

Fakultät für Physik und Astronomie
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

Diplomarbeit im Studiengang Physik
vorgelegt von
RAINER M. VOLKAMER
aus Freiburg / Breisgau

1996

**Absorption von Sauerstoff
im Herzberg I System und Anwendung auf
Aromatenmessungen
am EUropean PHOto REactor (EUPHORE)**

Die Diplomarbeit wurde ausgeführt am
Institut für Umweltphysik
unter der Betreuung von
Herrn Prof. Dr. U. Platt

Zusammenfassung

Aromatische Kohlenwasserstoffe gewinnen in der durch anthropogene Emissionen belasteten Atmosphäre zunehmend an Bedeutung. Neben ihrer gesundheitsschädlichen Wirkung tragen Aromate wesentlich zur photochemischen Ozonbildung urbaner Luftmassen bei. Eine sensitive Messung ihrer Konzentrationen ist im UV-Bereich zwischen 240 nm und 290 nm mit Hilfe der Differentiellen Optischen Absorptionsspektroskopie (DOAS) prinzipiell möglich. Sie wird erschwert durch Absorptionen von atmosphärischem Sauerstoff im Herzberg I Bandensystem, welche den Absorptionsstrukturen der Aromate überlagern. Zur Korrektur dieser Interferenz werden daher Referenzspektren von Sauerstoff benötigt. Aufgrund der extrem kleinen Übergangswahrscheinlichkeit des Herzberg I Übergangs sind für seine Messung lange Absorptionswege nötig.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Referenzzelle aufgebaut, welche es gestattet, ein 15 m langes Vielfachreflexionssystem in geschlossener Atmosphäre bei Atmosphärendruck zu betreiben. Der Absorptionsweg des Systems läßt sich von 240 m auf 720 m variieren. Bei verschiedenen O₂/N₂ Mischungsverhältnissen wurden Sauerstoff-Referenzspektren zwischen 240 nm und 810 nm aufgenommen. Die im Bereich des Herzberg I Bandensystems überlagernden Dimerabsorptionen konnten auf Grund nicht aufgelöster Rotations-Schwingungsübergänge des Sauerstoff-Triplettübergangs nicht getrennt werden. Sie lassen sich jedoch durch mathematische Hochpaßfilterung (Savitzky-Golay-Glättung) aus den Meßspektren entfernen. Entsprechende Filter werden angegeben.

Im Bereich zwischen 280 nm und 810 nm wurde die quadratische Druckabhängigkeit der hier beobachteten Sauerstoffdimerabsorptionen nachvollzogen sowie Dimerabsorptionsquerschnitte bestimmt. Die gefundenen Werte wurden Literaturdaten gegenübergestellt und stehen in guter Übereinstimmung. Die gemessenen Dimerabsorptionen haben in reinem Sauerstoff dabei eine optische Dichte kleiner 3 %.

Die Anwendung der Herzberg I Referenzen auf Aromatenmessungen, durchgeführt am European PHOto REactor (EUPHORE), Valencia/Spanien zeigt, daß die Spektren zur absoluten Messung von Aromatenkonzentrationen sehr gut geeignet sind. Weiterhin zeigen sie die Vorteile der flexiblen Savitzky-Golay-Glättung zur optimierten Hochpaßfilterung von Meßspektren, insbesondere im Bereich schmalbandiger Absorptionen.

Mit den in dieser Diplomarbeit gemessenen Sauerstoffreferenzen wird für absorptionspektroskopische Messungen ein neuer Spektralbereich erschlossen. Insbesondere bedeutet dies, daß es in Zukunft möglich ist, die Konzentration atmosphärischer Aromate mit den Vorteilen sensitiver in situ Methoden wie der DOAS nachzuweisen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Zur Theorie des Sauerstoffmoleküls	7
2.1	Atomarer Sauerstoff	7
2.2	Molekularer Sauerstoff	8
3	Differentielle Optische Absorptions Spektroskopie	16
3.1	Absorptionsspektroskopie	16
3.2	DOAS – das Grundprinzip	17
3.3	DOAS – in heutiger Praxis	19
4	Die Meßapparatur	21
4.1	Die Lichtquelle	22
4.1.1	Outputniveau und UV-Intensität	23
4.1.2	Lebensdauer	24
4.2	Das White-System	25
4.2.1	Bauteile	26
4.2.2	Funktion der Bauteile	27
4.2.3	Strahlengang	29
4.3	Die Langweg-Referenzzelle	31
4.3.1	Aufbau der Zelle	32
4.3.2	Gasversorgung	33
4.3.3	Leckrate	34
4.4	Der Spektrograph	35
4.4.1	Streulicht	37
4.5	Der Detektor	41
4.5.1	Die Etalon-Struktur der Diodenzeile	42
4.5.2	Linearität	43
4.5.3	Dunkelstrom	43
4.5.4	Elektronischer Offset	44
5	Messungen und apparativer Fehler	45
5.1	Untersuchte Mischungsverhältnisse O_2/N_2	46
5.2	Meßbedingungen	47
5.3	Meßablauf	49

5.3.1	Meßroutine	49
5.3.2	Wahl der Integrationszeiten	50
5.4	Gesamtfehler der gemessenen optischen Dichte	50
6	Datenauswertung	52
6.1	Auswertung im UV-Bereich	52
6.1.1	Das Herzberg I System	52
6.1.2	Effekt nicht aufgelöster Banden	56
6.1.3	Versuch der Trennung von O ₂ und (O ₂) ₂ Banden	58
6.1.4	Fremdabsorberkorrektur	60
6.2	Auswertung im UV/vis-Bereich	62
6.3	Numerische Hochpaßfilter	70
7	Anwendung auf Aromatenmessungen	74
8	Diskussion und Ausblick	80
A	Integrationszeiten der Streulichtspektren	83
	Literaturverzeichnis	85
	Literaturverzeichnis	85

Kapitel 1

Einleitung

Ein seit Mitte der 40er Jahre bekanntes und in den letzten Jahren verstärkt in den Blickpunkt der Öffentlichkeit gerücktes Phänomen ist die photochemische Luftverschmutzung, bekannt als Photosmog oder Los Angeles Smog. Dabei werden in die Troposphäre emittierte VOCs (VOC=Volatile Organic Compounds) unter Lichteinwirkung in Anwesenheit von NO_x ¹ in Ozon, PAN (Peroxy Acetyl Nitrate), Aldehyde und andere Schadstoffe umgewandelt. Da dieses Phänomen vorwiegend während Subsidenzinversionen im Sommer auftritt wird es landläufig auch als 'Sommersmog' bezeichnet.

Zu den wichtigsten VOCs gehören aromatische Kohlenwasserstoffe, welchen insbesondere in Ballungsgebieten ein großer Anteil der Gesamtbelastung der Atmosphäre zukommt. Hierbei sind vor allem Benzol, Toluol und die Isomere des Xylol von Bedeutung, welche zusammengefaßt zum Summenwert BTX für etwa 12% der VOC-Gesamtemission in Deutschland verantwortlich sind [Piccot *et al.* 1992].

Jüngsten Modellrechnungen zu Folge sind atmosphärische Aromate für bis zu 40% der Photooxidantienbildung in Nordwesteuropa verantwortlich. Sie stellen somit eine der wichtigsten, wenn nicht gar die wichtigste Klasse an VOCs im Hinblick auf die Photooxidantienbildung dar [Derwent *et al.* 1996].

Um ein Verständnis der photochemischen Ozonbildung in urbaner Luft zu entwickeln, ist die Messung atmosphärischer Aromatenkonzentrationen von entscheidender Bedeutung. Ihre absorptionsspektroskopische Messung ist im UV-Bereich zwischen 240 nm und 290 nm möglich. Hier zeigen Aromate starke schmalbandige Absorptionen und können insbesondere mittels Differentielle Optische AbsorptionsSpektroskopie UV/vis Spektroskopie sensitiv nachgewiesen werden. Dabei wird die Messung erschwert durch Absorptionen von atmosphärischem Sauerstoff, welche in diesem Bereich den Absorptionsstrukturen der Aromate überlagern [Wilkinson *et al.* 1992]. Diese Interferenz wird in Abb. 1.1 illustriert. Dargestellt sind die Wirkungsquerschnitte wichtiger, in der Atmosphäre vorkommender Aromate [Trost 1995]. Die differentielle Struktur des in dieser Arbeit gemessenen Sauerstoffs ist ebenfalls im Diagramm enthalten. Im unteren Bereich ist der Wirkungsquerschnitt von Ozon dargestellt. Das Potential der DOAS im Nachweis aromatischer Verbin-

¹Summe aus NO und NO_2

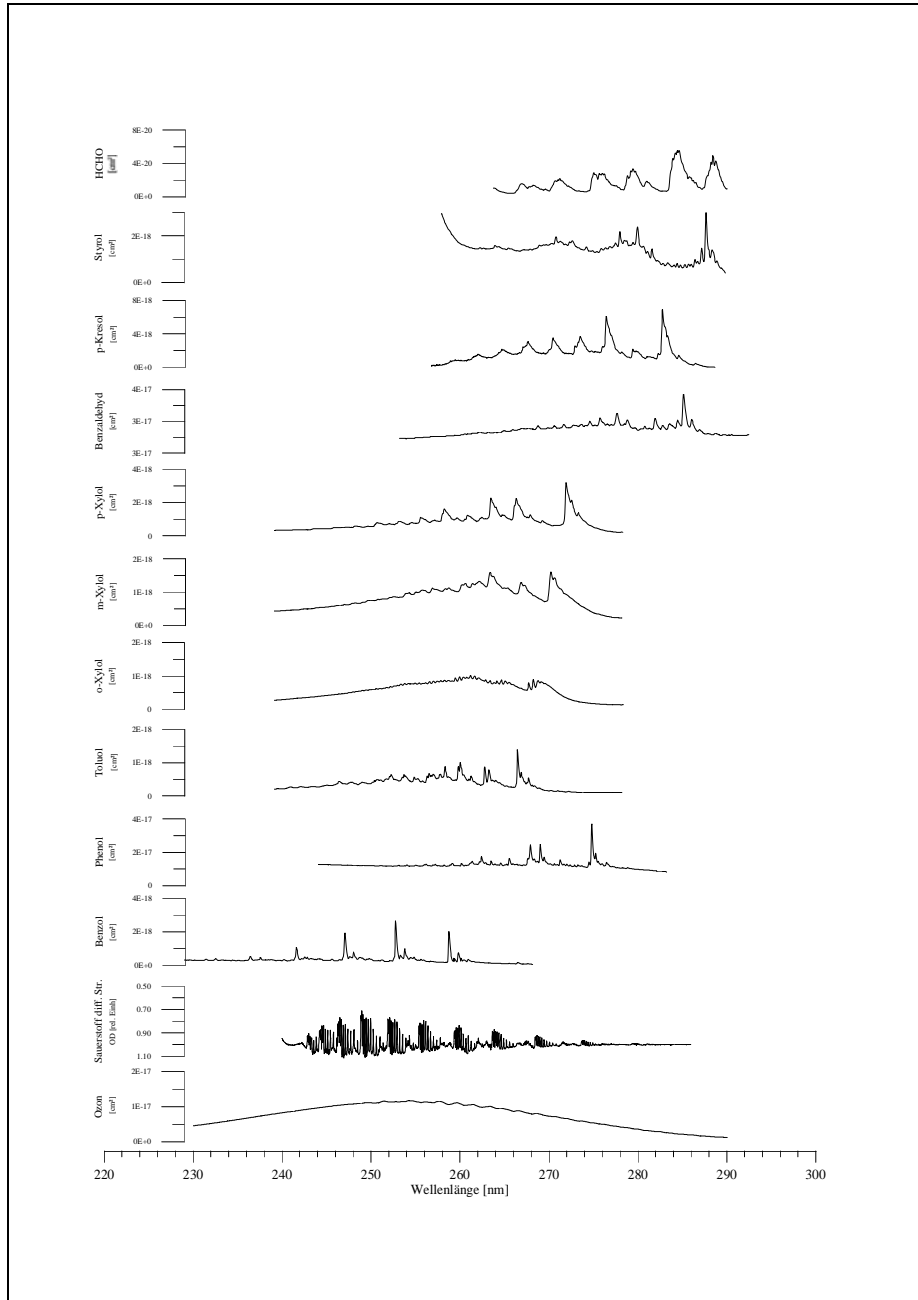


Abbildung 1.1: Absorptionsquerschnitte der wichtigsten in der Atmosphäre vorkommenden Aromate, Ozon und Formaldehyd (HCHO). Die differentielle Struktur von Sauerstoff ist ebenfalls dargestellt. Deutlich zu erkennen sind die Interferenzen von Sauerstoff mit den Aromaten, welche die Messung in der Atmosphäre erschweren.

dungen wird bestätigt durch Aromatenmessungen am European PHoto REactor, Valencia/Spain, welche im Rahmen der EUPHORE Meßkampagne durchgeführt wurden [Becker *et al.* 1996]. In Smogkammerexperimenten läßt sich die Sauerstoffinterferenz der Aromatenabsorptionen korrigieren, indem die Meßspektren mit Aromatenabsorptionen auf Reinluftspektren vor Versuchsbeginn referenziert werden. Abb. 1.2 illustriert dies für die Auswertung eines Toluol/NO_x/Air-Experimentes, bei welchem Toluol (1.2 ppm) und NO (0.2 ppm) in der EUPHORE-Kammer solarer UV-Strahlung ausgesetzt wurden. Dargestellt ist ein um 14:30 Uhr aufgenommenes DOAS-Spektrum von welchem sukzessive das bei der photochemischen Oxidation von Toluol gebildete Ozon, Toluol und seine ringhaltenden Reaktionsprodukte Benzaldehyd, p-Kresol, o-Kresol und m-Kresol abgezogen wurden (vgl. auch Kap. 7). Bei dem dargestellten Bereich handelt es sich um den zur Produktanalyse verwendeten Auswertebereich. Die Toluolkonzentration wurde in einem anderen Auswertebereich bei 267 nm bestimmt (vgl. Abb. 1.1). In Abb. 1.3 sind Konzentrations-Zeit Profile von Toluol und den Produkten seiner photochemischen Oxidation dargestellt. Eine Diskussion der hier dargestellten Produktkonzentrations-Zeit Verläufe findet sich bei *Etzkorn et al.* [1996]. Deutlich zu erkennen ist die mit dem Toluolabbau zeitlich leicht verzögert beobachtete Ozonproduktion.

In der freien Atmosphäre werden Benzol, Toluol und die Xylole typischerweise in Konzentrationen zwischen 1-9, 1-17, und 0.3-10 ppb gemessen [LIMES 1992]. Die zu erwartenden Absorptionen dieser Aromate sind damit einen Faktor 2 bis 10 kleiner als die von Sauerstoff.

Eine Referenzierung auf Reinluftspektren zur Subtraktion der störenden Sauerstoffabsorptionen ist hier nicht möglich. Für die absorptionsspektroskopische Messung absoluter Aromatenkonzentrationen werden daher Referenzspektren von Sauerstoff benötigt. Deren Messung wird erschwert durch die extrem kleine Übergangswahrscheinlichkeit des interessierenden Herzberg I Übergangs. Signifikante Absorptionen lassen sich nur bei Messung hoher Säulendichten (Konzentration · Absorptionsstrecke) beobachten. Dies läßt sich zum einen durch Messung bei hohen Sauerstoffkonzentrationen, zum anderen durch lange Absorptionsstrecken realisieren.

Bei hohen Drücken gewinnen dem Herzberg I System überlagerte Dimerabsorptionen des Herzberg III Systems zunehmend an Bedeutung [Shardanand 1969] und dominieren bereits ab etwa 3 bar bis 4 bar Gasdruck [Dianov-Klokov 1965]. Die Verlängerung des Absorptionsweges erweist sich deshalb als sinnvoller.

In der hier vorliegenden Arbeit wird die Säulendichte durch Kombination beider Methoden erhöht. Ein langer Absorptionsweg wird durch die Verwendung eines 15 m langen Vielfachreflexionssystems erreicht, was Absorptionswege bis 720 m möglich macht. Zur Messung einer reinen Sauerstoffreferenz ohne aromatische Anteile wurde eine Referenzzelle aufgebaut, welche es gestattet das gesamte Vielfachreflexionssystem in geschlossener Atmosphäre bei Atmosphärendruck zu betreiben. Eine weitere Steigerung der gemessenen Säulendichte wurde durch eine Erhöhung des Sauerstoffanteils über atmosphärische Konzentration erreicht. Gemessen wurden Sauerstoff-Stickstoff Mischungsverhältnisse mit einem Sauerstoffanteil zwischen 10 % und 100 %. Bezogen auf die Säulendichte entspricht dies Absorptionsstrecken

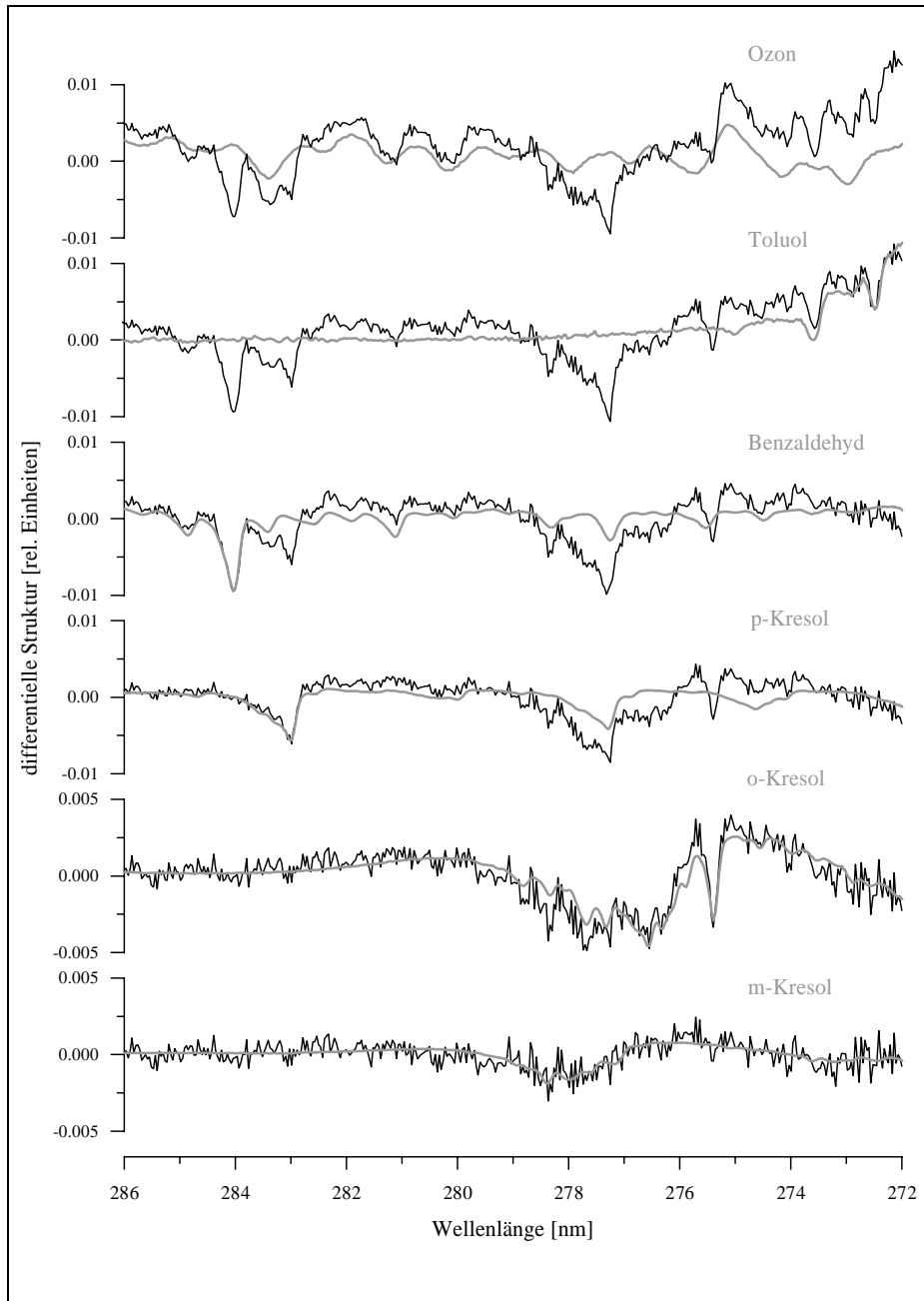


Abbildung 1.2: DOAS-Spektrum zur photochemischen Oxidation von Toluol in Anwesenheit von NO_x , gemessen in der EUPHORE-Kammer. Vom hochpaßfilterten Meßspektrum werden sukzessive die bei der Auswertung angepaßten Referenzspektren von Toluol, seiner ringehaltenden Oxidationsprodukte sowie Ozon subtrahiert.

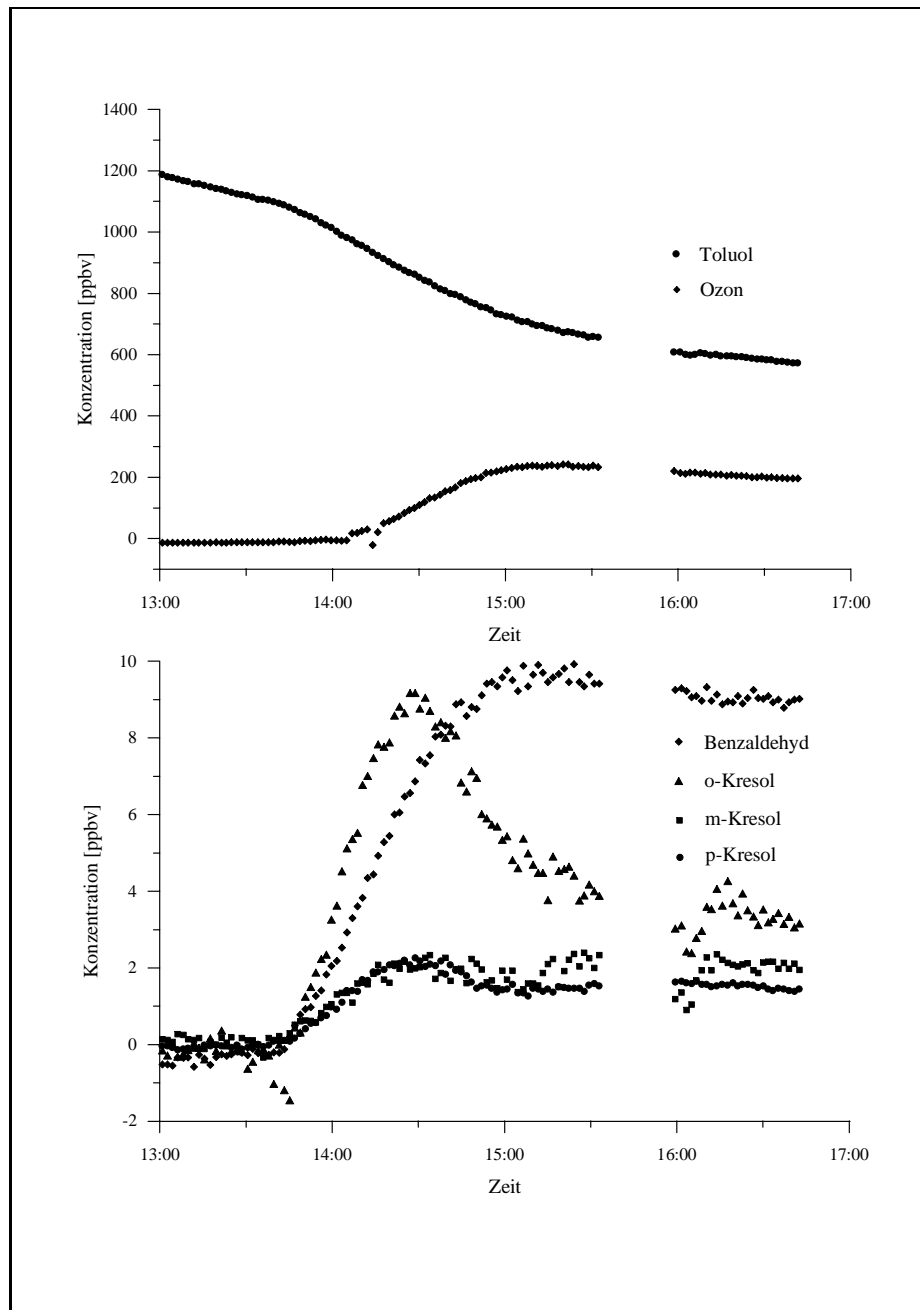


Abbildung 1.3: Zeitreihen von Toluol, seiner ringershaltenden Oxidationsprodukte sowie Ozon. Das in Abb. 1.2 oben dargestellte Spektrum wurde um 14:30 Uhr aufgenommen.

in der freien Atmosphäre zwischen 240 m und 2300 m.

In dieser Zelle wurden weiterhin zwischen 280 nm und 810 nm die auch bei atmosphärischem Druck beobachtbaren Sauerstoffdimerabsorptionen vermessen. Im Gegensatz zur Herzberg III Dimerabsorption im UV Bereich handelt es sich im UV/vis-Bereich, mit Ausnahme der Sauerstoff A-Bande, um Zweielektronenanregungen von in Wechselwirkung stehenden Sauerstoffmolekülen. Die beobachteten Absorptionen lassen sich nach der von *Ellis und Kneser* [1933] angegebenen Terminologie in 5 Kombinationspaaren angeregter Sauerstoffmoleküle mit Schwingungsanregungen klassifizieren [*Perner und Platt* 1980; *Greenblatt et al.* 1990; *Dianov-Klokov* 1959]. Diese interferieren im UV/vis-Bereich mit den Absorptionsstrukturen von Ozon, NO₂, OClO und NO₃ und müssen in der Auswertung atmosphärischer Messungen aus den Spektren entfernt werden. Eine Laborreferenz bei hohen Drücken wurde von *Greenblatt et al.* [1990] aufgenommen. Nicht aufgelöst wird bei den von Greenblatt et al. verwendeten Drücken die Interferenz der Sauerstoffdimerabsorption mit der zweiten Schwingungsanregung der A-Bande von molekularem Sauerstoff, wie sie bei atmosphärischen Drücken beobachtet werden kann. Die Messungen zur Dimerabsorption können als Referenz verwendet werden, stellen jedoch nicht den Schwerpunkt dieser Diplomarbeit dar.

In Kap. 2 wird die für ein Verständnis der Spektren im Bereich der Herzberg Systeme zwischen 240 nm und 290 nm wichtige molekülspektroskopische Grundlage geschaffen. Daran schließt sich in Kap. 3 die Beschreibung der grundlegenden Prinzipien der auf Messungen in der freien Atmosphäre im UV/vis-Bereich zugeschnittenen Differentiellen Optischen Absorptionspektroskopie (DOAS) sowie die Vorgehensweise bei der Auswertung von DOAS Spektren an. Darauf folgt in Kap. 4 die Beschreibung der Messapparatur, wobei neben der in dieser Arbeit aufgebauten Referenzzelle ausführlich auch auf den mechanischen Aufbau des verwendeten White-Systems eingegangen wird. Die Beschreibung der Messungen mit Fehlerbetrachtung erfolgt in Kap. 5. In Kap. 6 wird auf die Auswertung der Spektren im UV- und UV/vis-Bereich eingegangen. Hier erfolgt weiterhin die Diskussion von Effekten nicht aufgelöster Banden, wie sie für eine Trennung der überlagernden Bandensysteme im UV-Bereich zu berücksichtigen sind. Ausführlich wird auf die Korrektur von hier beobachteten Fremdabsorbern eingegangen. Es werden systematische Untersuchungen zu Hochpaßfiltern vorgestellt und im speziellen die Savitzky-Golay-Glättung als Hochpaßfilter zugänglich gemacht. Diese und die gemessenen Sauerstoffreferenzen werden in Kap. 7 auf Messungen von Aromaten angewendet, welche im European PHOto REactor, Valencia/Spanien durchgeführt wurden. Es wird insbesondere eine Variantenstudie zur Auswertung der Aromatenspektren angestellt, wobei die in Heidelberg gemessenen Referenzen einer im EUPHORE mit der gleichen Apparatur gemessenen Sauerstoffreferenz gegenübergestellt werden. Kap. 8 faßt die Ergebnisse dieser Arbeit zusammen und gibt einen Ausblick.

Kapitel 2

Zur Theorie des Sauerstoffmoleküls

2.1 Atomarer Sauerstoff

Atomarer Sauerstoff hat im Grundzustand die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^4$. Atomphysikalisch entspricht dies einer pp-Konfiguration äquivalenter Elektronen. Das für ein solches Fermionensystem gültige Pauli-Prinzip schreibt vor, daß sich die beiden p-Elektronen in mindestens einer Quantenzahl unterscheiden. Dem läßt sich durch Forderung nach Antisymmetrie der Produktwellenfunktion aus Spin- und Ortswellenfunktion des Gesamtsystems beider Elektronen Rechnung tragen. Im Falle paralleler Spins fordert die Symmetrie der Spinwellenfunktion eine Antisymmetrie der Ortswellenfunktion. Die Symmetrie der Ortswellenfunktion hängt ab vom Betrag des Gesamtbahndrehimpulses des betrachteten Zustandes. Dieser ergibt sich nach vektorieller Addition der Einzelbahndrehimpulse der Elektronen des Zustandes. Die p-Orbitale sind durch verschieden orientierte Bahndrehimpulsvektoren \vec{l} des Betrages $l=1$ charakterisiert. Die vektorielle Addition zweier Bahndrehimpulse der pp-Konfiguration läßt für den Betrag des Gesamtbahndrehimpulses des Zustandes die Werte $L_{Ges} = 0, 1$ und 2 zu. Davon erfüllt lediglich der Wert $L_{Ges} = 1$ die Forderung nach Antisymmetrie der Ortsfunktion. Im Falle antiparalleler Spins erfüllen umgekehrt lediglich die Werte von $L_{Ges} = 0$ und 2 die geforderte Bedingung. In der spektroskopischen Notation¹ entsprechen die physikalisch realisierten Fälle folglich 3P , 1D und 1S Zuständen.

Energetisch ist dabei der Triplettzustand durch die Antisymmetrie der Ortswellenfunktion begünstigt, da in diesem Falle die wechselseitige Coulombenergie aufgrund des im Mittel größeren Abstandes der Elektronen verringert ist (Hund'sche Regel). Der 3P_2 Zustand bildet somit den Grundzustand von atomarem Sauerstoff. P charakterisiert den Gesamtbahndrehimpuls $L_{Ges} = 1$, $M = 3$ dessen Multiplizität² und der Index $J=2$ den Gesamtdrehimpuls als vektorielle Summe von Gesamtbahndrehimpuls und Gesamtspin. Für einen Triplettzustand kann J drei Werte (hier: 0, 1

¹LS-Kopplung

² $M = 2S + 1$, wobei S: Gesamtspin

und 2) annehmen wobei $J=2$ für den Grundzustand die Aussage macht, daß sich Gesamtdrehimpuls und Gesamtspin hier parallel ausrichten³. Die beiden anderen möglichen Orientierungen $J=0$ bzw. 1 liegen energetisch minimal ($< 10^{-3}$ eV) darüber und sind bei atmosphärischen Temperaturen ($kT \approx 0.03$ eV) stets angeregt. In der Kurzform wird der Grundzustand daher als 3P bezeichnet.

1D ist der erste Anregungszustand von atomarem Sauerstoff. Er ist gegenüber dem Grundzustand um ≈ 2 eV angeregt. In der Troposphärenchemie kommt ihm besondere Bedeutung zu, da er aus der Photolyse von Ozon gebildet wird und energetisch in der Lage ist mit Wasserdampf das reaktionsfreudige OH-Radikal zu bilden. Die Strahlungslebensdauer des angeregten Zustandes 1D beträgt 148 s. In der Atmosphäre können Stöße mit anderen Molekülen (Stoßlöschung) als Alternativprozeß zum Strahlungsübergang die Anregungsenergie von 1D abführen. Stoßlöschung gewinnt unterhalb 250 km Höhe zunehmend an Bedeutung [Warneck].

Der zweite Anregungszustand von atomarem Sauerstoff 1S liegt bereits ≈ 4.2 eV über dem 3P Grundzustand. Er wird vor allem in der Meso- und Ionosphäre gebildet und spielt in der unteren Atmosphäre eine untergeordnete Rolle. Seine Strahlungslebenszeit beträgt 0.71 s. Stoßlöschung gewinnt ab einer Höhe von 95 km zunehmend an Bedeutung [Warneck].

Ein Energiediagramm der atomaren Sauerstoffzustände ist in Abb. 2.1 enthalten.

2.2 Molekularer Sauerstoff

Nähert man zwei Sauerstoffatome im Grundzustand 3P aus dem Unendlichen einander an, so bewirkt der Einfluß des Coulombpotentials des jeweils anderen Atoms eine Störung des Zentralpotentials im Einzelatom. Diese Störung hat zur Folge, daß der Hamiltonoperator des ungestörten atomaren Systems um einen additiven Störterm ergänzt werden muß. Die Lösung dieses Eigenwertproblems ist nach der LCAO-Methode möglich. Diese beschreibt die Ortswellenfunktion eines Elektrons im Potential beider Atome, das Molekülorbital, durch Linearkombination von Atomorbitalen. Man unterscheidet bindende und antibindende Molekülorbitale. Die Besetzung eines bindenden Molekülorbitals mit einem Elektron führt dabei zu einem Energiegewinn, welcher die Bindung der Atome möglich macht, die eines antibindenden Molekülorbitals schwächt diese Bindung. Mit zunehmender Annäherung wird die stabilisierende Wirkung bindender Molekülorbitale verstärkt, bis bei kleinen Kernabständen die Coulombabstoßung der Kerne zu dominieren beginnt. Der sich ergebende Potentialverlauf ist in Abb. 2.1 für den Grundzustand von Sauerstoff sowie seine ersten Anregungszustände dargestellt. Gebundene Zustände zeigen ein Minimum der Potentialkurve im Abstand R_e der Kerne. Das Sauerstoffmolekül kann man sich als den Zustand denken, in welchem die Kerne diesen Gleichgewichtsabstand R_e einnehmen.

Die Störung des Zentralpotentials des Einzelatoms hat zur Folge, daß die zur Charakterisierung der Molekülorbitale verwendeten guten Quantenzahlen neu definiert

³Eigenart mehr als halbvoller Unterschalen

Abbildung 2.1: Potentialkurven für die untersten Anregungszustände von Sauerstoff nach [Gilmore 1965], entnommen aus [Warneck 1988].

werden müssen. Sie werden bei Hantelmolekülen unter Berücksichtigung der Zylindersymmetrie des Potentials auf die Molekülachse bezogen [Haken 1994]. Jedes Molekülorbital wird dabei durch die guten Quantenzahlen des Systems eindeutig festgelegt. Im Falle zweiatomiger Moleküle ist die Projektion des Bahndrehimpulses auf die Molekülachse λ eine gute Quantenzahl. Über sie werden Molekülorbitale charakterisiert, und für $\lambda = 0, 1, 2 \dots$ als $\sigma-, \pi-, \delta- \dots$ Orbitale bezeichnet. Im Falle gleichgeladener Kerne kommt die Punktsymmetrie des Kernfeldes bezüglich des Zentrums zwischen den Kernen hinzu. Jedes Molekülorbital wird für solche homonuklearen Systeme durch einen weiteren Index g/u als gerade bzw. ungerade gekennzeichnet, je nach dem, ob die das Molekülorbital beschreibende Wellenfunktion sich symmetrisch oder antisymmetrisch unter Inversion der Raumkoordinaten eines Elektrons des Orbitals am Symmetriezentrum verhält. Zur Kennzeichnung der Herkunft eines Orbitals werden die nicht mehr guten Quantenzahlen n und l des Atomorbitals in der Molekülphysik weiterhin mitangegeben. Unter Berücksichtigung von Korrelationseffekten, läßt sich weiter die energetische Reihenfolge der Molekülorbitale berechnen. Ergebnis ist ein für das Sauerstoffmolekül charakteristisches Niveauschema von Molekülorbitalen. Diese können nun sukzessive unter Berücksichtigung des Pauli Prinzips mit den 16 Elektronen von Sauerstoff besetzt werden, woraus sich die Elektronenkonfiguration von Sauerstoff im Grundzustand zu

$$\sigma_g 1s^2 \sigma_u^* 1s^2 \sigma_g 2s^2 \sigma_u^* 2s^2 \sigma_g 2p^2 \pi_u 2p^4 \pi_g^* 2p^2 \quad (2.1)$$

ergibt. Ein * kennzeichnet dabei den antibindenden Charakter eines Molekülorbitals. $\pi-$ Orbitale ($\lambda = 1$) sind dabei zweifach entartet, da die Projektion des Bahndrehimpulses auf die Molekülachse unabhängig von der Umlaufrichtung der Elektronen ist. Sie bieten daher Platz für bis zu vier Elektronen.

Einer solchen Elektronenkonfiguration läßt sich in spektroskopischer Notation ein Elektronenzustand zuweisen, wenn man zusätzlich die relative Orientierung der Elektronenspins berücksichtigt. Ein solcher Elektronenzustand ist vollständig über die Valenzelektronen des Moleküls definiert, abgeschlossene Schalen tragen nicht bei. Die diesen Zustand charakterisierenden guten Quantenzahlen ergeben sich aus denen der Molekülorbitale. Für zweiatomige Moleküle sind dies die Projektionen von Gesamtbahndrehimpuls und Gesamtspin der Valenzelektronen auf die Molekülachse sowie die Parität des Zustandes. Der Elektronenzustand faßt alle diese Parameter in kompakter Form zusammen. Eine ausführliche Diskussion zu Elektronenzuständen findet sich bei [Herzberg 1950].

Der elektronische Zustand von Sauerstoff im Grundzustand lautet

$$X^3\Sigma_g^- \quad (2.2)$$

Er ergibt sich aus der Elektronenkonfiguration (2.1) wenn man berücksichtigt, daß nach der Hund'schen Regel die äußersten π -Elektronen zunächst beide π -Orbitale einfach besetzen, weil parallele Spinausrichtung energetisch begünstigt ist. Die Projektionen des Bahndrehimpulses beider Orbitale ($\lambda = +1$ und -1) addiert sich folglich zu $\Lambda = 0$, was in spektroskopischer Notation einem Σ - Zustand entspricht⁴. Daß

⁴ $\Lambda = 0, 1, 2$ entspricht einem $\Sigma-, \Pi-, \Delta$ -Zustand.

sich hier ein Σ^- - und nicht Σ^+ -Zustand bildet ist energetisch bedingt. Die parallele Spinausrichtung dieser π -Elektronen erzeugt das Triplett ${}^3\Sigma^-$. Die Index g ergibt sich aus einer geraden Anzahl von Elektronen in ungeraden Molekülorbitalen⁵, der vorgestellte Buchstabe kennzeichnet die energetische Reihenfolge von Elektronenzuständen. Dabei bezeichnet X den molekularen Grundzustand. Angeregte Zustände werden in Gruppen gleicher Multiplizität zusammengefaßt. Großbuchstaben (A, B, C ...) bezeichnen gleiche Multiplizität, Kleinbuchstaben (a, b, c ...) Zustände verschiedener Multiplizität wie die des Grundzustandes. Für Sauerstoff werden demnach Triplettzustände mit Großbuchstaben gekennzeichnet, wobei der erste Triplett-Anregungszustand mit A bezeichnet wird.

Die Symmetrie stellt insbesondere bei der Betrachtung möglicher Übergänge zwischen Zuständen eine wichtige Erhaltungsgröße dar. Sie soll daher hier kurz erläutert werden. Ohne innere Kopplungseffekte kann man sich die Teilbewegungen der Elektronen und Kerne zunächst völlig entkoppelt denken. Der Gesamtzustand eines zweiatomigen Moleküls läßt sich dann als Produkt der Bahnbewegung der Elektronen Ψ_{El} und Kerne Ψ_{Rot} , deren Vibration entlang der Kernachse $\frac{1}{r} \cdot \Psi_{Vib}$, der Spinfunktion der Elektronen $\Psi_{El.spin}$ und der der Kerne $\Psi_{Kernspin}$ bilden.

$$\Psi_{Ges} = \Psi_{El} \cdot \Psi_{Rot} \cdot \frac{1}{r} \cdot \Psi_{Vib} \cdot \Psi_{El.spin} \cdot \Psi_{Kernspin} \quad (2.3)$$

Die Parität dieses Gesamtzustandes ist definiert durch das Verhalten von Ψ_{Ges} bei Inversion aller Teilchenkoordinaten bezüglich des Punktsymmetriezentrums im Zentrum zwischen den Kernen. Der Drehimpuls der Spinfunktionen ist invariant unter einer solchen Inversion, ebenso wie die Vibrationsfunktion der Kerne, welche lediglich vom Betrag, nicht von der Richtung des Kernabstandes abhängt. Aus dem $-$ Zeichen bei Σ^- folgt für Moleküle mit symmetrischem Kernpotential die Inversionsantisymmetrie der Elektronenbewegung Ψ_{El} [Herzberg 1950] und die Symmetrie der Molekülrotation verhält sich bei Σ Zuständen wie -1^N ; N = Gesamtdrehimpuls ohne Spin⁶. Die Parität des Gesamtzustandes ist demnach negativ für gerades N und positiv für ungerades N .

Für homonuklearen Sauerstoff (${}^{16}\text{O}_2$) kommt nun eine Eigenschaft des Kernspins hinzu. Der Kernspin dieser mit 99.5% Isotopenhäufigkeit weitaus häufigsten Form molekularen Sauerstoffs, ist ganzzahlig $I = 0$. Sauerstoffkerne sind also Bosonen. Unter Kernvertauschung (Inversion der Kernkoordinaten bzgl. des Symmetriezentrums) muß die Gesamtwellenfunktion also ihr Vorzeichen beibehalten. Eine Kernvertauschung kann man sich zusammengesetzt denken aus einer Inversion der Ortskoordinaten aller Teilchen und anschließender Rücktransformation lediglich derer der Elektronen. Das Verhalten des Gesamtzustandes unter der ersten Operation wird durch die Parität des Gesamtzustandes beschrieben, das unter Rücktransformation der Raumkoordinaten der Elektronen wird durch den Index g ausgedrückt. Die Symmetrie des Gesamtzustandes ergibt sich nach Multiplikation der Symmetrie beider Operationen, wobei g einem Faktor $+1$ gleichgesetzt wird⁷. Die Forderung nach

⁵Symmetrieverhalten der Gesamtwellenfunktion unter räumlicher Spiegelung aller Elektronen.

⁶Elektronenbahndrehimpuls plus Molekülrotation

⁷u einem Faktor -1

positiver Symmetrie der Gesamtwellenfunktion wird also nur von den Zuständen positiver Parität erfüllt. Bei homonuklearem Sauerstoff sind folglich nur Rotationsniveaus mit ungeradem N existent, jedes zweite ist nicht physikalisch reell.

Für heteronuklearen Sauerstoff (z.B. $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$) gilt diese Kernvertauschungssymmetrie nicht. Für diese, mit 0.5% Isotopenhäufigkeit vorkommende Form molekularen Sauerstoffs sind Rotationsniveaus für gerades wie ungerades N realisiert.

Die ersten angeregten Zustände von Sauerstoff ergeben sich, wenn ein Spin der äußersten π -Elektronen in 2.1 umklappt. Je nachdem ob sich beide Elektronen anschließend in einem oder verschiedenen Orbitalen befinden ergeben sich der $a^1\Delta_g$ oder $b^1\Sigma_g^+$ Zustand.

Analog der Vorgehensweise beim Grundzustand lassen sich für die erste angeregte Elektronenkonfiguration von Sauerstoff

$$\sigma_g 1s^2 \sigma_u^* 1s^2 \sigma_g 2s^2 \sigma_u^* 2s^2 \sigma_g 2p^2 \pi_u 2p^3 \pi_g^* 2p^3 \quad (2.4)$$

sechs gebundene Zustände finden. Diese sind $c^1\Sigma_u^-, ^1\Delta_u, ^1\Sigma_u^+, A^3\Sigma_u^+, A^3\Delta_u$ und $B^3\Sigma_u^-$.

Für diese Arbeit von Bedeutung sind die Übergänge aus dem Grundzustand in die drei nach ihrem Entdecker *Dr. Herzberg* [1932] benannten Herzberg Zustände.

$$\begin{aligned} \text{Herzberg I : } & A^3\Sigma_u^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^- \\ \text{Herzberg II : } & c^1\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^- \\ \text{Herzberg III : } & A^3\Delta_u \leftarrow X^3\Sigma_g^- \end{aligned} \quad (2.5)$$

Diese verbotenen Übergänge absorbieren im UV zwischen 242.7 nm und 286.5 nm wobei die Konvergenzstelle der drei Banden bei 242.7 nm zusammenfällt. Unterhalb dissoziiert Sauerstoff in sich anschließenden Herzberg Kontinuum in atomaren Sauerstoff im 3P Grundzustand, vgl. Abb. 2.1.

Im Folgenden sollen die Bandensysteme unter dem Blickwinkel der Auswahlregeln betrachtet werden. Dabei gelten generell, unabhängig vom Hund'schen Kopplungsfall folgende Auswahlregeln für elektrische Dipolstrahlung streng:

$$\text{Gesamtdrehimpuls } J : \quad \Delta J = 0, \pm 1 \quad \text{nicht } J = 0 \rightarrow J = 0 \quad (2.6)$$

$$\text{Paritätswechsel :} \quad + \leftrightarrow - \quad + \not\leftrightarrow + \quad - \not\leftrightarrow - \quad (2.7)$$

$$\text{Inversionssymmetrie von } \Psi_{E1} \quad g \leftrightarrow u \quad g \not\leftrightarrow g \quad u \not\leftrightarrow u \quad (2.8)$$

Diese Auswahlregeln können also nicht durch Störung von außen oder innere Kopplungen der Drehimpulse gelockert werden.

Für schwache LS-Kopplung (Hund'scher Fall b) wie sie insbesondere Σ Zuständen von Sauerstoff gegeben ist gelten zusätzlich:

$$\text{Bahnauswahlregel :} \quad \Delta \Lambda = 0, \pm 1 \quad (2.9)$$

$$\text{Interkombinationsverbot :} \quad \Delta \Sigma = 0 \quad (2.10)$$

$$\text{Für } \Sigma - \Sigma \text{ Übergänge :} \quad \Sigma^+ \not\leftrightarrow \Sigma^- \quad (2.11)$$

$$\Delta N \neq 0 \quad (2.12)$$

System	Gl. 2.9	Gl. 2.10	Gl. 2.11	Gl. 2.12
Herzberg I	✓	✓	†	†
Herzberg II	✓	†	✓	✓
Herzberg III	†	✓	✓	✓

✓: Auswahlregel hält

†: Auswahlregel ist verletzt

Tabelle 2.1: Die von den Herzberg Bandensystemen verletzten approximativen Auswahlregeln.

In 2.10, Interkombinationsverbot bezeichnet Σ in der üblichen spektroskopischen Notation die Projektion des Elektronenspins auf die Molekülachse. Die Auswahlregeln 2.11 und 2.12 sind von Bestand, wenn sich Elektronenbewegung und Rotationsbewegung nach 2.3 trennen lassen.

Die Herzberg Systeme werden aufgrund einer Verletzung der Auswahlregeln 2.9 - 2.12 als verbotene Übergänge klassifiziert. Tab. 2.1 stellt die in den einzelnen Systemen verletzten Auswahlregeln zusammen. Sie sind dennoch mit extrem kleiner Übergangswahrscheinlichkeit beobachtbar, weil durch die innere Kopplung von Drehimpulsen obige Separation eine idealisierte Annahme ist. Haben in diesem Falle die rigorosen Auswahlregeln 2.6 - 2.8 weiterhin Bestand, so können Übergänge entgegen der zusätzlich eingeführten Regeln 2.9 - 2.12 dennoch erfolgen. Der Produktzustand nach 2.3 stellt in diesem Falle eine Näherung zur Beschreibung der Gesamtwellenfunktion des Moleküls dar, und muß genauer in einer Reihe von Produktzuständen gleicher Symmetrie (unter Kernvertauschung) entwickelt werden. Im Falle des Herzberg I Systems zeigt [*Present* 1935], daß einfache Mischung die Intensitätsverhältnisse dieses Bandensystems nur unzureichend erklären kann. Heutige Modellrechnungen verwenden eine dreifache Mischung des Grundzustandes mit zwei Zuständen⁸, ${}^3\Pi$ und $B^3\Sigma_u^-$, und sind damit in der Lage quantitative Übereinstimmung mit den gemessenen Intensitäten zu erreichen [*Huestis et al.* 1994]. Das Herzberg II System kann durch Berücksichtigung eines Übergangsmomentes modelliert werden und steht in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Das schwächste der drei Systeme, Herzberg III wurde von [*Kerr and Watson* 1986] in einem Teilbereich des gesamten Spektrums modelliert. Die Übertragbarkeit auf den gesamten Bereich des Herzberg III Systems ist experimentell nicht überprüft [*Huestis et al.* 1994].

Das Spektrum von Sauerstoff läßt sich mit den hier erläuterten Symmetrien und Auswahlregeln nun verstehen. Abb. 2.2 zeigt als Beispiel einen Ausschnitt aus dem Energiediagramm für homonuklearen Sauerstoff. Horizontal eingezeichnet sind die einzelnen Rotationsniveaus, energetisch nach N geordnet⁹. Mit der Feinstrukturaufspaltung durch eine relative Orientierung des Spins der beiden Triplettzustände zu N ergeben sich die Rotationstripletts (J). Am rechten Rand sind die Paritäten des Gesamtzustandes für jeden Rotationszustand eingezeichnet. Aufgrund des Kernspi-

⁸Jeder Zustand kann LS oder LN koppeln.

⁹Hunds Fall b

Abbildung 2.2: Energieniveau Diagramm des Herzberg I Übergangs (Ausschnitt), nach [Herzberg 1952].

neffektes ist für beide Elektronenzustände bei homonuklearem Sauerstoff nur jedes zweite N realisiert. Elektronische Dipolübergänge mit $\Delta N = 1$ (P-, R-Zweige) werden weder für homonuklearen noch für heteronuklearen Sauerstoff beobachtet. Sie sind aufgrund der Auswahlregel 2.7 streng verboten. Das Spektrum wird folglich dominiert von Übergängen mit $\Delta N = 0$ (Q-Zweige). Dabei besteht jeder dieser Q-Zweige aus sieben Einzelübergängen zwischen den Triplets. Das Auftreten dieser Zweige ist ein Verstoß gegen die approximierete Auswahlregel 2.12 und wird aufgrund der Wechselwirkung von Elektronenbewegung und Hantelrotation möglich. Zu beiden Seiten des Q-Zweiges liegen drei schwächere O- und S-Zweige. Ihr Auftreten wird durch eine Spin-Bahn Kopplung der Elektronen möglich [*Present* 1935]. Diese Struktur ist für homo- und heteronuklearen Sauerstoff gleich. Im Spektrum von heteronuklearem Sauerstoff sind jedoch zusätzlich Übergänge zwischen Rotationsniveaus mit geradzahligem N möglich. Ihnen überlagern jedoch Absorptionen der Herzberg II und Herzberg III Bandensysteme, weshalb eine eindeutige Identifizierung bei der in dieser Arbeit verwendeten Auflösung nicht möglich ist.

Die einzelnen Rotationsübergänge haben einen Abstand zwischen 0.1 und $2 \frac{1}{cm}$. Bei Atmosphärendruck zeigen sie eine Druckverbreiterung von $0.09 \frac{1}{cm}$ [*Yoshino et al.* 1994]. Für ihre vollständige Auflösung ist ein Auflösungsvermögen > 450000 nötig. Eine weitere Diskussion des Herzberg I Systems wird in Abschn. 6.1.1 gegeben. Insgesamt berechneten *Saxon und Liu* [1977] 62 Anregungszustände von Sauerstoff. In dieser Arbeit wurden Ein- und Zweielektronenanregungen unter Beteiligung von fünf dieser Anregungszustände beobachtet. Die gemessenen Absorptionen sind in Kap. 6 zusammengestellt.

Eine ausführliche Klassifizierung verbotener Übergänge, sowie eine Zusammenstellung der in den einzelnen Kopplungsfällen geltenden Auswahlregeln findet sich bei [*Herzberg* 1950].

Kapitel 3

Differentielle Optische Absorptions Spektroskopie

DOAS ist eine heute weit verbreitete Methode zur Bestimmung von Spurenstoffkonzentrationen in Troposphäre und Stratosphäre. Die Hauptvorteile dieser Meßmethode sind eine hohe Empfindlichkeit, gute Selektivität, gute Zeitauflösung und die Fähigkeit zur in-situ Messung zahlreicher Spezies mit dem gleichen Instrument [Platt 1994]. Im Folgenden soll die DOAS Methode erläutert werden. Dabei wird, ausgehend von absoluter Absorptionsspektroskopie, das Grundprinzip differentieller Absorption erläutert, und anschließend ein Einblick in die Methoden heutiger DOAS-Anwendung gegeben.

3.1 Absorptionsspektroskopie

Die Absorptionsspektroskopie nutzt die Abschwächung eines Lichtstrahls beim Durchgang durch ein absorbierendes Medium zur Charakterisierung der darin enthaltenen absorbierenden Substanzen. Die Abschwächung wird funktional durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben:

$$I(\lambda, L) = I_0(\lambda) \exp^{-\sigma(\lambda) \cdot C \cdot L} \quad (3.1)$$

Dabei bedeuten I_0 die einfallende Intensität, I die verbleibende Intensität nachdem die Wegstrecke L in einem Medium mit dem spezifischen Wirkungsquerschnitt $\sigma(\lambda)$ und einer Konzentration C durchlaufen wurde.

Ist die einfallende Intensität I_0 bekannt, kann durch Messen der geschwächten Intensität I nach dem Absorber die optische Dichte des Absorbers bestimmt werden:

$$OD(\lambda) = \ln \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \quad (3.2)$$

Bei Kenntnis von $\sigma(\lambda)$ und der im Absorber zurückgelegten Wegstrecke L läßt sich dessen Konzentration C berechnen:

$$C = \frac{OD(\lambda)}{\sigma(\lambda) \cdot L} \quad (3.3)$$

Diese sogenannte absolute Absorptionsspektroskopie ist jedoch lediglich im Labor von praktischem Nutzen. Nur hier läßt sich der Absorber entfernen und die einfallende Intensität nach Durchstrahlung von Vakuum bestimmen.

In der freien Atmosphäre ist die Bestimmung der Ausgangsintensität I_0 nicht möglich. Hier führt die Anwesenheit der Atmosphäre stets zu einer Abschwächung von I_0 . Absorption durch Luftmoleküle, sowie Streuprozesse an Molekülen (Rayleigh-Streuung) und atmosphärischen Aerosolen (Mie-Streuung) tragen zu einer Extinktion des Lichtes bei. In der freien Atmosphäre ist absolute Absorptionsspektroskopie in dieser ursprünglichen Form nicht durchführbar.

3.2 DOAS – das Grundprinzip

Mit der Einführung der Differentiellen Optischen Absorptions Spektroskopie im Jahre 1978 durch *Platt* [1978] wurde eine Methode vorgestellt, welche auf die Bedingungen in der Atmosphäre zugeschnitten ist. Das grundlegende Prinzip von DOAS liegt in der Trennung atmosphärischer Absorption in einen in der Wellenlänge niederfrequenten und einen hochfrequenten Anteil. DOAS konzentriert sich auf die Analyse der hochfrequenten Anteile, welche sich als schmale Absorptionsbanden im gemessenen Spektrum zeigen [*Platt et al.* 1979; *Perner und Platt* 1979; *Brauers et al.* 1995]. Niederfrequente, oft auch als breitbandig bezeichnete Anteile sowie Extinktion durch Streuprozesse werden in der Definition eines neuen I'_0 berücksichtigt. Der Wirkungsquerschnitt in Gl. (3.1) wird also in einen breitbandigen Anteil und einen, sich schnell mit der Wellenlänge ändernden differentiellen Anteil separiert:

$$\sigma(\lambda) = \sigma_{\text{breit}}(\lambda) + \sigma'(\lambda) \quad (3.4)$$

In der Praxis wird diese grundlegende Separation von σ durch eine mathematische Hochpaßfilterung erreicht. Hierauf wird in Abschnitt 6.3 noch näher eingegangen werden.

Durch Einsetzen der Definition des Wirkungsquerschnitts nach Gl. (3.4) in Gl. (3.1), ergibt sich eine neue Form des Lambert-Beerschen Gesetzes wie es für DOAS-Messungen in der Atmosphäre Anwendung findet, vgl. Abb. 3.1.

$$\begin{aligned} I(\lambda, L) &= I_0(\lambda) \exp^{-(\sigma_{\text{breit}}(\lambda) + \sigma'(\lambda)) \cdot C \cdot L} \cdot \exp^{-(\mu_{\text{Rayleigh}}(\lambda) + \mu_{\text{Mie}}(\lambda)) \cdot L} \\ &= I'_0(\lambda) \exp^{-\sigma'(\lambda) \cdot C \cdot L} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Hierbei wurde eine Extinktion von Meßlicht durch Rayleigh-Streuung an Molekülen und Mie-Streuung an atmosphärischen Aerosolen durch die Streukoeffizienten $\mu_{\text{Rayleigh}}(\lambda)$ und $\mu_{\text{Mie}}(\lambda)$ berücksichtigt. In der Definition von I'_0 sind nun das ursprünglich von der Lampe emittierte I_0 , sowie alle breitbandigen Anteile zur Extinktion zusammengefaßt. Der Vorteil dieser Notation ist, daß dieses I'_0 auch bei Messungen in der Atmosphäre zugänglich ist. Wie in Abbildung 3.1 ersichtlich, läßt es sich durch lineare Interpolation zwischen den Flanken einer Absorptionsbande nach Gl. (3.6) ermitteln.

$$I'(\lambda) = I(\lambda_1) + \frac{I(\lambda_2) - I(\lambda_1)}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot (\lambda_0 - \lambda_1) \quad (3.6)$$

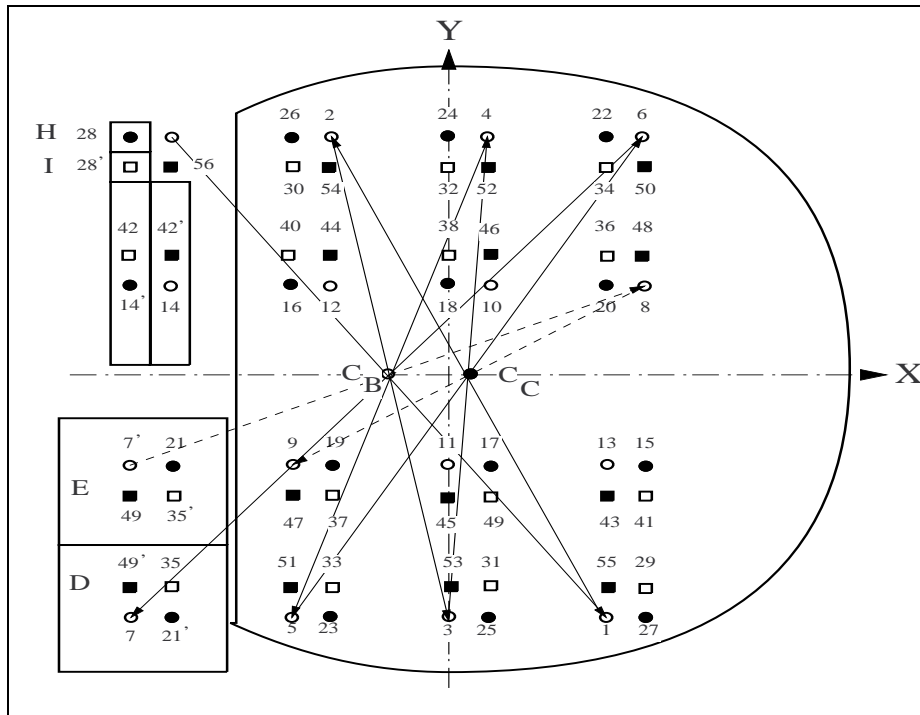


Abbildung 3.1: Das für absolute Absorptionsmessungen notwendige I_0 ist in der freien Atmosphäre nicht zugänglich. Die ursprüngliche DOAS Methode verwendete daher ein I'_0 welches sich durch lineare Interpolation des spektralen Verlaufes neben der Bande errechnen läßt.

In Analogie zu der in Gl. (3.2) definierten optischen Dichte gestattet dies nun die Definition einer differentiellen optischen Dichte (differentielle Größen werden hier gestrichen gekennzeichnet),

$$OD'(\lambda) = \ln \frac{\overset{\cdot}{I}'_0(\lambda)}{\overset{\cdot}{I}'(\lambda)} \tag{3.7}$$

und bei Kenntnis des oben eingeführten differentiellen Wirkungsquerschnittes erlaubt dies die Berechnung der Konzentration des Spurenstoffes

$$C = \frac{OD'(\lambda)}{\overset{\cdot}{\sigma}'(\lambda) \cdot L} \tag{3.8}$$

Die bisherigen Betrachtungen berücksichtigen die Anwesenheit von nur einem absorbierenden Spurenstoff. Ob diese Vereinfachung bei Messungen in der Atmosphäre erlaubt ist, hängt stark vom betrachteten Wellenlängenbereich ab. Von allgemeiner Aussage ist daher Gl. 3.9, welche die Absorption von N Spurenstoffen berücksichtigt

$$\overset{\cdot}{I}'(\lambda, L) = \overset{\cdot}{I}'_0(\lambda) \exp^{-\sum_{i=1}^N \overset{\cdot}{\sigma}'_i(\lambda) \cdot C_i \cdot L} \tag{3.9}$$

3.3 DOAS – in heutiger Praxis

Je nach Spurengasen und beobachtetem Wellenlängenbereich kann es vorkommen, daß sich die Absorptionsbanden einzelner Absorber im gemessenen Spektrum überlagern. Werden zwei Absorptionsbanden im Rahmen der spektralen Auflösung des Spektrographen nicht mehr separiert so ist die Bestimmung der Konzentration nach Gl. (3.8) nicht mehr eindeutig.

Heute werden numerische Methoden zur Bestimmung der Spurenstoffkonzentration eingesetzt [Rudolf 1993; Stutz 1996]. Im Allgemeinen müssen hierzu die Absorptionsstrukturen der untersuchten Spurenstoffe (Referenzspektren Ref_i) bei wohldefinierter Konzentration bekannt sein. Sie können entweder im Labor gemessen oder als gegenüber der Auflösung der verwendeten Apparatur höher aufgelöster Wirkungsquerschnitt der Literatur entnommen werden.

Im allgemeinen variieren Auflösung und Eigenschaften der Abbildung von Gerät zu Gerät und mit dem Wellenlängenbereich. Zu ihrer Charakterisierung wird daher in jedem Messbereich die Apparatfunktion H des Gerätes bestimmt. Sie ist definiert als die gemeinsame Antwortfunktion von Spektrograph und Detektor beim Einkoppeln von monochromatischem Licht in den Spektrographen, und wird für jedes Gerät als das Spektrum einer atomaren Emissionslinie (z.B. Hg- oder Ne-Linie) bestimmt. Zur numerischen Anpassung zweier Spektren, welche mit verschiedenen Apparaturen aufgenommen wurden werden diese Effekte durch Faltung jedes Spektrums mit der Apparatfunktion des anderen Gerätes (kreuzweise Faltung) berücksichtigt¹.

$$I_H(j) = \sum_{j_k=j_u}^{j_o} I(j + j_k) \cdot H(j_k) \quad (3.10)$$

In dieser Notation ist einer Diskretisierung des kontinuierlichen Spektrums in Signale I der einzelnen Kanäle j Rechnung getragen, wie sie bei Aufnahme je eines Spektrums durch die in Kap. 4 beschriebene Apparatur erfolgt. Das Signal eines Kanals j nach der Faltung $I_H(j)$ entspricht in dieser Form einer gewichteten Summation über die Signale der Nachbarkanäle $(j+j_k)$. j_k bezeichnet dabei einen Laufparameter über die Breite der Apparatfunktion relativ zu ihrem Maximum. Eine solche Faltung erfolgt für alle Kanäle j eines Spektrums.

Wird der Wirkungsquerschnitt der Literatur entnommen ist diese kreuzweise Faltung oft aufgrund der Unkenntnis der Apparatfunktion des zur Wirkungsquerschnittsbestimmung verwendeten Spektralapparates nicht möglich.

Im Meßbetrieb wird zur Spurenstoffkonzentrationsbestimmung zunächst ein Referenzspektrum jedes Spurenstoffes im später betrachteten Spektralbereich aufgenommen. Die Konzentration dieses Referenzspektrums ist dabei zunächst nicht von Bedeutung, vielmehr kommt es darauf an, eine Referenz mit gleichen abbildenden Eigenschaften der Apparatur wie die der auszuwertenden Meßspektren zu erzeugen. Zur numerischen Auswertung werden alle Spektren logarithmiert, um einen linearen Zusammenhang zwischen Konzentration und Größe ihrer differentiellen Struktur

¹Zur Faltung ist die Normierung der Apparatfunktion nötig.

herzustellen, vgl. Gl. 3.5. Das Meßspektrum in digitaler Form wird nun durch Linearkombination der Referenzspektren modelliert [Stutz 1996; Stutz und Platt 1995]. Die Koeffizienten werden dabei nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate [Bevington 1969] dem Meßspektrum optimal angepaßt.

$$I_{\text{Model}}(j) = P(j) + \sum_{i=1}^n a_{1,i} \cdot \text{Ref}_i(j) \quad (3.11)$$

$$\text{RS}(j) = I_{\text{Meß}}(j) - I_{\text{Model}}(j) \quad (3.12)$$

$$\sum_{j=j_u}^{j_o} [\text{RS}(j)]^2 \stackrel{!}{=} \text{minimal} \quad (3.13)$$

Dabei steht j für den gerade betrachteten Kanal des Auswertebereiches $[j_u, j_o]$, $P(j)$ ist ein additives Polynom, welches breitbandige Variationen ausgleicht. $\text{RS}(j)$ bezeichnet hier die Reststruktur der Anpassung. Sie beinhaltet alle nicht erklärbaren Strukturen, welche z.B. von der Variation der Lichtquelle, Effekten der Photodiodenzeile, aber auch fremden Absorbern verursacht werden². Das Ergebnis der numerischen Modellierung des Meßspektrums nach Gl. (3.11) - (3.13) sind die Skalierungsfaktoren $a_{1,i}$. Um aus diesen auf die Spurenstoffkonzentration schließen zu können, werden die Referenzen unbekannter Konzentration einer Referenz bekannter Konzentration C_{Ref} (gefalteter Wirkungsquerschnitt, Laborreferenz) in einem Bereich optimaler Übereinstimmung erneut numerisch angepaßt. Ergebnis dieser Anpassung sind die Skalierungsfaktoren $a_{2,i}$. Die Bestimmung der Spurenstoffkonzentration ist nun wie folgt möglich:

$$C_{i,\text{Meß}} = \frac{a_{1,i} \cdot a_{2,i} \cdot C_{\text{Ref}} \cdot L_{\text{Ref}}}{L_{\text{Meß}}} \quad (3.14)$$

Wird bei der zweiten Anpassung ein Wirkungsquerschnitt verwendet, so ist $C_{\text{Ref}} \cdot L_{\text{Ref}} = 1$ (die Einheiten ändern sich dann). Dieser indirekte Weg der Konzentrationsbestimmung minimiert somit Effekte, welche aus der Unkenntnis einer Apparatefunktion resultieren.

Für die Modellierung des Meßspektrums können lineare Methoden [Rudolf 1993] sowie nichtlineare Methoden [Janssen 1994; Stutz 1996; Tuckermann 1996] zur Anpassung der Referenzen verwendet werden. Erstere skalieren die Referenzen lediglich, während zweitere zusätzlich deren Verschiebung und Dehnung zulassen. Dabei erhöht die numerische Verschiebung und Dehnung die Genauigkeit der Anpassung und gleicht insbesondere Unterschiede in der Dispersion von Spektren sowie eine Verschiebung z.B. verursacht durch thermische Drift aus. Beide Methoden haben den wesentlichen Vorteil, daß sie nicht nur die Tiefe einer einzigen Absorptionsbande, sondern die vollständige differentielle Struktur eines Absorbers über den auszuwertenden Bereich nutzen. Dies schließt insbesondere Parameter wie die Bandenform und die relative Stärke verschiedener Absorptionsbanden mit ein. Jeder Absorber kann so anhand seines spezifischen Fingerabdrucks im Meßspektrum eindeutig identifiziert werden.

²Im Idealfall bleibt hier nur das Rauschen der Elektronik und der Photoelektronenstatistik übrig

Kapitel 4

Die Meßapparatur

Der klassische Aufbau eines DOAS Lang-Pfad-Gerätes, wie er von *Platt et al.* [1979] verwendet wurde, besteht aus einer Lichtquelle, im Brennpunkt eines Teleskopspiegels zu Beginn der Absorptionsstrecke, welcher das Licht parallelisiert in die Atmosphäre sendet, und einer Empfangseinheit am deren Ende, welche das Licht nach Durchlaufen derselben auf den Eingangsspalt eines Spektrographen fokussiert. Im Spektrographen wird das Licht spektral zerlegt und vom Detektor in ein Analogsignal transformiert. Anschließend werden die Daten digitalisiert und im Computer gespeichert. Dieser ursprüngliche Aufbau wurde seitdem weiterentwickelt, findet so aber auch heute noch Anwendung [*Goutail et al.* 1993]. Im allgemeinen hat sich heute der Einsatz von Retroreflektoren [*Hübler et al.* 1984; *Axelsson et al.* 1990] durchgesetzt, welche an Stelle der Empfangseinheit am Ende der Absorptionsstrecke den Strahl in sich rückführen und so die Stabilität von Lang-Pfad DOAS Systemen erhöhen. Bei diesem Aufbau sind Sende- und Empfangseinheit in einem Bauteil am Anfang der Wegstrecke zusammengefaßt. Die hier durchlaufene Absorptionsstrecke liegt je nach betrachtetem Wellenlängenbereich und Sichtverhältnissen zwischen 100 m und 10 km. Dabei wird die ermittelte Spurenstoffkonzentration über das durchstrahlte Luftvolumen von 50 m bis 5 km gemittelt. Ist diese Mittelung zur großräumigen Untersuchung luftchemischer Prozesse oftmals wünschenswert, können örtliche Schwankungen mit diesem Aufbau nur in eingeschränkter Form erfaßt werden.

Für die Bestimmung lokaler Spitzenkonzentrationen in Ballungsgebieten gewinnen Vielfachreflexionssysteme zunehmend an Bedeutung. Diese reduzieren das durchstrahlte Luftvolumen durch mehrfache Faltung des Lichtstrahls drastisch, und erhöhen so die Ortsauflösung der Messung.

Die hier vorgestellte Arbeit verwendet eine Weiterentwicklung des stabilisierten White-Systemes von 1976 [*White* 1976] mit einer Basislänge von 15 m [*Ritz* 1992]. Dabei bleibt der prinzipielle Aufbau des oben beschriebenen DOAS-Systemes erhalten. Hinzu kommt lediglich der optische Aufbau des White-Systems. Auch sind Sende- und Empfangsteleskope nicht mehr in einem Bauteil vereinigt. Es wurde ein System aus sphärischen Hohlspiegeln zur Ein- und Auskopplung des Lichtstrahls in die White-Zelle verwendet [*Semke* 1989] was störende Absorptionen der bisher verwendeten Optik [*Ritz* 1992; *Pundt* 1993] beseitigt. Spektrograph und Detektor,

sowie die zum Betrieb notwendige Elektronik sind baugleich zu den entsprechenden Bauteilen des Lang-Pfad Systems.

Für die hier vorgestellten Untersuchungen wurde eine Referenzzelle aufgebaut, welche es gestattet das gesamte White-System in einer künstlichen Atmosphäre zu betreiben.

Dieses Kapitel beschreibt die aufgebaute Apparatur. Im ersten Teil werden die für Messungen im solarblinden UV kommerziell erhältlichen Lichtquellen im Hinblick auf ihre Strahlungsleistung und UV-Stärke verglichen. Die Beschreibung des White-Systems erfolgt im zweiten Teil und geht auf die im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute Komponenten, sowie seine Funktionsweise ein. Im daran anschließenden dritten Teil soll die Referenzzelle beschrieben werden, wobei auf den mechanischen Aufbau, die Gasversorgung, sowie Leckagen des Systems eingegangen wird. Im darauffolgenden vierten und fünften Teil werden Einzelheiten des Spektrographen und des Detektors besprochen.

4.1 Die Lichtquelle

Die Lichtquelle ist Ausgangspunkt aller absorptionspektroskopischen Messungen. Dabei können je nach Anwendungsbereich natürliche oder künstliche Lichtquellen verwendet werden. DOAS-Messungen stratosphärischer Spurenstoffsäulendichten benutzen im Zenith gestreutes Sonnenstreulicht [Noxon 1975; Otten 1997], Sonnendirektlicht oder Mondlicht [Wagner 1994] als Meßlicht. Für die Messung troposphärischer Spurenstoffkonzentrationen werden meist künstliche Lichtquellen eingesetzt. Prinzipiell lassen sich hier die Glühemissionslampen von den Bogenlampen unterscheiden. Beide Lampen sind Temperaturstrahler, sogenannte graue Strahler, bei denen die relative spektrale Strahldichtevertelung alleine von der Temperatur abhängt. Für absolute Aussagen muß weiterhin der Emissionsgrad des grauen Strahlers bekannt sein. In der Praxis hat sich die Angabe einer Farbtemperatur¹ durchgesetzt, welche die Temperatur eines schwarzen Strahlers kennzeichnet welcher den gleichen Farbeindruck wie die zu charakterisierende Lichtquelle hervorrufen würde. Im Sichtbaren stimmt diese mit der wahren Temperatur des grauen Strahlers überein.

Bei den Glühemissionslampen wird eine Glühwendel im Inneren eines Quarzkolbens erhitzt, und so zum Leuchten gebracht. Die von Glühemissionslampen erreichbare Farbtemperatur ist durch die Verdampfungstemperatur von Wolfram beschränkt, welcher sich auf dem Quarzkolben niederschlagen würde und so die Intensität stark reduzieren würde. Durch den Zusatz von Halogenen kann diese Wolframkondensation stark verringert werden und macht Farbtemperaturen von bis zu 3400 K möglich. Haben diese handelsüblichen Halogenlampen durchaus noch Entwicklungspotential für spektroskopische Anwendungen im sichtbaren Spektralbereich, so fällt ihre Intensität im UV drastisch ab. Für Messungen im UV werden daher Lampen höherer Farbtemperatur benötigt. Auch ist eine kleindimensionierte Strahlregion wünschenswert, um

¹Die Farbtemperatur ist eine photometrische Einheit. Ihre Verwendung zur Charakterisierung der absoluten spektralen Strahldichte eines Temperaturstrahlers ist nicht korrekt.

		XBO _{ozon}	Hanovia _{ozonfrei}	Hanovia _{ozon}
Farbtemperatur	[K]	6000	6000	
Leistung	[W]	450	500	
Betriebsstrom	[A]	25-27.5	30-32	
Kolbendurchmesser	[mm]	29	25	
Elektrodenabstand	[mm]		0.89	
Größe des Lichtbogen- fußpunktes	[mm ²]	0.9 × 2.7	0.3 × 0.3	
Druck, kalt	[bar]	2-3	2-8	
Betriebsdruck	[bar]	6-30	50-70	
Lebensdauer	[h]	2000	200	
relative Intensität 290 nm	[%]	10-15	100	90
245 nm	[%]	50	100	170

Tabelle 4.1: Ausgewählte technische Daten zu drei gebräuchlichen Typen von Xenon-Bogenlampen. Angaben nach [OSRAM 1994; LOT-Oriel 1993; LOT-Oriel 1996].

maximale Intensitätseinkopplung bei der vergrößernden Abbildung in die Apparatur zu gewährleisten. Beide Voraussetzungen werden von Xe-Hochdruckbogenlampen erfüllt. Bei ihnen wird Xe-Gas unter hohem Druck (50 bis 70 bar) in einem Lichtbogen zwischen zwei Elektroden plasmatisiert. Das Spektrum dieser Lampen ist eine Kombination aus thermischer Strahlung des erzeugten Plasmas mit überlagerten Xe-Linien. Mit ihnen werden Farbtemperaturen von 6000 K erreicht. Im folgenden sollen verschiedene Ausführungen dieser 'künstlichen Sonnen' für ihre Anwendungen bei Messungen im UV verglichen werden.

4.1.1 Outputniveau und UV-Intensität

Bei den in diesem Abschnitt verglichenen Lampen handelt es sich um Xe-Bogenlampen des Typs XBO-450W ozon (Fa. Osram, München), Hanovia 500W ozonfrei und Hanovia 500W ozon (beide Fa. ORC, Azuso, CA, USA). Sie unterscheiden sich in nach technischen Daten, Bauart und den zur Herstellung verwendeten Materialien. Eine Übersicht der wichtigsten Kenndaten gibt Tab. 4.1.

Ein absoluter Vergleich dieser drei Lampentypen wird von einer Reihe von Parametern erschwert. Zum einen gibt der Hersteller Lampenschwankungen bei aus einer Charge gefertigten Lampen von 15%, im UV noch wesentlich höher an. Zum anderen spielen Faktoren wie die Vorgeschichte der Lampe, sowie das zur Herstellung des Lampenkolbens verwendete Quarz eine wesentliche Rolle. Dem hiesigen Vergleich zugrunde liegenden Lampenspektren wurden über den kurzen Lichtweg des White-Systems aufgenommen. Die nach einem Lampenwechsel nötige Neujustage des Systems schlägt mit ca. 25% zu Buche. Die wohl unkalkulierbarste Fehlerquelle liegt jedoch in der Vorgeschichte der Lampe. Dabei spielt die Anzahl der bereits erfolgten Zündvorgänge, sowie das Alter der Lampe die entscheidende Rolle. Bei jedem Zündvorgang aus dem kalten Zustand löst der für den Aufbau des Zündkanals

nötiger erhöhter Lampenstrom Wolfram aus dem Kathodenmaterial. Dieses scheidet sich auf dem Lampenkolben nieder und führt so zu einer Lichtminderung. Aber auch ohne Zündung scheinen die Lampen einem Alterungsprozeß zu unterliegen. So zeigten im Rahmen dieser Diplomarbeit frisch vom Hersteller bezogene ozonproduzierende Hanovia Lampen gegenüber 6 Monate alten Lampen gleichen Typs, bei sonst gleicher Apparatur einen um einen Faktor 3 höheren spektralen Fluß im UV (bei 270 nm) Baugleiche Lampen aus der selben Lieferung zeigten 2 1/2 Monate später nur noch den halben Wert.

Die hier gewonnen Lampenspektren lassen jedoch einen relativen Verlauf des Intensitätsverlaufs unterhalb von 300 nm zu. Unter der Annahme etwa gleicher Transmission der für verschiedene Lampentypen verwendeten unterschiedlichen Quarze oberhalb von 300 nm wurde die Intensität der ozonproduzierenden Hanovia Lampe auf die der ozonfreien normiert² Als relative Intensitätsänderung wurde die Abweichung der beiden Lampen, bezogen auf das Niveau der ozonfreien Lampe untersucht. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tab. 4.1 aufgeführt. Dabei fällt auf, daß die ozonproduzierende Hanovia Lampe nicht über den gesamten Bereich die intensitätsstärkere Lampe ist. Vielmehr liegt ihre Intensität im Bereich zwischen 300 nm und 255 nm etwa 10 % unter der der ozonfreien³. Erst im Bereich unterhalb von 255 nm überwiegt ihre Strahlleistung der der ozonfreien um ca. 60 %. Der hier mit 255 nm angegebene Break-even-point variiert im Rahmen der vom Hersteller angegebenen Lampenschwankungen von 30 % zwischen 257 nm und 250 nm. Es sei hier erwähnt, daß der zur Streulichtreduktion sehr hilfreiche Bandpaßfilter UG5 hier bereits die Lichtausbeute reduziert. Für Messungen, die sich auf diesen Spektralbereich beschränken eignet sich daher der Einsatz spezieller UV Lampen, z.B. Deuteriumlampen. Im Rahmen der Teilnahme an der EUPHORE Meßkampagne [Becker *et al.* 1996] wurden Spektren einer ozonproduzierenden XBO aufgenommen und mit entsprechenden Hanovia Lampen verglichen. Die ozonproduzierende XBO zeigt gegenüber den Hanovia Lampen eine um einen Faktor 6 bis 10 schwächere Intensität. Diese ist weniger auf ihre schwächere Leistung als vielmehr auf die Größe des Lichtbogenfußpunktes zurückzuführen. Bei einem Abbildungsmaßstab β der Einkopplung von $\beta=14.5$ wird ein Großteil des Lichtes bereits von der Einkoppelblende des White-Systems abgeblockt. Auffallend ist die starke Zunahme ihrer relativen Intensität bei 245 nm. Ursache kann sowohl in der schwachen UV-Intensität der zum Vergleich herangezogenen ozonfreien Hanovia Lampe (mehrfach gezündet) als auch in Unterschieden der Quarzqualität gesucht werden. Auch hier ist ein Faktor 6 bis 10 möglich. Bei dieser Arbeit wurde ausschließlich mit ozonproduzierenden Hanovia Lampen gearbeitet.

4.1.2 Lebensdauer

Die Lebensdauer der Lampen nach Herstellerangaben ist ebenfalls in Tab. 4.1 aufgeführt. Diese Angabe bezeichnet eine sogenannte mittlere Lebensdauer, nach der die Hälfte der Lampen eines Types einen Lichtverlust von 30 % aufweisen. Eine

² $\tau_{\text{Normalquarz,300nm}} = 0.95 * \tau_{\text{ozonfreiesQuarz,300nm}}$; τ : Transmission; [LOT – Oriol1996].

³ Dabei sind die 5% Unterschied in den Transmissionen bereits berücksichtigt

Überschreitung dieses Wertes um 25 % gilt bei nicht abfallender Intensität als unbedenklich. Zur Verlängerung der Lebensdauer kann der Lampenstrom auf bis zu 80 % seines Nennwertes reduziert werden. Bei den hier durchgeführten Messungen wurde ein 10 %-iger Intensitätsverlust einer leistungsstarken Hanovia durch Reduktion des Lampenstroms auf 28A in Kauf genommen. Die Lampe zeigte nach 300 Betriebsstunden im Dauerbetrieb keinen Intensitätsrückgang.

4.2 Das White-System

Das White-Vielfachreflexionssystem besteht im Kern aus drei sphärischen Hohlspiegeln. Diese Spiegel sind einander gegenüber so aufgestellt, daß ein einfallender Lichtstrahl in einer Folge von Einheitsabbildungen durch die Spiegel mehrfach (bis 144-fach) gefaltet werden kann. In Abb. 4.1 ist der prinzipielle Aufbau des White-Systems skizziert.

Vielfachreflexionssysteme sind in ihrer Anwendung keinstenfalls auf die DOAS-Technik beschränkt. Sie finden vielmehr vielseitige Verwendung in allen Bereichen optischer Absorptionsspektroskopie, wo verlängerte Lichtwege auf kleinem Raum wünschenswert sind. Ursprünglich für den Einsatz im Labor konzipiert reicht ihr Anwendungsfeld heute von Radikalmessungen in Flammen, reaktionskinetischen Messungen mittels FTIR (Fourier Transform InfraRed) Spektroskopie oder der sensitiven Messung extrem schmalbandiger Absorber im Infraroten mittels TDL (Tunable Diode Laser) Spektroskopie im Unterdruckbetrieb [Cappellani 1993] über Indoor-Messungen von Xylol-Isomeren in Raumluft [Biermann et al. 1991] sowie Messungen in Outdoor-Smogkammern [Etzkorn et al. 1996; Brockmann et al. 1996] bis zu atmosphärischen Messungen von OH-Radikalen [Brauers et al. 1995; Dorn et al. 1996] und NO_3 -Radikalen mittels DOAS [Pundt 1993]. Dabei variiert die Größe der eingesetzten Systembasislängen von wenigen cm bei Flammenmessungen bis zu 40 m bei Anwendungen in der freien Atmosphäre, womit Absorptionswege von mehr als 5 km möglich sind.

Zu den heute gebräuchlichsten Vielfachreflexionssystemen zählen das Heriot-System aus dem Jahre 1965 und das von White [1942] entwickelte White-System in seiner stabilisierten Form [White 1976].

Von zentraler Bedeutung bei der Messung mit Vielfachreflexionssystemen sind die verwendeten Spiegel. Man unterscheidet breitbandig reflektierende Bedampfungungen wie Aluminium (UV-Bereich), Silber (vis-Bereich) oder Gold (rot-IR-Bereich) von selektiv reflektierenden Bedampfungungen extrem hoher Reflektivität über ein schmales Wellenlängenintervall (40-70 nm), sogenannten dielektrischen Bedampfungungen.

Eine Beschreibung der historischen Entwicklung des White-Systems findet sich bei [Pundt 1993].

Im Folgenden werden die Bauteile des verwendeten White-Systems detailliert aufgelistet. Funktionen und Strahlengang werden im Anschluß daran beschrieben.

4.2.1 Bauteile

Das in dieser Arbeit betriebene White-System ist eine Weiterentwicklung der bei [Ritz 1992] beschriebenen Zelle. Das System besteht im wesentlichen aus der Ein- und Auskopplung, dem Feldspiegel und der Reflektoreinheit. Diese drei Bauteile werden im Folgenden einzeln beschrieben:

- Die **Ein- und Auskopplung** besteht aus je einem Newton-Teleskop. Sie sind symmetrisch zueinander gebaut. Gegenüber der bei Ritz [1992] beschriebenen Ein- und Auskopplung mittels Quarzfaser und Achromatensystemen werden unerwünschte Absorptionseffekte von Klebstoffen in den Achromaten durch die Verwendung von Hohlspiegeln vermieden. Dies ist vor allem für Anwendungen im UV wichtig.

Das Newton-Teleskop besteht aus einem elliptischen Planspiegel ($\varnothing_{\text{kleineAchse}} = 1 \text{ cm}$) und einem Hohlspiegel ($\varnothing_{\text{optisch}} = 2.5 \text{ cm}$, $f=165 \text{ mm}$, Substrat: Duran50, Fa. Lichtenknecker, Hasselt, Belgien, Bedampfung: AlflexUV, Fa. Balzers, Alfeld). Der elliptische Planspiegel ist auf einem unter 45° abgeschrägten Fadenzkreuz montiert [Etzkorn 1996]. Dieses zentrale Element des Newton-Teleskopes ermöglicht den Einbau in die Halterung, und wurde in der Institutswerkstatt gefertigt. Beide Bauteile sind in Halterungen (Fa. OWIS, Stauffen) montiert und verfügen über rollpunktgelagerte Freiheitsgrade zur Verkippung. Die Halterung des sphärischen Hohlspiegels bietet zusätzlich die Möglichkeit zur x-y-Verschiebung. Sie sind auf einer optischen Schiene (Fa. OWIS, Stauffen) montiert und können gegeneinander verschoben werden.

- der **Feldspiegel** besteht aus einem runden sphärischen Hohlspiegel ($\varnothing_{\text{optisch}} = 25 \text{ cm}$; $f=7.5 \text{ m}$; Substrat: Duran50, Fa. Lichtenknecker, Hasselt, Belgien; Bedampfung: AlflexUV, Fa. Balzers, Alfeld), der an einer Seite abgeschnitten ist, vgl. Abb. 4.2. Die Halterung des Feldspiegels besteht aus Aluminium und wurde für diese Arbeit in der Institutswerkstatt gefertigt. Hier sind die bereits oben erwähnte Einkoppelblende sowie drei spezialgefertigte Prismen (Material: Suprasil II Quarz der Fa. Fleige Optik, Holm-Wedel bei Hamburg) unterschiedlicher Größe montiert. Für die Justage des Spiegels sind zwei unabhängige Freiheitsgrade vorgesehen. Für die unabhängige Justage der Prismen ist jedes Prisma auf ein Alublech geklebt, welches in der Längsachse des White-Systems verschiebbar auf einem Aluwinkel befestigt ist. Dieser Winkel ist über Justageplatten (Fa. Newport, Darmstadt) welche die Verkippung über zwei drehpunktgelagerte Freiheitsgrade zulassen, mit dem Spiegelhalter verbunden.
- die **Reflektoreinheit** besteht aus zwei runden sphärischen Hohlspiegeln ($\varnothing_{\text{optisch}} = 15 \text{ cm}$, vgl. Feldspiegel) welche in handelsüblichen kardanischn Spiegelhaltern (Fa. Melles Griot, Darmstadt) nebeneinander auf einer Steinplatte montiert sind. Jeder Spiegel kann über zwei Freiheitsgrade grob- und feinjustiert werden. Es stehen vier Schrittmotoren für eine automatische Justage zur Verfügung, welche über eine längsverschiebbare Kreuzgelenkwelle (Fa. Elbe, Köln) mit den Feinjustageschrauben der Spiegelhalter verbunden werden.

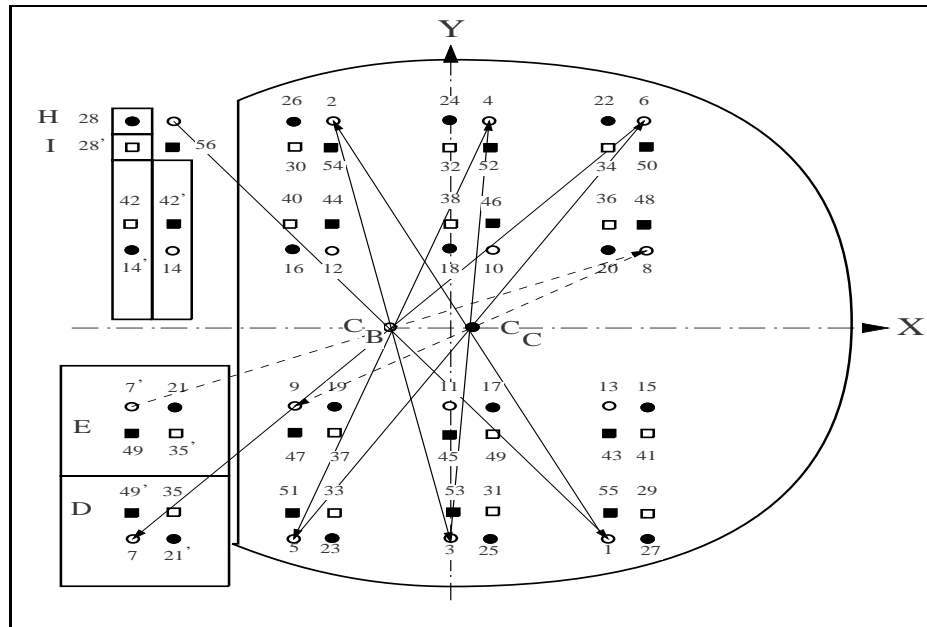


Abbildung 4.1: Apparative Skizze des für die Messung verwendeten Aufbaus.

Bei den in dieser Arbeit herrschenden stabilen Bedingungen im Labor war lediglich der Einsatz eines Schrittmotors (vgl. Abb. 4.1 SM1) für den Meßbetrieb nötig. Für die Messungen wurden die drei übrigen Motoren aus dem System entfernt.

4.2.2 Funktion der Bauteile

Die im Gesamtsystem von den Bauteilen übernommenen Funktionen machen eine Umgruppierung der betrachteten Untersysteme nötig. Hierbei lassen sich die Newton-Teleskope, das Spiegelsystem der Hohlspiegel und die Prismen getrennt betrachten:

- die **Newton-Teleskope** der Ein- und Auskopplung passen durch Abbildung über einen sphärischen Hohlspiegel das Öffnungsverhältnis S^4 des ein- bzw. auszublendeten Lichtbündels an das Öffnungsverhältnis des jeweils nachstehenden Bauteils an. Dies ist notwendig, um maximale Intensitätseinkopplung zu gewährleisten. Im Falle der Einkopplung ist das nachfolgende Bauteil das White-System ($S=100$), bei der Auskopplung ist es der Spektrograph ($S=6.9$). Bei symmetrischer Anordnung transformieren beide Newton-Teleskope das S von 6.9 auf 100. Die Funktionsweise der Newton-Teleskope ist aus Abb. 4.1 ersichtlich.

⁴Das Öffnungsverhältnis ist hier definiert als der Quotient $\frac{\text{Hohlspiegel}}{\text{Gegenstands- bzw. Bildweite}}$. Es ist ein Maß für die Strahlaufweitung des Lichtbündels

- das **System der Hohlspiegel** bildet das in der Einkoppelblende erzeugte Bild der Lampe über die Reflektorenspiegel auf dem Feldspiegel ab⁵. Dabei wird die Entfernung von Feldspiegel und Reflektorenspiegel (vgl. Abb. 4.1 A und B) zu genau $2f$ (f : Brennweite des Hohlspiegels) gewählt. Nur bei genauer Justage dieses Abstandes ist ein maximaler Lichtdurchsatz des White-Systems gewährleistet, und auf dem Feldspiegel entsteht ein Bild gleicher Größe. Dieses Bild dient als Gegenstand für die zweite Abbildung usw.. Das hier verwendete Spiegelsystem besteht aus Hohlspiegeln der Brennweite $f = 7.5$ m. Daraus ergibt sich seine Basislänge von 15 m und das S errechnet sich bei einem Durchmesser der Rückspiegel von 150 mm zu $S = \frac{15000}{150} = 100$. Bei dieser Anordnung entstehen zwei Reihen von Lichtpunkten auf dem Feldspiegel.

- An der Stelle wo der Feldspiegel nicht mehr getroffen wird ist das erste von drei Prismen montiert. Diese Prismen übernehmen im White-System eine Doppelfunktion:
 1. **Strahlversatz**: Durch zweimalige Totalreflexion an den Schenkelflächen eines Prismas wird der abzubildende Gegenstandspunkt um einige Zentimeter versetzt. Dadurch entsteht mit jedem Prismendurchlauf zu jedem bereits existierenden Lichtpunkt ein Nachbarpunkt im Abstand des Strahlversatzes. Dies bedeutet eine **Verdopplung des durchlaufenen Lichtweges** mit jedem Prismendurchlauf. Ein weiterer Effekt ist, daß die Lichtpunkte durch die Totalreflexion in sich gespiegelt werden⁶ (s.u.).

 2. **Strahlrückführung**: Jeder Prismendurchlauf wirft den Strahl durch doppelte Totalreflexion an den Schenkelflächen des Prismas wieder in sich zurück. Dabei ist der brechende Winkel der Prismen kleiner 90° , und so konzipiert, daß er den Strahlversatz am Prisma berücksichtigt⁷. Dieses 'Prinzip des inversen Rückweges' nimmt doppelten Einfluß auf die **Stabilität des Systems**. Erstens werden thermische Schwankungen in der durchstrahlten Luftsäule, welche zu einer Strahlablenkung führen in genau entgegengesetzter Richtung erneut durchlaufen und somit minimiert. Dieser Effekt kann jedoch aufgrund des Strahlversatzes nicht vollständig korrigiert werden. Zweitens werden durch die bereits oben erwähnte Spiegelung der Lichtpunkte auch kleine Dejustagen der Reflektorenspiegel 'mitgespiegelt' und durch die damit verbundene Symmetrieänderung beim erneuten Durchlauf nach Strahlrückführung ausgeglichen. Dieses Prinzip der stabilisierten White-Zelle ist bei *Ritz* [1992] eingehend beschrieben.

⁵Umgekehrt kann man es auch so sehen, daß der Feldspiegel je einen Reflektorenspiegel auf den anderen abbildet.

⁶das untere und obere Prisma bewirken die Spiegelung an einer Horizontalen, das mittlere Prisma an einer Vertikalen

⁷Wäre er gleich 90° würde der reflektierte Strahl den Reflektorenspiegel zu hoch erreichen.

4.2.3 Strahlengang

Aus dem von der Lampe ausgesandten Licht wird in der Einkopplung ein Lichtbündel durch den elliptischen Planspiegel ausgeblendet und um 90 Grad auf einen runden sphärischen Hohlspiegel umgelenkt⁸. Ist das Newton-Teleskop richtig justiert so wird der Hohlspiegel vollständig ausgeleuchtet und bildet den Leuchtbogen der Lampe am elliptischen Planspiegel vorbei scharf in der Einkoppelblende des nachfolgenden Feldspiegels in einer Entfernung von ca. 250 cm ab⁹. Dabei erleichtert ein Umlenkspiegel die Justage und hilft gleichzeitig, das von der Seite eingekoppelte Licht in Richtung der Längsachse des White-Systems durch die Einkoppelblende auf den in Strahlrichtung rechten Reflektorspiegel zu projizieren. Der von der Einkopplung auf das S des White-Systems abgestimmte Lichtstrahl leuchtet dabei den Rückspiegel optimal aus. Dieser bildet nun die Einkoppelblende in gleicher Größe auf den Feldspiegel ab, von wo ihr Bild über den linken Rückspiegel erneut auf den Feldspiegel abgebildet wird. Die in der Folge auf dem Feldspiegel entstehenden Bilder der Einkoppelblende sind in Abb. 4.2 dargestellt. Hier bezeichnen C_B und C_C die Krümmungsmittelpunkte der beiden Rückspiegel, über welche sich die Folge der optischen Abbildungen konstruieren läßt. Es entstehen zwei parallele Reihen gleichgroßer Reflexe bis schließlich der Feldspiegel nicht mehr getroffen wird und der Lichtstrahl das untere Prisma trifft. Durch den Strahlversatz dieses Prismas entstehen zwei weitere Reihen von Bildpunkten im Zentrum des Feldspiegels solange bis er erneut nicht mehr getroffen wird und das mittlere Prisma den Strahl nach rechts versetzt. Durch die Strahlrückführung dieses Prismas wird der bisher zurückgelegte Lichtweg rückwärts durchlaufen und trifft schließlich im Abstand des Strahlversatzes neben der Einkopplung montierte dritte Prisma. Erneut entsteht zu jedem Lichtpunkt ein Nachbarpunkt im Abstand des Strahlversatzes, wodurch der Lichtweg verdoppelt wird und der Strahl schließlich unter der Einkopplung, rechts vom oberen Prisma ausgekoppelt wird. Über einen zweiten Umlenkspiegel fällt er auf den Hohlspiegel der Auskopplung und wird über den elliptischen Umlenkspiegel des Newton-Teleskopes auf die Quarzfaser fokussiert. Nach dem Durchlaufen des Quarzfaser-Modenmischers [Senzig 1995; Stutz 1996], welcher die Ausleuchtung des Spektrographen stabilisiert, wird das Licht in den Spektrographen eingekoppelt. Bei Messungen mit dem White-System läßt sich der durchlaufene Lichtweg leicht durch Verkippen des Rückspiegels B über den SM1 (vgl. Abb. 4.1) variieren. Prinzipiell werden Absorptionen mit dem White-System als Differenzwege zwischen einem langen und einem kurzen Lichtweg gemessen. Beim kurzen Lichtweg läuft das Licht nur zwischen den Prismen und dem Rückspiegel B hin und her. Dieser Prismenweg dient im allgemeinen als Referenzstrecke auf welche lange Lichtwege normiert (dividiert) werden. Das hat den Vorteil, daß beiden Wegen gemeinsame Strukturen, z.B. Etalon (vgl. Abschn. 4.5.1) oder eine kanalabhängige Empfindlichkeit der Dioden elegant eliminiert werden können. Bei diesem System hat der Prismenweg eine Länge von 240 m, der lange Weg (mit einer Spalte auf dem Feldspiegel) eine Länge von 720 m.

⁸Der Quotient $\frac{\varnothing_{\text{optisch.Planspiegel}}}{\text{AbstandPlanspiegel-hellsterFleckderLampe}}$ definiert das einfallende S

⁹Der Quotient $\frac{\varnothing_{\text{optisch.Hohlspiegel}}}{\text{Bildweite}}$ definiert das ausfallende S

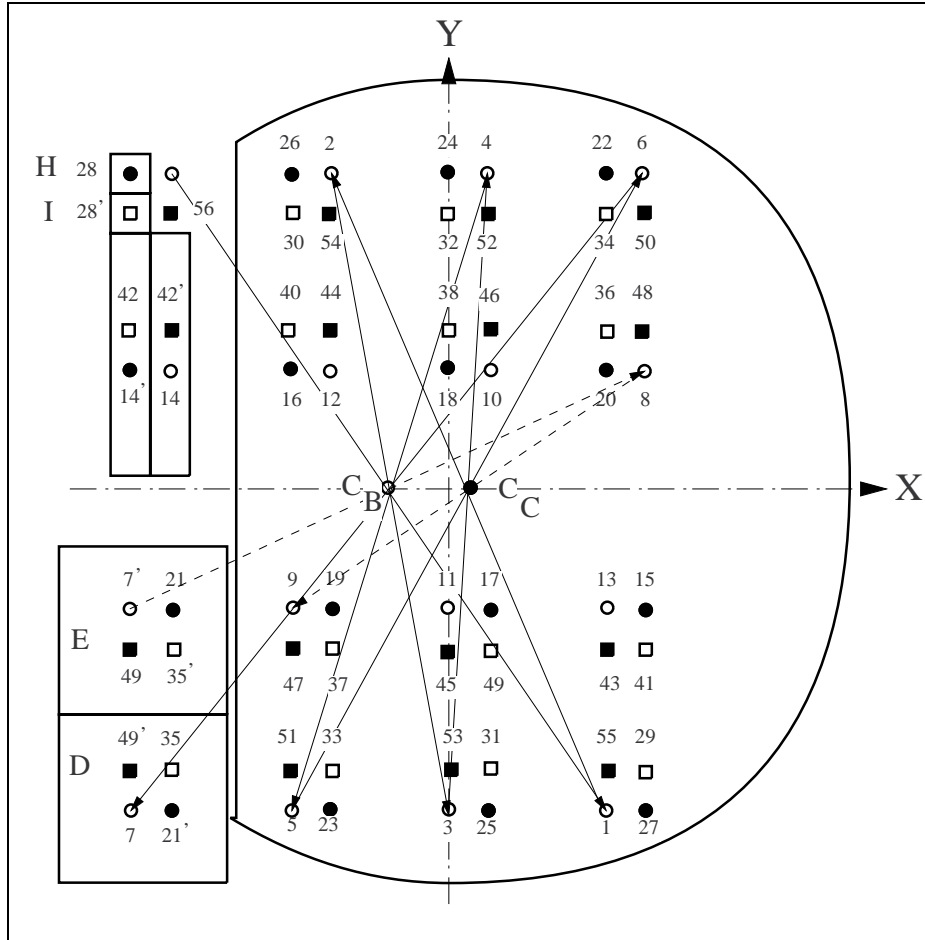


Abbildung 4.2: Der Strahlengang des White-Systems auf dem langen Lichtweg. Eingezeichnet sind die Bildpunkte der Einkoppelblende abwechselnd abgebildet über die beiden Rückspiegel B und C. Die C_i (mit $i = B, C$) bezeichnen dabei die Krümmungsmittelpunkte der Rückspiegel, über welche sich der Strahlengang konstruieren läßt.

Nach Referenzierung ergibt sich als Differenz dieser Wege für alle Messungen eine Absorptionsstrecke von 480 m. Der Spiegelabstand nach Justage betrug 14.96 m, was bei 32 Differenzdurchläufen einer effektiven Absorptionsstrecke von $478.7 \text{ m} \pm 0.3 \text{ m}$ entspricht.

4.3 Die Langweg-Referenzzelle

Der erste Teil der Diplomarbeit bestand im Aufbau einer Referenzzelle, welche es gestattet, das komplette White-System mit seiner Länge von 15 m in einer geschlossenen Atmosphäre zu betreiben. Dabei sollten Mischungen aus Sauerstoff und Stickstoff hochreiner Qualität untersucht werden, wobei eine einzelne Füllung über mehrere Tage aufrecht erhalten werden sollte.

Beim Aufbau der Zelle galt daher besondere Aufmerksamkeit der Minimierung der Leckage, der Reinheit der erzeugbaren Atmosphäre, der Handhabbarkeit sowie der Verwendung reiner Werkstoffe. Diese vier Punkte sollen kurz erläutert werden:

1. **Minimierung der Leckage:** Für die Durchführung der Messungen mußte eine Füllung über mindestens zwei Tage bei leichtem Überdruck aufrechterhalten werden. Es war daher Ziel Verluste durch Leckagen zu minimieren. Gegenüber Pilotmessungen auf dem Dach des Institutes für Umweltphysik wurde die Leckrate des Systems im Zuge der Arbeit um einen Faktor 14 reduziert, was den Betrieb über drei Tage mit nur einer 50 l Gasflasche mit 200 bar möglich machte.
2. **Erzeugung einer reinen Atmosphäre:** Dabei sollte sichergestellt werden, daß in der Umgebung enthaltene Spurenstoffe, vor allem Aromate, nach Gaseinlaß unter der Nachweisgrenze der Apparatur verdünnt werden. Zusätzlich durfte jedoch die Justage des Systems nicht gefährdet werden. Die im Abschn. 4.3.2 beschriebene Füllroutine erfüllt beide Kriterien. Durch Verdünnung eines minimalen Anfangsvolumens in zwei Stufen wird ein Verdünnungsfaktor der Umgebungsluft von 160 erreicht. Diese Füllroutine hat somit das Potential Toluol (das Aromat mit dem - unter typischen atmosphärischen Bedingungen - stärksten Absorptionskoeffizienten $\sigma \cdot C$) selbst bei einem hohen Wert von 10ppb [Wilkerson *et al.* 1992] auf eine differentielle optische Dichte von $6 \cdot 10^{-5}$ zu verdünnen, was etwa eine Größenordnung unter der Nachweisgrenze dieser Apparatur liegt. Kontaminationen durch der sich zu Beginn einer Füllung in der Apparatur befindlichen Umgebungsluft wurde somit ausgeschlossen.
3. **Handhabbarkeit:** Dabei muß zum einen der Zugriff für eine Justage des White-Systems im offenen Zustand der Referenzzelle, zum anderen die Regelbarkeit der Apparatur im geschlossenen Zustand sichergestellt werden. So wurde die Sichtkontrolle der optischen Reflexe auf dem Feldspiegel erst durch den Einsatz einer klaren Teflon-Schlauchfolie möglich.
4. **Verwendung reiner Werkstoffe:** Um Kontaminationen durch Ausgasungen aus der Apparatur vorzubeugen, wurde, wo immer möglich, auf die Verwen-

dung von Lösungsmitteln verzichtet. So wurden die Aluminiumgehäuse weitestgehend geschweißt und Klebstoffe erst eingesetzt wenn schweißen nicht weiter möglich war. Auch wurde eine Schlauchfolie aus Teflon der aus Polyethylen vorgezogen, da diese keine Weichmacher enthält, welche als teils aromatische Verbindungen potentielle Kontaminanten im interessierenden Spektralbereich wären.

Die im folgenden beschriebene Referenzzelle besteht im wesentlichen aus zwei Aluminiumgehäusen, in welchen die Optik geschützt aufgebaut ist und einer Schlauchfolie, welche beide verbindet. Im gefüllten Zustand hat die Referenzzelle ein Volumen von 2.56 m^3 was sich bei flachgelegtem Schlauch im wesentlichen auf das Volumen der Gehäuse, zusammen etwa 0.3 m^3 reduzieren läßt. Die Leckrate des Systems kann bei einem, für die Messungen ausreichenden Überdruck von 0.15 mbar zu weniger als $80 \frac{1}{\text{min}}$ angegeben werden, was die Füllung und Aufrechterhaltung des Überdrucks über mehr als drei Tage sicherstellt. Für die Gasversorgung mit Sauerstoff und Stickstoff hochreiner Qualität wurde ein Förderantrag bei der BASF in Ludwigshafen gestellt. Dieser wurde bewilligt und es wurden seitdem mehrere Lieferungen von Sauerstoff 4.5 und Stickstoff 5.0 erhalten. Die Mischungsverhältnisse wurden in vorgemischter Form über das Gasflaschenlager der Universität bezogen.

4.3.1 Aufbau der Zelle

Die Kernstücke der Referenzzelle sind zwei Aluminiumkisten, welche in der Institutswerkstatt gefertigt wurden. In der einen Kiste (Maße [mm]: L 450, B 550, H 550) wird der Feldspiegel samt Prismen und separater Säule für den Umlenkspiegel aufgebaut, in der anderen (Maße [mm]: L 650, B 550, H 310) die beiden Rückspiegel samt Schrittmotoren. Die Kisten haben eine Wandstärke von 5 mm und ihre Wände wurden Aluminiumgeschweißt. Beide Kisten sind von oben durch einen abnehmbaren Deckel zugänglich. Auf diesen sind U-Profilschienen verklebt, welche im geschlossenen Zustand, über ein eingelegtes rundes Moosgummiband die Kisten abdichten. Im Überdruckbetrieb wurden die Kisten mit jeweils zwei Bleiziegeln beschwert. Beide Kisten verfügen über je ein Wassermanometer zur Bestimmung des Differenzdruckes des Zelleninnendruckes gegenüber Atmosphärendruck bei gefüllter Zelle. Diese fungieren gleichzeitig als Überdruckventile zum Ausgleich plötzlicher Druckspitzen (z.B. durch äußere Einwirkung) und sind in Längsrichtung der Apparatur nach hinten über zwei $\varnothing = 50 \text{ mm}$ -Flansche befestigt. Sie bestehen aus einem runden Plexiglasrohr ($\varnothing = 50 \text{ mm}$) welches über eine 90° -Rohrmuffe senkrecht in ein Becherglas geführt wird. Wird dieses Becherglas mit Wasser gefüllt, so kann der im System herrschende Überdruck durch eine Differenz des Wasserpegels innerhalb und außerhalb des Plexiglasrohres abgelesen werden¹⁰. Der Überdruck im System kann so auf 0.1 mbar genau abgelesen werden.

Die Kisten werden in einer Entfernung von 15 m auf zwei Montagetischen (Fa. ISEL, Eiterfeld) in einer Höhe von ca. 80 cm aufgebaut. An den sich zugewandten Seiten der Kisten ist je ein konisch zulaufender Flansch montiert, sowie Durchtritte für den

¹⁰1 cm Wassersäule entspricht ca. 1 mbar

Lichtweg des White-Systems vorgesehen. Diese bestehen aus 2 mm starkem Aluminium, sind 150 mm breit und mit der Kiste über Schweißpunkte verbunden. Das Verlegen einer Schweißnaht war aufgrund der unterschiedlichen Materialstärken nicht möglich. Zur Abdichtung wurde deshalb schnell aushärtender Metalix-Aluminium Zweikomponentenkleber (Fa. Selo) verwendet. Der Flansch am Gehäuse des Feldspiegels ist rund, der der Reflektoren hat eine elliptische Form. Zwischen den sich gegenüberliegenden Flanschen wird ein knapp 15 m langer Teflon-Folienschlauch aus Hostafon der Dicke $120\mu\text{m}$ (Fa. Folitec, Bremen) mit einem Umfang von 1400 mm ($\odot = 445\text{ mm}$) ausgelegt. Diese Schlauchfolie wird auf beide Gehäuse aufgeflanscht und schließt so das Volumen der Referenzzelle nach außen ab. Dazu wird zunächst über jeden Gehäuseflansch ein in sich geschlossenes Gummiband (Vollgummi der Dicke 2 mm, Shorehärte 40) gezogen, welches die Schlauchfolie gegen die konisch zulaufenden Aluminiumflansche abdichtet. Von außen wird die Schlauchfolie über ein Neoprenband mit Führungsnut von je einem Patentspanner (Fa. Metall und Plastik, Radolfzell-Stahringen) fixiert. Um die Kisten vom Zug durch das Eigengewicht der Folie zu entlasten, wird diese von einem selbstgefertigten Holzpodest unterstützt. Im geleerten Zustand des Folienschlauches läßt sich dieser flach zusammenlegen. Werden die zwei T-Profilstangen aus Aluminium mit ihrer planen Seite von unten und oben gegen den Schlauch gepreßt, lassen sich die Einzelvolumina der Gehäuse vom Schlauch abkoppeln. In der Praxis wurden die T-Profile leicht rundgebogen, und ihre Planseite mit Vollgummi (s.o.) zum Schutz des Folienschlauches bedeckt. Mit der so erreichten Vorspannung dieses Schellensystems konnte bei sorgfältiger Vorgehensweise das Eindringen von Luft in den flachgelegten Folienschlauch selbst bei einigen mbar Überdruck im Inneren der Gehäuse unterbunden werden. Zur Ein- und Auskopplung des Meßlichtes ist im Gehäuse des Feldspiegels ein runder Flansch für den Einbau eines Quarzfensters ($\odot = 150\text{ mm}$, Material: Suprasil II, Fa. Fleige-Optik, Holm-Wedel bei Hamburg) vorgesehen. Beide Kisten verfügen über je eine vakuumdichte Durchführung zur Ansteuerung eines Schrittmotors sowie drei Kf-Standardflansche (zwei $\odot = 16\text{ mm}$, ein $\odot = 25\text{ mm}$) zum Anschluß der Gasversorgung und der Pumpen des Systems.

4.3.2 Gasversorgung

Das für die Füllung des Systems nötige Gas, wurde über Messingdruckminderer (Fa. DRUVA, Heidelberg, Typ FMD 500-18) mit Metallmembran aus handelsüblichen Gasflaschen entnommen. Über ein T-Stück wurden beide Kisten über Teflon-Schläuche (Wandstärke 1 mm, Fa. Rala, Ludwigshafen) an eine Gasflasche angeschlossen. Der Gasstrom wurde zunächst über Regelventile an den Kf-Flanschen der Kisten geregelt, später durch Mass-flow-controller. Im Betrieb der Referenzzelle müssen drei Phasen der Gasversorgung unterschieden werden:

- **Spülen der Gehäuse.** Hier wurde das Volumen jedes Gehäuses durch setzen der Schellen (vgl. Abschnitt 4.3.1) vom Folienschlauch abgetrennt. Je eine Membranpumpe (Fa. Neuberger, Freiburg, Typ N 753.3 AN 18) wurde über Teflonschläuche an jede Kiste angeflanscht und diese ausgesaugt. Das zu spülende

Anfangsvolumen wurde somit minimiert. Im weiteren sorgten die Pumpen mit ihrer Saugleistung von $22.4 \frac{1}{\text{min}}$ für eine definierte Gasentnahme. Durch Regelung des Gaszuflusses über die Regelventile der Gehäuse wurde ein Überdruck in den separierten Kistenvolumina von 1 mbar eingestellt. Die turbulente Beimischung des zuströmenden hochreinen Gases sorgte für einen exponentiellen Abfall des Anteils der Umgebungsluft. Dabei berechnet sich die Zeitkonstante τ des Abfalls nach folgender Gleichung:

$$\tau = \frac{\text{zuströmendes Gas [l/min]}}{\text{zu spülendes Volumen [l]}}. \quad (4.1)$$

Sie liegt für beide Kisten bei ca. 7 min. Nach dem Spülen über einen Zeitraum von 3 e-Wert-Zeiten wurde die Gaszufuhr abgestellt und das Volumen des aufgeblasenen Folienschlauches auf das Anfangsvolumen abgesaugt. Nach dieser Spülroutine war die sich zu Beginn in den Kisten befindliche Umgebungsluft zu 95 % durch hochreines Gas ersetzt.

- **Fluten des Schlauches.** Nach dem Spülen der Gehäuse wurden die Schellen entfernt und das System bei maximalem Gasfluß geflutet. Die Füllung des Schlauches dauerte ca. 20 min.
- **Leckageausgleich.** Im gefüllten Zustand war lediglich der Ausgleich des durch Leckagen entweichenden Gases nötig. Im ersten Teil der Messungen wurde dies von Hand über die Regelventile gesteuert. Dies erwies sich jedoch als schwierig, da bereits minimale Änderungen in der Ventilstellung bereits große Druckschwankungen hervorriefen. Das wiederum hatte direkten Einfluß auf die Leckrate des Systems und machte so die Dauerbewachung der Apparatur nötig. Deshalb wurde ein Mass Flow Controller (Fa. MKS, München, Typ 1259C) mit einem maximalen Gasfluß von $5 \frac{1}{\text{min}}$ geeicht und zur Steuerung des Zustromes in Betrieb genommen. Dies stellte für die Regelbarkeit des Überdrucks in der Referenzzelle eine entscheidende Verbesserung dar wodurch ein stabiler Meßbetrieb mit definierter Gasentnahme aus der Flasche über mehrere Tage möglich wurde.

4.3.3 Leckrate

Für die Bestimmung der Leckrate des Systems wurden verschiedene Mass-flow-controller (Fa. MKS, München, Variante 1: Typ 1159B-05000SV-SPCAL, Variante 2: Typ 1259C) mit maximalen Gasflüssen von $2 \frac{1_{\text{NTP}}}{\text{min}}$ bzw. $5 \frac{1_{\text{NTP}}}{\text{min}}$ in die Gaszuleitung der Zelle eingefügt. Das System wurde auf einen Überdruck von 6 mbar aufgeblasen und der Zufluß anschließend über einen der Mass-flow-controller gesteuert. Von maximalem Fluß ausgehend, wurde der Fluß jeweils um 10 % des Maximalflusses reduziert und gewartet bis das System sein Gleichgewicht erreicht hatte. Der im Schlauch herrschende Überdruck konnte über das Überdruckventil der Referenzzelle abgelesen werden. Die so erhaltene druckabhängige Leckagerate ist in Abb. 4.3 für zwei Varianten beim Aufflanschen der Schlauchfolie gezeigt. Variante 1 verwendet

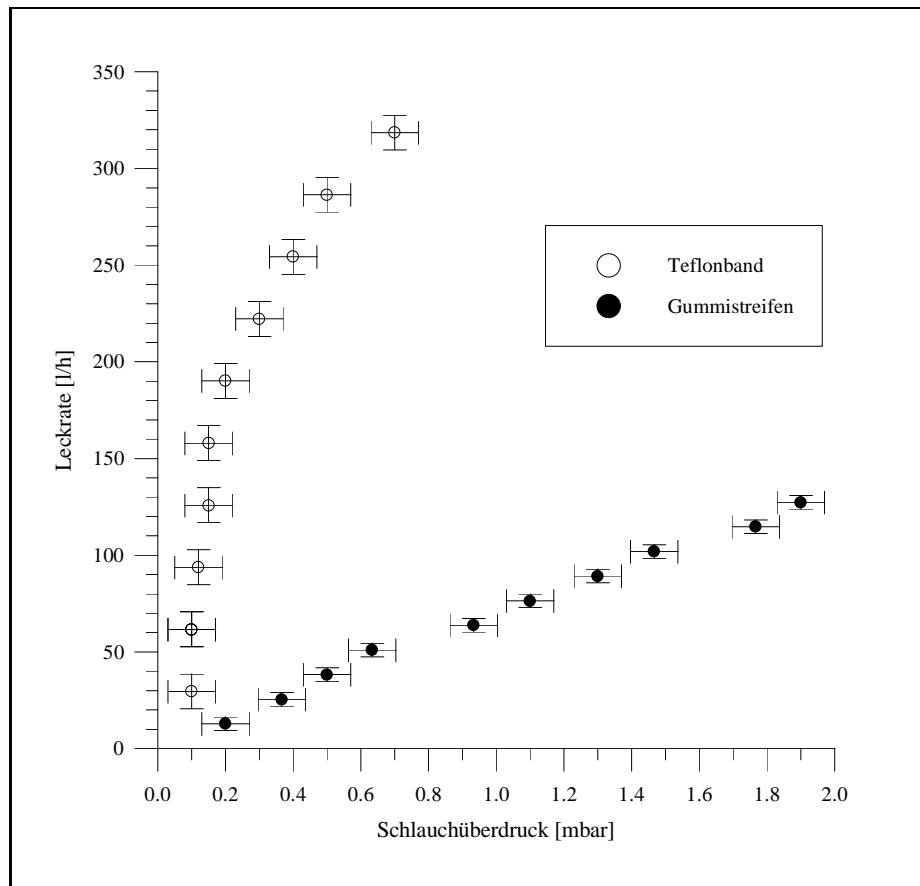


Abbildung 4.3: Die Druckabhängigkeit der Leckrate für zwei Varianten zum Aufflanschen der Schlauchfolie auf die Aluminiumgehäuse. Der Meßbetrieb ist ab einem Schlauchüberdruck < 0.1 mbar möglich, was für beide Varianten den Betrieb des Systems über mehrere Tage mit nur einer Gasflasche möglich macht.

das in Abschn. 4.3.1 beschriebene Gummiband, bei Variante 2 wurde an dessen Stelle der Flansch mit einem Teflonband mehrfach umwickelt und die Schlauchfolie anschließend analog Abschn. 4.3.1 fixiert. Abweichungen vom linearen Verlauf sind hier auf das Eigengewicht der Folie zurückzuführen. Bei den Messungen kamen beide Flanschlösungen zum Einsatz.

4.4 Der Spektrograph

Der in dieser Arbeit eingesetzte ACTON Spectra Pro 500 enthält als Kernstück ein Reflexionsgitter des bereits im Jahre 1910 von R.W. Wood entwickelten Echelette-Typs [Bergmann-Schäfer 1975]. Er ist in der von Czerny-Turner in den 30er Jahren entwickelten und nach ihm benannten Aufstellung aufgebaut [Czerny und Turner 1930]. Das Licht fällt dabei über den Eintrittsspalt des Spektrographen auf den

sphärischen Hohlspiegel S_1 (vgl. Abb. 4.1), welcher es parallelisiert. Das parallele Licht fällt auf das Reflexionsgitter, wodurch es spektral zerlegt und auf den sphärischen Hohlspiegel S_2 (vgl. Abb. 4.1) reflektiert wird. Von diesem wird das Licht gebündelt und entweder auf einen Austrittsspalt oder, wie im hier gewählten Aufbau, direkt auf eine Photodiodenzeile fokussiert. Dabei erfüllt die Fokalebene die 'super-flat-field'-Bedingung nach *Reader* [1969], d.h. sie ist in Richtung der Wellenlängenänderung hinreichend flach und eignet sich so für den Einsatz eines Photodiodenarrays. Der ACTON Spectra Pro 500 hat eine Brennweite von 500 mm, ein Öffnungsverhältnis von 6.9. Es wird in der ersten Ordnung gearbeitet. Er verfügt über einen drehbar gelagerten Gittertisch, welcher Platz für drei Reflexionsgitter bietet. Durch Drehung des Gitters über einen Schrittmotor ist es so möglich, den auf die Zeile abgebildeten Wellenlängenbereich zu variieren. Je nach Strichzahl des gewählten Gitters läßt sich außerdem das auf die Zeile abgebildete Wellenlängenintervall ändern. In dieser Arbeit wurden drei Gitter verschiedener Strichzahl eingesetzt:

1. 300er Gitter¹¹. Es bildet ein Intervall von ca. 160 nm auf die 1024 Einzeldioden der Photodiodenzeile ab, und hat somit eine Dispersion von $0.156 \frac{\text{nm}}{\text{Kanal}}$. Der Blazewinkel¹² des Gitters ist für Messungen bei 300 nm optimiert.
2. 1200er Gitter. Es bildet ca. 40 nm auf die Zeile ab und hat folglich eine Dispersion von ca. $0.04 \frac{\text{nm}}{\text{Kanal}}$. Der Blazewinkel ist ebenfalls auf 300 nm optimiert.
3. 3600er Gitter. Von diesem werden ca. 10 nm auf die Zeile abgebildet, woraus sich eine Dispersion von ca. $0.01 \frac{\text{nm}}{\text{Kanal}}$ ergibt. Es ist auf 240 nm geblazed.

Um die Abbildungsstabilität des Spektrographen auch bei Schwankungen der Umgebungstemperatur zu gewährleisten, wurde der Spektrograph thermisch isoliert und über PID-Regler¹³ geregelte Heizfolien an seiner Bodenplatte auf $30^\circ \pm 0.1^\circ \text{C}$ thermostatisiert. Die damit erreichbare Stabilität der Abbildung bezüglich der Kanäle der Photodiodenzeile (PDZ) liegt in der Größenordnung einiger hundertstel Kanäle. Tab. 4.2 zeigt die für die einzelnen Gitter in den bei dieser Arbeit gewählten Wellenlängenbereichen ermittelten Dispersionen (zur Dispersionsbestimmung s. [*Senne* 1996]). Weiterhin enthält sie Angaben zur Halbwertsbreite einer einfallenden atomaren Emissionslinie (FWHM¹⁴), wie sie üblicherweise zur Charakterisierung der Auflösung des Gerätes gemacht werden. In der letzten Spalte errechnet sich das Auflösungsvermögen des Spektralapparates zu $\frac{\lambda}{\text{FWHM}}$ (mit FWHM in nm). Dabei ist die Dispersion in allen Bereichen über den simultan betrachteten Wellenlängenbereich linear. Bei der Dispersionsbestimmung des 3600er Gitters läßt das kleine abgebildete Wellenlängenintervall von nur 10 nm lediglich die Bestimmung des linearen Terms zu.

¹¹Gitter mit $300 \frac{\text{Striche}}{\text{mm}}$

¹²Der Winkel, bei dem die Beugungsrichtung der natürlichen Reflexionsrichtung entspricht

¹³Partial Integral Differential

¹⁴Full Width at Half Maximum

λ [nm]	Dispersion $[\frac{\text{nm}}{\text{Kanal}}]$	FWHM[nm]	Auflösungsvermögen
3600-er Gitter			
245	0.0109	0.051	4800
255	0.0107	0.051	5000
265	0.0105	0.050	5300
274	0.0102	0.051	5375
284	0.0101	0.051	5570
1200-er Gitter			
245	0.0387	0.15	1630
270	0.0389	0.15	1800
300-er Gitter			
360	0.1617	0.59	610
460	0.1608	0.58	795
585	0.1597	0.57	1025
730	0.1589	0.57	1280

Tabelle 4.2: Linearer Dispersionskoeffizient und Auflösung in den in dieser Arbeit betrachteten Wellenlängenbereichen. Das Auflösungsvermögen ergibt sich bei Division von Spalte eins durch drei.

4.4.1 Streulicht

Streulicht erzeugt bei DOAS-Messungen einen zusätzlichen Offset im Meßspektrum und reduziert so eine gemessene optische Dichte [Janssen 1994]. Speziell bei hochaufgelösten Messungen im UV-Bereich gewinnt Streulicht aufgrund der hier abfallenden Lampenintensität zunehmend an Bedeutung und verdient daher gesonderte Aufmerksamkeit. Dabei stellt der Begriff Streulicht einen Überbegriff dar. Als Streulicht wird allgemein Licht bezeichnet, welches die Photodiodenzeile auf irregulärem Wege erreicht, und so zu einem zusätzlichen Lichtbeitrag zum Meßsignal führt. Bei der White Zelle müssen vier Streulichtbeiträge unterschieden werden, deren Natur trotz des gemeinsamen Namens grundverschieden ist:

- **Spektrographenstreulicht:** Hierbei handelt es sich um Licht, welches im Spektrographen an Oberflächen gestreut wird und die Diodenzeile anschließend mit falscher Wellenlänge-Kanal-Zuordnung erreicht. Insbesondere Licht aus anderen Ordnungen als der betrachteten, aber auch Licht der betrachteten Ordnung außerhalb des gerade betrachteten Wellenlängenbereichs kann den Detektor nach mehrfacher Reflexion im Spektrographen erreichen und trägt zum Spektrographenstreulicht bei. Der relative Streulichtanteil ist definiert als der Quotient aus Streulichtsignal und Meßsignal. Wie in Abschn. 4.1.1 beschrieben nimmt im UV die von der Lampe emittierte Intensität stark ab. Bei gleichbleibendem Streulichtsignal nimmt der relative Streulichtanteil des Spektrographenstreulichtes hier zu. Für die weiteren Betrachtungen wird das absolute Spektrographenstreulichtsignal proportional zur einfallenden Intensität angenommen.

- **Zeilenstreulicht:** Als solches wird Meßlicht bezeichnet, welches auf der Zeile reflektiert (Reflexionsgrad $\approx 23\%$) wird und beim Rücklauf an den Oberflächen des Keilfensters des Detektors erneut reflektiert wird. Der hier kegelförmig geöffnete Lichtstrahl trifft als diffuser Lichtkegel mit falscher Wellenlänge-Kanal-Zuordnung erneut auf die Zeile. Das Zeilenstreulicht ist direkt proportional zum eingestrahnten Meßlicht [Stutz 1996].
- **White-Zellen-Streulicht:** Hiermit ist Licht des White-Systems gemeint, welches vorwiegend durch Mie-Streuung aus einem Lichtkegel in einen anderen Lichtkegel eingestreut wird, und somit gewissermaßen den Lichtweg abkürzt. Es erreicht die Diodenzeile zwar über den Meßlichtstrahl, trägt jedoch Absorptionsinformationen mit nicht eindeutig definiertem Lichtweg.
- **Hintergrundlicht:** Dies ist Umgebungslicht, welches über die Quarzfaser in den Spektrographen eingekoppelt wird und auf die Zeile fällt.

Maßnahmen zur Charakterisierung dieser Streulichtbeiträge sollen kurz beschrieben werden.

Zur Reduktion von Spektrographenstreulicht im UV-Bereich wurde ein UG5/3¹⁵ Bandpaßfilter im Meßlichtstrahl plaziert. Eine zusätzlich eingebaute Blende im Spektrographen [Stutz 1996] blockt 'wiedereintretendes' (re-entrant) Licht ab. Zur Korrektur des Spektrographenstreulichtes wurde zu jedem Meßspektrum ein Streulichtspektrum aufgenommen. Hierzu wurde das Meßlicht durch Einfahren eines Farbglas-Kantenfilters (vgl. Tab. 5.3, Fa. Schott Glaswerke, Mainz) in den Meßstrahl abgeblockt. Das gemessene Signal setzt sich dann aus dem Hintergrundstreulicht und Spektrographenstreulicht zusammen. Abb. 4.4 zeigt die Transmissionskurven der im UV eingesetzten Kantenfilter sowie die mit dem 1200er und 3600er Gitter gemessenen Wellenlängenbereiche. Die Transmission des Filters fällt über einen Bereich von mehreren 10 nm ab. Daß sie unterhalb 260 nm wieder ansteigt, ist ein Effekt des homogenen Spektrographenstreulichtes dessen relativer Anteil am Meßlicht zum UV hin zunimmt. Der Abfall der Transmission jedes Filters wird durch dessen Kantenlage¹⁶ und Sperrbereichsgrenze¹⁷ charakterisiert. Tab. 4.3 gibt eine Zusammenstellung dieser, für die verwendeten Filter ermittelten Kenndaten. Das so ermittelte Streulichtsignal zeigte Schwankungen zwischen 0.4 % und 20 %, was in etwa den beobachteten Meßsignalschwankungen entspricht. Tab. 4.4 gibt einen Überblick über den in den einzelnen Bereichen ermittelten relativen Anteil des Spektrographenstreulichtes am Meßsignal. Dabei handelt es sich um reines Spektrographenstreulicht, der Anteil des Hintergrundstreulichtes wurde zu seiner Charakterisierung mit Hilfe einer separaten Messung abgezogen. Die Werte des kurzen und langen Lichtweges zeigten dabei systematische Abweichungen und sind deshalb separat aufgeführt. Im Mittel lag der Streulichtanteil des kurzen Lichtweges einen Faktor 2 bis 3 höher als der entsprechende Wert des langen Lichtweges. Dieser Faktor kann mit der sich auf den Lichtwegen unterschiedlich auswirkenden Spiegelreflektivität erklärt werden. Dabei

¹⁵Bandpaßfilter vom Typ UG5 mit einer Dicke von 3 mm

¹⁶Wellenlänge bei der die Transmission auf die Hälfte abgefallen ist.

¹⁷Wellenlänge ab der ein Lichtbeitrag ausschließlich auf Streulicht zurückzuführen ist.

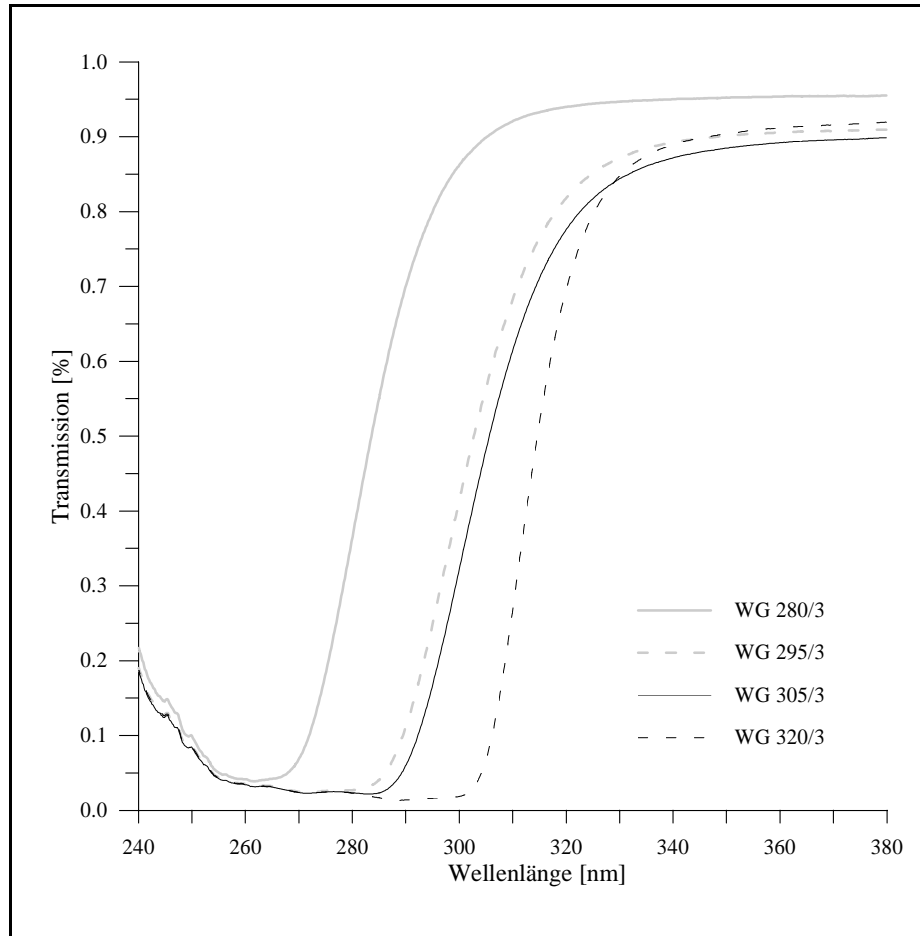


Abbildung 4.4: Transmissionskurven der zur Streulichtmessung im UV eingesetzten Kantenfilter.

Kantenfilter	Kantenlage [nm]	Sperrbereichsgrenze [nm]
WG280/3	284	262
WG295/3	302	282
WG305/3	304	284
WG320/3	314	301

Tabelle 4.3: Kenngrößen der bei den Streulichtmessungen im UV verwendeten Kantenfilter

λ -Bereich [nm]	gemessener relativer Streulichtanteil [%]		Meßfehler [%]		Oberflächen- reflex ¹⁸ [%]	Fehler nach Korrektur [%]	
	kurz	lang	kurz	lang		kurz	lang
3600-er Gitter							
245	45	24	7	12	7	6	5
255	22	8	8	14	8	4	2
265	15	5	10	17	8	3	1
274	13	4	11	19	10	3	1
284	9	3	9	16	10	2	1
1200-er Gitter							
245	5	< 2	11	20	8	1	< 0.6
270	0.5	< 0.2	9	16	10	0.1	< 0.1

Tabelle 4.4: Relative Streulichtanteile am Meßlicht in den im UV untersuchten Wellenlängenbereichen. Der Gesamtfehler setzt sich additiv aus den systematischen Fehlern der Meßmethode zusammen (näheres im Text). Nach Korrektur des Streulichtsignals reduziert sich der Fehler durch Spektrographenstreulicht auf eine gemessene optische Dichte auf die in der rechten Spalte angegebenen Werte.

wirkt die zum sichtbaren Spektralbereich abfallende Spiegelreflektivität auf dem langen Lichtweg als eine Art zusätzliches Filter, wodurch der relative Streulichtwert um den Faktor 2 bis 3 reduziert wird.

Bei der Messung des Spektrographenstreulichtes durch Einfahren eines Kantenfilters wird der gemessene Streulichtwert jedoch unterschätzt. Zum einen schwächen Oberflächenverluste am Filter die einfallende Intensität des Meßstrahls. Zum anderen muß der Meßbereich vollständig im Sperrbereich des Kantenfilters liegen. Der Transmissionsverlauf der Kantenfilter hat zur Folge, daß zwangsläufig ein breiterer Bereich vom Filter abgeblockt wird. Der daraus resultierende Fehler wurde unter der Annahme homogenen Streulichtbeitrages aller Wellenlängen abgeschätzt. Er ergibt sich aus der Breite des vom Filter zuviel abgeblockten Wellenlängenintervalles gewichtet mit einer mittleren relativen Intensität dieses Bereiches. Beide Fehler sind in Tab. 4.4 aufgeführt. Der nach Streulichtkorrektur resultierende Fehler durch Spektrographenstreulicht auf eine gemessene optische Dichte errechnet sich durch Multiplikation des relativen Streulichtwertes mit dem addierten Wert beider Einzelfehler.

Das White-Zellen-Streulicht läßt sich am besten durch Abdecken des Lichtstrahls am oberen Prisma bestimmen. Hier hat das Licht die halbe Strecke in der White-Zelle zurückgelegt. Es ist plausibel anzunehmen, daß der überwiegende Teil dieses Streulichtes aus den ersten Lichtkegeln starker Lichtintensität in andere Kegel eingestreut wird (ca. 80 % des Photonenflusses in der White-Zelle stammen aus den ersten 10 Lichtkegeln). Wird das Licht nun am oberen Prisma abgekappt, so trägt die erste Hälfte der Lichtkegel zur Einstreuung in die zweite Hälfte der (nichtbeleuchteten) Kegel bei und trägt über diese zum ausgekoppelten White-Zellen-Streulicht bei. Messungen dieser Art in Raumluft ergaben einen relativen Anteil dieses Streu-

lichtes am Meßlicht von etwa 4 %. In gefüllter Referenzzelle reduzierte sich dieser Wert aufgrund reduzierter Zahl an Mie-Streuzentren (Staubpartikel, Aerosole) auf <0.8 % auf dem langen Lichtweg, und <0.1 % auf dem kurzen Lichtweg. Dabei wird der Fehler auf eine optische Dichte von diesen Werten überschätzt, da das White-Zellen-Streulicht Absorptionsinformation trägt. Unter der Annahme, daß lediglich ein Mie-Streuprozess beiträgt, hat das gemessene White-Zellen-Streulicht maximal die halbe Wegstrecke, minimal 15 m (bei einem Durchlauf) zurückgelegt. Wird weiter die durchlaufene Wegstrecke im Mittel zu $\frac{1}{4}$ -tel der Gesamtwegstrecke angenommen, so läßt sich der Fehler auf eine gemessene optische Dichte auf dem langen Lichtweg mit <0.6 % abschätzen. Im Meßbetrieb wurde auf eine separate Messung des White-Zellen-Streulichtes verzichtet.

In der Auswertung wurden Spektrographenstreulicht und Hintergrundstreulicht durch Subtraktion des gemessenen Streulichtspektrums korrigiert. Das Hintergrundstreulicht wird dabei korrekt entfernt. Zeilenstreulicht wird bei dieser Methode der Streulichtmessung prinzipiell nicht berücksichtigt und verursacht einen von Wellenlängenbereich und Gitter unabhängigen Fehler. Dieser wurde bei *Stutz* [1996] zu 2 % bestimmt. Das White-Zellen-Streulicht trägt mit einem Fehler von <0.6 % bei. Die Werte für die Korrektur von Spektrographenstreulicht nach Tab. 4.4 gelten in Verbindung mit dem UG5 Bandpaßfilters für das White-System. Dabei wirken die auf UV-Anwendungen zwischen 260 nm und 310 nm optimierten Aluminiumspiegel als zusätzliches Filter für Streulichtbeiträge von Wellenlängen außerhalb dieses Bereiches. Bei Labor- wie auch bei Lang-Pfad DOAS Messungen in der Atmosphäre [*Ackermann* 1996] werden um einen Faktor 5 erhöhte Streulichtwerte gemessen.

4.5 Der Detektor

Der in dieser Arbeit verwendete Detektor ist eine Eigenentwicklung des Instituts für Umweltphysik [*Stutz* 1991]. Er enthält als Kernstück ein Array aus 1024 Silizium-Photodioden und kann für Messungen zwischen 200 nm und 1100 nm eingesetzt werden [*Callies* 1985]. Die Diodenzeile (Fa. Reticon, Sunnyvale, CA, USA, Typ1024SRU-011) befindet sich in einem evakuierbaren Gehäuse, welches fest mit dem Spektrographen verschraubt ist. Bei den heute eingesetzten Geräten gleicher Bauart werden die Photodiodenzeile oft ohne das handelsübliche Quarzschutzfenster eingesetzt, um zusätzliche optische Störungen zu vermeiden. Jede einzelne Photodiode stellt dabei einen Silizium n-p Übergang dar. Sie wird im Betrieb auf eine Sperrspannung von 2.5 V aufgeladen und wirkt in diesem Zustand wie ein aufgeladener Kondensator¹⁹. Einfallendes Licht kann in der Verarmungszone Elektronen in das Leitungsband des Halbleiters anheben. Diese beweglichen Ladungsträger werden im elektrischen Feld der Sperrspannung beschleunigt und bewirken als Folge eine Spannungsminderung. Werden die einzelnen Dioden ausgelesen, so wird die fehlende Ladung über einen ladungsempfindlichen Vorverstärker ergänzt. Dieser liefert auf einem Sockelwert von 2.5 V einen Spannungspuls, dessen Integral proportional zur zugeflossenen Ladung ist. Nach Vorverstärkung und Integration des Signals wird der

¹⁹Sperrschichtkapazität $C \approx 4 \text{ pF}$

Sockelwert in der externen Controllereinheit reduziert, um maximale Dynamik des 16-bit ADC zu gewährleisten. Um zu verhindern, daß negative Eingangssignale den ADC erreichen, wird ein kleiner elektronischer Offset dem Signal aufgeprägt, welcher bei der Auswertung digitaler Spektren durch zusätzliche Messung bestimmt, und entfernt werden muß. Nach weiterer Verstärkung werden die Analogsignale der Einzeldioden vom ADC digitalisiert und zu einem digitalen Meßspektrum zusammengesetzt. Dieses wird im PC erfaßt und weiterverarbeitet (Software: MFC, [Gomer *et al.* 1993]). Aber auch ohne Lichteinfall fließt in der Photodiode ein temperaturabhängiger Entladungsstrom. Zur Minimierung dieses Dunkelstromes ist eine dreistufige luftgekühlte Peltierkaskade vorgesehen, welche die Temperatur der Zeile auf bis zu -40°C abkühlen kann. Die einzelnen Photodioden sind zum Schutz mit einer $1\ \mu\text{m}$ dicken SiO_2 -Schicht überzogen. Interferenzen in dieser Schicht führen zu einem Fabry-Perot-Etalon (vgl. Abschn. 4.5.1), welcher das Meßspektrum dominiert [Stutz 1991]. Ist dieser Effekt in seiner Form zeitlich konstant, läßt er sich problemlos korrigieren. Aufgrund der Kühlung der Zeile kann sich im Detektor befindliche Feuchtigkeit auf der Zeile ausfrieren, was zur Folge hat, daß sich die Etalonstruktur zeitlich verändert. Zur Minimierung dieses Effektes ist das Detektorgehäuse bei leichtem Überdruck mit trockenem Argon 5.0 (Fa. Messer Griesheim, Darmstadt) gefüllt. Zum Spektrographen ist der Detektor mit einem Keilfenster aus Quarz abgeschlossen.

Eine ausführliche Beschreibung des in dieser Arbeit verwendeten Detektors findet sich bei [Stutz 1991] oder [Senne 1996]. Im Folgenden werden Eigenschaften der in dieser Arbeit eingesetzten Diodenzeile dokumentiert. Es wird im einzelnen auf Linearität, Ethalon und Dunkelstrom eingegangen und mit Bemerkungen zum elektronischen Offset der Apparatur geschlossen.

4.5.1 Die Etalon-Struktur der Diodenzeile

Bei der Arbeit mit Photodiodenzeilen ist das Auftreten von Fabry-Perot-Etalon-Strukturen im Meßspektrum wohlbekannt. Zur Erklärung der im Meßspektrum beobachteten Strukturen reicht die Annahme einer Interferenz mehrfachreflektierter Lichtstrahlen durch Fresnelsche Reflexion innerhalb der SiO_2 -Schicht nicht aus. Wie bereits oben beschrieben, kommt es bei den tiefen Temperaturen der gekühlten Zeile zur Ausbildung weiterer dünner Schichten durch das Ausfrieren von Wasser auf der Zeile. Durch Überlagerung der Interferenzen beider Schichten kommt es zur Schwebung welche bei einer zeitlich sich ändernden Dicke der Eisschicht örtlich nicht konstant sein muß [Stutz 1991]. Je nach Breite der Struktur und dem Zeitraum ihrer Änderungen kann dies die Korrektur des Ethalons im Meßspektrum erschweren. Eine eingehende Diskussion des Ethaloneffektes findet man bei [Stutz 1991]. Bei der Verwendung einer Photodiodenzeile mit einer $3\ \mu\text{m}$ SiO_2 -Schicht hat der Ethalon bei $300\ \text{nm}$ nach Untergrund- und Offset-Korrektur eine Größe von 23 % und eine Breite von 52 Kanälen. Die $1\ \mu\text{m}$ SiO_2 -Schicht zeigt einen Ethalon gleicher Größe mit einer Breite von 132 Kanälen. Diese Struktur wurde im Rahmen der Linearitätsmessungen, vgl. Abschn. 4.5.2, untersucht, wobei eine zeitliche Variation ihrer Größe von $1.5\ \frac{\%}{h}$ beobachtet wurde, mit teils sprunghaften Änderungen von 0.2 %.

Die Korrektur der Ethalonstrukturen erwies sich bei der $1\ \mu\text{m}$ -Zeile als problemlos und war bei der $3\ \mu\text{m}$ Zeile durch Wahl einer geeigneten Hochpaßfilterung möglich.

4.5.2 Linearität

Bei der Bestimmung der Zeilenlinearität wurde nach der von *Mount et al.* [1992] vorgeschlagenen Methode vorgegangen. Dabei wird im Allgemeinen die optische Dichte einer konstanten spektralen Struktur bei verschiedener Aussteuerung der Zeile untersucht. Diese Methode hat den Vorteil, daß die Bestimmung der Zeilenlinearität unabhängig von Lampenschwankungen bestimmt werden kann. Die Stabilität der untersuchten Struktur ist dabei von entscheidender Bedeutung. Es wurde die Fabry-Perot-Ethalon-Struktur bei $300\ \text{nm}$ über verschiedene Aussteuerungen untersucht. Dabei wurde zur Charakterisierung der Linearität nicht die optische Dichte des Ethalons, sondern $\Delta := \frac{\overline{I_{\max}} - \overline{I_{\min}}}{\overline{I_{\min}}}$ verwendet, welches sich aus den Werten von Maximum $\overline{I_{\max}}$ und Minimum $\overline{I_{\min}}$ der Ethalonstruktur berechnet. Zur Bestimmung von $\overline{I_{\max}}$ und $\overline{I_{\min}}$ über je 12 Kanäle gemittelt. Günstig wirkt sich hier der UV-Abfall der Lampe aus, der das Delta des Ethalons auf 53% streckt. Um zeitliche Schwankungen der Ethalonstruktur zu korrigieren, wurde zwischen den Spektren variabler Aussteuerung stets ein Spektrum mittlerer Aussteuerung aufgenommen. Wird zwischen zwei Werten mittlerer Aussteuerung linear interpoliert, so ergibt sich die Nichtlinearität als Abweichung des Delta-Meßwertes vom interpolierten Delta-Wert bezogen auf den interpolierten Delta-Wert. Bei kleineren Aussteuerungen zeigte sich eine systematisch stärkere Nichtlinearität (bis zu 0.4 %). Diese kann mit einem sich relativ stärker auswirkenden Fehler in der Offsetkorrektur verständlich gemacht werden und ließ sich als systematischer Fehler eliminieren. Nach dieser Korrektur schwankt die Nichtlinearität um Null, mit einem $1\text{-}\sigma$ Wert von $\pm 4 \cdot 10^{-4}$. Dabei war die Abweichung kleiner als $8 \cdot 10^{-4}$. Der Fehler der Mittelwertbildung ist von der gleichen Größe. Damit läßt sich als obere Schranke für die Nichtlinearität der Diodenzeile der Wert von $8 \cdot 10^{-4}$ im Bereich 10 % - 80 %-iger Aussteuerung angeben. Der wahre Wert liegt bei Zeilen des gleichen Typs tiefer. So bestimmte [*Stutz 1996*] mit der selben Methode am Ethalon bei $550\ \text{nm}$ eine Nichtlinearität von $5 \cdot 10^{-4}$ über diesen Bereich der Aussteuerung, zwischen 30 % - 80 % Aussteuerung sogar nur $2 \cdot 10^{-4}$. Der relative Fehler auf die optische Dichte einer Absorptionsstruktur kann hier mit $8 \cdot 10^{-4}$ nach oben abgeschätzt werden.

4.5.3 Dunkelstrom

Aufgrund der thermischen Anregung der Elektronen ins Leitungsband des Halbleiters führt auch bei Nichtbeleuchtung der Diodenzeile ein temperaturabhängiger Dunkelstrom zur Entladung der Zeile. Dieser Dunkelstrom ist abhängig vom Ladungszustand der Diode und nimmt mit zunehmender Entladung der Diode ab. Diese Nichtlinearität kann bei geringen Intensitäten des Meßlichtes und damit verbundenen langen Integrationszeiten zu Fehlern bei der Dunkelstromkorrektur führen, wenn dennoch eine 'hohe' Aussteuerung (größer 30%) angestrebt wird. Korrigiert wird der Dunkelstrom üblicherweise mit der Subtraktion eines separat gemessenen Un-

tergrundspektrums vom Meßspektrum. Dabei ist der mittlere Ladungszustand der Diode bei der Untergrundmessung größer als im Meßspektrum, was zu einer Überkorrektur des Dunkelstroms führen kann. Für den sich daraus ergebenden Fehler ist der absolute Signalbeitrag des Dunkelstromes ausschlaggebend. Durch Kühlung der Diodenzeile kann dieser reduziert werden und halbiert sich dabei mit jeder Abnahme der Temperatur um etwa -5.5°C . Es wurden Messungen bei -30°C und -40°C zur Charakterisierung der Dunkelstromverhaltens der $1\mu\text{m}$ -Zeile durchgeführt. Bei -30° zeigt die Zeile im voll geladenen Zustand einen Dunkelstrom von $6-7 \frac{\text{counts}}{\text{sec}}^{20}$, welcher sich bei halber Entladung auf $4-5 \frac{\text{counts}}{\text{sec}}$ reduziert. Durch Kühlung auf -40°C kann dieser Dunkelstrom auf $1.4-2 \frac{\text{counts}}{\text{sec}}$ im vollgeladenen Zustand und $1.2 - 1.3 \frac{\text{counts}}{\text{sec}}$ bei halber Entladung reduziert werden. Liegt der Fehler bei linearer Korrektur des Dunkelstromsignals bei -30°C bei $3\% - 4\%$ (was bei Belichtungszeiten von 200 s zur Erreichung einer 80% -igen Aussteuerung realistisch ist), so wird dieser bei -40°C auf unter 1% gedrückt. Die im Rahmen dieser Diplomarbeit durchgeführten Messungen wurden deshalb bei einer Temperatur der Zeile von -40°C durchgeführt. Der Fehler bei linearer Korrektur des Dunkelstroms auf die optische Dichte wird mit $8 \cdot 10^{-4}$ nach oben abgeschätzt.

4.5.4 Elektronischer Offset

Der elektronische Offset stellt eine für den Detektor charakteristische Struktur dar, die als Sockelwert des Meßsignals für jedes Einzelspektrum genau einmal subtrahiert werden muß. Dazu ist seine separate Messung im Labor erforderlich. Während der Messungen wurden regelmäßig Offsetspektren bei abgedeckter Quarzfasern und völlig abgedunkelter Umgebung aufgenommen. Dabei zeigten alle bestimmten Spektren den gleichen relativen Verlauf. Der absolute Wert zeigte jedoch Schwankungen. Direkt nach Einbau der Zeile bestimmte sich der Mittelwert über 1024 Kanäle zu $628 \frac{\text{counts}}{\text{scan}}$, und stieg binnen drei Wochen um 90 counts auf $718 \frac{\text{counts}}{\text{scan}}$ an. Dabei war die Apparatur über den gesamten Zeitraum in Betrieb. Als Mittelwert wurde über die Periode ein Wert von $683 \frac{\text{counts}}{\text{scan}} \pm 35 \frac{\text{counts}}{\text{scan}}$ ermittelt. Nach zwischenzeitigem Auftauen der Zeile auf Raumtemperatur lag der Wert einige Wochen später bei nächsten Messungen bei $1344 \frac{\text{counts}}{\text{scan}} \pm 35 \frac{\text{counts}}{\text{scan}}$ also fast doppelt so hoch. Labormessungen zeigten, daß kurzzeitige Schwankungen von 3 bis $4 \frac{\text{counts}}{\text{h}}$ und $50 \frac{\text{counts}}{14\text{h}}$ möglich sind. Mögliche Ursache wäre eine Temperaturabhängigkeit der AD-Wandlerreferenz.

Der Fehler aufgrund eines schwankenden Offsets kann bei geringer Aussteuerung von 15% bis zu 3.5 Promille erreichen. Im Bereich mittlerer Aussteuerung liegt er jedoch unter 1 Promille.

²⁰1 count \cong 800 Photoelektronen ist die kleinste digitale Einheit des Detektors.

Kapitel 5

Messungen und apparativer Fehler

Dieses Kapitel gibt eine Übersicht über die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen. Es wurden drei Meßperioden an verschiedenen Orten durchgeführt. Im August '95 wurde die fertiggestellte Referenzzelle erstmals auf dem Dach des Institutsgebäudes aufgebaut und auf seine Handhabbarkeit getestet. Es zeigte sich, daß Verbesserungen insbesondere bzgl. der Leckrate des Systems, sowie der Stabilität der Meßbedingungen nötig waren. Die Leckrate konnte im Folgenden um den Faktor 14 reduziert werden (vgl. Abschn. 4.3.3). Im März '96 wurde erneut im Praktikumsflur der Fakultät für Physik und Astronomie aufgebaut. Insbesondere die Abwesenheit direkter Sonneneinstrahlung, sowie die Unabhängigkeit von Witterungsverhältnissen erlaubten hier einen dauerhaften Betrieb des Systems. Die bei diesen Messungen anfänglich eingesetzten älteren Lampen zeigten jedoch im tiefen UV (UVC-Bereich) nur noch eine schwache Lichtausbeute, wovon v.a. die hier gemessene Füllung mit atmosphärischer Sauerstoffkonzentration betroffen war. So wurde beschlossen, das System im Tiefkeller des Gebäudes erneut aufzubauen und insbesondere die atmosphärische Füllung nachzumessen. Durch den Einsatz eines Mass Flow Controllers zur Regelung des Gaszuflusses wurde hier zum einen eine entscheidende Verbesserung der Stabilität des Systemüberdruckes, zum anderen eine Minimierung störender Fremdabsorber erreicht. Durch seinen Einsatz war ein stabiler, automatischer Betrieb über Tage hinweg möglich. Zusätzlich zu den mit der Referenzzelle in Heidelberg durchgeführten Messungen wurden von Sept.'95 bis Jan.'96 am Aufbau eines DOAS-White-Systems am EUropean PHOto REactor in Valencia/Spanien mitgearbeitet, sowie erste Messungen zur photochemischen Aromatenoxidation durchgeführt. Dieses Kapitel beschränkt sich auf die in Heidelberg durchgeführten Messungen.

Begonnen wird mit einer Übersicht der gemessenen O_2/N_2 -Mischungsverhältnisse. Anschließend erfolgt eine Zusammenstellung der, den einzelnen Wellenlängenbereichen angepaßten, apparativen Veränderungen mit einer Charakterisierung der Meßbedingungen. Darauf folgt eine Beschreibung der Meßroutine. Abschließend wird der Gesamtfehler auf eine gemessene optische Dichte abgeschätzt.

Füllung	Zertifikat	Luftdruck	Überdruck	Temperatur	Säulendichte
[%O ₂]	[%] _{Zertifikat}	P [mbar]	P _{Überdruck} [mbar]	T [K]	C · L [10 ²³ · $\frac{\text{molec}}{\text{cm}^2}$]
10	10.0	1012	0.2	294.5	1.19
21	20.6	1005	0.4	294	2.44
40	40.0	1005	0.4	294	4.74
60	60.1	1009	0.4	295	7.15
80	80.2	1006	0.2	293	9.51
100	99.995	1009	0.8	295.5	11.90

Tabelle 5.1: Die Säulendichte der einzelnen O₂/N₂ Mischungsverhältnisse. Aufgrund des in Abschn. 6.1.2 beschriebenen Effektes dient sie zur Charakterisierung der Absorptionsspektren einer Füllung.

5.1 Untersuchte Mischungsverhältnisse O₂/N₂

Es wurden fünf Sauerstoff/Stickstoff Mischungsverhältnisse und reiner Sauerstoff untersucht. Die Mischungsverhältnisse wurden dabei in vorgemischter Form mit Analysenzertifikat über das Gasflaschenlager der Universität bezogen. Der Sauerstoff wurde von der BASF zur Verfügung gestellt. In Tab. 5.1 sind alle Füllungen mit Angaben zum Luftdruck P, dem im Schlauch herrschenden Überdruck P_{Überdruck}, der Temperatur T und der Zertifikatsangabe [%]_{Zertifikat} zur Sauerstoffkonzentration zusammengestellt. Aus diesen Angaben errechnet sich mit der Absorptionstrecke (L=480 m) des Systems die rechts in Tab. 5.1 angegebene Säulendichte C·L.

$$C \cdot L = [\%]_{\text{Zertifikat}} \cdot \frac{N_{\text{Avogadro}}}{V_{\text{mol,NTP}}} \cdot \frac{T_{\text{NTP}}}{T} \cdot \frac{(P_{\text{Luftdruck}} + P_{\text{Überdruck}})}{P_{\text{NTP}}} \cdot L \quad (5.1)$$

Zur Abschätzung des Gesamtfehlers der Säulendichte sind in Tab. 5.2 die einzelnen Fehlerquellen zusammengestellt. Zu obigen Parametern kommt der Fehler, verursacht von nach dem Spülvorgang verbleibender Umgebungsluft, sowie der Diffusion von Umgebungsluft durch die Teflonfolie hinzu. Zur Abschätzung des Fehlers durch den Spülvorgang (Füllroutine) wurde der in Abschn. 4.3.2 ermittelte Verdünnungsfaktor von 160 für die nach Füllen in der Apparatur verbleibende Umgebungsluft angenommen. In der reinen O₂-Füllung läßt sich damit ein N₂-Anteil von 0.5% als maximaler Fehler abschätzen. Bei der Abschätzung des Fehlers durch Diffusion von Umgebungsluft ins Innere des Folienschlauches wurden die Permeabilitätskonstanten (Bunsen'sche Permeabilitätskonstanten) von O₂ und N₂ aus [Sinn 1978] zur Berechnung des Diffusionsstromes zugrundegelegt. Ohne Leckageausgleich würde sich in reiner O₂-Atmosphäre nach 2 Tagen $\approx 1\%$ N₂ ansammeln¹. Bei minimalem Leckageausgleich zur Aufrechterhaltung des Meßbetriebes von 80 $\frac{1}{h}$ (Flanschlösung 2, vgl. Abschn. 4.3.3) reduziert sich der relative Anteil von eindiffundiertem N₂ auf $7 \cdot 10^{-5}$.

¹Bei Vernachlässigung von Leckageverlusten.

Fehlertyp	relativer Fehler [%]
Abfüllfehler ab Werk	2
Luftdruckschwankungen	0.4
Temperaturschwankungen	0.2
Absorptionsstrecke	< 0.1
Füllroutine	0 - 0.5
Diffusion	< 0.007
Schwankung einer Füllung	≈ 0.6
Gesamtfehler	≈ 3

Tabelle 5.2: Der Gesamtfehler der Säulendichten aus Tab. 5.1 errechnet sich aus den Fehlern der Parameter von Gl. (5.1).

Da dies den Fehler durch Diffusion auf das Mischungsverhältnis nach oben abschätzt, kann Diffusion als Fehlerquelle ausgeschlossen werden.

Der Gesamtfehler der Säulendichte wird nach Tab. 5.2 dominiert vom Abfüllfehler der Gasflaschen und wurde zu 3 % bestimmt. Während einer Füllung aus einer Gasflasche tragen lediglich Schwankungen des Luftdrucks sowie der Umgebungstemperatur zu einem Fehler der Säulendichte bei. Dies führt zu Schwankungen der mittleren Säulendichte einer Füllung von etwa 6 Promille.

5.2 Meßbedingungen

Nach Preparation einer Füllung im Folienschlauch (s. Abschn. 4.3.2) wurden bei den Messungen drei in Abschn. 4.4 charakterisierte Reflexionsgitter eingesetzt und Spektren über den Wellenlängenbereich von 240 nm bis 810 nm aufgenommen. Besondere Aufmerksamkeit galt dem Bereich von 240 nm bis 290 nm (UV-Bereich), welcher sowohl mit dem 1200er Gitter sowie mit dem 3600er Gitter vermessen wurde. Der Bereich von 280 nm bis 810 nm (UV/vis-Bereich) wurde mit dem 300er Gitter gemessen. Mit jedem Gitter wurden nacheinander automatisch verschiedene Wellenlängenbereiche angefahren. Eine Übersicht gibt Tab. 5.3. Die Dispersion und Auflösung der einzelnen Bereiche sind in Tab. 4.2 zusammengestellt. In Tab. 5.3 sind weiterhin die zur Streulichtkorrektur nach Abschn. 4.4.1 in den Wellenlängenbereichen eingesetzten Farbglasfilter (Fa. Schott Glaswerke, Mainz), sowie Integrationszeiten und die damit erreichte Aussteuerung² aufgeführt. Eine Charakterisierung des relativen Streulichtanteils im UV-Bereich sowie des Fehlers seiner Korrektur findet sich in Tab. 4.4.

Während der Messungen war der Spektrograph auf $T=30^{\circ}\text{C}$ thermostatisiert, die Photodiodenzeile auf $T=-40^{\circ}\text{C}$ gekühlt.

²Quotient des Meßsignals bezogen auf das Maximalsignal des ADC

λ -Bereich [nm]	Graufilter kurzer Lichtweg	Farbglasfilter Typ/Dicke [mm]	Integrationszeit langer Lichtweg [s]	Aussteuerung [%]
3600-er Gitter				
245		UG5 ^a /3; WG280 ^b /3	400	11-20
255		UG5/3; WG295/3	200-250	12-27
265		UG5/3; WG305/3	130-200	25-35
274		UG5/3; WG320/3	100-200	20-35
284		UG5/3; WG320/3	110-150	20-35
1200-er Gitter				
245		UG5/3; WG295/3	40-100	46-61
270	OD ^c 0.5	UG5/3; WG320/3	25-50	50-70
300-er Gitter				
360	OD 1.0	GG420	8-10	50-60
460	OD 1.0	GG420	10-15	40-50
585	OD 1.0	GG420	8-10	65-75
730	OD 1.0	GG420	11-13	40-50

^a Bandpaßfilter

^b Kantenfilter

^c Dekadische optische Dichte

Tabelle 5.3: Die in den einzelnen Wellenlängenbereichen eingesetzten Filter. Farbglasfilter wurden im UV zur Streulichtunterdrückung und Streulichtmessung, im vis nur zur Streulichtunterdrückung eingesetzt. Die Graufilter dienen zur Anpassung der Lichtintensität an den Meßbereich des Detektors. Integrationszeit und Aussteuerung charakterisieren die Meßbedingungen.

5.3 Meßablauf

Die Datennahme erfolgte im vollautomatischen Meßbetrieb gesteuert über einen PC. Dabei bietet die Software MFC [Gomer *et al.* 1993] die Möglichkeit, alle über die Tastatur eingebbaren Befehle, ergänzt durch grundlegende Tools zur Schleifenbildung und Argumentenvergleich, in einer Stapeldatei, der Meßapplikation, aufzulisten. Diese Meßroutine soll im Folgenden beschrieben werden.

5.3.1 Meßroutine

Nach Preparation einer Füllung wurden die Integrationszeiten der einzelnen Wellenlängenbereiche angepaßt. Von der Meßapplikation wurden dann automatisch nacheinander die in Tab. 5.3 aufgestellten Bereiche des 3600er, 300er und des 1200er Gitters angefahren.

Im UV-Bereich wurde über den Schrittmotor SM3 (Abb. 4.1) der UG5/3 Bandpaßfilter eingefahren. Nun wurden in jedem Wellenlängenbereich in Zyklen nacheinander fünf Spektren aufgenommen:

1. Kurzer Lichtweg (240 m)
2. Streulicht kurzer Lichtweg
3. Untergrund
4. Streulicht langer Lichtweg
5. Langer Lichtweg (720 m)

Zum Meßprinzip mit dem White-System sei hier auf Abschn. 4.2.3 verwiesen. Bei den Streulichtspektren wurde das Meßlicht durch Einfahren (SM2, Abb. 4.1) von auf die Wellenlängenbereiche optimiert gewählte Farbglasfilter in den Meßstrahl abgeblockt. Eine Übersicht der verwendeten Filter enthält Tab. 5.3. Das Untergrundspektrum wurde bei abgeblendetem Meßstrahl zur Charakterisierung des Streulichtes zusätzlich aufgenommen.

Im UV/vis-Bereich wurde mit Ausnahme des Wellenlängenbereiches bei 360 nm ein GG420 Farbglasfilter an Stelle des UG5 eingefahren um Meßlicht höherer Ordnung (halber Wellenlänge) abzublocken. Auf die Aufnahme von Streulichtspektren wurde hier verzichtet. Ein Zyklus eines Wellenlängenbereiches besteht hier somit aus drei Spektren:

1. Kurzer Lichtweg (240 m)
2. Langer Lichtweg (720 m)
3. Untergrund

In jedem Wellenlängenbereich wurden die Zyklen mehrfach durchlaufen. In der Auswertung lassen sich diese zur Reduktion des Photonenrauschens aufaddieren. Vor Aufnahme jedes Spektrums wurde die PDZ bei vorgefahrener Blende (SM1, Abb. 4.1) 15-fach ausgelesen um den Memory-Effekt [Stutz 1996] der Zeile zu minimieren.

5.3.2 Wahl der Integrationszeiten

Bei der Aufnahme der Meßspektren wurde die Integrationszeit und Zyklenzahl so gewählt, daß je Wellenlängenbereich³ aufaddiert mindestens 30 Spektren 40%-tiger Aussteuerung aufgenommen wurden. Die in den einzelnen Wellenlängenbereichen des UV-Bereichs gewählten Integrationszeiten und damit erreichten Aussteuerungen eines Einzelspektrums sind in Tab. 5.3 zusammengefaßt. Bei der Aufnahme der Streulichtspektren wurde die Integrationszeit so gewählt, daß das Rauschen des Meßspektrums durch die Korrektur des Gesamtstreulichtes (Spektrographenstreulicht und Untergrund) um weniger als die Hälfte erhöht wird. Es bleibt so von der Photoelektronenstatistik des Meßlichtes dominiert. Die dafür nötige Integrationszeit richtet sich dabei nach dem relativen Streulichtanteil. Vor allem bei hohen Streulichtanteilen mit dem 3600er Gitter (mehr als 20 % bei 255 nm) werden lange Belichtungszeiten nötig. Der Rauschzuwachs durch die Streulichtkorrektur bei den Messungen mit dem 3600er Gitter liegt zwischen 3 % und 40 % (vgl. Anhang A).

5.4 Gesamtfehler der gemessenen optischen Dichte

Der apparativ bedingte Gesamtfehler einer gemessenen optischen Dichte setzt sich aus den in Abschn. 4.5 beschriebenen Fehlern, sowie den in diesem Kapitel beschriebenen Fehlern durch zeitliche Schwankungen der Säulendichte und die nicht vollständige Spektrographenstreulichtkorrektur zusammen. Hinzu kommt ein Fehler durch das in dieser Arbeit nicht untersuchte Zeilenstreulicht sowie des Memory-Effektes. Diese Fehler wurden von *Stutz* [1996] abgeschätzt und werden hier übernommen. Tab. 5.4 faßt die verschiedenen Fehlerquellen zusammen. Für die Bestimmung des relativen Fehlers durch die Dunkelstromkorrektur und den Offset wurde eine Aussteuerung zu 30 % angenommen. Es ist ersichtlich, daß die Messung des Spektrographenstreulichtes mit Hilfe von Kantenfiltern zur Korrektur des Spektrographenstreulichtes geeignet ist. Für Messungen mit dem 1200er Gitter trägt das korrigierte Spektrographenstreulicht nur noch unwesentlich zum Gesamtfehler bei. Der Gesamtfehler wird hier vom Zeilenstreulicht dominiert.

Bei Messungen mit dem 3600er Gitter kann das Spektrographenstreulicht nicht vollständig korrigiert, sein Anteil am Meßsignal jedoch um einen Faktor 5 reduziert werden. Oberhalb von 260 nm ist es mit dem Zeilenstreulichtbeitrag vergleichbar.

Die Beiträge der untersuchten Fehlerquellen zum Gesamtfehler decken sich mit den bei *Stutz* [1996] gemachten Angaben. Mit der vorgestellten Methode zur Spektrographenstreulichtkorrektur kann der von ihm verursachte Fehler für nahezu alle Bereiche unter die Größe anderer Fehlerquellen gedrückt werden. Im Gegensatz zum Langpfad-DOAS [*Stutz* 1996; *Ackermann* 1996] ist das Spektrographenstreulicht im UV-Bereich beim White-System damit nicht die dominante Fehlerquelle.

³nicht 245 nm Bereich sowie 255 nm Bereiche mit Sauerstoffkonzentration ≥ 40 % des 3600er Gitters

Fehlerquelle	relativer Fehler [%]
Linearität der Zeile	< 0.08
lineare Dunkelstromkorrektur	> -0.08
Schwankung des elektronischen Offsets	0.15
Memory-Effekt der Zeile	1
White-Zellen-Streulicht	≤ 0.6
Zeilenstreulicht	2
Systematischer Gesamtfehler	≈ 3
Spektrographenstreulichtkorrektur	
3600er Gitter	1 - 6
1200er Gitter	0.1 - 1
Apparativer Gesamtfehler	
3600er Gitter	4 - 9
1200er Gitter	3 - 4

Tabelle 5.4: Der apparative Gesamtfehler auf eine gemessene optische Dichte setzt sich aus den in Kap. 4 beschriebenen Fehlerquellen und dem Fehler durch die in Abschn. 4.4.1 beschriebene Streulichtbeiträge zusammen. Bei Messungen mit dem 1200er Gitter läßt sich das Spektrographenstreulicht praktisch vollständig korrigieren.

Kapitel 6

Datenauswertung

Die in diesem Kapitel beschriebene Auswertung der Daten unterteilt sich in drei Teile. Der erste befaßt sich mit dem Herzberg-System, welches im ultravioletten Spektralbereich von 242.7 nm bis 286.5 nm Absorptionsbanden von molekularem Sauerstoff und dem Sauerstoff-Dimer aufweist. Es werden

Effekte behandelt, welche durch Sättigung und nicht vollständige Auflösung einzelner Rotationslinien hervorgerufen werden. Eingehende Aufmerksamkeit findet die Korrektur von Fremdadabsorbieren. Der Zweite Teil umfaßt den UV/vis-Bereich welcher mit dem 300er Gitter vermessen wurde. Hier sind die Sauerstoffdimerabsorptionen von zentraler Bedeutung. Im abschließenden dritten Teil werden systematische Untersuchungen zum Filterverhalten verschiedener Glättungsmethoden vorgestellt mit dem Ziel einen Hochpaßfilter zu entwickeln, welcher es erlaubt die den im Bereich der Herzberg-Banden überlagerte Dimerabsorption numerisch zu entfernen.

6.1 Auswertung im UV-Bereich

6.1.1 Das Herzberg I System

Die Daten im UV-Bereich wurden wie in Kap. 5.3.1 beschrieben in Zyklen zu 5 Spektren aufgenommen. Aus diesen Rohdaten wurden im ersten Schritt Zyklen welche ein nicht reproduzierbares Streulichtverhalten des langen Lichtweges zeigten aussortiert. Im zweiten Schritt wurden von den verbleibenden Zyklen lediglich die ausgewählt, deren Aussteuerung größer 25 % war. Langer und kurzer Lichtweg wurden von Untergrund, Spektrographenstreulicht und elektronischem Offset befreit und durcheinander dividiert¹. Mit dieser Division werden bei Messungen mit dem White-System auf elegantem Wege Lampenstrukturen und andere von einfach durchlaufenen Komponenten erzeugte Strukturen, z.B. kanalabhängige Empfindlichkeit der einzelnen Dioden entfernt werden. Das resultierende Quotientenspektrum trägt folglich lediglich die Absorptionen der Differenzstrecke zwischen langem und kurzem Lichtweg welchen die breitbandig variierende Spiegelreflektivität in der Potenz der Reflexionen der Differenzstrecke überlagert ist. Diese Quotientenspektren

¹Eine Variantenstudie verschiedener Addiermethoden zeigte minimale Reststruktur bei direkter Division.

wurden logarithmiert, bis zur optimalen Übereinstimmung gegeneinander verschoben (typischerweise < 0.2 Kanäle) und die einzelnen Zyklen zur Verminderung des Photonenrauschens anschließend exponentiert aufaddiert. Ergebnis ist für jeden Bereich ein vorläufiges Spektrum aus welchem noch Fremdabsorberanteile nach der in Kap. 6.1.4 Methode entfernt werden müssen. Für das 1200er Gitter wurde diese Korrektur durchgeführt. Die dabei verwendeten Referenzen wurden teils als Küvettenpektrum im Labor gemessen², teils aus den von [Trost 1994; Etzkorn 1996] bestimmten Wirkungsquerschnitten³ der Apparatur angepaßt. Für das 3600er Gitter werden hochaufgelöste Wirkungsquerschnitte in Kürze verfügbar sein und diese Korrektur auch für dieses Gitter möglich machen.

Abb. 6.1 zeigt die mit dem 3600er Gitter gemessene Bandenspektrum von Sauerstoff zwischen 240 nm und 290 nm. Zur Darstellung wurden hier die Quotientenspektren der fünf gemessenen Wellenlängenbereiche einer 5000j Hochpaß-Filterung (vgl. Abschn. 6.3) unterzogen. In den grau unterlegten Bereichen sind kurze Lichtwege dargestellt. Aufgrund des in Abschn. 6.1.2 beschriebenen Sättigungseffektes sind die Absorptionen des langen und kurzen Lichtweges hier annähernd gleich. Eine Referenzierung des langen auf den kurzen Lichtweg ist in diesen Bereichen deshalb nicht möglich. Zu sehen sind die Rotationsschwingungsspektren der drei elektronischen Übergänge aus dem $X^3\Sigma_g^-$ Grundzustand von Sauerstoff in die drei nach ihrem Entdecker benannten $A^3\Sigma_u^+$, $c^1\Sigma_u^-$ und $A^3\Delta_u$ Herzberg I-, II-, III-Zustände. Dabei wird das Spektrum dominiert von Schwingungs-Rotationsübergängen (Q-Zweigen) des Herzberg I Systems, welche bei weiterer Steigerung der Auflösung in 7, bei Überlagerung benachbarter O- bzw. S-Zweige in bis zu 13 Rotationslinien aufspalten, bei der Auflösung des hier verwendeten Spektralapparates jedoch nicht aufgelöst werden konnten. Die kleineren Absorptionen, die teilweise zwischen den Q-Zweigen zu sehen sind, sind sowohl den schwächeren Herzberg II und III Systemen, als auch O- und S-Zweigen des Herzberg I Systems zuzuschreiben.

Deutlich zu erkennen ist die Gruppierung der Q-Zweige nach Schwingungsniveaus des Anregungszustandes, wobei 10 von 11 Schwingungsübergängen beobachtet werden konnten. Der Übergang zwischen den Schwingungsgrundzuständen (0-0 Bande) befindet sich bei ≈ 285.8 nm und ist bei Lichtwegen in der Atmosphäre ≤ 2.3 km nicht zu beobachten (optische Dichte < 1.5 Promille). Für kleine Werte des Gesamtdrehimpulses (ohne Spin) N rücken die Q-Zweige innerhalb eines Schwingungsübergangs näher zusammen, und werden in der Nähe des Schwingungsbandenkopfes (für $N \leq 9$) nicht mehr vollständig aufgelöst. In Tab. 6.1 sind die gemessenen Positionen der Schwingungsbandenköpfe Literaturwerten gegenübergestellt. Weiterhin wird die mit dem 3600er Gitter gemessene optische Dichte des jeweils größten Q-Zweiges des v^1-0 Überganges in 40 %- und 21 %-iger Sauerstofffüllung charakterisiert durch den Wert des Gesamtdrehimpulses (ohne Spin) N aufgeführt. Zu beachten ist, daß die Wellenlängenangabe sich nicht auf den betrachteten Q-Zweig bezieht. Im Rahmen der vom Spektrographen erreichbaren Wellenlängengenauigkeit von 0.1 nm stimmen die gemessenen Wellenlängen mit den Literaturwerten überein.

²Benzaldehyd

³Phenol, Styrol

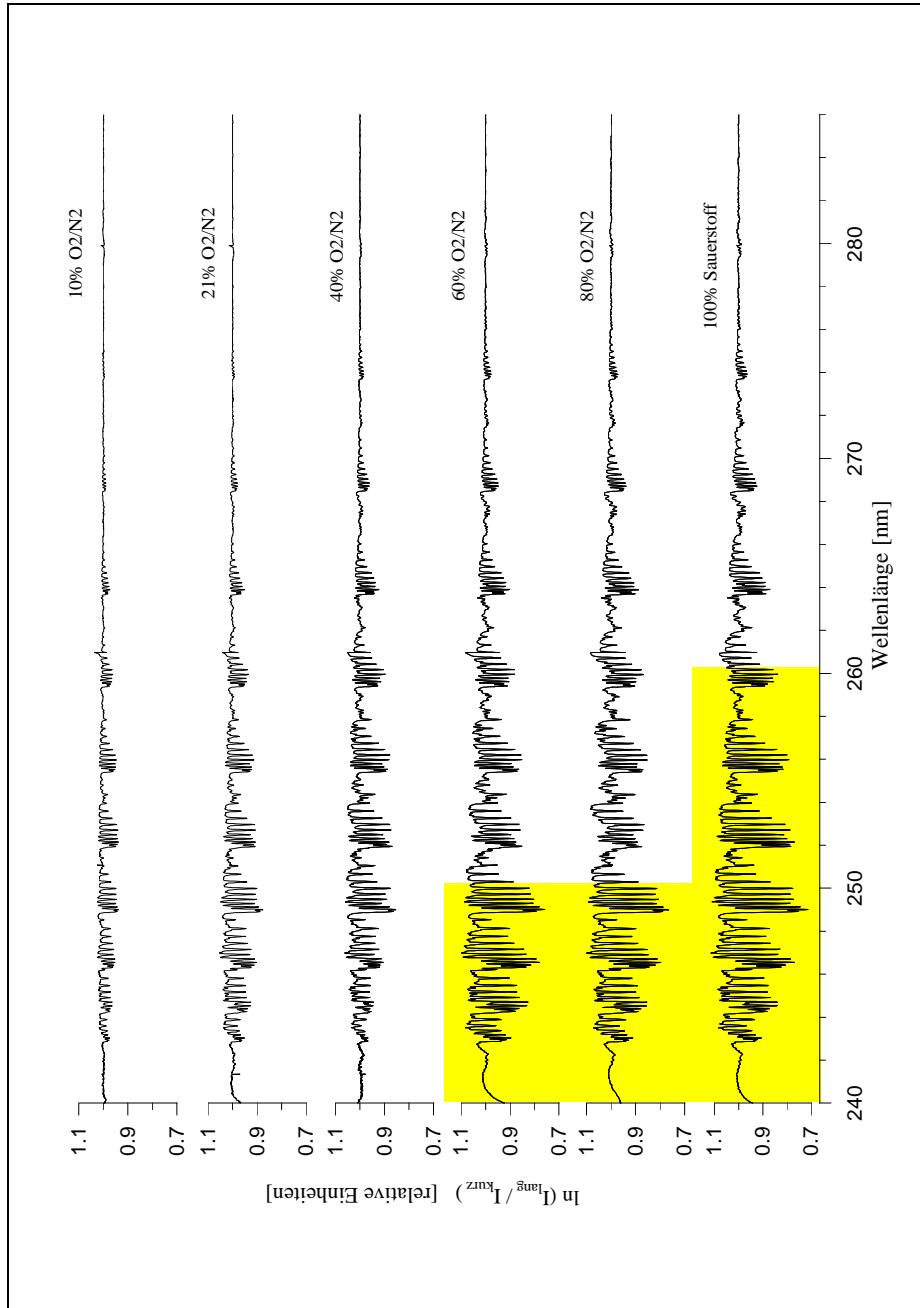


Abbildung 6.1: Bandenspektrum der verbotenen Herzberg Übergänge für alle gemessenen Mischungsverhältnisse. Die Spektren wurden mit einer 5000j-Hochpassfilterung behandelt. Deutlich sichtbar ist die Rotations-schwingungsstruktur des Herzberg I Bandensystems. Im Bereich zwischen den Bandenköpfen werden Dimerabsorptionen sichtbar.

Schwingungs- quantenzahl v' von $A^3\Sigma_u^+$	Wellenlänge [nm]		optische Dichte des stärksten Q-Zweiges		N
	diese Arbeit 3600er Gitter	[<i>Borrell et al.</i> 1986] umgerechnet	40 % O ₂	21 % O ₂	
1	279.44	279.46	0.4	0.2	7
2	273.74	273.77	1.7	0.9	9
3	268.53	268.54	4.6	2.5	9
4	263.70	263.76	9.2	5.5	7
5	259.42	259.41	11.8	7.8	11
6	255.45	255.49	14.9	11.2	11
7	251.95	251.99	15.2	11.7	13
8	248.92	248.95	16.7	14.4	11
9	246.33	246.38	12.7	12.3	13
10	244.26	244.37	7.7	8.9	13
11	242.87	242.98	5.1	6.1	15

Tabelle 6.1: Wellenlängen und Elektronenkonfigurationen des angeregten Zustandes beobachteter Absorptionsbanden im Spektrum von Sauerstoff

Vergleicht man die optischen Dichten in 40 % und 21 % Sauerstoff so zeigt sich, daß für die stärksten Banden des 4-0 Überganges ab etwa 265 nm Nichtlinearitätseffekte beobachtet werden. Dieser Effekt ist darauf zurückzuführen, daß einzelne nicht aufgelöste Rotationsübergänge zwischen 21 % und 40 % Sauerstoff in Sättigung gehen und die gemessene Absorption des Q-Zweiges anschließend nicht weiter erhöhen wird. Hierauf wird in Kap. 6.1.2 ausführlich eingegangen. Besonders deutlich zeigt sich dies bei einem Vergleich der Banden um 245 nm. Hier ist die gemessene Absorption der 21 % Sauerstofffüllung größer als die der 40 % Füllung. Dies läßt sich aus der dem White-System eigenen Referenzierung eines langen Lichtwegsignals auf das eines kurzen Lichtweges verstehen. Ist der lange Lichtweg in Sättigung so trägt eine Erhöhung des Sauerstoffgehaltes nicht weiter zu einer Vergrößerung einer Absorptionsbande bei, wohl aber zu der des kurzen Lichtweges. Das nach der Referenzierung resultierende Differenzsignal wird also verkleinert. Im Bereich kleiner Banden zwischen den Bandenköpfen wird dieser Effekt ab dem 5-0 Übergang bei 260 nm beobachtet.

Zwischen den Bandenköpfen werden mit steigendem Sauerstoffanteil Dimerabsorptionen sichtbar. In Kap. 6.1.3 soll der Versuch beschrieben werden, diese Dimerabsorptionen durch Anpassen verschiedener Mischungsverhältnisse, von den Sauerstoffbanden zu separieren.

6.1.2 Effekt nicht aufgelöster Banden

Die Feinstruktur der am $A^3\Sigma_u^+ - X^3\Sigma_g^-$ Herzberg I Bandensystem beteiligten Tripletzustände führt zu einer Vielzahl möglicher Rotationsübergänge innerhalb eines Q-Zweiges (vgl. Kap. 2.2).

Werden diese Banden (Voigt-Profile) nicht sauber aufgelöst hat dies Auswirkungen auf die im Meßspektrum beobachtete Bandenform. Verdoppelt man die vom Lichtstrahl durchlaufene Säulendichte, was zum einen durch Verdopplung des Lichtweges, zum anderen, durch eine Verdopplung der Sauerstoffkonzentration bewirkt werden kann, so verdoppelt sich die optische Dichte jedes einzelnen Übergangs. Aufgrund des exponentiellen Charakters des Lambert-Beerschen Gesetzes, wirkt sich dies auf die verbleibende Intensität in den Bandenbereichen unterschiedlich aus. Im Bereich einer Bande der optischen Dichte von zwei, bewirkt die Verdopplung eine Schwächung der verbleibenden Intensität I' von $e^{-2} = 14\%$ auf $e^{-4} = 2\%$ der nach Gl. (3.6) interpolierten Intensität I'_0 , was einer Schwächung von 12% entspricht. Die Intensität einer schwächeren Bande der optischen Dichte 0.5 wird dagegen von 61% auf 37% geschwächt, was einer Schwächung von 24% gleichkommt. Werden die Banden vollständig aufgelöst macht sich dieser Effekt nicht störend bemerkbar da sie durch logarithmieren des Meßspektrums berücksichtigt werden. Sind die Banden jedoch im Rahmen der spektralen Auflösung des Systems nicht sauber separiert gewinnt die schwächere Bande relativ zur stärkeren an Gewicht. Für Banden welche sich aus nichtaufgelösten Einzelübergängen einer optischen Dichte außerhalb des Gültigkeitsbereichs der linearen Näherung der Logarithmusfunktion zusammensetzen, führt dies zu einer Änderung der gemessenen Bandenform. Dies soll an Hand von Abb. 6.2 verdeutlicht werden. Die Banden A bis E wurden aus 10 bis 15 Einzellinien verschiedener optischer Dichte durch Exponentierung, Faltung mit einer Apparatefunktion und anschließender Logarithmierung erzeugt. Hierbei wurden die optischen Dichten der Einzellinien in drei Modellspektren um äquidistante Werte erhöht. Die optischen Dichten von Banden, die sich ausschließlich aus schwach absorbierenden Übergängen zusammensetzen spiegeln dieses Verhalten wider (Bande B). Stark absorbierende Übergänge können jedoch in Sättigung gehen und fortan die Absorption der Bande nicht weiter erhöhen⁴. Dies ist bei Bande A, C, D und E erkennbar. Je nach relativer Stärke und Zahl der Übergänge einer Bande, kann dies dazu führen, daß sich das Verhältnis der gemessenen optischen Dichten zweier Banden nicht nur ändert, sondern sogar umkehrt. Dieser Effekt wird in Abb. 6.2 durch einen Vergleich der Banden A und D anschaulich. Die hier beschriebenen Effekte nicht vollständig aufgelöster Absorptionslinien haben für die atmosphärische Anwendung der hier gemessenen O_2/N_2 - Mischungsverhältnisse die Konsequenz, daß sich zur Korrektur von Sauerstoffabsorptionen idealerweise Referenzspektren gleicher Säulendichten eignen. Liegen für einen gegebenen Absorptionsweg keine passenden Referenzen vor, so zeigt sich, daß simultanes Anpassen 'umliegender' Säulendichten dieses Problem in zufriedenstellender Weise löst. So läßt sich ein mit dem 3600er Gitter bei 255 nm gemessenes Spektrum mit 40 % Sauerstoffanteil ($\leq 15\%$ optischer Dichte) durch simultanes anfitzen der 10 %, 21 %, 60 %, und 80 % Füllungen auf eine Reststruktur

⁴Lediglich über Verbreiterung der Banden

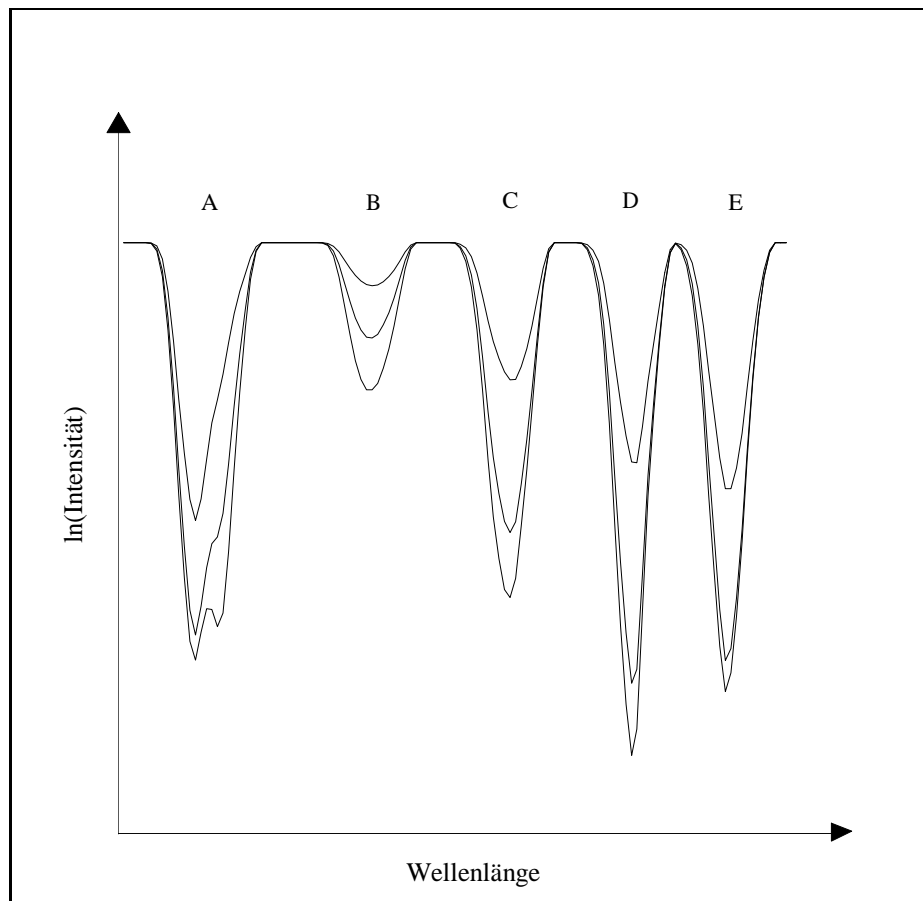


Abbildung 6.2: Zur Veranschaulichung des Effektes nicht aufgelöster Banden erzeugte Modellspektren. Erläuterung im Text.

etwa 3 Promille (peak to peak) korrigieren, in Bereichen zwischen den Bandenköpfen ≤ 2 Promille.

Für eine von der Säulendichte unabhängige Sauerstoffreferenz zwischen 240 und 290 nm, sowie eine Trennung der hier überlagerten Dimerabsorptionen ist die Auflösung der einzelnen Rotationslinien im Rahmen ihrer Druckverbreiterung jedoch Voraussetzung. Das dafür mindestens nötige Auflösungsvermögen des Spektralapparates liegt im Bereich $R=450000$. Seit Mitte der 80er Jahre ist diese Auflösung⁵ mit Fourier-Transform-Spektrometern bis ins Vakuum UV erreichbar [Thorne et al. 1987]. Sauerstoffmessungen mit FTUV wurden und werden derzeit von verschiedenen Gruppen durchgeführt [Yoshino et al. 1994; Borrell et al. 1986].

6.1.3 Versuch der Trennung von O_2 und $(O_2)_2$ Banden

Zwischen den Bandenköpfen einzelner Schwingungsübergänge werden mit zunehmendem Sauerstoffdichte breitbandige Absorptionen beobachtet, welche das Spektrum von Sauerstoff merklich verändern. In Abb. 6.1 ist dies nicht ohne weiteres zu erkennen da durch den hier angewandten numerischen Hochpaß breite Strukturen stark geschwächt werden. Wird der Sauerstoffanteil der untersuchten Füllung variiert, so sollte im Falle der reinen Dimerbildung aus zwei Sauerstoffmolekülen aus zwei Sauerstoffmolekülen dessen Konzentration quadratisch ansteigen. Als Folge sollte die dem Dimer zugeordneten Absorptionen quadratisch, die molekulare Absorptionen linear mit der Sauerstoffkonzentration ansteigen. Prinzipiell sollten sich die Absorptionen durch Messung verschiedener Sauerstoffkonzentrationen auf diese Weise trennen lassen.

Im Falle der im Herzberg System beobachteten Dimerabsorption stellt sich die Lage prinzipiell auch nicht anders dar, allerdings weist [Dianov-Klokov 1965] darauf hin, daß die hier beobachteten Dimerabsorptionen eine lineare Abhängigkeit von Fremdgasanteilen wie z.B. Stickstoff aufweisen. Dianov Klokov schließt daraus auf die Bildung von $O_2 - O_2$ und $O_2 - N_2$ Komplexen, und errechnet die Effizienz einer $O_2 - N_2$ Absorption zu $\frac{1}{2}$ der $O_2 - O_2$ Absorption. Für die hier untersuchten Mischungsverhältnisse hat dies die Folge, daß sich der Faktor der relativen Stärke der Dimerabsorptionen bei Variation des Sauerstoffanteils von 10 % auf 100 % von 100 auf 20 reduziert. Trotzdem sollte der Effekt beobachtbar sein.

Im Bereich stärkster Dimerabsorption wurde über den Bereich eines Bandenzuges das mit dem 3600er Gitter aufgenommene Spektrum der 10 % Füllung an das der 80 % Füllung angepaßt. Das Ergebnis der Anpassung ist in Abb. 6.3 dargestellt. Dabei wurde die Reststruktur einer 150 fachen Dreiecksglättung unterzogen um Strukturen, verursacht durch den Sättigungseffekt zu schwächen. Sichtbar wird eine diffuse Tripletstruktur wie sie auch von anderen Autoren beschrieben wurde [Finkelnburg und Steiner 1932; Dianov-Klokov 1965; Shardanand 1969]. Die Positionen der sich schwach abzeichnenden Minima decken sich mit den bei [Finkelnburg und Steiner 1932] beschriebenen Positionen der Dimerabsorption. Auf diese Weise konnten die Bandenpositionen unterhalb 267 nm nachvollzogen werden. Die Größe

⁵sogar $R \geq 660000$

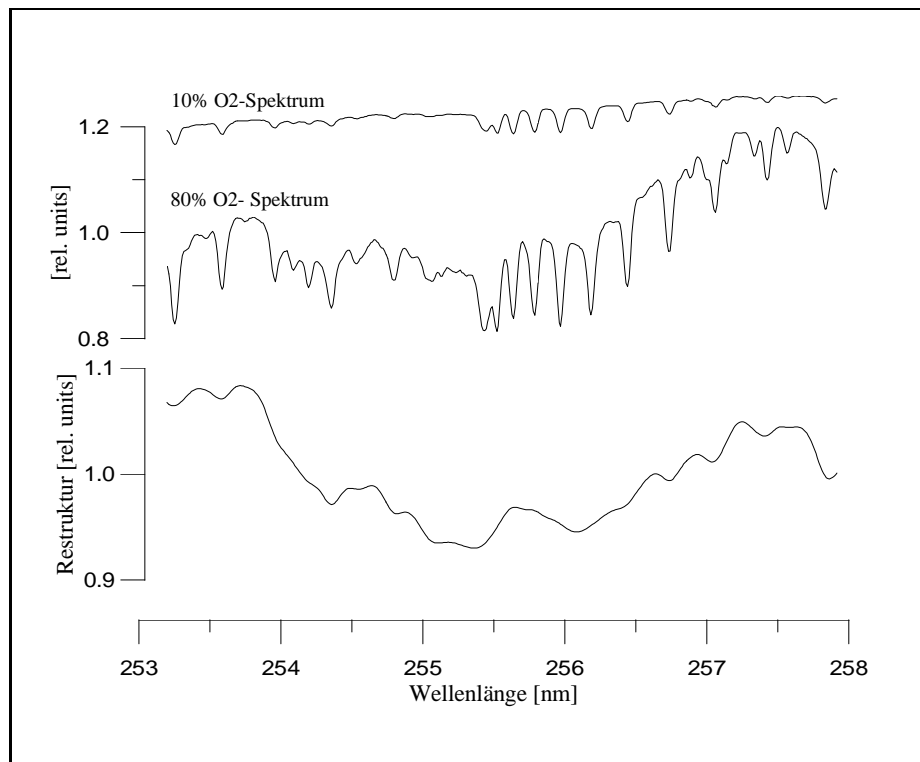


Abbildung 6.3: Zur Trennung der Dimerabsorption wird ein Spektrum hohen Sauerstoffanteils an ein Spektrum geringen Sauerstoffanteils angepaßt. Die dargestellte Reststruktur wurde einer 150fachen Dreiecksglättung unterzogen, um Sättigungseffekte zu entfernen.

der Absorption erreicht bei 255 nm in reinem Sauerstoff mit $\approx 6\%$ ihr Maximum und fällt zu größeren Wellenlängen ab. Die Relativposition der Tripletstruktur gegenüber den Bandenköpfen des Herzberg I Systems verschiebt sich von 246 nm, wo sie den Bandenköpfen überlagert zu größeren Wellenlängen in Richtung kleinerer Wellenlänge. Die Strukturbreite liegt mit dem 3600er Gitter für die überlagerte Tripletstruktur zwischen 140 und 200 Kanälen (1.5 bis 2.1 nm). Einzelbanden sind stets breiter als 45 Kanäle (FWHM) bzw. 80 Kanäle volle Breite.

Aufgrund des in Kap. 6.1.2 beschriebenen Sättigungseffektes und den hier gewonnenen Informationen bezüglich der Bandenbreite der Dimerabsorption wurde beschlossen das Dimer durch eine geeignete Hochpaßfilterung aus den Spektren zu entfernen, vgl. Kap. 6.3.

6.1.4 Fremdabsorberkorrektur

Während der Messungen wurde bei 287.7 nm eine Absorptionsstruktur beobachtet, welche sich nicht mit den bekannten Bandenpositionen von Sauerstoff erklären ließ. Das Herzberg I Bandensystem absorbiert bis 286.5 nm. Die beobachtete Bande zeigte eine deutliche Absorption um 1 % und wurde in allen gemessenen Schlauchfüllungen mit variabler Größe beobachtet. Es wurde vermutet, daß es sich um Ausgasungen aus der Apparatur handelte und zur Lokalisierung der Quelle wurden systematische Experimente mit reiner Stickstofffüllung durchgeführt. Es zeigten sich weitere kleinere Absorptionsbanden über den gesamten Bereich des Spektrums. Im Weiteren wurden die als Quelle in Frage kommenden Schrittmotoren mit einem Konvektionsschild aus Teflonfolie umgeben, die Weichgummis zur Flanschabdichtung der Schlauchfolie durch Teflonband ersetzt sowie die Teflonschlauchfolie selbst durch eine Polyethylenfolie ersetzt. Unabhängig von diesen Varianten wurden die 'Geisterabsorptionen' in den Stickstoff-Füllungen beobachtet. Dabei wuchs die Größe der Absorption mit Beginn der Schlauchfüllung über Tage kontinuierlich in allen sechs durchgeführten Testläufen an. Die Lampe schied somit als Ursache aus. Diffusion aus der Raumluft konnte durch Messung ohne Schlauch ausgeschlossen werden. Bei Beobachtung des Anstieges der optischen Dichte des Fremdabsorbers zeigte sich eine Abnahme des zeitlichen Anstieges bis hin zu einem konstanten Wert. Messungen mit definierter Gaszufuhr, geregelt über Massflowcontroller zeigten weiterhin eine Abhängigkeit dieses Wertes von der Spülrate und so wurde das System im weiteren Meßbetrieb über Massflowcontroller geregelte maximale Ausnutzung des vorhandenen Meßgases bei größtmöglichem Fluß betrieben. Weiterhin wurde bei der Messung der verschiedenen Mischungsverhältnisse nach Beendigung der Datennahme in einem Wellenlängenbereich ein Spektrum bei 287.7 nm aufgenommen um den zeitlichen Verlauf der Absorption zu verfolgen. Für die spätere Korrektur wurde eine Stickstofffüllung über mehrere Tage bei minimaler Spülrate aufrechterhalten und Spektren in allen Wellenlängenbereichen genommen.

Bei der Analyse der zum Bau der Apparatur verwendeten Materialien konnte Styrol als der Absorber bei 287.7 nm identifiziert werden, vgl. Abb. 1.1. Styrol ist Bestandteil des Harzes des zum Abdichten der Kisten verwendeten Zweikomponentenklebstoffes Metalix Alu (Fa.Delo). Sein Spektrum erklärt den Großteil der beobachteten

Absorptionen. Nach Aufnahme von Laborreferenzspektren konnte das Styrol aus den Meßspektren entfernt werden. Die nach Abzug des Styrols verbleibenden Linien der Stickstoffreferenz konnten die in den Sauerstofffüllungen beobachteten Absorptionen zunächst nur teilweise erklären. Eine erhöhte Struktur wurde bei 284 nm beobachtet, welche vor allem bei den Füllungen mit großer Sauerstoffkonzentration von der Stickstoffreferenz nur unbefriedigend entfernt wurden. Die charakteristische Dreierstruktur der verbleibenden Absorption bei 284 nm konnte als Benzaldehyd, vgl. Abb. 1.1, identifiziert werden und mittels einer Küvettenreferenz ebenfalls entfernt werden. Drei von vier verbleibenden Banden der Stickstoffreferenz konnten als Phenol, vgl. Abb. 1.1, identifiziert, der letzte beobachtete Absorptionspeak liegt bei 253.6 nm und deutet auf Quecksilberabsorption hin. Phenol und Quecksilber wurden bisher mit Hilfe der Stickstoffreferenz korrigiert.

Alle Strukturen mit einer optischen Dichte größer 1.5 Promille konnten identifiziert werden und hochaufgelöste Referenzspektren werden in Kürze verfügbar sein. Eine Korrektur von Styrol und Benzaldehyd ist durch numerische Skalierung der Referenz über die Banden im Bereich ohne Sauerstoffabsorption und anschließende manuelle Subtraktion vom Meßspektrum möglich. Dies ist für alle Wellenlängenbereiche möglich, da das zeitliche Verhalten der Absorption bei 284 nm während der Messbetriebs durch regelmäßige Messung verfolgt wurde. Die mittlere Konzentration der Absorber während der Messung eines Bereiches mit Sauerstoffinterferenz läßt sich so als Mittelwert der Konzentration im 284 nm Bereich vorher und nachher bestimmen. Die Korrektur von Phenol und Quecksilber ist erschwert durch das Fehlen von Absorptionsbanden außerhalb der Sauerstoffabsorptionen. Ihre Banden interferieren zudem stark mit Q-Zweigen des Sauerstoffs⁶, was bei numerischer Skalierung der Referenz zu einer Überkorrektur führen kann.

Bei den 10 %, 21 % und 40 %-Mischungsverhältnissen sind die Sauerstoffbanden in diesem Bereich noch nicht dominant. Für sie ließ sich die numerische Korrektur anhand der stärksten Phenolbande vornehmen. Diese Methode legt eine Proportionalität der Absorptionen der beiden Fremdabsorber zugrunde. Die Größe der Absorption bei 253.6 nm zeigt in Stickstoff einen zeitlich parallelen Anstieg zu Phenol, dessen relative Größe zur Phenolabsorption im Rahmen eines 25 %-igen Fehlers als konstant angenommen werden kann. Für die 10 %, 21 % und 40 %-Füllungen wurde die Stickstoffreferenz relativ zur beobachteten Styrolabsorption skaliert. Dafür wurde die Proportionalität der Absorptionen der drei Fremdabsorber zugrundegelegt. Die Analyse des zeitlichen Anstieges der optischen Dichten der drei Fremdabsorber in der Stickstofffüllung rechtfertigt diese Annahme im Rahmen eines 10 %-igen Fehlers für Phenol und eines 30 %-igen Fehlers für Quecksilber. Nach Abzug von Styrol, Benzaldehyd, und der Stickstoffreferenz zeigt der Bereich oberhalb 280 nm keine weiteren Absorptionsstrukturen. Die Größe der Reststruktur in diesem Bereich liegt Peak to Peak unter 1.5 Promille für alle Mischungsverhältnisse. Die Größe der nach Korrektur der Fremdabsorber im Meßspektrum zu erwartenden optischen Dichten liegt für Styrol, Benzaldehyd und Phenol unter $5 \cdot 10^{-4}$, für Quecksilber sind jedoch Absorptionen bis 2 Promille möglich.

⁶ $v' = 2$, $N = 17$ für Styrol, $v' = 7$, $N = 19$ für die 253.6 nm Absorption

Nicht vermeidbar sind geringe Mengen photolytisch durch Meßlicht gebildeten Ozons. Die Anpassung einer Ozonreferenz sowie eines Reinluftspektrums, welches in der EUPHORE-Kammer aufgenommen werden konnte, zeigt Absorptionen in der 21 %-Füllung von etwa 5 Promille. Eine Korrektur von Ozon wird durch das Fehlen von Absorptionsstrukturen außerhalb der Bereiche starker Sauerstoffabsorption erschwert. Die Breite der differentiellen Struktur seiner Absorptionen beträgt etwa 50 Kanäle (1200er Gitter) und kann durch numerische Hochpaßfilterung aus den Spektren entfernt werden.

Bemerkungen zu Quellen der Fremdabsorber

Die Quelle von Styrol wurde mit dem Metalix Aluminium Klebstoff (Fa. Delo) lokalisiert. Benzaldehyd entsteht wahrscheinlich als Produkt der photochemisch vom UV-Licht der Lampe initiierten Oxidation von Styrol. Als weiteres Folgeprodukt dieser Oxidation wird Formaldehyd erwartet. Es wurde mit dem 300er Gitter im Bereich seiner stärkster Absorption⁷ identifiziert, seine Konzentration zu ≈ 9 ppb bestimmt. Dies entspricht bei dieser Auflösung 0.7 Promille Absorption und liegt im Bereich der Nachweisgrenze. Der Wirkungsquerschnitt von Formaldehyd nimmt zu kleineren Wellenlängen ab. Unvollständige Angaben zur Auflösung der vorhandenen Wirkungsquerschnitte lassen eine Abschätzung der Vergrößerung des Wirkungsquerschnittes mit der Auflösung nur für das 1200er Gitter zu. Die Größe der Strukturen von Formaldehyd wird hier zu wenigen $\frac{1}{10}$ -tel Promille erwartet. In Kürze verfügbare hochaufgelöste Referenzen werden zeigen ob eine Korrektur im UV Bereich notwendig ist, sie ist prinzipiell jedoch möglich.

Als Quelle des gemessenen Phenols kommen sowohl seine photochemische Bildung als auch Ausgasungen aus der Apparatur in Frage. Die photochemische Bildung ist prinzipiell aus Benzaldehyd möglich, wobei Phenol über Phenylradikale und anschließender Reaktion mit OH entstehen kann. Das im Vergleich zu Benzaldehyd überproportionale Auftreten von Phenol in Abwesenheit von Sauerstoff spricht für die Ausgasung.

Als Quelle von Quecksilber ist, nach dem zeitlichen Verhalten der Absorptionen der Stickstofffüllung zu schließen, die Ausgasung aus der Apparatur wahrscheinlich.

Mit dem von [Etzkorn 1996] bestimmten Wirkungsquerschnitt von Styrol schwankt seine Konzentration je nach Mischungsverhältnis zwischen 2.7 und 5.8 ppb. Benzaldehyd wurde in Konzentrationen zwischen 0.2 und 1.2 ppb im Bereich der Nachweisgrenze beobachtet. Die Konzentration von Phenol lag zwischen 0.15 und 0.5 ppb.

6.2 Auswertung im UV/vis-Bereich

Die Spektren im UV/vis-Bereich wurden untergrundkorrigiert und das Spektrum des langen Lichtweges durch das des kurzen Lichtweges geteilt. In dieser Form wurden

⁷300er Gitter bei 293 nm.

die Spektren der Zyklen eines Wellenlängenbereiches in Bereichen mit Absorptionsstrukturen größer 1 % geshiftet, sonst ohne weitere Behandlung aufaddiert. Im 460 nm Bereich wurde wegen der sich ändernden Xe-Linien der Lampe auf das Shiften der Spektren verzichtet. Die von der Anpassung errechnete Verschiebung lag allgemein im Bereich einiger hundertstel Kanäle und war stets kleiner als 0.3 Kanäle. So wurden je nach Wellenlängenbereich zwischen drei und neun Zyklen aufaddiert, was in jedem Bereich mehr als 40 Einzelspektren 70 %-iger Aussteuerung entspricht⁸. Dividiert man ein Spektrum durch seine 5-fach dreiecksgelättete Kopie so kann die verbleibende Kanalschwankung als Maß für das Rauschen des Spektrums angesehen werden. Ist dieses Rauschen rein statistisches Photonenrauschen sollte es sich durch Addition mehrerer Spektren gleicher Aussteuerung in seiner relativen Größe um einen Faktor $\frac{1}{\text{Anzahl der Spektren}}$ verringern lassen. Es zeigte sich jedoch, daß nach Addition von 10 Spektren 50 %-iger Aussteuerung im PDZ-Controller sich das Rauschen nicht wesentlich durch Addition weiterer Spektren verringern ließ. Das erreichbare Rauschen war dabei vom Wellenlängenbereich abhängig, und wuchs systematisch von 1 Promille bei 300 nm bis auf 5 Promille bei 800 nm an.

In Abb. 6.4 sind alle gemessenen Wellenbereiche für die gemessenen Mischungsverhältnisse dargestellt. Dabei wurden die einzelnen Bereiche durch ein angepaßtes Polynom geteilt, um Unstetigkeiten in Überlappungsbereichen zu minimieren. Bereiche erhöhter Reststruktur, verursacht durch zeitlich nicht konstante Xenon-Linien der Bogenlampe wurden hervorgehoben.

Zu sehen ist das Absorptionsspektrum von Sauerstoff zwischen 300 nm und 800 nm. Es setzt sich aus den in Kapitel 2.2 behandelten elektronischen Übergängen zusammen, was sowohl Einelektronenübergänge in molekularem Sauerstoff als auch simultane Zweielektronenübergänge einschließt, welche i.a. dem metastabilen Sauerstoffdimer zugewiesen werden. Die sich durch Anregung aus dem Sauerstoffgrundzustand ergebenden Elektronenzustände sind in der Abbildung oben mit Angabe der Schwingungszustände v' dargestellt. Dominiert wird das Spektrum vom $b^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_g^-$ Übergang, der sog. A-Bande des molekularen Sauerstoffs, von der auch die ersten zwei Schwingungsanregungen sichtbar sind. Deutlich sichtbar ist auch die Überlagerung der zweiten Schwingungsanregung mit der Sauerstoffdimerbande bei 630 nm. Diese Überlagerung wird bei Streulichtmessungen zur Bestimmung der mittleren Wolkenhöhe ausgenutzt [Wagner 1996].

Die ermittelten Bandenpositionen sind unter Angabe des sich nach Anregung ergebenden Elektronenzustandes [Ellis und Kneser 1933] in Tab. 6.2 Literaturdaten nach [Greenblatt et al. 1990] gegenübergestellt. In Tab. 6.3 sind die ermittelten Wirkungsquerschnitte der Absorptionsbanden, in Tab. 6.4 deren Halbwertsbreiten mit Literaturdaten verglichen. Die Wirkungsquerschnitte der Zweielektronenanregungen unterscheiden sich in ihrer Einheit von üblicherweise betrachteten Wirkungsquerschnitten in $[\frac{\text{cm}^2}{\text{molec}}]$ und werden in $[\frac{\text{cm}^5}{\text{molec}^2}]$ angegeben. Dies liegt daran, daß die Gleichgewichtskonstante der Dimerbildungsreaktion



⁸nicht 80 % Füllung

nicht bekannt ist. Um dennoch eine für praktische Zwecke handhabbare Größe zur Charakterisierung der Dimerabsorption zu haben, wird der Wirkungsquerschnitt des Dimers auf die quadratische Sauerstoffkonzentration bezogen. Er setzt sich somit als Produkt aus dem wahren Wirkungsquerschnitt des Dimers in $[\frac{\text{cm}^2}{\text{molec}}]$ und der Gleichgewichtskonstanten in $[\frac{\text{cm}^3}{\text{molec}}]$ zusammen. Er wurde aus der optischen Dichte der entsprechenden Bande in reinem Sauerstoff nach Gl. (3.2) errechnet. Zur Berechnung der Sauerstoffkonzentration wurde die mittlere Temperatur während der Messung von 295.5°K, als Absorptionsstrecke die in Kap. 4.2.3 errechnete Länge von 47872 cm \pm 30 cm verwendet. Die optische Dichte wurde aus den Meßspektren nach Gl. (3.7) bestimmt. Dabei wurde I' nach der Interpolationsformel (3.6) bestimmt, wobei zur Minimierung des Fehlers durch Rauschen bei der Bestimmung von $I(\lambda_1)$ und $I(\lambda_2)$ über 10-40 Kanäle der Mittelwert gebildet wurde. Die Halbwertsbreiten (FWHM⁹) ergeben sich wie üblich durch Multiplikation der Breite einer Absorptionsbande auf halber Tiefe in Kanälen mit der Dispersion des entsprechenden Spektralbereichs.

Die in Klammern angefügten Werte bezeichnen dabei den Fehler in der letzten angegebenen Stelle. Der große Fehler der Wellenlängenangabe darf nicht als Meßfehler interpretiert werden, vielmehr ist er Folge der in diesem Bereich überlagerten P- und R-Zweige des $b^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_g^-$ ($v=2$) Übergangs, weshalb sich die Lage der Dimerbande nur eingrenzen ließ. Der in Tab. 6.2 angegebene Wert ist der Mittelwert der bestimmten Grenzwerte. Die Fehler des Wirkungsquerschnittes beinhalten sowohl den 1σ Fehler bei der Bestimmung der optischen Dichte durch Rauschen, als auch den in Kapitel 5.4 bestimmten systematischen Fehler der Apparatur ohne Spektrographenstreulichtbeitrag¹⁰. Der Wert von α bei 630 nm ließ sich wegen der Überlagerung nur eingrenzen. Als untere Grenze wurde dabei die optische Dichte neben der konvergenten Flanke des P-Zweiges zugrundegelegt, die obere Schranke wurde aufgrund der optischen Dichte bei der nicht beobachteten Nulllinie des $b^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_g^-$ ($v=2$) Übergangs zwischen den Zweigen bestimmt. Bei der Bestimmung der Halbwertsbreite bei 630 nm wurde von diesem Wert ausgegangen. Die Daten von Wagner [Wagner 1996] wurden aus Monddirektlichtmessungen bestimmt. Die Temperaturangabe gibt dabei die effektive Temperatur an, was der mit dem Höhenprofil des Dimers gewichteten mittleren Temperatur der Atmosphäre entspricht.

Desweiteren wurde für die Banden bei 360, 477, 577 und 630 nm deren Abhängigkeit vom Sauerstoffanteil des Mischungsverhältnisses untersucht. Die 360, 477 und 577 nm Banden werden nach obiger Notation (vgl. Tab. 6.2) einer Anregung des Sauerstoffdimers zugewiesen. Die beobachtete Absorption sollte demnach quadratisch von der Sauerstoffkonzentration abhängen. Auf der anderen Seite wurden bei Untersuchungen der Druckabhängigkeit von dem Dimer zugewiesenen Übergängen im Bereich der Herzberg-Banden, des angrenzenden Herzberg-Kontinuums sowie im IR-Spektralbereich diese quadratische Druckabhängigkeit nicht nur in Bezug auf Sauerstoff beobachtet. Vielmehr variierte der gemessene Absorptionswirkungsquerschnitt σ linear mit dem Partialdruck inerte Fremdgasanteile wie Stickstoff, Argon und auch Helium [Shardanand 1977; Shardanand 1978; Shardanand 1977; Cho et al.

⁹Full Width at Half Maximum

¹⁰Dieser liegt beim 300er Gitter im unteren Promille-Bereich

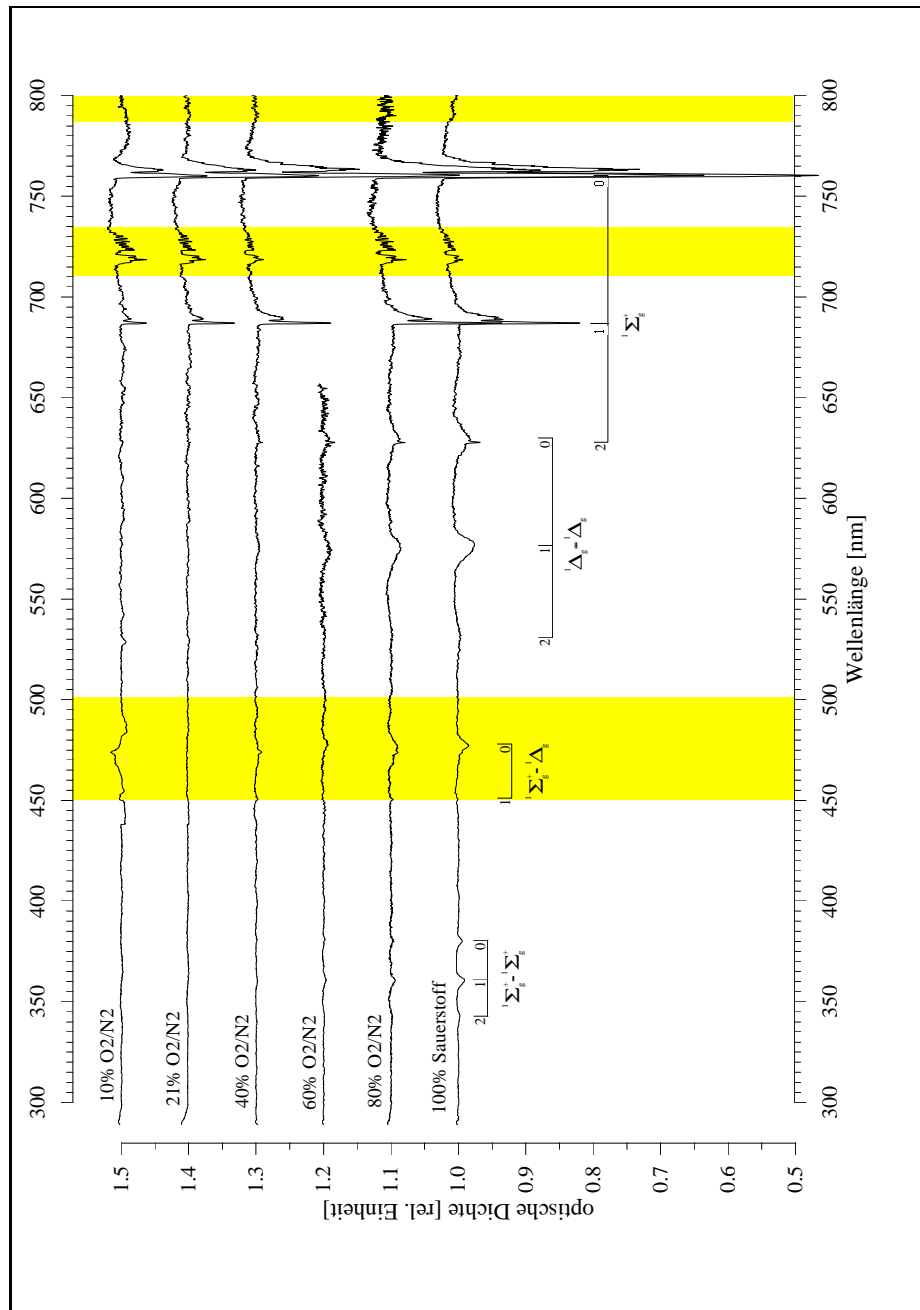


Abbildung 6.4: Das UV/vis-Spektrum von Sauerstoff für die in dieser Arbeit gemessenen O₂/N₂-Mischungsverhältnisse. Die Rohspektren wurden durch ein angepasstes Polynom geteilt. Dominiert wird das Spektrum von der A-Bande des molekularen Sauerstoffs bei 762 nm. Deutlich zu erkennen sind auch die Dimerabsorptionen im vis und UV. Unterlegt sind Bereiche in denen Strukturen der Xe-Bogenlampe überlagert sind.

diese Arbeit	Wellenlänge [nm]		Elektronenkonfiguration des angeregten Zustandes (vom ${}^3\Sigma_g^- + {}^3\Sigma_g^-$ Grundzustand)
	Greenblatt et.al. [1990]	Salow und Steiner [1936]	
		315.0	${}^1\Sigma_g^+ + {}^1\Sigma_g^+$ (v=4)
		328.2	${}^1\Sigma_g^+ + {}^1\Sigma_g^+$ (v=3)
342.7 (6)	343.4	343.6	${}^1\Sigma_g^+ + {}^1\Sigma_g^+$ (v=2)
360.8 (2)	360.5	360.7	${}^1\Sigma_g^+ + {}^1\Sigma_g^+$ (v=1)
380.2 (2)	380.2	380.3	${}^1\Sigma_g^+ + {}^1\Sigma_g^+$ (v=0)
	446.7	446.4	${}^1\Sigma_g^+ + {}^1\Delta_g$ (v=1)
477.1 (2)	477.3	477.0	${}^1\Sigma_g^+ + {}^1\Delta_g$ (v=0)
531.7 (6)	532.2	532.3	${}^1\Delta_g + {}^1\Delta_g$ (v=2)
576.9 (2)	577.2	577.3	${}^1\Delta_g + {}^1\Delta_g$ (v=1)
630.6 (36)			${}^1\Delta_g + {}^1\Delta_g$ (v=0)
628.0 (2)	630.0	629.9	${}^1\Sigma_g^+$ (v=2)
629.2 (2)			
687.1 (2)	687.2		${}^1\Sigma_g^+$ (v=1)
688.9 (2)	689.3		
760.4 (2)	760.8	762.0	${}^1\Sigma_g^+$ (v=0)
763.4 (2)	763.8		
	1065.2		${}^3\Sigma_g^- + {}^1\Delta_g$ (v=1)

Tabelle 6.2: Wellenlängen und Elektronenkonfigurationen nach Anregung beobachteter Absorptionsbanden im Spektrum von Sauerstoff.

Wellenlänge [nm]	Absorptionswirkungsquerschnitt α [$10^{-46} \cdot \frac{\text{cm}^5}{\text{molec}^2}$]							
	diese Arbeit 296°K	Greenblatt et.al. [1990]		Wagner [1996] 241°K ^a	Perner und Platt [1980] 278°K	Dianov- Klokov [1964] 290°K	Herman [1939]	Salow et al. [1936]
		296°K	296°K	196°K				
328.2								0.2
342.7	1.18 (9)	1.2 (1)			0.70 (24)			0.99
360.8	5.42 (7)	4.1 (4)	5.7 (6)	4.7 (6)	5.4 (15)	4.4		3.6
380.2	2.4 (2)	2.4 (2)	3.7 (4)	2.4 (5)	< 1.4	2.2		2.1
446.7		0.57 (6)			1.0 (12)	0.7		0.3
477.1	6.1 (3)	6.3 (6)	7.6 (13)	7.7 (8)	5.9 (18)	5.5	8.0	5.3
531.7	1.3 (3)	1.0 (1)				1.5		0.4
576.9	10.3 (3)	11 (1)		14.3 (15)	16 (6)	9.8	13.0	7.7
630.6	5.5-6.9 (6)	7.2 (7)		9.7 (12)		6.9	6.2	5.3
628.0	12.8 (5)							
1065.2		12 (1)				12.0		

^a effektive Temperatur (s. Text)

Tabelle 6.3: Absorptionsquerschnitte α des Sauerstoffdimers. Seine Einheit [$\frac{\text{cm}^5}{\text{molec}^2}$] bezieht sich auf die quadratische Sauerstoffkonzentration und ergibt sich als das Produkt aus Dimerwirkungsquerschnitt und der Gleichgewichtskonstanten nach Reaktion Gl. (6.1).

Wellenlänge [nm]	FWHM [nm]				
	diese Arbeit 296°K	Greenblatt et.al. [1990]		Wagner [1996] 241°K	Perner und Platt [1980] 278°K
		296°K	296°K	196°K	
328.2					
342.7	5.8 (5)	4.2			1.6
360.8	4.3 (1)	4.8	4.2		4.9
380.2	3.6 (2)	4.4	3.7		6.0
446.7		5.6	4.7		7.4
477.1	5.2 (8)	6.2		5.3	5.8
531.7	13 (8)	10.2			
576.9	11.2 (1)	11.6		9.1	9.5
630.6	14 (1)	13.8			
1065.2		27.3			

Tabelle 6.4: Halbwertsbreiten der Dimerabsorptionsbanden (FWHM = Full Width at Half Maximum).

1963]. Diesen Spektralbereichen ist gemeinsam, daß es sich bei den betrachteten Übergängen um Einelektronenübergänge handelt. Die beobachtete lineare Druckabhängigkeit von Fremdgasanteilen kann somit im Rahmen stoßinduzierter Prozesse interpretiert werden welche zu einer Lockerung der Auswahlregeln des Übergangs führen. Berücksichtigt man diesen Fremdgas einfluß, so kann man sich den Absorptionskoeffizienten ϵ aus einem mit dem relativen Sauerstoffanteil α linear variierenden Anteil (αA), einem in α quadratischem Anteil ($\alpha^2 B$) und einem Mischterm ($\alpha(1 - \alpha) \cdot C$), welcher dem Sauerstoff- und Fremdgasanteil proportional ist zusammengesetzt denken (vgl. Gl (6.2)).

Im UV/vis-Bereich ist keine Literatur bekannt welche den Einfluß von Fremdgasen auf die Dimerabsorption untersucht. Dies ist wohl der Tatsache zuzuschreiben, daß bei den im UV/vis- beobachteten Zweielektronenanregungen der Einfluß solcher Fremdgasen nicht beobachtbar sein sollte, da für eine Zweielektronenanregung nach Ellis und Kneser der Stoß zweier Sauerstoffmoleküle notwendig ist. Dennoch eignet sich obiger Ansatz zur Überprüfung der quadratischen Druckabhängigkeit dieser Banden, insbesondere was die Überlagerung von Absorptionsbanden verschiedener Partialdruckabhängigkeit angeht. Hierzu wird vom oben beschriebenen Ansatz für Atmosphärendruck ausgegangen,

$$\begin{aligned}\epsilon &= \frac{OD}{L} \\ &= \alpha \cdot A + \alpha^2 \cdot B + \alpha \cdot (1 - \alpha) \cdot C\end{aligned}\tag{6.2}$$

wobei A, B, C die Anteile obiger Terme am Absorptionskoeffizienten in $\frac{\text{molec}}{\text{cm}}$ und α den relativen Sauerstoffanteil an einem Gemisch mit einem Fremdanteil (hier N_2) bezeichnen. Nach Umformungen, läßt sich Gl. (6.2) in eine Geradengleichung überführen.

$$\frac{\epsilon}{\alpha} = (B - C) \cdot \alpha + A + C\tag{6.3}$$

In Abb. 6.5 wurden die aus den gemessenen optischen Dichten bestimmten Werte für $\frac{\epsilon}{\alpha}$ für obige Banden gegen α aufgetragen, und je eine lineare Regression durchgeführt. Für die zu den Datenpunkten errechneten Fehler gilt Analoges wie beim Fehler der Wirkungsquerschnitte. Im Rahmen dieses Fehlers sind die auf $\alpha = 0$ (ohne Sauerstoff) interpolierten Werte der 360, 477, 577 nm Bande mit Null vereinbar¹¹. Dies läßt den Schluß zu, daß bei diesen Banden der Sauerstoffdimerbeitrag zur Absorption gegenüber den Beiträgen durch molekulare und fremdgasinduzierte Absorption um einen Faktor 10 bis 60 überwiegt. Für diese Banden wurde die quadratische Partialdruckabhängigkeit also nachvollzogen. Anders stellt sich die Lage bei der 630 nm Bande dar. Hier ist der auf $\alpha=0$ interpolierte Wert der Regression nicht mit Null zu vereinbaren, was auf einen Beitrag von molekularer oder fremdgasinduzierter Absorption schließen läßt. Es ist bekannt, und aus Abb. 6.4 ersichtlich, daß hier die zweite Schwingungsanregung des A-Bandensystems überlagert.

¹¹Der im Verhältnis zu den Banden bei 360 und 577 nm größere Fehler der 477 nm Bande kann dabei auf die in diesem Bereich überlagerten zeitlich nicht stabilen Xe-Emissionslinien der Xe-Bogenlampe zurückgeführt werden.

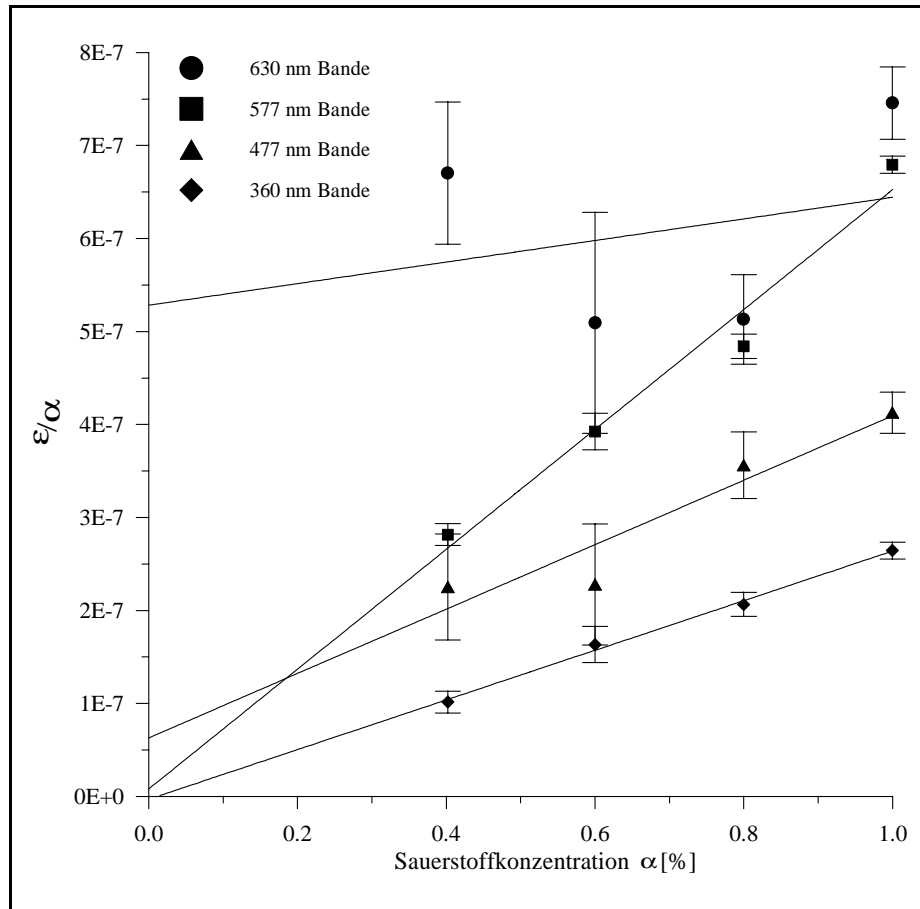


Abbildung 6.5: Zur quadratischen Abhängigkeit der gemessenen Dimerabsorption. Erläuterungen im Text.

Eine weitere Überlagerung von Sauerstoff und Sauerstoffdimer ist bei 577 nm denkbar. Hier läßt sich auf der Grundlage der von H. Babcock und L. Herzberg [*Babcock und Herzberg* 1948] bestimmten Molekularkonstanten der an der A-Bande beteiligten Elektronenzustände die Lage des P-Zweiges der dritten Schwingungsanregung bei 578-579 nm abschätzen. Diese konnte im hiesigen Experiment jedoch nicht beobachtet werden.

6.3 Numerische Hochpaßfilter

Die in Kapitel 3.3 beschriebene Separation der Extinktion in einen breibandigen und den für DOAS-Messungen interessierenden differentiellen Anteil erfolgt bei der Auswertung der Spektren durch den Einsatz mathematischer Hochpaßfilter. Dabei wird das logarithmierte Spektrum zunächst geglättet und anschließend vom Meßspektrum abgezogen. Für die Glättung des Meßspektrums stehen prinzipiell verschiedene Methoden zur Auswahl [*Gomer et al.* 1993]. Am weitesten verbreitet ist die mehrfache Wiederholung einer gewichtete Mittelwertbildung (Dreiecksglättung auch j-Glättung genannt), bei der sich der neue Kanalinhalt y eines Kanals i nach Gl. (6.4) errechnet.

$$\begin{aligned}
 y_i &= 0.25 \cdot y_{i-1} + 0.5 \cdot y_i + 0.25 \cdot y_{i+1} \\
 i &= 1 \dots \nu_{\text{höchsterKanal}} - 1 \\
 y_0 &= 0.75 \cdot y_0 + 0.25 \cdot y_1 \\
 y_\nu &= 0.25 \cdot y_{\nu-1} + 0.75 \cdot y_\nu
 \end{aligned}
 \tag{6.4}$$

Dabei läßt sich die erzielte Glättung eines Spektrums durch die Zahl ihrer Wiederholungen variieren.

Eine alternative Methode zur Glättung stellt die Savitzky-Golay Methode dar, welche den Kanalinhalt jedes Kanals durch den Wert eines linear angepaßten Polynoms ersetzt. Dabei lassen sich der Grad des Polynoms α , das für seine Anpassung verwendete Fenster um den betrachteten Kanal (β , γ : Fensterbreite links und rechts des Zentralkanales), sowie die Zahl der Wiederholungen ϵ variieren [*Gomer et al.* 1993; *Savitzky und Golay* 1964]. Diese Parameter sind in ihrer Wirkung auf die Eigenschaften des Hochpasses nicht unabhängig voneinander, machen die Savitzky-Golay Methode in ihrem Glättungsverhalten jedoch sehr flexibel.

Es wurden systematische Untersuchungen zu den Filtereigenschaften beider Glättungsmethoden angestellt. Dabei wurden äquidistante Kammspektren verschiedener Periodizität erzeugt und anschließend mehrfach j-geglättet, so daß sich eine sinusähnliche Funktion definierter Wellenlänge (Kanalabstand der Wellentäler) ergibt. Anschließend wurde der untersuchte Hochpaßfilter mehrfach angewandt und die optische Dichte der Welle nach jeder Anwendung registriert. Als Maß für die Effizienz der Filterung wurde im weiteren der Abschwächungsfaktor, definiert als der Quotient aus optischer Dichte nach und vor der Filterung errechnet. Wird dieser gegen die Wellenlänge (nicht FWHM) in Kanälen aufgetragen, so wird das Filterverhalten der Glättung ersichtlich. Es ist in Abb. 6.6 für verschiedene Filter unter

Hochpaßfilter	Transparenzgrenze [Kanäle]	Kantenlage [Kanäle]	Steilheit des Filters $\frac{\%}{\text{Kanal}}$
5000j einfach	130	310	0.25
5000j dreifach	110	195	0.5
600j einfach	45	104	0.8
600j dreifach	38	66	1.6
12,,55,55,3\$\$\$j dreifach	105	140	1.3
12,,55,55,4\$\$\$j dreifach	68	82	3.2
7,,45,45,5\$\$\$j dreifach	47	59	3.8
7,,40,40,9\$\$\$j dreifach	26	29	15

Tabelle 6.5: Kenndaten der dargestellten Hochpässe.

Verwendung beider beider Glättungstypen dargestellt. Die einzelnen Filter unterscheiden sich vor allem in ihrer Transparenzgrenze¹², sowie ihrer Steilheit, charakterisiert durch den Kehrwert von (Kantenlage¹³ - Transparenzgrenze) multipliziert mit 45. Diese Kenndaten sind in Tab. 6.5 für die dargestellten Hochpaßfilter aufgeführt. Die Transparenzgrenze wird bei beiden Glättungstypen von der Iterationszahl¹⁴ vergrößert, ist bei der Savitzky-Golay Glättung dabei durch die Wahl des Bereichs für die Polynomanpassung direkter zugänglich ($\propto \beta, \gamma$). Erhöhung des Polynomgrades α macht den Bereich schmaler.

Es zeigt sich, daß sich die Steilheit eines Hochpasses durch mehrfache Anwendung des selben Hochpasses erhöhen läßt. Dies ist jedoch nicht beliebig fortsetzbar, da vor allem breite Strukturen schnell in ihrer Kanalbreite schrumpfen und anschließend nicht weiter abgeschwächt werden. Bei dreimaliger Anwendung wurde dies für Strukturen breiter der Kantenlage des Filters unabhängig vom verwendeten Glättungstyp beobachtet, schmalere Strukturen bleiben vom Filter praktisch unbeeinflußt. Bei der Savitzky-Golay Glättung läßt sich die Steilheit zusätzlich durch die Wahl des Polynomgrades α beeinflussen ($\propto \alpha$). Die Iterationszahl hat für $\epsilon \leq 7$ kaum Einfluß auf die Steilheit. Für $\epsilon > 7$ nimmt die Steilheit mit wachsender Iteration ab.

Für $\epsilon < 3$ wurden Abschwächungsfaktoren größer eins im Plateaubereich der Filterkurve beobachtet.

Zur Minimierung von Randeffekten ist darauf zu achten, daß an Rand des betrachteten Bereiches keine Stufen auftreten. Ist dies der Fall, so sollten diese durch setzen entsprechender Kanalinhalt (\$t-Befehl in MFC) entfernt werden. Weiterhin können Randeffekte der Savitzky-Golay Glättung minimiert werden, indem $\epsilon = 1$ gewählt wird, und dieser Hochpaß entsprechend der gewählten Iterationszahl mehrfach ausgeführt wird.

Als Anhaltspunkt für die Anwendung der Savitzky-Golay Glättung auf schmalbandige Strukturen (kleiner 100 Kanäle volle Breite) kann gesagt werden, daß bei 7-facher Iteration mit einem Polynom 5-ten Grades die symmetrisch gewählte Fensterbreite

¹²Kanalzahl bei welcher die Abschwächung 95 % unterschreitet

¹³Kanalzahl bei welcher die Abschwächung 50 % unterschreitet

¹⁴ α bei α -j-Glättung, ϵ bei Savitzky-Golay Glättung.

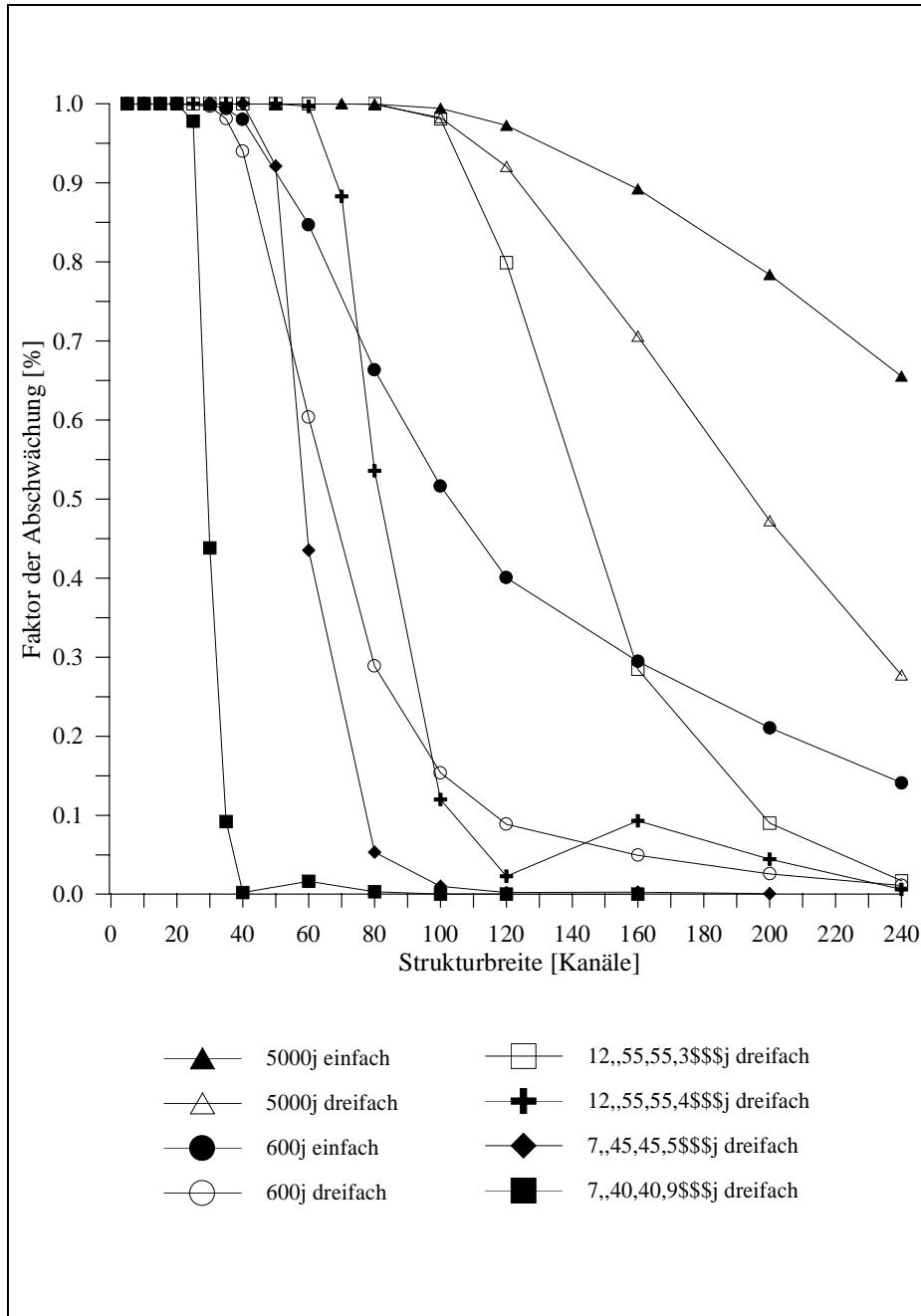


Abbildung 6.6: Die Filtereigenschaften verschiedener Filterroutinen welche sich aus Dreiecksglättung (α_j) oder Savitzky-Golay Glättung ($\cdot\cdot\cdot$$$j$) konstruieren lassen. Es sind auch Kombinationen der Filter denkbar.

etwa der Transparenzgrenze des Filters entspricht.

Ziel der Untersuchungen war es eine Filterroutine zu entwickeln, welche es gestattet hochfrequente Sauerstoffanteile (18 bis 25 Kanäle breit) von niederfrequenten Dimeranteilen (60-150 Kanäle beim 3600er Gitter, oberhalb von 260 nm größer 80 Kanäle) zu trennen. Ein idealer Hochpaß sollte dabei die Sauerstoffanteile nicht beeinflussen, die Dimerstrukturen jedoch vollständig filtern, und außerdem einen möglichst breiten Plateaubereich zeigen. Letzteres ist vor allem zur Messung atmosphärischer Aromate wichtig, da deren Absorption im Meßspektrum von der Filterung nicht geschwächt werden sollte. Ein entsprechender Hochpaß für Messungen mit dem 3600er Gitter sollte daher eine möglichst steile Flanke bei 80 Kanälen Strukturbreite zeigen. Kombination und Mehrfachanwendung der Dreiecksglättung kann diese Anforderung nur unbefriedigend erfüllen. Ein optimaler Hochpaß wurde mit einer dreifachen 12,55,55,4 Savitzky-Golay Glättung gefunden, welche 70 Kanäle breite Strukturen praktisch nicht beeinflußt, eine etwa 90 Kanäle breite Struktur jedoch zu mehr als 75 % filtert, eine Strukturbreite von 120 Kanälen praktisch vollständig (> 95 %) filtert.

Schwieriger stellt sich die Situation beim 1200er Gitter dar. Hier haben die Q-Zweige des Sauerstoffs eine Breite kleiner 9 Kanäle, Dimerstrukturen sind zwischen 20 und 40 Kanälen breit. Absorptionsbanden einiger Aromate (z.B. Kresole, Xylole) haben eine mit dem Dimer in der Breite vergleichbare oder breitere Struktur. Als Hochpaß für Strukturen kleiner 30 Kanälen bietet sich hier eine dreifache 7,40,40,9 Savitzky-Golay Glättung an, was die Messung von Aromaten wie Benzol, Phenol, Toluol oder Benzaldehyd nicht beeinflussen sollte.

Die hier angegebenen Hochpaßfilter eignen sich für die Auswertung von absorbierenden Substanzen mit Strukturbreiten kleiner der Dimerabsorptionsbreite. Für die Anwendung auf Aromaten welche mit der Breite der Dimerstrukturen vergleichbare oder breitere Absorptionsstrukturen aufweisen, kann der Hochpaßfilter optimiert werden. Dies wird in Kap. 7 für die Xylole durchgeführt. Es ergab sich ein Maximum des Signal zu Rausch Verhältnisses bei Verwendung der 7,45,45,5 Savitzky-Golay Glättung als Hochpaßfilter.

Kapitel 7

Anwendung auf Aromatenmessungen

Dieses Kapitel zeigt die Anwendung der Sauerstoffspektren der 10 % und 21 % Füllung auf Aromatenmessungen, welche im Rahmen einer Meßkampagne von Sept.'95 bis Jan.'96 im EUropean PHOto REactor Valencia/Spanien aufgenommen wurden. Dabei wurde ein Versuchstag ausgewählt, bei dem Toluol sowie die Isomere von Xylol, Aromate die in der Atmosphäre von vorrangigem Interesse sind, gleichzeitig in Konzentrationen um 15 ppb ohne Einfluß von Sonnenlicht gemessen wurden. Dies kann verglichen werden mit Konzentrationen, wie sie in belasteter Atmosphäre erreicht werden [*Wilkerson et al.* 1992].

Dabei bietet die Smogkammer im Gegensatz zu Messungen in der freien Atmosphäre den Vorteil, daß sich die Spurenstoffzusammensetzung des Meßvolumens frei vorgeben läßt. Insbesondere kann die Konzentration der Spurenstoffe durch Spülen der Kammer stark verdünnt werden. In einer solchen Reinluftatmosphäre wurde einen Tag vor dem ausgewählten Meßtag nach mehrstündigem Spülen der Kammer eine Sauerstoffreferenz aufgenommen, wobei aus vorhergehenden Experimenten kein Aromatmemoryeffekt der Kammer zu erwarten war. Die zur Auswertung verwendeten Aromatreferenzen wurden anderen Meßtagen entnommen.

Aus den an diesem Meßtag genommenen Daten, wurde exemplarisch ein Spektrum herausgegriffen, für welches im Folgenden drei Auswertevarianten diskutiert werden:

1. Valencia-Sauerstoffreferenz mit einer 5000j Dreiecksglättung als Hochpaßfilter.
2. Valencia-Sauerstoffreferenz mit einer, auf die Strukturbreite der auszuwertenden Spezies optimierten 7,45,45,5\$\$\$j Savitzky-Golay-Glättung als Hochpaßfilter.
3. Heidelberg-Sauerstoffreferenzen der 10 % und 21 % Füllung mit der 7,45,45,5\$\$\$j Savitzky-Golay-Glättung als Hochpaßfilter.

Die mit den in Heidelberg gemessenen Sauerstoffspektren erzielten Resultate werden mit denen der Sauerstoffreferenz, gemessen im gleichen Aufbau wie die Meßspektren, wenige Tage zuvor, verglichen. Als Parameter des Vergleiches dienen die mit

Spurenstoff		Variante 1	Variante 2	Variante 3	$\frac{(S/N)_{SG}}{(S/N)_{5000j}}$	$\frac{O_2 HD}{O_2 Val}$
		O ₂ Val., 5000j	O ₂ Val, S.G.	O ₂ HD, S.G.	O ₂ Val. HP-Einfluß	S.G. Spektreinfl.
Toluol	Konz. [ppb]	14.6 (8)	14.6 (6)	14.4 (3)	1.23 (9)	1.86 (10)
	S/N	5.1 (3)	6.3 (3)	11.7 (3)		
p-Xylol	Konz. [ppb]	14.6 (6)	15.3 (5)	15.7 (5)	1.13 (5)	1.97 (6)
	S/N	9.4 (3)	10.6 (3)	20.9 (3)		
m-Xylol	Konz. [ppb]	14 (1)	13.8 (4)	13.8 (4)	0.91 (12)	2.00 (22)
	S/N	3.3 (3)	3.0 (3)	6.0 (3)		
o-Xylol	Konz. [ppb]	12 (3)	20 (4)	19 (2)	0.75 (23)	1.75 (50)
	S/N	1.7 (3)	1.2 (3)	2.1 (3)		
Reststruktur	[%]	0.23	0.168	0.078		

Tabelle 7.1: Ergebnisse der drei Auswertevarianten. Die ermittelten Fit-Koeffizienten stimmen für alle drei Auswertungen gut überein. Die rechten Spalten zeigen für Werte größer 1 eine Verbesserung des Signal zu Rausch Verhältnisses an. Die linke der Spalten vergleicht die Varianten 2 und 1 und kennzeichnet einen Hochpaßfiltereinfluß, die rechte die Varianten 3 und 2 macht den Einfluß der Heidelberg-Spektren deutlich.

beiden Korrekturmethode gemessenen Konzentrationen sowie die erzielten Reststrukturen. Weiterhin wird die in Kap. 6.3 beschriebene Savitzky-Golay-Glättung als Hochpaßfilter getestet und der bisher verwendeten Dreiecksglättung gegenübergestellt. Als Parameter werden hier die Verhältnisse der Signal zu Rausch Verhältnisse für jedes Aromat verglichen. Das Signal zu Rausch Verhältnis berechnet sich dabei für jedes Aromat und beide Hochpaßfilter durch Division der optischen Dichte des entsprechenden Aromates im Meßspektrum durch die Reststruktur nach Abzug aller Referenzen. Der Quotient zweier Verhältnisse ermöglicht den Vergleich der AuswerteprozEDUREN.

Das zum Vergleich mit der Dreiecksglättung verwendete Hochpaßfilter mit der 7,45,45,5\$\$\$j Glättung zeichnet sich dabei durch ein Maximum der Signal zu Rausch Verhältnisse aller Aromate mit einer Variation der Fensterbreite γ, β (vgl. Abschn. 6.3) der Savitzky-Golay-Glättung aus. Das Maximum der Signal zu Rausch Verhältnisse spiegelt sich in der erzielten Reststruktur wider. Die symmetrische Variation von β und γ um ± 10 Kanäle erhöhte dabei die Signal zu Rausch Verhältnisse als Folge einer reduzierten Reststruktur um 15 % bis 20 %.

Tab. 7.1 faßt die Ergebnisse der Auswertevarianten zusammen. Aufgeführt ist nach dem Auswerteverfahren sortiert, für jedes Aromat die gemessene Konzentration und Signal zu Rausch Verhältnis (S/N) der stärksten Bande. Die erzielte Reststruktur wird in der unteren Zeile angegeben. In den beiden rechten Spalten der Tabelle werden die Signal zu Rausch Verhältnisse der verschiedenen Varianten verglichen.

Dabei vergleicht die linke der beiden Spalten Variante 2 mit Variante 1. Beide Varianten verwenden die selben Referenzspektren und die verwendete Auswerterroutine unterscheidet sich lediglich durch den verwendeten Hochpaßfilter. Der Einfluß des Savitzky-Golay Filters zeigt für Toluol und p-Xylol ein um 10 % bis 20 % vergrößertes Signal zu Rausch Verhältnis. Diese Banden sind im Vergleich zu m-Xylol und o-Xylol schmaler und werden vom Filter nicht wesentlich ($< 25\%$) geschwächt. Demgegenüber wird die breitere Struktur von m-Xylol und o-Xylol (140 Kanäle beim 1200er Gitter) vom Hochpaß für m-Xylol um etwa 40 % geschwächt, im Falle von o-Xylol fast vollständig entfernt. Demgegenüber verbessert sich die Reststruktur um lediglich 30 %, so daß für beide Spezies, das Signal zu Rausch Verhältnis um 10 % bis 25 % verkleinert wird. O-Xylol wurde im Folgenden ausschließlich über die kleineren schmalbandigen Strukturen nachgewiesen. Die vom Fit gefundene Konzentration wurde davon nicht beeinflusst.

Die rechte Spalte vergleicht die Varianten 3 und 2. Beide Varianten verwenden die Savitzky-Golay-Glättung, unterscheiden sich jedoch in den angepaßten Sauerstoffreferenzen. Für Variante 3 wurden die 10 % und 21 % Sauerstoffreferenzen aus Heidelberg nach der in Abschn. 3.3 beschriebenen Methode mit der Apparatefunktion des Valencia-Aufbaus gefaltet. Umgekehrt wurden die Valencia-Aromat- und Ozonreferenzen, sowie das Messpektrum mit der Apparatefunktion des Heidelberg-Aufbaus gefaltet. Der Quotient der Signal zu Rausch Verhältnisse (Variante3/Variante2) zeigt eine 75 % bis 100 %ige Erhöhung der Signal zu Rausch Verhältnisse. Diese Werte müssen jedoch relativiert werden, da die Angaben für Variante 2 in Tab. 7.1 den Effekt einer zusätzlichen Glättung durch die vorgenommene Faltung nicht berücksichtigen. Werden die in Variante 2 verwendeten Spektren der gleichen Faltung unterworfen wie in Variante 3, so liegt der Quotient der rechten Spalte für alle Aromate bei etwa 1.3, was einer etwa 30 %igen Erhöhung des Signal zu Rausch Verhältnisses gleichkommt. Dies kann als ein Effekt der simultanen Anpassung zweier Sauerstoffreferenzen interpretiert werden, wobei beide Referenzen vom Fit zur Erklärung der Sauerstoffabsorptionen im Meßspektrum herunterskaliert werden. Als Folge reduziert sich auch der Rauschbeitrag der beiden Spektren. Ein solcher Effekt konnte direkt nachvollzogen werden, indem statt beiden Spektren simultan, nur die 10 % oder die 21 % Referenz angepaßt wurde. Im Falle der 21 % Referenz erhöhte sich das Signal zu Rausch Verhältnis aller Aromate um etwa 20 % gegenüber dem bei Anpassung von lediglich der 10 % Sauerstoffreferenz, als Folge einer um 20 % reduzierten Reststruktur. Bei simultaner Anpassung beider Referenzen, reduzierte sich die Reststruktur um weitere 15 % auf den in Tab. 7.1 angegebenen Wert von 0.8 Promille.

Durch die Verwendung beider Sauerstoffreferenzen und des optimierten Hochpaßfilters über die Savitzky-Golay-Glättung bleibt das Signal zu Rausch Verhältnis, gegenüber der Auswertung nach Variante 1, abhängig vom Spurenstoff, unberührt (o-Xylol) oder kann um bis zu 50 % (Toluol, p-Xylol) gesteigert werden.

Abb. 7.1 und Abb. 7.2 stellen die Auswertung nach Variante 1 und 3 anhand eines Beispielspektrums einander gegenüber. Im oberen Bereich ist das Messpektrum dargestellt, welches für beide Varianten verschiedenen Hochpaßfiltern unterworfen wurde. Hier ist Ozon (optische Dichte kleiner 1 Promille), sowie das von Fit

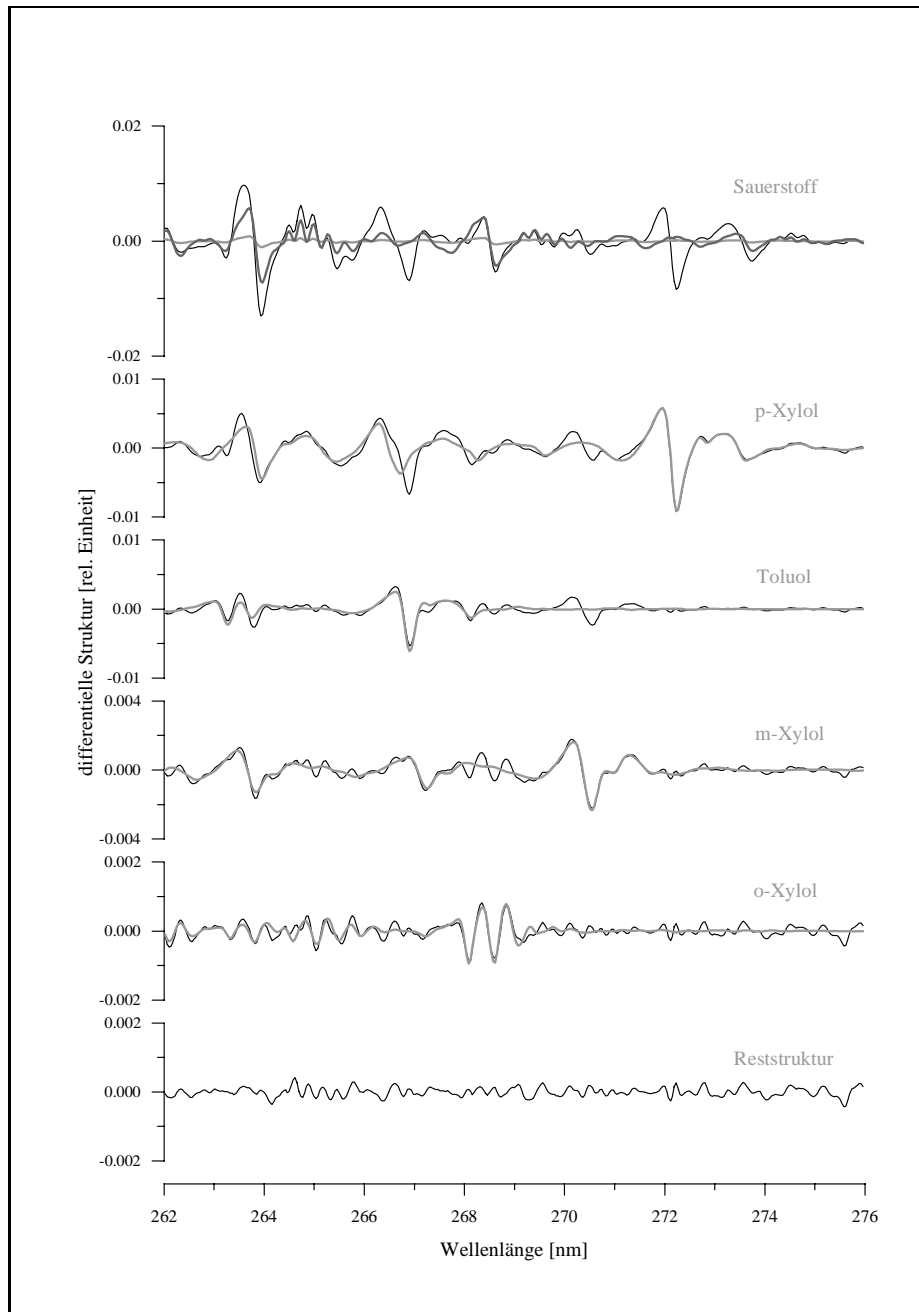


Abbildung 7.1: Sukzessive Darstellung der Auswertung des Meßtages nach Variante 3. Die Auswertung verwendet die in Heidelberg gemessenen Referenzspektren zur Sauerstoffkorrektur. Als Hochpaßfilter wurde eine Savitzky-Golay-Glättung eingesetzt.

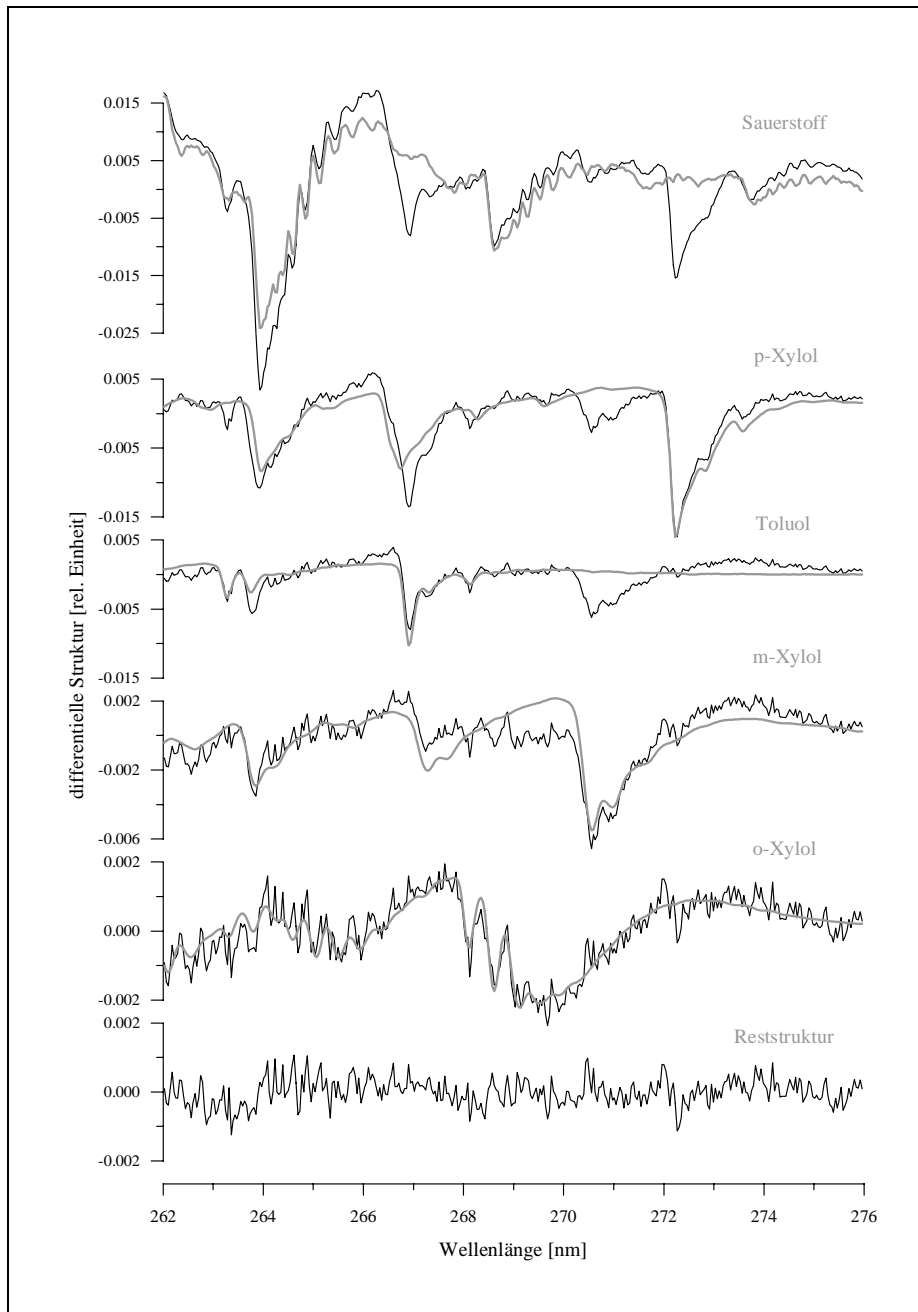


Abbildung 7.2: Die Auswertung des Meßtages nach Variante 1. Als Sauerstoffreferenz dient ein vor Ort im gleichen Aufbau genommenes Reinluftspektrum, als Hochpaß wurde eine 5000-fache Dreiecksglättung verwendet.

angepaßte Polynom bereits abgezogen. Anschließend werden in dieser Darstellung sukzessive die vom Fit angepaßten Referenzen Sauerstoff, p-Xylol, Toluol, m-Xylol sowie o-Xylol subtrahiert. Das unterste Spektrum stellt die nach Abzug aller Referenzen verbleibende Reststruktur dar. Den Differenzspektren sind jeweils die von der Fitprozedur angepaßten Referenzspektren überlagert dargestellt. Deutlich erkennbar ist das unterschiedliche Filterverhalten der angewendeten Hochpässe. Von der hier verwendeten Savitzky-Golay-Glättung werden breitbandige Strukturen vollständig entfernt (vgl. Abb. 6.6). Sie verkleinert weiterhin die nach Filterung verbleibende differentielle optische Dichte. Dies wird jedoch von einem deutlich verringerten Residuum kompensiert. Die Korrektur von Sauerstoff mit den Heidelberger Spektren zeigt dabei keine erhöhte Reststruktur gegenüber einer Korrektur durch eine Referenz, welche mit gleichem Aufbau aufgenommen wurde. Die simultane Anpassung der zwei Referenzen verbessert im Gegenteil das Signal zu Rausch Verhältnis um etwa 30 %.

Die Untersuchungen am Testspektrum haben gezeigt, daß eine Korrektur der Sauerstoffabsorptionen mit den in Heidelberg aufgenommenen Referenzspektren sehr gut möglich ist. Durch zusätzliche Wahl eines auf die jeweilige Anwendung optimierten Hochpaßfilters ist es mit dem Einsatz der in Kap. 6.3 beschriebenen Savitzky-Golay-Glättung möglich, das Signal zu Rausch Verhältnis, je nach Spurenstoff, gegenüber anderen Hochpaßfiltern um bis zu 50 % zu erhöhen.

Kapitel 8

Diskussion und Ausblick

Die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse werden in diesem Kapitel noch einmal zusammengefaßt. Die gemessenen Sauerstoffreferenzspektren werden dabei insbesondere in ihrer Anwendbarkeit auf atmosphärische Aromatenmessungen diskutiert. Die im UV/vis-Bereich zwischen 280 nm und 810 nm gemessenen Dimerabsorptionen zeigen eine optische Dichte kleiner 3%. Sie können zur Korrektur der Dimerstrukturen in atmosphärischen Messungen der Spurenstoffe Ozon, NO₂, OClO und NO₃ eingesetzt werden. Weiterhin wurden Dimerabsorptionsquerschnitte berechnet und gemeinsam mit Halbwertsbreiten der Dimerbanden den Literaturdaten nach [Greenblatt *et al.* 1990] gegenübergestellt. Die Daten stimmen innerhalb der Fehlergrenzen gut überein. Die quadratische Druckabhängigkeit der Dimerabsorptionen wurde nachvollzogen. Bei 630 nm ist die Überlagerung der Dimerabsorption mit der zweiten Schwingungsanregung der Sauerstoff A-Bande deutlich zu erkennen, welche unter den Versuchsbedingungen von Greenblatt nicht beobachtet werden kann. Eine weitere Überlagerung ist für die nächste Schwingungsanregung bei 577 nm zu erwarten, wurde in dieser Arbeit jedoch nicht beobachtet.

Im UV-Bereich zwischen 240 nm und 290 nm wurden erste Messungen auf dem Institutsdach mit dem 1200-Strich-Gitter durchgeführt. Bei der Auflösung dieses Gitters überlappen die einzelnen Q-Zweige im Spektrum noch stark. Die folgenden Messungen wurden mit einem 3600-Strich-Gitter durchgeführt. Dieses ist das für den hier verwendeten Spektrographen kommerziell erhältliche Gitter maximaler Auflösung. Hier werden die Q-Zweige lediglich im Bereich der Bandenköpfe nicht sauber getrennt. Als Folge der besseren Auflösung sinkt die von der einzelnen Diode gemessene Intensität um etwa einen Faktor 10 [Platt 1994] und der relative Streulichtanteil wird etwa um einen Faktor 10 erhöht. Verbunden mit der zum UV abnehmenden Intensität der Lampe erreicht der relative Streulichtanteile hier bis zu 45% (vgl. Abschn. 4.4.1). Mit der vorgestellten Methode zur Streulichtkorrektur konnte das Spektrographenstreulicht oberhalb 250 nm soweit reduziert werden, daß es im Bereich anderer Fehlerquellen und darunter zum Gesamtfehler beiträgt. Dabei wirken die Vielfachreflexionen an den Spiegeln des im White-Systems als zusätzliches Filter. Da die verwendete AlflexUV Bedampfung der Spiegel bei 260 nm ein Maximum der Reflektivität aufweist wird Licht aus anderen Wellenlängenbereichen (potentielles Spektrographenstreulicht) aufgrund der dort abfallenden Spiegelreflek-

tivität stärker geschwächt. Dieser Effekt macht sich auf dem langen Lichtweg einen Faktor 2 bis 3 stärker bemerkbar als auf dem kurzen Lichtweg. Durch diese Filterwirkung stellt Spektrographenstreulicht beim White-System im Gegensatz zum Langpfad-DOAS nicht die dominante Fehlerquelle dar. Der Gesamtfehler auf eine mit dem 3600-Strich-Gitter gemessene optische Dichte nach Korrektur des Spektrographenstreulichtes kann oberhalb von 250 nm zu kleiner 5% angegeben werden.

Die bei den Messungen mit der Referenzzelle beobachteten aromatischen Absorber konnten identifiziert und nach Aufnahme von Referenzspektren aus den Sauerstoffspektren entfernt werden. Ein möglicher Offset bei Messungen in der Atmosphäre durch nicht vollständige Korrektur von Styrol, Benzaldehyd und Phenol wird kleiner 200 ppt, 100 ppt bzw. 20 ppt erwartet, für Quecksilber werden mögliche Restabsorptionen kleiner 2 Promille abgeschätzt.

Auch mit dem 3600-Strich-Gitter kann die in der Feinstruktur der am Herzberg I System beteiligten Triplettzustände begründete Unterstruktur der Q-Zweige von Sauerstoff nicht aufgelöst werden. Einzelne Übergänge befinden sich zudem in Sättigung und tragen bei Erhöhung der Sauerstoffkonzentration in der Referenzzelle nicht weiter zu einer Vergrößerung der gemessenen Absorption bei. Als Resultat gewinnen nicht aufgelöste schwache Übergänge zunehmend an Gewicht und bewirken eine Änderung der Bandenform des gemessenen Q-Zweiges. Dieser Effekt ist bei den hier vorgestellten Messungen von entscheidender Bedeutung, zum einen für die Trennung der dem Herzberg I System überlagerten Dimerabsorptionen, zum anderen was die Korrektur der Herzberg I Banden bei atmosphärischen Anwendungen angeht. Zur Trennung der Dimerabsorption von der des molekularen Sauerstoffs im Herzberg I System wurden Spektren maximal verschiedener Sauerstoffkonzentration einander angepaßt. Dabei verursacht die geänderte Bandenform Reststrukturen im Prozentbereich und macht so die saubere Trennung der Bandensysteme unmöglich. Dabei sind die Sauerstoffdimerabsorptionen in reinem Sauerstoff verglichen mit denen in 10%-igem Sauerstoff durch den Dimerbeitrag von O_2-N_2 Dimeren zur Absorption nach Normierung auf die Sauerstoffkonzentration lediglich um einen Faktor 1.4 größer. Möglich ist hingegen eine Bestimmung der Bandenpositionen des Sauerstoffdimers. Durch den Sättigungseffekt vergrößert sich die optische Dichte der molekularen Sauerstoffabsorption bei 255 nm beim Vergleich der 10% Füllung mit der 80% Füllung um lediglich einen Faktor 2.7. Dies hat den Effekt, daß das 10% Spektrum zur Erklärung der differentiellen Struktur molekularen Sauerstoffs lediglich mit diesem Faktor hochskaliert werden muß, und in der Reststruktur 75% der Dimerabsorption sichtbar bleiben (im Gegensatz zu lediglich 25% 'ohne' Sättigungseffekt). Diese Absorption beträgt etwa 6% und ist damit größer als die, welche durch den Sättigungseffekt nichtaufgelöster Banden verursacht wird. Dieser Effekt unterproportional anwachsender optischer Dichten der Q-Zweige machte die Bestimmung der Positionen der Dimerbanden sowie ihrer Breiten im Bereich unterhalb 267 nm möglich. Eine Trennung der Banden konnte mit diesen Information durch mathematische Hochpaßfilterung der Meßspektren erreicht werden. Hier erweist sich die Savitzky-Golay-Glättung aufgrund ihrer flexibel gestaltbaren Filtereigenschaften als besonders hilfreich.

Für die atmosphärische Anwendung der Sauerstoffreferenzen hat der Sättigungseffekt nicht aufgelöster Banden die Konsequenz, daß für jede in der Atmosphäre gemessene Absorptionsstrecke idealerweise eine Sauerstoffreferenz des gleichen Sättigungsgrades zur Entfernung der Sauerstoffbanden aus den Meßspektren benötigt wird. Zu beachten ist dabei, daß bei Messungen mit dem White-System die Differenzabsorption von langem und kurzem Lichtweg mit zunehmender Sättigung abnimmt, was bei hohen Säulendichten die optischen Dichten der Differenzabsorption verkleinern kann. Ein solcher Effekt wird bereits beim Vergleich atmosphärischer Sauerstoffkonzentration mit der 40 % Füllung bei 245 nm beobachtet. Auf der anderen Seite lassen sich 14 %ige Absorptionen der 60 % Füllung durch simultane Anpassung aller anderen 5 gemessenen Mischungsverhältnisse mit einer Reststruktur unter 3 Promille erklären. Dies ist ein Indiz dafür, daß auch große Säulendichten durch die Differenzspektren des White-Systems erklärt werden können. Die endgültige Bestätigung muß im Feld erfolgen.

Die gemessenen Sauerstoffreferenzen der 10 % und 21 % Füllung wurden getestet in der Auswertung von Aromatenmessungen, welche im Rahmen der EUPHORE-Kampagne durchgeführt wurden. Dabei wurde ein Meßtag gewählt an welchem die in der Atmosphäre primär vorhandenen Aromate Toluol sowie die drei Isomere von Xylol in Konzentrationen untersucht wurden bei denen Sauerstoffabsorptionen das Meßspektrum dominieren. Insbesondere bietet die EUPHORE-Smogkammer die Möglichkeit des Vergleichs der Sauerstoffreferenzen aus Heidelberg mit einer vor Ort im gleichen Aufbau gemessenen Reinluft-Sauerstoffreferenz. Die bei Variation der Auswerteprozedur (Sauerstoffreferenz, Hochpaßfilterung) gefundenen Konzentrationen stimmen im Rahmen des Fehlers gut überein. Bei Anpassung von nur einer Heidelbergreferenz liegen die Werte der Reststruktur im Falle der 10 % Füllung (Sauerstoffsäulendichte vergleichbar der der Valencia-Messungen) gegenüber der Valenciareferenz um 15 % erhöht, für die 21 % Füllung werden sie um 5 % reduziert. Dieser Effekt wird durch eine Skalierung der Referenzspektren mit Faktoren kleiner 1 erklärt und wurde bereits in Kap. 7 diskutiert. Bei gleichzeitiger Anpassung beider Heidelbergreferenzen reduziert sich die Reststruktur um etwa 20 %. Weiterhin ist es durch Wahl einer auf die jeweilige Anwendung optimierten Savitzky-Golay-Glättung als Hochpaßfilter möglich, das Signal zu Rausch Verhältnis abhängig vom Spurenstoff um weitere 20 % zu erhöhen.

Diese Fallstudie hat gezeigt, daß eine Korrektur der Sauerstoffabsorptionen mit den in Heidelberg aufgenommenen Referenzspektren sehr gut möglich ist. In Verbindung mit einer auf die jeweilige Anwendung optimierten Savitzky-Golay-Glättung als Hochpaßfilter ist es möglich, das Signal zu Rausch Verhältnis, je nach Spurenstoff, gegenüber einer vor Ort gemessenen Referenz um bis zu 50 % zu erhöhen.

Mit den in dieser Diplomarbeit gemessenen Sauerstoffreferenzen wird für absorptionspektroskopische Messungen ein neuer Spektralbereich erschlossen. Insbesondere bedeutet dies, daß es in Zukunft möglich ist, die Konzentration atmosphärischer Aromate mit den Vorteilen sensitiver in situ Methoden wie der DOAS nachzuweisen.

Anhang A

Integrationszeiten der Streulichtspektren

Jede Korrektur am Meßspektrum welche sich eines separat gemessenen Spektrums bedient führt zu einer Erhöhung des Rauschens des Meßspektrums. Dabei ist das absolute Photoelektronenrauschen gegeben durch

$$\sigma_{\text{Ph}} = \sqrt{n \cdot g} \quad (\text{A.1})$$

Mit n =Anzahl der counts des Spektrums und $g \approx 800$, dem Konversionsfaktor der counts in Photoelektronen Bei der Subtraktion eines Streulichtspektrums vom Meßlichtspektrum addieren sich die absoluten Rauschwerte der beiden Spektren statistisch. Das Gesamtrauschen bestimmt sich zu

$$\sigma_{\text{Meß,korr.}} = \sqrt{n_{\text{Meß}} \cdot g + n_{\text{Streu}} \cdot g} \quad (\text{A.2})$$

Im folgenden soll die Rauscherhöhung des korrigierten Meßlichtspektrums abgeschätzt werden. Dabei bedeuten:

$t_{\text{Meß}}$: Belichtungszeit des Meßlichtspektrums

t_{Streu} : Belichtungszeit des Streulichtspektrums

$n_{\text{Meß}}$: counts des Meßlichtspektrums

n_{Streu} : counts des Streulichtspektrums

$n_{\text{Meß,korr.}}$: counts des streulichtkorrigierten Meßlichtspektrums

x : Belichtungszeitfaktor des Meßlichtspektrums zum Streulichtspektrum $x = \frac{t_{\text{Meß}}}{t_{\text{Streu}}}$

s : relativer Streulichtanteil $s = \frac{x \cdot n_{\text{Streu}}}{n_{\text{Meß}}}$

Ansatz der Streulichtkorrektur:

$$n_{\text{Meß,korr.}} = n_{\text{Meß}} - x \cdot n_{\text{Streu}} \quad (\text{A.3})$$

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{Meß,korr.}} &= \sqrt{n_{\text{Meß}} \cdot g + x^2 \cdot n_{\text{Streu}} \cdot g} \\ &= \sqrt{n_{\text{Meß}} \cdot g + x \cdot s \cdot n_{\text{Meß}} \cdot g} \\ &= \sqrt{n_{\text{Meß}} \cdot g \cdot (1 + x \cdot s)} \\ &= \sigma_{\text{Meß}} \cdot \sqrt{1 + x \cdot s} \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Durch die Streulichtkorrektur wird das Rauschen des Meßspektrums also um einen Faktor $\sqrt{1+x \cdot s}$ erhöht.

Bei den Messungen mit dem 3600-er Gitter wurde $x=2$ gewählt, wobei mit einem Streulichtanteil zwischen 3 und 45 % das Rauschen zwischen 3 und 40 % erhöht wird. Bei den Messungen mit dem 1200-er Gitter wurde $x=10$ gewählt, wobei das Rauschen bei einem Streulichtanteil zwischen 0.1 und 5 % das Rauschen zwischen 0.05 und 10 % erhöht wird.

Literaturverzeichnis

- Ackermann, R. (1996), persönliche Mitteilung.
- Amoruso, A. und L. Crescentini (1995), Oxygen Dimerization and Pressure Dependence of the Absorption Cross-section in the Herzberg Continuum. *J. Quant. Spectrosc. Radiat Transfer* 53, 457–465.
- Axelsson, H., B. Galle, K. Gustavson, P. Ragnarsson und M. Rudin (1990), A Transmitting / Receiving Telescope for DOAS-Measurements using Retroreflektor Technique. *Techn. Dig. Ser. 4*, 641–644.
- Babcock, H. und L. Herzberg (1948), Fine Structure of the Red System of Atmospheric Oxygen Bands. *Astrophys.J.* 108, 167–187.
- Becker, K., et al. und et al. (1996), The European Photoreactor EUPHORE - Final Report. pp. Contract EV5V-CT92-0059.
- Bergmann-Schäfer (1975), *Lehrbuch der Experimentalphysik Band3: Optik*, Berlin: De Gruyter.
- Bevington, P. (1969), *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, New York: McGraw-Hill.
- Biermann, H., M. Green, J. Neider und H. Schiff (1991), Long-pathlength DOAS (Differential Optical Absorption Spectrometer) System for the in situ Measurement of Xylene in Indoor Air / Measurements of Atmospheric Gases. *SPIE-The International Society of Optical Engineering, Bellingham*.
- Borrell, P., P. Borrell und D. Ramsay (1986), High-resolution Studies of the Near-Ultraviolet Bands of Oxygen: II: The $A^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ System. *Can. J. Phys.* 64, 721–725.
- Brauers, T., M. Hausmann, U. Brandenburger und H.-P. Dorn (1995), Improvement of Differential Optical Absorption Spectroscopy using Multi-Channel-Scanning-Technique. *Appl. Opt. in press*.
- Brockmann, K., V. Kriesche, T. Etzkorn, R. Volkamer und K. Wirtz (1996), The European Photoreactor Euphore: A technical Description. *Proceedings of EUROTRAC Symposium, Transport and Transformation of Pollutants in the Troposphere, Borrell P.M. et al. (Eds.), Garmisch-Partenkirchen, SPB Academic Publishing, The Hague*, 9–1.
- Callies, J. (1985), Erprobung einer Photodiodenzeile für die absorptionspektroskopische Messung atmosphärischer Spurenstoffe. Diplomarbeit, Universität Köln.
- Cappellani, F. (1993), Trace Gas Measurements in Ambient Air by Optical Spectroscopic Methods. *J. Trace and Microprobe Techniques* 11, 93–116.
- Cho, C., E. Allin und H. Welsh (1963), Effect of High Pressures on the Infrared and Red Atmospheric Absorption Band Systems of Oxygen. *Can. J. Phys.* 41, 1991–2002.
- Czerny, M. und A. Turner (1930). *Z. Phys.* 61, 792.
- Derwent, R., M. Jenkin und S. Saunders (1996), Photochemical Ozone Creation Potentials for a Large Number of Reactive Hydrocarbons under European Conditions. *Atmos.Env.* 30, 181–199.

- Dianov-Klokov, V. (1959), On the Question of the Origion of the Spectrum of Liquid and Compressed Oxygen (12.600 - 3.000 Å). *Opt. Spectrosc.* 6, 290–293.
- Dianov-Klokov, V. (1964), Absorption Spectrum of Oxygen at Pressures from 2 to 35 atm in the Region from 12,600 to 3600 Å. *Opt. Spectrosc.* 16, 224–227.
- Dianov-Klokov, V. (1965), Absorption by Gaseous Oxygen and its Mixtures with Nitrogen in the 2800-2350 Å Range. *Opt. Spectrosc.* 21, 233.
- Dianov-Klokov, V. (1966), Absorption Spectrum of Condensed Oxygen in the 1.26-0.3 m Region. *Opt. Spectrosc.* 20, 530–534.
- Dorn, H.-P., U. Brandenburger, T. Brauers und M. Hausmann (1996), Field Measurements of Tropospheric OH Radicals by Laser Long-Path Absorption. Results from the POPCORN Field Campaign in Summer 1994. *Proceedings of EUROTRAC Symposium, Transport and Transformation of Pollutants in the Troposphere, Borrell P.M. et al. (Eds.), Garmisch-Partenkirchen, SPB Academic Publishing, The Hague, 9–37.*
- Ellis, J. und H. Kneser (1933), Kombinationsbeziehungen im Absorptionsspektrum des flüssigen Sauerstoffes. *Z. Physik* 46, 583–591.
- Etzkorn, T. (1996), persönliche Mitteilung.
- Etzkorn, T., R. Volkamer, I. Barnes, K. Brockmann, B. Klotz, I. Patroescu, J. Bea, M. Martin-Reviejo und K. Wirtz (1996), The European Photoreactor EUPHORE - Final Report: Studies on the Atmospheric Oxidation of Aromatic Hydrocarbons. pp. Contract EV5V–CT92–0059, 111–124.
- Etzkorn, T., R. Volkamer und U. Platt (1996), The European Photoreactor EUPHORE - Final Report: The DOAS Instrument. pp. Contract EV5V–CT92–0059, 65–76.
- Finkelnburg, W. und W. Steiner (1932), Über die Absorptionsspektren des hochkomprimierten Sauerstoffs und die Existenz von O₄ Molekülen I. Die ultravioletten Banden zwischen 2900 und 2300 Å. *Z. Physik* 79, 69–88.
- Gomer, T., T. Brauers, F. Heintz, J. Stutz und U. Platt (1993), *MFC User Manual, Vers. 1.98.* Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- Goutail, F., J. Pommereau und m. Nunes-Pinharanda (1993), Ambient Air Monitoring by Differential Optical Absorption Spectroscopy: the SANOI Instrument. *Proc. Third Conf. Atmos. Spectrosc. Appl.*
- Greenblatt, G. D., J. J. Orlando, J. B. Burkholder und A. R. Ravishankara (1990), Absorption measurements of oxygen between 330 and 1140nm. *J. Geophys. Res.* 95, 18577–18582.
- Haken, H. (1994), *Molekülphysik und Quantenchemie*, Heidelberg: Springer Verlag.
- Herman, L. (1939), Spectre d'Absorption de l'Oxygene. *Ann. Phys. Ser. 11* 11, 548.
- Herzberg, G. (1932). *Naturwissenschaften* 20, 577.
- Herzberg, G. (1950), *Molecular Spectra and Molecular Structure I: Diatomic Molecules*, Malabar, USA: Krieger Publishing Company.
- Herzberg, G. (1952), Forbidden Transitions in Diatomic Molecules II: The $^3\Sigma_u^+ \leftarrow ^3\Sigma_g^-$ Absorption Bands of the Oxygen Molecule. *Can. J. Phys.* 30, 185.
- Horowitz, A., W. Schneider und G. Moortgat (1989), The Role of Oxygen Dimer in Oxygen Photolysis in the Herzberg Continuum. A Temperature Dependence Study. *J. Phys. Chem.* 93, 7859–7863.
- Hübler, G., D. Perner, U. Platt, A. Toennissen und D. H. Ehhalt (1984), Groundlevel OH Radical Concentration: New Measurements by Optical Absorption. *J. Geophys. Res.* 89, 1309–1319.
- Huestis, D., R. Copeland, K. Knutsen, T. Slanger, R. Jongma, M. Boogaarts und G. Meijer (1994), Branch Intensities and Oscillator Strengths for the Herzberg Absorption System in Oxygen. *Can. J. Phys.* 72, 1109–1121.

- Janssen, C. (1994), Langzeitmessungen atmosphärischer Spurenstoffe mittels DOAS in Heidelberg. Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- Johnston, H., M. Paige und F. Yao (1984), Oxygen Absorption Cross Sections in the Herzberg Continuum. *J. Geophys. Res.* 89, 11661–11665.
- Kerr, C. und J. Watson (1986). *Can. J. Phys.* 64, 36.
- LIMES (1992), Berichte über die Luftqualität in Nordrhein-Westfalen Diskontinuierliche Messungen Reihe B - Schwebstaub und Inhaltsstoffe, Kohlenwasserstoffe. *Jahresbericht*.
- LOT-Oriel (1993), Hanovia-Lampen Datenblatt. pp. Darmstadt.
- LOT-Oriel (1996), persönliche Auskunft. *Darmstadt*.
- Mount, G., R. Sanders und J. Brault (1992), Interference Effects in Reticon Photodiode Array Detectors. *Appl. Optics* 31, 851–858.
- Noxon, J. F. (1975), Nitrogen dioxide in the stratosphere and troposphere measured by ground-based absorption spectroscopy. *Science* 189, 547–549.
- Orlando, J., G. Tyndall, K. Nickerson und J. Calvert (1991), The Temperature Dependence of Collision-induced Absorption by Oxygen Near $6 \mu\text{m}$. *J. Geophys. Res.* 96, 20755–20760.
- OSRAM (1994), XBO Kino Lampen - Technik und Anwendung. pp. Datenblatt, Augsburg.
- Otten, C. (1997). Dissertation, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- Perner, D. und U. Platt (1979), Detection of Nitrous Acid in the Atmosphere by Differential Optical Absorption. *Geophys. Res. Lett.* 6, 917–920.
- Perner, D. und U. Platt (1980), Absorption of light in the atmosphere by collision pairs of oxygen (O_2)₂. *Geophys. Res. Lett.* 7, 1053–1056.
- Piccot, S. D., J. J. Watson und J. W. Jones (1992), A Global Inventory of Volatile Organic Compound Emissions from Anthropogenic Sources. *J. Geophys. Res.* 97, 9897–9912.
- Platt, U. (1978), Dry Deposition of SO_2 . *Atmos. Environ.* 12, 363–367.
- Platt, U. (1994), Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS). In: M. W. Sigrist (Hrsg.), *Monitoring by Spectroscopic Techniques*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Platt, U., D. Perner und H. Pätz (1979), Simultaneous measurement of atmospheric CH_2O , O_3 and NO_2 by differential optical absorption. *J. Geophys. Res.* 84, 6329–6335.
- Present, R. (1935), The Theory of $^3\Sigma^+ - ^3\Sigma^-$ Transitions in Band Spectra. *Phys. Rev.* 48, 140–148.
- Pundt, I. (1993), Charakterisierung eines Vielfachreflexionssystems zur Messung der NO_2 - und NO_3 -Konzentration in der Atmosphäre. Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- Reader, J. (1969), Optimizing Czerny-Turner Spectrographs: A comparison between analytic theory and ray tracing. *J. Opt. Soc. Am.* 59, 1189–1196.
- Ritz, D. (1992), Specialite: Chimie de la Pollution Atmospherique et Physique de l'Environnement. Dissertation, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- Rudolf, T. (1993), Beschreibung und Charakterisierung einer Lang-Pfad DOAS-Apparatur und eine Analyse des Auswerteverfahrens. Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- Salow, H. und W. Steiner (1936), Die durch Wechselwirkungskräfte bedingten Absorptionsspektren des Sauerstoffes 1. Die Absorptionsbanden des ($\text{O}_2\text{-O}_2$)-Moleküls. *Z. Physik* 99, 137–158.
- Savitzky, A. und M. J. E. Golay (1964), Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. *Anal. Chem.* 36, 1627–1639.
- Saxon, R. und B. Liu (1977), Ab Initio Configuration Interaction Study of the Valence States of O_2 . *J. Chem. Phys.* 67, 5432–5441.

- Schott Glaswerke, M., Optische Farbglasfilter.
- Semke, S. (1989), Aufbau und Charakterisierung einer Smogkammer zur Untersuchung von NO₃-Abbaureaktionen. Dissertation, Institut für atmosphärische Chemie, KFA Jülich.
- Senne, T. (1996), Weiterentwicklung einer Apparatur zur spektroskopischen Bestimmung stratosphärischer Spurenstoffe und Messung eines Nord/Süd-Breitenschnittes von stratosphärischem Ozon und NO₂. Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- Senzig, J. (1995), Troposphärische DOAS-Messungen stickstoffhaltiger und aromatischer Verbindungen in Heidelberg. Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- Shardanand (1969), Absorption Cross Sections of O₂ and O₄ between 2000 and 2800 Å. *Phys. Rev.* *186*, 5–9.
- Shardanand (1977), Nitrogen-Induced Absorption of Oxygen in the Herzberg Continuum. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* *18*, 525–530.
- Shardanand (1978), Temperature Effect on the Nitrogen-induced Absorption of Oxygen in the Herzberg Continuum. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* *20*, 265–270.
- Sinn (1978), Diffusionskonstante, Löslichkeit und Permeabilität von Radon in handelsüblichen Kunststoffen. Staatsexamensarbeit, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- Stutz, J. (1991), Charakterisierung von Photodiodenzeilen zur Messung stratosphärischer Spurenstoffe. Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- Stutz, J. (1996), Messung der Konzentration troposphärischer Spurenstoffe mittels Differenzieller-Optischer-Absorptionsspektroskopie: Eine neue Generation von Geräten und Algorithmen. Dissertation, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- Stutz, J. und U. Platt (1995), Numerical Analysis and Error Estimation of Differential Optical Absorption Spectroscopy Measurements with Least-Square Methods. *submitted to Appl. Opt.*
- Thorne, A., C. Harris, I. Wynne-Jones, R. Learner und G. Cox (1987). *J. Phys. E: Sci. Instrum.* *20*, 54.
- Trost, B. (1994), UV-Referenzspektren organischer Verbindungen von Relevanz für die Luftbelastung. Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- Trost, B. (1995), UV-Absorption Cross Sections of a Series of Monocyclic Aromatic Compounds. *submitted to Atmospheric Environment*.
- Tuckermann, M. (1996), Troposphärische DOAS-Messungen zum halogenkatalysierten Ozonabbau im arktischen Frühjahr (Ny-Ålesund, Svalbard). Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- Wagner, T. (1994), Spektroskopische Messung stratosphärischer Spurenstoffe im arktischen Winter 1993/94: Abweichung von der normalen Spurenstoffzusammensetzung. Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- Wagner, T. (1996), persönliche Mitteilung.
- Warneck, P., *Chemistry of the Natural Atmosphere*. Academic Press.
- White, J. U. (1942), Long Optical Paths of Large Aperture. *J. Opt. Soc. Am.* *32*, 285–288.
- White, J. U. (1976), Very Long Optical Paths in Air. *J. Opt. Soc. Am.* *66*, 411–416.
- Wilkerson, T., W. Fraize und B. Price (1992), Long-path u-v Spectroscopic and in-situ Measurements of Air Pollutants in the Washington DC and Middle Atlantic Regions. *Opt. Meth. Atmos. Chem.* *1715*, 267–285.
- Yoshino, K., J. Murray, J. Esmond, Y. Sun, W. Parkinson, A. Thorne, R. Learner und G. Cox (1994), Fourier Transform Spectroscopy of the Herzberg I Bands of O₂. *Can J. Phys.* *72*, 1101–1108.

Danksagung

Mein persönlicher Dank richtet sich an all diejenigen, die mich während meiner Diplomarbeit unterstützt haben.

Er gilt meinem Betreuer Prof. U. Platt der zur Diskussion stets bereit war und mir mit Rat zur Seite stand.

Insbesondere möchte ich mich bei Thomas Etzkorn für die freundschaftliche Begleitung meiner Diplomarbeit bedanken. Mit Ausdauer, Teamgeist und kühlem Kopf wurde so manche Hürde auch noch zu später Stunde genommen. Auf die 'Whities' und Thomas: 'give me five'.

Besonderer Dank gilt der BASF-Ludwigshafen für die freundliche Unterstützung dieser Diplomarbeit durch ihr Gasflaschenlager. Speziell Frau Vogl vom Referat für Hochschullieferungen sei gedankt für die unkomplizierte und schnelle Abwicklung der Bestellungen.

Der Institutswerkstatt sei an dieser Stelle für die kurzfristige Anfertigung der Aluminiumgehäuse sowie die vielen kleine Arbeiten zwischendurch gedankt, welche zuverlässig und schnell erledigt wurden. Herrn Fledderer gilt besonderer Dank für seine Diskussionsbereitschaft bei technischen Fragestellungen.

Für die Unterstützung bei den Rund-um-die-Uhr Messungen möchte ich mich bei der Wachmannschaft: Nadine, Jessica, Meike, Andy, Ralf, Martin, Oli, Eric, Jens B., Mirko, Tassilo und Jens U. herzlich bedanken, die nicht alle gleichzeitig aber dennoch wirksam die Anlage vor Räufern schützten.

Mein Dank für das Gegenlesen der Arbeit und die Hilfe bei den Feinheiten zu Ihrer Fertigstellung gilt Jessica, Frank, Frieder, Cornelius, Andy und Thomas.

Ganz besonderer Dank aber gilt meiner Familie und meinen Freunden, die mich auch bei schwerwiegender Vernachlässigung nie aufgegeben haben und für musischen Ausgleich sorgten.

Erklärung

Ich versichere, daß ich diese Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Heidelberg, den 30. Sept. 1996