausgewählten Wellenlängen

Im sichtbaren Spektralbereich liegt eine Quecksilberemissionslinie. Bei den Messungen mit einer Quecksilberemissionlampe im ultravioletten Spektralbereich [Inn und Tanaka 1953], [Hearn 1961], [Griggs 1968] (siehe Kapitel 5.2.2.1) wurden auch bei dieser Linie Absorptionsquerschnitte von Ozon gemessen. Anderson und Mauersberger haben Absorptionsquerschnitte bei verschiedenen Wellenlängen eines Helium-Neon-Lasers bestimmt [Anderson and Mauersberger 1992]. Zu dem Vergleich bei diesen Wellenlängen wurden außerdem Absorptionsquerschnitte aus breitbandigen Messungen, bei denen während des Experimentes die Ozonkonzentrationen bestimmt wurden [Brion et al. 1998], [Burrows et al. 1999a] hinzugenommen. Die Absorptionsquerschnitte sind in Tabelle 5.11 gezeigt. Die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte

Referenz	Absorptionsquerschnitt in 10^{-22} cm ² bei					
	543.52 nm	576.96 nm	594.10 nm	604.61 nm	611.97 nm	632.82 nm
[Inn und Tanaka 1953]	–	44,58 ²¹ ±2,23	–	–	–	–
[Hearn 1961]	–	47,6 ±0,9	–	–	–	–
[Griggs 1968]	–	47,40 ±0,71	–	–	–	–
[Amoruso et al. 1990]	–	–	43,77 ±1,75	48,90 ±1,96	–	–
[Anderson and Mauersberger 1992]	30,75 ±0,27	–	45,69 ±0,37	51,25 ±0,36	46,33 ±0,33	33,83 ±0,24
[Brion et al. 1998]	31,22 ±0,47	47,66 ±0,72	46,84 ±0,70	51,82 ±0,78	46,34 ±0,70	33,87 ±0,51
[Burrows et al. 1999a]	31,55 ±0,82	48,43 ±1,26	47,40 ±1,23	52,53 ±1,37	47,00 ±1,22	35,18 ±0,92
Mittelwert ±1σ	31,17 ±0,33	47,13 ±1,32	45,93 ±1,39	51,13 ±1,36	46,56 ±0,31	34,29 ±0,63
diese Arbeit	31,17 ±1,12	48,54 ±1,75	47,45 ±1,71	52,71 ±1,90	47,06 ±1,69	35,06 ±1,26

Tabelle 5.11: Vergleich der bei Raumtemperatur ($298\text{ K} \pm 5\text{ K}$) gemessenen Ozonabsorptionsquerschnitte bei einer Quecksilberemissionslinie (576.96 nm) und verschiedenen Linien des Helium–Neon–Lasers.

stimmen bei allen Wellenlängen sehr gut mit den mit dem GOME–Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitten überein. Die von Brion und Mitarbeitern und von Anderson und Mauersberger gemessenen Absorptionsquerschnitte sind 1–3,7% kleiner, stimmen aber mit den SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitten innerhalb der Fehlergrenzen überein. Die Absorptionsquerschnitte von Di Sarra und Mitarbeitern hingegen sind zwischen 7 und 8 % kleiner. Die Absorptionsquerschnitte bei der Quecksilberemissionslinie bei 576,96 nm, die von Hearn und von Griggs bestimmt wurden, sind wie die Absorptionsquerschnitte von Brion und Mitarbeitern und von Anderson und Mauersberger etwa 2% kleiner. Der von Inn und Tanaka gemessene Absorptionsquerschnitt ist deutlich kleiner. Insgesamt stimmen die SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitte mit den meisten Messungen und folglich auch mit dem Mittelwert der Messungen innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Im nahinfraroten Spektralbereich haben Anderson, Huppalo und Mauersberger Absorptionsquerschnitte bei 13 einzelnen Wellenlängen zwischen 750 und 950 nm bei Raumtemperatur bestimmt. In diesem Wellenlängenbereich liegen auch Absorptionsquerschnitte von Brion und Mitarbeitern (bis 830 nm) [Brion et al. 1998] und mit dem GOME–

²¹Wert zitiert nach [Griggs 1968].

Wellenlänge in nm	Absorptionsquerschnitt in 10^{-23} cm ² gemessen von			
	Anderson et al. 1993	Brion et al. 1998	Burrows et al. 1999	diese Arbeit
755	31,94 ± 0,35	33,59 ± 0,50	40,69 ± 1,34	35,00 ± 1,30
760	27,20 ± 0,29	28,56 ± 0,43	35,42 ± 1,17	29,64 ± 1,10
765	25,39 ± 0,25	26,16 ± 0,39	33,50 ± 1,11	27,45 ± 1,06
770	25,09 ± 0,24	25,78 ± 0,39	32,97 ± 1,09	26,91 ± 1,00
802	14,62 ± 0,15	15,29 ± 0,23	–	16,00 ± 0,59
817	21,57 ± 0,18	22,64 ± 0,34	–	23,49 ± 0,87
838	7,49 ± 0,17	–	–	8,16 ± 0,30
853	14,17 ± 0,16	–	–	15,66 ± 0,58
877	3,68 ± 0,04	–	–	4,23 ± 0,16
889	5,11 ± 0,05	–	–	5,77 ± 0,21
898	6,20 ± 0,06	–	–	7,16 ± 0,26
933	1,61 ± 0,03	–	–	1,74 ± 0,06
944	4,07 ± 0,05	–	–	4,60 ± 0,17

Tabelle 5.12: Vergleich der bei Raumtemperatur gemessenen Ozonabsorptionsquerschnitte bei 13 Wellenlängen in den Wulf-Banden.

Spektrometer gemessene Absorptionsquerschnitte (bis 794 nm) [Burrows et al. 1999a] vor. Die Absorptionsquerschnitte sind in Tabelle 5.12 zusammengestellt. Die in den verschiedenen Experimenten bestimmten Absorptionsquerschnitte differieren sehr: Die Absorptionsquerschnitte von Brion und Mitarbeitern sind 3–5% kleiner als die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte, die von Anderson, Huppalo und Mauersberger gemessenen Absorptionsquerschnitte sind 5–13% kleiner, während die mit dem GOME-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte 16–23% größer sind. Damit stimmen die Absorptionsquerschnitte von Brion und Mitarbeitern innerhalb der Fehlergrenzen mit den SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitten überein. Die mit dem GOME-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte sind, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, im Wellenlängenbereich zwischen 610 und 794 nm durch Probleme mit Streulicht und Instabilitäten im experimentellen Aufbau sehr fehlerbehaftet. Dies erklärt die großen Abweichungen. Der Vergleich der SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitte mit den Absorptionsquerschnitten von Anderson, Huppalo und Mauersberger ist schwierig, da diese Absorptionsquerschnitte mit einer geringen Wellenlängengenauigkeit und einer geringen Auflösung gemessen wurden. Anderson, Huppalo und Mauersberger haben zur Bestimmung der Ozonkonzentration den von ihnen gemessenen Absorptionsquerschnitt bei 632,8 nm [Anderson und Mauersberger 1992] benutzt. Dieser Absorptionsquerschnitt ist 3% kleiner als der mit dem SCIAMACHY-Spektrometer bei dieser Wellenlänge gemessene Absorptionsquerschnitt. Die Bestimmung der Ozonkonzentration mit einem 3% kleineren Absorptionsquerschnitt läßt erwarten, dass die Absorptionsquerschnitte von Anderson, Huppalo und Mauersberger auch im nahinfraroten Spektralbereich 3% kleiner sind. Die geringere Auflösung im Experiment

von Anderson, Huppalo und Mauersberger führt dazu, dass die Absorptionsquerschnitte in den Maxima der Wulf-Banden für Wellenlängen größer 850 nm systematisch 2–3% kleiner sind als bei den Messungen mit dem SCIAMACHY-Spektrometer. Bei den anderen Absorptionsquerschnitten ist der Einfluss der geringeren Auflösung kleiner als 1%. Beide Effekte, die Bestimmung der Ozonkonzentration mit einem 3% kleineren Absorptionsquerschnitt und die geringere Auflösung, lassen systematische Abweichungen von 4–6% erwarten. Damit können die Abweichungen zwischen den Absorptionsquerschnitten von Anderson, Huppalo und Mauersberger und den SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitten teilweise, aber nicht vollständig erklärt werden.

Vergleich mit kontinuierlichen Literaturspektren

Nachdem die Ozonabsorptionsquerschnitte im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich bei einzelnen Wellenlängen verglichen wurden, folgt der Vergleich mit Literaturabsorptionsquerschnitten über breitere Wellenlängenbereiche. Es liegen mehrere Datensätze mit Absorptionsquerschnitten vor, jedoch wurden nicht in allen Experimenten die absoluten Absorptionsquerschnitte bestimmt, sondern in zwei Datensätzen wurden die Absorptionsquerschnitte auf vorliegende Literaturwerte skaliert.

Di Sarra und Mitarbeiter haben Absorptionsquerschnitte im Maximum der Chappuisbande (590–610 nm) bei zwei Temperaturen mit einer Auflösung von 0,05 nm und einem Fehler von 4% gemessen [Amoruso et al. 1990]. Absorptionsquerschnitte zwischen 410 und 760 nm wurden von Burkholder und Talukdar bei vier Temperaturen mit einer Auflösung von 0,2 nm relativ zu den Absorptionsquerschnitten bei Raumtemperatur bestimmt [Burkholder und Talukdar 1994]. Die Absorptionsquerschnitte bei Raumtemperatur wurden auf die Absorptionsquerschnitte skaliert, die Anderson und Mauersberger bei fünf Helium-Neon-Laserwellenlängen gemessen haben [Anderson und Mauersberger 1992]. Den Fehler der relativen Absorptionsquerschnitte geben Burkholder und Talukdar mit $\pm 1\%$ im Maximum der Chappuisbande und $\pm 5\%$ bei 420 nm an. Brion und Mitarbeiter haben Absorptionsquerschnitte zwischen 350 und 830 nm bei 295 K und zwischen 515 und 650 nm bei 218 K mit einer Auflösung von 0,02 nm und einem Fehler von 1,5% in der Chappuisbande bestimmt [Brion et al. 1998]. Mit dem GOME-Spektrometer wurden Absorptionsquerschnitte bis 794 nm bei fünf Temperaturen mit einer Auflösung von 0,3 nm und einem Fehler von 2,6% im Maximum der Chappuisbande gemessen [Burrows et al. 1999a]. Absorptionsspektren mit einer Auflösung von 5 cm^{-1} ²² und hoher Wellenlängengenauigkeit wurden am IUP mit einem Fourier-Transform-Spektrometer bei zwei Gesamtdrücken und fünf Temperaturen gemessen [Voigt 1998], [Voigt et al. 2001]. Die absoluten Absorptionsquerschnitte wurden durch Skalierung auf die integrierten Absorptionsquerschnitte, die mit dem GOME-Spektrometer gemessen wurden, bestimmt. Die Absorptionsquerschnitte bei einem Gesamtdruck von 100 mbar weisen aufgrund der verwendeten geringen Teilchenzahldichten und Instabilitäten im experimentellen Aufbau große systematische Fehler auf. Deshalb werden nur die Absorptionsquerschnitte, die bei einem Gesamtdruck von 1000 mbar gemessen wurden, in den Vergleich einbezogen.

Literaturabsorptionsquerschnitte, deren Auflösung zehnmal größer ist als die Auflösung der mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte [Brion et al. 1998], werden mit der SCIAMACHY-Instrumentenfunktion (siehe Tabelle

²²Eine Auflösung von 5 cm^{-1} entspricht einer Auflösung von 0,18 nm bei 600 nm

B.10 im Anhang) gefaltet. Dabei wird die Breite der Instrumentenfunktion über einen Kanal als konstant angesehen. Da die Ozonabsorptionsquerschnitte in der Chappuis-Bande keine schmalbandigen Strukturen besitzen, ändert die Faltung die absoluten Absorptionsquerschnitte zwischen 500 und 700 nm kaum, sondern führt hauptsächlich zu einer Reduzierung des Rauschens.

Um die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte bei einzelnen Temperaturen mit den Literaturabsorptionsquerschnitten zu vergleichen, wurden die Literaturabsorptionsquerschnitte durch die SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitte dividiert. Das Ergebnis sind die relativen Abweichungen der Literaturabsorptionsquerschnitte von den SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitten, die sich auch bei starker Variation der absoluten Absorptionsquerschnitte gut über breite Wellenlängenbereiche vergleichen lassen. Sie sind in den Abbildungen 5.18 und 5.19 gezeigt.

Die Literaturabsorptionsquerschnitte stimmen mit den SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitten im Maximum der Chappuis-Bande bei allen Temperaturen auf $\pm 4\%$ überein. Eine Übereinstimmung der Literaturabsorptionsquerschnitte innerhalb von $\pm 4\%$ bei Raumtemperatur wurde auch schon in [Orphal 2002] festgestellt. Eine Ausnahme sind die Absorptionsquerschnitte von Di Sarra und Mitarbeitern [Amoruso et al. 1990], die bei Raumtemperatur 7–8% und bei 230 K 6–8% kleiner sind als die SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitte. In den Flügeln der Chappuis-Bande werden die Abweichungen zwischen den Absorptionsquerschnitten größer, da die Absorptionsquerschnitte kleiner werden und Instabilitäten in den experimentellen Aufbauten größere Fehler verursachen.

Die mit dem GOME-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte [Burrows et al. 1999a] und die darauf skalierten, mit einem Fourier-Transform-Spektrometer (FTS) bei einem Gesamtdruck von 1000 mbar gemessenen Absorptionsquerschnitte [Voigt 1998, Voigt et al. 2001] stimmen bei allen Messtemperaturen zwischen 500 und 610 nm (GOME) bzw. zwischen 460 und 720 nm (FTS) innerhalb von $\pm 3\%$, d. h. innerhalb der Fehlergrenzen, mit den SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitten überein. Die großen Abweichungen zwischen den mit dem GOME- und dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitten lassen sich auf Probleme in den mit dem GOME-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitten in Kanal 4 zurückführen. Innerhalb der Fehlergrenzen sind die mit dem GOME-Spektrometer und mit dem FTS gemessenen Absorptionsquerschnitte bei 223 K systematisch 1% und bei 203 K systematisch 3% größer.

Die Absorptionsquerschnitte von Burkholder und Talukdar [Burkholder und Talukdar 1994] wurden bei Raumtemperatur auf die Absorptionsquerschnitte von Anderson und Mauersberger [Anderson und Mauersberger 1992] skaliert. Da die Absorptionsquerschnitte von Anderson und Mauersberger bei den verschiedenen Wellenlängen zwischen 1,4% und 3,7% kleiner als die mit dem SCIAMACHY gemessenen Absorptionsquerschnitte sind, sind auch die Absorptionsquerschnitte von Burkholder und Talukdar zwischen 520 und 620 nm um bis zu 3,7% kleiner als die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte. Die Absorptionsquerschnitte bei tiefen Temperaturen wurden von Burkholder und Talukdar relativ zu den Absorptionsquerschnitten bei Raumtemperatur gemessen, deshalb sind auch sie im Maximum der Chappuis-Bande zwischen 2 und 5% kleiner.

Die Absorptionsquerschnitte von Brion und Mitarbeitern [Brion et al. 1998] wie-

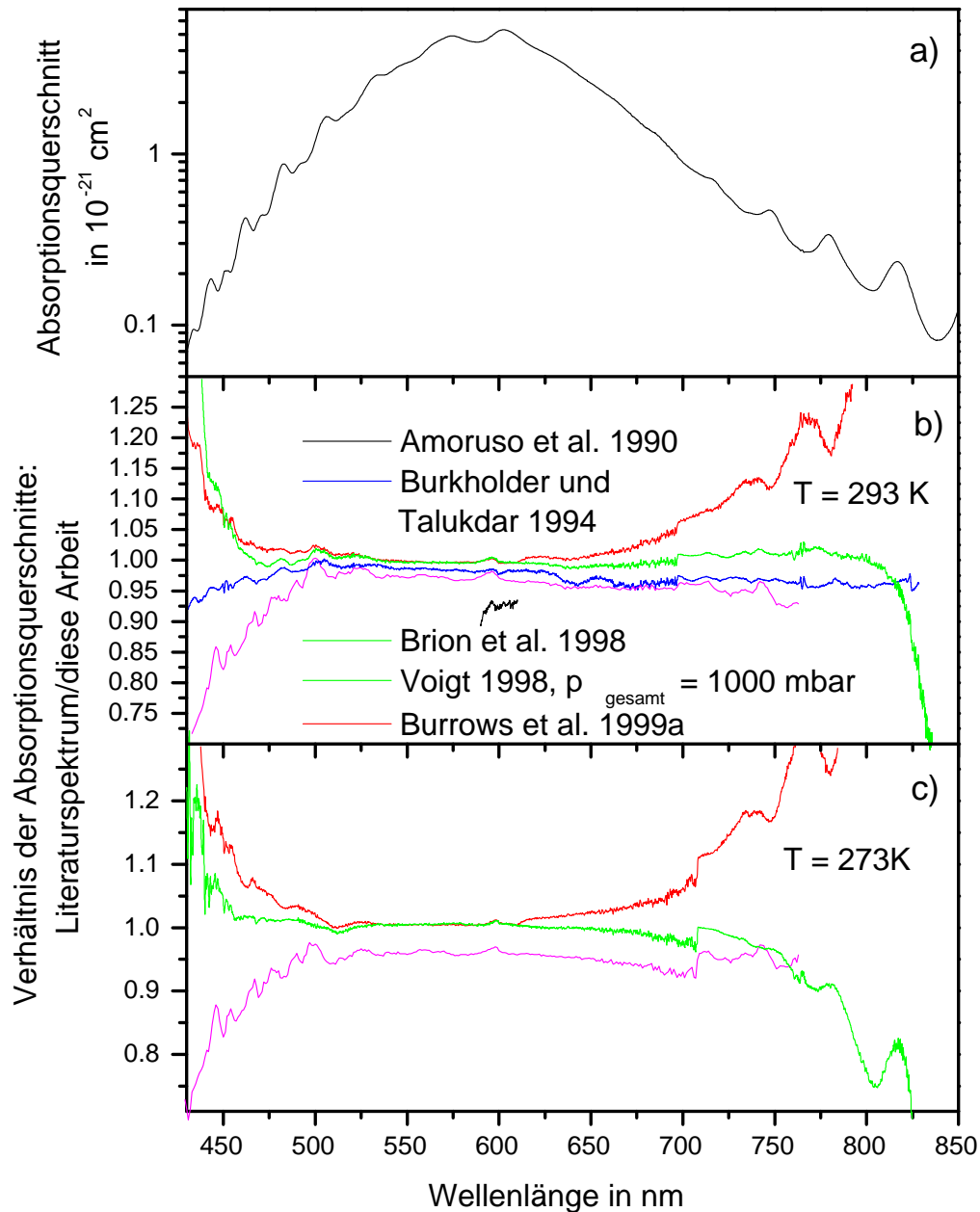


Abbildung 5.18: a) Mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessene absolute Absorptionsquerschnitte von Ozon und Literaturspektren im Wellenlängenbereich von 430 bis 850 nm bei Raumtemperatur. b) Das Verhältnis der SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitte zu verschiedenen Literaturspektren bei $(293 \pm 6) \text{ K}$ und $(273 \pm 7) \text{ K}$.

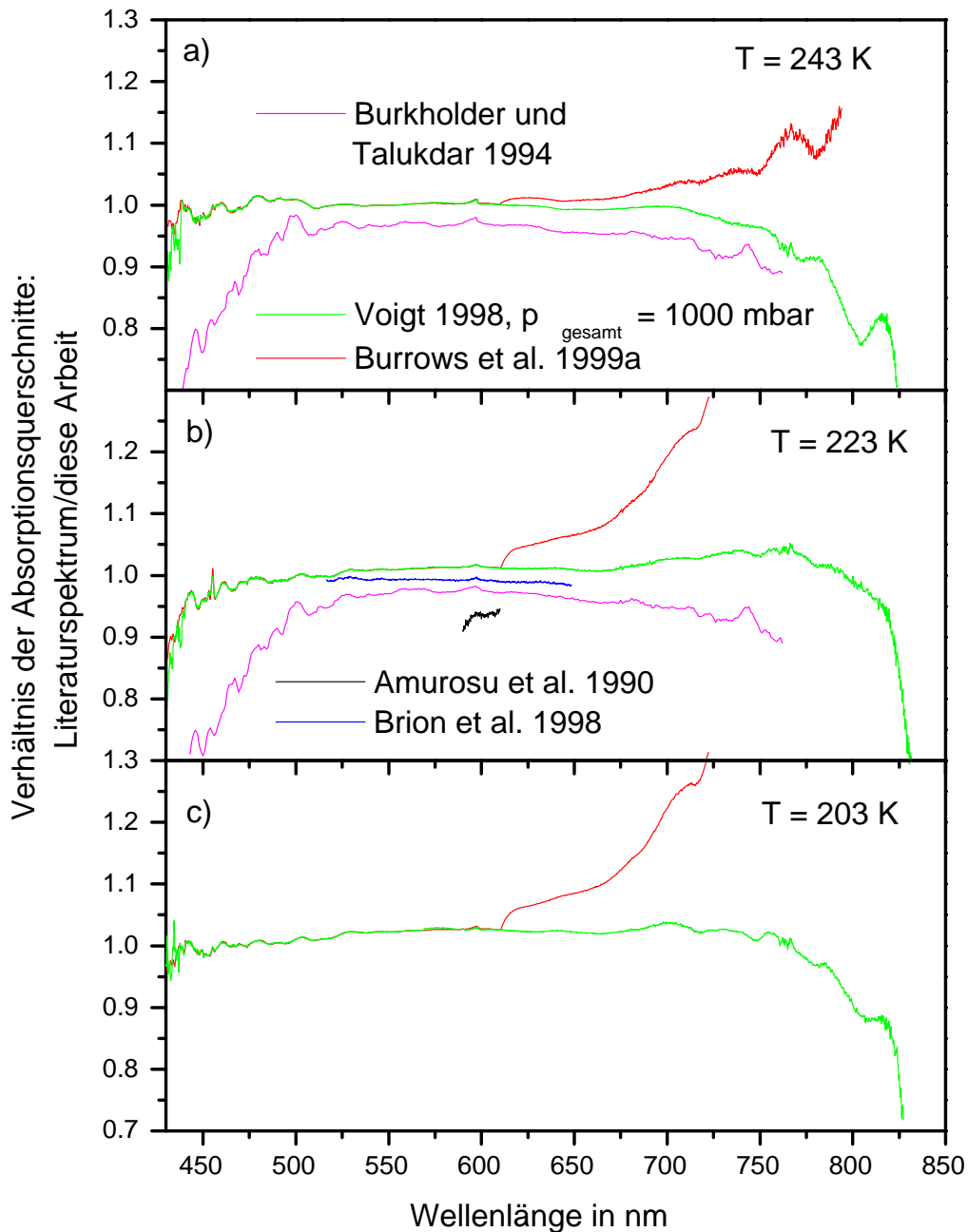


Abbildung 5.19: Das Verhältnis der mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte von Ozon zwischen 430 und 850 nm bei a) (243 ± 3) K, b) (223 ± 5) K und c) (203 ± 1) K zu verschiedenen Literaturspektren.

derum stimmen sehr gut mit den SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitten überein: Bei Raumtemperatur betragen die Abweichungen zwischen 450 und 800 nm weniger als 4% und im Maximum der Chappuis–Bande sind die Absorptionsquerschnitte von Brion und Mitarbeitern 2% kleiner. Bei 218 K betragen die Abweichungen zwischen $-0,5\%$ und $-1,5\%$ zwischen 515 und 650 nm.

Bei allen Temperaturen tritt in den SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitten zwischen 590 und 599 nm, also am Rand von Kanal 3, eine Abweichung von Literaturabsorptionsquerschnitten auf, die auf unkorrigiertes Streulicht zurückzuführen ist. Da die Ozonabsorptionsquerschnitte in einem O_3/O_2 –Fluß gemessen wurden, sind in den Ozonabsorptionsquerschnitten Absorptionen in der O_2 –A–Bande bei 760 nm zu erkennen.

Im Folgenden wird die Temperaturabhängigkeit der Absorptionsquerschnitte im Maximum und im kurzwelligen Flügel der Chappuis–Bande behandelt. Die Temperaturabhängigkeit des langwelligen Flügels der Chappuis–Bande, der von den den Wulf–Banden überlagert wird, wird in Kapitel 5.2.4 beschrieben. Im Maximum der Chappuis–Bande, zwischen 550 und 650 nm zeigen die Literaturabsorptionsquerschnitte keine oder nur eine geringe Temperaturabhängigkeit [Orphal 2002, 2003]. In den Flügeln der Chappuis–Bande nehmen mit abnehmender Temperatur der Absorptionsmaxima zu und die Absorptionsminima ab [Orphal 2002, 2003]. Außerdem beobachtet man eine Verschiebung der Absorptionsmaxima und –minima zu kürzeren Wellenlängen mit abnehmender Temperatur [Burrows et al. 1999a], [Voigt et al. 2001]. Diese Verschiebung tritt auch in den mit dem SCIAMACHY–Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitten auf. Für Temperaturabhängigkeit der absoluten Absorptionsquerschnitte im kurzwelligen Flügel der Chappuis–Bande findet man in den Literaturabsorptionsquerschnitten unterschiedliche Ergebnisse: Die mit dem GOME–Spektrometer [Burrows et al. 1999a] und mit einem FTS [Voigt 1998, Voigt et al. 2001] gemessenen Absorptionsquerschnitte zeigen keine systematische Abhängigkeit der Absorptionsquerschnitte von der Temperatur. Dagegen haben Burkholder und Talukdar bei ihrer Messung der Absorptionsquerschnitte bei tiefen Temperaturen relativ zu denen bei Raumtemperatur eine systematischen Abnahme der absoluten Absorptionsquerschnitte mit abnehmender Temperatur gefunden [Burkholder und Talukdar 1994]. Zwischen 298 K und 220 K geben sie für den Wellenlängenbereich von 445 bis 462 nm eine Abnahme von 20% und bei 420 nm eine Abnahme von 40%. Die mit dem SCIAMACHY–Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte nehmen ebenfalls mit abnehmender Temperatur ab, allerdings nicht systematisch. Die Abnahme ist deutlich geringer als bei den Absorptionsquerschnitten von Burkholder und Talukdar, sie beträgt zwischen 445 und 462 nm etwa 5% und bei 420 nm 15%. Auch Brion und Mitarbeiter haben schon in ihren Messungen eine geringere Abnahme der Absorptionsquerschnitte bei 520 nm als Burkholder und Talukdar festgestellt [Brion et al. 1998]. Weitere Messungen sind notwendig, um die unterschiedlichen Ergebnisse zur Temperaturabhängigkeit der Absorptionsquerschnitte im kurzwelligen Flügel der Chappuis–Bande zu klären.

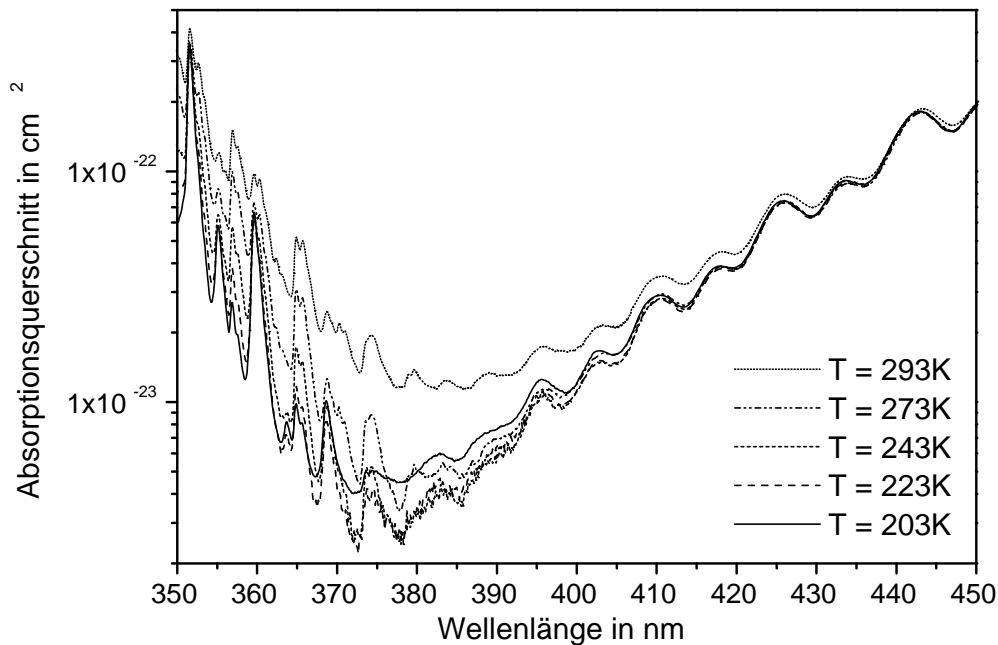


Abbildung 5.20: Mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessene Absorptionsquerschnitte von Ozon bei zwischen 350 und 450 nm im Temperaturbereich von 203 bis 293 K.

5.2.3 Temperaturabhängigkeit der Absorptionsquerschnitte zwischen 350 und 450 nm

Die Temperaturabhängigkeit der SCIAMACHY-Ozonabsorptionsquerschnitte zwischen 350 und 450 nm ist in Abbildung 5.20 dargestellt. Aufgrund der temperaturabhängigen Boltzmannverteilung der Besetzung auf die Vibrations- und Rotationszustände im Ozongrundzustand und früherer temperaturabhängiger Messungen der Hartley- und Huggins-Banden [Simons et al. 1973], [Astholz et al. 1982], [Bass und Paur 1985], [Molina und Molina 1986], [Malicet et al. 1995], [Voigt 1998], [Voigt et al. 2001] [Burrows et al. 1999a] erwartet man folgendes Temperaturverhalten zwischen 350 und 380 nm:

- Die Absorptionsquerschnitte des unter den Huggins-Banden liegenden Ausläufers des Hartley-Kontinuums nehmen mit abnehmender Temperatur ab.
- Die differentiellen Strukturen der Huggins-Banden ändern sich. Die Intensität von Vibrationsbanden, die durch Absorption aus $^1A_1(0,0,0)$ -Grundzustand entstehen (kalte Banden), nimmt mit abnehmender Temperatur zu, die Intensität von Vibrationsbanden, die durch Absorption aus angeregten Vibrationszuständen des Grundzustandes entstehen (heiße Banden), nimmt mit abnehmender Temperatur ab.

Bei einer Wellenlänge von ungefähr 380 nm liegt das kurzwellige Ende der Chappuis-Bande, deren Temperaturverhalten in [Burkholder und Talukdar 1994], [Voigt 1998], [Voigt et al. 2001] und [Burrows et al. 1999a] gemessen wurde. Auch in diesem Wellenlängenbereich nehmen die absoluten Absorptionsquerschnitte mit der Temperatur ab und die differentiellen Strukturen zu.

Die differentiellen Strukturen in den SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitten verhalten sich im Temperaturbereich von 203–293 K wie erwartet. Die auftretenden kalten und heißen Banden in den Huggins-Banden werden in Kapitel 5.9.1.1 näher untersucht, die Banden am kurzwelligen Ende der Chappuis-Bande in Kapitel 5.9.1.2. Die absoluten Absorptionsquerschnitte bei 203 K zeigen jedoch ein unerwartetes Verhalten: Sie sind zwischen 370 und 410 nm größer als die Absorptionsquerschnitte bei 223 K und 243 K. Diese unerwartete Temperaturabhängigkeit ist auch in den mit einem Fourier-Transformspektrometer bei einem Gesamtdruck von 1000 mbar gemessenen Absorptionsquerschnitten [Voigt 1998], [Voigt et al. 2001] deutlich zu erkennen. Es existieren drei weitere Messreihen der Ozonabsorptionsquerschnitte zwischen 350 und 450 nm in demselben Temperaturbereich, die mit verschiedenen Spektrometern durchgeführt wurden: eine Messreihe mit einem Fourier-Transformspektrometer bei einem Gesamtdruck von 100 mbar [Voigt 1998], [Voigt et al. 2001], eine Messreihe mit dem GOME-Spektrometer [Burrows et al. 1999a] und eine Messreihe mit dem SCIAMACHY-Spektrometer bei einem geringeren Partialdruck (für Region V) als die zur Erstellung der Absorptionsquerschnitte verwendeten Messungen. In allen drei Messreihen ist der Effekt andeutungsweise enthalten, jedoch sind die Fehler durch Lampendrift für eine eindeutige Aussage zu groß.

Bei der Beurteilung des Effektes muss berücksichtigt werden, dass alle Messreihen mit der gleichen Absorptionszelle und dem annähernd gleichen Messablauf durchgeführt wurden, so dass systematische Fehler durch den Versuchsaufbau, wie z. B. die Änderung der Intensität der benutzten Lichtquelle (Lampendrift), Instabilitäten der Zelle und Kondensation auf der Spiegeln der Zelle, nicht ausgeschlossen werden können. Die Lampendrift durch Schwankungen der jeweils benutzten Lichtquelle wurde bei allen Messreihen kontrolliert und ist bei den Messungen mit dem SCIAMACHY-Spektrometer kleiner als der beobachtete Effekt. Systematische Instabilitäten der Zelle bei der Abkühlung oder bei Veränderung des Druckes in der Zelle und dadurch verursachte systematische Lampendriffs spielen keine Rolle, da das Lampenspektrum bei der gleichen Temperatur und dem gleichen Gesamtdruck in der Zelle wie das Absorptionsspektrum aufgenommen wurde. Da der Siedepunkt von O_3 bei 162,64 K und von O_2 bei 90,18 K [Wiberg 1995] liegt, ist bei einer Temperatur von 203 K die Zelle nicht so kalt, dass O_2 und insbesondere O_3 während der Absorptionsmessung auf den Spiegeln auskondensieren und die Transmission ändern können. Da der Ozonpartialdruck sehr viel geringer als der Sättigungsdampfdruck bei 203 K ist, kann es auch nicht durch Übersättigung zur Kondensation kommen. Jedoch können bisher unbekannt systematische Veränderungen des Versuchsaufbaus mit der Temperatur für die höheren Absorptionsquerschnitte bei tiefen Temperaturen verantwortlich sein.

Ein weiterer möglicher Grund für die höheren Absorptionsquerschnitte bei 203 K ist eine mit abnehmender Temperatur zunehmende Absorption von Verunreinigungen. Es müßte sich dabei um eine breitbandige Absorption handeln, da in dem Absorptionsspektrum von Ozon bei 203 K keine zusätzlichen schmalbandigen Absorptionsbanden

auftreten. Der bei den Messungen verwendete Sauerstoff enthält 5 Vol.-ppm Stickstoff (siehe Tabelle A.4). Aus Stickstoff und Sauerstoff kann sich im Ozonisorator NO und daraus durch Reaktion mit O₃ NO₂ bilden, das bei tiefen Temperaturen zu N₂O₄ dimerisiert. Jedoch ist in den gemessenen Ozonabsorptionsspektren bei 293 K keine NO₂-Absorption zu erkennen, so dass die mögliche Verunreinigung durch NO₂ sehr gering ist. Die aus der möglichen Teilchenzahldichte von NO₂ abgeschätzte Absorption von N₂O₄ im Wellenlängenbereich von 350 bis 400 nm ist bei 203 K zu gering, um den beobachteten Effekt zu erklären. Außer N₂O₄ können sich N₂O₃ und N₂O₅ bilden, doch auch deren mögliche Absorption ist geringer als der beobachtete Effekt. Der verwendete Sauerstoff enthält neben N₂ auch Spuren von Wasser und Kohlenwasserstoffen. Daraus können sich möglicherweise HNO₂, HNO₃, H₂CO, CH₃NO₂ und CH₃NO₃ bilden. Diese Spezies besitzen zum Teil Absorptionsbanden, die im gemessenen Ozonabsorptionsspektrum nicht zu finden sind (HNO₂, H₂CO). Bei allen Stoffen ist die mögliche Absorption zu gering, um den Effekt zu erklären. Somit können die zunehmenden Absorptionsquerschnitte bei 203 K nicht durch die Absorption von Verunreinigungen erklärt werden.

Da Unreinheiten und systematische Fehler vermutlich nicht die Ursache sind, könnte der Effekt durch die Absorption eines unbekanntes Absorbers verursacht werden, der sich bei tiefen Temperaturen bildet. Da sich in der Zelle nur O₂ und O₃ befinden, können sich bei tiefen Temperaturen folgende Komplexe bilden: O₂ ··· O₂, O₃ ··· O, O₃ ··· O₃ und O₃ ··· O₂. Der Komplex O₂ ··· O₂ besitzt mehrere Absorptionsbanden zwischen 330 und 650 nm [Greenblatt et al. 1990], [Newnham und Ballard 1998], [Naus und Ubachs 1999], die im gemessenen Absorptionsspektrum nicht vorliegen, so dass er zur Erklärung nicht in Frage kommt. O₃ ··· O und O₃ ··· O₃ wurden bisher nur in einer Sauerstoff- bzw. Argonmatrix bei 11 K durch Infrarotspektroskopie beobachtet [Schriver-Mazzuoli et al. 1995], [Bahou et al. 2001]. Über das Ozondimer wurde auch eine *ab-initio* Studie durchgeführt [Slanina und Adamowicz 1993], in der die Struktur, die Dimerisierungsenergie und die Monomer-Dimer-Verschiebungen der Vibrationsfrequenzen berechnet werden. Durch die Photodissoziation von O₃ durch das Analysenlicht werden in der Zelle in geringer Konzentration Sauerstoffatome erzeugt, so dass eine Bildung von O₃ ··· O möglich ist. Wenn bei tiefen Temperaturen Absorption von O₃ ··· O oder O₃ ··· O₃ vorliege würde, müßte der Effekt quadratisch vom Ozonpartialdruck abhängen. Das Verhältnis der Ozonpartialdrücke bei der Messung der Ozonabsorptionsquerschnitte zwischen 350 und 450 nm mit dem SCIAMACHY-Spektrometer und mit einem Fourier-Transformspektrometer [Voigt 1998] betrug etwa 5:1, der auftretende Effekt ist jedoch etwa gleich groß. Damit ist eine Bildung von O₃ ··· O oder O₃ ··· O₃ unwahrscheinlich, es liegen aber nicht genug Messungen bei verschiedenen Partialdrücken für eine eindeutige Aussage vor. Am wahrscheinlichsten ist eine Bildung des Komplexes O₃ ··· O₂ analog zu der Bildung der Komplexe O₃ ··· X₂ (X = Cl, Br), die in einer Argonmatrix bei 11 K beobachtet wurden [Bahou et al. 1997]. Der Komplex O₃ ··· O₂ ist bisher noch nicht spektroskopisch oder theoretisch untersucht worden. Falls er existiert und in diesem Wellenlängenbereich absorbiert, würde er eine Rolle in der Atmosphärenchemie spielen.

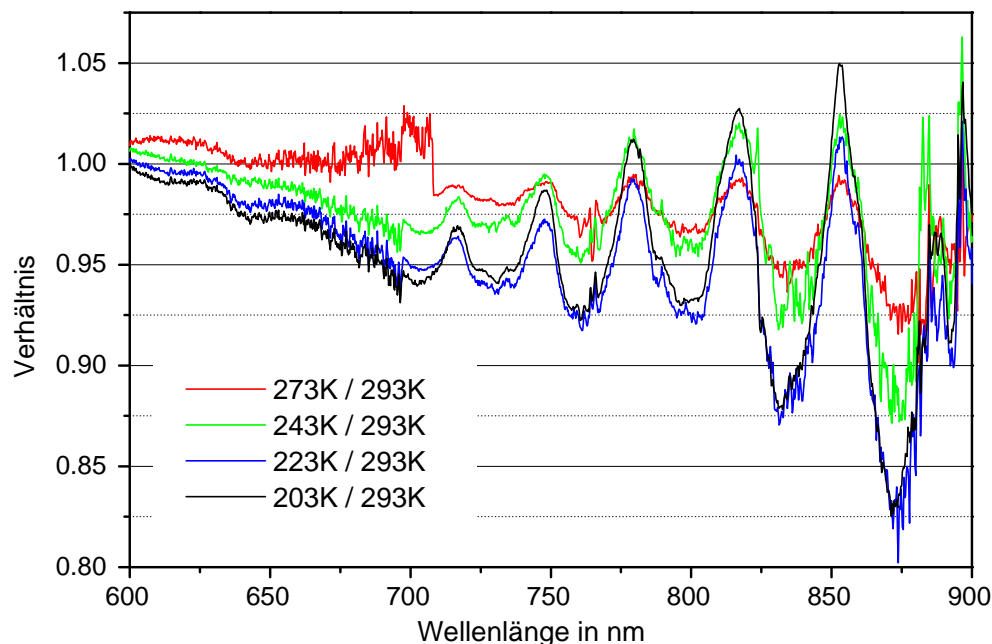


Abbildung 5.21: Verhältnis der mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte von Ozon bei 273 K, 243 K, 223 K und 203 K zu den Absorptionsquerschnitten bei 293 K.

5.2.4 Temperaturabhängigkeit der Absorptionsquerschnitte in den Wulf-Banden

Die Temperaturabhängigkeit der Ozonabsorptionsquerschnitte über den gesamten Wellenlängenbereich der Wulf-Banden (650–1100 nm) ist bisher noch nicht untersucht worden. Für den Wellenlängenbereich zwischen 650 und 800 nm liegen drei Messreihen bei verschiedenen Temperaturen vor [Burkholder und Talukdar 1994], [Voigt 1998], [Voigt et al. 2001], [Burrows et al. 1999a]. Das in diesen Studien gemessene Temperaturverhalten der Absorptionsquerschnitte ist gegensätzlich: Burkholder und Talukdar messen eine Abnahme der Ozonabsorptionsquerschnitte zwischen 650 und 760 nm mit abnehmender Temperatur. Die mit dem GOME-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte [Burrows et al. 1999a] und die darauf skalierten, mit einem Fourier-Transformspektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte zeigen eine geringe Zunahme der Absorptionsquerschnitte mit abnehmender Temperatur, wobei Probleme mit Streulicht (GOME-Spektrometer) und Lampendrifts sichtbar sind.

Das Verhältnis der mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte bei 273 K, 243 K, 223 K und 203 K zu den Absorptionsquerschnitten bei 293 K in Abbildung 5.21 gezeigt. Aus dem Fehler der Absorptionsquerschnitte in diesem

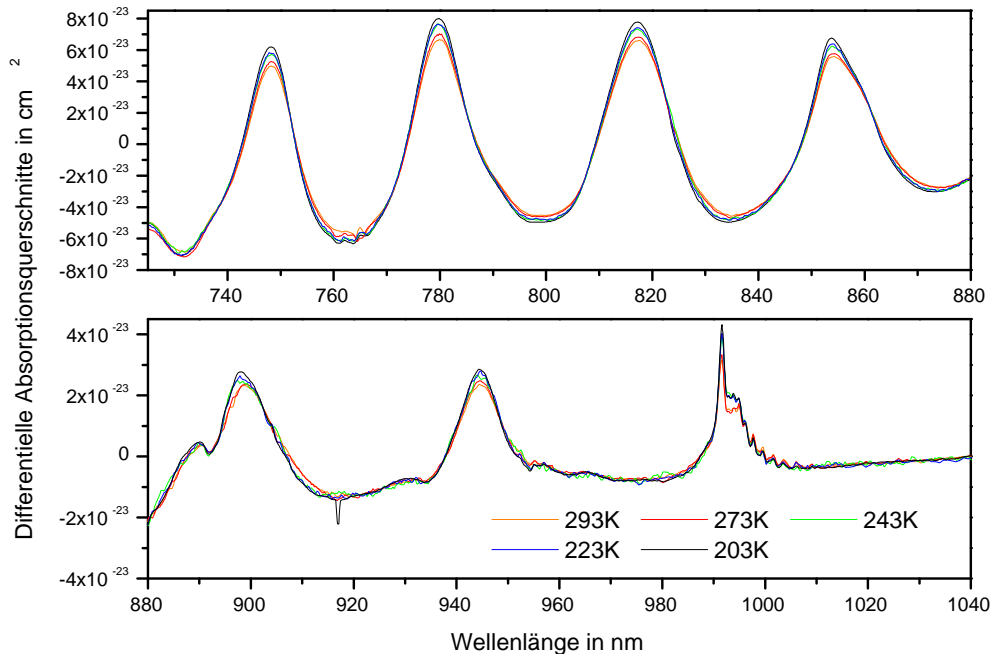


Abbildung 5.22: Mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessene differentielle Absorptionsquerschnitte von Ozon in den Wulfbanden bei 203–293 K.

Wellenlängenbereich (Tabelle 5.8) folgt für das Verhältnis zweier Spektren ein Fehler von 5%. Mit Ausnahme des Spektrums bei 203 K nehmen die Absorptionsquerschnitte geringfügig mit abnehmender Temperatur ab. Diese Abnahme ist jedoch nicht signifikant, sondern liegt im Fehlerbereich der Absorptionsquerschnitte. Die wiederum größeren Absorptionsquerschnitte bei 203 K können durch das Temperaturverhalten des Spektrums bei 203 K zwischen 350 und 450 nm verursacht sein, da die Teilmessungen bei verschiedenen Partialdrücken aufeinanderskaliert und aneinandergesetzt wurden und somit Probleme aus einem Wellenlängenbereich in den nächsten übertragen werden können.

Die differentiellen Absorptionsquerschnitte in den Wulfbanden (Abbildung 5.22) nehmen mit abnehmender Temperatur zu. Die Zunahme beträgt zwischen 293 und 203 K ungefähr 15% im Wellenlängenbereich von 760 bis 840 nm. Die Zunahme der differentiellen Absorptionsquerschnitte mit den Temperatur zeigt, dass alle Vibrationsbanden in den Wulf-Banden durch Absorptionen aus dem ${}^1A_1(0,0,0)$ -Grundzustand entstehen, es sich also um kalte Banden handelt. Auch die Intensitäten der in Abbildung 5.22 nicht gezeigten Vibrationsbanden bei 945 nm und 991 nm nehmen mit abnehmender Temperatur zu. Dies widerlegt die Zuordnung in [Banichevich et al. 1993], die diese Banden als heiße Banden zuordnen, und bestätigt die Zuordnung von Anderson und Mauersberger 1995, die alle Wulf-Banden Absorptionen aus dem ${}^1A_1(0,0,0)$ -Grundzustand zuordnen [Anderson und Mauersberger 1995].

Spektrum	Temperatur in K	Spektralbereich in nm
NO2_293K.dat	293	230 – 930
NO2_273K.dat	273	233 – 890
NO2_243K.dat	243	233 – 890
NO2_223K.dat	223	233 – 769
NO2_203K.dat	203	241 – 760

Tabelle 5.13: Übersicht über die gemessenen Absorptionsquerschnitte von NO₂

5.3 Absorptionsquerschnitte von NO₂

Dieses Kapitel ist in drei Abschnitte unterteilt. Im ersten Abschnitt werden die neuen, mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte von NO₂ gezeigt und beschrieben. Daran schließt sich im zweiten Abschnitt ein Vergleich der Absorptionsquerschnitte mit Literaturdaten an. Im dritten Abschnitt wird die Parametrisierung der Temperaturabhängigkeit der Absorptionsquerschnitte behandelt.

5.3.1 Absorptionsquerschnitte und Fehler

Absorptionsquerschnitte von Stickstoffdioxid wurden bei fünf verschiedenen Temperaturen zwischen 203 K und 293 K im Spektralbereich von 230–930 nm gemessen. Somit decken die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte sowohl einen breiten Spektralbereich als auch einen breiten Temperaturbereich ab. Eine Übersicht über die gemessenen Spektren ist in Tabelle 5.13 zu finden²³.

Als Beispiel ist in Abbildung 5.23 das bei 293 K gemessene Absorptionsspektrum gezeigt. Die Abhängigkeit der Absorptionsquerschnitte von der Temperatur ist in Abbildung 5.24 dargestellt. Im Gegensatz zu den SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitten wurden die meisten Absorptionsquerschnitte aus der Literatur nur in einem schmalen Spektralbereich und/oder bei weniger Temperaturen gemessen (siehe Tabellen C.5–C.9 im Anhang). Mit dem SCIAMACHY-Spektrometer wurden erstmals Absorptionsquerschnitte bei 203 K aufgenommen, während in der Literatur bisher nur Absorptionsquerschnitte bei 217 K [Harder et al. 1997], 215 K [Nizkorodov et al. 2004] und 213 K [Harwood und Jones 1994] vorliegen.

Das NO₂-Absorptionsspektrum ist ein komplexes Spektrum mit sehr vielen, sehr schmalbandigen Absorptionslinien (vergleiche Bild ??). Die Auflösung des SCIAMACHY-Spektrometers ist im Vergleich zu der Linienbreite der Absorptionslinien²⁴ ge-

²³Die Absorptionsquerschnitte von NO₂ sind im ASCII-Format im Internet unter <http://www.iup.physik.uni-bremen.de/gruppen/molspec/index.html> erhältlich. In den Köpfen der Dateien sind alle relevanten experimentellen Parameter und die Wellenlängen, bei denen die Absorptionsquerschnitte zusammengesetzt wurden, enthalten.

²⁴Die Linienbreite der Absorptionslinien ist durch die Dichte der Linien im Spektrum und durch die Dopplerverbreiterung bestimmt [Orphal 2003]. Die Dopplerverbreiterung der Linien beträgt 0,7 pm bei 400 nm. Bei höheren Drücken wurde eine Druckverbreiterung der Absorptionslinien beobachtet [Vandaele et al. 1998, 2002, 2003], [Voigt 1998], [Voigt et al. 2002], [Nizkorodov et al. 2004]. Typische Werte für

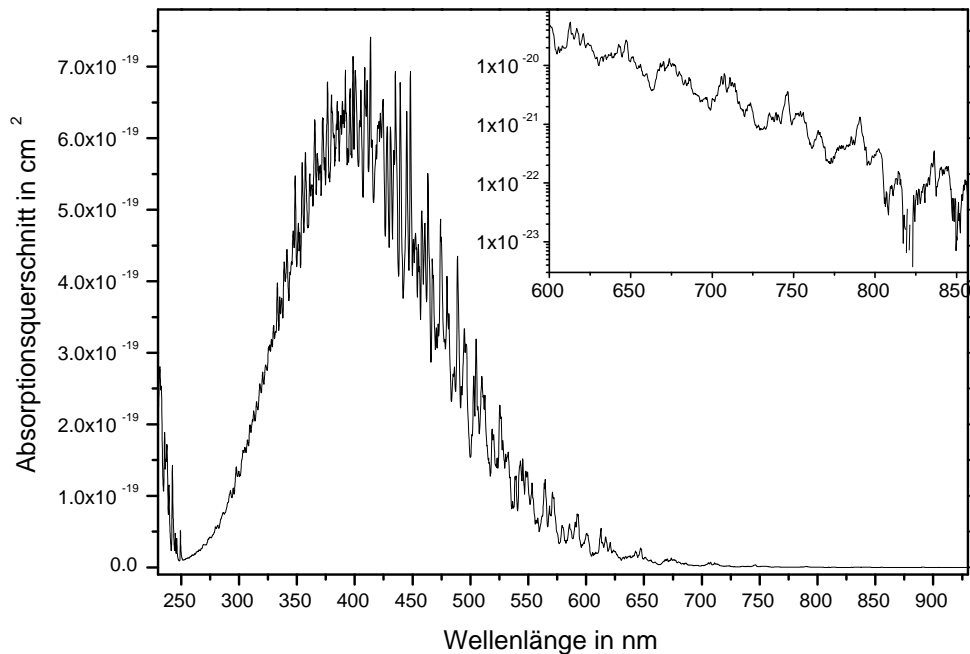


Abbildung 5.23: Mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessene Absorptionsquerschnitte von NO_2 bei 293 K. Im Ecksatz ist die Absorptionsquerschnitte zwischen 600 und 850 nm auf logarithmischer Skala gezeigt.

ring, so dass die Absorptionsbanden nicht vollständig aufgelöst werden. Trotz dieser unvollständigen Auflösung der Absorptionsbanden liegt die Bedeutung der mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte in der Nutzung als Referenzspektren, da sie mit der Instrumentenfunktion und der Abtastung des SCIAMACHY-Spektrometers selbst gemessen und damit besonders für die Auswertung der mit dem SCIAMACHY-Spektrometer aus der Umlaufbahn gemessenen Atmosphärenspektren geeignet sind. Außerdem besitzen sie ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis und nur geringe Fehler durch Instabilitäten während der Messungen. Um genaue Referenzspektren für das SCIAMACHY-Spektrometer aus Literaturabsorptionsquerschnitten zu berechnen, sind vollständig aufgelöste Absorptionsquerschnitte, das Lampenspektrum, mit dem diese vollständig aufgelösten Absorptionsquerschnitte bestimmt wurden, und eine genaue Kenntnis der Instrumentenfunktion des SCIAMACHY-Spektrometers erforderlich [Vandaele et al. 1994, 1996, 1998]. Bei der Faltung muß die Nichtkommutativität von Faltung und Logarithmus (siehe Kapitel 4.5.1) berücksichtigt werden [Vandaele und Carleer 1999]. Die zur Berechnung von Referenzspektren erforderlichen vollständig aufgelösten Absorptionsquerschnitte liegen in der Literatur nicht vor. Mit Ausnahme der vor kur-

Druckverbreiterungskoeffizienten von NO_2 sind in der Größenordnung von $0,1 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ [Vandaele et al. 2003], [Nizkorodov et al. 2004]. $0,1 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ entspricht $1,6 \text{ pm atm}^{-1}$ bei 400 nm.

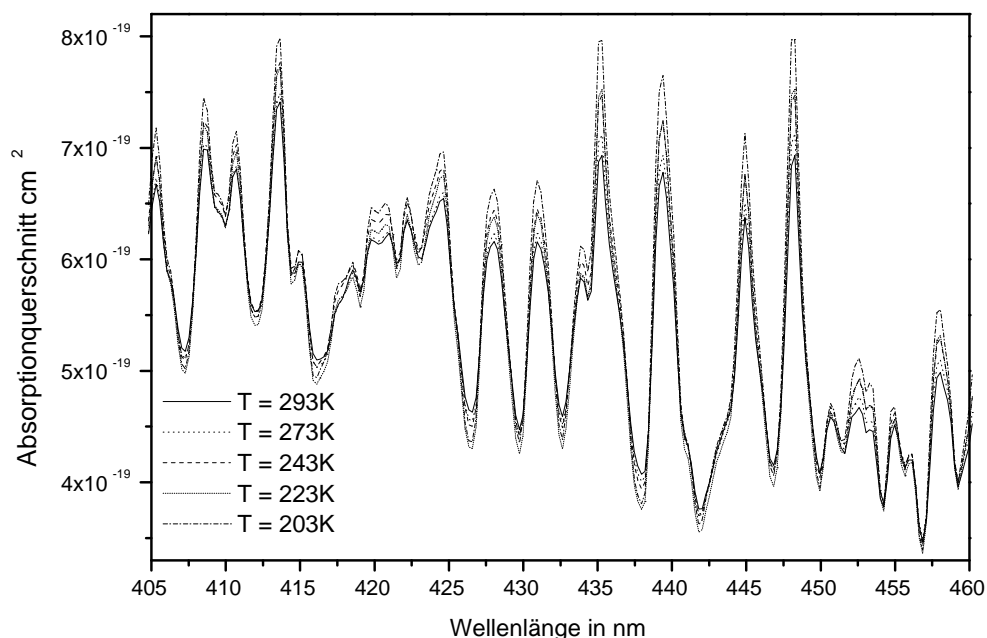


Abbildung 5.24: Mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessene Absorptionsquerschnitte von NO₂ bei Temperaturen zwischen 203 und 293 K im Wellenlängenbereich von 405–460 nm.

zem von Nizkorodov, Sander und Brown gemessenen Absorptionsquerschnitte, die fast vollständig aufgelöst sind ($\Delta\lambda = 0,05 \text{ cm}^{-1}$) [Nizkorodov et al. 2004], ist die Auflösung der Absorptionsbanden in allen vorliegenden, breitbandig gemessenen Absorptionsquerschnitten aus der Literatur durch die instrumentelle Auflösung begrenzt. Die begrenzte Auflösung und kleine Fehler in der Instrumentenfunktion des SCIAMACHY-Spektrometers führen zu Artefakten in den berechneten Referenzspektren, die in den mit dem SCIAMACHY-Spektrometer selbst gemessenen Absorptionsquerschnitten nicht vorhanden sind.

Wie bei den Ozonabsorptionsquerschnitten hängt der Gesamtfehler der NO₂-Absorptionsquerschnitte vom Spektralbereich ab. Sowohl das Rauschen in den gemessenen Spektren als auch die Lampendrift sind von der Wellenlänge abhängig und tragen zum Fehler bei. Durch die Skalierung und das anschließende Aneinanderfügen der optischen Dichten weisen die einzelnen Teilstücke der Spektren relative Fehler zueinander auf. Zusätzlich ist der Gesamtfehler der NO₂-Absorptionsquerschnitte auch von der Temperatur abhängig. In den optischen Dichten, die bei 243 K, 223 K und 203 K gemessen wurden, verursacht die Korrektur der N₂O₄-Absorption, in die mehrere, fehlerbehaftete Messungen eingehen, einen zusätzlichen Fehler im Spektralbereich von 230–400 nm. Die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen optischen Dichten bei 293 K und bei Temperaturen < 293 K wurden mit zwei unterschiedlichen Verfahren in absolute

Wellenlängenbereich in nm	Gesamtfehler	Fehlerquellen
230 – 310	3,6%	Rauschen, Lampendrift, Skalierung der optischen Dichten, Umrechnung in Absorptionsquerschnitte
310 – 400	3,2%	Rauschen, Lampendrift, Umrechnung in Absorptionsquerschnitte
400 – 570	3,1%	Rauschen, Lampendrift, Umrechnung in Absorptionsquerschnitte
570 – 930	3,6%	Rauschen, Lampendrift, Skalierung der optischen Dichten, Umrechnung in Absorptionsquerschnitte

Tabelle 5.14: Übersicht über den Gesamtfehler der gemessenen Absorptionsquerschnitte von NO_2 bei 293 K in den verschiedenen Wellenlängenbereichen.

Absorptionsquerschnitte umgerechnet. Die optischen Dichten bei 293 K wurden auf die Absorptionsquerschnitte, die gemeinsam von zwei Gruppen am IASB²⁵ (Brüssel) und an der Universität Reims gemessen wurden [Vandaele et al. 1998], skaliert. In diesen Schritt gehen der Fehler der absoluten Absorptionsquerschnitte und des Skalierungsprozesses ein. Die optischen Dichten bei als Referenz benutzten Temperaturen < 293 K wurden hingegen durch das Gleichsetzen der integrierten Absorptionsquerschnitte mit dem integrierten Absorptionsquerschnitt bei 293 K in absolute Absorptionsquerschnitte umgerechnet. Damit gehen in diesen Schritt der Fehler der Absorptionsquerschnitt bei 293 K und der Fehler der optischen Dichten bei Temperaturen < 293 K ein. Der Gesamtfehler der Absorptionsquerschnitte bei 293 K für die verschiedenen Spektralbereiche wird in Tabelle 5.14 angegeben, für Temperaturen < 293 K in Tabelle 5.15.

5.3.2 Vergleich mit Literaturspektren

In der Literatur liegen viele Messungen der Absorptionsquerschnitte von NO_2 vor. Ein Übersicht über die veröffentlichten Datensätze geben die Tabellen C.5 bis C.9 im Anhang. Die Datensätze unterscheiden sich in der Breite der Spektralbereiche, die sie abdecken, in der verwendeten spektralen Auflösung und in der Anzahl der Messtemperaturen, bei denen die Absorptionsquerschnitte aufgenommen wurden. Fast alle Datensätze enthalten ganz oder teilweise den Wellenlängenbereich von 400 bis 500 nm, in dem die Absorptionsquerschnitte groß und die Absorptionsbanden ausgeprägt sind. Die verwendeten spektralen Auflösungen sind sehr unterschiedlich. Es liegen Messungen mit hoher Auflösung ($\Delta\lambda \leq 0,03$ nm) vor, die zum Teil mit Fourier-Transform-Spektrometern durchgeführt wurden und durch die interne Wellenlängenkalibration der Fourier-Transform-Spektrometer über eine hohe Wellenlängengenauigkeit verfügen. Verschiedene Absorptionsquerschnitte wurden bei mittlerer Auflösung ($\Delta\lambda = 0,1 - 0,5$ nm)

²⁵Institut d'Aéronomie Spatiale de Belgique

²⁶Angewendet nur bei den Absorptionsquerschnitten bei 243 K, 223 K und 203 K.

Wellenlängenbereich in nm	Gesamtfehler				Fehlerquellen
	273 K	243 K	223 K	203 K	
230 – 310	3,9%	< 5,7%	< 5,7%	> 5,7%	Rauschen, Lampendrift, Skalierung der optischen Dichten, N ₂ O ₄ -Korrektur ²⁶ , Umrechnung in Absorptionsquerschnitte
310 – 400	3,5%	< 5,7%	< 5,7%	> 5,7%	Rauschen, Lampendrift, N ₂ O ₄ -Korrektur ²⁶ , Umrechnung in Absorptionsquerschnitte
400 – 570	3,4%	3,9%	3,9%	3,9%	Rauschen, Lampendrift, Umrechnung in Absorptionsquerschnitte
570 – 930	3,9%	4,4%	4,4%	4,4%	Rauschen, Lampendrift, Skalierung der optischen Dichten, Umrechnung in Absorptionsquerschnitte

Tabelle 5.15: Übersicht über den Gesamtfehler der gemessenen Absorptionsquerschnitte von NO₂ bei 273 K, 243 K, 223 K und 203 K in den verschiedenen Wellenlängenbereichen.

aufgenommen, und zwei Datensätze bei geringer Auflösung ($\Delta\lambda \geq 1.3$ nm) [Johnston und Graham 1974], [Davidson et al. 1988]. Im Folgenden werden die in [Mérienne et al. 1995], [Coquart et al. 1995], [Vandaele et al. 1996, 1998, 2002], [Yoshino et al. 1997], [Harder et al. 1997] und [Voigt 1998] veröffentlichten Absorptionsquerschnitte als neue hochaufgelöste Absorptionsquerschnitte zusammengefaßt. Einige Messungen der Absorptionsquerschnitte wurden nur bei einer Temperatur, meist bei Raumtemperatur, durchgeführt. Wenn Absorptionsquerschnitte bei mehreren Temperaturen aufgenommen wurden, so wurden sie entweder bei Raumtemperatur und im Bereich stratosphärischer Temperaturen (215–240 K) oder auf einem äquidistanten Temperaturgitter gemessen.

In diesem Kapitel werden die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte bei den einzelnen Messtemperaturen mit Absorptionsquerschnitten aus der Literatur verglichen. Der Vergleich wird über möglichst breite Wellenlängenbereiche, mindestens über 100 nm, durchgeführt. Vergleiche bei einzelnen Wellenlängen wie bei den Ozonabsorptionsquerschnitten sind nicht sinnvoll, da die NO₂-Absorptionsquerschnitte empfindlich von der Wellenlänge und der spektralen Auflösung der Messung abhängen.

Für den Vergleich wurden Absorptionsquerschnitte aus der Literatur ausgewählt, die über einen ausreichend breiten Wellenlängenbereich mit einer spektralen Auflösung, die kleiner oder gleich der Auflösung der SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitte ist, gemessen wurden. Literaturabsorptionsquerschnitte liegen im Temperaturbereich von 215 bis 298 K vor. In Tabelle 5.16 sind die Literaturabsorptionsquerschnitte aufgeführt, mit denen die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte

T = 293 K	T = 273 K
Voigt 1998, 293 K Burrows et al. 1998, 293 K Harwood und Jones 1994, 298 K Nizkorodov et al. 2004, 298 K Mérienne et al. 1995, 293 K Harder et al. 1997, 294 K Vandaele et al. 2002, 294 K Vandaele et al. 1996, 1998, 294 K Bass et al. 1976, 298 K Graham und Johnston 1978, 298 K Schneider et al. 1987, 298 K Yoshino et al. 1997, 298 K	Voigt 1998, 280 K Burrows et al. 1998, 273 K Harwood und Jones 1994, 273 K Nizkorodov et al. 2004, 273 K
T = 243 K	T = 223 K
Voigt 1998, 246 K Burrows et al. 1998, 241 K Harwood und Jones 1994, 243 K Nizkorodov et al. 2004, 249 K Coquart et al. 1995, 240 K Harder et al. 1997, 239 K Vandaele et al. 2002, 240 K Bass et al. 1976, 235 K	Voigt 1998, 223 K Burrows et al. 1998, 221 K Harwood und Jones 1994, 225 K Nizkorodov et al. 2004, 230 K, 215 K Coquart et al. 1995, 220 K Harder et al. 1997, 227 K, 217 K Vandaele et al. 2002, 220 K Vandaele et al. 1998, 220 K

Tabelle 5.16: Übersicht über die Literaturabsorptionsquerschnitte, mit denen die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte bei den einzelnen Messtemperaturen verglichen wurden.

bei den einzelnen Temperaturen verglichen wurden. Da die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte bei 293 K im Wellenlängenbereich von 423 bis 497 nm auf die von Vandaele und Mitarbeitern gemessenen Absorptionsquerschnitte [Vandaele et al. 1998] skaliert wurden, ist ein Vergleich mit diesen Daten nur außerhalb des Skalierungsbereiches sinnvoll. Bei den Datensätzen, in denen die NO_2 -Absorptionsquerschnitte mit hoher Auflösung systematisch in Abhängigkeit vom Gesamtdruck gemessen wurden [Vandaele et al. 2002], [Nizkorodov et al. 2004], wurden die Absorptionsquerschnitte, die mit reinem NO_2 aufgenommen wurden, für den Vergleich verwendet, da diese Absorptionsquerschnitte in eine Berechnung von Absorptionsquerschnitten bei beliebigem Gesamtdruck mit Hilfe der ermittelten Druckverbreiterungskoeffizienten eingehen [Vandaele et al. 2003]. Die beobachteten Druckeffekte selbst spielen beim Vergleich keine Rolle, da die Literaturabsorptionsquerschnitte auf die Auflösung des SCIAMACHY-Spektrometers gefaltet werden, die Druckeffekte aber nur bei hoher Auflösung ($\Delta\tilde{\nu} < 2 \text{ cm}^{-1}$) beobachtet werden können [Vandaele et al. 2002].

Einen ausführlichen Vergleich der neueren Literaturabsorptionsquerschnitte von NO_2 findet man in [Orphal 2002, 2003]. Darin werden folgende Aussagen gemacht:

- Die neueren, hochaufgelösten, bei Raumtemperatur gemessenen Absorptionsquerschnitte [Mérieulle et al. 1995], [Harder et al. 1997], [Yoshino et al. 1997], [Voigt 1998], [Vandaele et al. 1998] stimmen zwischen 300 und 400 nm auf 5% und zwischen 400 und 500 nm auf 7% überein, wenn sie mit einer Gaußfunktion mit einer Halbwertbreite bei halben Maximum von 0,2 nm gefaltet werden. Ohne die von Voigt gemessenen Daten, die 6,5% kleiner sind als die in [Vandaele et al. 1998] veröffentlichten Absorptionsquerschnitte, stimmen die hochaufgelösten Absorptionsquerschnitte sogar auf 1,5% überein.
- Die mit dem GOME-Spektrometer bei Raumtemperatur aufgenommenen Absorptionsquerschnitte sind systematisch 6–8% kleiner als die neueren, hochaufgelösten Absorptionsquerschnitte.
- Bei 243 K und 223 K stimmen die vorliegenden Absorptionsquerschnitte nur auf 15% überein.
- Die Wellenlängengenauigkeit der neueren, hochaufgelösten Absorptionsquerschnitte ist besser als 0,001 nm.

Aus dem letzten Punkt folgt, dass beim Vergleich der SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitte mit den neueren, hochaufgelösten Absorptionsquerschnitten deren Wellenlängengenauigkeiten keine Rolle spielen, weil die Wellenlängengenauigkeit der SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitte größer ist.

Ein detaillierter Vergleich von NO₂-Absorptionsquerschnitten und eine Diskussion der auftretenden Fehlerquellen ist auch in [Harder et al. 1997] enthalten. Bezüglich der Absorptionsquerschnitte, die mit den SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitten verglichen werden, werden folgende Aussagen gemacht: Die von Harwood und Jones gemessenen Absorptionsquerschnitte [Harwood und Jones 1994] weisen durch das Aneinandersetzen von Messungen in benachbarten Spektralbereichen einen periodischen Fehler auf. Die Wellenlängengenauigkeit der am Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz gemessenen Absorptionsquerschnitte [Schneider et al. 1987] ist von der Wellenlänge abhängig, der Fehler beträgt bis zu 0,5 nm. Die an der Universität Reims aufgenommenen Absorptionsquerschnitte und die von Bass und Mitarbeitern gemessenen Absorptionsquerschnitte [Mérieulle et al. 1995], [Bass et al. 1976] sind nicht ausreichend abgetastet. Da diese Absorptionsquerschnitte für den Vergleich mit den SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitten gefaltet werden müssen, spielt beim dem hier durchgeführten Vergleich die zu geringe Abtastung jedoch keine Rolle.

Um die Literaturabsorptionsquerschnitte mit den mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitten zu vergleichen, wurden die Absorptionsquerschnitte, die mit einer höheren Auflösung als die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte gemessen wurden, mit der kanalabhängigen Instrumentenfunktion des SCIAMACHY-Spektrometers gefaltet. Dafür wurde das in Kapitel 4.5.1 beschriebene Programm verwendet, das auch, falls erforderlich, Wellenlängen in Luft in Vakuumwellenlängen umrechnet. Die kanalabhängige Instrumentenfunktion ist in Tabelle B.10 im Anhang angegeben. Die Breite der Instrumentenfunktion über einen Kanal wurde als konstant angesehen. Da die Breite der Instrumentenfunktion über einen

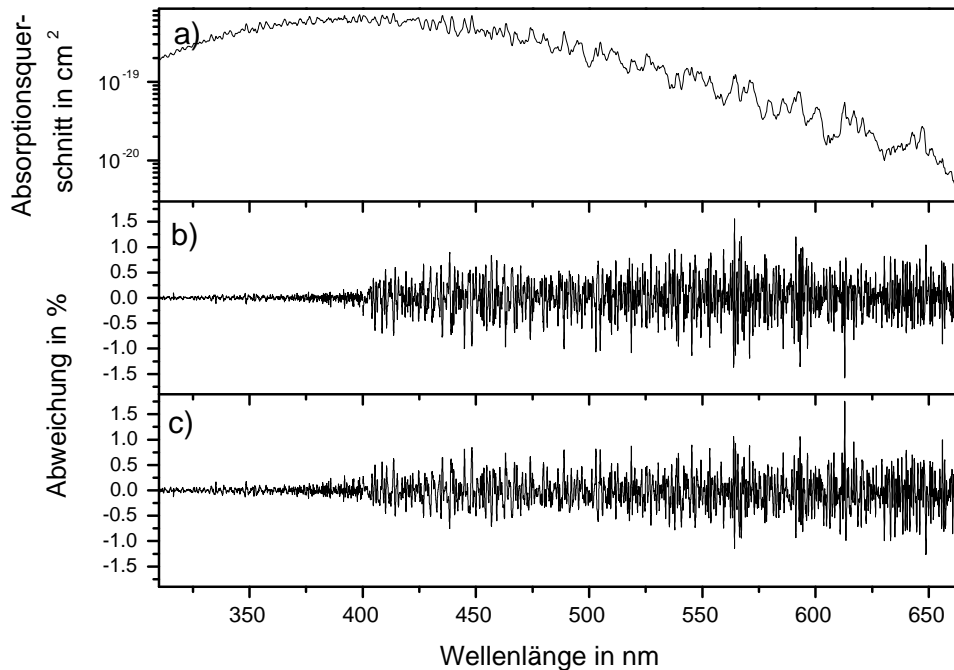


Abbildung 5.25: a) Mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessene NO_2 -Absorptionsquerschnitte im Spektralbereich von 300 bis 660 nm. Hocho aufgelöste Absorptionsquerschnitte [Vandaele et al. 1998] wurden mit der kanalabhängigen Instrumentenfunktion des SCIAMACHY-Spektrometers gefaltet, sowie mit Instrumentenfunktionen mit jeweils der minimalen und der maximalen Breite in den einzelnen Kanälen. b) und c) zeigen die Abweichungen der mit der Instrumentenfunktion mit den minimalen bzw. maximalen Breiten gefalteten Absorptionsquerschnitte von den mit der Instrumentenfunktion des SCIAMACHY-Spektrometers gefalteten Absorptionsquerschnitten.

Kanal tatsächlich aber variiert, können beim Vergleich Abweichungen auftreten, die auf diese bei der Faltung nicht berücksichtigten Variationen zurückzuführen sind. Die möglichen Abweichungen sind in Abbildung 5.25 gezeigt. Unterhalb des Dissoziationslimits ($\lambda < 400$ nm) sind sie kleiner als 0,2%, da die Absorptionsbanden breitbandig sind. Oberhalb des Dissoziationslimits ($\lambda > 400$ nm), wo die Absorptionsbanden schmalbandig werden, betragen die Abweichungen bis zu 1,5%, sind jedoch meist kleiner als 1%. Literaturabsorptionsquerschnitte, die mit einer ähnlichen Auflösung wie die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte aufgenommen wurden, werden für den Vergleich nicht gefaltet (z. B. die Absorptionsquerschnitte aus [Harwood und Jones 1994] und [Burrows et al. 1998]). Es gilt dazu das in Kapitel 5.2.2 zu den GOME-Absorptionsquerschnitten Gesagte.

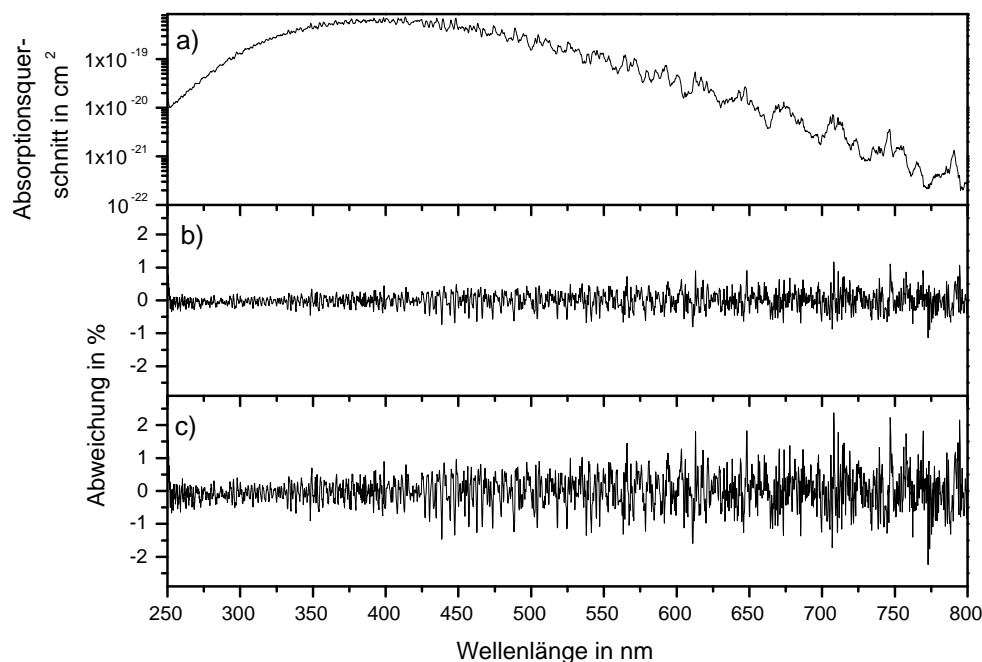


Abbildung 5.26: a) Mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessene NO₂-Absorptionsquerschnitte im Spektralbereich von 250 bis 800 nm. b) Abweichung der um 0,01 nm verschobenen NO₂-Absorptionsquerschnitte von den unverschobenen Absorptionsquerschnitten. c) Abweichung der um 0,02 nm verschobenen NO₂-Absorptionsquerschnitte von den unverschobenen Absorptionsquerschnitten.

Abweichungen beim Vergleich von schmalbandigen Absorptionsquerschnitten werden auch durch kleine Unterschiede in ihrer Wellenlängenkalibration verursacht. Beim Vergleich der genau wellenlängenkalibrierten, hochaufgelösten Absorptionsquerschnitte mit den mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitten ist die Genauigkeit der Wellenlängenkalibration der SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitte bestimmend. Verschiebt man die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen NO₂-Absorptionsquerschnitte um 0,01 nm, was der Genauigkeit der Wellenlängenkalibration zwischen 310 und 400 nm bzw. 600 und 775 nm entspricht (Kanal 2 und 4 in Tabelle 5.2), so weichen die Absorptionsquerschnitte um 0,4% (310 und 400 nm) bzw. 0,8% (600 und 775 nm) voneinander ab (siehe Abbildung 5.26b). Bei einer Verschiebung um 0,02 nm, was der Genauigkeit der Wellenlängenkalibration zwischen 400 und 600 nm entspricht (Kanal 3 in Tabelle 5.2), so treten Abweichungen von bis zu 1,4% voneinander auf (siehe Abbildung 5.26c).

Im folgenden Absatz werden die absoluten Absorptionsquerschnitte bei den verschiedenen Temperaturen verglichen. Dazu werden die Literaturabsorptionsquerschnitte durch die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte

te dividiert und damit die Abweichungen der Literaturabsorptionsquerschnitte von den mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitten relativ zur Größe der SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitte berechnet. Diese relativen Abweichungen lassen sich im Gegensatz zu absoluten Abweichungen unabhängig von der Größe der Absorptionsquerschnitte im gesamten Spektralbereich gut vergleichen. Sie sind in Abbildung 5.27 und 5.28 gezeigt.

Bei Betrachtung der relativen Abweichungen der Literaturabsorptionsquerschnitte von den mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitten bei allen Temperaturen ergeben sich folgende Feststellungen:

- Bei Raumtemperatur (293 K – 298 K) stimmen die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte gut mit den neueren, hochaufgelösten Absorptionsquerschnitten überein. Die Abweichungen betragen zwischen 300 und 400 nm $-3,5\%$ bis $+1,5\%$, zwischen 400 und 500 nm $-3,5\%$ bis $+0,5\%$ und zwischen 500 und 600 nm $-5,0\%$ bis -1% , sofern Bereiche, in denen einzelne hochaufgelöste Absorptionsquerschnitte große Abweichungen aufgrund von Stabilitätsproblemen bei der Durchführung der Messungen aufweisen, nicht berücksichtigt werden. Der Grund für diese gute Übereinstimmung ist die Skalierung der mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte auf die Absorptionsquerschnitte von Vandaele und Mitarbeiter und die gute Übereinstimmung der neueren, hochaufgelösten Absorptionsquerschnitte untereinander [Orphal 2002, 2003].
- Bei tieferen Temperaturen (243+3/–4 K und 223+4/–6 K) sind die Abweichungen zwischen den mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitten und den neueren, hochaufgelösten Absorptionsquerschnitten größer als bei Raumtemperatur. Bei 243 K betragen sie zwischen 350 und 500 nm -11% bis -1% und zwischen 500 und 600 nm -8% bis 0% , bei 223 K betragen sie zwischen 350 und 600 nm -15% bis -2% , wobei die am IUP mit einem FTS gemessenen Absorptionsquerschnitte für $\lambda > 540$ nm größere Abweichungen aufgrund von Stabilitätsproblemen bei der Durchführung der Messungen aufweisen. Die Spanne der Abweichungen bei den tieferen Temperaturen ist größer als bei Raumtemperatur, weil auch die neueren hochaufgelösten Absorptionsquerschnitte bei den tieferen Temperaturen zwischen 350 und 500 nm nur innerhalb 15% übereinstimmen und außerhalb dieses Spektralbereiches noch stärker differieren [Orphal 2002, 2003]. Generell sind die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte größer als die neueren hochaufgelösten Absorptionsquerschnitte.
- Die von Harwood und Jones und die mit dem GOME-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte sind bei allen Messtemperaturen systematisch kleiner als die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte. Für die von Harwood und Jones ermittelten Absorptionsquerschnitte betragen die Abweichungen 5–10% über den gesamten, von ihnen abgedeckten Spektralbereich. Die mit dem GOME-Spektrometer aufgenommenen Absorptionsquerschnitte sind für $\lambda \leq 600$ nm bei 293 K und 273 K 6% und bei 243 K und 223 K 10% kleiner. Eine systematische Abweichung von 6–8% der mit dem GOME-Spektrometer

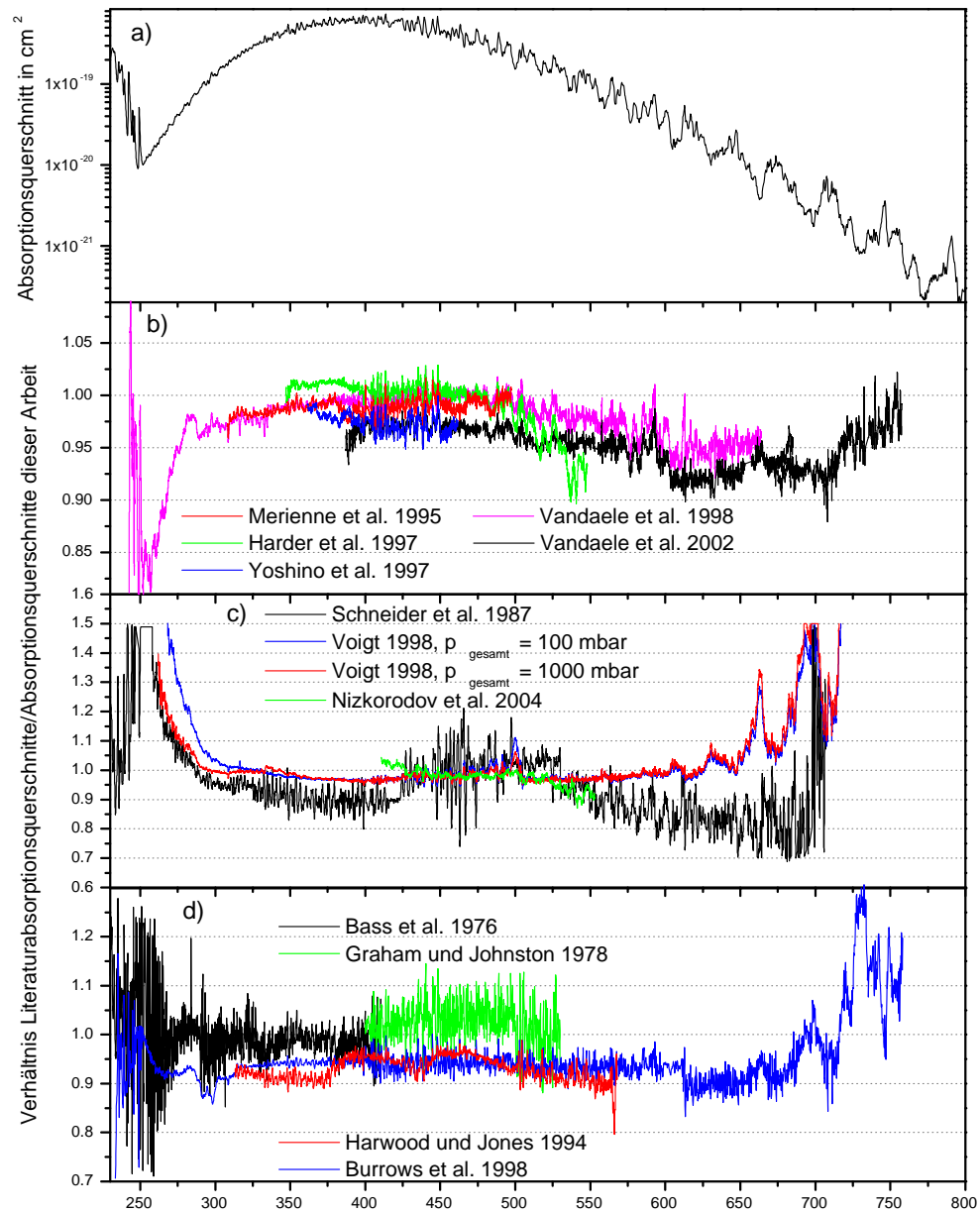


Abbildung 5.27: a) Mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessene Absorptionsquerschnitte von NO₂ bei 293 K im Wellenlängenbereich von 230 bis 800 nm. b)–d) Verhältnis der SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitte zu verschiedenen Literaturspektren bei Raumtemperatur (293–298 K).

gemessenen Absorptionsquerschnitte von den neueren hochaufgelösten Absorptionsquerschnitten wurde bereits in [Orphal 2002, 2003] festgestellt.

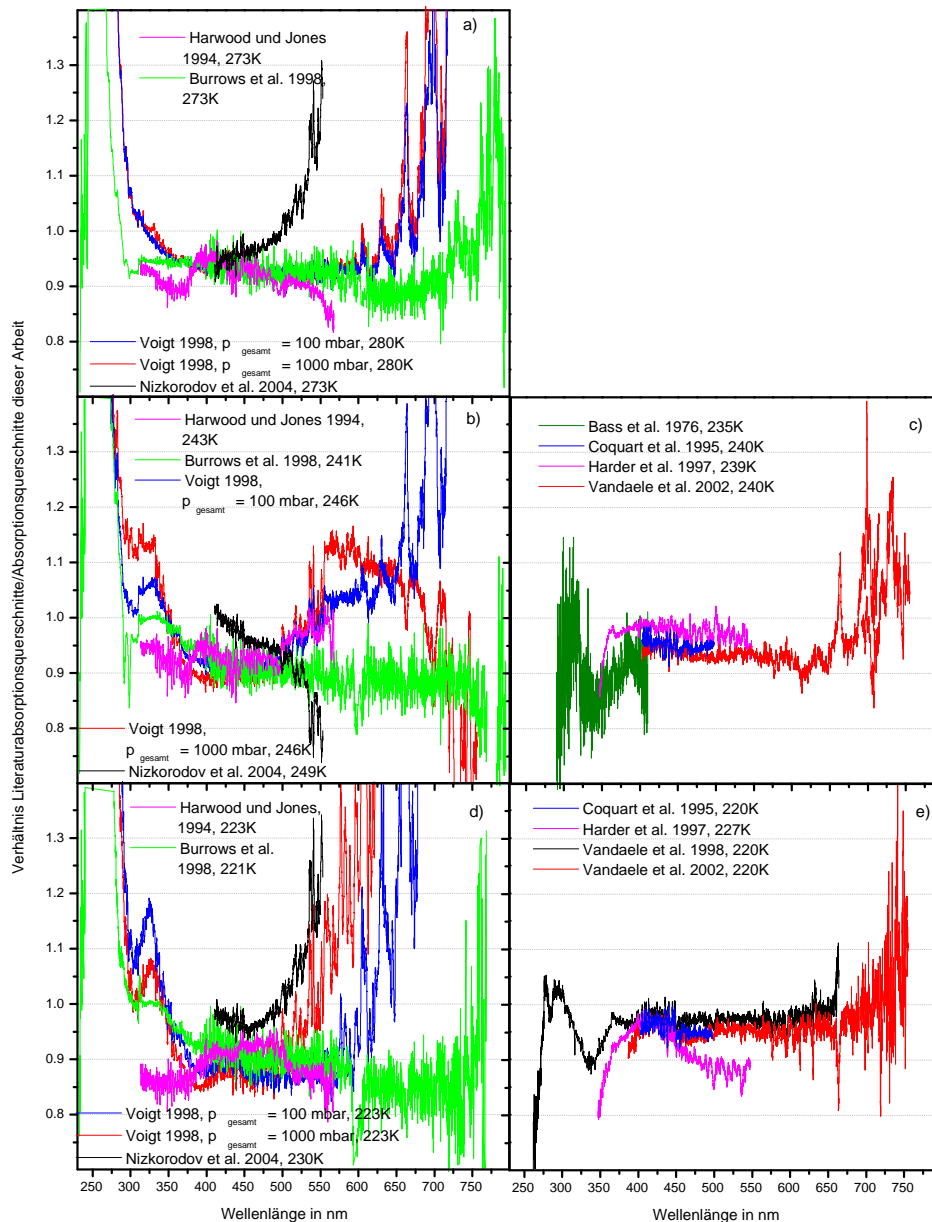


Abbildung 5.28: a) Verhältnis der SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitte zu verschiedenen Literaturspektren bei $273 \pm 7/-0$ K b)–c) Verhältnis der SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitte zu verschiedenen Literaturspektren bei $243 \pm 6/-8$ K. d)–e) Verhältnis der SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitte zu verschiedenen Literaturspektren bei $223 \pm 7/-3$ K.

- Für $\lambda < 300$ nm und $\lambda > 600$ nm sind die Abweichungen zwischen den mit dem SCIAMACHY–Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitten und den Lite-

raturabsorptionsquerschnitten, aber auch die Abweichungen der Literaturabsorptionsquerschnitte untereinander groß. Die Ursachen für diese Abweichungen liegen in Problemen mit der Stabilität der experimentellen Aufbauten bei diesen Wellenlängen, insbesondere in systematischen Änderungen der Intensität des Lampenspektrums über den Zeitraum der Messung des Absorptionsspektrums. Im GOME- und SCIAMACHY-Spektrometer kommen für $\lambda < 300$ nm zusätzlich Abweichungen aufgrund von Streulicht im Spektrometer hinzu. Instabilitäten im experimentellen Aufbau wirken sich für $\lambda < 300$ nm und $\lambda > 600$ nm besonders stark auf die Absorptionsquerschnitte aus, da in diesen beiden Spektralbereichen die Absorptionsquerschnitte klein sind. Für $\lambda < 300$ nm sind die Abweichungen der mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitten von den Literaturabsorptionsquerschnitten nicht systematisch, so dass die Ursachen für die Abweichungen nicht bestimmten Absorptionsquerschnitten zugeordnet werden können. Durch Vergleiche mit den verschiedenen Literaturabsorptionsquerschnitten ergibt sich, dass bei mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitten Probleme mit der Stabilität bei den Messungen bei allen Messtemperaturen erst für Wellenlängen größer 700 nm auftreten. Für $\lambda > 700$ nm treten in allen für einen Vergleich zur Verfügung stehenden Literaturabsorptionsquerschnitten Abweichungen auf, so dass wie für $\lambda < 300$ nm die Ursachen für die Abweichungen nicht bestimmten Absorptionsquerschnitten zugeordnet werden können.

- Beim Vergleich der mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte mit Literaturabsorptionsquerschnitten treten bei 243 K keine Abweichungen aufgrund von unvollständig korrigierter N_2O_4 -Absorption auf. Bei 223 K zeigt der Vergleich der mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte mit den von Harwood und Jones und den mit dem GOME-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte ebenfalls keine Unterschiede durch unvollständig korrigierte N_2O_4 -Absorption, so dass damit gezeigt ist, dass die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte keine Fehler durch N_2O_4 -Absorption enthalten. Dagegen enthalten die von Vandaele und Mitarbeitern 1998 gemessenen Absorptionsquerschnitte eindeutig N_2O_4 -Absorption.
- Nur bei etwa 310 nm enthalten die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte durch das Aneinandersetzen von Messungen in Kanal 1 und 2 des SCIAMACHY-Spektrometers einen kleinen Sprung. Bei allen weiteren Wellenlängen, bei denen Messungen zusammengesetzt wurden, treten keine Sprünge auf.
- Die Absorptionsquerschnitte von Graham und Johnston sind zwischen 400 und 500 nm 2% bis 4% größer als die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte und stimmen zwischen 500 und 530 nm auf $\pm 2\%$ überein. Dieser Sprung in den Absorptionsquerschnitten von Graham und Johnston wurde auch schon in [Harder et al. 1997] gezeigt. Wie schon von vielen Autoren dargestellt, enthalten die am MPI gemessenen Absorptionsquerschnitte [Schneider

et al. 1987] Fehler in der Wellenlänge von bis zu 0,5 nm und Sprünge. Daher ist ihre Übereinstimmung mit den mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitten gering und liegt zwischen -18% und $+5\%$. Die von Bass und Mitarbeitern gemessenen Absorptionsquerschnitte weichen für Wellenlängen größer 270 nm bei Raumtemperatur zwischen -5% und $+2\%$ und bei 235 K zwischen -7% und -4% von den mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitten ab.

- Die neusten, mit sehr hoher Auflösung gemessenen Absorptionsquerschnitte [Nizkorodov et al. 2004] stimmen bei Raumtemperatur auf $\pm 3\%$ mit den dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitten überein. Die Absorptionsquerschnitte bei 273 K und 229 K sind zwischen 415 und 480 nm bis zu 5% kleiner als die SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitte bei 273 K bzw. 223 K. Bei längeren Wellenlängen betragen die Abweichungen bei diesen beiden Messtemperaturen bis zu $+5\%$ aufgrund von Instabilitäten im experimentellen Aufbau von Nizkorodov und Mitarbeitern. Die Abweichungen der Absorptionsquerschnitte bei 243 K und 215 K von den SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitten bei 243 bzw. 223 K sind nicht konstant, sondern zeigen einen linearen Verlauf und liegen für 243 K zwischen 0% bei 415 nm und -9% bei 525 nm und für 215 K zwischen $+5\%$ bei 415 nm und -11% bei 525 nm.

Die Temperaturabhängigkeit der NO_2 -Absorptionsquerschnitte ist schon in vielen Studien untersucht worden [Bass et al. 1976], [Leroy et al. 1987], [Davidson et al. 1988], [Corcoran et al. 1992], [Amoruso et al. 1993], [Harwood und Jones 1994], [Coquart et al. 1995], [Vandaele et al. 1998, 2002], [Burrows et al. 1998], [Voigt 1998], [Nizkorodov et al. 2004]. Nach einer anfänglichen Kontroverse stimmen die neueren Studien in der Beschreibung der Temperaturabhängigkeit überein. Der Haupteffekt besteht in einer Zunahme der Absorptionsquerschnitte in den Maxima der Absorptionsbanden und einer Abnahme in den Minima bei abnehmender Temperatur. Außerdem nehmen die Absorptionsquerschnitte für $\lambda > 450$ nm mit abnehmender Temperatur leicht ab [Davidson et al. 1988], [Kirmse et al. 1997], [Orphal 2002, 2003]. Beide Effekte lassen sich durch die Änderung der Besetzung in den unteren Rotationsvibrationszuständen in Abhängigkeit von der Temperatur erklären. Mit abnehmender Temperatur nimmt die Besetzung in den angeregten Vibrations- und Rotationszuständen ab. Dadurch werden die Absorptionsbanden schmaler und stärker und der Beitrag von vibrationell angeregten Zuständen auf der langwelligen Seite des Spektrums wird kleiner [Kirmse et al. 1997]. Im Folgenden wird die Temperaturabhängigkeit der Absorptionsquerschnitte im Spektralbereich von 300 bis 650 nm gezeigt und verglichen. Da hauptsächlich die das Kontinuum überlagernden Absorptionsbanden von der Temperatur abhängen, werden diese mit einem DOAS ähnlichen Verfahren vom Kontinuum abgetrennt, indem für jede Temperatur ein Polynom 9. Grades an die Absorptionsquerschnitte zwischen 300 und 700 nm angefitet und subtrahiert wird. Diese differentiellen Absorptionsquerschnitte können, sofern sie mit gleicher Auflösung und bei gleicher Temperatur gemessen wurden, gut verglichen werden, weil der Einfluß der Unterschiede der absoluten Skalierung der Absorptionsquerschnitte und von Stabilitätsproblemen bei den Messungen durch die Subtraktion des Kontinuums verringert werden. In Abbildung 5.29 sind die aus den mit dem SCIA-

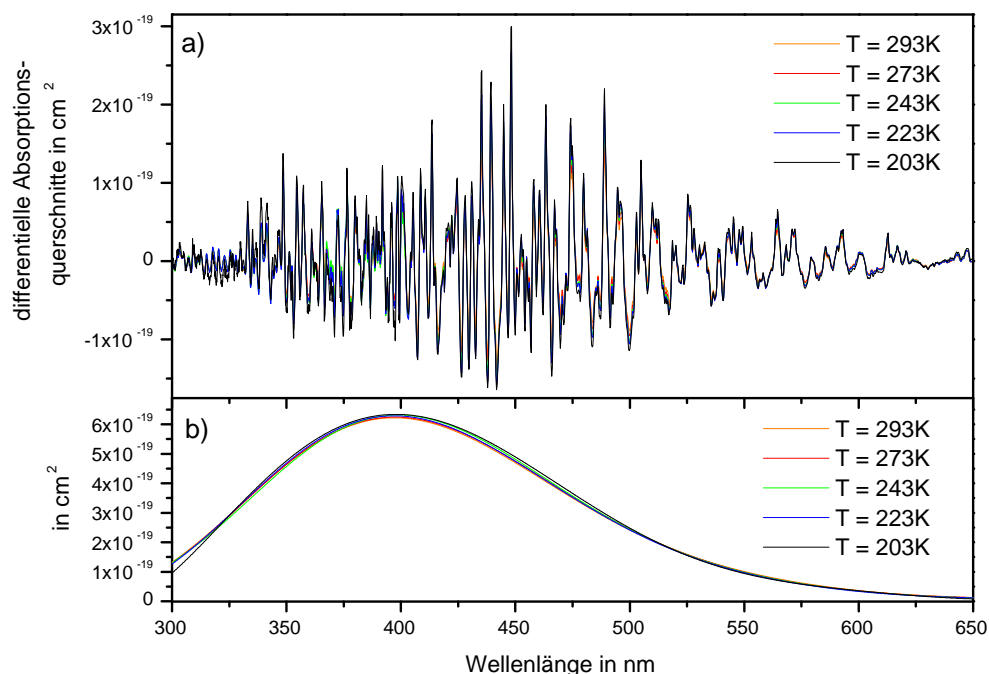


Abbildung 5.29: a) Mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessene differentielle Absorptionsquerschnitte von NO_2 im Spektralbereich von 300 bis 650 nm. b) Die Polynome, die zur Berechnung der differentielle Absorptionsquerschnitte von den absoluten Absorptionsquerschnitten subtrahiert wurden.

MACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitten berechneten differentielle Absorptionsquerschnitte und die subtrahierten Polynome gezeigt. Die differentielle Absorptionsquerschnitte nehmen in den Maxima der Absorptionsbanden zwischen 293 K und 223 K um bis zu 35% zu, während die subtrahierten Polynome keine signifikante Abhängigkeit von der Temperatur zeigen.

Bei Raumtemperatur stimmen die aus den Messungen mit dem SCIAMACHY-Spektrometer berechneten differentielle Absorptionsquerschnitte gut mit den aus den Messungen mit dem GOME-Spektrometer und mit den aus den Absorptionsquerschnitten von [Harder et al. 1997] berechneten differentielle Absorptionsquerschnitten überein. Alle aus anderen Literaturabsorptionsquerschnitten berechneten differentielle Absorptionsquerschnitte weichen um maximal 10% von den aus den Messungen mit dem SCIAMACHY-Spektrometer berechneten differentielle Absorptionsquerschnitten ab. Bei tiefen Temperaturen ist der Einfluß der Temperatur auf die differentielle Absorptionsquerschnitte so groß, dass ein Vergleich nur bei gleichen Messtemperaturen sinnvoll ist. Gleiche Messtemperaturen wie bei den aus den Messungen mit dem SCIAMACHY-Spektrometer berechneten differentielle Absorptionsquerschnitten liegen bei den aus den Messungen mit dem GOME-Spektrometer und bei den aus den Absorptionsquerschnitten von Harwood

und Jones berechneten differentiellen Absorptionsquerschnitten vor. Die Übereinstimmung der aus den Messungen mit dem SCIAMACHY- und dem GOME-Spektrometer berechneten differentiellen Absorptionsquerschnitte ist gut, die aus den Absorptionsquerschnitten von Harwood und Jones berechneten differentiellen Absorptionsquerschnitte sind kleiner, was allerdings auch durch die etwas geringere Auflösung der Messungen von Harwood und Jones verursacht sein kann. Alle aus anderen Literaturabsorptionsquerschnitten berechneten differentiellen Absorptionsquerschnitte bei tiefen Temperaturen wurden bei anderen Messtemperaturen als die aus den Messungen mit dem SCIAMACHY-Spektrometer berechneten differentiellen Absorptionsquerschnitte gemessen und können deshalb nicht verglichen werden.

5.3.3 Parametrisierung der Temperaturabhängigkeit

Die Parametrisierung der Temperaturabhängigkeit dient dazu, das Temperaturverhalten der Absorptionsquerschnitte zu charakterisieren und Absorptionsquerschnitte bei anderen Temperaturen als den Messtemperaturen berechnen zu können. Durch eine Parametrisierung der Temperaturabhängigkeit wird das Rauschen der Absorptionsquerschnitte und der Einfluß der statistisch verteilten Instabilitäten bei den Messungen auf die Absorptionsquerschnitte verringert, wenn diese aus den berechneten Parametern bestimmt werden.

In der Literatur werden verschiedene Modelle zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von NO_2 vorgeschlagen: eine lineare Funktion [Davidson et al. 1988], [Kirmse et al. 1997], [Vandaele et al. 2002, 2003], ein quadratisches Polynom [Burrows et al. 1998] und eine Exponentialfunktion [Voigt et al. 2002]. In [Orphal 2002, 2003] wurde getestet, wie gut sich die gemessenen Absorptionsquerschnitte von NO_2 mit den verschiedenen Modellen reproduzieren lassen. Da die Unterschiede zwischen den verschiedenen Modellen klein sind, wird wegen des schnellen Algorithmus ein lineares Modell empfohlen.

Deshalb wurde bei den mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitten eine lineare Abhängigkeit der Absorptionsquerschnitte von der Temperatur angenommen:

$$\sigma(\lambda, T) = \sigma_0(\lambda, T_0) + \alpha(\lambda) \cdot (T - T_0). \quad (5.2)$$

$\sigma_0(\lambda, T_0)$ ist der modellierte Absorptionsquerschnitt bei T_0 und $\alpha(\lambda)$ der lineare Temperaturkoeffizient. Als T_0 wurde wie in [Vandaele et al. 2003] 273 K gewählt. $\sigma_0(\lambda, T_0)$, $\alpha(\lambda)$ und die Abweichungen der berechneten Absorptionsquerschnitte von den gemessenen Absorptionsquerschnitten sind in Abbildung 5.30 gezeigt. Mit diesem linearen Modell lassen sich die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte bei allen Temperaturen (293 K–203 K) zwischen 300 und 350 nm innerhalb $\pm 6\%$ und zwischen 350 und 600 nm auf $\pm 2\%$ reproduzieren. Betrachtet man nur den Temperaturbereich zwischen 293 K und 223 K, so lassen sich die NO_2 -Absorptionsquerschnitte zwischen 300 und 650 nm innerhalb $\pm 2\%$ reproduzieren. Der Grund für die besseren Ergebnisse im Temperaturbereich zwischen 293 K und 223 K ist die ungenaue N_2O_4 -Korrektur in den Absorptionsquerschnitten bei 203 K.

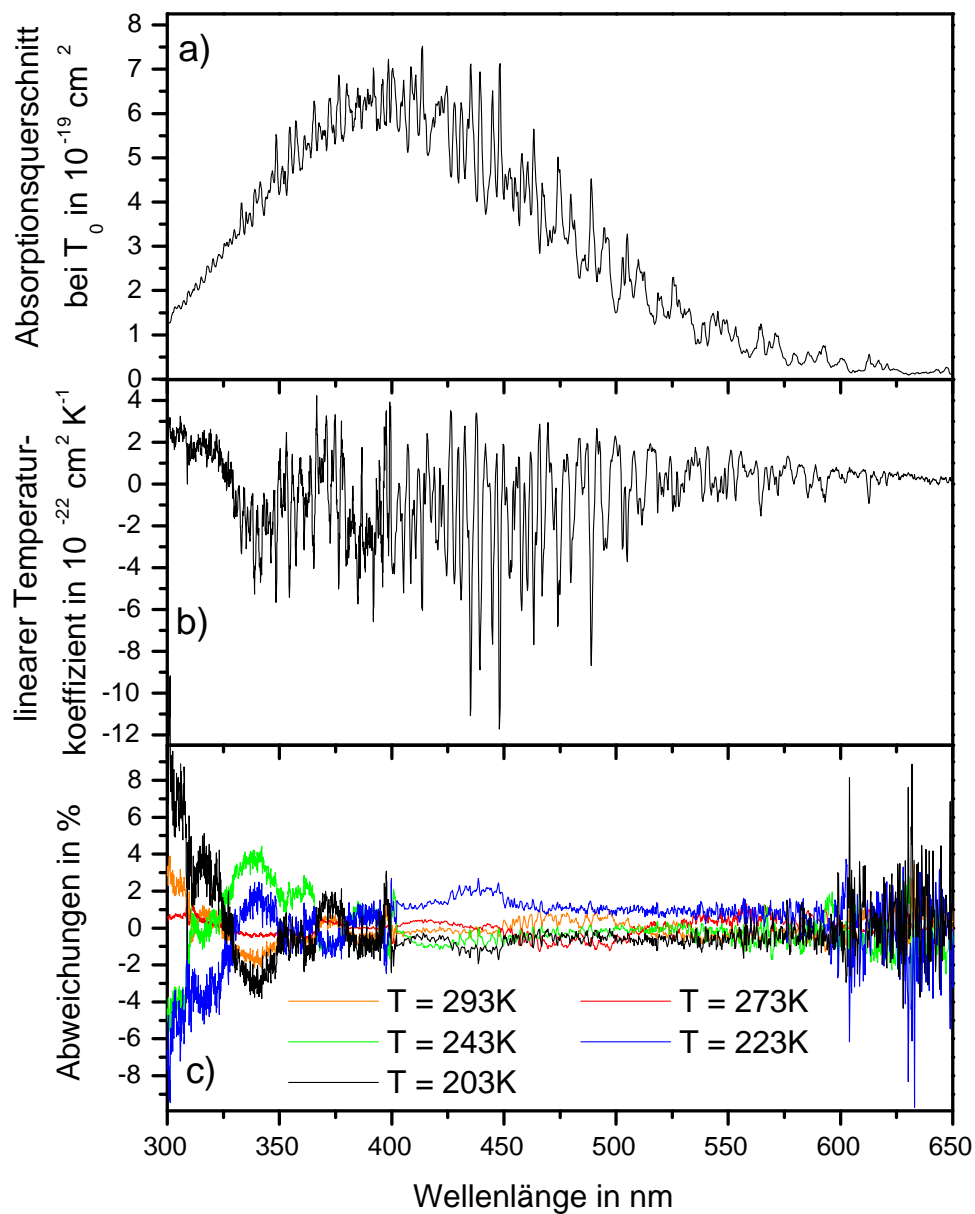


Abbildung 5.30: a) Modellierter Absorptionsquerschnitt $\sigma_0(\lambda, T_0)$ mit $T_0 = 273$ K. b) Linearer Temperaturkoeffizient $\alpha(\lambda)$. c) Abweichungen der berechneten Absorptionsquerschnitte von den gemessenen Absorptionsquerschnitten.

5.4 Absorptionsquerschnitte von SO₂

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels werden die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte von SO₂ beschrieben. Daran schließt sich im

Spektrum	Temperatur in K	Spektralbereich in nm
SO2_293K.dat	293	239 – 395
SO2_273K.dat	273	239 – 395
SO2_243K.dat	243	239 – 395
SO2_223K.dat	223	239 – 395
SO2_203K.dat	203	239 – 395

Tabelle 5.17: Übersicht über die gemessenen Absorptionsquerschnitte von SO₂

zweiten Abschnitt der Vergleich mit vorliegenden Literaturabsorptionsquerschnitten an. Im dritten Abschnitt werden die Ergebnisse zur Temperaturparametrisierung der SO₂-Absorptionsquerschnitte vorgestellt.

5.4.1 Absorptionsquerschnitte und Fehler

Die Absorptionsquerschnitte von Schwefeldioxid wurden bei fünf verschiedenen Temperaturen zwischen 203 K und 293 K im Wellenlängenbereich von 239–395 nm gemessen. Somit decken sie einen breiten Temperaturbereich und sowohl den Wellenlängenbereich des ersten Singulett–Singulett–Absorptionssystems von SO₂ (260–340 nm) als auch den Wellenlängenbereich des schwachen Singulett–Triplet–Überganges zwischen 350 und 390 nm ab. Die Banden zwischen 350 und 390 nm spielen zwar bei der atmosphärischen Fernerkundung von SO₂ keine Rolle, können aber mit den Absorptionsstrukturen anderer atmosphärischer Spurengase, die in geringen Konzentrationen auftreten, interferieren. Eine Übersicht über die gemessenen Spektren ist in Tabelle 5.17 zu finden²⁷.

Das mit dem SCIAMACHY–Spektrometer bei 203 K gemessene Absorptionsspektrum von SO₂ ist in Abbildung 5.31 gezeigt. Die Abhängigkeit der Absorptionsquerschnitte von der Temperatur ist in Abbildung 5.32 dargestellt.

Im Vergleich zu Literaturspektren (siehe die Tabellen C.10 und C.11 im Anhang) decken die SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitte einen breiten Wellenlängenbereich ab, der nur von einigen Literaturspektren annähernd erreicht wird [Hearn und Joens 1991], [Vandaele et al. 1994]. Die meisten Literaturspektren sind auf schmalere Wellenlängenbereiche beschränkt. Auch der Temperaturbereich der SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitte ist größer als bei den meisten Literaturabsorptionsquerschnitten, nur die in [Prahlaad et al. 1996] veröffentlichten Absorptionsquerschnitte decken den gleichen Temperaturbereich ab. Die meisten anderen Literaturabsorptionsquerschnitte wurden nur bei Raumtemperatur und eventuell einer tiefen Temperatur gemessen.

Das SO₂-Absorptionsspektrum ist (wie das NO₂-Absorptionsspektrum) ein komplexes Spektrum mit sehr vielen, sehr schmalbandigen Absorptionslinien. Die Auflösung des SCIAMACHY–Spektrometers ist im Vergleich zu der Linienbreite der Absorptionslinien

²⁷Die Absorptionsquerschnitte von SO₂ sind im ASCII-Format im Internet unter <http://www.iup.physik.uni-bremen.de/gruppen/molspec/index.html> erhältlich. In den Köpfen der Dateien sind alle relevanten experimentellen Parameter und die Wellenlängen, bei denen die Absorptionsquerschnitte zusammengesetzt wurden, enthalten.

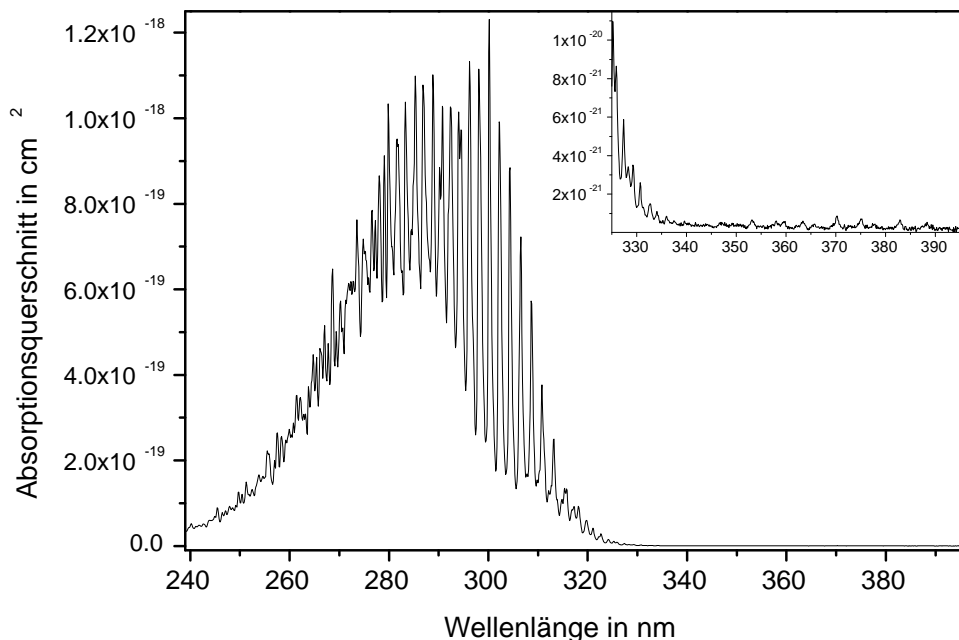


Abbildung 5.31: Mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessene Absorptionsquerschnitte von SO₂ bei 203 K.

gering, so dass die Absorptionsbanden nicht vollständig aufgelöst werden. Die Probleme, die bei der Berechnung von Referenzspektren aus Literaturabsorptionsquerschnitten unter diesen Bedingungen auftreten können, sind bereits in Kapitel 5.3.1 am Beispiel der NO₂-Absorptionsquerschnitte beschrieben worden. Anders als bei den NO₂-Literaturabsorptionsquerschnitten liegt ein Datensatz von SO₂-Absorptionsquerschnitten mit der zur Berechnung von Referenzspektren benötigten vollständigen Auflösung vor [Rufus et al. 2003]. Der Vorteil der mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte liegt jedoch wie bei den NO₂-Absorptionsquerschnitten (vergleiche Kapitel 5.3.1) darin, dass sie mit der Instrumentenfunktion und der Abtastung des SCIAMACHY-Spektrometers gemessen wurden, über ein hohes Signal-zu-Rausch-Verhältnis und geringe Fehler durch Instabilitäten bei der Messung verfügen und zur Auswertung von atmosphärischen Messungen keine Faltung von Literaturspektren erforderlich ist.

Der Fehler der SO₂-Absorptionsquerschnitte hängt wie bei den NO₂-Absorptionsquerschnitten vom Spektralbereich und von der Temperatur ab. Rauschen, Lampendrift und die Skalierung der optischen Dichten aufeinander verursachen Fehler, die für verschiedene Spektralbereiche verschieden sind. Das Verfahren der Umrechnung der optischen Dichten in absolute Absorptionsquerschnitte hat einen unterschiedlichen Fehler in den Absorptionsquerschnitten bei 293 K und für Temperaturen < 293 K zur Folge. Der Umrechnungsfehler der Absorptionsquerschnitten bei 293 K setzt sich aus dem Fehler der

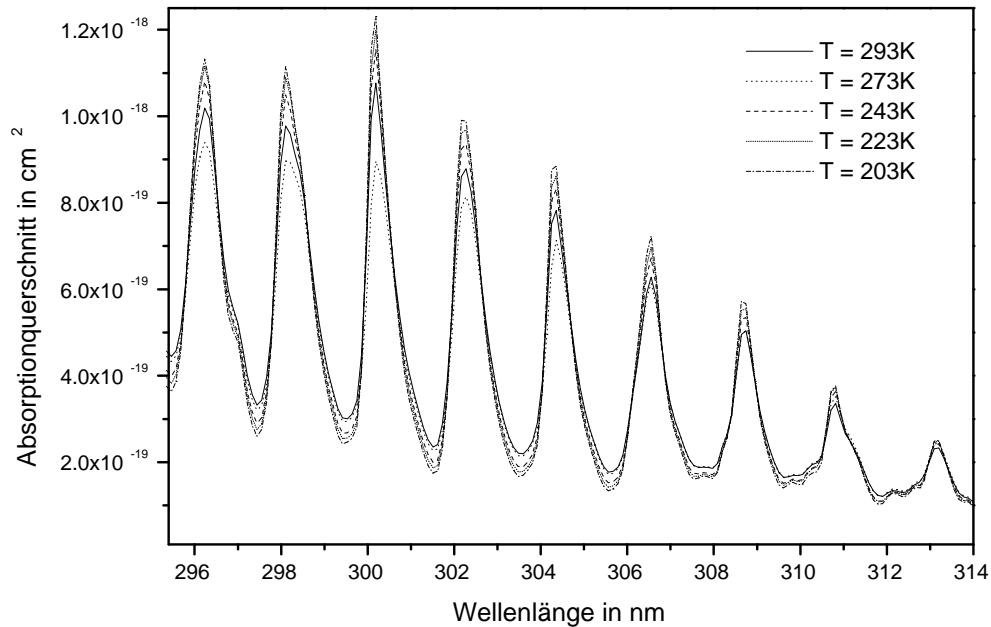


Abbildung 5.32: Mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessene Absorptionsquerschnitte von SO_2 bei Temperaturen zwischen 203 und 293 K im Wellenlängenbereich von 295,5–314 nm.

Referenzabsorptionsquerschnitte und dem Fehler bei der Ermittlung des Umrechnungsfaktors zusammen, der Umrechnungsfehler der Absorptionsquerschnitten für Temperaturen < 293 K aus dem Fehler der integrierten Absorptionsquerschnitte bei 293 K und dem Fehler der integrierten optischen Dichten. Der Gesamtfehler der Absorptionsquerschnitte für die verschiedenen Spektralbereiche und Temperaturen wird in Tabelle 5.18 angegeben.

5.4.2 Vergleich mit Literaturspektren

Es gibt eine Anzahl von Messungen der absoluten Absorptionsquerschnitte von SO_2 in der Literatur. Diese sind in den Tabellen C.10 und C.11 im Anhang zusammengefasst. Die erste quantitative Messung der SO_2 -Absorptionsquerschnitte zwischen 185 und 315 nm bei Raumtemperatur wurde von Warneck und Mitarbeitern durchgeführt [Warneck et al. 1964]. Ein weiterer früher Datensatz im Wellenlängenbereich von 260 bis 320 nm bei Raumtemperatur wurde von Mettee aufgenommen [Mettee 1968]. Beide Messungen wurden mit Auflösungen von etwa 0,1 nm durchgeführt [Warneck et al. 1964], [Manatt und Lane 1993].

Wenn zur Messung von atmosphärischen SO_2 -Konzentrationen das Verfahren der differentiellen Absorptionsspektroskopie mit Farbstofflasern als Lichtquellen angewendet

Wellenlängenbereich in nm	Gesamtfehler		Fehlerquellen
	T = 293 K	T < 293 K	
230 – 257	3,3%	3,6%	Rauschen, Lampendrift, Skalierung der optischen Dichten, Umrechnung in Absorptionsquerschnitte
257 – 312	2,8%	3,2%	Rauschen, Lampendrift, Umrechnung in Absorptionsquerschnitte
312 – 395	3,3%	3,6%	Rauschen, Lampendrift, Skalierung der optischen Dichten, Umrechnung in Absorptionsquerschnitte

Tabelle 5.18: Übersicht über den Gesamtfehler der gemessenen Absorptionsquerschnitte von SO₂ in den verschiedenen Spektralbereichen.

wird, werden zur Auswertung Absorptionsquerschnitte benötigt, deren Auflösung größer als 0,1 nm ist. Solche Messungen sind für schmale Wellenlängenbereiche um 300 nm in [Thompson et al. 1975], [Woods et al. 1980], [Marx et al. 1980] und für den breiteren Wellenlängenbereich von 290–317 nm in [Brassington 1981] zu finden. Bei hohen Auflösungen wird die Druckverbreiterung der SO₂-Linien durch Puffergase nachweisbar. Die Absorptionsquerschnitte wurden in [Thompson et al. 1975] und [Brassington 1981] ohne Puffergas und in [Woods et al. 1980] mit N₂ als Puffergas gemessen. In [Marx et al. 1980] wurde die Druckverbreiterung und die Temperaturabhängigkeit der Absorptionsquerschnitte bei Temperaturen, die größer als die Raumtemperatur sind, untersucht.

Für die Auswertung von Messungen in der Erd- und in Planetenatmosphären wurden von Wu und Judge, McGee und Burris, Hearn und Joens und Ahmed und Kumar Absorptionsquerschnitte zwischen 228 und 340 nm in zwischen 20 und 110 nm breiten Wellenlängenbereichen mit Auflösungen zwischen 0,03 und 0,2 nm bei Raumtemperatur gemessen [Wu und Judge 1981], [McGee und Burris 1987], [Hearn und Joens 1991], [Ahmed und Kumar 1992]. Von McGee und Burris wurden zusätzlich Messungen bei 210 K durchgeführt. Die vorliegenden Messungen werden in dem Übersichtsartikel von Manatt und Lane [Manatt und Lane 1993] zusammenfassend dargestellt, vergleichend untersucht und bewertet. Als Ergebnis ihrer Untersuchungen wurden aus verschiedenen, korrigierend bearbeiteten Literaturabsorptionsquerschnitten, die bei Raumtemperatur (293 K ± 10 K) mit einer Auflösung zwischen 0,03 nm und 0,1 nm gemessen wurden, ein Spektrum von SO₂-Absorptionsquerschnitten zwischen 106 und 403 nm zusammengestellt²⁸.

In der Literatur liegen zwei hochaufgelöste Messungen der SO₂-Absorptionsquerschnitte über breite Wellenlängenbereiche vor, die mit Fourier-Transform-Spektrometern gemessen wurden [Vandaele et al. 1994], [Rufus et al. 2003]. Wegen der genauen internen Wellenlängenkalibration von Fourier-Transform-Spektrometern verfügen diese Absorptionsquerschnitte über eine sehr genaue Wellenlängennachse. Die einen Messungen wurden bei Puffergasdrücken von 1013 mbar durchgeführt [Vandaele et al. 1994], die anderen mit reinem SO₂ [Rufus et al. 2003].

²⁸Diese Absorptionsquerschnitte sind in Abbildung ?? in Kapitel ?? dargestellt.

Die sehr kleinen Absorptionsquerschnitte²⁹ zwischen 320 und 400 nm wurden von Sprague und Joens erneut gemessen [Sprague und Joens 1995], nachdem Manatt und Lane in ihren Übersichtsartikel deutliche Unterschiede zwischen den vorliegenden Literaturabsorptionsquerschnitten in diesem Wellenlängenbereich festgestellt hatten.

SO₂-Absorptionsquerschnitte bei verschiedenen Temperaturen wurden von Kumar und Mitarbeitern [Prahlađ et al. 1996] bei fünf Temperaturen zwischen 220 und 300 nm und von Wu und Mitarbeitern [Wu et al. 2000] bei drei Temperaturen zwischen 200 und 400 K gemessen.

Im Folgenden werden die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen SO₂-Absorptionsquerschnitte mit Absorptionsquerschnitten aus der Literatur verglichen. Zum Vergleich werden Literaturabsorptionsquerschnitte herangezogen, die über Wellenlängenbereiche, die breiter als 20 nm sind, gemessen wurden. Wie bei den NO₂-Absorptionsquerschnitten (siehe Kapitel 5.3.2) sind Vergleiche bei einzelnen Wellenlängen nicht sinnvoll, da auch die SO₂-Absorptionsquerschnitte empfindlich von der Wellenlänge und der spektralen Auflösung der Messung abhängen. Für den Vergleich bei Raumtemperatur wurden die in [Brassington 1981], [McGee und Burris 1987], [Hearn und Joens 1991], [Ahmed und Kumar 1992], [Manatt und Lane 1993], [Vandaele et al. 1994] und [Rufus et al. 2003] veröffentlichten Literaturabsorptionsquerschnitte ausgewählt, da diese über ausreichend breite Wellenlängenbereiche mit Fehlern $\leq 5\%$ gemessen wurden. Da die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen SO₂-Absorptionsquerschnitte bei 293 K, wie in Kapitel 4.3.5.3 beschrieben, auf von Vandaele und Mitarbeitern gemessenen Absorptionsquerschnitte [Vandaele et al. 1994] skaliert wurden (Wellenlängenbereich der Skalierung: 270 bis 290 nm), ist ein Vergleich mit diesen Literaturabsorptionsquerschnitten nur außerhalb des Skalierungsbereiches sinnvoll. Die Literaturabsorptionsquerschnitte wurden bei sehr unterschiedlichen Auflösungen, die meist kleiner als die Auflösung des SCIAMACHY-Spektrometers sind, gemessen. Wenn die bei der Messung verwendete Auflösung zehnmal größer als die Auflösung des SCIAMACHY-Spektrometers ist, wurden die Absorptionsquerschnitte für den Vergleich mit der kanalabhängigen Instrumentenfunktion des SCIAMACHY-Spektrometers gefaltet. Eine Faltung wurde für die in [McGee und Burris 1987], [Vandaele et al. 1994] und [Rufus et al. 2003] veröffentlichten Literaturabsorptionsquerschnitte durchgeführt. Das Vorgehen bei der Faltung ist in Kapitel 5.3.2 genauer beschrieben und diskutiert. Die durch den Fehler in der Breite der Instrumentenfunktion beim Vergleich auftretenden Abweichungen betragen bei den SO₂-Absorptionsquerschnitten in Kanal 1 1%. Literaturabsorptionsquerschnitte, deren Auflösung um einen Faktor kleiner 10 von der Auflösung des SCIAMACHY-Spektrometers unterscheidet, wurden für den Vergleich nicht gefaltet, da – wie schon in Kapitel 5.2.2 für die GOME-O₃-Absorptionsquerschnitte diskutiert – eine Faltung deren Auflösung zu weit herabgesetzt hätte.

Ein Vergleich der Absorptionsquerschnitte in Abhängigkeit von der Wellenlänge kann nur für die Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt werden, da Literaturabsorptionsquerschnitte aus Messungen bei anderen Temperaturen [McGee und Burris 1987], [Prahlađ et al. 1996], [Wu et al. 2000] nicht als Daten zur Verfügung stehen. Die Temperaturabhängigkeit der Absorptionsmaxima zwischen 280 und 315 nm wird mit den

²⁹Die Absorptionsquerschnitte zwischen 350 und 400 nm sind mehr als drei Größenordnungen kleiner als die Absorptionsquerschnitte zwischen 250 und 320 nm.

Ergebnissen aus [Prahlad et al. 1996] verglichen.

Für einen Vergleich der sehr schmalbandigen Absorptionsstrukturen von SO₂ ist eine genaue Wellenlängenkalibration der Absorptionsquerschnitte, die miteinander verglichen werden, entscheidend, da beim Vergleich auch durch kleine Unterschiede der Wellenlängenkalibration Abweichungen verursacht werden. Diese betragen bei SO₂ bei der Auflösung des SCIAMACHY-Spektrometers bei einer Verschiebung der Absorptionsquerschnitte von 0,01 nm (Genauigkeit der Wellenlängenkalibration) gegeneinander 1–2%, in Bereich der stärksten Banden um 300 nm bis zu 4%.

Wie schon bei Vergleich der O₃- und NO₂-Absorptionsquerschnitte diskutiert und begründet, wurden für den Vergleich der SO₂-Absorptionsquerschnitte die relativen Abweichungen der Literaturabsorptionsquerschnitte von den SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitten berechnet. Diese sind in Abbildung 5.33 gezeigt.

Durch die Unterschiede in der Auflösung sind die Abweichungen von ungefalteten Literaturabsorptionsquerschnitten von den SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitten (Abbildung 5.33a und 5.33b) sehr viel größer als bei gefalteten Literaturabsorptionsquerschnitten (Abbildung 5.33c). Die Abweichungen durch die unterschiedliche Auflösung und durch Unterschiede in der Wellenlängenkalibration, die nicht von einander trennbar sind, variieren stark mit der Wellenlänge und betragen zwischen $\pm 10\%$ und $\pm 20\%$. Wenn man die über mehrere Nanometer gemittelten Abweichungen betrachtet, so sind die Absorptionsquerschnitte von Brassington 3,5% größer als die SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitte. Die Absorptionsquerschnitte von Hearn und Joens stimmen im Mittel zwischen 270 und 315 nm auf $\pm 4\%$, also innerhalb der Fehlergrenzen, mit den SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitten überein. Für $\lambda < 270$ nm werden die Abweichungen größer 5%. Die Absorptionsquerschnitte von Ahmed und Kumar stimmen im Mittel gut mit den SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitten überein. Bei den zusammengesetzten Absorptionsquerschnitten von Manatt und Lane ist die mittlere Abweichung abschnittsweise unterschiedlich und beträgt zwischen 250 und 270 nm +2 bis +3%, zwischen 270 und 290 nm +5 bis +7% und zwischen 300 und 320 nm 0 bis +5%.

Die Abweichungen zwischen den SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitten und den hochaufgelösten, mit Fourier-Transform-Spektrometern gemessenen und gefalteten Literaturabsorptionsquerschnitten, die durch Fehler in der Spaltfunktion und Unterschiede in der Wellenlängenkalibration verursacht werden, betragen nur $\pm 2\%$ und liegen damit im Rahmen der vorher diskutierten Fehlergrenzen. Die Abweichungen zwischen den Absorptionsquerschnitten von McGee und Burris und den SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitten sind größer, da bei den Absorptionsquerschnitten von McGee und Burris die Absorptionsmaxima kleiner und die Absorptionsminima größer sind ($\pm 10\%$). Im Mittel stimmen sie zwischen 300 und 317 nm auf $\pm 2\%$ überein. Außerhalb des Skalierungsbereiches weichen die Absorptionsquerschnitte von Vandaele et al. um $\pm 4\%$, also innerhalb der Fehlergrenzen, von den SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitten ab. Die Absorptionsquerschnitte von Rufus et al. sind zwischen 255 und 305 nm systematisch um 5–10% kleiner als die SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitte, da die Absorptionsquerschnitte von Rufus et al. kleiner sind als die Absorptionsquerschnitte von Vandaele et al. Gründe für diese Differenz werden in dem Artikel von Rufus et al. nicht aufgezeigt.

Die sehr kleinen Absorptionsquerschnitte zwischen 320 und 400 nm können mit den Absorptionsquerschnitten von Sprague und Joenes verglichen werden, die in ihrem Arti-

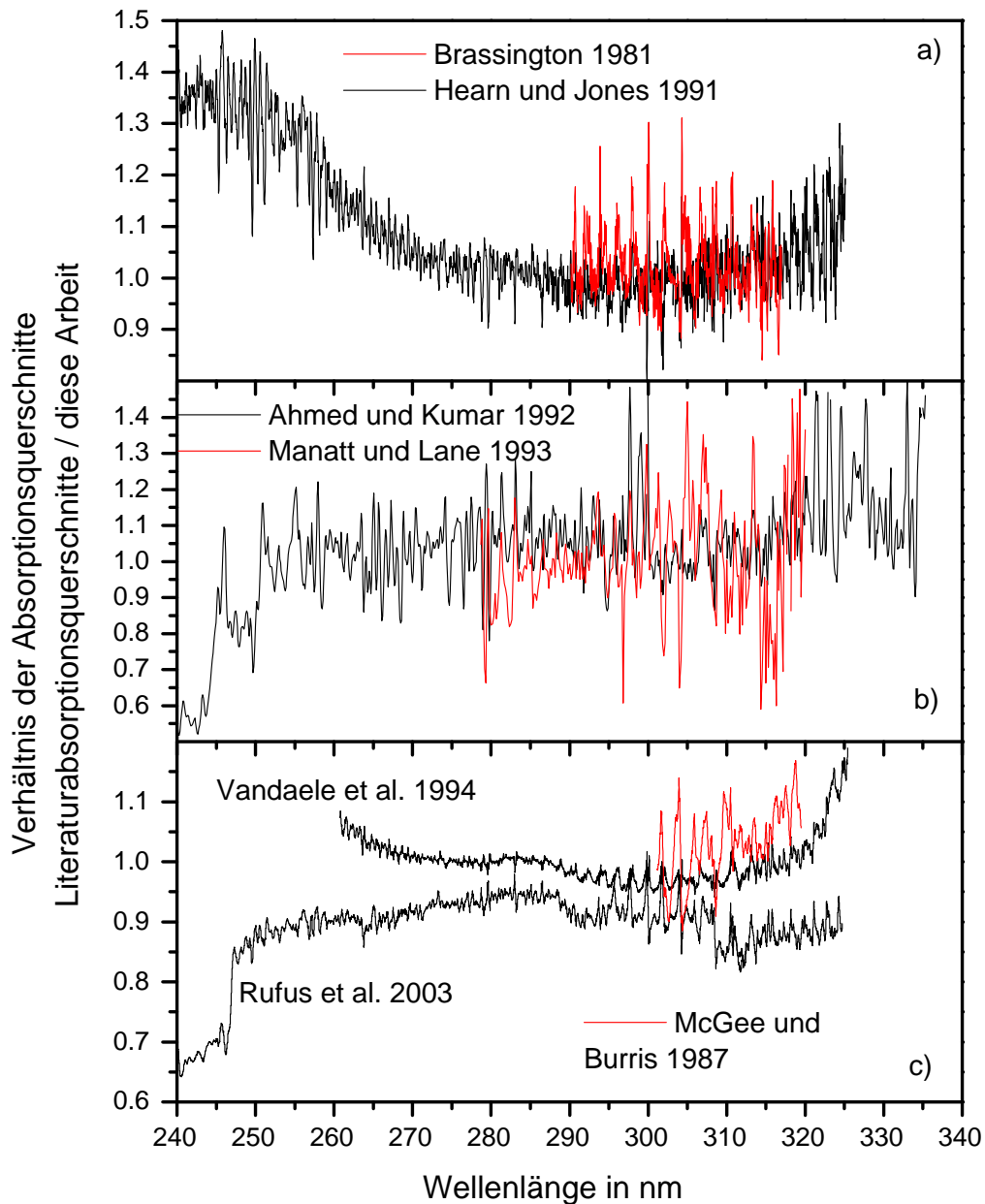


Abbildung 5.33: Verhältnis der mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen SO_2 -Absorptionsquerschnitte zu verschiedenen Literaturabsorptionsquerschnitten bei Raumtemperatur (293–300 K).

kel Werte für die Absorptionsmaxima angeben. Die Absorptionsquerschnitte von Sprague und Joenes in den Maxima sind zwischen 350 und 365 nm 10–20% kleiner als die entspre-

chenden SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitte. Für Wellenlängen größer als 365 nm liegt unter den SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitten ein Untergrund, der auf geringe Instabilitäten im Messaufbau zurückzuführen ist, die aber bei der Messung sehr kleiner Absorptionsquerschnitte Fehler verursachen.

Die Temperaturabhängigkeit der Absorptionsmaxima der SO₂–Absorptionsquerschnitte wurde von Kumar und Mitarbeitern [Prahlaad et al. 1996] systematisch bei fünf Temperaturen in einem kleineren Temperaturbereich als bei den SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitten (220–300 K) im Wellenlängenbereich von 280–320 nm bei einer Auflösung von 0,1 nm untersucht. Die Genauigkeit der Wellenlängen der Absorptionsmaxima ist gering: für $\lambda > 292$ nm weichen die angegebenen Wellenlängen um $\pm 0,1$ nm von den Wellenlängen der Absorptionsmaxima der SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitte ab, für $\lambda < 292$ nm betragen die Abweichungen bis zu $-0,4$ nm. Die absoluten Absorptionsquerschnitte der Maxima von Kumar und Mitarbeitern sind bei den verschiedenen Temperaturen systematisch kleiner als die SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitte und die Abweichungen betragen bis zu 30%, obwohl sie wegen der verwendeten geringeren Auflösung größer sein müßten.

Kumar und Mitarbeiter stellen kein einheitliches Temperaturverhalten der Absorptionsmaxima fest. Bei der Hälfte der Absorptionsmaxima steigen die Absorptionsquerschnitte mit abnehmender Temperatur an, bei den anderen Absorptionsmaxima sind die Absorptionsquerschnitte konstant oder zeigen kein eindeutiges Verhalten. Die Absorptionsmaxima der SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitte hingegen zeigen alle eine lineare Zunahme mit abnehmender Temperatur, wobei die Absorptionsquerschnitte bei 273 K bei allen Wellenlängen einen Ausreißer darstellen (siehe auch Kapitel 5.4.3). Die linearen Temperaturkoeffizienten liegen zwischen $1,93 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2/\text{K}$ und $1,73 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2/\text{K}$. Sie sind kleiner als die linearen Temperaturkoeffizienten derjenigen Absorptionsmaxima von Kumar und Mitarbeitern, die eine lineare Temperaturabhängigkeit zeigen. Dies kann mit der höheren Auflösung der Absorptionsquerschnitte von Kumar und Mitarbeitern erklärt werden, die zu einer höheren Temperatursensitivität führt.

5.4.3 Parametrisierung der Temperaturabhängigkeit

5.5 Absorptionsquerschnitte von O₂

5.5.1 Absorptionsquerschnitte und Fehler

5.5.1.1 Ultravioletter Spektralbereich

5.5.1.2 O₂–A–Bande

5.6 Absorptionsquerschnitte von OClO

Zuerst werden in Kapitel 5.6.1 die neuen, mit dem SCIAMACHY–Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte vorgestellt und anschließend in Kapitel 5.6.2 mit Literaturabsorptionsquerschnitten verglichen.

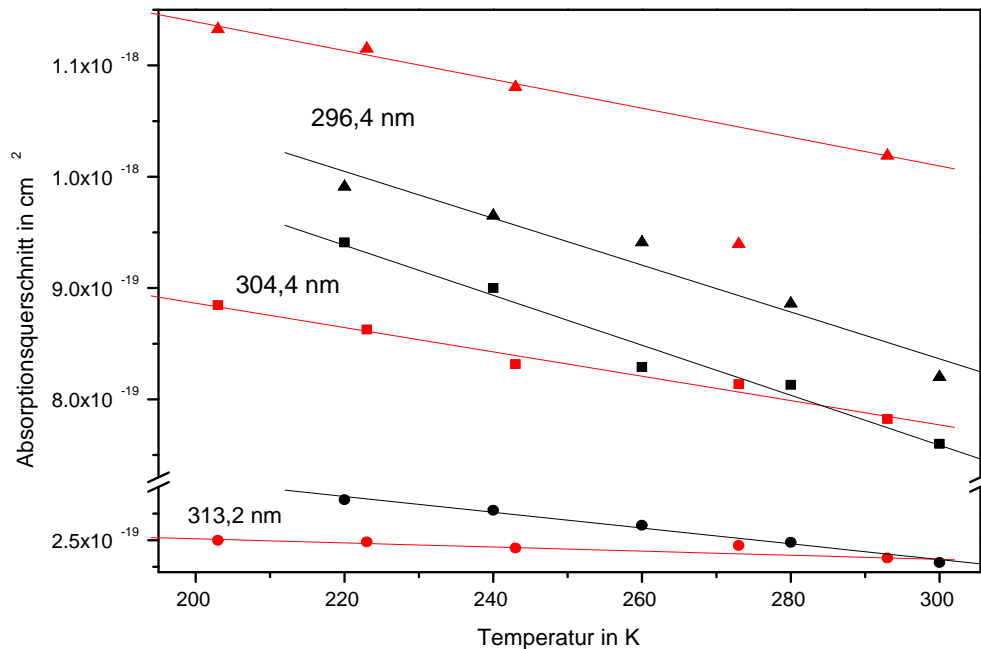


Abbildung 5.34: Temperaturabhängigkeit der Absorptionsquerschnitte der Absorptionsmaxima bei 296,4 nm (Dreiecke), 304,4 nm (Quadrate) und 312,2 nm (Kreise). Rot: mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessene Absorptionsquerschnitte, schwarz: Absorptionsquerschnitte von Kumar und Mitarbeitern [Prahlaad et al. 1996]. Die linearen Temperaturkoeffizienten betragen bei 296,4 nm $1,29 \cdot 10^{-21} \text{cm}^2/\text{K}$ (SCIAMACHY) bzw. $2,10 \cdot 10^{-21} \text{cm}^2/\text{K}$ (Kumar und Mitarbeiter), bei 304,4 nm $1,09 \cdot 10^{-21} \text{cm}^2/\text{K}$ (SCIAMACHY) bzw. $2,25 \cdot 10^{-21} \text{cm}^2/\text{K}$ (Kumar und Mitarbeiter) und bei 312,2 nm $1,93 \cdot 10^{-22} \text{cm}^2/\text{K}$ (SCIAMACHY) bzw. $7,40 \cdot 10^{-22} \text{cm}^2/\text{K}$ (Kumar und Mitarbeiter).

5.6.1 Absorptionsquerschnitte und Fehler

Absorptionsquerschnitte von OCIO wurden mit dem SCIAMACHY-Spektrometer im Wellenlängenbereich von 290 bis 460 nm bei 293 K gemessen³⁰. Das aufgenommene Absorptionsspektrum ist in Abbildung 5.35 gezeigt. Damit liegen bei einer Temperatur OCIO-Absorptionsquerschnitte vor, die mit der Instrumentenfunktion des SCIAMACHY-Spektrometers und auf dessen Wellenlängengitter gemessen wurden. Für andere Temperaturen müssen solche Absorptionsquerschnitte aus hochaufgelösten Absorptionsquerschnitten aus der Literatur, z. B. [Kromminga et al. 2003], berechnet werden. Dabei können die SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitte bei 293 K zur Überprüfung und zur

³⁰Die Absorptionsquerschnitte von OCIO sind im ASCII-Format unter dem Dateinamen OCIO_293K.dat im Internet unter <http://www.iup.physik.uni-bremen.de/gruppen/molspec/index.html> erhältlich. Im Kopf der Datei sind alle relevanten experimentellen Parameter und die Wellenlängen, bei denen die Absorptionsquerschnitte zusammengesetzt wurden, enthalten.

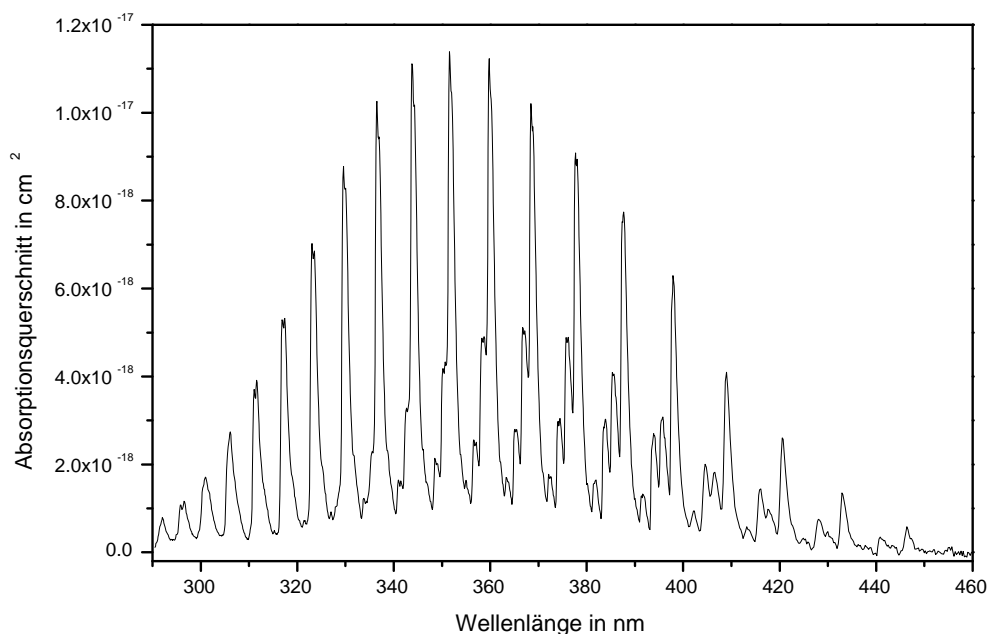


Abbildung 5.35: Mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessene Absorptionsquerschnitte von OCLO bei 293 K.

Wellenlängenbereich in nm	Gesamtfehler	Fehlerquellen
290 – 400	9,4%	Rauschen, Lampendrift, Korrektur der O ₃ -Absorptionen, Umrechnung in Absorptionsquerschnitte
400 – 460	9,1%	Rauschen, Lampendrift, Umrechnung in Absorptionsquerschnitte

Tabelle 5.19: Übersicht über den Gesamtfehler der gemessenen Absorptionsquerschnitte von OCLO in den verschiedenen Wellenlängenbereichen.

Fehlerabschätzung des Faltungsprozesses verwendet werden.

Der Gesamtfehler der OCLO-Absorptionsquerschnitte hängt von der Wellenlänge ab. Er setzt sich aus dem Rauschen und dem Fehler durch Lampendrift in den gemessenen Spektren, die von der Wellenlänge abhängen, dem Fehler durch die Korrektur der Ozonabsorption für $\lambda < 400$ nm und dem Fehler aus der Umrechnung in Absorptionsquerschnitte zusammen. Der Gesamtfehler für die verschiedenen Wellenlängebereiche wird in Tabelle 5.19 angegeben.

5.6.2 Vergleich mit Literaturspektren

Es liegen mehrere Messungen der OCIO–Absorptionsquerschnitte über einen breiten Wellenlängenbereich bei Raumtemperatur vor. Wahner, Tyndall und Ravishankara haben OCIO–Absorptionsquerschnitte zwischen 240 nm und 480 nm bei 204 K, 296 K und 378 K mit einem Gitterspektrometer gemessen [Wahner et al. 1987]. Das Spektrometer hatte eine Auflösung von 0,25 nm; der Fehler wird mit 7% bei 360 nm angegeben. Hubinger und Nee haben absolute Absorptionsquerschnitte zwischen 125 nm und 470 nm bei 298 K mit einem Gitterspektrometer mit einer Genauigkeit von $\pm 10\%$ aufgenommen [Hubinger und Nee 1994]. Die Auflösung des Spektrometers wird nicht angegeben. Marston und Mitarbeiter haben das Spektrum von OCIO zwischen 115 und 495 nm bei einer festen Temperatur, wahrscheinlich Raumtemperatur, mit einem Synchrotron als Strahlquelle und Gittern zur spektralen Selektion gemessen [Marston et al. 1998]. Die spektrale Auflösung wird nicht angegeben. Da die Bestimmung der Teilchenzahl durch Druckmessung mit einem Fehler von 15% sehr ungenau war, wurden die Absorptionsquerschnitte bei dem Maximum bei 359 nm auf die Absorptionsquerschnitte von Wahner, Tyndall und Ravishankara skaliert. Burrows und Mitarbeiter haben Absorptionsquerschnitte von OCIO mit einem Fourier–Transform–Spektrometer (FTS) zwischen 325 und 435 nm mit einer Auflösung von 1 cm^{-1} ³¹ bei Temperaturen zwischen 213 und 293 K gemessen [Kromminga et al. 2003]. Diese Absorptionsquerschnitte haben einen Fehler $> 5\%$.

Die mit dem SCIAMACHY gemessenen Absorptionsquerschnitte wurden auf die hochaufgelösten, von Burrows und Mitarbeitern aufgenommenen Absorptionsquerschnitte [Kromminga et al. 2003] skaliert. Deshalb ist ein Vergleich mit diesen Absorptionsquerschnitten nur außerhalb des Skalierungsbereiches zwischen 341 und 361,5 nm sinnvoll. Für die Skalierung und den Vergleich wurden die hochaufgelösten Absorptionsquerschnitte mit der Instrumentenfunktion des SCIAMACHY–Spektrometers gefaltet. Wie in Abbildung 5.36d gezeigt, liegen die Abweichungen zwischen 325 und 340 nm zwischen -10% und $+3\%$, zwischen 360 und 390 nm zwischen -2% und $+5\%$ und zwischen 390 und 410 nm zwischen -9% und $+10\%$. Die Absorptionsquerschnitte stimmen also innerhalb der Fehlergrenzen überein. Für $\lambda > 410 \text{ nm}$ werden die Abweichungen aufgrund von Stabilitätsproblemen bei der Messung der Absorptionsquerschnitte mit dem Fourier–Transform–Spektrometer groß [Kromminga 2000].

Hubinger und Nee geben Absorptionsquerschnitte nur für die Maxima der Absorptionsbanden an. Für die Banden der symmetrischen Streckschwingung sind die Absorptionsquerschnitte in den Maxima zwischen 320 und 420 nm bis zu 20% und für die Banden der asymmetrischen Streckschwingung zwischen 15 und 35% größer als die mit dem SCIAMACHY–Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte (Abbildung 5.36b). Möglicherweise wurden die Absorptionsquerschnitte von Hubinger und Nee mit höherer Auflösung gemessen als die SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitte, was die Abweichungen erklären würde.

Die in [Wahner et al. 1987] veröffentlichten Absorptionsquerschnitte sind für $\lambda < 400 \text{ nm}$ mit einer sehr ähnlichen Auflösung wie die SCIAMACHY–Absorptionsquerschnitte gemessen worden und wurden deshalb für den Vergleich nicht gefaltet. Beim Vergleich zeigen sich Unterschiede in der Wellenlängenchse der Absorptionsquerschnitt-

³¹Dies entspricht einer Auflösung von 0,01 nm bei 351 nm.

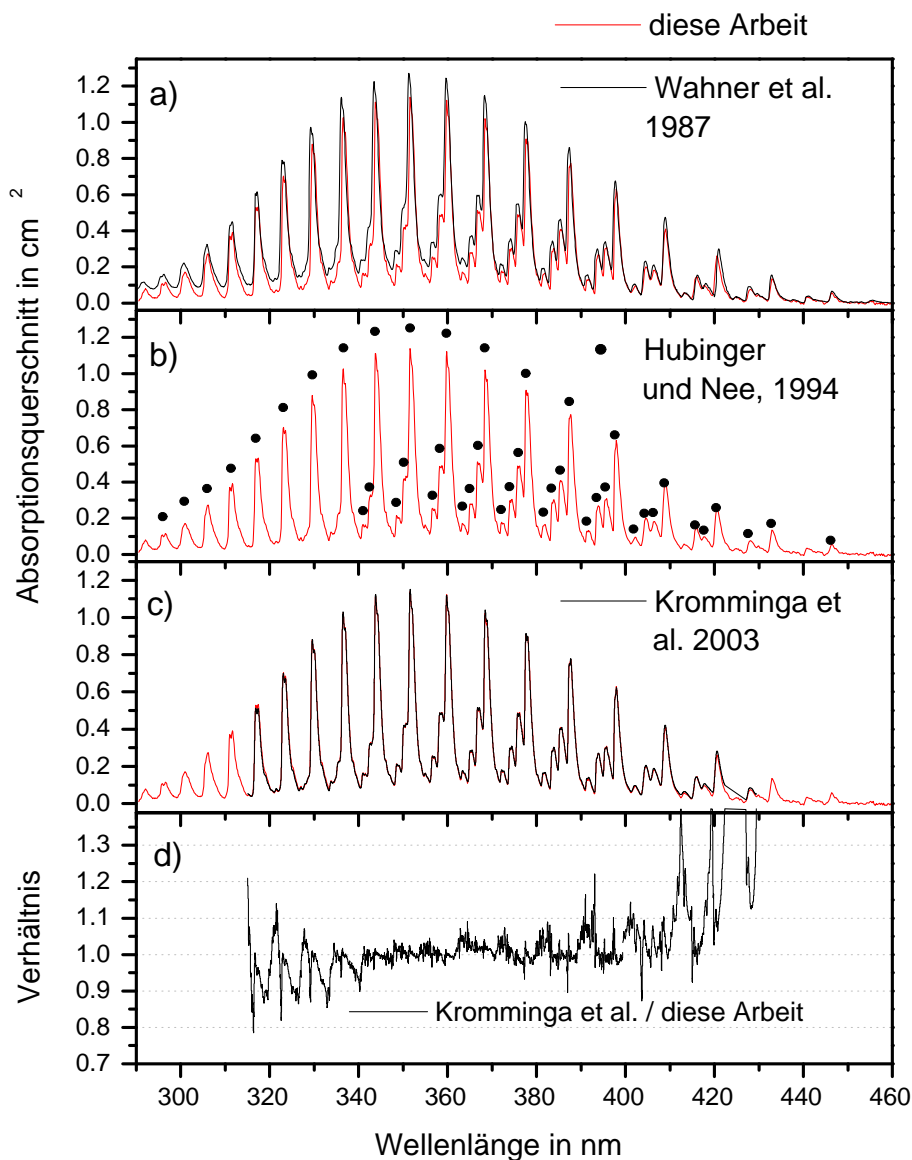


Abbildung 5.36: Rote Linien: Mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessene Absorptionsquerschnitte von OCIO bei 293 K. a) Vergleich mit den Absorptionsquerschnitten von Wahner, Tyndall und Ravishankara [Wahner et al. 1987]. b) Vergleich mit den Absorptionsquerschnitten von Hubinger und Nee [Hubinger und Nee 1994]. c) Vergleich mit den Absorptionsquerschnitten von Burrows und Mitarbeitern [Kromminga et al. 2003]. d) Verhältnis der von Burrows und Mitarbeitern und der mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte.

te. Die Absorptionsquerschnitte von Wahner, Tyndall und Ravishankara sind abhängig von der Wellenlänge um Werte zwischen +0,4 nm und -0,6 nm gegen die SCIAMA-

CHY-Absorptionsquerschnitte verschoben. Eine Wellenlängenverschiebung wurde auch schon beim Vergleich der Absorptionsquerschnitte von Wahner, Tyndall und Ravishankara mit den mit einem Fourier-Transform-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitten, die aufgrund der internen Kalibration des FTS über eine sehr genaue Wellenlängenachse verfügen, festgestellt [Kromminga et al. 2003]. Die Wellenlängen der Absorptionsquerschnitte von Wahner, Tyndall und Ravishankara hingegen wurden mit nur zwei Linien einer Spektrallampe kalibriert, während für die Wellenlängenkalibration der SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitte viele Spektrallinien und sehr genau wellenlängenkalibrierte FTS-Spektren verwendet wurden. Neben den Unterschieden in der Wellenlängenachse haben die Absorptionsquerschnitte von Wahner, Tyndall und Ravishankara einen Offset von $6 \cdot 10^{-19}$ bis $8 \cdot 10^{-19} \text{cm}^2$ zwischen 310 und 360 nm und von $2,5 \cdot 10^{-19} \text{cm}^2$ zwischen 360 und 400 nm gegenüber den SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitten. Dieser Offset kann durch Fehler aufgrund von Instabilitäten in beiden Experimenten und durch Fehler beim Aneinandersetzen der Einzelmessungen in den Absorptionsquerschnitten von Wahner, Tyndall und Ravishankara verursacht werden.

5.7 Absorptionsquerschnitte von H_2CO

5.7.1 Absorptionsquerschnitte und Fehler

Absorptionsquerschnitte von H_2CO wurden mit dem SCIAMACHY-Spektrometer im Wellenlängenbereich von 248 bis 400 nm bei 293 K gemessen³². Das gemessene Absorptionsspektrum ist in Abbildung 5.35 gezeigt.

5.7.2 Vergleich mit Literaturspektren

5.8 Temperaturparametrisierung von Absorptionsquerschnitten

5.9 Molekülphysikalische Anwendungen

5.9.1 Ozon

5.9.1.1 Huggins-Banden

5.9.1.2 Chappuis-Bande

Es existiert eine Reihe von Messungen der Absorptionsquerschnitte von Ozon in der Chappuis-Bande und ihrer Temperaturabhängigkeit (siehe [Amoruso et al. 1990] und Referenzen darin, [Burkholder und Talukdar 1994], [Brion et al. 1998], [Voigt 1998] und

³²Die Absorptionsquerschnitte von H_2CO sind im ASCII-Format unter dem Dateinamen `H2CO_293K.dat` im Internet unter <http://www.iup.physik.uni-bremen.de/gruppen/molspec/index.html> erhältlich. Im Kopf der Datei sind alle relevanten experimentellen Parameter und die Wellenlängen, bei denen die Absorptionsquerschnitte zusammengesetzt wurden, enthalten.

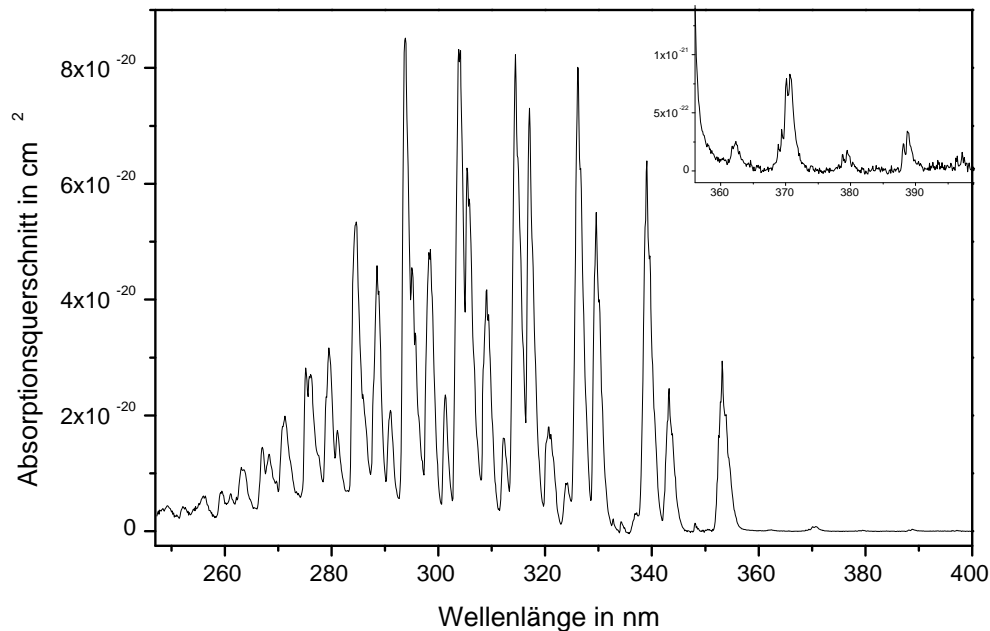


Abbildung 5.37: Mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessene Absorptionsquerschnitte von H_2CO bei 293 K.

[Burrows et al. 1999a]). Aufgrund der schwachen Absorption von Ozon im Spektralbereich von 350 und 450 nm wurden die meisten Messungen für Wellenlängen größer als 450 nm durchgeführt. Absorptionsquerschnitte in der Chappuis-Bande auch bei kürzeren Wellenlängen wurden von Burkholder und Talukdar (410–760 nm) [Burkholder und Talukdar 1994] und mit dem GOME-Spektrometer³³ [Burrows et al. 1999a] in einem breiten Temperaturbereich gemessen. Das Spektrum aus [Brion et al. 1998] deckt den gesamten Wellenlängenbereich der Chappuis-Bande ab 380 nm ab, allerdings nur bei einer Temperatur (295 K) [Brion et al. 1998]. Alle diese Spektren wurden nicht spektroskopisch analysiert.

Bisherige experimentelle spektroskopische Untersuchungen der Chappuis-Bande [Anderson et al. 1991], [Levene et al. 1987] und *ab initio* Berechnungen [Braunstein und Pack 1992b], [Banichevich et al. 1992, 1993] konzentrieren sich auf den Spektralbereich zwischen 450 und 640 nm, in dem die Vibrationsbanden durch die konische Durchkreuzung der oberen Zustände der Chappuis-Bande stark gestört sind. Eine Ausnahme sind die *ab initio* Berechnungen von Schinke und Mitarbeitern [Flöthmann et al. 1997], mit deren Hilfe eine neue Zuordnung für die Vibrationsbanden im kurzwelligen Bereich der Chappuis-Bande vorgeschlagen wird.

³³Zwischen 380 und 400 nm ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der mit dem GOME-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitten sehr gering.

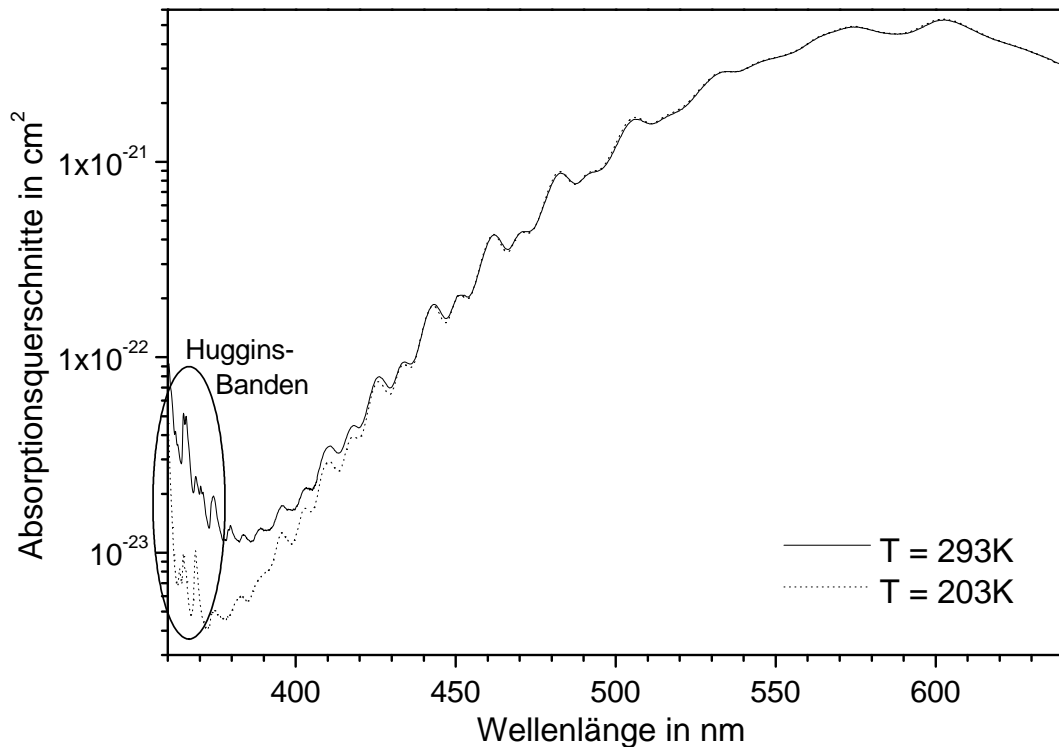


Abbildung 5.38: Absorptionsquerschnitte von Ozon bei 293 K (durchgezogene Linie) und 203 K (gepunktete Linie) zwischen 360 und 640 nm.

Mit den mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitten liegen nun erstmals Absorptionsquerschnitte vor, die mit einem hohen Signal-zu-Rausch-Verhältnis über den gesamten Spektralbereich der Chappuis-Bande und in einem breiten Temperaturbereich gemessen wurden. Mit diesen Absorptionsquerschnitten können die Ergebnisse der Studie von Schinke und Mitarbeitern überprüft werden.

In Abbildung 5.38, die die mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitte zwischen 360 nm und 650 nm bei 203 und 293 K zeigt, ist deutlich ein Vibrationssystem mit zwei Progressionen zu erkennen, das sich von ungefähr 500 nm bis zum kurzwelligen Ende der Chappuis-Bande erstreckt. Das kurzwellige Ende der Chappuis-Bande wird bei höheren Temperaturen (293 K) von heißen Banden überdeckt, die zu den Huggins-Banden gehören, bei tieferen Temperaturen (203 K) werden weitere zur Chappuis-Bande gehörende Vibrationsbanden sichtbar.

Um die Vibrationsbanden von dem unterliegenden Kontinuum zu trennen, wurde bei allen Temperaturen ein gleitender Mittelwert über 7,5 nm von den auf 0,01 nm interpolierten Absorptionsquerschnitten subtrahiert. Die Subtraktion eines gleitenden Mittelwertes von den Absorptionsquerschnitten entspricht in etwa der Berechnung der zweiten Ableitung der Absorptionsquerschnitte [Anderson et al. 1991]. Das Ergebnis ist für die Absorptionsquerschnitte bei 293 K und 203 K in Abbildung 5.39 gezeigt. Zwischen 510 und 640 nm ist der Einfluss der konischen Durchkreuzung der beiden oberen Zustände

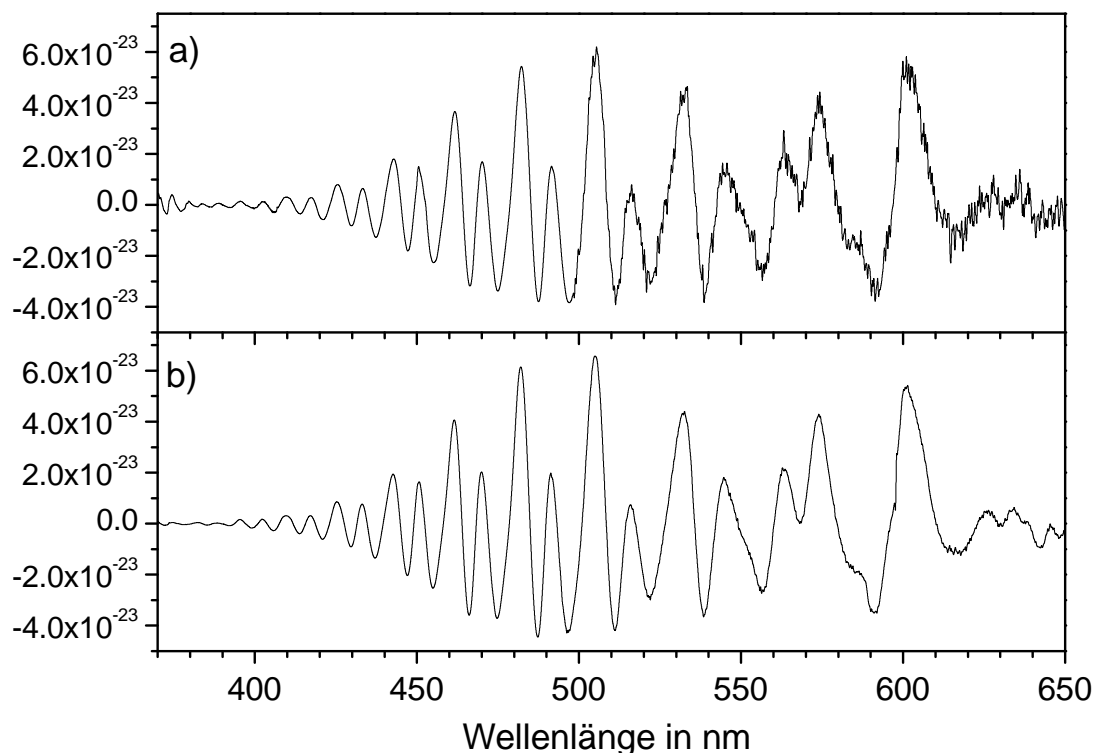


Abbildung 5.39: Absorptionsquerschnitte von Ozon bei a) 293 K und b) 203 K, von denen ein gleitender Mittelwert über 7,5 nm subtrahiert wurde.

der Chappuis-Bande ($1^1A''$ und $2^1A''$ in C_S -Symmetrie) in diesem Energiebereich deutlich sichtbar: Die Vibrationsbanden sind verzerrt und unregelmäßig. Bei Wellenlängen kleiner als 510 nm sind die zwei regelmäßigen Progressionen, wie auch schon in den absoluten Absorptionsquerschnitten (Abbildung 5.38), gut zu erkennen. Da sie energetisch oberhalb der konischen Durchkreuzung liegen, sind sie nur wenig gestört. Die Vibrationsbanden dieser Progressionen sind nur schwach von der Temperatur abhängig: Die differentiellen Absorptionsquerschnitte nehmen mit abnehmender Temperatur zwischen 8 und 15% zu. Daraus folgt, dass die Absorption aus dem $1^1A_1(0,0,0)$ -Zustand erfolgt und die vorliegenden Banden keine heißen Banden sind. Die Form und die Breite der Vibrationsbanden ändert sich mit der Temperatur kaum. Somit wirkt sich die Änderung der Besetzung der Rotationszustände im unteren Zustand mit der Temperatur nicht auf die Form der Vibrationsbanden aus, was auf eine starke Prädissoziation hindeutet. Die Vibrationsbanden treten mit abnehmender Temperatur bei kürzeren Wellenlängen auf, was schon in [Voigt 1998] und [Burrows et al. 1999a] beobachtet wurde.

Die Position der Vibrationsbanden kann von den Absorptionsquerschnitten, von denen ein gleitender Mittelwert subtrahiert wurde, abgelesen oder durch Anpassen eines Polynoms dritter Ordnung an die einzelnen Banden ermittelt werden. Da das unter den Vibrationsbanden liegende Kontinuum nicht genau bekannt ist und die Positionen der Banden von dem Wellenlängenintervall, über das der gleitende Mittelwert berech-

Nummer der Bande	Position der Bande bei in cm^{-1}					Zuordnung (u_1, u_2, u_3)
	293 K	273 K	243 K	223 K	203 K	
1			15771		15771	
2			15966		15969	
3					16625	
4			17422		17425	
5			17746		17753	
6			18350		18356	
7			18783	18784	18787	
8			19381	19382	19385	
9	19797	19796	19798	19800	19804	(2, 0, 0)
10	20344	20342	20348	20349	20353	(2, 0, 1)
11	20735	20739	20740	20743	20746	(2, 1, 0)
12	21271	21275	21270	21278	21280	(2, 1, 1)
13	21660	21662	21661	21663	21667	(2, 2, 0)
14	22196	22196	22178	22187	22189	(2, 2, 1)
15	22584	22588	22588	22586	22592	(2, 3, 0)
16	23079	23088	23086	23085	23088	(2, 3, 1)
17	23503	23508	23507	23508	23512	(2, 4, 0)
18	23956	23963	23966	23956	23970	(2, 4, 1)
19	24405	24390	24407	24400	24418	(2, 5, 0)
20	24839	24847	24862	24864	24862	(2, 5, 1)
21	25281	25293	25283	25283	25290	(2, 6, 0)
22					25761	(2, 6, 1)
23					26155	(2, 7, 0)
24					26697	(2, 7, 1)

Tabelle 5.20: Positionen der Vibrationsbanden bei den verschiedenen Temperaturen. Einige Positionen konnten aufgrund des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses in einigen Spektralbereich nicht bestimmt werden. Der Fehler bei der Bestimmung der Positionen beträgt ungefähr 12 cm^{-1} bei 19800 cm^{-1} und 20 cm^{-1} bei 26700 cm^{-1} .

net wird, abhängt, beträgt der Fehler bei der Bestimmung der Positionen der Banden $\pm 0,3 \text{ nm}$. Dies entspricht einem Fehler von 20 cm^{-1} bei 384 nm und 12 cm^{-1} bei 505 nm . Die Positionen der Vibrationsbanden bei den verschiedenen Temperaturen sind in Tabelle 5.20 angegeben.

Unter der Annahme, dass sich die Normalschwingungen voneinander trennen lassen, erwartet man für den ${}^1B_1 \leftarrow X^1A_1$ -Übergang eine lange Progression in der symmetrischen Streckschwingung, da sich die Bindungslänge zwischen den beiden Zuständen nach *ab initio* Berechnungen (Tabelle 1 in [Bacis et al. 1998]) ändert, und eine kurze Progression in der Biegeschwingung, weil sich die Bindungswinkel der beiden Zustände nur wenig voneinander unterscheiden.

In ihrer Interpretation der diffusen Vibrationsbanden in der Chappuis-Bande ver-

wenden Schinke und Mitarbeiter [Flöthmann et al. 1997] nicht die üblichen Normal-schwingungen, sondern Linearkombinationen daraus, die im Folgenden mit u bezeichnet werden. Die Schwingung u_1 entspricht der asymmetrischen Streckschwingung, u_2 besteht aus der symmetrischen Streckschwingung mit Beiträgen der Biegeschwingung und u_3 aus der Biegeschwingung mit Beiträgen der symmetrischen Streckschwingung. Wie schon in Kapitel 2.4.1.3 dargestellt, werden in die Vibrationsbanden 15771 cm^{-1} (634,0 nm), 16625 cm^{-1} (601,5 nm), 17425 cm^{-1} (573,9 nm) und 17753 cm^{-1} (563,3 nm)³⁴ der Progression ($u_1 = 0, u_2, u_3 = 0$) zugeordnet, wobei die Bande bei 15771 cm^{-1} als Ursprung angesehen wird. Die regelmäßige Progression bei höheren Energien wird der Progression ($u_1 = 2, u_2, u_3 = 0$) zugeordnet. Diese Progression wird nicht durch die konische Durchkreuzung gestört, da die quantenmechanischen Zustände energetisch höher liegen und durch die Anregung der asymmetrischen Streckschwingung C_S -Symmetrie besitzen, während die konische Durchkreuzung in C_{2v} -Symmetrie stattfindet [Flöthmann et al. 1997]. Die Position der ersten Bande dieser Progression kann nicht aus den Rechnungen ermittelt werden, da das berechnete Spektrum auf der Wellenzahlachse gegen das gemessene Spektrum verschoben ist. Die schwachen Vibrationsbanden zwischen den zur ($u_1 = 2, u_2, u_3 = 0$)-Progression gehörenden Banden werden in [Flöthmann et al. 1997] nicht zugeordnet. Sie können als Ergebniss dieser Arbeit mit Übergängen in den ${}^1B_1(u_1 = 2, u_2, u_3 = 1)$ -Zustand assoziiert werden. Die Frequenzen der Schwingungen u_1, u_2 und u_3 werden in einem vereinfachten Modell mit einem oberen Zustand berechnet und mit den Frequenzen aus der Rechnungen mit dem Wellenpaket verglichen. Für u_1 beträgt die Frequenz 1470 cm^{-1} bzw. $1544,5\text{ cm}^{-1}$, für u_2 798 cm^{-1} bzw. 812 cm^{-1} und für u_3 512 cm^{-1} .

Legt man die Interpretation von Schinke und Mitarbeitern zu Grunde, können die Vibrationsbanden für Energien größer als 19805 cm^{-1} ($\cong 505\text{ nm}$) den Progressionen ($u_1 = 2, u_2, u_3 = 0$) und ($u_1 = 2, u_2, u_3 = 1$) zugeordnet werden. Die Quantenzahl u_1 für die Bande bei 19805 cm^{-1} kann nicht aus den Ergebnissen von Schinke und Mitarbeitern abgeleitet werden, da die quantitative Übereinstimmung zwischen dem berechneten und gemessenen Spektrum dafür nicht ausreicht. Um die Quantenzahl für u_1 festzulegen, müssen zusätzliche experimentelle Ergebnisse herangezogen werden. Anderson und Mauersberger haben die Isotopenverschiebung der diffusen Banden auf der Chappuis-Bande gemessen [Anderson et al. 1991], [Anderson und Mauersberger 1995] und daraus die elektronische Energie T_e der 1B_1 -Zustandes zu $(16454 \pm 242)\text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Die Energie E_0'' des ${}^1A_1(0, 0, 0)$ -Grundzustandes von Ozon kann aus seinen spektroskopischen Konstanten [Flaud und Bacis 1998] berechnet werden und beträgt $1449,79\text{ cm}^{-1}$. Mit den in [Flöthmann et al. 1997] angegebenen Frequenzen ergibt sich für den ${}^1B_1(0, 0, 0)$ -Zustand eine Energie E_0' von $(1434 \pm 90)\text{ cm}^{-1}$. Daraus folgt, dass die Frequenz des 0-0-Überganges zwischen dem 1A_1 - und dem 1B_1 -Zustand $(16439 \pm 258)\text{ cm}^{-1}$ beträgt und die Bande bei 19805 cm^{-1} ($3366 \pm 258\text{ cm}^{-1}$ über dem 0-0-Übergang liegt, was in etwa $2u_1$ entspricht. Die Bande bei 19805 cm^{-1} kann also einem Übergang in den ${}^1B_1(2, 0, 0)$ -Zustand zugeordnet werden.

Die Übergangsfrequenzen zwischen den Vibrationszuständen zweier gebundener elektronischer Zustände eines dreiatomigen Moleküls sind durch die folgende Formel gegeben

³⁴Positionen der Banden bei 203 K.

$\nu_e + 2,5 \cdot \omega'_{u_1}$	$(20511,6 \pm 8,6) \text{ cm}^{-1}$
ω'_{u_2}	$(947,8 \pm 3,8) \text{ cm}^{-1}$
ω'_{u_3}	$(550,2 \pm 6,8) \text{ cm}^{-1}$
$x'_{u_2u_2}$	$(-3,7 \pm 0,5) \text{ cm}^{-1}$
$x'_{u_2u_3}$	$(-14,4 \pm 1,7) \text{ cm}^{-1}$

Tabelle 5.21: Aus dem Fit von Formel (5.4) an in Tabelle 5.20 aufgeführten Bandenpositionen ermittelten Werte.

[Herzberg 1966, S. 142]:

$$\begin{aligned} \nu = & \nu_e + \sum_{i=1}^3 \omega'_{u_i} \left(u'_i + \frac{1}{2}\right) + \sum_{i=1}^3 \sum_{k \geq i} x'_{u_i u_k} \left(u'_i + \frac{1}{2}\right) \left(u'_k + \frac{1}{2}\right) \\ & - \sum_{i=1}^3 \omega''_{u_i} \left(u''_i + \frac{1}{2}\right) - \sum_{i=1}^3 \sum_{k \geq i} x''_{u_i u_k} \left(u''_i + \frac{1}{2}\right) \left(u''_k + \frac{1}{2}\right). \end{aligned} \quad (5.3)$$

$\nu_e = T'_e - T''_e$ ist die Differenz der elektronischen Energien des oberen (durch ' gekennzeichnet) und des unteren (durch '' gekennzeichnet) Zustandes, ω_{u_i} sind die harmonischen Schwingungsfrequenzen und $x_{u_i u_k}$ die Abharmonizitätskonstanten erster Ordnung. Im vorliegenden Fall kann die Formel (5.3) zu folgender Formel vereinfacht werden:

$$\nu = \nu_e + \sum_{i=2}^3 \omega'_{u_i} \left(u'_i + \frac{1}{2}\right) + \sum_{i=2}^3 \sum_{k \geq i} x'_{u_i u_k} \left(u'_i + \frac{1}{2}\right) \left(u'_k + \frac{1}{2}\right) + 2,5 \cdot \omega'_{u_1} - 1449,79 \text{ cm}^{-1}. \quad (5.4)$$

Passt man diese Formel an alle ermittelten Bandenpositionen (Tabelle 5.20) an, so erhält man die in Tabelle 5.21 genannten Werte für die Konstanten. ω_{u_2} , ω_{u_3} , $x_{u_2u_2}$ und $x_{u_2u_3}$ können allein aus den mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Absorptionsquerschnitten bestimmt werden und ändern sich nur innerhalb ihrer Fehlergrenzen, wenn die Quantenzahl u'_2 um 1 erhöht wird. Die Summe $\nu_e + 2,5 \cdot \omega'_{u_1}$ hängt von der Zuordnung der Banden ab. ω'_{u_1} , die Schwingungsfrequenz der asymmetrischen Streck-schwingung, kann mit den durch den Fit ermittelten harmonischen Schwingungsfrequenzen und den in [Anderson et al. 1991], [Anderson und Mauersberger 1995] angegebenen Isotopenverschiebungen (Tabelle 5.22) genauer berechnet werden. Ist die Born-Oppenheimer-Näherung gültig, so gilt für die Isotopenverschiebung der Vibrationsbanden in harmonischer Näherung [Anderson und Mauersberger 1995]:

$$\Delta\nu = (\rho - 1)(E'_{Vib} - E''_{Vib}). \quad (5.5)$$

$\rho = \sqrt{16/18}$ ist der Faktor, um den die Vibrationsenergien bei der Substitution von $^{16}\text{O}_3$ durch $^{18}\text{O}_3$ reduziert werden. Im vorliegenden Fall folgt aus der allgemeinen Formel (5.5):

$$\begin{aligned} \Delta\nu &= (\rho - 1) \cdot \left(\frac{5}{2} \omega'_{u_1} + \sum_{i=2}^3 \omega'_{u_i} \left(u'_i + \frac{1}{2}\right) - 1449,79 \text{ cm}^{-1} \right) \\ \Rightarrow \omega'_{u_1} &= \frac{2}{5} \left(\frac{\Delta\nu}{\rho - 1} - \sum_{i=2}^3 \omega'_{u_i} \left(u'_i + \frac{1}{2}\right) + 1449,79 \text{ cm}^{-1} \right) \end{aligned} \quad (5.6)$$

$\nu(^{16}\text{O}_3)$ in cm^{-1}	$\nu(^{18}\text{O}_3)$ in cm^{-1}	$\Delta\nu = \nu(^{18}\text{O}_3) - \nu(^{16}\text{O}_3)$ in cm^{-1}
19804	19616	-188
20354	20146	-208
20746	20523	-223
21272	21021	-251

Tabelle 5.22: In [Anderson und Mauersberger 1995] angegebenen Bandenpositionen und Isotopenverschiebungen. Die absolute Genauigkeit bei der Bestimmung der Bandenposition beträgt $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$, der Fehler der Isotopenverschiebungen ist $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$.

Setzt man die aus dem Fit gewonnenen harmonischen Schwingungsfrequenzen und die Werte für $\Delta\nu$ aus Tabelle 5.22 in diese Formel ein, so erhält man als Mittelwert $\omega'_{u_1} = (1501,9 \pm 17,6) \text{ cm}^{-1}$. Daraus ergibt sich $\nu_e = (16756,9 \pm 44,8) \text{ cm}^{-1}$. Beide Ergebnisse hängen von der Zuordnung der Vibrationsbanden ab und stimmen deshalb gut mit der zur Festlegung der Zuordnung benutzten elektronischen Energie von $(16454 \pm 242) \text{ cm}^{-1}$, die aus den Isotopenverschiebungen ermittelt wurde [Anderson und Mauersberger 1995], und der vorausgesagten Schwingungsfrequenz der asymmetrischen Streck-schwingung [Flöthmann et al. 1997] überein.

Alternativ kann die Vibrationsbande bei 19805 cm^{-1} auch dem Übergang in den $^1\text{B}_1(2, 1, 0)$ -Zustand zugeordnet werden, wenn man die in [Flöthmann et al. 1997] in Übereinstimmung mit [Anderson und Mauersberger 1995] angegebene Energie von 15769 cm^{-1} für den 0–0-Übergang benutzt. Dann liegt die Vibrationsbande bei $19805 \text{ cm}^{-1} - 4036 \text{ cm}^{-1}$ über dem 0–0-Übergang, was bei Verwendung der in [Flöthmann et al. 1997] berechneten Schwingungsfrequenzen ungefähr der Energie von zwei Quanten in der asymmetrischen Streck-schwingung u_1 (1500 cm^{-1}) und einem Quantum in der Schwingung u_2 (812 cm^{-1}) entspricht. Mit dieser Zuordnung ergibt sich aus Formel (5.6) für ω'_{u_1} jedoch eine deutlich kleinere Schwingungsfrequenz von $(1111,1 \pm 17,6) \text{ cm}^{-1}$ in Widerspruch zu dem vorausgesagten und zur Zuordnung benutzten Wert von 1500 cm^{-1} . Mit dieser Zuordnung können berechneten Schwingungsfrequenzen nicht mit den gemessenen Isotopenverschiebungen in Übereinstimmung gebracht werden. Damit ist die Zuordnung der Vibrationsbande bei 19805 cm^{-1} zu dem Übergang in den $^1\text{B}_1(2, 0, 0)$ -Zustand die wahrscheinlich richtige Zuordnung.

Die durch den Fit ermittelte, harmonische Schwingungsfrequenz ω'_{u_3} von $550,2 \text{ cm}^{-1}$ stimmt gut der in [Flöthmann et al. 1997] vorausgesagten Frequenz von 512 cm^{-1} überein, wenn man berücksichtigt, dass die vorausgesagten Frequenzen nur auf $\pm 50 \text{ cm}^{-1}$ genau sind. $\omega'_{u_2} = 947,8 \text{ cm}^{-1}$ ist größer als die vorausgesagte Frequenz. Sie wird im Fit eventuell überschätzt, da die Kopplung zwischen ω'_{u_1} und ω'_{u_2} nicht berücksichtigt werden kann, aber zwei Quanten in ω'_{u_1} angeregt sind. Mit der vorausgesagten Schwingungsfrequenz ω'_{u_3} lassen sich die experimentell bestimmten Isotopenverschiebungen für die Vibrationsbanden berechnen. Insgesamt bestätigen die experimentellen Ergebnisse die Voraussagen in [Flöthmann et al. 1997].

ω_1 in cm^{-1}	ω_2 in cm^{-1}	T_e in eV	Referenz
916	533	1,90	[Borowski et al. 1995]
1022	583	2,00	[Szalay und Bartlett 1994]
1004,6	509,4	2,01	[Braunstein et al. 1991]
1091	476	1,82	[Banichevich und Peyerimhoff 1993]

Tabelle 5.23: Harmonische Schwingungsfrequenzen und elektronische Energien T_e für den ${}^1\text{B}_1$ -Zustand von Ozon aus einigen, neueren *ab initio* Berechnungen in C_{2v} -Symmetrie.

ω_1 in cm^{-1}	ω_2 in cm^{-1}	ω_3 in cm^{-1}	T_e in eV	T_0 in eV	Referenz
1170,8	619,5	904,0	2,01		[Braunstein et al. 1992]
995	426	1024	2,10	2,06	[Banichevich et al. 1993]

Tabelle 5.24: Harmonische Schwingungsfrequenzen, elektronische Energien T_e und Energien für den 0–0-Übergang für den $2{}^1\text{A}''$ -Zustand von Ozon aus einigen, neueren *ab initio* Berechnungen in C_S -Symmetrie.

In zwei früheren, experimentellen Untersuchungen wurden ebenfalls harmonische Schwingungsfrequenzen für den oberen Zustand der Chappuis-Bande ermittelt [Levene et al. 1987], [Anderson et al. 1991]. Beide Arbeiten beschränken sich auf den Spektralbereich zwischen 450 und 620 nm, den Bereich der konischen Durchkreuzung, und nehmen an, dass der obere Zustand dissoziativ ist. Zur Interpretation der Spektren wird das Modell von Pack benutzt [Pack 1976], das jedoch von einem dissoziativen oberen Zustand ausgeht und die Born–Oppenheimer-Näherung verwendet, so dass es auf die beiden oberen Zustände der Chappuis-Bande im Bereich der konischen Durchkreuzung nicht anwendbar ist. Levene et al. erhalten in harmonischer Näherung und klassischer Notation der Normalschwingungen $\omega_1 = 930 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_2 = 460 \text{ cm}^{-1}$, Anderson et al. $\omega_1 = 1210 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_2 = 640 \text{ cm}^{-1}$.

Die Ergebnisse neuerer *ab initio* Berechnungen zum ${}^1\text{B}_1$ -Zustand in C_{2v} - und C_S -Symmetrie sind in den Tabellen 5.23 und 5.24 zusammengefasst. *Ab initio* Berechnungen in C_{2v} -Symmetrie liefern keine Frequenzen für die asymmetrische Streckschwingung, denn wenn diese angeregt ist, besitzt das Ozonmolekül keine C_{2v} -Symmetrie mehr. Die beiden neben [Flöthmann et al. 1997] neueren *ab initio* Berechnungen in C_S -Symmetrie gehen davon aus, dass die Normalschwingungen nicht gekoppelt sind, und berechnen die harmonischen Schwingungsfrequenzen in klassischer Notation³⁵ (Tabelle 5.24). Braunstein et al. verwenden ein einfaches Modell, mit dem sie das experimentell bestimmte Spektrum nur näherungsweise reproduzieren können [Braunstein et al. 1992]. Die in [Banichevich et al. 1993] berechneten Bandenpositionen weichen bis zu 180 cm^{-1} von den gemessenen Positionen ab, vor allem in dem Bereich, in dem die Banden durch koni-

³⁵In klassischer Notation sind ω_1 , ω_2 und ω_3 die harmonischen Schwingungsfrequenzen der symmetrischen Streckschwingung, der Biegeschwingung und der asymmetrischen Streckschwingung.

sche Durchkreuzung gestört sind. Das in beiden Arbeiten berechnete ω_1 kann mit ω_{u_2} verglichen werden und ist in beiden Arbeiten größer, während ω_3 mit ω_{u_1} verglichen werden kann und kleiner als der in [Flöthmann et al. 1997] angegebene Wert ist. Mit den in beiden Arbeiten berechneten Schwingungsfrequenzen und angegebenen Zuordnungen können die gemessenen Isotopenverschiebungen für die Vibrationsbanden nicht reproduziert werden [Anderson und Mauersberger 1995].

Die Zuordnung der Vibrationsbanden im Bereich der konischen Durchkreuzung ist ungeklärt. Verschiedene Zuordnungen in Form von klassischen Normalschwingungen werden in [Anderson und Mauersberger 1995] diskutiert, aber keine stimmt mit allen experimentellen Ergebnissen überein. Aufgrund der konischen Durchkreuzung können die elektronischen Zustände und die Normalschwingungen nicht getrennt betrachtet werden und es ist keine Zuordnung in Form der Normalschwingungen möglich [Stock et al. 1992], [Flöthmann et al. 1997]. Die gängigen Theorien zur Isotopenverschiebung gehen von separaten, elektronischen Zuständen aus [Herzberg 1966, S. 181], und Gültigkeit der Born–Oppenheimer–Näherung [Anderson und Mauersberger 1995] aus und verwenden eine harmonische Näherung [Anderson und Mauersberger 1995]. Diese Voraussetzungen sind im Bereich der konischen Durchkreuzung nicht gültig. Daraus folgt, dass eine Zuordnung der gestörten Vibrationsbanden im Bereich der konischen Durchkreuzung aus den experimentellen Ergebnissen nicht möglich ist und genauere theoretische Berechnungen erforderlich sind, die das gemessene Spektrum quantitativ reproduzieren.

Bei indirekter Photodissoziation³⁶, wie sie in der Chappuis–Bande von Ozon vorliegt, haben die Vibrationsbanden ein Lorentz–Linienprofil [Schinke 1993, Kapitel 7.3]. Je stärker die Kopplung des oberen, elektronischen Zustandes an den dissoziativen Zustand und je kürzer damit dessen Lebensdauer, desto breiter sind die Vibrationsbanden. Deren Intensitäten sind proportional zu dem Produkt aus der Energie des Überganges, dessen Franck–Condon–Faktor und der Amplitude des Lorentz–Linienprofils, die von der Lebensdauer abhängt.

Um die Vibrationsbanden zu untersuchen, muss das unterliegende Kontinuum subtrahiert werden. Dafür wird ein Polynom 7. Ordnung an die Minima zwischen den Vibrationsbanden angepasst und subtrahiert. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.40 für die Banden bei 203 K gezeigt. Anders als von der Theorie vorausgesagt sind die durch Subtraktion eines Polynoms gewonnenen Vibrationsbanden gaußförmig. An sie kann eine Summe von Gaußprofilen angepasst werden (gepunktete Linie in Abbildung 5.40). Da jedoch die Form des Kontinuums nicht bekannt ist, und es deshalb durch eine empirische Funktion angenähert werden muss, werden möglicherweise die Flügel der Lorentzprofile zusammen mit dem Kontinuum subtrahiert. Wendet man das gleiche Verfahren zur Subtraktion des Kontinuums auf die mit einem Fourier–Transformspektrometer mit einer höheren Auflösung gemessenen Absorptionsquerschnitte an, so erhält man ebenfalls gaußförmige Banden mit den gleichen Breiten. Die Form der Banden ist also nicht durch die Geräteauflösung bestimmt.

Die durch das Anpassen von Gaußprofilen an die Vibrationsbanden bestimmten vollen Breiten bei halben Maximum (FWHM) sind in Abbildung 5.41 gezeigt. Die Breite

³⁶Im Fall von indirekter Photodissoziation dissoziiert der angeregte elektronische Zustand aufgrund einer Potentialbarriere oder anderer dynamischer Nebenbedingungen nicht sofort, sondern z. B. durch Kopplung an einen dissoziativen Zustand [Schinke 1993].

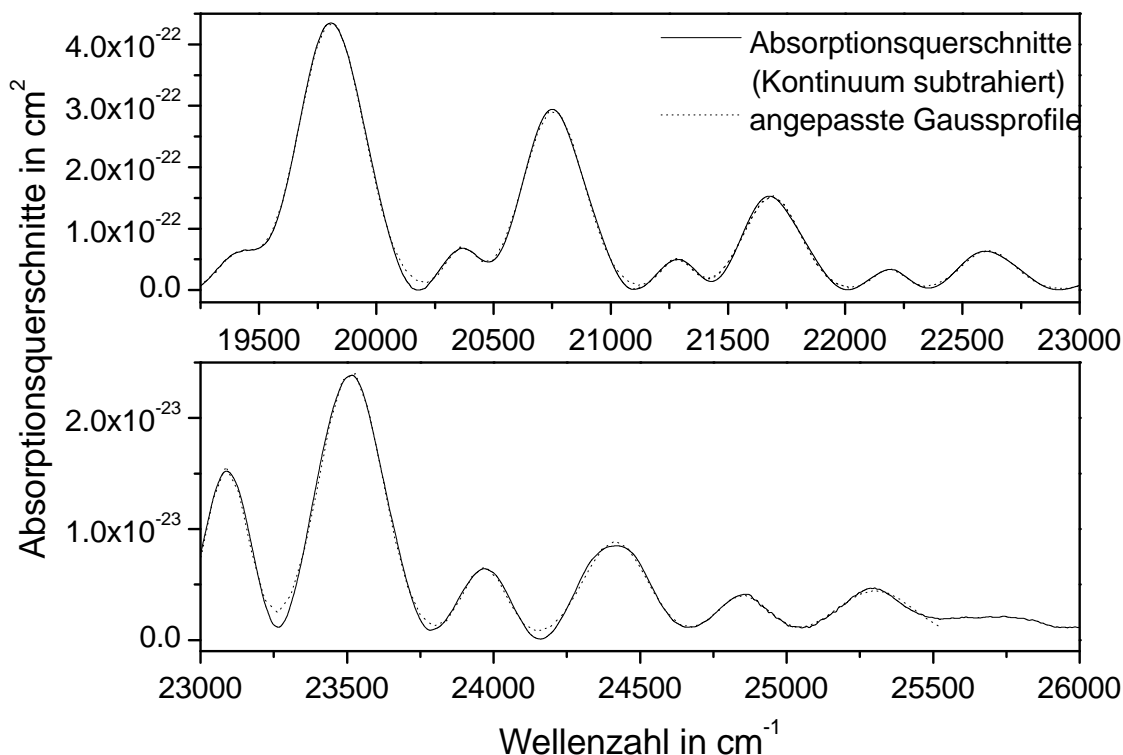


Abbildung 5.40: Durchgezogene Linie: Vibrationsbanden zwischen 385 und 520 nm. Gepunktete Linie: An die Vibrationsbanden angepasste Gaußprofile.

der Banden der $(u_1 = 2, u_2, u_3 = 0)$ -Progression nimmt mit zunehmender Energie des oberen Zustandes von 330 cm^{-1} auf 260 cm^{-1} ab; die Breiten der Banden der $(u_1 = 2, u_2, u_3 = 1)$ -Progression liegen zwischen 160 und 180 cm^{-1} . Die breiteren Banden der $(u_1 = 2, u_2, u_3 = 0)$ -Progression werden nicht durch übereinanderliegende Vibrationsbanden verursacht. Für Energien $\geq 24000 \text{ cm}^{-1}$ hängen die Breiten der Banden sehr von dem subtrahierten Kontinuum ab und werden daher nicht gezeigt. Es wird keine Temperaturabhängigkeit beobachtet. Die Abnahme der Breiten der Banden der $(u_1 = 2, u_2, u_3 = 0)$ -Progression mit zunehmender Energie kann qualitativ damit erklärt werden, dass die energetisch höher liegenden Zustände weiter von der konischen Durchkreuzung entfernt liegen und damit ihre Kopplung an den dissoziativen Zustand, der für die Verbreiterung der Banden verantwortlich ist, schwächer ist. Bei diatomischen Molekülen werden die Absorptionsbanden ebenfalls mit zunehmender Energie schmäler, da mit zunehmender vibrationeller Anregung die Wellenpakete den Kreuzungspunkt der Potentialflächen immer schneller durchqueren [Herzberg 1950, S. 422]. Bei polyatomaren Molekülen wird diese Abnahme der Breite der Vibrationsbanden seltener beobachtet [Herzberg 1966, S. 466]. Sie tritt auf, wenn die Schwingung im oberen Zustand quasi diatomisch ist, d. h. wenn nur eine Progression angeregt ist. Sonst führen die Moleküle im angeregten Zustand Lissajous-Schleifen auf den Potentialflächen aus und sind in den Bereichen, in denen strahlungslose Übergänge in einen dissoziativen Zustand stattfinden,

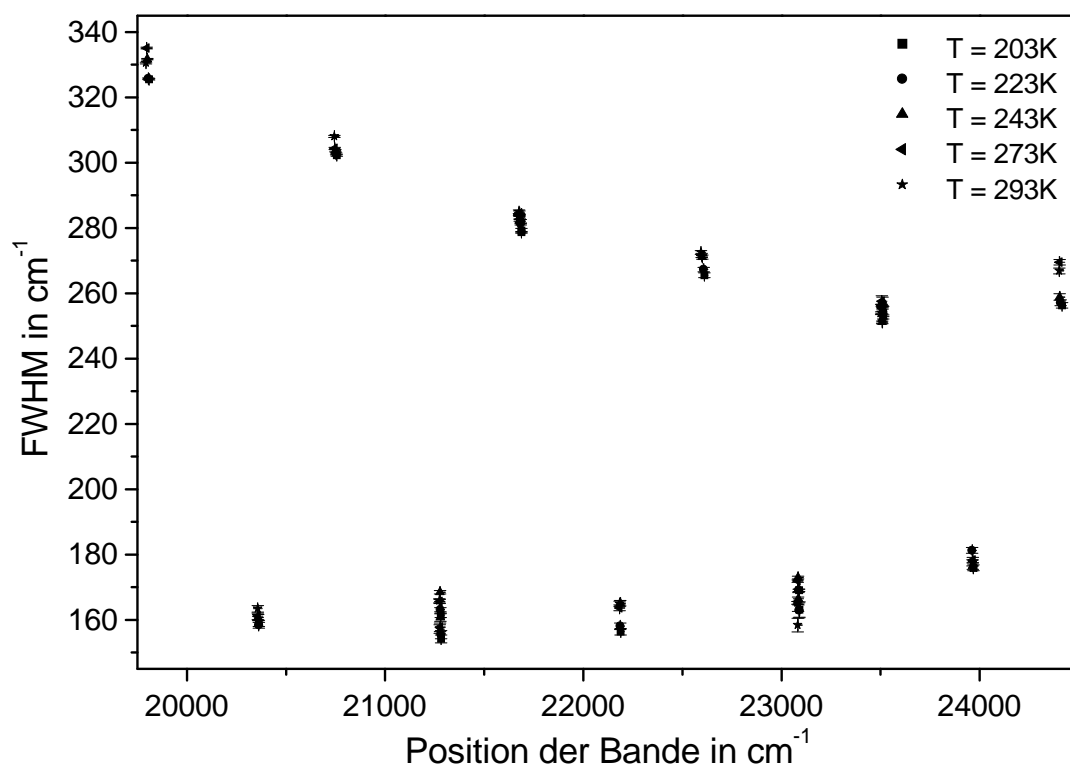


Abbildung 5.41: Volle Breiten bei halben Maximum der Vibrationsbanden zwischen 19000 und 24500 cm⁻¹.

nicht notwendig so schnell, dass diese Übergänge nicht mehr möglich sind [Herzberg 1966, S. 422]. Die Stärke der Prädissoziation ist dann unabhängig von der Energie. Dieser Fall liegt bei der ($u_1 = 2, u_2, u_3 = 1$)–Progression vor.

Aus den halben Breiten b bei halben Maximum der Vibrationsbanden kann die Lebensdauer τ des 1B_1 -Zustandes abgeschätzt werden. Aufgrund der Heisenbergschen Unschärferelation gilt

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{h}{2\pi b}, \quad [b] = \text{J} \\ &= \frac{1}{2\pi c b}, \quad [b] = \text{cm}^{-1}. \end{aligned} \quad (5.7)$$

Aus den Halbwertbreiten der Vibrationsbanden ergibt sich daraus eine Lebensdauer zwischen 30 und 60 fs für den 1B_1 -Zustand. Dies entspricht der Länge einer typischen Vibrationsperiode [Schinke 1993, S. 109]. Mit Hilfe von Femtosekunden-Spektroskopie wurde eine Zeitkonstante von 90 fs für den Übergang vom 1B_1 - in den 1A_2 -Zustand gemessen [Chen et al. 1992]. In einer *ab initio*-Studie zu diesem Experiment wurde eine Zerfallszeit von 50 fs für die Besetzung im 1B_1 -Zustand berechnet [Stock et al. 1993]. Dies stimmt gut mit der aus der Breite der Vibrationsbanden berechneten Lebensdauer überein.

5.9.1.3 Wulf-Banden

5.9.1.4 Hoch angeregte Vibrationszustände des elektronischen Grundzustandes zwischen 1,7 und 2,4 μm

Zwischen 4000 und 6000 cm^{-1} liegen viele, schwache Rotations-Vibrationsbanden von Ozon, die zu hoch angeregten Vibrationszuständen des elektronischen Grundzustandes gehören. Die Analyse dieser Banden liefert wichtige Informationen über die Potentialfläche des elektronischen Grundzustandes und über das Dipolmoment. Die genaue Kenntnis der schwachen Ozonbanden ist auch für die Auswertung atmosphärischer Spektren wichtig, da diese Banden die Absorptionsbanden anderer Absorber überlagern können.

Die Rotations-Vibrationsbanden von Ozon zwischen 3000 und 6000 cm^{-1} wurden in den letzten zehn Jahren von Barbe und Mitarbeitern mittels Fourier-Transform-Spektroskopie systematisch untersucht und analysiert ([Barbe et al. 1997c], [Tyuterev et al. 1999] und Referenzen darin). Viele Banden wurden erstmals beobachtet. Für ihre Messungen benutzten Barbe und Mitarbeiter eine Langwegzelle mit hohen Ozonpartialdrücken. Die Teilchenzahldichte in der Zelle wurde durch die Messung der Druckes bestimmt. Durch die Analyse wurden Linien zugeordnet und die Linienpositionen und -intensitäten, die Energien der angeregten Zustände, Übergangsmomente, Bandenintensitäten und Rotations- und Kopplungskonstanten ermittelt.

Mit dem SCIAMACHY-Spektrometer können die Messungen von Barbe und Mitarbeitern in den Wellenlängenbereichen von 1660–1765 nm, 1935–2043 nm und 2260–2384 nm mit mittlerer Auflösung ($\Delta\lambda \approx 0.2 \text{ nm}$) wiederholt werden. Die Absorption der in diesen Wellenlängenbereichen liegenden, hoch angeregten Vibrationszuständen kann erstmals gleichzeitig mit der Absorption der angeregten, elektronischen Zustände im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich gemessen werden. Damit können die Ergebnisse von Barbe und Mitarbeitern und ihre Konsistenz mit den Absorptionsquerschnitten im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich überprüft werden.

Die Messung der Absorption zwischen 1660 und 2400 nm wurde zusammen mit der Absorption in Region IV (340–460 nm, siehe Tabelle 3.4 in Kapitel 3.3.2.2) bei hohen Ozonpartialdrücken in der Zelle durchgeführt. Die Teilchenzahldichte wurde durch Skalierung der optischen Dichte auf die Absorptionsquerschnitte von Bass und Paur [Bass und Paur 1985] im ultravioletten Spektralbereich zwischen 310 und 328 nm bestimmt. Damit wird die Stärke der Absorption im nahinfraroten Spektralbereich auf die Stärke der Absorption im ultravioletten Spektralbereich bezogen.

In Abbildung 5.42 ist die Absorption in den Wellenlängenbereichen von 1030–1765 nm (Kanal 6), 1935–2043 nm (Kanal 7) und 2260–2384 nm (Kanal 8) gezeigt. In Kanal 6 liegt bei 1046 nm die energetisch am niedrigsten liegende Absorptionsbande der elektronischen Übergänge von Ozon, der ${}^3\text{A}_2(0, 0, 0) \leftarrow \text{X}^1\text{A}_1(0, 0, 0)$ -Übergang. Bei 1729 nm und 1755 nm treten die $\nu_1 + 5\nu_3$ - und die $2\nu_1 + \nu_2 + 3\nu_3$ -Bande auf, die auch von Barbe und Mitarbeitern beobachtet wurden [Barbe und Chichery 1998], [Chichery et al. 1998]. Energetisch höher liegende Vibrationsbanden werden nicht beobachtet, können jedoch durch die Wasserabsorption um 1400 nm überlagert sein. Barbe und Mitarbeitern konnten aufgrund der Filterfunktion ihres experimentellen Aufbau keine energetisch höher liegenden Vibrationsbanden als die $\nu_1 + 5\nu_3$ -Bande im Bereich von 5780 cm^{-1} beobachten [Barbe 1999].

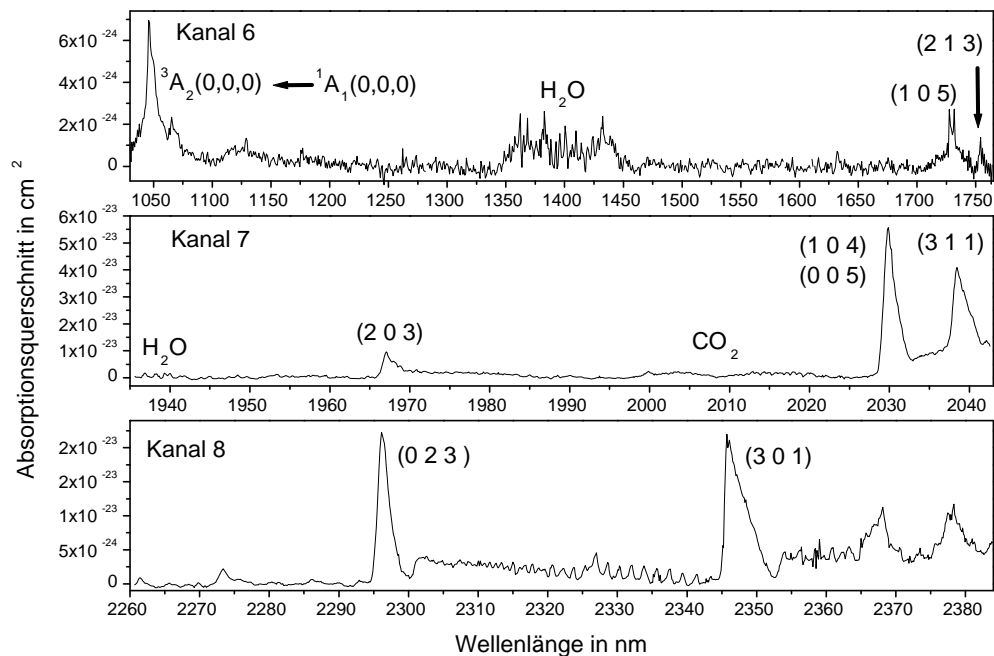


Abbildung 5.42: Hoch angeregte Vibrationszustände des elektronischen Grundzustandes von Ozon in den Kanälen 6 – 8 des SCIAMACHY-Spektrometers.

In Kanal 7 liegt in der Mitte des Kanals um 1970 nm die $2\nu_1 + 3\nu_3$ - Bande, die vollständig gemessen werden kann. Am Rand von Kanal 7 liegen die $\nu_1 + 4\nu_3$ -, die $5\nu_3$ - und die $3\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ - Bande, die teilweise erfaßt werden. In Kanal 8 ist in der Mitte vollständig die $2\nu_2 + 3\nu_3$ - Bande und am Rand teilweise die $3\nu_1 + \nu_3$ - Bande enthalten. Genau diese Banden wurden auch von Barbe und Mitarbeitern für diese Wellenlängenbereiche beobachtet [Barbe et al. 1993], [Flaud et al. 1996], [Barbe et al. 1996a], [Barbe et al. 1998a].

Damit können mit dem SCIAMACHY-Spektrometer die alle Banden beobachtet werden, die auch von Barbe und Mitarbeitern beobachtet wurden. Zusätzliche Banden werden nicht beobachtet.

$(v_1 v_2 v_3)$	ν_0 in nm	von Barbe und Mitarbeitern gemessene integrierte Bandenstärke in $\text{cm}^{-1}/\text{Molekül}^{-1} \text{cm}^{-2}$	mit dem SCIAMACHY- Spektrometer gemessene integrierte Bandenstärke in $\text{cm}^{-1}/\text{Molekül}^{-1} \text{cm}^{-2}$
(1 0 5)	1729,0	$4,581 \cdot 10^{-23}$ [Chichery et al. 1998]	
(2 1 3)	1755,2	$3,118 \cdot 10^{-23}$ [Barbe und Chichery 1998]	
(2 0 3)	1969,6	$0,133 \cdot 10^{-21}$ [Barbe et al. 1998a]	
(1 0 4)	2031,5	$0,97 \cdot 10^{-22}$ [Flaud et al. 1996]	
(0 0 5)	2032,9	$0,545 \cdot 10^{-21}$ [Flaud et al. 1996]	
(3 1 1)	2042,0	$0,366 \cdot 10^{-21}$ [Flaud et al. 1996]	
(0 2 3)	2300,6	$0,236 \cdot 10^{-21}$ [Barbe et al. 1993]	
(3 0 1)	2352,8	$2,51 \cdot 10^{-22}$ [Barbe et al. 1996a]	

Tabelle 5.25: Hoch angeregte Vibrationszustände des elektronischen Grundzustandes von Ozon, die im Wellenlängenbereich des SCIAMACHY-Spektrometers beobachtet werden können.

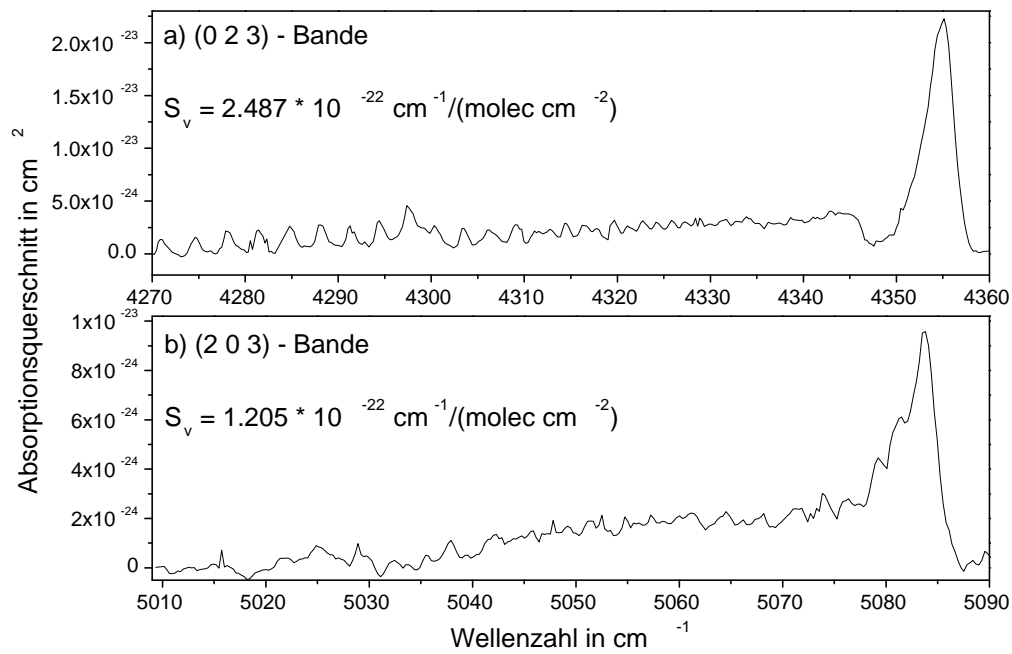


Abbildung 5.43: a) Die (0 2 3) – Bande in Kanal 8 des SCIAMACHY–Spektrometers. b) Die (2 0 3) – Bande in Kanal 7 des SCIAMACHY–Spektrometers.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

Ziel der Arbeit

Ziel der Arbeit war, mit dem SCIAMACHY-Spektrometer Absorptionsquerschnitte von O_3 und anderen atmosphärischen Spurengasen (NO_2 , SO_2 , $OCIO$, H_2CO und O_2) zu messen, die Messungen auszuwerten, Absorptionsquerschnitte für die Datenauswertung atmosphärischer Messungen bereitzustellen und zu dokumentieren und die Absorptionsquerschnitte durch Vergleiche mit Literaturabsorptionsquerschnitte für die Datenauswertung atmosphärischer Messungen zu qualifizieren. Die Absorptionsquerschnitte sollten des weiteren zur Klärung molekülphysikalischer Fragestellungen verwendet werden.

Demzufolge ist das Ergebniskapitel in drei Teile gegliedert:

Teil 1

Um die Absorptionsquerschnitte in der notwendigen Genauigkeit bereitstellen zu können, wurde das SCIAMACHY-Spektrometer sorgfältig charakterisiert. Zu Erreichung der notwendigen Genauigkeit bei der Charakterisierung mußten neue Methoden entwickelt werden: Die Molekülabsorptionsspektren selbst wurden zur Charakterisierung des Spektrometers bei der Wellenlängenkalibration, der Untersuchung der Wellenlängenabhängigkeit der Instrumentenfunktion und der Charakterisierung von Streulicht verwendet.

Teil 2

Basierend auf der sorgfältigen Charakterisierung wurden Datensätze der Absorptionsquerschnitte von O_3 , NO_2 , SO_2 , $OCIO$, H_2CO und O_2 bei Temperaturen zwischen 203 und 293 K erstellt. Die Absorptionsquerschnitte wurden mit Literaturabsorptionsquerschnitten verglichen, die Temperaturabhängigkeit der Absorptionsquerschnitte untersucht und Temperaturparametrisierungen für die Berechnung von Absorptionsquerschnitten bei Zwischentemperaturen berechnet. So können Absorptionsquerschnitte bei beliebigen Messtemperaturen berechnet werden, so dass erneute Messungen nicht erforderlich sind.

Teil 3

Die SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitte von O_3 sind genau wellenlängenkalibriert und wurden mit hoher Sensitivität und über einen breiten Temperaturbereich gemessen.

Aus ihnen können neue Erkenntnisse zu molekülsphysikalischen Fragestellungen zum O₃-Molekül gewonnen werden, als Beispiel sei die Chappuis-Bande genannt.

Im Folgenden die Ergebnisse im Einzelnen:

6.1.1 Teil1: Charakterisierung des SCIAMACHY–Spektrometers

6.1.1.1 Wellenlängenkalibration

- Problemstellung: Die im Rahmen der Bodenkalibration ermittelte Wellenlängenkalibration erwies sich als zu ungenau für die Wellenlängenkalibration der Referenzspektren. Wegen der fehlerhaften relativen Wellenlängenkalibration der Kanäle bei Anwendung der im Rahmen der Bodenkalibration ermittelte Wellenlängenkalibration war ein Aneinandersetzen der Referenzspektren aus den verschiedenen Kanälen des SCIAMACHY–Spektrometers nicht möglich. Eine Wellenlängenkalibration mit den Linien der Kalibrationslampe in den Überlappbereichen der Kanäle war prinzipiell nicht ausreichend, da in den Überlappbereichen keine Linien zur Verfügung standen.
- Daher wurde eine neue Methode zur Wellenlängenkalibration durch Verwendung von Molekülabsorptionsspektren entwickelt, die auf den gesamten Bereich aller Kanäle angewendet wurde: Die Absorptionsmaxima der Molekülabsorptionsbanden wurden wie die Emissionslinien der Kalibrationslampe behandelt. Ihre Pixelpositionen wurden ermittelt, die genaue Wellenlänge der Absorptionsbanden wurde gefalteten FTS-Spektren entnommen und die Wertepaare in der Kalibration zusätzlich verwendet.
- Alle Kanäle des SCIAMACHY–Spektrometers wurden neu kalibriert. Durch Korrektur der in der Bodenkalibration gemachten Fehler(falsche Zuordnung von Linien), die Ergänzung der Linienliste und die Anwendung der neuen Methode zur Wellenlängekalibration wurde die im Rahmen der Bodenkalibration ermittelte Wellenlängenkalibration deutlich verbessert und eine Berechnung der Absorptionsquerschnitte möglich gemacht. Die erreichte Genauigkeit der Neukalibration ist ausreichend für Referenzspektren.

6.1.1.2 Instrumentenfunktion in den Kanälen 7 und 8

- Problemstellung: Nach der Kalibrationsperiode wurden in den Kanälen 7 und 8 Umbauten vorgenommen und die Kanäle neu justiert. Die Kalibration der Instrumentenfunktion wurde erst sehr viel später wiederholt. Erforderlich war aber eine sofortige Überprüfung der Umbauten und der Neujustage. Um die Wellenlängenabhängigkeit der Instrumentenfunktion in den Kanälen 7 und 8 zu bestimmen, hat die eingebaute PtCrNe–Lampe zu wenig Linien.
- Analog zur bei der Wellenlängenkalibration verwendeten Methodik wurden eine Methode entwickelt, die Molekülabsorptionsspektren zur Charakterisierung der

Instrumentenfunktion einzusetzen: Die Absorptionslinien der Gase wurden wie die Emissionslinien der Kalibrationslampe behandelt. Die Instrumentenfunktion wird anhand von Linien bestimmt, die später auch bei der Auswertung der atmosphärischen Messungen eine Rolle spielen. Probleme bei der Instrumentenfunktion können so anwendungsnah untersucht und beseitigt werden. Es muß berücksichtigt werden, dass die Absorptionslinien der Gase nicht monochromatisch, sondern verbreitert sind. Eine Methode dazu wurde entwickelt.

- Neubestimmung der Instrumentenfunktion in Kanälen 7 und 8 an Linien der PtCrNe-Lampe und Molekülabsorptionsspektren. Die Instrumentenfunktion in Kanal 7 ist eine Gauß-Funktion und in Kanal 8 eine Voigt-Funktion. Diese im Vergleich zur späteren offiziellen Kalibration komplizierten Funktionen sind für eine präzise Beschreibung der Instrumentenfunktion notwendig.
- Untersuchung der Wellenlängenabhängigkeit der Instrumentenfunktion mit Hilfe von Molekülabsorptionsspektren nach der oben beschriebenen Methode, da diese Untersuchung anhand der wenigen Linien der Kalibrationslampen nicht möglich war. Ergebnis ist, dass die Instrumentenfunktion in den Kanälen 7 und 8 nicht von der Wellenlänge abhängt.

6.1.1.3 Streulicht in Kanal 1

- Problemstellung: Charakterisierung des Streulichts in Kanal 1. Überprüfung der Korrekturmaßnahmen (Umbau und Algorithmus).
- Es wurde gezeigt, wie Molekülabsorptionsspektren (O_3 -Spektren) zur Charakterisierung des Streulichts, zur Überprüfung von Umbaumaßnahmen zur Streulichtunterdrückung und zur Überprüfung von Korrekturalgorithmen verwendet werden können. Diese Methode könnte in Zukunft systematisch für eine Streulichtcharakterisierung genutzt werden.
- Der Erfolg des Umbaus zur Streulichtreduzierung wurde nachgewiesen und der Streulichtrest quantifiziert.

6.1.2 Absorptionsquerschnitte von O_3

- Messung von Absorptionsquerschnitten bei 5 verschiedenen Temperaturen zwischen 203 und 293 K im Wellenlängenbereich von 230 bis 1075 nm. Absorptionsquerschnitte über einen so breiten Temperaturbereich und Spektralbereich, der auch die gesamten Wulf-Banden umfaßt, lagen bisher nicht vor.
- Die Absorptionsquerschnitte wurden absolut auf Daten von Bass und Paur skaliert. Dadurch sind sie konsistent mit dem WMO-Standard. Der Fehler liegt zwischen 2,8 und 3,8% je nach Wellenlängenbereich.
- Die Absorptionsquerschnitte wurden ausführlich mit Literaturdaten verglichen.

- Die Temperaturabhängigkeit der Absorptionsquerschnitte zwischen 350 und 450 nm wurde untersucht und Erklärungen für den Zunahme der Absorptionsquerschnitte bei 203 K vorgeschlagen.
- Die Temperaturabhängigkeit der Absorptionsquerschnitte in den Wulf-Banden wurde erstmals untersucht. Die differentiellen Absorptionsquerschnitte nehmen mit abnehmender Temperatur zu.

6.1.3 Absorptionsquerschnitte von NO_2

- Messung von Absorptionsquerschnitten bei 5 verschiedenen Temperaturen zwischen 203 und 293 K im Wellenlängenbereich von 230 bis 930 nm. Absorptionsquerschnitte bei 203 K wurden erstmal gemessen.
- Die Absorptionsquerschnitte wurden absolut auf Daten vom BIRA-IASB skaliert. Der Fehler liegt zwischen 3,1 und 5,7% je nach Wellenlängenbereich und Temperatur.
- Die Absorptionsquerschnitte wurden ausführlich mit Literaturdaten verglichen.
- Eine Temperaturparametrisierung wurde durchgeführt.

6.1.4 Absorptionsquerschnitte von SO_2

- Messung von Absorptionsquerschnitten bei 5 verschiedenen Temperaturen zwischen 203 und 293 K im Wellenlängenbereich von 239 bis 395 nm. Dies ist der vollständigste, bisher vorliegende Datensatz.
- Die Absorptionsquerschnitte wurden absolut auf Daten vom BIRA-IASB skaliert. Der Fehler liegt zwischen 2,8 und 3,6% je nach Wellenlängenbereich
- Die Absorptionsquerschnitte wurden ausführlich mit Literaturdaten verglichen.

6.1.5 Absorptionsquerschnitte von OClO , H_2CO , O_2

- Die Absorptionsquerschnitte von OClO wurden bei 293 K zwischen 290 und 460 nm gemessen und auf die IUP-Absorptionquerschnitte skaliert. Der Fehler liegt zwischen 9,1 und 9,4% je nach Wellenlängenbereich. Sie wurden mit Literaturabsorptionsquerschnitten verglichen.
- Die Absorptionsquerschnitte von H_2CO wurden bei 293 K zwischen 250 und 400 nm gemessen und auf die Absorptionquerschnitte vom MPI in Mainz skaliert.
- Absorptionsquerschnitte von O_2 wurden im ultravioletten Spektralbereich (Wulf-Banden) und in der O_2 -A-Bande bei 293, 243, und 203 K gemessen.

6.1.6 Molekülphysikalische Untersuchungen an O₃

- Durch die hohe Genauigkeit der SCIAMACHY-O₃-Absorptionsquerschnitte zwischen 350 und 420 nm können die in diesem Bereich liegenden Banden detektiert werden. Die Spektren bei verschiedenen Temperaturen geben Auskunft über das Temperaturverhalten der Banden. Dadurch kann der Bandenursprung der Hugginsbanden zweifelsfrei nachgewiesen werden. Zuordnungen der Vibrationsbanden und Bestimmungen der oberen Zustände, die davon ausgehen, dass der Bandensprung nicht existiert, werden dadurch ausgeschlossen. Die Folgen für die in der Literatur vorliegenden Zuordnungen werden diskutiert.
- Im Wellenlängenbereich zwischen 350 und 420 nm liegen zahlreiche heiße Banden von O₃. Diese können in den temperaturabhängigen SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitten zweifelsfrei nachgewiesen und zugeordnet werden. Einige Banden werden erstmals detektiert.
- Die Vibrationsbanden am kurzwelligen Ende der Chappuisbande wurden erstmalig spektroskopisch untersucht. Basierend auf den ab initio Berechnungen von Schinke und Mitarbeitern werden die Banden zugeordnet und Schwingungsfrequenzen abgeleitet. Die theoretischen Ergebnisse von Schinke und Mitarbeitern werden bestätigt. Die Zuordnung der Banden im Bereich der konischen Durchkreuzung wird diskutiert. Die Form und Breite der Vibrationsbanden wird untersucht. Sie sind gauß- und nicht - wie theoretisch vorhergesagt - lorentzförmig. Für die eine Progression nimmt die Breite der Vibrationsbanden mit zunehmender Energie ab, da die Kopplung an den dissoziativen Zustand kleiner wird. Für die andere Progression ist die Breite der Vibrationsbanden konstant, was mit einer Bewegung in Lissajous-Schleifen auf der oberen Potentialfläche erklärt werden kann. Die aus der Breite der Vibrationsbanden berechnete Lebensdauer stimmt gut mit anderen experimentellen Ergebnissen überein.
- Die Wulfbanden wurden erstmals über einen mehrere Banden umfassenden Wellenlängenbereich temperaturabhängig gemessen. Entgegen älteren theoretischen Annahmen erweisen sie sich eindeutig als kalte Banden.
- Im nahinfraroten Spektralbereich konnten die von Barbe und Mitarbeitern erstmals untersuchten hochangeregten Vibrationszustände der Grundzustände zum zweiten Mal gemessen und damit bestätigt werden. Über die von Barbe und Mitarbeitern untersuchte Banden hinaus wurden keine weiteren Banden nachgewiesen.

6.2 Ausblick: was anders, besser, zusätzlich machen?

- Absorptionsquerschnitte von O₃
 - Trennung zweier Konzentrationsbereiche niemals auf Kanalgrenze legen!
 - Flanke der Hartley-Bande mit großen Überlappbereichen messen

- parallele Messung von Absorptions- und Lampenspektrum, keine sequentielle Messung. Dadurch können Drifts im UV-Bereich besser kontrolliert werden. Die Absorptionsquerschnitte in der steilen Hartleyflanke hängen davon empfindlich ab.
- Kalibration von Satellitengeräten: sehr wichtig! sorgfältige Durchführung erforderlich

Literaturverzeichnis

- B. Abel, A. Charvát, S. F. Deppe, *Lifetimes of the lowest triplet state of ozone by intracavity laser absorption spectroscopy*, Chem. Phys. Lett. **277**, 347–355 (1997)
- M. Abramowitz and I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, Dover Publications, New York, 1965
- B. Ahlers, *OPTEC 5: Wavelength calibration of the SCIAMACHY PFM*, Technical note RP-SCIA-1000TP/266, Issue 1, 04.12.2000, TPD–TNO, 2000a
- B. Ahlers, *OPTEC 5: Slit function calibration of the SCIAMACHY PFM*, Technical note RP-SCIA-1000TP/267, Issue 1, 14.12.2000, TPD–TNO, 2000b
- S. M. Ahmed and V. Kumar, *Quantitative Photoabsorption and Fluorescence Spectroscopy of SO₂ at 188–231 and 278,7–320 nm*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **47** (5), 359–373 (1992)
- M. Alacid and C. Leforestier, *The role of rotation in the calculated ultraviolet photodissociation spectrum of ozone*, J. Chem. Phys. **114** (4), 1685–1692 (2001)
- F. Al-Adel, A. Hamdan, O. Binbrek, and J. S. Baskin, *Vibrational structure in the low energy region of the ¹A₂ state of SO₂*, Chem. Phys. Lett. **189** (1), 23–27 (1992)
- F. Al-Adel, E. Hegazi, A. Hamdan, A. Dastageer, *Phosphorescence from indirectly excited ³B₁ vibrational levels of jet-cooled SO₂*, Chem. Phys. Lett. **236**, 369–375 (1995)
- D. L. Albritton, A. L. Schmeltekopf, R. N. Zare, *An Introduction to the Least-squares Fitting of Spectroscopic Data*, in *Molecular Spectroscopy: Modern Research*, Volume II, edited by K. N. Rao, Academic Press, New York, 1976
- M. Allan, K. R. Asmis, D. B. Popovic, M. Stepanovic, N. J. Mason, J. A. Davies, *Production of vibrationally autodetaching O₂⁻ in low-energy electron impact on ozone*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **29**, 3487–3495 (1996)
- M. Allan, N. J. Mason and J. A. Davies, *Study of electronically excited states of ozone by electron-energy-loss spectroscopy*, J. Chem. Phys. **105** (14), 5665–5671 (1996)
- A. Amoruso, M. Cacciani, A. di Sarra, and G. Fiocco, *Absorption Cross Sections of Ozone in the 590– to 610–nm Region at T = 230 K and T = 299 K*, J. Geophys. Res. **95** (D12), 20565–20568 (1990)

- A. Amoroso, L. Crescentini, G. Fiocco, and M. Volpe, *New Measurements of the NO₂ Absorption Cross Section in the 440– to 460–nm Region and estimates of the NO₂–N₂O₄ Equilibrium Constant*, J. Geophys. Res. **98** (D9), 16857–16863 (1993)
- Analysenzertifikat 1% Schwefeldioxid in Stickstoff, Messer Griesheim GmbH, Sondergaswerk, Deutschland (1998)
- Analysenzertifikat 1% Stickstoffdioxid in Stickstoff, Messer Griesheim GmbH, Sondergaswerk, Deutschland (1999)
- S. M. Anderson, J. Morton and K. Mauersberger, *Near-infrared absorption spectra of ¹⁶O₃ and ¹⁸O₃: Adiabatic energy of the ¹A₂ state?*, J. Chem. Phys. **93** (6), 3826–3832 (1990)
- S. M. Anderson, J. Maeder and K. Mauersberger, *Effect of isotopic substitution on the visible absorption spectrum of ozone*, J. Chem. Phys. **94** (10), 6351–6357 (1991)
- S. M. Anderson, K. Mauersberger, *Laser Measurements of Ozone Absorption Cross Sections in the Chappuis Band*, Geophys. Res. Lett. **19** (9), 933–936 (1992)
- S. M. Anderson, P. Hupalo and K. Mauersberger, *Rotational structure in the near-infrared absorption spectrum of ozone*, J. Chem. Phys. **99** (1), 737–739 (1993a)
- S. M. Anderson, P. Hupalo and K. Mauersberger, *Ozone Absorption Cross Section Measurements in the Wulf Bands*, Geophys. Res. Lett. **20** (15), 1579–1582 (1993b)
- S. M. Anderson, K. Mauersberger, *Ozone absorption spectroscopy in search of low-lying electronic states*, J. Geophys. Res. **100** (D2), 3033–3048 (1995)
- D. W. Arnold, C. Xu, E. H. Kim, and D. M. Neumark, *Study of low-lying electronic states of ozone by anion photoelectron spectroscopy of O₃⁻*, J. Chem. Phys. **101** (2), 912–922 (1994)
- D. C. Astholz, A. E. Croce, and J. Troe, *Temperature Dependence of the Ozone Absorption Coefficient in the Hartley Continuum*, J. Phys. Chem. **86** (5), 696–699 (1982)
- J. Austin, N. Butchard, K. P. Shane, *Possibility of an Arctic ozone hole in a doubled-CO₂ climate*, Nature **360**, 221–225 (1992)
- R. Bacis, A. J. Bouvier, J. M. Flaud, *The ozone molecule: electronic spectroscopy*, Spectrochimica Acta A **54**, 17–34 (1998)
- M. Bahou, L. Schriver–Mazzuoli, A. Schriver, P. Chaquin, *Structure and selective visible photodissociation of the O₃:Br₂ and O₃:BrCl complexes: an infrared matrix isolation and ab initio study*, Chem. Phys. **216**, 105–118 (1997)
- M. Bahou, L. Schriver–Mazzuoli, and A. Schriver, *Infrared spectroscopy and photochemistry at 266 nm of the ozone dimer trapped in an argon matrix*, J. Chem. Phys. **114** (9), 4045–4052 (2001)

- A. Banichevich, S. D. Peyerimhoff, J. A. Beswick, O. Atabek, *Dynamics of ozone photo-absorption: A theoretical study of the Chappuis band*, J. Chem. Phys. **96** (9), 6580–6590 (1992)
- A. Banichevich and S. D. Peyerimhoff, *Theoretical study of the ground and excited states of ozone in its symmetric nuclear arrangement*, Chem. Phys. **173**, 93–109 (1993)
- A. Banichevich, S. D. Peyerimhoff, and F. Grein, *Potential energy surfaces of ozone in its ground state and in the lowest-lying eight excited states*, Chem. Phys. **178**, 155–188 (1993)
- A. Barbe, S. Bouazza, J. J. Plateaux and M. Jacon, *The $2v_2 + 3v_3$ Band of Ozone: Line Positions and Intensities*, J. Mol. Spectrosc. **162**, 335–341 (1993)
- A. Barbe, S. Mikhailenko, V. Tyuterev, A. Hamdouni, J. J. Plateaux, *Analysis of the $2v_1 + 2v_2 + v_3$ Band of Ozone*, J. Mol. Spectrosc. **171**, 583–588 (1995)
- A. Barbe, O. Sulakshina, J. J. Plateaux, Vl. G. Tyuterev, and S. Bouazza, *Line Positions and Intensities for the $3v_1 + v_3$ Band of Ozone*, J. Mol. Spectrosc. **175**, 296–302 (1996a)
- A. Barbe, L. Regalia, J. J. Plateaux, P. Von Der Heyden, and X. Thomas. *Temperature Dependence of N_2 and O_2 Broadening Coefficients of Ozone*, J. Mol. Spectrosc. **180**, 175–182 (1996c)
- A. Barbe and J. J. Plateaux, *Analysis of the $2v_1 + 2v_3$ Band of Ozone: Line Positions and Intensities*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **55**(4), 449–455 (1996)
- A. Barbe, S. Mikhailenko, J. J. Plateaux and Vl. G. Tyuterev, *Analysis of the $2v_1 + v_2 + 2v_3$ Band of Ozone*, J. Mol. Spectrosc. **182**, 333–341 (1997a)
- A. Barbe, S. Mikhailenko, and J. J. Plateaux, *First Observation of the $v_2 = 3$ of Ozone: The (131) State Through the Analysis of Cold and Hot Bands*, J. Mol. Spectrosc. **184**, 448–453 (1997b)
- A. Barbe, J. J. Plateaux, S. Mikhailenko, and Vl. G. Tyuterev, *Infrared Spectrum of Ozone in the 4600 and 5300 cm^{-1} Regions: High Order Accidental Resonances through the Analysis of $v_1 + 2v_2 + 3v_3 - v_2$, $v_1 + 2v_2 + 3v_3$ and $4v_1 + v_3$ Bands*, J. Mol. Spectrosc. **185**, 408–416 (1997c)
- A. Barbe and A. Chichery, *The $2v_1 + v_2 + 3v_3$ Band of $^{16}\text{O}_3$: Line Positions and Intensities*, J. Mol. Spectrosc. **192**, 102–110 (1998)
- A. Barbe, J. J. Plateaux, Vl. G. Tyuterev and S. Mikhailenko, *Analysis of High Resolution Measurements of the $2v_1 + 3v_3$ Band of Ozone: Coriolis Interaction with the $v_1 + 3v_2 + 2v_3$ Band*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **59**(3–5), 185–194 (1998a)
- A. Barbe, A. Chichery, Vl. G. Tyuterev, S. A. Taskhun and S. Mikhailenko, *Infrared high-resolution spectra of ozone in the range $5500 - 5570\text{ cm}^{-1}$: analysis of $v_2 + 5v_3$ and $v_1 + v_2 + 4v_3$ bands*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **31**, 2559 – 2569 (1998b)

- A. Barbe, persönliche Mitteilung (1999)
- G. Barinovs, N. Marković, G. Nyman, *3D wavepacket calculations of ozone photodissociation in the Hartley band: convergence of the autocorrelation function*, Chem. Phys. Lett. **315**, 282–286 (1999)
- J. Barnes and K. Mauersberger, *Temperature Dependence of the Ozone Absorption Cross Section at the 253.7 nm Mercury Line*, J. Geophys. Res. **92** (D12), 14861–14864 (1987)
- J. S. Baskin, F. Al-Adel, A. Hamdan, *Unexpectedly rich vibronic structure in supersonic jet spectra of sulfur dioxide between 360 and 308 nm*, Chem. Phys. **200**, 181–199 (1995)
- A. M. Bass, A. E. Ledford, Jr., and A. H. Laufer, *Extinction Coefficients of NO₂ and N₂O₄**, J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A **80**, 143–166 (1976)
- A. M. Bass, R. J. Paur, *The Ultraviolet Cross-sections of Ozone: I. The Measurements II. Results and Temperature Dependence*, in Atmospheric Ozone. Proceedings of the Quadrennial Ozone Symposium, Halkidiki, Greece, edited by C. Zerefos and A. Ghazi, Reidel, Dordrecht, 606–616 (1985)
- D. R. Bates and M. Nicolet, *The photochemistry of atmospheric water vapor*, J. Geophys. Res. **55**, 301–327 (1950)
- T. S. Bates, B. K. Lamb, A. Guenther, J. Dignon, and R. E. Stoiber, *Sulfur Emissions to the Atmosphere from Natural Sources*, J. Atmos. Chem. **14**, 315–337 (1992)
- S. Becker, C. Braatz, J. Lindner, and E. Tiemann, *Investigation of the predissociation of SO₂: State selective detection of the SO and O fragments*, Chem. Phys. **196**, 275–291 (1995)
- R. Beer, T. A. Glavich, and D. M. Rider, *Tropospheric emission spectrometer for the Earth Observing System's Aura satellite*, Appl. Opt. **40** (15), 2356–2367 (2001)
- S. Bekki and J. A. Pyle, *Two-dimensional Assessment of the Impact of Aircraft Sulphur Emissions on the Stratospheric Aerosol Layer*, J. Geophys. Res. **97** (D14), 15839–15847 (1992)
- M. J. S. Belton, *An Interpretation of the Near-Ultraviolet Absorption Spectrum of SO₂: Implications for Venus, Io and Laboratory Measurements*, Icarus **52**, 149–165 (1982)
- P. Bernath, *Atmospheric Chemistry Experiment (ACE): An Overview*, in Spectroscopy from Space, edited by J. Demaison, Kluwer, Dordrecht (2001)
- P. F. Bernath, *The spectroscopy of water vapour: Experiment, theory and applications*, Phys. Chem. Chem. Phys. **4**, 1501–1509 (2002)
- J. L. Berteaux, G. Mégie, T. Widemann, E. Chassefière, R. Pellinen, E. Kyrola, S. Korpela, and P. Simon, *Monitoring of ozone trend by stellar occultation: the GOMOS instrument*, Adv. Space Res. **11**, 327–242 (1991)

W. Bludau, *Lichtwellenleiter in Sensorik und optischer Nachrichtentechnik*, Springer—Verlag Berlin Heidelberg New York, 1998

O. Bludský and P. Jensen, *The calculation of the bound and quasibound vibrational states for ozone in its 1B_2 electronic state*, Mol. Phys. **91** (4), 653–661 (1997)

O. Bludský, P. Nachtigall, J. Hrušák, P. Jensen, *The calculation of the vibrational states of SO_2 in the \tilde{C}^1B_2 electronic state up to the $SO(^3\Sigma^-) + O(^3P)$ dissociation limit*, Chem. Phys. Lett. **318**, 607–613 (2000)

P. Borowski, M. Fülcher, P.-Å. Malmquist, B. O. Roos, *A theoretical study of the low-lying excited states of ozone*, Chem. Phys. Lett. **237**, 195–203 (1995)

A. J. Bouvier, R. Bacis, B. Bussery, S. Churassy, D. Inard, M. Nota, J. Brion, J. Malicet, S. M. Anderson, *Characterization of a metastable state of ozone by high-resolution Fourier transform spectrometry*, Chem. Phys. Lett. **255**, 263–266 (1996)

A. J. Bouvier, D. Inard, V. Veyret, B. Bussery, R. Bacis, S. Churassy, J. Brion, J. Malicet, and R. H. Judge, *Contribution to the Analysis of the $^3A_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$ “Wulf Transition of Ozone by High-Resolution Fourier Transform Spectrometry*, J. Mol. Spectrosc. **190**, 189–197 (1998)

A. J. Bouvier, V. Veyret, I. Russier, D. Inard, S. Churassy, R. Bacis, J. Brion, J. Malicet, R. H. Judge, *A comparative rotational analysis of the 0_0^0 bands of the $^3A_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$ Wulf transition for the isotopomers $^{16}O_3$ and $^{18}O_3$ of ozone by high resolution Fourier transform spectrometry*, Spectrochimica Acta A **55**, 2811–2821 (1999)

H. Bovensmann, J. P. Burrows, M. Buchwitz, J. Frerick, S. Noël, V. V. Rozanov, K. V. Chance, A. P. H. Goede, *SCIAMACHY: Mission Objectives and Measurements Modes*, J. Atmos. Sci. **56** (2), 127–150 (1999)

J. C. D. Brand, V. T. Jones and C. di Lauro, *The $^3B_1 - ^1A_1$ 3880 Å Band System of Sulfur Dioxide: Rotational Analysis of the 0–0 Band*, J. Mol. Spectrosc. **40**, 616–631 (1971)

J. C. D. Brand and K. Srikameswaran, *The $\pi^* - \pi$ band system of sulphur dioxide*, Chem. Phys. Lett. **15** (1), 130–132 (1972)

J. C. D. Brand, V. T. Jones and C. di Lauro, *The $^3B_1 - ^1A_1$ Band System of Sulfur Dioxide: Rotational Analysis of the (010), (100), and (110) Bands*, J. Mol. Spectrosc. **45**, 404–441 (1973)

J. C. D. Brand and R. Nanes, *The 3400–3000 Å Absorption of Sulfur Dioxide*, J. Mol. Spectrosc. **46**, 194–199 (1973)

J. C. D. Brand, J. L. Hardwick, D. R. Humphrey, Y. Hamada, and A. J. Merer, *Zeeman effects in the $\tilde{A}^1A_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$ band system of Sulfur Dioxide*, Can. J. Phys. **54**, 186–196 (1976a)

- J. C. D. Brand, P. H. Chiu, A. R. Hoy, and H. D. Bist, *Sulfur Dioxide: Rotational Constants and Asymmetric Structure of the \tilde{C}^1B_2 State*, J. Mol. Spectrosc. **60**, 43–56 (1976b)
- J. C. D. Brand, K. J. Cross, and A. R. Hoy, *The Huggins bands of ozone*, Can. J. Phys. **56**, 327–333 (1978)
- S. Brandt, *Datenanalyse*, 2. Auflage, B. I. –Wissenschaftsverlag, Mannheim/Wien/Zürich, 1981
- G. P. Brasseur and S. Solomon, *Aeronomy of the middle atmosphere*, 2nd edition, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1986
- G. P. Brasseur, J. J. Orlando, G. S. Tyndall (Ed.), *Atmospheric Chemistry and Global Change*, Oxford University Press, New York Oxford, 1999
- D. J. Brassington, *Sulfur dioxide absorption cross-section measurements from 290 nm to 317 nm*, Appl. Opt. **20** (21), 3774–3779 (1981)
- M. Braunstein, P. J. Hay, R. L. Martin, and R. T. Pack, *The lowest excited 1A_2 and 1B_1 states of ozone: Two conical intersections and their impact on photodissociation*, J. Chem. Phys. **95** (11), 8239–8247 (1991)
- M. Braunstein and R. T. Pack, *Simple theory of diffuse structure in continuous ultraviolet spectra of polyatomic molecules. II. Photodissociation of bent symmetric triatomics*, J. Chem. Phys. **96** (2), 891–897 (1992a)
- M. Braunstein and R. T. Pack, *Simple theory of diffuse structure in continuous ultraviolet spectra of polyatomic molecules. III. Application to the Wulf–Chappuis band system of ozone*, J. Chem. Phys. **96** (9), 6378–6388 (1992b)
- M. Braunstein, R. L. Martin, and P. J. Hay, *Investigation of the role of triplet states in the Wulf bands of ozone*, J. Chem. Phys. **102** (9), 3662–3666 (1995)
- J. Brion, A. Chakir, D. Daumont, J. Malicet and C. Parisse, *High-resolution laboratory absorption cross section of O_3 . Temperature effect*, Chem. Phys. Lett. **213** (5,6), 610–612 (1993)
- J. Brion, A. Chakir, J. Charbonnier, D. Daumont, C. Parisse and J. Malicet, *Absorption Spectra Measurements for the Ozone Molecule in the 350–830 nm Region*, J. Atmos. Chem. **30**, 291–299 (1998)
- L. R. Brown, D. C. Benner, J. P. Champion, V. M. Devi, L. Fejard, R. R. Gamache, T. Gabard, J. C. Hilco, B. Lavorel, M. Loete, G. Ch. Mellau, A. Nikitin, A. S. Pine, A. Predoi–Cross, C. P. Rinsland, O. Robert, R. L. Sams, M. A. H. Smith, S. A. Tashkun, Vl. G. Tyuterev, *Methane line parameters in HITRAN*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **82** (1–4), 219–238 (2003)

- M. Buchwitz, *Strahlungstransport- und Inversions- Algorithmen zur Ableitung atmosphärischer Spurengasinformationen aus Erdfernerkundungsmessungen in Nadirgeometrie im ultravioletten bis nahinfraroten Spektralbereich am Beispiel SCIAMACHY*, Dissertation, Universität Bremen (2000)
- J. B. Burkholder and R. K. Talukdar, *Temperature dependence of the ozone absorption spectrum over the wavelength range 410 to 760 nm*, *Geophys. Res. Lett.* **21** (7), 581–584 (1994)
- J. P. Burrows, K. V. Chance, J. P. Crutzen, H. van Dop, J. C. Geary, T. J. Johnson, G. W. Harris, I. S. A. Isaksen, G. K. Moortgat, C. Müller, D. Perner, U. Platt, J.-P. Pommerehne, H. Rodhe, E. Roeckner, W. Schneider, P. Simon, H. Sundquist, and J. Vercheval, *SCIAMACHY (SCanning Imaging Absorption spectrometer for Atmospheric CHartography): A European proposal for atmospheric remote sensing from ESA Polar Platform*, Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz, Deutschland (1988)
- J. B. Burrows, E. Hölzle, A. P. H. Goede, H. Visser, and W. Fricke, *SCIAMACHY – Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric Chartography*, *Acta Astronautica*, **35**(7), 445–451 (1995)
- J. P. Burrows, A. Dehn, B. Deters, S. Himmelmann, A. Richter, S. Voigt, and J. Orphal, *Atmospheric Remote-sensing Reference Data from GOME: Part 1. Temperature-dependent Absorption Cross Section of NO₂ in the 231–794 nm Range*, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **60** (6), 1025–1031 (1998)
- J. P. Burrows, A. Richter, A. Dehn, B. Deters, S. Himmelmann, S. Voigt, and J. Orphal, *Atmospheric Remote-sensing Reference Data from GOME—2. Temperature-dependent Absorption Cross Section of O₃ in the 231–794 nm Range*, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **61** (4), 509–517 (1999a)
- J. P. Burrows, M. Weber, M. Buchwitz, V. Rozanov, A. Ladstätter-Weißmayer, A. Richter, R. De Beek, R. Hoogen, K. Bramstedt, K.-U. Eichmann, M. Eisinger, and D. Perner, *Global Ozone Monitoring Experiment (GOME): Mission Concept and First Scientific Results*, *J. Atmos. Sci.* **56** (2), 151–175 (1999b)
- M. Cacciani, A. di Sarra, G. Fiocco, and A. Amoroso *Absolute Determination of the Cross Sections of Ozone in the Wavelength Region 339–355 nm at Temperatures 220–293 K*, *J. Geophys. Res.* **94** (D6), 8485–8490 (1989)
- Carl Zeiss, Optical Stimuli Critical Design Review Data Package, Oberkochen 1995
- A. Campargue, D. Permogorov, M. Bach, M. A. Tamsamani, J. Vander Auwera, and M. Herman, M. Fujii *Overtone Spectroscopy in Nitrous Oxide*, *Chem. Phys.* **103**, 5931–5938 (1995)
- M. Carleer, A. Jenouvrier, A. -C. Vandaele, P. F. Bernath, M. F. Mérienne, R. Colin, N. F. Zobov, O. L. Polyansky, J. Tenneyson, V. A. Savin, *The near infrared, visible, and near ultraviolet overtone spectrum of water*, *J. Chem. Phys.* **111** (6), 2444–2450 (1999)

- J.-P. Champion, J. C. Hilico, C. Wenger, L. R. Brown, *Analysis of the ν_2/ν_4 Dyad of $^{12}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_4$* , J. Mol. Spectrosc. **133**, 256–272 (1989)
- J.-P. Champion, M. Loéte, and G. Pierre, *Spherical Top Spectra*, in *Spectroscopy of the Earth's Atmosphere and Interstellar Molecules* (K. Narahari Rao and A. Weber, Eds.), pp. 339–422, Academic Press, San Diego (1992)
- K. V. Chance, Harvard–Smithsonian Center for Astrophysics, Cambridge, USA, persönliche Mitteilung (1995)
- B.-Y. Chang, C.-Y. Kung, C. Kitrell, C.-W. Hsiao, B. R. Johnson, S. G. Glogover, and J. L. Kinsey, *High-accuracy measurements of vibrational Raman bands of ozone at 266 and 270 nm excitations*, J. Chem. Phys. **101** (3), 1914–1922 (1994)
- S. Chapman, *A theory of upper atmosphere ozone*, Mem. Roy. Meteorol. Soc. **3**, 103–125 (1930)
- Y. Chen, L. Hunziker, P. Ludowise, and M. Morgen, *Femtosecond transient stimulated emission pumping studies of ozone visible photodissociation*, J. Chem. Phys. **97** (3), 2149–2152 (1992)
- A. Chichery, A. Barbe; V. G. Tyuterev, J. J. Plateaux, *Analysis of high resolution measurements of the $\nu_1+5\nu_3$ band of ozone: Coriolis interaction with the $6\nu_3$ and $3\nu_1+\nu_3+3\nu_3$ bands*, Mol. Phys. **94** (5), 751–757 (1998)
- Ch. Chlebek et al., *SCIAMACHY Instrument Requirements Document*, Issue 3C, 25.08.1998, ENIVISAT DOC. No. PO-RS-DAR-EP-0001
- J. H. Clements, *On the Absorption Spectrum of Sulphur Dioxide*, Phys. Rev. **47**, 224–232 (1935)
- C. Clerbeaux, P. Chazette, J. Hadji-Lazaro, G. Mégie, J. -F. Müller, and S. A. Clough, *Remote sensing of CO, CH₄, and O₃ using a spaceborne nadir-viewing interferometer*, J. Geophys. Res. **103** (D15), 18999–19013 (1998)
- J.-M. Colmont, J. Demaison, and J. Cosléou, *Rotational Spectra of All ^{17}O -Bisubstituted Ozones: Comparison between Different Structures*, J. Mol. Spectrosc. **171**, 453–467 (1995)
- B. Coquart, A. Jenouvrier, and M. F. Mérienne, *The NO₂ Absorption Spectrum. II: Absorption Cross Sections at Low Temperatures in the 400–500 nm Region*, J. Atmos. Chem. **21**, 251–261 (1995)
- T. C. Corcoran, E. J. Beiting, and M. O. Mitchell, *High-Resolution Absolute Absorption Cross Sections of NO₂ at 295, 573, and 673 K at Visible Wavelengths*, J. Mol. Spectrosc. **154**, 119–128 (1992)
- C. Corsi, F. D'Amato, M. De Rosa, and G. Modugno, *High-resolution measurements of line intensity, broadening and shift of CO₂ around 2 μm* , Eur. Phys. J. D **6**, 327–332 (1999)

- B. R. Cosofret, S. M. Dylewski, P. L. Houston, *Changes in the vibrational population of $SO(^3\Sigma^-)$ from the photodissociation of SO_2 between 202 and 207 nm*, J. Phys. Chem. A **104**, 10240–10246 (2000)
- P. J. Crutzen, *The influence of nitrogen oxide on the atmospheric ozone content*, Q. J. R. Meteorol. Soc. **96**, 320–325 (1970)
- P. J. Crutzen, *The possible importance of CSO for the sulfate layer of the stratosphere*, Geophys. Res. Lett. **3**, 73–76 (1976)
- A. Dastageer, E. Hegazi, A. Hamdan, F. Al-Adel, *Spectroscopic investigation of the G band of SO_2* , Chem. Phys. Lett. **275**, 283–290 (1997)
- A. Dastageer, E. Hegazi, A. Hamdan, and F. Al-Adel, *Relative mixing coefficients of zero-order $^1B_1(n,0,0)$ levels in the $^1B_1 - ^1A_2$ hybrid wave functions of the vibronic bands of SO_2 in the $32184\text{--}34040\text{ cm}^{-1}$ region*, J. Chem. Phys. **111** (4), 1784–1785 (1999)
- D. Daumont, J. Brion, J. Charbonnier, and J. Malicet, *Ozone UV Spectroscopy. I. Absorption Cross-Sections at Room Temperature*, J. Atmos. Chem. **15**, 145–155 (1992)
- J. A. Davidson, C. A. Cantrell, A. H. McDaniel, R. E. Shetter, S. Madronich, and J. G. Calvert, *Visible-Ultraviolet Absorption Cross Sections for NO_2 as a Function of Temperature*, J. Geophys. Res. **93** (D6), 7105–7112 (1988)
- A. Dehn, *Temperaturabhängige Absorptionsspektroskopie bedeutender Spurengase der Atmosphäre im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich*, Diplomarbeit, Universität Bremen (1995)
- W. B. DeMoore and O. Raper, *Hartley Band Extinction Coefficients of Ozone in the Gas Phase and in Liquid Nitrogen, Carbon Monoxide, and Argon*, J. Phys. Chem. **68** (2), 412–414 (1964)
- W. B. DeMoore, S. P. Sander, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, M. J. Molina, *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling*, Evaluation Number 12, JPL Publication 97–4, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, California (1997)
- W. Denzer, G. Hancock, J. C. Pinot de Moira P. L. Tyley, *Spin-forbidden dissociation of ozone in the Huggins bands*, Chem. Phys. **231**, 109–119 (1998)
- B. Deters, *Bestimmung von Absorptionsspektren atmosphärisch relevanter Bromverbindungen im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich*, Dissertation, Universität Bremen (1996)
- DFD - Deutsches Fernerkundungsdatenzentrum, *SCIAMACHY Level 0 to 1b Processing Input/Output Data Definition*, Technical Note ENV-TN-DLR-SCIA-0005, Issue 4/C, 27.08.1998, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e. V. – DLR, Deutsches Fernerkundungsdatenzentrum – DFD, 1998

- Y. Ding, V. I. Perevalov, S. A. Tashkun, J.-L. Teffo, S. Hu, E. Bertseva, and A. Campargue, *Weak overtone transitions of N₂O around 1.05 μm by ICLAS-VECSEL*, J. Mol. Spectrosc. **220**, 80–86 (2003)
- M. R. Dobber, A. P. H. Goede and J. P. Burrows, *Observations of the moon by the global ozone monitoring experiment: radiometric calibration and lunar albedo*, Appl. Opt. **37** (33), 7832–7841 (1998)
- M. R. Dobber, *Wavelength and slitfunction calibration of the SCIAMACHY PFM*, Technical Note TN-SCIA-1000TP/189, Issue 1, 15.02.1999, TPD-TNO, 1999a
- M. R. Dobber, *Spectral straylight calibration of the SCIAMACHY PFM*, Technical Note TN-SCIA-1000TP/192, Issue 1, 18.02.1999, TPD-TNO, 1999b
- A. E. Douglas, *Anomalous Long Radiative Lifetimes of Molecular Excited States*, J. Chem. Phys. **45** (3), 1007–1015 (1966)
- T. Ebata, O. Nakazawa and M. Ito, *Rovibrational dependencies of the predissociation in the \tilde{C}^1B_2 state of SO₂*, Chem. Phys. Lett. **143** (1), 31–37 (1988)
- B. Edlén, *The Refractive Index of Air*, Metrologia **2** (2), 71–80 (1966)
- D. P. Edwards, J. C. Gille, P. L. Bailey, and J. J. Barnett, *Selection of sounding channels for the High Resolution Dynamics Limb Sounder*, Appl. Opt. **34** (30), 7006–7018 (1995)
- M. Eisinger, *Nachweis von BrO über mittleren nördlichen Breiten mit differentieller optischer Absorptionsspektroskopie*, Diplomarbeit, Universität Bremen (1994)
- M. Eisinger and J. P. Burrows, *Tropospheric Sulfur Dioxide observed by the ERS-2 GOME Instrument*, Geophys. Res. Lett. **25** (22), 4177–4180 (1998)
- D. M. Elsom, *Atmospheric Pollution. A Global Problem*, 2nd edition, Blackwell Publishers, Oxford, 1992
- M. Endemann, *MIPAS Instrument Concept and Performance*, in: Proc. 1st Europ. Symp. Atmos. Meas. from Space (ESAMS'99), Vol. 1, ISSN 1022-6656, ESA-ESTEC, Noordwijk, 29–43 (1999)
- A. Engel and U. Schmidt, *Vertical profile measurements of Carbonylsulfide in the stratosphere*, Geophys. Res. Lett. **21** (20), 2219–2222 (1994)
- Europäische Kommission, Generaldirektion XII, *European research in the stratosphere. The contribution of EASOE and SESAME to our current understanding of the ozone layer*, EUR 16986 EN, 1997
- W. R. Falk, *Data reduction from experimental histograms*, Nucl. Instr. and Meth. **220**, 473–478 (1984)
- J. C. Farman, B. G. Gardiner, and J. D. Shanklin, *Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction*, Nature **315**, 207–210 (1985)

- R. Farrenq, G. Guelachvili, A. J. Sauval, N. Grevesse, and C. B. Farmer, *Improved Dunham Coefficients for CO from Infrared Solar Lines of High Rotational Excitation*, J. Mol. Spectrosc. **149**, 375–390 (1991)
- L. Fejard, J. P. Champion, J. M. Jouvard, L. R. Brown, A. S. Pine, *The intensities of methane in the 3–5 μm region revisited*, J. Mol. Spectrosc. **201**, 83–94 (2000)
- B. J. Finlayson–Pitts, J. N. Pitts, Jr., *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, John Wiley & Sons, Chichester, 1986
- H. Fischer and H. Oelhaf, *Remote sensing of vertical profiles of atmospheric trace constituents with MIPAS limb – emission spectrometers*, Appl. Opt. **36** (16), 2787–2796 (1996)
- J. Fishman, J. M. Hoell Jr., R. D. Bendura, R. J. McNeal, V. W. J. H. Kirchhoff, *NASA GTE TRACE A Experiment (September–October 1992): Overview*, J. Geophys. Res. **101** (D19), 23865–23879 (1996)
- J. M. Flaud, C. Camy–Peyret, C. P. Rinsland, M. A. H. Smith, V. Malathy Devi, *Atlas of Ozone Spectral Parameters from Microwave to Medium Infrared*, Academic Press, New York, 1990
- J. –M. Flaud, A. Perrin, L. M. Salah, W. L. Lafferty, and G. Guelachvili, *A Reanalysis of the (010), (020), (100), and (001) Rotational Levels of $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$* , J. Mol. Spectrosc. **160**, 272–278 (1993)
- J. M. Flaud, A. Barbe, C. Camy–Peyret, and J. J. Plateaux, *High Resolution Analysis of the $5\nu_3$, $3\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ and $\nu_1 + 4\nu_3$ Bands of $^{16}\text{O}_3$: Line Positions and Intensities*, J. Mol. Spectrosc. **177**, 34–39 (1996)
- J. M. Flaud, R. Bacis, *The ozone molecule: infrared and microwave spectroscopy*, Spectrochimica Acta A **54**, 3–16 (1998)
- H. Flöthmann, C. Beck, R. Schinke, C. Woywod, W. Domcke, *Photodissociation of ozone in the Chappuis band. II. Time–dependent wave–packet calculation and interpretation of diffuse vibrational structures*, J. Chem. Phys. **107** (18), 7296–7313 (1997)
- H. Flöthmann, R. Schinke, C. Woywod, W. Domcke, *Photodissociation of ozone in the Chappuis band. III. Product state distributions*, J. Chem. Phys. **109** (7), 2680–2684 (1998)
- D. E. Freeman, K. Yoshino, J. R. Esmond, and W. H. Parkinson, *High Resolution Absorption Cross–Section Measurements of Ozone at 195 K in the Wavelength Region 240–350 nm*, Planet. Space Sci. **32** (2), 239–248 (1984a)
- D. E. Freeman, K. Yoshino, J. R. Esmond, and W. H. Parkinson, *High Resolution Absorption Cross–Section Measurements of SO_2 at 213 K in the Wavelength Region 172–240 nm*, Planet. Space Sci. **32** (9), 1125–1134 (1984b)
- G. J. Frost, L. M. Goss, and V. Vaida, *Measurements of high–resolution ultraviolet–visible absorption cross sections at stratospheric temperatures. 1. Nitrogen dioxide*, J. Geophys. Res. **101** (D2), 3869–3877 (1996)

- R. R. Garcia and S. Solomon, *A new numerical model of the middle atmosphere. 2. Ozone and related species*, J. Geophys. Res. **99** (D6), 12937–12951 (1994)
- P. von der Gathen, M. Rex, N. R. P. Harris, D. Lucic, B. M. Knudsen, G. O. Braathen, H. De Backer, R. Fabian, H. Fast, M. Gil, E. Kyrö, I. S. Mikkelsen, M. Rummukainen, J. Stähelin, and C. Varotsos, *Observational evidence for chemical ozone depletion over the Arctic in winter 1991–92*, Nature **375**, 131–134 (1995)
- R. Georges, M. Herman, J.-C. Hilico, and O. Robert, *High-Resolution FTIR Spectroscopy Using a Jet: Sampling the Rovibrational Spectrum of $^{12}\text{CH}_4$* , J. Mol. Spectrosc. **187**, 13–20 (1998)
- A. P. H. Goede, *SCIAMACHY Instrument Concept*, in: Proc. 1st Europ. Symp. Atmos. Meas. from Space (ESAMS'99), Vol. 1, ISSN 1022-6656, ESA-ESTEC, Noordwijk, 147–154 (1999)
- J. L. Gole and R. N. Zare, *Determination of $D_0^0(\text{AlO})$ from Crossed-Beam Chemiluminescence of $\text{Al} + \text{O}_3$* , J. Chem. Phys. **57** (12), 5331–5335 (1972)
- C. Granier and G. Brasseur, *Impact of Heterogeneous Chemistry on Model Predictions of Ozone Changes*, J. Geophys. Res. **97** (D16), 18015–18033 (1992)
- G. D. Greenblatt, J. J. Orlando, J. B. Burkholder, and A. R. Ravishankara, *Absorption Measurements of Oxygen Between 330 and 1140 nm*, J. Geophys. Res. **95** (D11), 18577–18582 (1990)
- M. Griggs, *Absorption Coefficients of Ozone in the Ultraviolet and Visible Regions*, J. Chem. Phys. **49** (2), 857–859 (1968)
- J. Günther, S. M. Anderson, G. Hilpert, and K. Mauersberger, *Rotational structure in the absorption spectra of $^{16}\text{O}_3$ and $^{18}\text{O}_3$ near $1\ \mu\text{m}$: A comparative study of the $^3\text{A}_2$ and $^3\text{B}_2$ states*, J. Chem. Phys. **108** (13), 5449–5457 (1998)
- W. Gurlit, *Study of the REDGRASS phenomenon by the University of Bremen*, Draft Report of final results, Institut für Umweltphysik, Universität Bremen, August 2000
- T. C. Hall, Jr., and F. E. Blacet, *Separation of the Absorption Spectra of NO_2 and N_2O_4 in the Range of 2400–5000 Å*, J. Chem. Phys. **20** (11), 1745–1749 (1952)
- Y. Hamada, and A. J. Merer, *Rotational Structure at the Long Wavelength End of the 2900 Å System of SO_2* , Can. J. Phys. **52**, 1443–1457 (1974)
- Y. Hamada, and A. J. Merer, *Rotational Structure in the Absorption Spectrum of SO_2 between 3000 Å and 3300 Å*, Can. J. Phys. **53**, 2555–2576 (1975)
- D. Hanson and K. Mauersberger, *The vapor pressures of solid and liquid ozone*, J. Chem. Phys. **85** (8), 4669–4672 (1986)

- J. W. Harder, J. W. Brault, P. V. Johnston, and G. H. Mount, *Temperature dependent NO₂ cross sections at high spectral resolution*, J. Geophys. Res. **102** (D3), 3861–3879 (1997)
- A. B. Harker, W. Ho, and J. J. Ratto, *Photodissociation quantum yield of NO₂ in the region 375–420*, Chem. Phys. Lett. **50** (3), 394–397 (1977)
- M. H. Harwood and R. L. Jones, *Temperature dependent ultraviolet–visible absorption cross sections of NO₂ and N₂O₄: Low–temperature measurements of the equilibrium constant for 2NO₂ ⇌ N₂O₄*, J. Geophys. Res. **99** (D11), 22955–22964 (1994)
- N. R. P. Harris, G. Ancellet, L. Bishop, D. J. Hofmann, J. B. Kerr, R. D. McPeters, M. Prendez, W. J. Randel, J. Staehelin, B. H. Subbaraya, A. Volz–Thomas, J. Zawodny, and C. S. Zerefos, *Trends in stratospheric and free tropospheric ozone*, J. Geophys. Res. **102** (D1), 1571–1590 (1997)
- A. G. Hearn, *The Absorption of Ozone in the Ultra–violet and Visible Regions of the Spectrum*, Proc. Phys. Soc. (London) **78**, 932–940 (1961)
- C. H. Hearn and J. A. Joens, *The Near U. V. Absorption Spectrum of CS₂ and SO₂ at 300 K*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **45** (2), 69–75 (1991)
- D. F. Heath, A. J. Krueger, H. R. Roeder, and B. D. Henderson, *The Solar Backscatter Ultraviolet and Total Ozone Mapping Spectrometer (SBUV/TOMS) for Nimbus G*, Opt. Eng. **14**, 323–331 (1975)
- E. Hegazi, A. Hamdan, F. Al–Adel, *Laser–induced fluorescence of selectively excited bands located within the E band’s spectral range of SO₂*, Chem. Phys. Lett. **221**, 33–38 (1994a)
- E. Hegazi, F. Al–Adel, A. Hamdan, and A. Dastageer, *Fluorescence of Indirectly Excited Low Vibrational Levels of the ¹A₂ State of Sulfur Dioxide*, J. Phys. Chem. **98**, 12169–12175 (1994b)
- E. Hegazi, A. Hamdan, A. Dastageer, and F. Al–Adel, *Single vibronic level fluorescence spectra of the F band SO₂*, Mol. Phys. **88** (6), 1479–1490 (1996)
- E. Hegazi, F. Al–Adel, A. Dastageer, and A. Hamdan, *Zero–order ¹B₁(n,0,0) vibrational levels of sulfur dioxide*, J. Chem. Phys. **109** (10), 3928–3934 (1998)
- J. Heicklen, N. Kelly, K. Partymiller, *The photophysics and photochemistry of SO₂*, Rev. Chem. Intermediates **3**, 315–404 (1980)
- R. Hernández–Lamoneda, M. R. Salazar, R. T. Pack, *Does ozone have a barrier to dissociation and recombination?*, Chem. Phys. Lett. **355**, 478–482 (2002)
- G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules*, 1950, Reprint by Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1989

- G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, D. van Nostrand Company, Princeton, 1966
- J. C. Hilico, J. P. Champion, S. Toumi, Vl. G. Tyuterev, and S. A. Tashkun, *New Analysis of the Pentad System of Methane and Prediction of the (Pentad–Pentad) Spectrum*, *J. Mol. Spectrosc.* **168**, 455–476 (1994)
- J. C. Hilico, O. Robert, M. Loete, S. Toumi, L. R. Brown, *Analysis of the interacting octad system of $^{12}\text{CH}_4$* , *J. Mol. Spectrosc.* **208**, 1–13 (2001)
- I. H. Hillier and V. R. Saunders, *A theoretical interpretation of the bonding, and the photoelectron and ultra-violet spectra of sulphur dioxide*, *Mol. Phys.* **22** (2), 193–201 (1971)
- S. Himmelmann, *Untersuchung von Halogenoxiden mittels Blitzlichtphotolyse*, Dissertation, Universität Bremen (1997)
- T. Homann, Institut für Umweltphysik, Universität Bremen, persönliche Mitteilung (1999)
- R. Hoogeveen, *Measured Memory Effect Ch 1–5: In line with DM measurements*, Technical Note TN-SCIA-1000FO/200, Issue 1, 29.01.1999, Space Research Organisation of the Netherlands (SRON), 1999
- R. Hoogeveen, *Non-linearity of the SCIAMACHY CXh 6 – 8 focal-plane arrays, measured after Optec 5*, Technical Note TN-SCIA-1000SR/220, Issue 1, 14.04.2000, Space Research Organisation of the Netherlands (SRON), 2000
- R. Hoogeveen, J. de Vries, *OPTEC 5 Cold Tests Instrument Performance Evaluation Report*, Technical Note RP-SCIA-0000FO/260, Issue 1, 03.05.2000, Space Research Organisation of the Netherlands (SRON), 2000
- G. Howells, *Acid Rain and Acid Waters*, 2nd edition, Ellis Herwood, New York 1995
- A. R. Hoy and J. C. D. Brand, *Asymmetric structure and force field of the $^1\text{B}_2(^1\text{A}')$ state of sulphur dioxide*, *Mol. Phys.* **36** (5), 1409–1420 (1978)
- C.-L. Huang, S.-S. Ju, I.-C. Chen, A. J. Merer, C.-K. Ni, and A. H. Kung, *High-Resolution Spectroscopy of Jet-Cooled $^{32}\text{SO}_2$ and $^{34}\text{SO}_2$: The $\tilde{a}^3\text{B}_1 - \tilde{X}^1\text{A}_1$, 2_0^1 and 1_0^1 Bands*, *J. Mol. Spectrosc.* **203**, 151–157 (2000)
- C.-L. Huang, I.-C. Chen, A. J. Merer, C.-K. Ni, and A. H. Kung, *Spectra of jet-cooled $^{32}\text{SO}_2$ and $^{34}\text{SO}_2$ in systems $\tilde{a}^3\text{B}_1$ and $\tilde{b}^3\text{A}_2 - \tilde{X}^1\text{A}_1$: Rotational structure of perturbed $\tilde{b}^3\text{A}_2$* , *J. Chem. Phys.* **114** (3), 1187–1193 (2001)
- S. Hubinger and J. B. Nee, *Photoabsorption spectrum for OClO between 125 und 470 nm*, *Chem. Phys.* **181**, 247–257 (1994)

- D. Inard, A. J. Bouvier, R. Bacis, S. Churassy, F. Bohr, J. Brion, J. Malicet, M. Jacon, *Absorption cross-sections and lifetime of the 3A_2 'metastable' state of ozone*, Chem. Phys. Lett. **287**, 515–524 (1998)
- E. C. Y. Inn and Y. Tanaka, *Absorption Coefficient of Ozone in the Ultraviolet and Visible Regions*, J. Opt. Soc. Am. **43** (10), 870–873 (1953)
- A. Jenouvrier, B. Coquart and M. F. Mérienne, *The NO_2 Absorption Spectrum. III: The 200–300 nm Region at Ambient Temperature*, J. Atmos. Chem. **25**, 21–32 (1996)
- J. A. Joens, *Evidence for Metastable Ozone in the Upper Atmosphere?*, J. Geophys. Res. **91** (D13), 14533–14537 (1986)
- J. A. Joens, *An assignment of the structured features in the Hartley band absorption spectrum of ozone*, J. Chem. Phys. **100** (5), 3407–3414 (1994a)
- J. A. Joens, *Reassignment of the vibrational structure of the Huggins absorption band of ozone*, J. Chem. Phys. **101** (7), 5431–5437 (1994b)
- J. A. Joens, *Alternative assignments for the vibrational structure of the $^3B_1-X^1A_1$ band system of SO_2* , Chem. Phys. Lett. **261**, 659–664 (1996)
- B. R. Johnson and J. L. Kinsey, *Dynamical Interpretation of the Hartley–Absorption Oscillations in O_3* , Phys. Rev. Lett. **62** (14), 1607–1610 (1989a)
- B. R. Johnson and J. L. Kinsey, *Recurrences in the autocorrelation function governing the ultraviolet absorption spectra of O_3* , J. Chem. Phys. **91** (12), 7638–7653 (1989b)
- B. R. Johnson, C. Kittrell, P. B. Kelly, and J. L. Kinsey, *Resonance Raman Spectroscopy of Dissociative Polyatomic Molecules*, J. Phys. Chem. **100**, 7743–7764 (1996)
- B. R. Johnson, B.-Y. Chang, C.-W. Hsiao, L. Le, and J. L. Kinsey, *Temperature dependence and dynamical instability in the Hartley absorption system of ozone*, J. Chem. Phys. **108** (18), 7670–7678 (1998)
- H. S. Johnston and R. Graham, *Photochemistry of NO_x and HNO_x Compounds*, Can. J. Chem. **52**, 1415–1423 (1974)
- H. S. Johnston and J. Podolske, *Interpretation of stratospheric photochemistry*, Rev. Geophys. **16**, 491–519 (1978)
- A. M. Joshi, G. H. Olsen, S. Mason, M. J. Lange, and V. S. Ban, *Near-Infrared (1–3 μm) InGaAs Detectors and Arrays: Crystal Growth, Leakage Current and Reliability*, Proc. SPIE **1715**, 586–593, 1992
- H. Katagiri, T. Sako, A. Hishikawa, T. Yazaki, K. Onda, K. Yamanouchi, and K. Yoshino, *Experimental and theoretical exploration of photodissociation of SO_2 via the \tilde{C}^1B_2 state: Identification of the dissociation pathway*, J. Mol. Struct. **413/414**, 589–614 (1997)

- D. H. Katayama, *New vibrational quantum number assignments for the UV absorption bands of ozone based on the isotope effect*, J. Chem. Phys. **71** (2), 815–820 (1979)
- D. H. Katayama, *The UV Huggins bands of ozone*, J. Chem. Phys. **85** (11), 6809–6810 (1986)
- B. Kirmse, A. Delon, and R. Jost, *NO₂ absorption cross section and its temperature dependence*, J. Geophys. Res. **103** (D13), 16089–16098 (1997)
- H. Kobayashi, A. Shimota, K. Kondo, E. Okumura, Y. Kameda, H. Shimoda, and T. Ogawa, *Development and evaluation of the interferometric monitor for greenhouse gases: a high-throughput Fourier-transform infrared radiometer for nadir Earth observation*, Appl. Opt. **38** (33), 6801–6807 (1999)
- J. B. Koffend, J. S. Holloway, M. A. Kwok and R. F. Heidner III, *High Resolution Absorption Spectroscopy of NO₂**, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **37** (5), 449–453 (1987)
- K. Kreher, J. G. Keys, P. V. Johnston, U. Platt, X. Liu, *Ground-based measurements of OClO and HCl in austral spring 1993 at Arrival Heights, Antarctica*, Geophys. Res. Lett. **23** (12), 1545–1548 (1996)
- E. Krishnakumar, S. V. K. Kumar, S. A. Rangwala, and S. K. Mitra, *Excited state dissociative attachment and couplings of electronic states of SO₂*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **29**, L657–L665 (1996)
- H. Kromminga, *Hochauflösende Fourier-Transformspektroskopie an symmetrischen Chlordinoxid (OClO) im Bereich des $\tilde{A}^2A_2 \leftarrow X^2B_1$ -Überganges*, Diplomarbeit, Universität Bremen (1999)
- H. Kromminga, Institut für Umweltphysik, Universität Bremen, persönliche Mitteilung (2000)
- H. Kromminga, J. Orphal, P. Spietz, S. Voigt, and J. P. Burrows, *New measurements of OClO absorption cross sections in the 325–435 nm region and their temperature dependence between 213 and 293 K*, J. Photochem. Photobiol. **157**, 149–160 (2003)
- R. Kullmer, W. Demtröder, *Sub-Doppler laser spectroscopy of SO₂ in a supersonic beam*, J. Chem. Phys. **81** (7), 2919–2924 (1984)
- R. Kullmer, W. Demtröder, *Vibronic coupling in SO₂ and its influence on the rotational structure of the bands in the 300–330 nm region*, Chem. Phys. **92**, 423–433 (1985a)
- R. Kullmer, W. Demtröder, *Zeeman effects in excited states of SO₂ investigated with sub-Doppler resolution*, J. Chem. Phys. **83**, 2712–2722 (1985b)
- R. Kullmer, W. Demtröder, *Lifetime measurements of selectively excited rovibronic levels of SO₂*, J. Chem. Phys. **84** (7), 3672–3678 (1986)

- D. J. Lary, *Catalytic destruction of stratospheric ozone*, J. Geophys. Res. **102** (D17), 21515–21526 (1997)
- C. Leforestier, F. LeQuéré, K. Yamashita, K. Morokuma, *Theoretical study of the ultraviolet photodissociation of ozone. Comparison with experiments*, J. Chem. Phys. **101** (5), 3806–3818 (1994)
- F. LeQuéré and C. Leforestier, *Theoretical calculation of the Huggins band of ozone*, Chem. Phys. Lett. **189** (6), 537–541 (1992)
- B. Leroy, P. Rigaud, E. Hicks, *Visible absorption cross-sections of NO₂ at 298 K and 235 K*, Ann. Geophys. **5A** (4), 247–250 (1987)
- H. B. Levene, J.-C. Nieh, and J. J. Valentini, *Ozone visible photodissociation dynamics*, J. Chem. Phys. **87** (5), 2583–2593 (1987)
- D. R. Lide (Editor-in-Chief), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd edition, CRC Press, Boca Raton, 1992
- I. A. MacKenzie, R. S. Harwood, L. Froideveaux, W. G. Read, and J. W. Waters, *Chemical loss of polar vortex ozone inferred from UARS MLS measurements of ClO during the Arctic and Antarctic late winters of 1993*, J. Geophys. Res. **101** (D9), 14505–14518 (1996)
- J. Malicet, J. Brion and D. Daumont, *Temperature Dependence of the Absorption Cross-Sections of Ozone at 254 nm*, Chem. Phys. Lett. **158** (3,4), 293–296 (1989)
- J. Malicet, D. Daumont, J. Charbonnier, C. Parisse, A. Chakir and J. Brion, *Ozone UV Spectroscopy. II. Absorption Cross-Sections and Temperature Dependence*, J. Atmos. Chem. **21**, 263–273 (1995)
- S. L. Manatt and A. L. Lane, *A compilation of the absorption cross-sections of SO₂ from 106 to 403 nm*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **50** (3), 267–276 (1993)
- G. L. Manney, L. Froideveaux, J. W. Waters, R. W. Zurek, W. G. Read, L. S. Elson, J. B. Kumer, J. L. Mergenthaler, A. E. Roche, A. O'Neill, R. S. Harwood, I. MacKenzie, and R. Swinbank, *Chemical depletion of ozone in the Arctic lower stratosphere during winter 1992–93*, Nature **370**, 429–434 (1994)
- G. L. Manney, R. W. Zurek, L. Froideveaux, and J. W. Waters, *Evidence for Arctic ozone depletion in late February and early March 1994*, Geophys. Res. Lett. **22** (21), 2941–2944 (1995)
- G. L. Manney, M. L. Santee, L. Froideveaux, J. W. Waters, R. W. Zurek, *Polar vortex conditions during the 1995–96 Arctic winter: Meteorology and MLS ozone*, Geophys. Res. Lett. **23** (22), 3203–3206 (1996)
- J. S. Margolis, *Measured line positions and strengths of methane between 5500 and 6180 cm⁻¹*, Appl. Opt. **27**, 4038–4051 (1988)

J. S. Margolis, *Empirical values of the ground state energies for methane transitions between 5500 and 6150 cm⁻¹*, Appl. Opt. **29** (15), 2295–2302 (1990)

G. Marston, I. C. Walker, N. J. Gingell, H. Zhao, K. L. Brown, F. Motte-Tollet, J. Delwiche M. R. F. Siggel, *Photoabsorption and near-threshold electron energy-loss spectroscopy of OClO*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **31** (15), 3387–3405 (1998)

B. R. Marx, K. P. Birch, R. C. Felton, B. W. Jolliffe, W. R. C. Rowley and P. T. Woods, *High-resolution spectroscopy of SO₂ using a frequency-doubled continuous-wave dye laser*, Optics Comm. **33** (3), 281–286 (1980)

Mathematica 3.0, Wolfram Research 1996

K. Mauersberger, J. Barnes, D. Hanson, and J. Morton, *Measurement of the Ozone Absorption Cross-Section at the 253.7 nm Mercury Line*, Geophys. Res. Lett. **13** (7), 671–673 (1986)

K. Mauersberger, D. Hanson, J. Barnes, and J. Morton, *Ozone Vapor Pressure and Absorption Cross-Section Measurements: Introduction of an Ozone Standard*, J. Geophys. Res. **92** (D7), 8480–8482 (1987)

L. E. Mauldin III, N. H. Zaun, M. P. McCormick, J. H. Guy, and W. R. Vaughn, *Stratospheric Aerosol and Gas Experiment II instrument: A functional description*, Opt. Eng. **24**, 307–312 (1985)

M. P. McCormick, W. P. Chu, J. M. Zawodny, L. E. Mauldin, and J. R. McMaster, *Stratospheric Aerosol and Gas Experiment III (SAGE III), aerosol and trace gas measurements from Earth Observing System (EOS)*, in Remote Sensing of Atmospheric Chemistry, J. L. McElroy and R. J. McNeal, eds., Proc. SPIE **1491**, 125–141 (1991)

M. B. McElroy, R. J. Salawitch, S. C. Wofsy, and J. A. Logan, *Reductions of Antarctic ozone due to synergistic interaction of chlorine and bromine*, Nature **321**, 759–762 (1986)

T. J. McGee and J. Burris Jr., *SO₂ Absorption Cross Sections in the Near U.V.*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **37** (2), 165–182 (1987)

D. S. McKenna, R. L. Jones, L. R. Poole, S. Solomon, D. W. Fahey, K. K. Kelly, M. H. Proffitt, W. H. Brune, M. Loewenstein, and K. R. Chan, *Calculation of ozone destruction during the 1988/89 Arctic winter*, Geophys. Res. Lett. **17** (4), 553–556 (1990)

F. Mélen, F. Pokorni and M. Herman, *Vibrational band analysis of N₂O₄*, Chem. Phys. Lett. **194**, 181–186 (1992)

A. J. Merer, *Rotational Analysis of Bands of the 3800 Å System of SO₂*, Discuss. Faraday Soc. **35**, 127–136 (1963)

M. F. Mérienne, A. Jenouvrier, and B. Coquart, *The NO₂ Absorption Spectrum. I: Absorption Cross Sections at Ambient Temperature in the 300–500 nm Region*, J. Atmos. Chem. **20**, 281–297 (1995)

- M. F. Mérienne, A. Jenouvrier, B. Coquart, and J. P. Lux, *The NO₂ Absorption Spectrum. IV: The 200–400 nm Region at 220 K*, J. Atmos. Chem. **27**, 219–232 (1997)
- Messer Griesheim GmbH Industriegase Deutschland, Katalog Gase hoher Reinheit
- H. D. Mettee, *Fluorescence and Phosphorescence of SO₂ Vapor*, J. Chem. Phys. **49** (4), 1784–1793 (1968)
- S. Mikhailenko, A. Barbe, Vl. G. Tyuterev, L. Regalia, and J. J. Plateaux, *Line Positions and Intensities for the $v_1+v_2+3v_3$, v_2+4v_3 , $3v_1+2v_2$ Bands of Ozone*, J. Mol. Spectrosc. **180**, 227–235 (1996).
- A. J. Miller, G. C. Tiao, G. C. Reinsel, D. Wuebbles, L. Bishop, J. Kerr, R. M. Nagatani, J. J. DeLuisi and C. L. Mateer, *Comparisons of observed ozone trends in the stratosphere through examination of Umkehr and balloon ozone-sonde data*, J. Geophys. Res. **100** (D6), 11209–11217 (1995)
- B. Minaev and H. Ågren, *The interpretation of the Wulf absorption band of ozone*, Chem. Phys. Lett. **217** (5,6), 531–538 (1994)
- M. J. Molina and F. S. Rowland, *Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone*, Nature **249**, 810–812 (1974)
- L. T. Molina and M. J. Molina, *Absolute Absorption Cross Sections of Ozone in the 185–to 350-nm Wavelength Range*, J. Geophys. Res. **91** (D13), 14501–14508 (1986)
- L. T. Molina and M. J. Molina, *Production of Cl₂O₂ from the Self-Reaction of the ClO Radical*, J. Phys. Chem. **91**, 433–436 (1987)
- S. A. Montzka, J. H. Butler, R. C. Myers, T. M. Thompson, T. H. Swanson, A. D. Clarke, L. T. Lock, J. W. Elkins, *Decline in the Tropospheric Abundance of Halogen from Halocarbons: Implication for Stratospheric Ozone Depletion*, Science **272**, 1318–1322 (1996)
- H. Müller, H. Köppel, *Adiabatic wave-packet motion on conically intersecting potential energy surfaces. The case SO₂(¹B₁–¹A₂)*, Chem. Phys. **183**, 107–116 (1994)
- R. Müller, P. J. Crutzen, J.-U. Grooß, C. Brühl, J. M. Russell III, H. Gernandt, D. S. McKenna, and A. F. Tuck, *Severe chemical ozone loss in the Arctic during the winter of 1995–96*, Nature **389**, 709–712 (1997a)
- R. Müller, J.-U. Grooß, D. S. McKenna, P. J. Crutzen, C. Brühl, J. M. Russell III, and A. F. Tuck, *HALOE observations of the vertical structure of chemical ozone depletion in the Arctic vortex during winter and early spring 1996–1997*, Geophys. Res. Lett. **24** (22), 2717–2720 (1997b)
- J. E. Murray, *Atlas of the Spectrum of a Platinum/Chromium/Neon Hollow-Cathode Reference Lamp in the region 240–790 nm*, ESA Report, prepared by J. Wheaton Associates, London (1994)

- P. Nachtigall, J. Hrušák, O. Bludský, and S. Iwata, *Investigation of the potential energy surfaces for the ground \tilde{X}^1A_1 and excited \tilde{C}^1B_2 electronic states of SO_2* , Chem. Phys. Lett. **303** (3–4), 441–446 (1999)
- H. Naus und W. Ubachs, *Visible absorption bands of the $(O_2)_2$ collision complex at pressures below 760 Torr*, Appl. Opt. **38** (15), 3423–3428 (1999)
- D. A. Newnham and J. Ballard, *Visible absorption cross sections and integrated absorption intensities of molecular oxygen (O_2 and O_4)*, J. Geophys. Res. **103** (D22), 28801–28815 (1998)
- S. A. Nizkorodov, S. P. Sander and L. R. Brown, *Temperature and pressure dependence of high-resolution air-broadened absorption cross sections of NO_2 (415–525 nm)*, J. Phys. Chem. A **108**, 4864–4872 (2004)
- S. Noël, H. Bovensmann, J. P. Burrows, J. Frerick, K. V. Chance, and A. H. P. Goede, *Global Atmospheric Monitoring with SCIAMACHY*, Phys. Chem. Earth (C) **24** (5), 427–434 (1999)
- J. F. Noxon, *Stratospheric NO_2 . 2. Global behaviour*, J. Geophys. Res. **84**, 5067–5076 (1979)
- J. J. O'Brien, H. Cao, *Absorption spectra and absorption coefficients for methane in the 750–940 nm region obtained by intracavity laser spectroscopy*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **75**, 323–350 (2002)
- A. Okazaki, T. Ebata, and N. Mikami, *Degenerate four-wave mixing and photofragment yield spectroscopic study of jet-cooled SO_2 in the \tilde{C}^1B_2 state: Internal conversion followed by dissociation in the \tilde{X} state*, J. Chem. Phys. **107** (21), 8752–8758 (1997)
- P. O'Keeffe, T. Ridley, K. P. Lawley, R. R. J. Maier, and R. J. Donovan, *Kinetic energy analysis of $O(^3P_0)$ and $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ fragments produced by photolysis of ozone in the Huggins bands*, J. Chem. Phys. **110** (22), 10803–10809 (1999)
- J. J. Oliviero and R. L. Longbothum, *Empirical Fits to the Voigt Line Width: a Brief Review*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **17**, 233–236 (1977)
- J. Orphal, S. Voigt, and J. P. Burrows, *High-Resolution Fourier-Transform Spectra of a Pt/Cr-Ne Hollow Cathode Emission Lamp between 780–2500 nm*, Technical Report for TPD/TNO (Delft), IUP, Bremen (1997)
- J. Orphal, *A Critical Review of the Absorption Cross-Sections of O_3 and NO_2 in the 240–790 nm Region*, ESA Technical Note MO-TN-ESA-GO0302, European Space Agency (ESA-ESTEC, Noordwijk, The Netherlands) (15.03.2002)
- J. Orphal, *A critical review of the absorption cross-sections of O_3 and NO_2 in the ultraviolet and visible*, J. Photochem. Photobiol. A **157**, 185–209 (2003)
- J. Orphal, K. Chance, *Ultraviolet and visible absorption cross-sections for HITRAN*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **82**, 491–504 (2003)

J. Orphal, Institut für Umweltphysik, Universität Bremen, persönliche Mitteilung

R. T. Pack, *Simple theory of diffuse vibrational structure in continuous uv spectra of polyatomic molecules. I. Collinear photodissociation of symmetric triatomics*, J. Chem. Phys. **65** (11), 4765–4770 (1976)

L. Pan, D. P. Edwards, J. C. Gille, M. W. Smith, and J. R. Drummond, *Satellite remote sensing of tropospheric CO and CH₄: forward model studies of the MOPITT instrument*, Appl. Opt. **34** (30), 6976–6988 (1995)

C. Parisse, J. Brion, J. Malicet, *UV absorption spectrum of ozone: structure analysis and study of the isotope effect in the Hartley system*, Chem. Phys. Lett. **248**, 31–36 (1996)

G. Parlant, *Classical survival probability for ozone photodissociation in the Hartley band*, J. Chem. Phys. **112** (16), 6956–6958 (2000)

B. F. Parsons, S. L. Curry, J. A. Mueller, P. C. Ray, and L. J. Butler, *Emission spectroscopy of photodissociating N₂O₄ excited near 200 nm to the $\pi_{nb,O}\pi_{NO_2}^*/n\sigma_{N-N}^*$ avoided crossing*, J. Chem. Phys. **111** (18), 8486–8495 (1999)

B. Parsons, L. J. Butler, D. Xie, H. Guo *A combined experimental and theoretical study of resonance emission spectra of SO₂(\tilde{C}^1B_2)*, Chem. Phys. Lett. **320**, 499–506 (2000)

S. Pawson and B. Naujokat, *Trends in daily wintertime temperatures in the northern stratosphere*, Geophys. Res. Lett. **24** (5), 575–578 (1997)

A. Perrin, A.-M. Vasserot, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, V. Malathy Devi, M. A. H. Smith, C. P. Rinsland, A. Barbe, S. Bouazza, and J.-J. Plateaux, *The 2.5- μ m Bands of Ozone: Line Positions and Intensities*, J. Mol. Spectrosc. **149**, 519–529 (1991)

C. R. Pollock, F. R. Petersen, D. A. Jennings, J. S. Wells, A. G. Maki, *Absolute Frequency Measurements of the 2–0 Band of CO at 2,3 μ m: Calibration Standard Frequencies from High Resolution Color Center Laser Spectroscopy*, J. Mol. Spectrosc. **99**, 357–368 (1983)

V. Prahlad, S. M. Ahmed and V. Kumar, *Temperature Dependence of Photoabsorption Cross Sections of Sulphur Dioxide at 280–320 nm*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **56** (1), 57–66 (1996)

W. H. Press, W. T. Vetterling, S. A. Teukolsky, B. P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran. The Art of Scientific Computing*, 2nd edition, Cambridge University Press, 1992

M. H. Proffitt, K. Aikin, J. J. Margitan, M. Loewenstein, J. R. Podolske, A. Weaver, K. R. Chan, H. Fast, J. W. Elkins, *Ozone Loss Inside the Northern Polar Vortex During the 1991–1992 Winter*, Science **261**, 1150–1154 (1993)

R. Prosmiti, S. C. Farantos, and H. S. Taylor *A periodic orbit approach to the spectroscopy and dynamics of SO₂: $\tilde{C}^1B_2 \rightarrow \tilde{X}^1A_1$* , Mol. Phys. **82** (6), 1213–1232 (1994)

J. P. Putaud, N. Mihalopoulos, B. C. Nguyen, J. M. Campin, and S. Belviso, *Seasonal Variations of Atmospheric Sulfur Dioxide and Dimethylsulfide Concentrations at Amsterdam Island in the Southern Indian Ocean*, *J. Atmos. Chem.* **15**, 117–131 (1992)

W. J. Randel and F. Wu, *Cooling of the Arctic and Antarctic polar stratospheres due to ozone depletion*, *J. Climate* **12** (5), 1467–1479 (1999)

G. Rassias, G. F. Metha, D. C. McGilvery, R. J. S. Morrison, and M. F. O'Dwyer, *Dispersed Emission from the Lower Vibronic Levels of the \tilde{A}^1A_2 State of Sulfur Dioxide*, *J. Mol. Spectrosc.* **181**, 78–90 (1997)

P. C. Ray, M. F. Arendt, and L. Butler, *Resonance emission spectroscopy of predissociating $SO_2 \tilde{C}^1B_2$: Coupling with a repulsive 1A_1 state near 200 nm*, *J. Chem. Phys.* **109** (13), 5221–5230 (1998)

M. Rex, N. R. P. Harris, P. von der Gathen, R. Lehmann, G. O. Braathen, E. Reimer, A. Beck, M. P. Chipperfield, R. Alfier, M. Allaart, F. O'Connor, H. Dier, V. Dorokhov, H. Fast, M. Gil, E. Kyrö, Z. Litynska, I. S. Mikkelsen, M. G. Molyneux, H. Nakane, J. Notholt, M. Rummukainen, P. Viatte, and J. Wenger, *Prolonged stratospheric ozone loss in the 1995–96 Arctic winter*, *Nature* **389**, 835–838 (1997)

M. Rex, P. von der Gathen, N. R. P. Harris, D. Lucic, B. M. Knudsen, G. O. Braathen, S. J. Reid, H. De Backer, H. Claude, R. Fabian, H. Fast, M. Gil, E. Kyrö, I. S. Mikkelsen, M. Rummukainen, H. G. Smit, J. Stähelin, C. Varotsos, and I. Zaitcev, *In situ measurements of stratospheric ozone depletion rates in the Arctic winter 1991/1992: A Lagrangian approach*, *J. Geophys. Res.* **103** (D5), 5843–5853 (1998)

M. Rex, P. von der Gathen, G. O. Braathen, N. R. P. Harris, E. Reimer, A. Beck, R. Alfier, R. Krüger–Carstensen, M. P. Chipperfield, H. de Backer, D. Balis, F. O'Connor, H. Dier, V. Dorokhov, H. Fast, A. Gamma, M. Gil, E. Kyrö, Z. Litynska, I. S. Mikkelsen, M. Molyneux, G. Murphy, S. J. Reid, M. Rummukainen, and C. Zerefos, *Chemical Ozone Loss in the Arctic Winter 94/95 determined by the Match technique*, *J. Atmos. Chem.* **32**, 35–59 (1999)

A. Richter, *Absorptionsspektroskopische Messungen stratosphärischer Spurengase über Bremen, 53°N*, Dissertation, Universität Bremen, Cuvillier Verlag, Göttingen, 1997

A. Richter, Institut für Umweltp Physik, Universität Bremen, persönliche Mitteilung (2001)

O. Robert, J. C. Hilico, M. Loete, J. P. Champion, L. R. Brown, *First assignment and line strengths of the $4\nu_4$ band of $^{12}CH_4$ near $1,9\mu m$* , *J. Mol. Spectrosc.* **209**, 14–23 (2001)

A. E. Roche, J. B. Kumer, J. L. Mergenthaler, G. A. Ely, W. G. Uplinger, J. F. Potter, T. C. James, and L. W. Sterritt, *The Cryogenic Limb Array Etalon Spectrometer (CLAES) on UARS: Experiment Description and Performance*, *J. Geophys. Res.* **98** (D6), 10763–10775 (1993)

W. Roedel, *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre*, 3. Auflage, Springer–Verlag Berlin Heidelberg New York, 2000

- H. K. Roscoe and A. K. Hind, *The Equilibrium Constant of NO₂ with N₂O₄ and the Temperature Dependence of the Visible Spectrum of NO₂: A Critical Review and the Implications for Measurements of NO₂ in the Polar Stratosphere*, *J. Atmos. Chem.* **16** (3), 257–276 (1993)
- L. S. Rothman, A. Barbe, D. C. Benner, L. R. Brown, C. Camy-Peyret, M. R. Carleer, K. Chance, C. Clerbaux, V. Dana, V. M. Devi, A. Fayt, J. M. Flaud, R. R. Gamache, A. Goldman, D. Jacquemart, K. W. Jucks, W. J. Lafferty, J.-Y. Mandin, S. T. Massie, V. Nemtchinov, D. A. Newnham, A. Perrin, C. P. Rinsland, J. Schroeder, K. M. Smith, M. A. H. Smith, K. Tang, R. A. Toth, J. Vander Auwera, P. Varanasi, K. Yoshino, *The HITRAN molecular spectroscopic database: edition of 2000 including updates through 2001*, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **82**, 5–44 (2003)
- F. S. Rowland, J. E. Spencer, M. J. Molina, *Stratospheric Formation and Photolysis of Chlorine Nitrate*, *J. Phys. Chem.* **80** (24), 2711–2713 (1976)
- J. Rufus, G. Stark, P. L. Smith, J. C. Pickering and A. P. Thorne, *High resolution photoabsorption cross section measurements of SO₂, II: 220 to 325 nm at 295 K*, *J. Geophys. Res.* **108** (E2), 5011 (2003)
- J. M. Russell III, L. L. Gordley, J. H. Park, S. R. Drayson, W. D. Hesketh, R. J. Cicerone, A. F. Tuck, J. E. Frederick, J. E. Harries and P. J. Crutzen, *The Halogen Occultation Experiment*, *J. Geophys. Res.* **98** (D6), 10777–10797 (1993)
- J. M. Russell III, M. Luo, R. J. Cicerone, and L. E. Deaver, *Satellite confirmation of the dominance of chlorofluorocarbons in the global stratospheric chlorine budget*, *Nature* **379**, 526–529 (1996)
- T. Sako, A. Hishikawa, K. Yamanouchi, *Vibrational propensity in the predissociation rate of SO₂(\bar{C}^1B_2) by two types of nodal patterns in vibrational wavefunctions*, *Chem. Phys. Lett.* **294**, 571–578 (1998)
- R. J. Salawitch, *A greenhouse warming connection*, *Nature* **392**, 551–552 (1998)
- R. W. Sanders, *Improved analysis of atmospheric absorption spectra by including the temperature dependence of NO₂*, *J. Geophys. Res.* **101** (D15), 20945–20952 (1996)
- Y. Sasano, M. Suzuki, T. Yokota, and H. Kanzawa, *Improved Limb Atmospheric Spectrometer (ILAS) for stratospheric ozone layer measurements by solar occultation technique*, *Geophys. Res. Lett.* **26** (2), 197–200 (1999)
- S. M. Schauffler, L. E. Heidt, W. H. Pollock, T. M. Gilpin, J. F. Vedder, S. Solomon, R. A. Lueb, E. L. Atlas, *Measurements of Halogenated Organic Compounds Near the Tropical Tropopause*, *Geophys. Res. Lett.* **20** (22), 2567–2570 (1993)
- C. Schiller, A. Wahner, U. Platt, H.-P. Dorn, J. Callies, and D. H. Ehhalt *Near UV Atmospheric Absorption Measurements of Column Abundances During Airborne Arctic Stratospheric Expedition, January–February 1989: 2. OClO Observations*, *Geophys. Res. Lett.* **17** (4), 501–504 (1990)

- C. Schiller and A. Wahner, *Comment on 'Stratospheric OClO measurements as a poor quantitative indicator of chlorine activation' by J. Sessler, M. P. Chipperfield, J. A. Pyle, and R. Toumi*, *Geophys. Res. Lett.* **23** (9), 1053–1054 (1996)
- D. W. Schindler, *Effects of Acid Rain on Freshwater Ecosystems*, *Science* **239**, 149–157 (1988)
- R. Schinke, *Photodissociation Dynamics. Spectroscopy and Fragmentation of Small Polyatomic Molecules*, Cambridge Monographs on Atomic, Molecular, and Chemical Physics 1, Cambridge University Press, Cambridge, 1993
- W. Schneider, G. K. Moortgat, G. S. Tyndall and J. P. Burrows, *Absorption Cross-Sections of NO₂ in the UV and Visible Region (200 – 700 nm) at 298 K*, *J. Photochem. Photobiol.* **A40**, 195–217 (1987)
- F. Schreier, *The Voigt and Complex Error Function: A Comparison of Computational Methods*, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **48** (5/6), 743–762 (1992)
- H. Schrijver, *Spectral calibration of SCIAMACHY channels 7 and 8 using gas cell absorption spectra*, Technical note SRON-EOS-HS-99001, Issue 1, 30.03.1999, Space Research Organisation of the Netherlands (SRON), 1999
- L. Schriver–Mazzuoli, A. de Saxcé, C. Lugez, C. Camy–Peyret, and A. Schriver, *Ozone generation through photolysis of an oxygen matrix at 11 K: Fourier transform infrared spectroscopy identification of the O $\cdot\cdot$ O₃ complex and isotopic studies*, *J. Chem. Phys.* **102** (2), 690–701 (1995)
- B. D. Schurin and R. E. Ellis, *Integrated Intensity Measurements of Carbon Dioxide in the 2,0 μ m, 1,6 μ m and 1,43 μ m Regions*, *Appl. Opt.* **7** (3), 467–470 (1968)
- SCOE User Manual*, Document number PR–SCIA–1120SR/06, Issue 1, 18.04.1995, Space Research Organisation of the Netherlands (SRON), 1995
- J. Sessler, M. P. Chipperfield, J. A. Pyle, and R. Toumi, *Stratospheric OClO measurements as a poor quantitative indicator of chlorine activation*, *Geophys. Res. Lett.* **22** (6), 687–690 (1995)
- R. J. Shaw, J. E. Kent, M. F. O'Dwyer, *Single Vibronic Level Fluorescence Spectra of Sulfur Dioxide*, *J. Mol. Spectrosc.* **82**, 1–26 (1980)
- D. T. Shindell, D. Rind, P. Lonergan, *Increased polar stratospheric ozone losses and delayed eventual recovery owing to increasing greenhouse-gas concentrations*, *Nature* **392**, 589–592 (1998)
- R. Siebert, R. Schinke, M. Bittererová, *Spectroscopy of ozone at the dissociation threshold: Quantum calculations of bound and resonance states on a new global potential energy surface*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 1795–1798 (2001)
- J. W. Simons, R. J. Paur, H. A. Webster III, and E. J. Bair, *Ozone ultraviolet photolysis. VI. The ultraviolet spectrum*, *J. Chem. Phys.* **59** (3), 1203–1208 (1973)

- K. Singh and J. J. O'Brien, *Laboratory measurements of absorption coefficients for the 727 nm band of methane at 77 K and comparison with results derived from spectra of the giant planets*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **54** (4), 607–619 (1995)
- A. Sinha, D. Imre, J. H. Goble, Jr., and J. L. Kinsey, *Excitation spectroscopy of jet-cooled ozone: The Huggins system*, J. Chem. Phys. **84** (11), 6108–6114 (1986)
- Z. Slanina and L. Adamowicz, *A Computational Study of the Ozone Dimer*, J. Atmos. Chem. **16**, 41–46 (1993)
- O. Snè und O. Cheshnovsky, *Long radiative lifetimes of SO₂ in a collision-free supersonic molecular beam*, Chem. Phys. Lett. **130** (6), 487–492 (1986)
- R. Snel, *SCIAMACHY channel 1 straylight analysis*, Technical Note, Issue 1, 26. 04. 1999, Space Research Organisation of the Netherlands (SRON), 1999
- R. Snel, Space Research Organisation of the Netherlands (SRON), persönliche Mitteilung (2000a)
- R. Snel, *Straylight calibration*, Technical Note RP-SCIA-1000TP/271, Issue 1, 15. 12. 2000, Space Research Organisation of the Netherlands (SRON), 2000b
- S. Solomon, G. H. Mount, R. W. Sanders, A. L. Schmeltekopf, *Visible Spectroscopy at McMurdo Station, Antarctica 2. Observations of OClO*, J. Geophys. Res. **92** (D7), 8329–8338 (1987)
- S. Solomon, *Stratospheric Ozone Depletion: A Review of Concepts and History*, Rev. Geophys. **37** (3), 275–316 (1999)
- Spezifikation Distickstoffoxid zur Synthese, Merck KGaA, Darmstadt (2000)
- K. E. Sprague and J. A. Joens, *SO₂ Absorption Cross-Section Measurements From 320 to 405 nm*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **53** (4), 349–352 (1995)
- H. Spruijt, *Memory correction channel 1–5*, Technical Note TN-SCIA-1120SR/01, Issue 1, 28.02.1996, Space Research Organisation of the Netherlands (SRON), 1996
- SRON SCIAMACHY Team, *Detector Module Design Description*, Tech. Rep. SCIA-TN-SRO-DM-0018, Issue 1, 03.12.1993, Space Research Organisation of the Netherlands (SRON), 1993
- G. Stark, P. L. Smith, J. Rufus, A. P. Thorne, J. C. Pickering, and G. Cox, *High-resolution photoabsorption cross-section measurements of SO₂ at 295 K between 198 and 220 nm*, J. Geophys. Res. **104** (E7), 16585–16590 (1999)
- J. I. Steinfeld, S. M. Adler-Golden, and J. W. Gallagher, *Critical Survey of Data on the Spectroscopy and Kinetics of Ozone in the Mesosphere and Thermosphere*, J. Phys. Chem. Ref. Data **16** (4), 911–951 (1987)

- G. Stock, C. Woywod, and W. Domcke, *Model study on the real-time detection of ultrafast nonadiabatic dynamics associated with the Wulf–Chappuis bands of ozone*, Chem. Phys. Lett. **200** (1,2), 163–172 (1992)
- R. S. Stolarski and R. J. Cicerone, *Stratospheric Chlorine: a Possible Sink for Ozone*, Can. J. Chem. **52**, 1610–1615 (1974)
- R. R. Stolarski and R. D. Rundel, *Fluorine Photochemistry in the Stratosphere*, Geophys. Res. Lett. **2** (10), 443–444 (1975)
- R. S. Stolarski, A. J. Krueger, M. R. Schoeberl, R. D. McPeters, P. A. Newman, and J. C. Alpert, *Nimbus 7 satellite measurements of the springtime Antarctic ozone decrease*, Nature **322**, 808–811 (1986)
- K. Strong, F. W. Taylor, S. B. Calcutt, J. J. Remedios, and J. Ballard, *Spectral parameters of self- and hydrogen-broadened methane from 2000 to 9500 cm^{-1} for remote sounding of the atmosphere of Jupiter*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **50** (4), 363–429 (1993)
- T. Suzuki, T. Ebata, M. Ito, and N. Mikami, *SRVL Fluorescence Spectra of SO_2 in a Supersonic Free Jet. c -Axis Coriolis Interaction*, Chem. Phys. Lett. **116** (4), 268–272 (1985)
- P. G. Szalay, R. J. Bartlett, *Analytic energy gradients for the two-determinant coupled cluster method with application to singlet excited states of butadiene and ozone*, J. Chem. Phys. **101** (6), 4936–4944 (1994)
- K. Takahashi, M. Kishigami, N. Taniguchi, Y. Matsumi, and M. Kawasaki, *Photofragment excitation spectrum for $O(^1D)$ from the photodissociation of jet-cooled ozone in the wavelength range 305–329 nm*, J. Chem. Phys. **106** (15), 6390–6397 (1997)
- S. A. Tashkun, V. I. Perevalov, J. L. Teffo, L. S. Rothman, V. G. Tyuterev, *Global fitting of CO_2 vibration–rotation line positions using the effective Hamiltonian approach*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **60**, 785–801 (1998)
- F. W. Taylor, C. D. Rodgers, J. G. Whitney, S. T. Werrett, J. J. Barnett, G. D. Peskett, P. Venters, J. Ballard, C. W. P. Palmer, R. J. Knight, P. Morris, T. Nightingale, and A. Dudhia, *Remote Sensing of Atmospheric Structure and Composition by Pressure Modulator Radiometry From Space: The ISAMS Experiment on UARS*, J. Geophys. Res. **98** (D6), 10799–10814 (1993)
- J. L. Teffo, V. I. Perevalov, and O. M. Lyulin, *Reduced Effective Hamiltonian for a Global Treatment of Rovibrational Energy Levels of Nitrous Oxide*, J. Mol. Spectrosc. **168**, 390–403 (1994)
- R. T. Thompson Jr., J. M. Hoell Jr., and W. R. Wade, *Measurements of SO_2 absorption coefficients using a tunable dye laser*, J. Appl. Phys. **46** (7), 3040–3043 (1975)

- A. M. Thompson, *The Oxidizing Capacity of the Earth's Atmosphere: Probable Past and Future Changes*, Science **256**, 1157–1165 (1992)
- A. Thorne, U. Litzén, S. Johansson, *Spectrophysics. Principles and Applications.*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1999
- D. C. Thornton, A. R. Bandy, B. W. Blomquist, A. R. Driedger, and T. P. Wade, *Sulfur dioxide distribution over the Pacific Ocean 1991 – 1996*, J. Geophys. Res. **104** (D5), 5845–5854 (1999)
- R. A. Toth, *Line Positions and Strengths of N₂O between 3515 and 7800 cm⁻¹*, J. Mol. Spectrosc. **197**, 158–187 (1999)
- R. A. Toth, *N₂- and air-broadened linewidths and frequency-shifts of N₂O*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **66**, 285–304 (2000)
- A. Türk, *Untersuchung der Absorptionsspektren atmosphärischer Spurengase im UV- und sichtbaren Spektralbereich*, Diplomarbeit, Universität Bremen (1994)
- Vl. G. Tyuterev, S. Tashkun, P. Jensen, A. Barbe, and T. Cours, *Determination of the Effective Ground State Potential Energy Function of Ozone from High-Resolution Infrared Spectra*, J. Mol. Spectrosc. **198**, 57–76 (1999)
- Vl. G. Tyuterev, S. A. Tashkun, D. W. Schwenke, P. Jensen, T. Cours, A. Barbe, M. Jacon, *Variational EKE-calculations of rovibrational energies of the ozone molecule from an empirical potential function*, Chem. Phys. Lett. **316**, 271–279 (2000)
- A. C. Vandaele, P. C. Simon, J. M. Guilmot, M. Carleer, and R. Colin, *SO₂ absorption cross section measurement in the UV using a Fourier transform spectrometer*, J. Geophys. Res. **99** (D12), 25599–25605 (1994)
- A. C. Vandaele, C. Hermans, P. C. Simon, and M. van Roozendaal, J. M. Guilmot, M. Carleer and R. Colin, *Fourier Transform Measurement of NO₂ Absorption Cross-Section in the Visible Range at Room Temperature*, J. Atmos. Chem. **25**, 289–305 (1996)
- A. C. Vandaele, C. Hermans, P. C. Simon, M. Carleer, R. Colin, S. Fally, M. F. Mérienne, A. Jenouvrier and B. Coquart, *Measurements of the NO₂ Absorption Cross-Section from 42000 cm⁻¹ to 10000 cm⁻¹ (238–1000 nm) at 220 K and 294 K*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **59** (3–5), 171–184 (1998)
- A. C. Vandaele and M. Carleer, *Development of Fourier transform spectrometry for UV-visible differential optical absorption spectroscopy measurements of tropospheric minor constituents*, Appl. Opt. **38** (12), 2630–2639 (1999)
- A. C. Vandaele, C. Hermans, S. Fally, M. Carleer, R. Colin, M.-F. Mérienne, A. Jenouvrier, and B. Coquart, *High-resolution Fourier transform measurement of the NO₂ visible and near-infrared absorption cross-section: Temperature and pressure effects*, J. Geophys. Res. **107**, (D18) 4348–4359 (2002)

- A. C. Vandaele, C. Hermans, S. Fally, M. Carleer, M.-F. Mérienne, A. Jenouvrier, B. Coquart, R. Colin, *Absorption cross-sections of NO₂: simulation of temperature and pressure effects*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **76**, 373–391 (2003)
- K. P. Vasilevskii, L. E. Danilochkina, and V. A. Kazbanov, *Intensities and Linewidths of CO₂ Lines in the Vibrational–Rotational Bands at 2.0 μm*, Opt. Spectrosc. **38** (5), 499–500 (1975)
- E. Vigroux, *Contribution a l'étude expérimentale de l'absorption de l'ozone*, Ann. Phys. **8**, 709–762 (1953)
- J. P. Vikesland and S. J. Strickler, *³B₁ –¹A₁ transition of SO₂ gas. Franck–Condon treatment and transition moments*, J. Chem. Phys. **60** (2), 660–663 (1974)
- S. Voigt, S. Dreher, J. Orphal, and J. P. Burrows, *N₂ Broadening in the ¹³C¹⁶O 2–0 Band Around 4167 cm⁻¹*, J. Mol. Spectrosc. **180**, 359–364 (1996)
- S. Voigt, *Hochauflösende Fourier–Transform–Spektroskopie atmosphärischer Spurengase im ultravioletten, sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich: CO, NO₂ und O₃*, Dissertation, Universität Bremen (1998)
- S. Voigt, Institut für Umweltphysik, Universität Bremen, persönliche Mitteilung (1999)
- S. Voigt, J. Orphal, K. Bogumil, J. P. Burrows, *The temperature dependence (203–293 K) of the absorption cross sections of O₃ in the 230–850 nm region measured by Fourier–Transform spectroscopy*, J. Photochem. Photobiol. A **143**, 1–9 (2001)
- S. Voigt, J. Orphal, J. P. Burrows, *The temperature and pressure dependence of the absorption cross sections of NO₂ in the 230–800 nm region measured by Fourier–Transform spectroscopy*, J. Photochem. Photobiol. A **149**, 1–7 (2002)
- A. Wahner, G. S. Tyndall, and A. R. Ravishankara, *Absorption Cross Sections for OClO as a Function of Temperature in the Wavelength Range 240–480 nm*, J. Phys. Chem. **91** 2734–2738 (1987)
- A. Wahner, R. O. Jakoubek, G. H. Mount, A. R. Ravishankara, and A. L. Schmeltekopf, *Remote Sensing Observations of Nighttime OClO Column During the Airborne Antarctic Ozone Experiment, September 8, 1987*, J. Geophys. Res. **94** (D9), 11405–11411 (1989)
- P. R. Wamsley, J. W. Elkins, D. W. Fahey, G. S. Dutton, C. M. Volk, R. C. Myers, S. A. Montzka, J. H. Butler, A. D. Clarke, P. J. Fraser, L. P. Steele, M. P. Lucarelli, E. L. Atlas, S. M. Schauffler, D. R. Blake, F. S. Rowland, W. T. Sturges, J. M. Lee, S. A. Penkett, A. Engel, R. M. Stimpfle, K. R. Chan, D. K. Weisenstein, M. K. W. Ko, and R. J. Salawitch, *Distribution of halon–1211 in the upper troposphere and lower stratosphere and the 1994 total bromine budget*, J. Geophys. Res. **103** (D1), 1513–1526 (1998)
- P. Warneck, F. F. Marmo, and J. O. Sullivan, *Ultraviolet Absorption of SO₂: Dissociation Energies of SO₂ and SO*, J. Chem. Phys. **40** (4), 1132–1136 (1964)

P. Warneck, *Chemistry in the natural atmosphere*, International Geophysics Series, Volume 41, Academic Press, San Diego, 1988

R. P. Wayne, *Chemistry of atmospheres*, 3rd edition, Oxford University Press, Oxford, 2000

M. Weber, J. P. Burrows and R. P. Cebula, *GOME Solar UV/Vis Irradiance Measurements between 1995 and 1997 – First Results on Proxy Solar Activity Studies*, Solar Physics **177**, 63–77 (1998)

K. Yamashita, K. Morokuma, F. Le Quéré and C. Leforestier, *New ab initio potential surfaces and three-dimensional quantum dynamics for transition state spectroscopy in the ozone photodissociation*, Chem. Phys. Lett. **191** (6), 515–520 (1992)

K. Yoshino, D. E. Freeman J. R. Esmond, and W. H. Parkinson, *Absolute Absorption Cross-Section Measurements of Ozone in the Wavelength Region 238–335 nm and the Temperature Dependence*, Planet. Space Sci. **36** (4), 395–398 (1988)

K. Yoshino, J. R. Esmond, D. E. Freeman and W. H. Parkinson, *Measurements of Absolute Cross Sections of Ozone in the 185– to 254–nm Wavelength Region and the Temperature Dependence*, J. Geophys. Res. **98** (D3), 5205–5211 (1993)

G. Weirauch, A. A. Kachanov, A. Campargue, M. Bach, M. Herman, and J. Vander Auwera, *Refined Investigation of the Overtone Spectrum of Nitrous Oxide*, J. Mol. Spectrosc. **202**, 98–106 (2000)

J. U. White, *Long Optical Paths of Large Aperture*, J. Opt. Soc. Am. **32**, 285–288 (1942)

N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, begr. von A. F. Holleman, fortgef. von E. Wiberg, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1995

L. Wiesenfeld, *The Vibron Model for Methane: Stretch–Bend Interactions*, J. Mol. Spectrosc. **184**, 277–287 (1997)

S. C. Wofsky, M. B. McElroy, and Y. L. Yung, *The chemistry of atmospheric bromine*, Geophys. Res. Lett. **2** (6), 215–218 (1975)

P. T. Woods, B. W. Jolliffe and B. R. Marx, *High-resolution spectroscopy of SO₂ using a frequency-doubled pulsed dye laser, with application to the remote sensing of atmospheric pollutants*, Optics Comm. **33** (3), 281–286 (1980)

C. Woywod, M. Stengle, W. Domcke, H. Flöthmann, and R. Schinke, *Photodissociation of ozone in the Chappuis band. I. Electronic structure calculations*, J. Chem. Phys. **107** (18), 7282–7295 (1997)

C. Y. Wu and D. L. Judge, *SO₂ and CS₂ Cross Section Data in the Ultraviolet Region*, Geophys. Res. Lett. **8** (7), 769–771 (1981)

- C. Y. R. Wu, B. W. Wang, F. Z. Chen, D. L. Judge, J. Caldwell and L. M. Trafton, *Measurements of high, room and low temperature photoabsorption cross sections of SO₂ in the 2080 to 2950 Å region, with application to Io*, *Icarus* **145**, 289–296 (2000)
- D. Xie, G. Ma, and H. Guo, *Quantum calculations of highly excited vibrational spectrum of sulfur dioxide. III. Emission spectra from the \tilde{C}^1B_2 state*, *J. Chem. Phys.* **111** (17), 7782–7788 (1999)
- D. Xie, H. Guo, O. Bludský, P. Nachtigall, *Absorption and resonance emission spectra of SO₂ ($\tilde{X}^1A_1/\tilde{C}^1B_2$) calculated from ab initio potential energy and transition dipole moment surfaces*, *Chem. Phys. Lett.* **329**, 503–510 (2000)
- K. Yamanouchi, N. Ikeda, and S. Tsuchiya, *Vibrationally highly excited acetylene as studied by dispersed fluorescence and stimulated emission pumping spectroscopy: Vibrational assignment of the feature states*, *J. Chem. Phys.* **95** (9), 6330–6342 (1991)
- K. Yamanouchi, M. Okunishi, Y. Endo, and S. Tsuchiya, *Laser induced fluorescence spectroscopy of the $\tilde{C}^1B_2 - \tilde{X}^1A_1$ band of jet-cooled SO₂: rotational and vibrational analyses in the 235–210 nm region*, *J. Mol. Struct.* **352/353**, 541–559 (1995)
- K. Yoshino, J. R. Esmond, W. H. Parkinson, *High-resolution absorption cross section measurements of NO₂ in the UV and visible region*, *Chem. Phys.* **221**, 169–174 (1997)
- Y. L. Yung, J. P. Pinto, R. T. Watson, and S. P. Sander, *Atmospheric bromine and ozone perturbations in the lower stratosphere*, *J. Atmos. Sci.* **37** (2), 339–353 (1980)
- R. Zander, E. Mahieu, M. R. Gunson, M. C. Abrams, A. Y. Chang, M. Abbas, C. Aellig, A. Engel, A. Goldman, F. W. Irion, N. Kämpfer, H. A. Michelsen, M. J. Newchurch, C. P. Rinsland, R. J. Salawitch, G. P. Steller, and G. C. Toon, *The 1994 northern mid-latitude budget of stratospheric chlorine derived from ATMOS/ATLAS-3 observations*, *Geophys. Res. Lett.* **23** (17), 2357–2360 (1996)
- C. Zerefos, K. Ganev, K. Kourtidis, M. Tzortziou, A. Vasaras, and E. Syrakov, *On the origin of SO₂ above Northern Greece*, *Geophys. Res. Lett.* **27** (3), 365–368 (2000)

Anhang A

Experimentelle Parameter

A.1 Betriebsparameter für die Ozonisatoren

Region	O ₂ -Fluss in l · std ⁻¹	N ₂ -Fluss in ml · min ⁻¹	Vordruck in bar	elektrische Leistung in Skalenteilen	Zelldruck in mbar
I	40	0	0.9	120	64
II	30	1600	0.9	170	100
III	30	950	0.5	200	87
IV	7.5	0	0.5	300	900
V	7.5	140	0.5	300	275
VI	7.5	0	0.5	300	900
VII	7.5	0	0.5	300	900

Tabelle A.1: Betriebsparameter für den Ozongenerator OG5.

Region	O ₂ -Fluss in ml · min ⁻¹	N ₂ -Fluss in ml · min ⁻¹	Zelldruck in mbar
I	5	500	30
II	30	570	50

Tabelle A.2: Betriebsparameter für den am IUP gebauten Ozonisator.

A.2 Zusammensetzung der Gasproben

Bestandteil	Anteil
N ₂	> 99.999 Vol.-%
O ₂	≤ 2 Vol.-ppm
H ₂ O	≤ 3 Vol.-ppm
Kohlenwasserstoffe	≤ 0.1 Vol.-ppm
Ar	≤ 5 Vol.-ppm

Tabelle A.3: Zusammensetzung des als Trägergas verwendeten Stickstoffs 5.0.

Bestandteil	Anteil
O ₂	> 99.998 Vol.-%
N ₂	≤ 5 Vol.-ppm
H ₂ O	≤ 2 Vol.-ppm
Kohlenwasserstoffe	≤ 0.2 Vol.-ppm
CO	≤ 0.2 Vol.-ppm
CO ₂	≤ 0.2 Vol.-ppm
Ar	≤ 10 Vol.-ppm
Kr/Xe	≤ 2 Vol.-ppm

Tabelle A.4: Zusammensetzung des verwendeten Sauerstoffs 4.8.

Bestandteil	Anteil	Messunsicherheit
NO ₂ 1.8	0.985 Vol- ^o %	±2.0%
N ₂ 5.0	Rest	

Tabelle A.5: Zusammensetzung der verwendeten NO₂-Probe.

Bestandteil	Anteil	Messunsicherheit
SO ₂ 3.8	0.959 Vol.-%	±2.0%
N ₂ 5.0	Rest	

Tabelle A.6: Zusammensetzung der verwendeten SO₂-Probe.

Bestandteil	Anteil
CO	> 99.997 Vol.-%
Ar	< 7 Vol.-ppm
N ₂	< 10 Vol.-ppm
O ₂	≤ 5 Vol.-ppm
H ₂ O	≤ 3 Vol.-ppm
C ₁ - C ₄	≤ 2 Vol.-ppm
H ₂	≤ 1 Vol.-ppm
CO ₂	≤ 1 Vol.-ppm

Tabelle A.7: Zusammensetzung der verwendeten CO-Probe [Messer Griesheim GmbH].

Bestandteil	Anteil
CO ₂	> 99.995 Vol.-%
O ₂	≤ 25 Vol.-ppm
N ₂	≤ 25 Vol.-ppm
H ₂ O	≤ 5 Vol.-ppm
Kohlenwasserstoffe	≤ 1 Vol.-ppm
CO	≤ 1 Vol.-ppm

Tabelle A.8: Zusammensetzung der verwendeten CO₂-Probe [Messer Griesheim GmbH].

Bestandteil	Anteil
CH ₄	> 99.995 Vol.-%
C ₂ - C ₄	≤ 5 Vol.-ppm
N ₂	≤ 10 Vol.-ppm
H ₂ O	≤ 5 Vol.-ppm
H ₂	≤ 1 Vol.-ppm
O ₂	≤ 2 Vol.-ppm
CO/CO ₂	≤ 1 Vol.-ppm

Tabelle A.9: Zusammensetzung der verwendeten CH₄-Probe [Messer Griesheim GmbH].

Bestandteil	Anteil
N ₂ O	≥ 99.5 %

Tabelle A.10: Zusammensetzung der verwendeten N₂O-Probe [Spezifikation Merck].

A.3 Experimentelle Parameter für die Messung der NO₂-Absorptionsspektren

Temperatur in K	Typ der Messung	Fluss 1% NO ₂ in N ₂ in ml · min ⁻¹	N ₂ -Fluss in ml · min ⁻¹	Zelldruck in mbar
293	NO ₂ -Spektrum	60	190	100
273	NO ₂ -Referenz	20	230	100
	NO ₂ -Spektrum	70	180	100
	N ₂ O ₄ -Referenz	60	190	100
243	NO ₂ -Referenz	20	230	100
	NO ₂ -Spektrum	45	205	100
	N ₂ O ₄ -Referenz	85	165	100
223	NO ₂ -Referenz	6	494	50/100
	NO ₂ -Spektrum	30	220	100
	N ₂ O ₄ -Referenz	55	195	100

Tabelle A.11: Experimentelle Parameter für die Messung der NO₂-Absorptionsspektren in Region I.

Temperatur in K	Typ der Messung	Fluss 1% NO ₂ in N ₂ in ml · min ⁻¹	N ₂ -Fluss in ml · min ⁻¹	Zelldruck in mbar
293	NO ₂ -Spektrum	35	265	100
273	NO ₂ -Referenz	12	488	100
		9	491	100
		6	494	100
	NO ₂ -Spektrum	35	465	100
	N ₂ O ₄ -Referenz	65	435	100
243	NO ₂ -Referenz	12	488	100
		9	491	100
		6	494	100
	NO ₂ -Spektrum	35	465	100
	N ₂ O ₄ -Referenz	70	430	100
223	NO ₂ -Referenz	6	494	50
		6	494	100
	NO ₂ -Spektrum	40	460	100
	N ₂ O ₄ -Referenz	80	420	100

Tabelle A.12: Experimentelle Parameter für die Messung der NO₂-Absorptionsspektren in Region II.

Temperatur in K	Typ der Messung	Fluss 1% NO ₂ in N ₂ in ml · min ⁻¹	N ₂ -Fluss in ml · min ⁻¹	Zelldruck in mbar
293, 273, 243, 223	NO ₂ -Spektrum	60	190	100

Tabelle A.13: Experimentelle Parameter für die Messung der NO₂-Absorptionsspektren in Region III.

A.4 Experimentelle Parameter für die Messung der SO₂-Absorptionsspektren

Temperatur in K	Fluss 1% SO ₂ in N ₂ in ml · min ⁻¹	N ₂ -Fluss in ml · min ⁻¹	Zelldruck in mbar
293	400	100	100
273	410	90	100
243	420	80	100
223	442	58	100
203	442	58	100

Tabelle A.14: Experimentelle Parameter für die Messung der SO₂-Absorptionsspektren in Region I und III.

Temperatur in K	Fluss 1% SO ₂ in N ₂ in ml · min ⁻¹	N ₂ -Fluss in ml · min ⁻¹	Zelldruck in mbar
293	477	23	100
	485	15	100
273	485	15	100
243	485	15	100
223	487	13	100
203	489	11	100

Tabelle A.15: Experimentelle Parameter für die Messung der SO₂-Absorptionsspektren in Region II.

A.5 Experimentelle Parameter für die Messung der Absorptionsspektren im nahinfraroten Spektralbereich

In den folgenden Tabellen werden die experimentellen Parameter für die Messung der Absorptionsspektren von CO, CO₂, CH₄ und N₂O im Wellenlängenbereich von 1000–2385 nm angegeben. Gemessen wurden der in den kleinen bzw. großen Ballon des Gasmischsystems eingefüllte Druck des Spurengases (vergleiche Kap. 3.2.3.2) und der Gesamtdruck in der Zelle. Aus dem Druck des Spurengases im kleinen bzw. großen Ballon des Gasmischsystems und den nominellen Volumenverhältnissen innerhalb des Gasmischsystems und zwischen Gasmischsystem und Zelle wurde der Partialdruck des Spurengases in der Zelle abgeschätzt.

In der Referenz korrespondiert die Nummerierung der Transmission (Tr) mit den Partialdrücken des Spurengases in der Zelle. Außerdem werden in der Referenz der Kanal des SCIAMACHY-Spektrometers, für den die Messung optimiert ist, die Messtemperatur und die Messkampagne, in der die Messung durchgeführt wurde (PI: PI-Periode im Oktober 1998, DPI: Δ -PI-Periode im Januar 1999), angegeben.

A.5.1 CO

Referenz	Messtemperatur in K	Einfüllung von CO Druck in mbar		Partialdruck von CO in der Zelle in mbar (geschätzt)	Gesamtdruck in der Zelle in mbar
		im kleinen Ballon des Gasmisch- systems	im gesamten Gasmisch- system		
Tr1_Ch8_293K_DPI	293	236,8		1,96	526,5
Tr1a_Ch8_293K_DPI	293	747,9		6,18	519,5
Tr2_Ch6_293K_PI	293		725,1	365,55	496,4
Tr2_Ch6_293K_DPI	293		729,9	367,97	512,6
Tr1_Ch8_243K_DPI.1	243	236,8		1,96	482,7
Tr1_Ch8_243K_DPI.2	243	239,0		1,97	505,4
Tr1a_Ch8_243K_DPI	243	697,8		5,77	494,8

Tabelle A.16: Messbedingungen für die Messung der Absorptionsspektren von CO.

A.5.2 CO₂

A.5.3 CH₄

A.5.4 N₂O

Referenz	Messtemperatur in K	Einfüllung von CO ₂ Druck in mbar			Partialdruck von CO ₂ in der Zelle in mbar (geschätzt)	Gesamt- druck in der Zelle in mbar
		im kleinen Ballon des Gasmisch- systems	im gesamten Gasmisch- system	in der Zelle		
Tr1_Ch7_293K_DPI	293	625,3			5,17	597,9
Tr2_Ch7_293K_DPI	293		41,3		20,82	515,5
Tr3_Ch6_293K_PI	293		70,8		35,69	497,5
Tr3_Ch6_293K_DPI	293		70,6		35,59	505,3
Tr4_Ch6_293K_PI	293			937,6	937,6	937,6
Tr4_Ch6_293K_DPI	293			948,7	948,7	948,7
Tr1_Ch7_243K_DPI	243	612,4			5,06	516,0
Tr2_Ch7_243K_DPI	243		40,3		20,32	504,3

Tabelle A.17: Messbedingungen für die Messung der Absorptionsspektren von CO₂.

Referenz	Messtemperatur in K	Einfüllung von CH ₄ Druck in mbar		Partialdruck von CH ₄ in der Zelle in mbar (geschätzt)	Gesamt- druck in der Zelle in mbar
		im kleinen Ballon des Gasmisch- systems	im gesamten Gasmisch- system		
Tr1_Ch8_293K_DPI	293	259,0		2,14	503,0
Tr2_Ch6_293K_PI	293	371,7		3,07	493,7
Tr2_Ch6_293K_DPI	293	370,0		3,06	514,8
Tr3_Ch6_293K_PI	293		38,0	19,16	499,6
Tr3_Ch6_293K_DPI	293		37,8	19,06	503,0
Tr4_Ch6_293K_PI	293		185,1	93,31	499,5
Tr4_Ch6_293K_DPI	293		184,6	93,06	501,3
Tr2_Ch6_273K_PI	273	375,1		3,10	483,0
Tr1_Ch8_243K_DPI_1	243	256,7		2,12	465,9
Tr1_Ch8_243K_DPI_2	243	229,8		1,90	459,7
Tr2_Ch6_243K_PI	243	372,5		3,08	464,0
Tr2_Ch6_243K_DPI	243	364,4		3,01	467,6
Tr3_Ch6_243K_PI	243		38,4	19,36	470,1
Tr4_Ch6_243K_PI	243		187,8	94,68	474,4
Tr2_Ch6_223K_PI	223	375,5		3,10	447,9
Tr2_Ch6_203K_PI	203	376,6		3,11	427,6

Tabelle A.18: Messbedingungen für die Messung der Absorptionsspektren von CH₄.

Referenz	Messtemperatur in K	Einfüllung und Druck von N ₂ O in mbar		Partialdruck von N ₂ O in der Zelle in mbar (geschätzt)	Gesamt- druck in der Zelle in mbar
		im kleinen Ballon des Gasmisch- systems	im gesamten Gasmisch- system		
Tr1_Ch8_293K_DPI	293	694,4		5,74	512,8
Tr2_Ch7_293K_DPI	293		297,5	149,98	562,0
Tr1_Ch8_243K_DPI	243	689,1		5,70	500,4

Tabelle A.19: Messbedingungen für die Messung der Absorptionsspektren von N₂O.

Anhang B

Tabellen zur Datenauswertung

B.1 Parameter zur Beschreibung des „*Memory*–Effekts“in Kanal 1

Schwellwerte	
f_1	8512,0
f_2	19930,0
Polynomkoeffizienten	
a_0	1608,83
a_1	-0,6716075
a_2	1,04708111e-04
a_3	-7,561287593e-09
a_4	2,523092669e-13
a_5	-3,13080337e-18
b_0	500,2
b_1	-0,106706
b_2	6,720071e-06
b_3	-1,84315492e-10
b_4	2,354123395e-15
b_5	-1,14490426e-20

Tabelle B.1: Schwellwerte und Polynomkoeffizienten zur Beschreibung des „*Memory*–Effekts“in Kanal 1.

B.2 Faktoren für das uniforme Streulicht

Kanal	f_{ust}	
	PI-Periode	Delta 2-PI-Periode
1	$0.16\%^1 \pm 0.05\%$	–
2	$0.13\% \pm 0.05\%$	0.08%
3	$0.20\% \pm 0.05\%$	0.11%
4	$0.17\% \pm 0.05\%$	0.10%
5	$0.17\% \pm 0.05\%$	0.08%
6	–	0.10%
7	–	0.07%
8	–	0.08%

Tabelle B.2: Faktoren für das uniforme Streulicht.

B.3 Parameter zur Beschreibung des spektralen Geister–Streulichtes

Nummer des Geistes	Herkunftspixelbereich		Geistpixelbereich	
	Anfangspixel	Endpixel	Anfangspixel	Endpixel
1	1975	1939	1098	1507
3	2089	2766	2299	3051
4	2322	3061	2071	2732
5	2651	2983	2071	2328
6	3092	3295	3814	4075
7	3092	3450	3639	4069
8	3093	3688	3406	4076
9	3448	4085	3094	3648
10	3784	3864	3095	3155
11	4117	4241	4946	5104
12	4117	4347	4804	5100
13	4121	4609	4529	5100
16	4605	5109	4120	4543
18	5231	5507	5741	5174
19	6196	7129	7197	8139

Tabelle B.3: Herkunfts- und Geistpixelbereich der auftretenden Geister.

¹bei kurzen Wellenlängen, wenn Licht bei längeren Wellenlängen einfällt

B.4 Zusammenfügen von Teilspektren

In den folgenden Tabellen werden die Wellenlängenbereiche angegeben, in denen die optischen Dichten der verschiedenen Gase aneinandergesetzt wurden. Die genauen Wel-

Nummer des Geistes	P_1	P_2	P_3
1	783,062767803072	-0,569418385318984	4,87427345015173E-04
3	-315,994014148502	1,35336278315846	-4,86151920592711E-05
4	275,873273567101	0,692499198189216	3,57447157537005E-05
5	649,374087054414	0,331729874143716	7,69183669009649E-05
6	-3228,81610275835	3,20839209777904	-3,00942255007020E-04
7	-210,448829710747	2,43311564927165	-1,86199082883296E-04
8	-993,371594379921	1,66803686567953	-7,93948066181790E-05
9	878,234130870267	0,448085663457878	5,62825493979892E-05
10	23047,4524247757	-11,2241916440344	1,57259388513597E-03
11	-3740,77863616277	2,86895203869757	-1,84464930286795E-04
12	-6501,14934168012	4,13582240159861	-3,37369972587610E-04
13	-2866,86096409422	2,34939418701976	-1,34584741759879E-04
16	2276,57519760119	0,0133989771461310	8,40057427455257E-05
18	20370,6068665487	-3,54689843525808	1,43060242753975E-04
19	1054,55321141238	0,980925515077724	1,75573985826310E-06

Nummer des Geistes	I_1	I_2	I_3
1	4,05978149697959E-04	0,0	0,0
3	1,55466240946171E-02	-1,21369242327957E-05	2,38089047701730E-09
4	3,71181301803157E-04	0,0	0,0
5	1,36493667007264E-04	0,0	0,0
6	3,75215628486140E-05	0,0	0,0
7	1,84555691450180E-05	0,0	0,0
8	6,43980147636608E-03	-3,46355176513377E-06	4,98615332349167E-10
9	4,43246285275723E-04	0,0	0,0
10	3,47993068259925E-05	0,0	0,0
11	3,99430705938399E-04	0,0	0,0
12	4,55610316077929E-03	-1,02180529018888E-06	0,0
13	5,66530603384387E-02	-2,55093754347382E-05	2,88982825382651E-09
16	3,29696116385882E-04	0,0	0,0
18	1,62898160320458E-04	0,0	0,0
19	-2,39503423718956	1,10894965189028E-03	-1,71324474320949E-07

Tabelle B.4: Polynomkoeffizienten zur Charakterisierung der auftretenden Geister. Die Intensität des Geistes Nummer 19 wird durch ein Polynom 4. Grades mit $I_4 = 8.83626658636359E-12$ beschrieben.

Wellenlängen, an denen die optischen Dichten aneinandergesetzt wurden, sind in Dateien mit den Absorptionsquerschnitten angegeben.

Aneinandergesetzte Messungen	Wellenlängenbereich in nm, in dem die Messungen aneinandergesetzt werden
Region I – Region I ²	285 – 292
Region I – Region II	297 – 305
Kanal 1 – Kanal 2 in Region II ³	310 – 311

Tabelle B.5: Wellenlängenbereiche, in denen die O₃-optischen Dichten aus den Delta2-PI-Perioden-Messungen aneinandergesetzt wurden.

Aneinandergesetzte Messungen	Wellenlängenbereich in nm, in dem die Messungen aneinandergesetzt werden
Region II – Region II	314 – 317
Region III – Region V	334 – 335
Region V – Region IV	344 – 346
Kanal 2 – Kanal 3 in Region IV	396 – 407
Region IV – Region V	437 – 499
Kanal 3 – Kanal 4 in Region V	597 – 600
Region V – Region VI	693 – 729
Kanal 4 – Kanal 5 in Region VI	780 – 782
Kanal 5 – Kanal 6 in Region VI	1014 – 1056

Tabelle B.6: Wellenlängenbereiche, in denen die O₃-optischen Dichten aus den PI-Perioden-Messungen aneinandergesetzt wurden.

²In Region I wurden bei allen Temperaturen außer bei 223 K zwei verschiedene optische Dichten gemessen

³In diesem Bereich wurden die Messungen aus der Delta2-PI-Periode und der PI-Periode aneinandergesetzt

Aneinandergesetzte Messungen	Wellenlängenbereich in nm, in dem die Messungen aneinandergesetzt werden
Region I – Region II ⁴	308 – 311
Kanal 2 – Kanal 3 in Region II	399 – 403
Region II – Region III ⁵	565 – 573
Kanal 3 – Kanal 4 in Region II bzw. III	598 – 603
Kanal 4 – Kanal 5 in Region III	777 – 779

Tabelle B.7: Wellenlängenbereiche, in denen die NO₂-optischen Dichten aneinandergesetzt wurden.

Aneinandergesetzte Messungen	Wellenlängenbereich in nm, in dem die Messungen aneinandergesetzt werden
Region I – Region II	251 – 263
Region II – Region III ⁴	312 – 313

Tabelle B.8: Wellenlängenbereiche, in denen die SO₂-optischen Dichten aneinandergesetzt wurden.

Aneinandergesetzte Messungen	Wellenlängenbereich in nm, in dem die Messungen aneinandergesetzt werden
Kanal 1 – Kanal 2	311 – 312
Kanal 2 – Kanal 3	399 – 400

Tabelle B.9: Wellenlängenbereiche, in denen die OCIO-optische Dichte aneinandergesetzt wurden.

B.5 Instrumentenfunktionen des SCIAMACHY-Spektrometers

Im Folgenden werden verschiedene analytische Funktionen angegeben, die als Instrumentenfunktionen im Rahmen der Auswertung der SCIAMACHY-Absorptionsquerschnitte verwendet wurden. w bezeichnet dabei jeweils die halbe Breite bei halben Maximum (HWHM), x_0 die Linienmitte.

- Gauß-Linienprofil:

$$f_G(x) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{1}{w_G} \exp\left(-\left(\frac{\sqrt{\ln 2}(x - x_0)}{w_G}\right)^2\right) \quad (\text{B.1})$$

⁴gleichzeitig wird Kanal 1 an Kanal 2 angesetzt

⁵Bei 223 K und 203 K wurde keine optische Dichte in Region III gemessen. Bei diesen Temperaturen wurde auch in Kanal 4 die optische Dichte in Region II verwendet und keine optische Dichte in Kanal 5 angesetzt.

- doppeltes Gauß–Linienprofil:
Ein doppeltes Gauß–Linienprofil ist die Summe zweier Gauß–Linienprofile mit übereinstimmender Linienmitte:

$$f_{dG}(x) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{1}{v_{G1}} \exp\left(-\left(\frac{\sqrt{\ln 2}(x-x_0)}{v_{G1}}\right)^2\right) + \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{1}{v_{G2}} \exp\left(-\left(\frac{\sqrt{\ln 2}(x-x_0)}{v_{G2}}\right)^2\right) \quad (\text{B.2})$$

Die halbe Breite bei halben Maximum ist eine Funktion von v_{G1} und v_{G2} .

- Lorentz–Linienprofil:

$$f_L(x) = \frac{w_L}{\pi} \frac{1}{w_L^2 + (x-x_0)^2} \quad (\text{B.3})$$

- Voigt–Linienprofil:

Das Voigt–Linienprofil ist die Faltung eines Lorentz– und eines Gauß–Linienprofils:

$$f_V(x) = f_L(x) \otimes f_G(x). \quad (\text{B.4})$$

Es wird beschrieben durch

$$f_V(x', y) = \frac{\sqrt{\ln 2/\pi}}{w_G} K(x', y) \quad (\text{B.5})$$

[Schreier 1992]. $K(x', y)$ ist die Voigtfunktion:

$$K(x', y) = \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2)}{(x' - t)^2 + y^2} dt \quad (\text{B.6})$$

x' und y sind dimensionslose Variable, die durch

$$x' = \sqrt{\ln 2} \frac{x - x_0}{w_G} \quad (\text{B.7})$$

$$y = \sqrt{\ln 2} \frac{w_L}{w_G} \quad (\text{B.8})$$

definiert sind. Wird aus x' und y die komplexe Variable $z = x' + iy$ gebildet, so steht die Voigtfunktion $K(x', y)$ für $y > 0$ in folgender Beziehung zur komplexen Fehlerfunktion [Abramowitz und Stegun 1965]:

$$K(x', y) = \text{Re}[e^{-z^2} \text{erfc}(-iz)]. \quad (\text{B.9})$$

Die halbe Breite bei halben Maximum eines Voigt–Linienprofils kann mit einer Genauigkeit von mehr als 99,98% mit folgender empirischer Formel berechnet werden:

$$w_V = \frac{1}{2}(1.0692 \cdot w_L + \sqrt{0.86639 \cdot w_L^2 + 4 \cdot w_G^2}) \quad (\text{B.10})$$

[Oliviero und Longbothum 1977].

Kanal	Instrumentenfunktion	FWHM	
		in Pixel	in nm
1 (vor dem Umbau)	einfache hyperbolische Funktion	$1,6190 \pm 0,0736$	$0,2200 \pm 0,0100$
1 (nach dem Umbau)	einfache hyperbolische Funktion	$2,1143 \pm 0,0562$	$0,3042 \pm 0,0081$
2	einfache hyperbolische Funktion	$1,9709 \pm 0,1041$	$0,2087 \pm 0,0110$
3	einfache hyperbolische Funktion	$2,0955 \pm 0,0898$	$0,5245 \pm 0,0225$
4	einfache hyperbolische Funktion	$2,0809 \pm 0,1122$	$0,4681 \pm 0,0252$
5	einfache hyperbolische Funktion	$2,0589 \pm 0,0726$	$0,6216 \pm 0,0219$
6	Gauß-Profil	$1,6774 \pm 0,1108$	$1,3531 \pm 0,0894$

Tabelle B.10: Instrumentenfunktion des SCIAMACHY-Spektrometers für die Kanäle 1–6.

- Einfache hyperbolische Funktion:

$$f_{sh}(x) = \frac{w_{sh}^3 \sqrt{2}}{\pi} \frac{1}{w_{sh}^4 + (x - x_0)^4} \quad (\text{B.11})$$

- Zusammengesetzte hyperbolische Funktion :

$$f_{ch}(x) = \frac{v_{ch}^3 \sqrt{2}}{(m_1 + m_2) \cdot \pi} \cdot \left(\frac{m_1}{v_{ch}^4 + (x - x_0)^4} + \frac{m_2}{v_{ch}^4 + (x - x_0)^4} \right) \quad (\text{B.12})$$

Die halbe Breite bei halbem Maximum wird mit Hilfe von v_{ch} bestimmt, ist aber nicht gleich v_{ch} .

In Tabelle B.10 ist für die Kanäle die Instrumentenfunktion des SCIAMACHY-Spektrometers und ihre volle Breite bei halbem Maximum (FWHM) in Pixeln und Nanometern angegeben. Für die Kanäle 2–6 sind die in der Tabelle genannten Breiten in Pixel die kanalweisen Mittelwerte über die in [Dobber 1999a] gemessenen Werte. Für Kanal 1 wurde die Breite der Instrumentenfunktion vor dem Umbau (PI-Periode) durch Anpassung eines SO₂-Literaturspektrums [Vandaele et al. 1994] an das mit dem SCIAMACHY-Spektrometer ermittelt. Die Instrumentenfunktion in Kanal 1 nach dem Umbau wurde durch Anpassung einer einfachen hyperbolischen Funktion an die Emissionlinien einer PtCrNe-Hohlkathodenlampe ermittelt. Zur Umrechnung der Breite in Nanometer wurden die in den Tabellen 5.2 und 5.3 angegebenen Dispersionen benutzt.

Anhang C

Übersicht über Literaturspektren

Auf den nächsten Seiten folgen Übersichten über die Literaturspektren von O_3 , NO_2 und SO_2 in tabellarischer Form.

C.1 Ozon

Referenz	Wellenlängenbereich in nm	Auflösung in nm	Temperatur in K	Bestimmung der Teilchenzahldichte	Experimentelle Technik	Genauigkeit
Vigroux 1953	230–345, 407–634		181, 198, 214, 229, 243, 291, 323, 353/358, 393	Iodometrie	Spektrograph mit Photo- platten	nicht angegeben
Inn und Tanaka 1953	200–350, 400–750		300	Messung des Gesamt- druckes	Gitter- spektrometer	5%
DeMore und Raper 1964	200–310			Thermale Zersetzung des Ozons und Messung der O ₂ -Konzentration	Gitter- spektrometer	2,8%
Griggs 1968	200–360, 450–850		303	Messung des Gesamt- druckes	Gitter- spektrometer	≤ 1, 5%
Freeman et al. 1984a	240–350	0,003	195	Skalierung bei den Queck- silberlinien auf die Absorp- tionsquerschnitte von Hearn	Gitter- spektrometer	nicht angegeben
Bass und Paur 1985	230–350	< 0,025	203, 218, 228, 243, 273, 298	Skalierung bei 253,65 nm auf den Absorptionsquer- schnitt von Hearn	Gitter- spektrometer	2,3%
Molina und Molina 1986	185–350	0,2 (185 –270 nm), 0,07 (270 –350 nm)	226, 263, 298	Messung des Gesamt- druckes	Gitter- spektrometer	1%; 2% in den Huggins- Banden

Tabelle C.1: Übersicht über Literaturspektren von O₃ von 1953 bis 1986.

¹5 cm⁻¹ entsprechen 0,05 nm bei 300 nm und 0,18 nm bei 600 nm.

Referenz	Wellenlängenbereich in nm	Auflösung in nm	Temperatur in K	Bestimmung der Teilchenzahldichte	Experimentelle Technik	Genauigkeit
Cacciani et al. 1989	339–355	0,012	220, 293	Messung des Gesamtdruckes	Gitterspektrometer	3–4%
Amoruso et al. 1990	590–610	0,05	230, 299	Messung des Gesamtdruckes	Gitterspektrometer	4%
Daumont et al. 1992	195–345		295	Messung des Gesamtdruckes oder Messung beim bekannten Dampfdruck von Ozon beim Siedepunkt von Argon	Gitterspektrometer	1,3% (Hartley-Bande), 1,3–2,5% (Hugins-Banden)
Brion et al. 1993 Malicet et al. 1995	195–345, 300–345 (273 K)	0,01– 0,02	218, 228, 243 273, 295	Messung des Gesamtdruckes	Gitterspektrometer	1,3–1,5% (Hartley-Bande), 1,3–2,5% (Hugins-Banden)
Yoshino et al. 1993	185–254	0,195	195, 228, 295	Messung des Gesamtdruckes, Messung absoluter Absorptionsquerschnitte bei 12 Wellenlängen	Gitterspektrometer	1%
Burkholder und Talukdar 1994	410–760	0,2	220, 240, 260 280, 298	Skalierung auf die Absorptionsquerschnitte aus [Anderson und Mauersberger 1992]	Gitterspektrometer	1% im Verhältnis der Spektren bei zwei Temperaturen

Tabelle C.2: Übersicht über Literaturspektren von O₃ von 1989 bis 1994.

Referenz	Wellenlängenbereich in nm	Auflösung in nm	Temperatur in K	Bestimmung der Teilchenzahldichte	Experimentelle Technik	Genauigkeit
Brion et al. 1998	350–830 (295 K) 515–650 (218 K)	0,02	218, 295	Messung des Gesamtdruckes	Gitter- spektrometer	1,5% (Chappuis- Bande), 4% (Absorptions- minimum)
Voigt 1998, Voigt et al. 2001	250–790	5 cm^{-1}	203, 223, 246, 280, 293	Skalierung auf die Absorptionsquerschnitte aus [Burrows et al. 1999a]	Fourier- Transform- spektrometer	3,3–7,1% (1000 mbar)
Burrows et al. 1999	231–794	0,2 (< 400 nm), 0,3 (> 400 nm)	202, 221, 241 273, 293	Titration mit NO bei 293 K	Gitter- spektrometer	2,6% (Maximum der Hartley- und Chappuis-Ban- de), 3,3% sonst

Tabelle C.3: Übersicht über Literaturspektren von O₃ von 1998 bis 1999.

Referenz	Wellenlängen in nm	Auflösung in nm	Temperatur in K	Bestimmung der Teilchenzahllichte	Genauigkeit
Hearn 1961	253,7, 289,4, 302,1 334,2, 577,0	0,09 (253,7 nm), 0,01 sonst	292-295	Messung des Gesamtdruckes	2,5%
Mauersberger et al. 1986	253,7		297,3	Messung des Gesamtdruckes	0,7%
Mauersberger et al. 1987	253,7		297	Messung des Gesamtdruckes oder Berechnung des Dampf- druckes von flüssigem Ozon	$\leq 0,7\%$
Barnes und Mauersberger 1987	253,7		351, 335, 318, 297, 273, 253, 237, 221, 195	Druckmessung	nicht angegeben
Yoshino et al. 1988	238,3, 245,8, 253,7, 263,7, 272,1, 281,4, 289,4, 296,8, 302,2, 314,2, 322,2, 334,2, 344,3	0,13	295, 228, 195	Druckmessung	0,7%
Malicet et al. 1989	253,7		295, 229	Berechnung des Dampfdruckes über flüssigem Ozon	1,8%
Anderson und Mauersberger 1992	543,5, 594,1, 604,6, 612,0, 632,8		Raum- temperatur	Druckmessung	0,5%
Anderson et al. 1993b	755, 760, 765, 770, 802, 817, 838, 853, 877, 889, 898, 933, 944	3,1	Raum- temperatur	Messung der Absorption bei 632,8 nm und Benutzung des Absorptionsquerschnittes aus [Anderson und Mauers- berger 1992]	1,3%

Tabelle C.4: Übersicht über Messungen der Ozonabsorptionsquerschnitte bei einzelnen Wellenlängen.

C.2 NO₂

Referenz	Wellenlängenbereich in nm	Auflösung	Temperatur in K	Druck	Experimentelle Technik	Genauigkeit
Hall und Blacet 1952	240–500	0,2– 0,5 nm	298	$p(\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4) =$ 43,16–409,07 hPa	Gitter- spektrometer	< ±4%
Johnston und Graham 1974	190–700	1,3 nm	294	$p(\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4) =$ 0,004–0,04 hPa	Gitter- spektrometer	nicht angegeben
Bass et al. 1976	185–410	0,015– 0,04 nm	298, 235	$p(\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4):$ 0,03–0,6 torr ² (298 K) 0,03–0,07 torr (235 K)	Gitter- spektrometer	< ±10%
Harker et al. 1977	375–420	0,25 nm	296	nicht angegeben	Gitter- spektrometer	±3%
Graham und Johnston 1978 ³	400–600	0,5 nm	298	$p(\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4) =$ 0,003–0,030 torr ²	Gitter- spektrometer	nicht angegeben
Koffend et al. 1987	391–392,7 394,8–395,3 410,7–411,5 413,1–414,5	0,005 nm	300, 251 (nur λ > 410,7 nm)	$p(\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4) =$ 0,1–0,25 torr ² , Pgesamt = 20–400 torr (NO ₂ +N ₂ O ₄ +N ₂)	durchstimm- barer Farb- stofflaser	±5%

Tabelle C.5: Übersicht über Literaturspektren von NO₂ von 1952 bis 1987.²1 torr = 1,333 mbar = 1,333 hPa³Zitiert nach [Harder et al. 1997].

Referenz	Wellenlängenbereich in nm	Auflösung	Temperatur in K	Druck	Experimentelle Technik	Genauigkeit
Schneider et al. 1987	200–700	0,04 nm	298	$p_{\text{gesamt}} = 2-60 \text{ torr}^2$ (NO ₂ +N ₂ O ₄ +synthetische Luft)	Gitter-spektrometer	13% (200–250 nm) 8% (250–400 nm) 5% (400–500 nm) 3% (500–600 nm) 5% (600–650 nm)
Leroy et al. 1987	426,8–449,9	0,04 nm	298, 235	$p(\text{NO}_2+\text{N}_2\text{O}_4) = 1,3-5,7 \text{ torr}^2$	Prismen-spektrometer	±8, 5%
Davidson et al. 1988	264–649	1,5 nm	232–397	$p(\text{NO}_2+\text{N}_2\text{O}_4)$ bei 298 K: 0,001–0,023 torr ² , $p_{\text{gesamt}} = 100 \text{ torr}$ (NO ₂ +N ₂ O ₄ +N ₂)	Gitter-spektrometer	< ±5%
Corcoran et al. 1992	450–650	0,075 nm 0,008 nm (470–490 nm 520–534 nm, 588–601 nm, 603–616 nm)	296, 573, 673	$p(\text{NO}_2+\text{N}_2\text{O}_4) = 2,0 \text{ torr}^2$	durchstimmbarer Farbstofflaser ($\Delta\lambda = 0,008 \text{ nm}$) Gitter-spektrometer ($\Delta\lambda = 0,075 \text{ nm}$)	±10%
Amoruso et al. 1993	440–460	0,134 nm	298, 220	$p_{\text{gesamt}} = 25-35 \text{ mtorr}^2$ (NO ₂ +N ₂ O ₄ +O ₂)	Gitter-spektrometer	3% (298 K) 6% (220 K)
Harwood und Jones 1994	310–570	0,54 nm	298, 273, 263, 253, 243, 233, 225, 213	$p(\text{NO}_2+\text{N}_2\text{O}_4)$ bei 298 K: 0,06–0,82 hPa, p_{gesamt} bei T < 298 K < 1000 torr ² (NO ₂ +N ₂ O ₄ +O ₂)	Gitter-spektrometer	2–6% (310–470 nm) 3–15% (470–560 nm) (470–560 nm)

Tabelle C.6: Übersicht über Literaturspektren von NO₂ von 1987 bis 1994.

Referenz	Wellenlängenbereich in nm	Auflösung	Temperatur in K	Druck	Experimentelle Technik	Genauigkeit
Mérimne et al. 1995	300–500	0,009– 0,015 nm	293	$p(\text{NO}_2+\text{N}_2\text{O}_4) =$ 10–30 mtorr ² $p_{\text{gesamt}} = 15\text{--}30$ torr ($\text{NO}_2+\text{N}_2\text{O}_4+\text{N}_2$)	Gitter- spektrometer	< 3%
Coquart et al. 1995	400–500	0,009 nm	240, 220	$p(\text{NO}_2+\text{N}_2\text{O}_4) =$ 10–30 mtorr ² $p_{\text{gesamt}} = 15\text{--}30$ torr ($\text{NO}_2+\text{N}_2\text{O}_4+\text{N}_2$)	Gitter- spektrometer	< 4% (240 K) < 6% (220 K)
Jenouvrier et al. 1996	200–300	0,016– 0,065 nm	293	$p(\text{NO}_2+\text{N}_2\text{O}_4) =$ 12–80 mtorr ²	Gitter- spektrometer	3%
Vandaele et al. 1996	380–830	2 cm^{-1} , 16 cm^{-1} ($\hat{=}$ 0,03 nm, 0,26 nm bei 400 nm)	294	$p(\text{NO}_2+\text{N}_2\text{O}_4) =$ 10,18–67,70 hPa $p_{\text{gesamt}} = 1013$ hPa ($\text{NO}_2+\text{N}_2\text{O}_4+\text{O}_2$)	Fourier- Transform- spektrometer	< 3%
Frost et al. 1996	370–497	$0,5\text{ cm}^{-1}$ 2 cm^{-1} ($\hat{=}$ 0,008 nm, 0,03 nm bei 400 nm)	220 ± 20	nicht anwendbar im Düsenstrahl	Fourier- Transform- spektrometer	27%, 24% ⁴ (370–400 nm) 16%, 15% (400–480 nm) 20%, 16% (480–497 nm)

Tabelle C.7: Übersicht über Literaturspektren von NO₂ von 1995 bis 1996.

⁴Der Fehler von 27% ist für die Spektren gültig, die mit einer Auflösung von $0,5\text{ cm}^{-1}$ gemessen wurden, der Fehler von 24% ist für die Spektren gültig, die mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} gemessen wurden.

Referenz	Wellenlängenbereich in nm	Auflösung	Temperatur in K	Druck	Experimentelle Technik	Genauigkeit
Mérienne et al. 1997	200–400	0,010–0,104 nm	220	$p(\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4) = 0,002\text{--}0,075 \text{ torr}^4$	Gitter-spektrometer	< 2% (250–400 nm) < 10% (210–250 nm) 30% (200–210 nm)
Harder et al. 1997	350–585	1,5 cm ⁻¹ , 0,15 cm ⁻¹ (\cong 0,02 nm, 0,002 nm bei 400 nm)	294, 239 230, 227 217	$p(\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4) = 8\text{--}50 \text{ mtorr}^2$, Pgesamt = 100–600 torr (NO ₂ +N ₂ O ₄ + synthetische Luft)	Fourier-Transform-spektrometer	4% (350–500 nm)
Yoshino et al. 1997	360–470	0,005 nm, 0,0025 nm	298,5 K	$p(\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4) = 0,5\text{--}3,0 \text{ torr}^2$	Gitter-spektrometer	nicht angegeben
Vandaele et al. 1998	238–1000	2 cm ⁻¹ (\cong 0,03 nm bei 400 nm)	294, 220	$p(\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4) = 0,01\text{--}2 \text{ torr}^2$	Fourier-Transform-spektrometer	294 K: < 3% (250–1000 nm) 220 K: < 3% (333–1000 nm)
Burrows et al. 1998	231–794	0,2 nm (< 400 nm) 0,3 nm (> 400 nm)	293, 273 241, 221	Pgesamt = 80 hPa (NO ₂ +N ₂ O ₄ + synthetische Luft)	Gitter-spektrometer	4%
Voigt 1998, Voigt et al. 2002	250–800	1,0 cm ⁻¹ (< 435 nm) 0,5 cm ⁻¹ (> 435 nm) (\cong 0,02 nm, 0,008 nm bei 400 nm)	293, 280, 260, 246, 223	Pgesamt = 100, 1000 hPa (NO ₂ +N ₂ O ₄ +N ₂)	Fourier-Transform-spektrometer	312,5–666,7 nm: 2,7% (293 K), 2,8% (280 K), 3,1% (260 K), 3,7% (246 K, 223 K)

Tabelle C.8: Übersicht über Literaturspektren von NO₂ von 1997 bis 1998.

Referenz	Wellenlängenbereich in nm	Auflösung	Temperatur in K	Druck	Experimentelle Technik	Genauigkeit
Vandaele et al. 2002	385–725 662–926	0,1 cm ⁻¹ (≅ 1,6 pm bei 400 nm) (385–725 nm) 0,05 cm ⁻¹ (≅ 3,2 pm bei 800 nm) (662–926 nm)	294, 240 220	p(NO ₂ +N ₂ O ₄) = 0,009–2,840 hPa Pgesamt = 0,009–1013,2 hPa (NO ₂ +N ₂ O ₄ + synthetische Luft)	Fourier- Transform- spektrometer	4–5% (λ > 625 nm) 3,5–4,5% ⁵ (662–926 nm)
Nizkorodov et al. 2004	415–525	0,05 cm ⁻¹ (≅ 0,8 pm bei 400 nm)	298, 273 249, 230, 215	p(NO ₂ +N ₂ O ₄) = 0,49–1,99 torr Pgesamt = 0,49–760,5 torr (NO ₂ +N ₂ O ₄ + synthetische Luft)	Fourier- Transform- spektrometer	< 7%

Tabelle C.9: Übersicht über Literaturspektren von NO₂ von 2002 bis 2004.⁵Ohne den Fehler in der Absorption von < 1 · 10⁻²² cm² Molekül⁻¹.

Referenz	Wellenlängenbereich in nm	Auflösung	Temperatur in K	Experimentelle Technik	Genauigkeit
Warneck et al. 1964	184,9–315	0,1 nm	Raumtemperatur	Gitterspektrometer	nicht angegeben
Mettee 1968	260–320	nicht angegeben	Raumtemperatur	Gitterspektrometer	nicht angegeben
Thompson et al. 1975	296,2–301,1	0,02 nm	Raumtemperatur	Farbstofflaser	< ±2%
Woods et al. 1980	297–301	0,002 nm (Bandbreite des Lasers)	Raumtemperatur	Farbstofflaser	≈ 3% ⁶
Marx et al. 1980	300,0–300,3	$2 \cdot 10^{-4}$ nm	298, 336, 343, 373, 398, 423	Farbstofflaser	> ±2,5%
Brassington 1981	290–317	0,05 nm	Raumtemperatur	Farbstofflaser	±2,5%
Wu und Judge 1981	299–340	0,06 nm	294	Gitterspektrometer	< ±10%
McGee und Burris 1987	300–320,4	0,03 nm	210, 295	Gitterspektrometer	< 2%–10%
Hearn und Joens 1991	228–339	0,06 – 0,2 nm	300	Gitterspektrometer	4%

Tabelle C.10: Übersicht über Literaturspektren von SO₂ im Spektralbereich 240–405 nm von 1964 bis 1991.⁶Eine Standardabweichung, abgeschätzt aus den Abbildungen.

Referenz	Wellenlängenbereich in nm	Auflösung	Temperatur in K	Experimentelle Technik	Genauigkeit
Ahmed und Kumar 1992	278,7–320	0,2 nm	300	Gitter-spektrometer	$\pm 3,1\%$
Vandaele et al. 1994	250–370,4	2 cm^{-1} , 16 cm^{-1} ($\cong 0,020 \text{ nm}$, $0,15 \text{ nm}$ bei 303 nm)	295	Fourier-Transform-Spektrometer	$\pm 2,4\%$ ($270,3 - 314,5 \text{ nm}$)
Sprague und Joens 1995	320–405	0,1 nm	298	Gitter-spektrometer	$0,7 - 9,1\%$ ($\lambda > 350 \text{ nm}$)
Prahlad et al. 1996	280–320	0,1 nm	300, 280, 260 240, 220	Gitter-spektrometer	$\pm 4,1\%$
Wu et al. 2000	208–295	0,05 nm	400, 295, 200		
Rufus et al. 2003	220–325	0,4–3,2 pm	295	Fourier-Transform-Spektrometer	$\pm 5\%$

Tabelle C.11: Übersicht über Literaturspektren von SO_2 im Spektralbereich 240–405 nm von 1992 bis 2003.

Anhang D

Transmissionsspektren im nahinfraroten Spektralbereich

In diesem Anhang werden die Ergebnisse der Messungen der Absorptionsspektren von CO, CO₂, CH₄, N₂O und H₂O im nahinfraroten Spektralbereich vorgestellt. Nach einer kurzen Beschreibung des jeweiligen Moleküls, seines Bandenspektrums und seiner atmosphärischen Bedeutung werden die Transmissionsspektren präsentiert. Die Transmissionsspektren sind für bestimmte Wellenlängenbereiche optimiert. Das heißt, dass bei dem gewählten Partialdruck des Spurengases in diesem Wellenlängenbereich bei dem gewählten Gesamtdruck von 500 mbar in der Zelle keine Absorptionslinien gesättigt sind.

Anschließend werden die gemessenen Transmissionsspektren mit berechneten Spektren verglichen. Diese Spektren werden aus Daten der HITRAN-Datenbank¹ (Version HITRAN2000 mit Updates) [Rothman et al. 2003] mit den Parametern der Messung² berechnet und mit der Instrumentenfunktion des SCIAMACHY-Spektrometers gefaltet. Der Spurengaspartialdruck wurde während der Messungen nicht genau bestimmt. Für die Rechnungen wurden, sofern nichts anderes angemerkt, die in den Tabellen A.16 – A.19 angegebenen Schätzungen verwendet.

Eine bessere Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Spektren kann durch Anpassung der gemessenen Spektren an die berechneten Spektren mit dem Partialdruck des Spurengases als freiem Parameter erreicht werden. Solche Rechnungen wurden jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht systematisch durchgeführt. Für eine genaue Anpassung muß auch noch die Abtastung des SCIAMACHY-Spektrometers bzw. die Integration der Transmission über den Wellenlängenbereich, den ein Pixel abdeckt, berücksichtigt werden. Abweichungen der gemessenen von den berechneten Spektren können auch durch Fehler in der Instrumentenfunktion, der Wellenlängenkalibration und in den spektroskopischen Parametern der HITRAN-Datenbank verursacht werden. Diese Fehlerquellen wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

¹Die HITRAN (*HIgh resolution TRANsmission*) Datenbank ist eine Datenbank für Strahlungstransportrechnungen. Sie enthält spektroskopische Parameter der Spektrallinien von 38 Molekülen und ihren Isotopomeren in hoher Auflösung, Absorptionsquerschnitte im infraroten und ultravioletten Spektralbereich und Aerosolbrechungsindizes [Rothman et al. 2003].

²Temperatur, Spurengaspartialdruck, Gesamtdruck in der Zelle, Weglänge

D.1 Kohlenmonoxid (CO)

Das CO – Molekül

Kohlenmonoxid (CO) ist ein zweiatomiges Molekül mit einem kleinen elektrischen Dipolmoment. Das häufigste Isotop ist $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$. Für dieses Isotop haben die Kerne des C- und des O-Atoms einen Abstand von 1,1282 Å. Die Grundschiwingung beträgt 2143 cm^{-1} ($4,666\text{ }\mu\text{m}$). Das Zentrum der ersten Obertonbande (2–0-Bande) liegt bei 4260 cm^{-1} ($2347,4\text{ nm}$), das Zentrum der zweiten Obertonbande (3–0-Bande) bei 6350 cm^{-1} ($1574,8\text{ nm}$). Die Linienparameter von CO sind vielfach gemessen und gut bekannt. Die Frequenzen der 2–0-Bande zum Beispiel werden als sekundäre Wellenlängenstandards für die Kalibration von Infrarotinstrumenten verwendet [Pollock et al. 1983]. Auch das Potential von CO in Dunham-Expansion ist gut bekannt [Farrenq et al. 1991].

CO in der Atmosphäre

In der Atmosphäre tritt CO als Reaktionsprodukt der Oxidation von CH_4 , anderen Alkanen und organischen Molekülen und als Ergebnis der unvollständigen Verbrennung fossiler Brennstoffe und Biomasse auf. Seine Lebensdauer beträgt 1–3 Monate. Da die Quellen von CO ungleichmäßig über die Erdoberfläche verteilt sind, ist auch die CO-Konzentration in der Atmosphäre sowohl räumlich als auch zeitlich sehr variabel. Der wichtigste Verlustprozess für CO in der Atmosphäre ist die Reaktion mit OH, wodurch es die wichtigste Senke für troposphärisches OH bildet. Damit trägt CO indirekt zum Treibhauseffekt bei, da bei geringeren OH-Konzentrationen weniger Methan, das ein wichtiges Treibhausgas ist, oxidiert wird. Außerdem ist CO ein Vorläufermolekül für die Bildung von troposphärischem Ozon.

Ergebnisse der Messungen mit dem SCIAMACHY-Spektrometer

Mit dem SCIAMACHY-Spektrometer können in Kanal 8 die 2–0-Bande und in Kanal 6 die 3–0-Bande von CO beobachtet werden (siehe Abbildung D.1). Die Messungen CO_Tr1_Ch8_ sind für die Messung der CO-Absorption in der 2–0-Bande in Kanal 8 des SCIAMACHY-Spektrometers optimiert. Bei den Messung CO_Tr1a_Ch8_ ist der Partialdruck etwa dreimal so groß wie den bei Messung CO_Tr1_Ch8_ ($\approx 6\text{ mbar}$), um die schwachen Linien mit großen Quantenzahlen J in den Flügeln der 2–0-Bande mit einem guten Signal-zu-Rausch-Verhältnis messen zu können. Alle Linien mit einer Transmission < 0.8 in diesen Messungen sind möglicherweise gesättigt.

Die Messungen CO_Tr2_Ch6_ sind für die Messung der CO-Absorption in der 3–0-Bande in Kanal 6 des SCIAMACHY-Spektrometers optimiert.

Vergleich mit aus HITRAN - Daten berechneten Spektren

In Abbildung D.2 a) ist der Vergleich des mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen mit einem aus HITRAN-Daten berechneten und gefalteten Transmissionspektrum

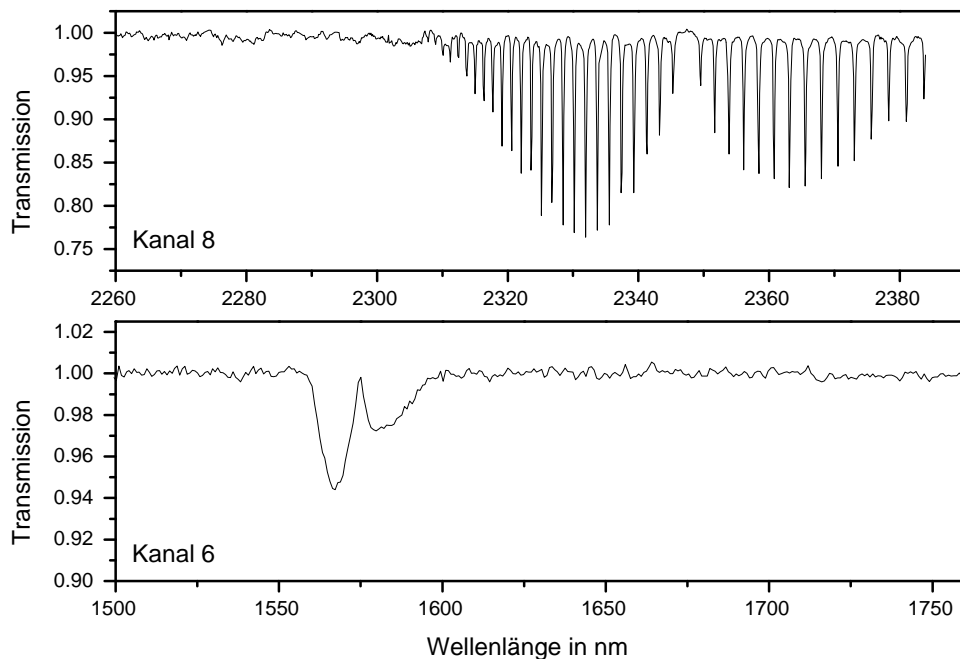


Abbildung D.1: Mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessene Transmission von CO bei 293 K in Kanal 6 und 8 bei zwei verschiedenen CO-Partialdrücken. Kanal 8: Messung CO_Tr1_Ch8_293K_DPI, $p_{\text{CO}} \approx 2$ mbar, Kanal 6: Messung CO_Tr2_Ch6_293K_DPI, $p_{\text{CO}} \approx 368$ mbar.

in der 2-0-Bande von CO im Kanal 8 des SCIAMACHY-Spektrometers gezeigt. Die beiden Spektren stimmen gut überein. Abbildung D.2 b) zeigt die relativen Differenz der beiden Spektren in Prozent. Sie sind im R-Zweig kleiner als 6% und im P-Zweig kleiner als 2%. Auf dem Untergrund des SCIAMACHY-Transmissionsspektrums sieht man periodische Schwankungen, deren Ursache nicht geklärt ist.

D.2 Kohlendioxid (CO₂)

Das CO₂ – Molekül

Kohlendioxid (CO₂) ist ein lineares Molekül mit zwei C–O–Doppelbindungen, die eine Länge von 1,1632 Å haben. Das häufigste Isotop ist ¹²C¹⁶O₂. Es besitzt kein permanentes elektrisches Dipolmoment und gehört zu Punktgruppe D_{∞h}. ¹²C¹⁶O₂ hat drei Normalschwingungen: Die symmetrische Streckschwingung $\nu_1 = 1337 \text{ cm}^{-1}$, die asymmetrische Streckschwingung $\nu_3 = 2349 \text{ cm}^{-1}$ und die zweifach entartete Biegeschwingung $\nu_2 = 667 \text{ cm}^{-1}$. Bei der Schwingung ν_2 tritt das Dipolmoment senkrecht, bei der Schwingung

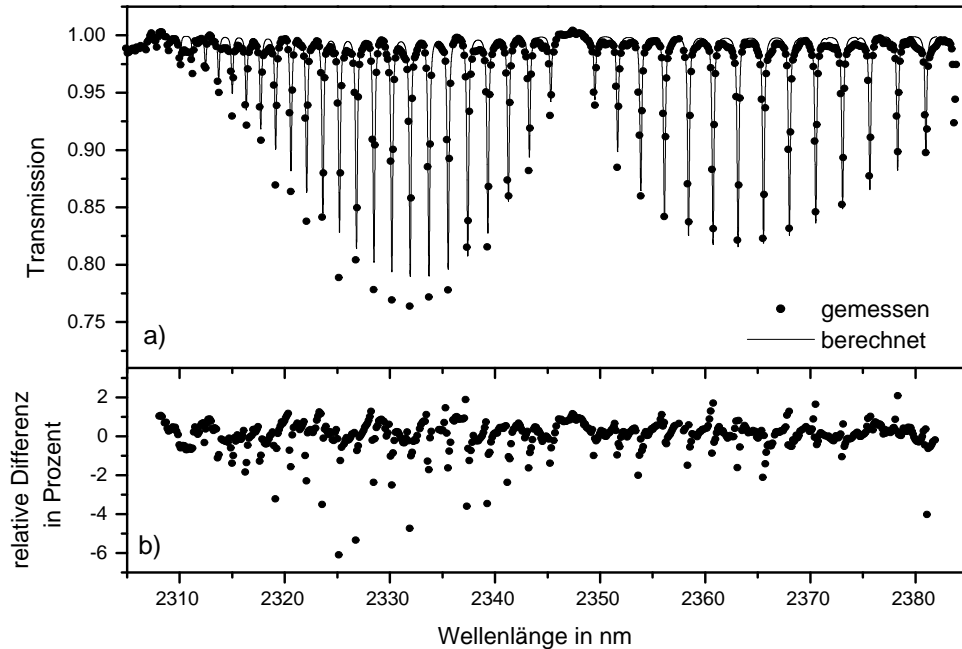


Abbildung D.2: a) Mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenes (Punkte) und aus HITRAN-Daten berechnetes und gefaltetes (Linie) Transmissionspektrum von CO zwischen 2305 und 2385 nm. b) Relative Differenz des berechneten zum gemessenen Spektrum in Prozent.

ν_3 parallel zur Figurenachse auf. Deshalb bezeichnet man die entsprechenden Rotations-Vibrations-Banden als Senkrecht-Banden (für ν_2) bzw. als Parallel-Banden (für ν_3). Wegen der Inversionssymmetrie des CO_2 -Moleküls und des Kernspins $I=0$ der Sauerstoffatome sind im $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -Molekül nur Rotationsniveaus mit gerader Quantenzahl J erlaubt. Deshalb beträgt der Linienabstand zwischen den Rotationslinien $4B$ statt üblicherweise $2B$.

CO_2 besitzt eine große Zahl von Oberton- und Kombinationsbanden, zu denen eine große Zahl von Messungen in der Literatur zur Verfügung steht (siehe z. B. [Corsi et al. 1999] und Referenzen darin). Da $\nu_1 \approx 2\nu_2$ ist, kommt es zu starken Fermi-Resonanzen zwischen den entsprechenden Energie-Niveaus, die deshalb nicht isoliert betrachtet werden können [Schurin und Ellis 1968]. Zusätzlich koppeln ν_1 und ν_2 mit ν_3 durch Coriolis-Wechselwirkung, da $\nu_3 \approx \nu_1 + \nu_2 \approx 3\nu_2$ gilt. Alle Vibrationszustände, die miteinander wechselwirken, werden zu sogenannten Polyaden zusammengefaßt, die durch die Polyadenzahl $P = 2\nu_1 + \nu_2 + 3\nu_3$ charakterisiert werden [Tashkun et al. 1998].

CO₂ in der Atmosphäre

Die CO₂-Konzentration in der Atmosphäre wird nicht durch chemische Reaktionen, sondern durch die Wechselwirkung mit den Reservoiren (Landbiosphäre und Ozeane) bestimmt. CO₂ ist das wichtigste, anthropogene Treibhausgas. Seine menschlichen Quellen sind Verbrennungsprozesse in der Industrie und die Verbrennung von Biomasse. Natürliche Quellen und Senken gleichzeitig sind die pflanzliche Biosphäre, die durch Photosynthese CO₂ verbraucht und durch Verrottung und Wurzelatmung erzeugt, und die Ozeane, die je nach Temperatur, Salzgehalt, pH-Wert und atmosphärischer CO₂-Konzentration CO₂ aufnehmen oder abgeben. Durch Wechselwirkung der atmosphärischen CO₂-Konzentration mit den natürlichen Quellen und Senken entstehen typische Tages- und Jahresgänge.

In den letzten 200 Jahren ist die atmosphärische CO₂-Konzentration um 30% angestiegen. Derzeit steigt sie mit 1,7–1,8 ppm/Jahr an. Klimamodelle sagen eine globale Erwärmung von 1,5–4°C bei einer Verdoppelung der heutigen CO₂-Konzentration voraus.

Ergebnisse der Messungen mit dem SCIAMACHY-Spektrometer

Im Spektralbereich des SCIAMACHY-Spektrometers können in Kanal 7 zwei Banden des $(2\nu_1 + \nu_3)$ -Systems beobachtet werden: die $(2\ 0^0\ 1)$ -Bande³, deren Bandenzentrum bei 1960,93 nm liegt, und die $(1\ 2^0\ 1)$ -Bande, deren Bandenzentrum bei 2008,92 nm liegt (siehe Abbildung D.3). In Kanal 6 können folgende Banden beobachtet werden: die vier Banden des $(3\nu_1 + \nu_3)$ -Systems, die $3\nu_3$ -Bande, eine der fünf Banden des $(4\nu_1 + \nu_3)$ -Systems und die beiden Banden des $(\nu_1 + 3\nu_3)$ -Systems. Die Banden sind in Abbildung D.4 gezeigt und in Tabelle D.1 aufgelistet.

System	Banden				Bandenzentrum	
	ν_1	ν_2	l	ν_3	in cm ⁻¹	in nm
$3\nu_1 + \nu_3$	0	6	0	1	6057,93	1650,73
	1	4	0	1	6227,88	1605,68
	2	2	0	1	6347,81	1575,35
	3	0	0	1	6503,03	1537,74
$3\nu_3$	0	0	0	3	6972,49	1434,21
$4\nu_1 + \nu_3$	2	4	0	1	7593	1317,00
$\nu_1 + 3\nu_3$	0	2	0	3	8192,55	1220,62
	1	0	0	3	8293,95	1205,70

Tabelle D.1: Mit dem SCIAMACHY-Spektrometer bei hohen CO₂-Konzentrationen beobachtbare Banden in Kanal 6.

Die Messung CO2_Tr1_Ch7_ ist für die Messung der CO₂-Absorption in der $(1\ 2^0\ 1)$ -

³Verwendete Notation für die Vibrationszustände: $(\nu_1\ \nu_2^l\ \nu_3)$. l ist der Bahndrehimpuls des Vibrationszustandes.

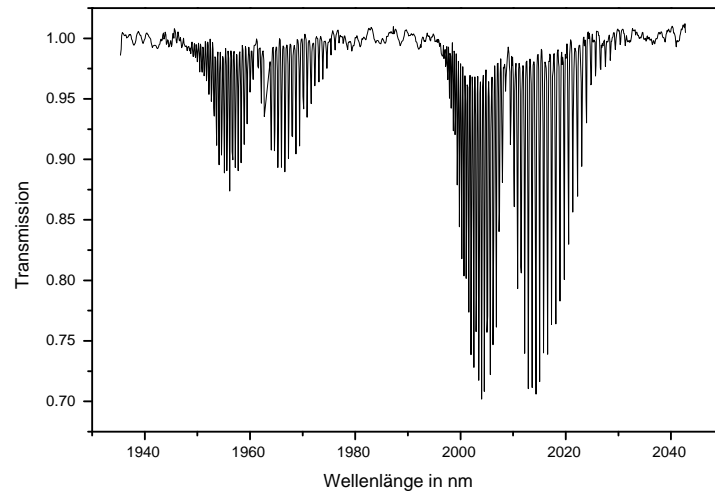


Abbildung D.3: Mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessene Transmission von CO_2 bei 293 K in Kanal 7. Messung $\text{CO}_2\text{-Tr1-Ch7-293K-DPI}$, $p_{\text{CO}_2} \approx 5,2$ mbar.

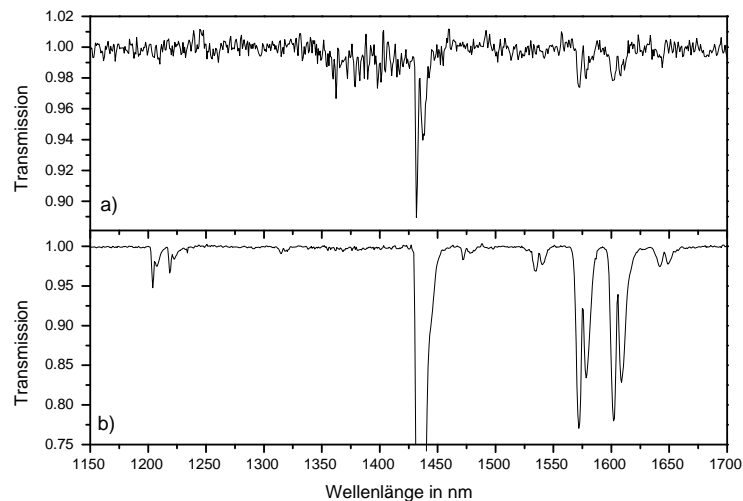


Abbildung D.4: Mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessene Transmission von CO_2 bei 293 K in Kanal 6 bei zwei verschiedenen Partialdrücken. a) Messung $\text{CO}_2\text{-Tr3-Ch6-293K-DPI}$, $p_{\text{CO}_2} \approx 35,6$ mbar. Zwischen 1350 und 1420 nm sind Absorption von H_2O im Strahlengang zu sehen. b) Messung $\text{CO}_2\text{-Tr4-Ch6-293K-PI}$, $p_{\text{CO}_2} \approx 949$ mbar.

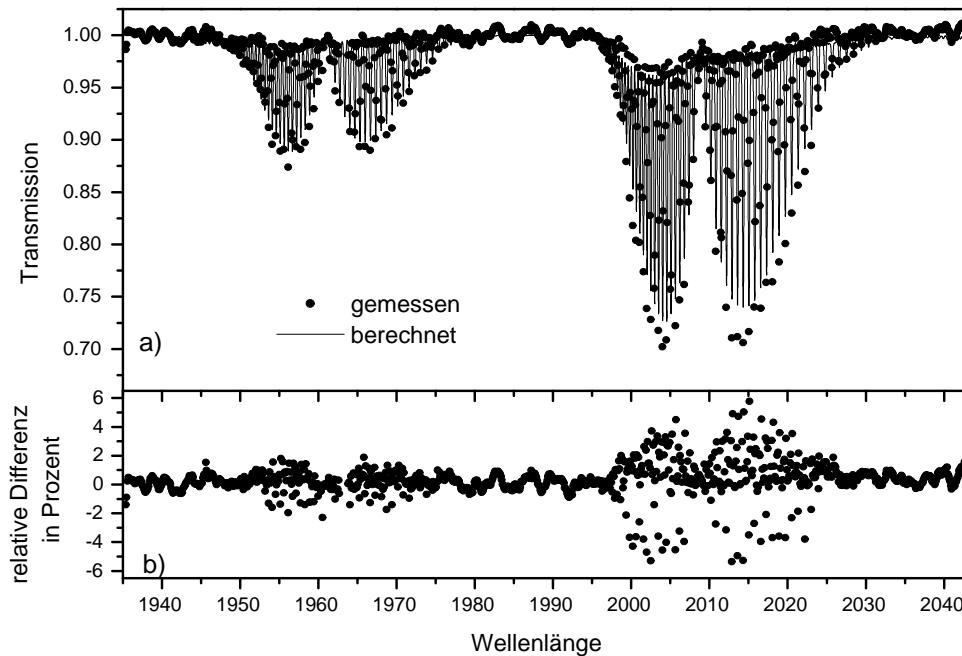


Abbildung D.5: a) Mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenes (Punkte) und aus HITRAN-Daten berechnetes und gefaltetes (Linie) Transmissionspektrum von CO_2 zwischen 1935 und 2043 nm. b) Relative Differenz des berechneten zum gemessenen Spektrum in Prozent.

Bande in Kanal 7 des SCIAMACHY-Spektrometers optimiert, die Messung $\text{CO}_2\text{-Tr2_Ch7}$ für die Messung der CO_2 -Absorption in der $(2\ 0^0\ 1)$ -Bande ebenfalls in Kanal 7. Bei dem Partialdruck, der für die Messung $\text{CO}_2\text{-Tr2_Ch7}$ verwendet wurde, können auch die schwachen Linien mit großen Quantenzahlen J in den Flügeln der $(1\ 2^0\ 1)$ -Bande mit einem guten Signal-zu-Rausch-Verhältnis beobachtet werden, während alle Absorptionslinien in dieser Bande mit einer Transmission < 0.7 möglicherweise gesättigt sind.

Die Messungen $\text{CO}_2\text{-Tr3_Ch7}$ und $\text{CO}_2\text{-Tr4_Ch7}$ sind für die Messung der CO_2 -Absorption in der $(0\ 0^0\ 3)$ -Bande (Tr3) und in der $(2\ 2^0\ 1)$ und $(1\ 4^0\ 1)$ -Bande (beide Tr4) in Kanal 6 des SCIAMACHY-Spektrometers optimiert.

Vergleich mit aus HITRAN - Daten berechneten Spektren

In Abbildung D.5 a) ist der Vergleich des mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen mit einem aus HITRAN-Daten berechneten und gefalteten Transmissionspektrum in der $(2\ 0^0\ 1)$ - und $(1\ 2^0\ 1)$ -Bande von CO_2 im Kanal 7 des SCIAMACHY-Spektrometers gezeigt. Bei der Berechnung des Transmissionspektrums wurde der Spurengaspartialdruck auf $p_{\text{CO}_2} = 7,76$ mbar angepasst. Bereits beim Vergleich des berechneten,

ungefalteten Transmissionsspektrums, das mit dem geschätzten Spurengaspartialdruck berechnet wurde, mit einer hochaufgelösten Testmessung, die mit dem gleichen Spurengaspartialdruck wie die Messung des SCIAMACHY-Transmissionsspektrum durchgeführt wurde (siehe Kapitel 3.3.3.2), konnte festgestellt werden, dass der geschätzte Spurengaspartialdruck zu klein ist.

Das berechnete Spektrum stimmt gut mit dem gemessenen Spektrum überein. Abbildung D.5 b) zeigt die relativen Differenz der beiden Spektren in Prozent. Sie sind in der $(2\ 0^0\ 1)$ -Bande kleiner als $\pm 2\%$ und in der $(1\ 2^0\ 1)$ -Bande kleiner als $\pm 6\%$. Wie bei dem CO-Transmissionsspektrum sieht man auf dem Untergrund des SCIAMACHY-CO₂-Transmissionsspektrums periodische Schwankungen, deren Ursache nicht geklärt ist.

D.3 Methan (CH₄)

Das CH₄ – Molekül

Methan (CH₄) ist das leichteste symmetrische Tetraeder-Molekül (Kugelkreisel) und gehört zur Punktgruppe T_d. Es hat kein permanentes Dipolmoment, deshalb können keine Rotationsspektren beobachtet werden. Aufgrund seiner hohen Symmetrie sind die Trägheitsmomente in allen drei Raumrichtungen gleich. Die Symmetrie des Moleküls führt zu einer Entartung der Energie-Niveaus und erschwert die Beschreibung der Vibrations-Rotations-Wechselwirkungen.

CH₄ hat vier Normalschwingungen: zwei Biegeschwingungen $\nu_2 = 1533,4\text{ cm}^{-1}$ und $\nu_4 = 1309,6\text{ cm}^{-1}$ und zwei Streckschwingungen $\nu_1 = 2918,3\text{ cm}^{-1}$ (asymmetrische Streckschwingung) und $\nu_3 = 3022,2\text{ cm}^{-1}$ (symmetrische Streckschwingung) [Wiesenfeld 1997]. Die beiden Biegeschwingungen sind nahezu gleich groß und wechselwirken über die Coriolis-Wechselwirkung. Die beiden Streckschwingungen, die ebenfalls nahezu gleich groß sind, wechselwirken durch anharmonische Resonanzen mit den ersten Oberton- und Kombinationsbanden der Biegeschwingungen, mit deren Schwingungsfrequenzen sie annähernd übereinstimmen. Deshalb kann kein angeregter Vibrationszustand als isoliert betrachtet werden, sondern es kommt zur Bildung von sogenannten Polyaden. Diese werden durch die Zahl $N = V_B + 2V_S$ charakterisiert. V_B ist die Zahl der Quanten in den Biegeschwingungen, V_S die Zahl der Quanten in den Streckschwingungen. Die vier ersten Polyaden sind in Tabelle D.2 zusammengefaßt [Brown et al. 2003].

Durch Verwendung des Tensor-Formalismus für Kugelkreisel [Champion et al. 1992] wurden die Polyaden mit $N = 1, 2, 3$ analysiert und theoretisch berechnet [Champion et al. 1989], [Hilico et al. 1994], [Fejard et al. 2000], [Hilico et al. 2001], die Analyse und theoretische Berechnung der Polyade mit $N = 4$ im oberen Energiebereich ist in Arbeit [Georges et al. 1998], [Robert et al. 2001]. Die HITRAN-Edition von 2000 mit dem Update von 2001 [Brown et al. 2003] enthält deshalb theoretisch berechnete Parameter für die Polyaden mit $N = 1, 2, 3$, sowie eine Liste von Linienpositionen und -intensitäten bis $6184,5\text{ cm}^{-1}$ ($1616,95\text{ nm}$), die auf empirischen Messungen beruhen [Margolis 1988, 1990].

Bei höheren Energien liegen weitere, schwache höhere Oberton- und/oder Kombinationsbanden von CH₄. Diese Banden sind sehr komplex, da die eng benachbarten Energieniveaus durch Fermi- und Corioliswechselwirkung miteinander wechselwirken und auf-

N	Wellenzahl- bzw. Wellenlängenbereich	Anzahl	wechselwirkende Zustände
1	855 – 2080 cm ⁻¹ 4,80 – 11,69 μm	2	ν_2, ν_4
2	1980 – 3450 cm ⁻¹ 2,90 – 5,05 μm	5	$\nu_1, \nu_3, 2\nu_2, \nu_2 + \nu_4, 2\nu_4$
3	3370 – 4810 cm ⁻¹ 2,08 – 2,97 μm	8	$3\nu_4, \nu_2 + 2\nu_4, \nu_1 + \nu_4, \nu_3 + \nu_4,$ $2\nu_2 + \nu_4, \nu_1 + \nu_2, \nu_2 + \nu_3, 3\nu_2$
4	4800 – 6250 cm ⁻¹ 1,60 – 2,08 μm	14	$4\nu_4, \nu_2 + 3\nu_4, \nu_1 + 2\nu_4, \nu_3 + 2\nu_4, 2\nu_2 + 2\nu_4,$ $\nu_1 + \nu_2 + \nu_4, 2\nu_1, \nu_1 + \nu_3, \nu_2 + \nu_3 + \nu_4,$ $3\nu_2 + \nu_4, \nu_1 + 2\nu_2, 2\nu_3, 2\nu_2 + \nu_3, 4\nu_2$

Tabelle D.2: Wellenzahl- bzw. Wellenlängenbereich und wechselwirkende Zustände der ersten vier Polyaden von CH₄.

gespalten werden. Dies führt zu Problemen bei der Identifizierung und Zuordnung von Linien. Daher sind die Banden bislang nur teilweise analysiert und zugeordnet (siehe [O'Brien und Cao 2002] und darin enthaltene Referenzen).

In der Literatur liegen Messungen des CH₄-Absorptionsspektrums im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich hauptsächlich bei niedriger oder mittlerer Auflösung und über große Temperatur- und Druckbereiche vor (siehe [Strong et al. 1993], [Singh und O'Brien 1995], [O'Brien und Cao 2002] und darin enthaltene Referenzen). Da eine Zuordnung und Analyse des Methanspektrums in diesem Spektralbereich noch nicht existiert, wurden die Messungen mit Hilfe von Band-Modellen analysiert [Strong et al. 1993].

CH₄ in der Atmosphäre

CH₄ tritt sowohl in der Erdatmosphäre als auch in der Atmosphäre anderer Planeten, z. B. in der Jupiteratmosphäre, auf. In der Erdatmosphäre ist es nach CO₂ das wichtigste anthropogene Treibhausgas. Es bestimmt maßgeblich die troposphärische OH-Konzentration und bildet auch in der Stratosphäre durch die Reaktion mit O(¹D) die Hauptquelle der OH-Radikale, die am katalytischen Ozonabbau über den HO_x-Zyklus beteiligt sind. Die Methanoxidation ist außerdem eine wichtige Quelle für stratosphärisches H₂O.

Ergebnisse der Messungen mit dem SCIAMACHY-Spektrometer

Mit dem SCIAMACHY-Spektrometer wurde die Transmission von CH₄ bei vier verschiedenen Partialdrücken und bis zu fünf verschiedenen Temperaturen gemessen. Die Partialdrücke sind für verschiedene Wellenlängenbereiche so optimiert, dass die CH₄-Absorptionslinien nicht gesättigt sind und mit dem größtmöglichen Signal-zu-Rausch-Verhältnis gemessen werden können. Messungen bei verschiedenen Temperaturen wurden durchgeführt, da die Temperaturabhängigkeit der CH₄-Absorptionslinien noch nicht

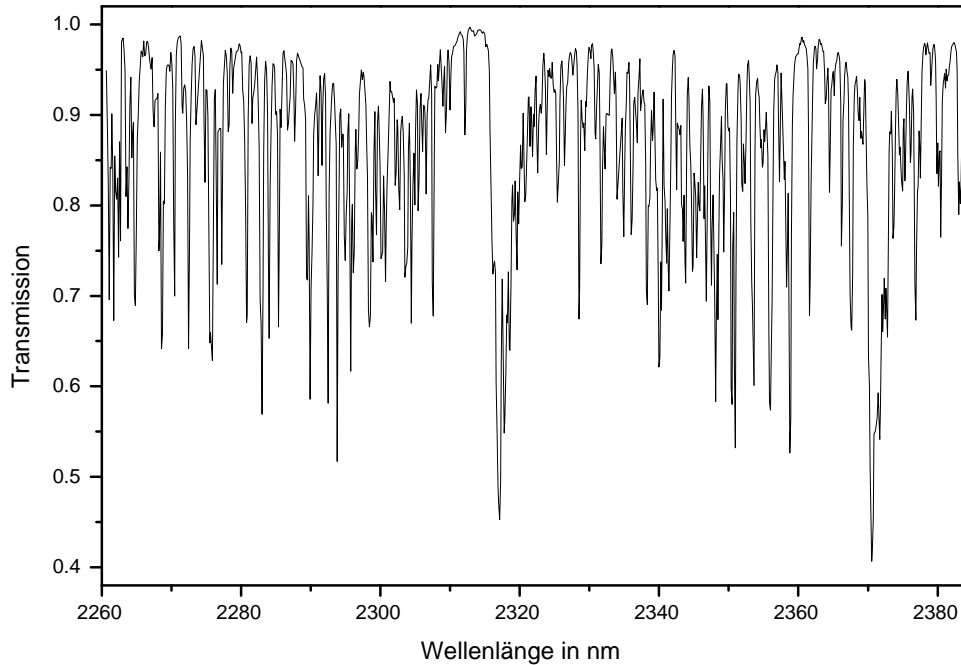


Abbildung D.6: Mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessene Transmission von CH_4 bei 293 K in Kanal 8. Messung CH4_Tr1_Ch8_293K_DPI, $p_{\text{CH}_4} \approx 2,14$ mbar.

modelliert wurde.

Die Messungen CH4_Tr1_Ch8_ sind für den Wellenlängenbereich 2260–2385 nm (Kanal 8 des SCIAMACHY-Spektrometers) optimiert, in dem ein Teilbereich der Polyade mit $N = 3$ liegt (siehe Abbildung D.6).

Im Kanal 6 des SCIAMACHY-Spektrometers sind die Messungen CH4_Tr2_Ch6_ für den Wellenlängenbereich 1600–1760 nm optimiert. Dieser Wellenlängenbereich umfaßt einen Teilbereich der Polyade mit $N = 4$ (siehe Abbildung D.7a). Die Messungen CH4_Tr3_Ch6_ sind für den Wellenlängenbereich 1300–1450 nm (Abbildung D.7b) und die Messungen CH4_Tr4_Ch6_ für den Wellenlängenbereich 1100–1220 nm optimiert (Abbildung D.8 a). Bei den Messungen CH4_Tr4_Ch6_ können bis in den sichtbaren Spektralbereich Banden von CH_4 beobachtet werden⁴. Die im Wellenlängenbereich des SCIAMACHY-Spektrometers bei hohen Methankonzentrationen beobachtbaren Banden sind in den Abbildungen D.7 und D.8 gezeigt und in Tabelle D.3 aufgelistet.

⁴Die CH_4 -Banden im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich sind interessant für die Fernerkundung von Planetenatmosphären mit hohen CH_4 -Konzentration, da bei hohen CH_4 -Konzentration die Banden im infraroten Spektralbereich gesättigt sind.

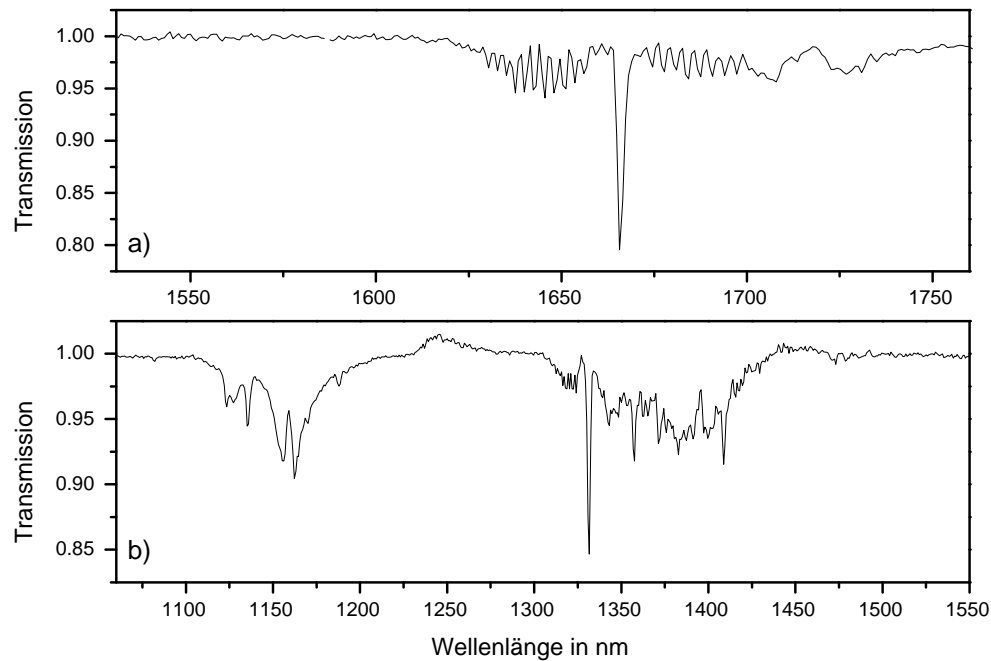


Abbildung D.7: Mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessene Transmission von CH_4 bei 293 K in Kanal 6 bei zwei verschiedenen Partialdrücken. a) Messung $\text{CH}_4\text{-Tr2-Ch6-293K-PI}$, $p_{\text{CH}_4} \approx 3,1$ mbar. b) Messung $\text{CH}_4\text{-Tr3-Ch8-293K-PI}$, $p_{\text{CH}_4} \approx 19,2$ mbar.

Wellenlänge	beteiligte Zustände
1333,33 nm	$\nu_2 + 2\nu_3$
1111,11 nm	$3\nu_3, 2\nu_2 + 2\nu_3$
1000 nm	$\nu_2 + 3\nu_3$
889 nm	$3\nu_1 + \nu_3$
861 nm	$2\nu_1 + 2\nu_3$
840 nm	$3\nu_1 + \nu_3$
790 nm	$3\nu_1 + \nu_3 + (\nu_2 \text{ oder } \nu_4)$
727 nm	$4\nu_1 + \nu_3$
619 nm	

Tabelle D.3: Mit dem SCIAMACHY-Spektrometer bei hohen Methankonzentrationen beobachtbare Banden von CH_4 zwischen 600 und 1600 nm.

Vergleich mit aus HITRAN - Daten berechneten Spektren

In Abbildung D.9 a) ist der Vergleich des mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemes-

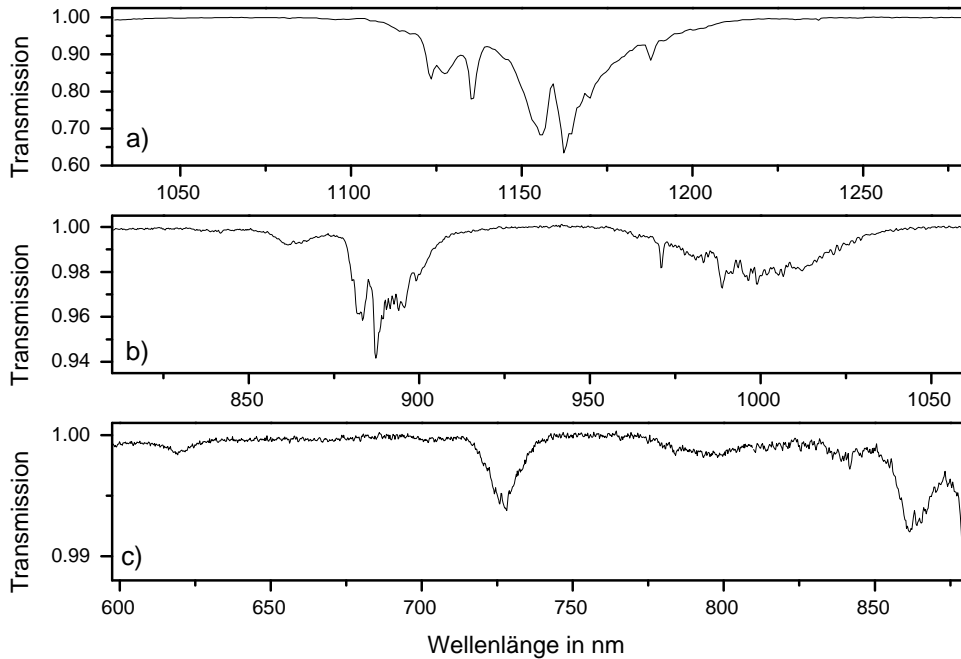


Abbildung D.8: Mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessene Transmission von CH_4O bei 293 K in Kanal 6 bei einem Partialdruck von 93,3 mbar (Messung CH4_Tr4_Ch6_293K_PI).

senen mit einem aus HITRAN-Daten berechneten und gefalteten Transmissionsspektrum von CH_4 im Kanal 8 des SCIAMACHY-Spektrometers gezeigt. Bei der Berechnung des Transmissionsspektrums wurde der Spuregaspartialdruck auf $p_{\text{CH}_4} = 2,35$ mbar angepasst. Das berechnete Spektrum stimmt mit dem gemessenen Spektrum überein. Abbildung D.9 b) zeigt die relativen Differenz der beiden Spektren in Prozent. Auf der kurzwelligen Hälfte von Kanal 8 (2260–2320 nm) wird die Transmission in den Absorptionslinien bei dem berechneten Spektrum um $\approx 10\%$ unterschätzt, während auf der langwelligen Hälfte von Kanal 8 (2320–2384 nm) die Abweichungen nur etwa die Hälfte betragen ($\approx 5\%$) und zum langwelligen Ende des Kanals hin abnehmen. Eine mögliche Erklärung ist eine Änderung der Breite der Instrumentenfunktion über den Kanal, die aber bei anderen Untersuchungen der Instrumentenfunktion (siehe Kapitel 5.1.2) nicht gefunden wurde.

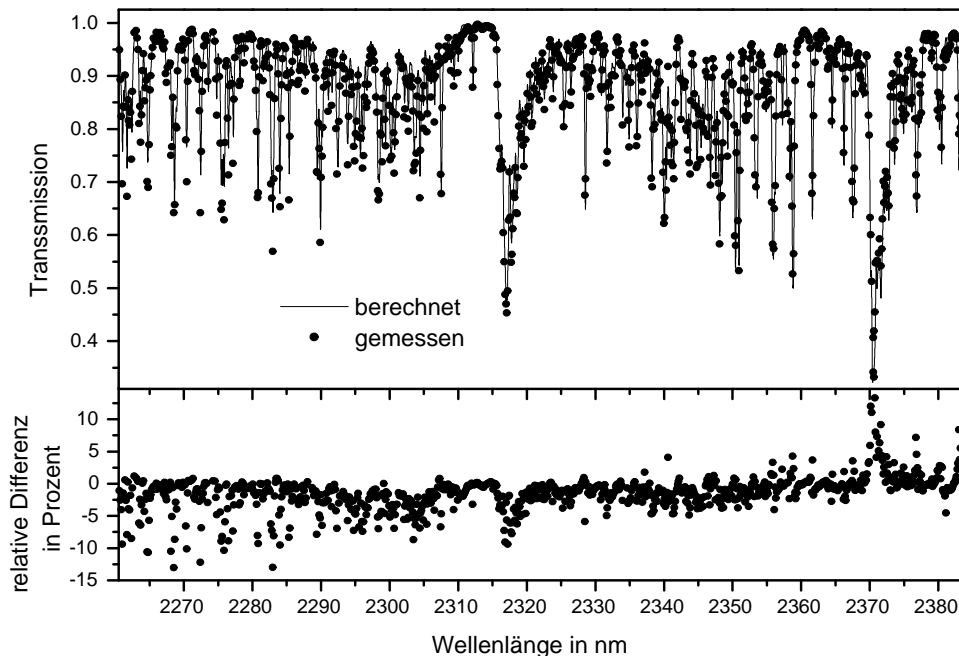


Abbildung D.9: a) Mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenes (Punkte) und aus HITRAN-Daten berechnetes und gefaltetes (Linie) Transmissionspektrum von CH_4 zwischen 2260 und 2384 nm. b) Relative Differenz des berechneten zum gemessenen Spektrum in Prozent.

D.4 Distickstoffmonoxid (N_2O)

Das N_2O – Molekül

Distickstoffmonoxid (N_2O) ist ein lineares Molekül, das zur Punktgruppe $C_{\infty v}$ gehört. Das häufigste Isotop ist $^{14}N_2^{16}O$. Die Länge der N–N–Bindung beträgt 1,126 Å, die Länge der N–O–Bindung 1,186 Å.

N_2O hat drei Normalschwingungen: die symmetrische Streckschwingung $\nu_1 = 1284,90 \text{ cm}^{-1}$, die asymmetrische Streckschwingung $\nu_3 = 2223,76 \text{ cm}^{-1}$ und die Biegeschwingung $\nu_2 = 588,77 \text{ cm}^{-1}$. Da $\nu_1 \approx 2\nu_2$ und $\nu_3 \approx 2\nu_1$ ist, koppeln alle Vibrationszustände, für die die Pseudoquantenzahl $N_r = 2\nu_1 + \nu_2 + 4\nu_3$ gleich ist, durch anharmonische Fermi-Resonanzen miteinander [Teffo et al. 1994]. N_r wird die Polyadenzahl genannt. In den Polyaden werden die vielen Oberton- und Kombinationsbanden von N_2O zusammengefaßt. Die Rotations-Vibrationsbanden wurden von Teffo und Mitarbeitern mit einem effektiven Hamiltonoperator analysiert und theoretisch berechnet [Teffo et al. 1994]. Diese Analyse wurde bis in den sichtbaren Spektralbereich fortgeführt [Campargue et al. 1995], [Weirauch et al. 2000], [Ding et al. 2003]. Die Rotations-Vibrationsbanden von

N_2O zwischen 900 und 7800 cm^{-1} wurden von Toth in mehreren Studien vermessen, analysiert und die Linienparameter zusammengestellt (siehe [Toth 1999] und Referenzen darin).

N_2O in der Atmosphäre

N_2O tritt als Spurengas in der Atmosphäre auf. Seine natürlichen Quellen sind bakterielle Prozesse im Boden und in den Meeren. Anthropogene Quellen sind Verbrennungsprozesse, sowie landwirtschaftliche und industrielle Prozesse. Senken für N_2O sind die Photolyse in der Stratosphäre und die Reaktion mit $\text{O}(^1\text{D})$, bei der N_2 und O_2 oder 2NO entstehen. Durch seine lange Lebensdauer (120–170 Jahre) ist N_2O sehr gleichmäßig in der Troposphäre verteilt. Seine Konzentration beträgt etwa 315 ppb. Sie steigt mit einer durchschnittlichen Rate von 0.8 ppb pro Jahr an. Die Reaktion von N_2O mit $\text{O}(^1\text{D})$ ist die wichtigste Quelle von NO in der Stratosphäre, das im NO_x -Zyklus eine wichtige Rolle beim Ozonabbau spielt. Weiterhin spielt N_2O eine wichtige Rolle als Treibhausgas.

Ergebnisse der Messungen mit dem SCIAMACHY-Spektrometer

Messungen der N_2O -Transmission mit dem SCIAMACHY-Spektrometer wurden bei zwei Partialdrücken und zwei Temperaturen durchgeführt. Bei den Messungen N2O_Tr1_Ch8_ wurde der Partialdruck so gewählt, dass die N_2O -Absorptionsbanden in Kanal 8 mit gutem Signal-zu-Rausch-Verhältnis und ohne Sättigungseffekte gemessen werden konnten. Bei den Messungen N2O_Tr2_Ch7_ ist der Partialdruck für die Messung der Absorptionsbanden in Kanal 7 optimiert.

Die im Spektralbereich des SCIAMACHY-Spektrometers auftretenden Oberton- und Kombinationsbanden sind in Abbildung D.10 gezeigt und in Tabelle D.4 zusammengestellt. Von den Polyaden mit $N_r = 8$ und 10 können mehrere Oberton- und Kombinationsbanden beobachtet werden. Von den Polyaden mit $N_r > 10$ treten nur noch die Oberton- oder Kombinationsbanden auf, die die größte Quantenzahl ν_3 haben, da diese Banden innerhalb einer Polyade die höchste relative Bandenintensität besitzen [Campargue et al. 1995], [Weirauch et al. 2000].

Vergleich mit aus HITRAN - Daten berechneten Spektren

In Abbildung D.11 a) ist der Vergleich des mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen mit einem aus HITRAN-Daten berechneten und gefalteten Transmissionspektrum in der $(0\ 0^0\ 2)$ -Bande von N_2O im Kanal 8 des SCIAMACHY-Spektrometers gezeigt. Bei der Berechnung des Transmissionspektrums wurde der Spurengaspartialdruck auf $p_{\text{N}_2\text{O}} = 6,89\text{ mbar}$ angepasst, um bessere Übereinstimmung zu erreichen.

Das berechnete Spektrum stimmt mit dem gemessenen Spektrum in der $(0\ 0^0\ 2)$ -Bande überein. Allerdings tritt im berechneten Spektrum eine Bande bei $2306,5\text{ nm}$ auf, die im mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen Spektrum nicht aufzufinden ist. Es handelt sich um die $(2\ 3^1\ 0)$ -Bande, deren Bandenstärke vier Größenordnungen geringer ist als die Bandenstärke der $(0\ 0^0\ 2)$ -Bande [Toth 1999] und die deshalb auch

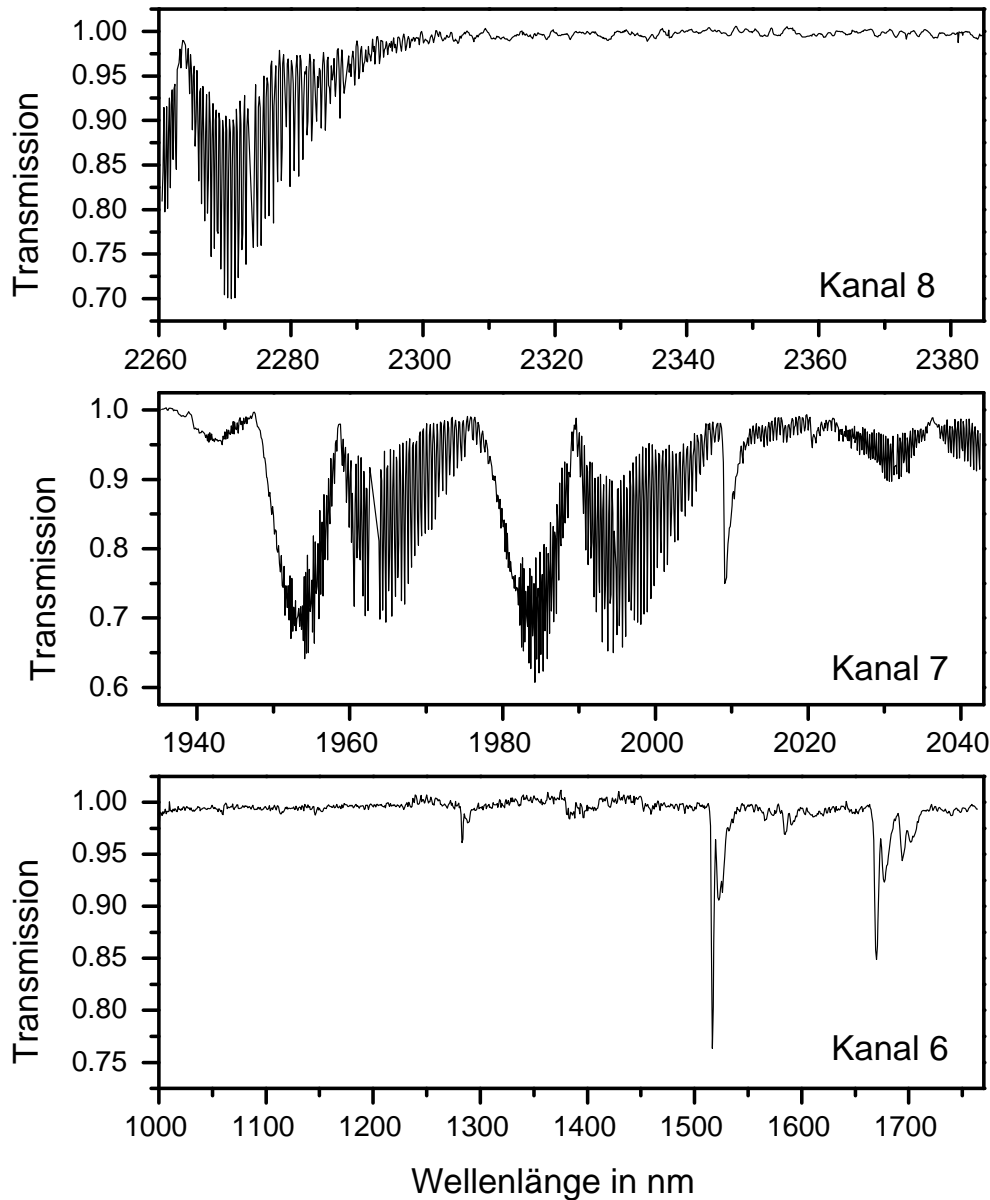


Abbildung D.10: Mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessene Transmission von N_2O bei 293 K in Kanal 6, 7 und 8 bei zwei verschiedenen N_2O -Partialdrücken. Kanal 8: Messung N2O_Tr1_Ch8_293K_DPI, $p_{N_2O} \approx 5,7$ mbar. Kanal 6 und 7: Messung N2O_Tr2_Ch7_293K_DPI, $p_{N_2O} \approx 150$ mbar.

im berechneten Spektrum nicht auftreten dürfte. Abbildung D.11 b) zeigt die relativen Differenz der beiden Spektren in Prozent. Sie sind in der $(0\ 0^0\ 2)$ - Bande kleiner als

Kanal	Bandenzentrum		Oberer Zustand					Polyadenzahl N_r
	in cm^{-1}	in nm	ν_1	ν_2	l	ν_3	x	
8	4417,378	2263,79	0	0	0	2	1	8
7	4910,996	2036,24	2	4	0	0	1	8
	4977,698	2008,96	0	1	1	2	1, 2	9
	5026,303	1989,53	3	2	0	0	1	8
	5105,677	1958,60	4	0	0	0	1	8
6	5888,106	1698,34	2	2	0	1	1	10
	5974,845	1673,68	3	0	0	1	1	10
	6295,448	1588,45	4	2	0	0	1	10
	6580,854	1519,55	0	0	0	3	1	12
	7782,662	1284,91	1	0	0	3	1	14
	8714,176	1147,56	0	0	0	4		16

Tabelle D.4: Oberton- und Kombinationsbanden von N_2O im Spektralbereich des SCIAMACHY-Spektrometers. l ist die Quantenzahl des Bahndrehimpulses eines Vibrationszustandes. $x = 1$ bezeichnet ein e-Niveau, $x = 2$ ein f-Niveau.

+2/−7%.

D.5 Wasserdampf (H_2O)

Das H_2O – Molekül

Wasser (H_2O) ist ein gewinkeltes, dreiatomiges Molekül, das zur Punktgruppe C_{2v} gehört. Der Bindungswinkel θ beträgt $104,5^\circ$, und die beiden H-Atome haben einen Abstand von $0,957\text{\AA}$ vom O-Atom. H_2O ist ein asymmetrischer Kreisel. Sein permanentes Dipolmoment ist groß und beträgt $1,84\text{ D}$.

H_2O hat drei Grundschrwingungen: die symmetrische Streckschwingung $\nu_1 = 3657\text{ cm}^{-1}$, die asymmetrische Streckschwingung $\nu_3 = 3755\text{ cm}^{-1}$ und die Biegeschwingung $\nu_2 = 1594\text{ cm}^{-1}$. Da die Frequenzen der beiden Streckschwingungen ungefähr gleich groß und doppelt so groß wie die Frequenz der Biegeschwingung sind ($\nu_1 \approx \nu_3 \approx 2\nu_2$), werden die Oberton- und Kombinationsschwingungen von H_2O zu Polyaden zusammengefaßt. Dabei werden die Quanten der Streckschwingungen mit ν und die Quanten der Biegeschwingung mit δ bezeichnet. Für alle Polyaden mit $\nu \geq 4$ ist die Beschreibung mit Normalschwingungen nicht mehr geeignet. Diese Banden müssen mit dem „local mode model“ beschrieben werden [Carleer et al. 1999]. Der aktuelle Stand der Spektroskopie von Wasserdampf ist in einem Übersichtsartikel von Bernath [Bernath 2002] zusammengefaßt.

H_2O in der Atmosphäre

Wasser ist das dritthäufigste Molekül in der Erdatmosphäre. Seine drei Aggregatzustände Dampf, Tropfen aus flüssigem Wasser und Eiskristalle, die in ständiger Wechselwirkung

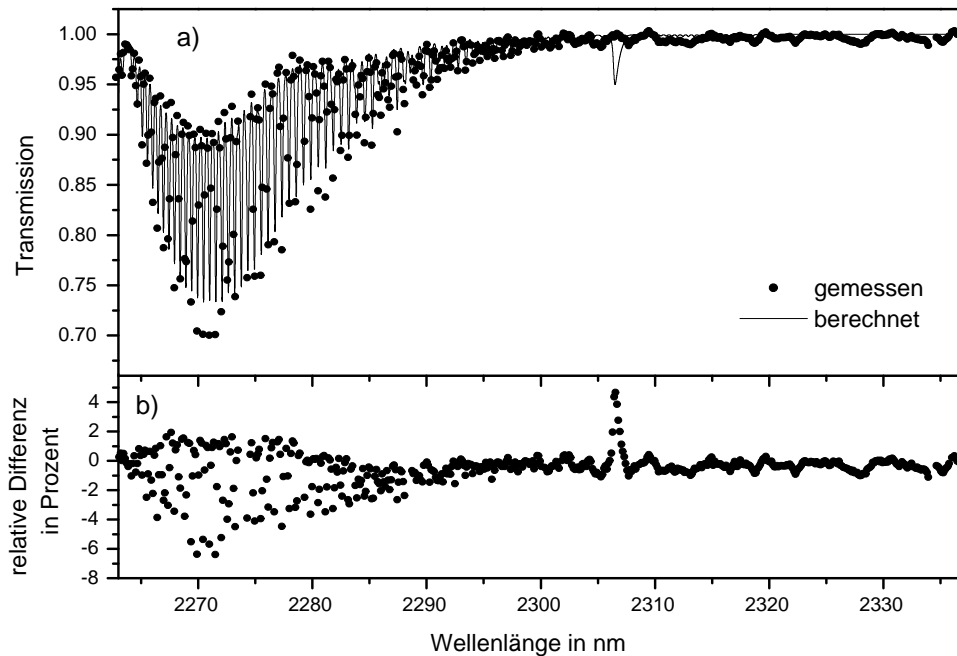


Abbildung D.11: a) Mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenes (Punkte) und aus HITRAN-Daten berechnetes und gefaltetes (Linie) Transmissionspektrum von N_2O zwischen 2263 und 2337 nm. b) Relative Differenz des berechneten zum gemessenen Spektrum in Prozent.

miteinander stehen, bilden ein komplexes, dynamisches System von hoher Variabilität. Wasserdampf ist das wichtigste Treibhausgas. Die genaue Kenntnis seines Absorptionsspektrums im infraroten, nahinfraroten, sichtbaren und nahultravioletten Spektralbereich ist essentiell für das Verständnis des Strahlungshaushaltes der Erde, der bisher noch nicht korrekt modelliert werden kann [Carleer et al. 1999]. Die fehlende Absorption in den Modellen könnte möglicherweise durch die Absorption der schwachen H_2O -Banden im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich, in dem die solare Strahlung stark ist, erklärt werden [Carleer et al. 1999].

Ergebnisse der Messungen mit dem SCIAMACHY-Spektrometer

Die Absorption von Wasserdampf wurde mit dem SCIAMACHY-Spektrometer bei einer Weglänge von 985 cm und einem Wasserdampf-Partialdruck von ungefähr 20 mbar gemessen. Im Transmissionspektrum sind in Kanal 7 des SCIAMACHY-Spektrometers Linien der $\nu + \delta$ -Polyade und in Kanal 6 die 2ν -Polyade (um $1,4 \mu m$) und die $2\nu + \delta$ -Polyade (um $1,13 \mu m$) und in Kanal 5 die 3ν -Polyade (um $0,94 \mu m$) enthalten. Das

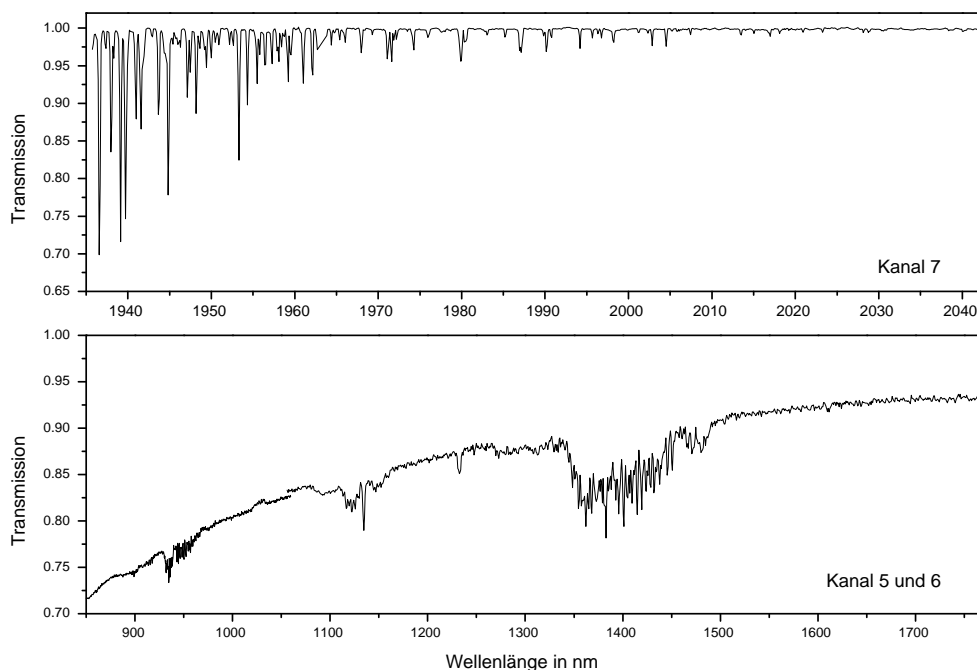


Abbildung D.12: Mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessene Transmission von H_2O bei 293 K in Kanal 5, 6 und 7, $p_{\text{H}_2\text{O}} \approx 20$ mbar.

Transmissionspektrum ist in Abbildung D.12 gezeigt. In den Kanälen 5 und 6 tritt zusätzlich zur Wasserdampfabsorption ein weiterer Absorber in der Zelle auf, dessen Konzentration während der Messung mit der Zeit zunahm. Während der Messung wurden 20 sogenannte *states* (siehe Kapitel 3.3.1) mit einer Dauer von 64 s gemessen. Die Zunahme des Absorbers kann in den aufeinander folgenden *states* beobachtet werden (Abbildung D.13). Bisher konnte nicht geklärt werden, um welchen Absorber es sich handelt.

Bei Messung des durch die Atmosphäre transmittierten oder von der Atmosphäre rückgestreuten Lichtes können aufgrund der langen Weglängen in der Atmosphäre weitere, schwache Oberton- und Kombinationsbanden beobachtet werden. Diese Banden sind in den letzten Jahren von mehreren Forschungsgruppen gemessen und analysiert worden (siehe [Bernath 2002] und darin enthaltene Referenzen).

Vergleich mit aus HITRAN - Daten berechneten Spektren

In Abbildung D.14 a) ist der Vergleich des mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenen mit einem aus HITRAN-Daten berechneten und gefalteten Transmissionsspektrum von H_2O im Kanal 7 des SCIAMACHY-Spektrometers gezeigt. Abbildung D.14 b) zeigt die relativen Differenz der beiden Spektren in Prozent. Das berechnete Spektrum stimmt

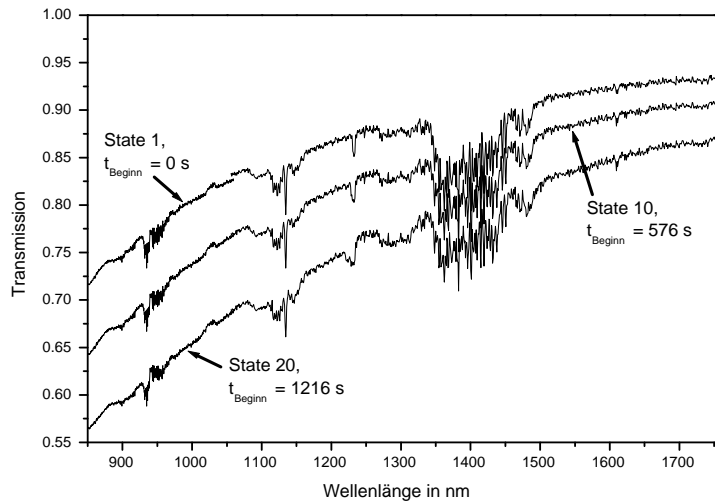


Abbildung D.13: Mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessene Transmission von H_2O bei 293 K in Kanal 5 und 6 zu drei aufeinander folgenden Zeitpunkten.

in den stärkeren Absorptionslinien am kurzwelligen Ende von Kanal 7 mit dem gemessenen Spektrum nur auf $-15/+3\%$ überein. Bei den schwächeren Absorptionslinien ist die Übereinstimmung besser und beträgt $-4/+2\%$.

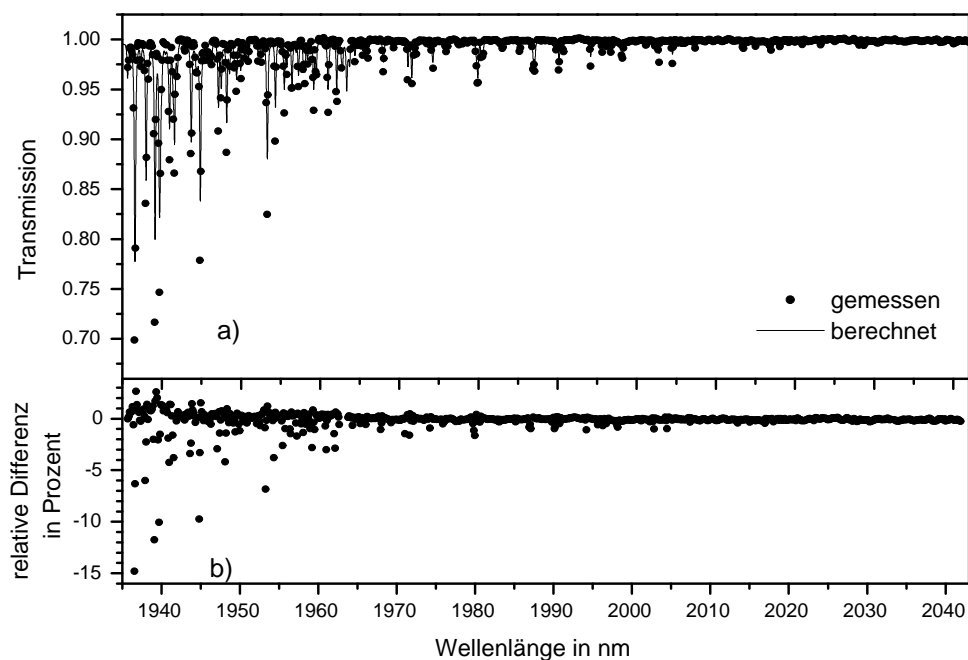


Abbildung D.14: a) Mit dem SCIAMACHY-Spektrometer gemessenes (Punkte) und aus HITRAN-Daten berechnetes und gefaltetes (Linie) Transmissionspektrum von H_2O zwischen 135 und 243 nm. b) Relative Differenz des berechneten zum gemessenen Spektrum in Prozent.