INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich - Mathematischen
Gesamtfakultät
der Ruprecht - Karls - Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Rainer Zimmermann
aus Marburg

Tag der mündl. Prüfung: 11.2.2003

Entwicklung eines miniaturisierten ballongetragenen Diodenlaser-Spektrometers zur Messung von stratosphärischen Methan- und Wasserdampfkonzentrationen

Gutachter: Prof. Dr. Ulrich Platt
Prof. Dr. Ulrich Schurath

Entwicklung eines miniaturisierten ballongetragenen Diodenlaser-Spektrometers zur Messung von stratosphärischen Methan- und Wasserdampfkonzentrationen

Methan (CH_4) und Wasserdampf (H_2O) spielen als wirksame Treibhausgase eine wichtige Rolle für das Klima. Insbesondere Veränderungen der Wasserdampfkonzentrationen in der unteren Stratosphäre und Austauschprozesse zwischen Troposphäre und Stratosphäre sind Gegenstand aktueller Forschung.
Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein NIR-TDL (*Near Infra-Red Tunable Diode Laser*) Spektrometer entwickelt, das eine simultane Messung von CH_4 und H_2O mit hoher Zeitauflösung ($1-10\,\mathrm{s}$) erlaubt. Das Gerät ist speziell für Mitflüge auf vorhandenen Ballon-Nutzlasten konzipiert und wurde auf geringe Masse (ca. 25 kg) und geringe Leistungsaufnahme (ca. 40 W) optimiert.
Zwei erste Messflüge wurden im Oktober 2001 und im September 2002 in Aire-sur-l'Adour, Frankreich, durchgeführt. Nach anfänglichen Problemen konnte im zweiten Flug eine weitgehend kontaminationsfreie H_2O-Messung erreicht werden. Insbesondere in der unteren Stratosphäre liefern die Profile interessante Informationen über Mischungsprozesse zwischen troposphärischen und stratosphärischen Luftmassen. Für die rein stratosphärische Luft oberhalb 100 hPa wurde ein neuer Mittelwert der *potenziellen Wasser-Mischungsverhältnisses* $2[CH_4]+[H_2O] = 7.9\pm0.5$ ppm bestimmt, der gut mit älteren Messungen und der postulierten stratosphärischen H_2O-Anstiegsrate übereinstimmt.
Das Spektrometers wurde in Zusammenarbeit mit dem Institut für Umweltphysik Bremen und dem Physikalisch-Chemischen Institut Heidelberg entwickelt. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Entwicklung der Bordelektronik und der Software, der Auswertealgorithmen und der atmosphärenphysikalischen Interpretation der Daten.

Development of a miniaturised balloon-borne diode laser spectrometer for the measurement of stratospheric methane and water vapour concentrations

Methane (CH_4) and water vapour (H_2O), being effective greenhouse gases, play an important role for the climate. Especially changes in lower stratospheric water vapour concentrations and stratosphere-troposphere exchange processes are a subject of current research.
Within the scope of this thesis, an NIR-TDL (*Near Infra-Red Tunable Diode Laser*) spectrometer was developed, which allows simultaneous measurement of CH_4 and H_2O with high temporal resolution ($1-10\,\mathrm{s}$). The instrument was specifically designed for piggy-back flights on existing balloon platforms and was optimised for low mass (approx. 25 kg) and low power consumption (approx. 40 W).
The first two measurement flights were conducted in october 2001 and september 2002 from Aire-sur-l'Adour, France. After initial problems, on the second flight a largely contamination-free H_2O measurement could be achieved. Especially in the lower stratosphere, the measured profiles provide interesting insights into mixing processes of tropospheric and stratospheric air masses. For the purely stratospheric air above the 100 hPa level a new mean value of the *potential water* mixing ratio was determined to be $2[CH_4] + [H_2O] = 7.9 \pm 0.5$ ppm, which is in good agreement with older measurements and the postulated rate of stratospheric H_2O increase.
The spectrometer was developed in cooperation with the Institute for Environmental Physics, Bremen and the Institute of Chemical Physics, Heidelberg. This thesis focuses on the development of the on-board electronics, the software, data analysis algorithms and interpretation of the data in atmospheric terms.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Methan und Wasserdampf in der Stratosphäre **3**

2.1 Das globale Methan-Budget 3

2.1.1 Quellen von Methan 4

2.1.2 Senken von Methan 4

2.1.3 Trend des atmosphärischen Methans 4

2.2 Die photochemische Oxidation des Methans in der Stratosphäre 6

2.2.1 Wechselwirkung mit der HO_X-Familie 9

2.2.2 Nettoeffekt der CH_4-Oxidation 9

2.2.3 Einfluss auf das stratosphärische Ozon 10

2.3 Stratosphärische Dynamik von CH_4 und H_2O 11

2.3.1 Die Dehydrierung in der tropischen Tropopause 11

2.3.2 Die stratosphärische Zirkulation 11

2.3.3 Austauschprozesse in der *lowermost stratosphere* 16

2.4 Stratosphärische Klimaveränderungen im Zusammenhang mit CH_4 und H_2O 16

2.4.1 Der beobachtete stratosphärische H_2O-Anstieg 16

2.4.2 Veränderungen der meridionalen Zirkulation 18

2.4.3 Stratosphärische Abkühlung 18

2.4.4 Zunahme von PSCs 18

2.4.5 Einfluss auf den Ozonabbau 19

2.4.6 Strahlungsantrieb 19

2.4.7 Potenzielle Auswirkungen von Flugzeugemissionen 19
2.5 Ungeklärte wissenschaftliche Fragen 20

3 Messmethoden für CH_4 und H_2O 21
3.0.1 TDL-Spektroskopie 21
3.0.2 Luftprobensammler 21
3.0.3 Frostpunkthygrometer 22
3.0.4 Lyman-α-Hygrometer 22
3.0.5 Satellitenmessungen 22
3.0.6 Problematik von in-situ-Messmethoden für stratosphärisches H_2O 23

4 TDL-Absorptionsspektroskopie 24
4.1 DFB-Laser 24
4.2 Grundlegende Theorie 26
4.2.1 Lambert-Beer-Gesetz 26
4.2.2 Linienprofile 26
4.2.3 Temperaturabhängigkeit der Linienstärke 30
4.2.4 Berechnung von Spurengaskonzentrationen 31
4.2.5 Die Apparatefunktion eines TDL-Spektrometers 31
4.3 Störquellen 32
4.3.1 Schrotrauschen (*shot noise*) 32
4.3.2 Detektorrauschen 32
4.3.3 Laser-Intensitätsrauschen 33
4.3.4 Residual Amplitude Modulation (RAM) 33
4.3.5 Fringes 33
4.4 Detektionsmethoden 34
4.4.1 Differenzverfahren im Basisband 34
4.4.2 Wavelength Modulation Spectroscopy (WMS) 36
4.4.3 Frequency Modulation Spectroscopy (FM) 37
4.4.4 Prinzip der Kalibration 37
4.5 Absorptionsstrecken 38

4.5.1 Herriott- und White-Zellen 38
4.5.2 Geschlossene Zellen mit Flusssystem 38
4.5.3 Offene Zellen 39
4.5.4 Freier Atmosphärischer Absorptionspfad 39

5 Aufbau und Arbeitsweise des TDL-Spektrometers 40
5.1 Optischer Teil 40
5.1.1 Die Laser-Kollimatoreinheit 40
5.1.2 Strahlteiler 43
5.1.3 Linelock-Küvette 43
5.1.4 Absorptionszelle 43
5.1.5 Detektoren 45
5.1.6 Belüftung des optischen Kopfes 45
5.2 TDL-Messelektronik 46
5.2.1 Übersicht 47
5.2.2 Signalgenerator 47
5.2.3 Lasertreiber 47
5.2.4 Signalverstärker 48
5.2.5 Subtrahierer und Anti-Alias-Filter 48
5.2.6 Masseführung 49
5.2.7 Digitalisierung der TDL-Signale 50
5.3 Housekeeping 51
5.3.1 Heizungssteuerung 51
5.3.2 Messelektronik für Housekeeping-Daten 53
5.3.3 Housekeeping-Datenaufnahme 53
5.3.4 Digitale Steuerausgänge 54
5.3.5 Das Stromversorgungsmodul 54
5.3.6 Batterien 55
5.4 Der Bordrechner 56
5.4.1 Hardware des Bordrechners 56
5.4.2 Software des Bordrechners 58

5.4.3 GPS-Empfänger 60
5.5 Laserstabilisierung 60
5.5.1 Berechnung der Linienposition 61
5.5.2 Implementierung der I-Regelschleife 63
5.6 Integration in die Gondel 64
5.6.1 Auswahl des Vehikels 64
5.6.2 Einbauort von Messzelle und Elektronik 64
5.6.3 Befestigung 66
5.7 Telemetriesystem und Bodenstation 66
5.7.1 Das CNES-Telemetriesystem 66
5.7.2 Dynamisches Telemetrie-Multiplexing 66
5.7.3 Aufbau der Bodenstation 67
5.7.4 Datenempfang (Programm `receiver`) 67
5.7.5 Anzeigeprogramm TDL-Daten (`scanview`) 68
5.7.6 Anzeigeprogramm Housekeeping-Daten (`houseview`) 70
5.7.7 Telekommando (Programm `tc`) 70
5.7.8 Protokollrechner (Programm `tmdump`) 71
5.8 Charakteristika des TDL-Spektrometers 71

6 Datenauswertung **72**
6.1 Mathematische Beschreibung der analogen Signalverarbeitung 72
6.1.1 Das Differenz-Signal 72
6.1.2 Das Laserreferenz-Signal 75
6.1.3 Das Linelock-Signal 75
6.1.4 Berechnung der Absorptionstiefe 76
6.2 Die Wellenlängen-Kalibrierung 76
6.2.1 Das Laserstrom-Steuersignal 76
6.2.2 Abstimmverhalten der Laserdioden 77
6.2.3 Die Tuning-Korrektur bei Methan 78
6.2.4 Durchführung der Wellenlängeneichung 79
6.3 Die Korrektur der internen Wasserdampf-Kontamination 80

6.4 Abschätzung der elektronischen Rauschquellen 81
6.5 Einfluss von Streulicht 82
6.5.1 Streulicht-Korrektur für CH_4 82
6.6 Spektroskopische Parameter der verwendeten Absorptionslinien 84
6.6.1 Linienstärken 85
6.6.2 Druckverbreiterungs-Koeffizienten 85
6.6.3 Struktur des CH_4-R(5)-Multipletts 85
6.7 Theoretische Beschreibung der Spektren 86
6.8 Die Fit-Auswertung der Spektren 87
6.8.1 Das Untergrundpolynom 87
6.8.2 Die Fit-Funktion 87
6.8.3 Vollständige Liste der Fit-Parameter 88
6.8.4 Vorgehensweise bei der Auswertung 88
6.8.5 Umgang mit übersteuerten Spektren 90
6.9 Fehlerbetrachtung 91
6.9.1 Statistische Unsicherheit 91
6.9.2 Sensitivität der Fit-Auswertung gegenüber Variation der Linienbreiten 92
6.9.3 Fehlerbeitrag von c_{Br} 92
6.9.4 Unsicherheit der Wellenlängenskalierung 93
6.9.5 Unsicherheit der Druck- und Temperaturmessung 93
6.9.6 Unsicherheit der Linienstärke 94
6.9.7 Unsicherheit des elektronischen Verstärkungsfaktors 94
6.9.8 H_2O: Unsicherheit durch Wasserdampf-Kontamination 94
6.9.9 Der Gesamtfehler 94

7 Ballonmesskampagne Aire-sur-l'Adour 2001 98

7.1 Das H_2O-Kontaminationsproblem 98
7.2 Die CH_4-Auswertung 98
7.3 Versuch einer Auswertung der H_2O-Spektren 100

8 Ballonmesskampagne Aire-sur-l'Adour 2002 103

8.1 Wissenschaftliche Ziele des Fluges . . . 103
8.2 CH_4- und H_2O-Spektren . . . 103
8.3 Die H_2O-Mischungsverhältnisse . . . 105
8.3.1 Aufstieg und Float . . . 105
8.3.2 Abstieg . . . 105
8.3.3 Vergleich mit der Lyman-α-Messung . . . 110
8.4 Die CH_4-Mischungsverhältnisse . . . 110
8.4.1 Das stratosphärische CH_4-Profil . . . 110
8.4.2 Vergleich mit der CH_4-Messung des Kryosammlers . . . 110
8.5 Interpretation des CH_4- und H_2O-Profils . . . 112
8.5.1 Das potenzielle Wasser $2CH_4 + H_2O$ . . . 112
8.5.2 Mischungsprozesse in der unteren Stratosphäre . . . 112

9 Zusammenfassung und Ausblick 120

10 Anhang 123
10.1 Berechnung der Voigt- und Rautian-Funktionen . . . 123
10.1.1 Die komplexe Wahrscheinlichkeitsfunktion . . . 123
10.1.2 Voigt-Funktion . . . 124
10.1.3 Rautian-Funktion . . . 124
10.2 Trajektorien der Messflüge . . . 125
10.3 Listing der Funktion `linepos` . . . 128
10.4 Liste der Housekeeping-Parameter . . . 129
10.5 Umrechnungsformeln für Housekeeping-Daten . . . 131
10.5.1 PT100- und PT1000-Temperatursensoren . . . 131
10.5.2 LM335-Temperatursensoren . . . 131
10.5.3 KTY11-Temperatursensor . . . 132
10.5.4 Thermistor des CH_4-Detektors . . . 132
10.5.5 Baratron-Drucksensor . . . 133
10.5.6 Stromsensoren . . . 133
10.5.7 Betriebsspannungen . . . 133

10.6 Schaltbilder 133

Literaturverzeichnis **149**

Kapitel 1

Einleitung

Methan (CH_4) und in noch größerem Maße Wasserdampf (H_2O) spielen wichtige Rollen im Strahlungshaushalt des Planeten Erde. Beide sind sehr wirksame so genannte Treibhausgase. Die Konzentration von Methan in der Atmosphäre hat sich durch menschliche Aktivitäten seit Beginn der Industrialisierung von 700 auf ca. 1800 ppb mehr als verdoppelt; da es das 23-fache *Global Warming Potential*[1] von CO_2 besitzt, liefert es den nach CO_2 zweitwichtigsten Beitrag zum anthropogenen Treibhauseffekt.

Wasserdampf in der unteren Stratosphäre hat eine sehr starke Strahlungswirkung. Gerade in dieser Region ist jedoch (insbesondere in der extratropischen *lowermost stratosphere*) sowohl das hoch variable und durch kleinräumige Austauschmechanismen bestimmte Verhalten der Wasserkonzentration als auch die Berechnung der Strahlungseffekte mit großen Unsicherheiten behaftet.

Untersuchungen der letzten Jahre haben die Hinweise verdichtet, die auf einen dramatischen Anstieg der globalen stratosphärischen Wasserdampfkonzentration hin deuten. Dieser Anstieg findet möglicherweise bereits seit ca. 40 Jahren statt; die wenigen Messungen, die aus den 1950er Jahren vorliegen, zeigen sehr niedrige Mischungsverhältnisse von ca. 2 ppmv. Messungen der letzten Jahre deuten auf eine Anstiegsrate in der Größenordnung von 1% pro Jahr hin (d.h. etwa $0.045\,\frac{\text{ppmv}}{\text{a}}$ bezogen auf das heutige Niveau von ca. $4-5$ ppmv; Werte für $100-140$ hPa) [*SPARC* 2000; *Rosenlof et al.* 2001]. Dieser Anstieg ist wesentlich stärker, als es durch den Effekt des anthropogenen Methan-Anstieges über die Methanoxidation zu erklären wäre. Die Daten der letzten ca. 10 Jahre deuten andererseits auf eine Abflachung des Trends hin.

Nach heutigem Wissensstand ist unklar, was die genauen Ursachen des Anstieges sind und wie er sich weiter entwickeln wird. Das gesamte Wasser in der stratosphärischen "overworld" oberhalb ca. 100 hPa stammt aus der „Kühlfalle" an der tropischen Tropo-

[1] GWPs werden vom IPCC [*IPCC* 2001] zur Bewertung der Klimawirkung eines Stoffes bezogen auf eine emittierte Gewichtseinheit angegeben. Der hier angegebene Wert bezieht sich auf einen Zeithorizont (d.h. Integrationszeitraum) von 100 Jahren; er unterliegt allerdings den im folgenden Kapitel erwähnten Unsicherheiten durch Rückkoppelungseffekte.

pause, die die aufsteigende Luft auf wenige ppmv Wassergehalt dehydriert und somit die Feuchtigkeit der gesamten Stratosphäre kontrolliert. Da der Dehydrierungsprozess sehr stark temperaturabhängig ist (1 K Temperaturänderung entsprechen einer Änderung von 15–20% des H_2O-Sättigungsdampfdruckes [*SPARC* 2000]), ist grundsätzlich plausibel, dass auch schon geringe Klimaänderungen in den tropischen Breiten, auch Phänomene lokaler Natur, die stratosphärische Wasserkonzentration massiv beeinflussen können. Andererseits deuten vorhandene Messungen aber eher auf eine Abkühlung der tropischen Tropopause hin [*SPARC* 2000], so dass zumindest ein genereller Temperaturtrend der tropischen Tropopause wohl nicht als Erklärung in Frage kommt. Solche Überlegungen sind jedoch noch spekulativ, da der Mechanismus der Dehydrierung [z.B. Holton und Gettelman 2001; Jensen, Toon, Pfister und Selkirk 1996] noch nicht im Detail verstanden ist.

Wenn sich der stratosphärische H_2O-Trend fort setzt, könnte er einen deutlichen zusätzlichen Beitrag zum Treibhauseffekt liefern. In Strahlungstransportmodellierungen wird dem bisher beobachteten Anstieg für die letzten 20 Jahre ein Strahlungsantrieb von $0.2 - 0.4\,\mathrm{Wm}^{-2}$ zugeschrieben, d.h. allein in diesem Zeitraum ein Effekt in der Größenordnung von $8 - 16\%$ des anthropogenen Strahlungsantriebes der „traditionellen Treibhausgase“ (CO_2, CH_4, N_2O etc.) seit der Industrialisierung ($2.4\,\mathrm{Wm}^{-2}$, [*IPCC* 2001]).

Diese Fragen zu klären und insbesondere eine Voraussage über die zuküftige Entwicklung des Strahlungsantriebes durch stratosphärisches Wasser zu liefern, ist eine wichtige Herausforderung für die Klimaforschung.

Komplementär zu Satellitenmessungen, deren Stärke in der kontinuierlichen Beobachtung der mittleren und oberen Stratosphäre liegt, sind in-situ-Messgeräte wichtig für die Beobachtung der unteren Stratosphäre und der oberen Troposphäre. Da sich hier, sowohl in tropischen als auch in mittleren Breiten Schlüsselprozesse oft kleinräumiger Natur abspielen, sind Instrumente mit hoher räumlicher Auflösung hier von großem Vorteil.

Die relativ neue Technik der NIR-Diodenlaser-Spektroskopie (NIR-TDL, *Near Infra-Red Tunable Diode Laser*) bietet die Möglichkeit der Entwicklung kleiner, leichter Instrumente. Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines solchen Gerätes für die simultane Messung von Methan und Wasserdampf, das für Mitflüge auf vorhandenen Ballon-Nutzlasten konzipiert ist und dadurch mit relativ geringem Aufwand eingesetzt werden kann.

Die Entwicklung des Instrumentes war ein Gemeinschaftsprojekt von drei Instituten (Institut für Umweltphysik Bremen, Physikalisch-chemisches Institut Heidelberg, Institut für Umweltphysik Heidelberg). Im Rahmen des Projektes ist eine weitere Dissertation entstanden [*Giesemann* 2002], die insbesondere auf den optischen Teil des Instrumentes eingeht.

Bisher wurden zwei Ballonflüge, im Oktober 2001 und im September 2002 von Aire-sur-l'Adour, Frankreich, durchgeführt. Auf deren Ergebnisse deren Interpretation wird in den beiden letzten Kapiteln der Arbeit eingegangen.

Kapitel 2

Methan und Wasserdampf in der Stratosphäre

Dieses Kapitel gibt zunächst einen Überblick über die atmosphärische Bedeutung der Spurengase Methan und Wasserdampf, insbesondere über deren wichtige Rolle für die Chemie und den Strahlungshaushalt in der Stratosphäre.

2.1 Das globale Methan-Budget

Nach dem *IPCC Third Assessment Report* [*IPCC* 2001] stellt sich das globale Methanbudget für das Jahr 1998 wie folgt dar:

Mittlere CH_4-Konzentration	1.745 ppm
Aufnahmekapazität der Atmosphäre	2.78 Tg/ppb
Mittlere Lebensdauer[1]	8.4 a
Summe der Quellen	598 Tg/a
Summe der Senken	576 Tg/a
Überschuss	+ 22 Tg/a
	+ 8 ppb/a

Insbesondere die Werte der Quellen- und Senkenstärke sind noch mit relativ großen Unsicherheiten behaftet. Sie werden im Folgenden näher aufgeschlüsselt.

[1] Hier handelt es sich um die mittlere atmosphärische Lebensdauer, d.h. die Gesamtmenge geteilt durch die Abbaurate. Davon zu unterscheiden ist die $\frac{1}{e}$-Abklingzeit einer CH_4-Störung, die mit 12 a angegeben wird. Hierbei sind zusätzlich chemische Rückkopplungseffekte, z.B. über die OH-Konzentration zu berücksichtigen.

2.1.1 Quellen von Methan

Methan stammt ausschließlich aus Quellen am Boden. Einige der Quellen von Methan sind schwer zu quantifizieren und z.Zt. nur sehr ungenau bekannt; dies gilt insbesondere für die biosphärischen Quellen.

Informationen erhält man einerseits durch die direkte Untersuchung der einzelnen Quellen, andererseits liefern Isotopenmessungen (von $^{13}CH_4$ und $^{14}CH_4$) wichtige Hinweise, etwa über die Aufteilung auf biosphärische und fossile Quellen.

Anthropogene Quellen sind für etwa 60% der Emissionen verantwortlich [*IPCC* 2001].

	Tg/a CH_4
Natürliche Quellen	
Abbau von Biomasse in Sümpfen	92–237
Termiten	~ 20
Ozeane	10–15
CH_4-Hydrate	5–10
Anthropogene Quellen	
Energie (Bergwerke, Erdgasgewinnung)	75–110
Mülldeponien	35–73
Müllbehandlung	14–25
Wiederkäuer	80–115
Reisanbau	25–100
Verbrennung von Biomasse	23–55
Sonstige	15–20
Summe	598 (374–760)

2.1.2 Senken von Methan

Tg/a CH_4	Minimum	Maximum	Mittelwert	Anteil
Troposphärischer OH-Abbau	450	510	506	88%
Erdboden	10	44	30	5.2%
Stratosphärischer Abbau	40	46	40	6.9%
Marine Cl-Reaktion		12		$< 2\%$
Summe	460	580	576	

Der photochemische Methanabbau in Troposphäre und Stratosphäre über die Reaktion mit OH-Radikalen ($OH + CH_4 \rightarrow CH_3 + H_2O$) bildet die Hauptsenke des Methans. Die globale CH_4-Abbaurate durch diese Reaktion kann relativ genau quantifiziert werden. Unsicherheiten liegen vor allem in der Aufnahme durch den Erdboden und die Reaktion mit Cl in der marinen Grenzschicht [*IPCC* 2001]. Auf den stratosphärischen Abbau wird in Abschnitt 2.2 näher eingegangen.

2.1.3 Trend des atmosphärischen Methans

Die troposphärische Methankonzentration ist von ihrem etwa konstanten vorindustriellen Wert von ca. 750 ppb (etwa bis zum Jahr 1800) auf ca. 1745 ppb im globalen

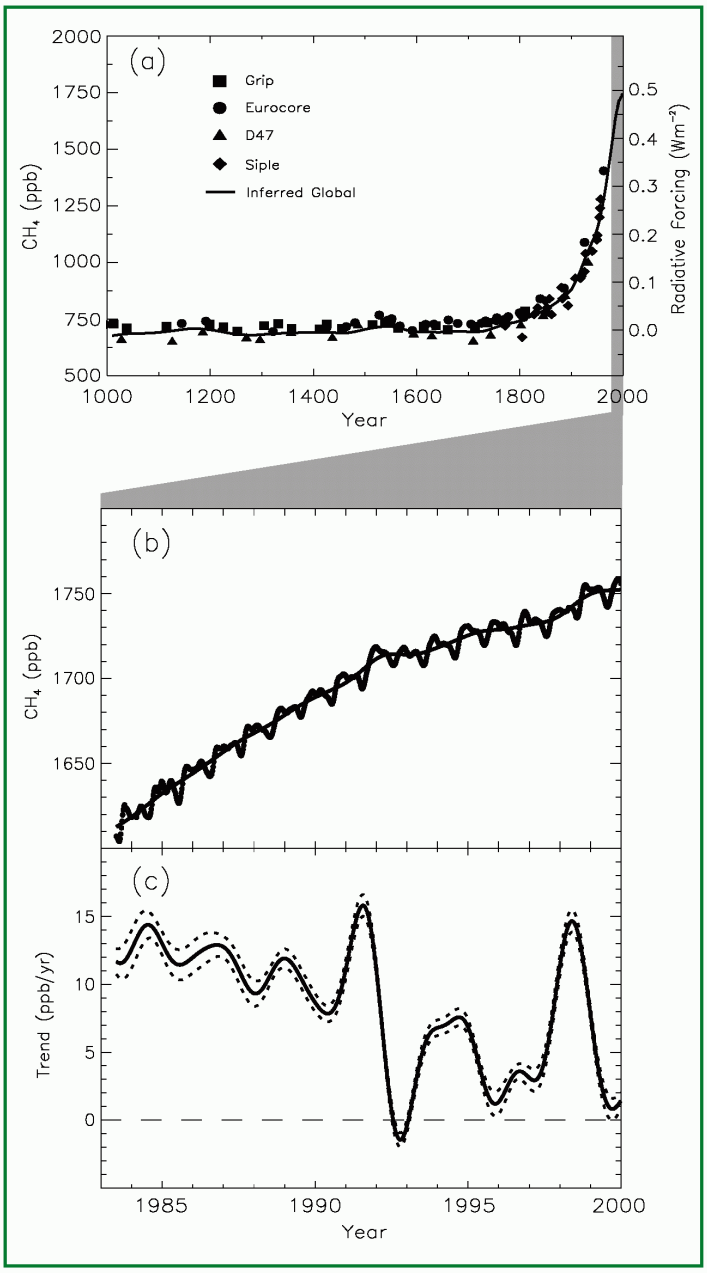

Abbildung 2.1: Trend der CH_4-Konzentration über verschiedene Zeiträume. (a) Daten der letzten 1000 Jahre aus Eisbohrkernen, Firn- und Luftproben; (b) Global gemittelte Werte mit und gefilterte Daten ohne jahreszeitliche Schwankung; (c) Jährliche Anstiegsrate, berechnet als Ableitung der gefilterten Kurve in (b). Die gepunkteten Linien geben die 1σ-Unsicherheit an. Abb. aus [*IPCC* 2001].

Mittel (für 1998) angestiegen (Abb. 2.1.3a,b; [*Dlugokencky et al.* 1998; *IPCC* 2001]). Die Gründe hierfür liegen – entsprechend der o.g. Zusammensetzung der Quellen – vor allem in der Gewinnung fossiler Energieträger (insbesondere CH_4-Leckagen bei der Erdöl- und Erdgasgewinnung) und der Intensivierung der Landwirtschaft. Es wird aber nicht ausgeschlossen, dass eine Abnahme der CH_4-Senken ebenfalls zum Anstieg beitragen könnte [*Roedel* 1994].

In der Tropopause ist CH_4 weitgehend homogen verteilt; die Variabilität liegt bei ca. 100 ppb, und es gibt lediglich eine Differenz von ca. 100 ppb zwischen Nord- und Südhalbkugel [*Roedel* 1994].

Der Anstieg der CH_4-Konzentration setzt sich immer noch fort. Seit etwa 1990 unterliegt die beobachtete Anstiegsrate (Abb. 2.1.3c) jedoch starken Schwankungen und hat im Mittel stark abgenommen [*IPCC* 2001].

Die genauen Gründe hierfür sind bisher unklar; vermutlich spielen mehrere Ursachen eine Rolle. Da sich der CH_4-Anstieg aus einer geringen Differenz zwischen Quellen und Senken von ca. 14 Tg/a[2] speist, hängt die Anstiegsrate empfindlich sowohl von Veränderungen der Quellen- als auch der Senkenstärke ab.

Zudem spielen eine Reihe von Rückkoppelungseffekten mit positivem Vorzeichen eine Rolle. Dies sind einerseits globale klimatische Effekte, da eine Reihe von CH_4-Quellen (Reisfelder, antauende Permafrostgebiete, Feuchtgebiete in hohen Breiten sowie CH_4-Hydratlagerstätten) eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit mit positivem Vorzeichen zeigen; andererseits die Rückwirkung der CH_4-Oxidation auf die OH-Konzentration und damit die CH_4-Lebensdauer, deren Stärke wiederum stark von der NO_x-Konzentration abhängt [*Lelieveld et al.* 1998; *IPCC* 2001].

Die weitere Entwicklung des CH_4-Trends hängt also stark von klimatischen und chemischen Randbedingungen ab. Nach gegenwärtiger Datenlage ist unklar, ob sich die CH_4-Konzentration einem stabilen Zustand nähert, oder ob über die kommenden Jahrzehnte ein weiterer Anstieg bevorsteht.

2.2 Die photochemische Oxidation des Methans in der Stratosphäre

Wie erwähnt, ist der stratosphärische Abbau, auf den hier näher eingegangen wird, für etwa 7% der CH_4-Senkenstärke verantwortlich. Die stratosphärischen Lebensdauern sind dabei stark höhenabhängig: unterhalb 20 km findet praktisch kein Abbau statt ($\tau_{CH_4} \approx 60$ a bei 20 km); in größeren Höhen sinkt die Lebensdauer bis auf ca. 2 Tage in der oberen Stratosphäre [*Brasseur und Solomon* 1986].

Der Abbau erfolgt über eine komplexe Reaktionskette. Eine Übersicht der wichtigeren Reaktionen ist in Abb. 2.2 gezeigt. Als erster Schritt, der die Abbaurate bestimmt, sind

[2] entsprechend dem beobachteten mittleren Anstieg von 4.9 ppb/a zwischen 1992 und 1998

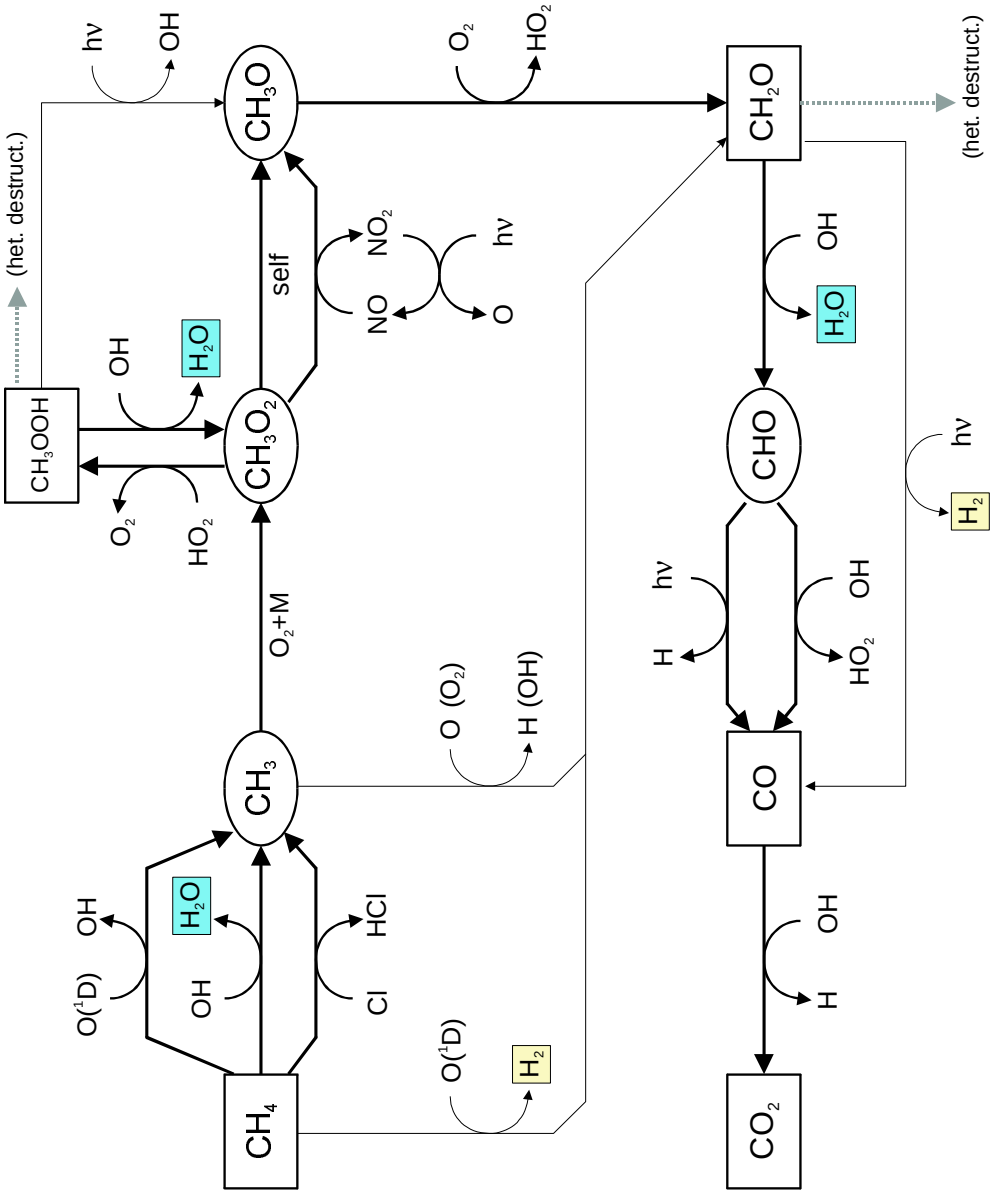

Abbildung 2.2: Übersicht über die wichtigeren Reaktionen des stratosphärischen CH_4-Abbaus. Einige Reaktionen von untergeordneter Bedeutung sind als dünne Pfeile eingezeichnet. Zwischenprodukte mit rechteckiger Umrandung sind stabile Spezies. Nach [*Brasseur und Solomon* 1986].

insbesondere die Reaktionen mit den Radikalen OH und $O(^1D)$ wichtig.

Erster Schritt: $CH_4 \longrightarrow CH_3$

$CH_4 + OH$	$\longrightarrow$	$CH_3 + H_2O$		(2.1)
$CH_4 + O(^1D)$	$\longrightarrow$	$CH_3 + OH$	(ca. 90%)	(2.2)
$CH_4 + O(^1D)$	$\longrightarrow$	$CH_2O + H_2$	(ca. 10%)	(2.3)
$CH_4 + Cl$	$\longrightarrow$	$CH_3 + HCl$		(2.4)

Zweiter Schritt: $CH_3 \longrightarrow CH_2O$

$CH_3 + O_2 + M$	$\longrightarrow$	$CH_3O_2 + M$	(2.5)
$CH_3O_2 + HO_2$	$\longrightarrow$	$CH_3OOH + O_2$	(2.6)
$CH_3OOH + OH$	$\longrightarrow$	$CH_3O_2 + H_2O$	(2.7)
$CH_3OOH + h\nu$	$\longrightarrow$	$CH_3O + OH$	(2.8)
$2\,CH_3O_2$	$\longrightarrow$	$2\,CH_3O + O_2$	(2.9)
$CH_3O_2 + NO$	$\longrightarrow$	$CH_3O + NO_2$	(2.10)
$CH_3O + O_2$	$\longrightarrow$	$CH_2O + HO_2$	(2.11)

Dritter Schritt: $CH_2O \longrightarrow CO$

$CH_2O + OH$	$\longrightarrow$	$CHO + H_2O$	(2.12)
$CH_2O + O$	$\longrightarrow$	$CHO + OH$	(2.13)
$CH_2O + Cl$	$\longrightarrow$	$CHO + HCl$	(2.14)
$CH_2O + h\nu$	$\longrightarrow$	$CHO + H$	(2.15)
$CH_2O + h\nu$	$\longrightarrow$	$CO + H_2$	(2.16)
$CHO + h\nu$	$\longrightarrow$	$CO + H$	(2.17)
$CHO + O_2$	$\longrightarrow$	$CO + HO_2$	(2.18)

Vierter Schritt: $CO \longrightarrow CO_2$

$CO + OH$	$\longrightarrow$	$CO_2 + H$	(2.19)

Denkbar ist auch die Entfernung der stabilen Zwischenprodukte CH_3OOH und CH_2O durch heterogene Reaktionen an Aerosolpartikeln. Dies scheint jedoch eine untergeordnete Rolle zu spielen [*Brasseur und Solomon* 1986].

2.2.1 Wechselwirkung mit der HO_X-Familie

Als Nebenprodukte entstehen an verschiedenen Stellen Radikale der HO_X-Familie (d.h. H, OH und HO_2). Hierdurch wird einerseits, wie unten beschrieben, direkt die atmosphärische Chemie beeinflusst; andererseits werden die Radikale über Reaktionen wie

$$\mathrm{OH + HO_2} \longrightarrow \mathrm{H_2O + O_2} \tag{2.20}$$
$$\mathrm{2HO_2} \longrightarrow \mathrm{H_2O_2 + O_2} \tag{2.21}$$
$$\mathrm{H_2O_2 + OH} \longrightarrow \mathrm{H_2O + HO_2} \tag{2.22}$$

zu Wasser abgebaut [*Brasseur und Solomon* 1986]. Auch die Reaktionen 2.6 und 2.7 der Methan-Oxidationskette selbst können einen „HO_X-Abbauzyklus“ bilden.

Wasserdampf kann andererseits wieder photochemisch aktiviert werden und stellt eine wichtige Quelle der HO_X-Radikale in der unteren Stratosphäre dar [*Seinfeld* 1998]. Durch Photolyse von Ozon oder molekularem Sauerstoff werden angeregte Sauerstoffatome produziert, die mit Wasser reagieren:

$$\mathrm{O_3 + h\nu(\lambda < 310\,nm)} \longrightarrow \mathrm{O(^1D) + O_2} \tag{2.23}$$
$$\mathrm{O_2 + h\nu(\lambda < 180\,nm)} \longrightarrow \mathrm{O(^1D) + O} \tag{2.24}$$
$$\mathrm{O(^1D) + H_2O} \longrightarrow \mathrm{2\,OH.} \tag{2.25}$$

2.2.2 Nettoeffekt der CH_4-Oxidation

Unabhängig vom genauen Reaktionsweg, der bei der Methanoxidation durchlaufen wurde[3] endet letztlich der gesamte im Methan enthaltene Kohlenstoff als CO_2. Der Wasserstoff endet zum größten Teil als H_2O; ein gewisser Teil fällt über Reaktionen 2.3 und 2.16 als H_2 bzw. über 2.4 und 2.14 an. Allerdings werden nach [*Dessler et al.* 1994] H_2 bzw. HCl ebenfalls zu H_2O weiter oxidiert, so dass der so genannte „H_2O yield“, d.h. die Anzahl der Wassermoleküle, die im Mittel aus der Oxidation eines Methanmoleküls entstehen, nahe bei 2 liegt. Dieser lässt sich auch experimentell aus dem Vergleich der Höhengradienten von H_2O, CH_4 und H_2 bestimmen; verschiedene Messungen ergeben 1.94 ± 0.27 [*Dessler et al.* 1994] bzw. 1.975 ± 0.03 [*Zöger et al.* 1999].

Die folgende „Pseudo-Reaktionsgleichung“ stellt also eine gute Näherung des Nettoeffektes der Methanoxidation in Bezug auf die stabilen Endprodukte dar:

$$\mathrm{CH_4} \longrightarrow \mathrm{2\,H_2O + CO_2.} \tag{2.26}$$

[3] Abgesehen vom eventuellen heterogenen Abbau von CH_3OOH und CH_2O

Die Methanoxidation ist hierdurch eine wichtige Wasserquelle in der mittleren und oberen Stratosphäre.

Eine direkte Folge von Gl. 2.26 ist die Erhaltung der Summe der Mischungsverhältnisse

$$\Sigma H \quad = \quad 2[CH_4] + [H_2O] + [H_2] \quad = \quad \text{const.} \quad \approx \quad 8.5\,\text{ppm}, \tag{2.27}$$

die man auch als „*total hydrogen*“ bezeichnet. Da das Mischungsverhältnis von H_2 in der Troposphäre und Stratosphäre mit ca. 0.45 ppm praktisch konstant ist [*Brasseur und Solomon* 1986], gilt auch die Erhaltung des „potenziellen Wassers“,

$$2[CH_4] + [H_2O] \quad = \quad \text{const.} \quad \approx \quad 8\,\text{ppm}. \tag{2.28}$$

Diese Erhaltungssätze gelten in der stratosphärischen *overworld* oberhalb etwa 100 hPa (darunter können Austauschprozesse mit der Troposphäre die H_2O-Konzentration verändern), bis in eine Höhe von ca. 60 km, da oberhalb dieser Höhe H_2O durch photolytische Spaltung abgebaut wird gespalten wird [*Brasseur und Solomon* 1986].

2.2.3 Einfluss auf das stratosphärische Ozon

Beim Einfluss des Methanabbaus auf das stratosphärische Ozon spielen drei zum Teil gegensätzliche Mechanismen eine Rolle:

Die bei der Methan-Oxidation direkt oder auf dem Umweg über H_2O erzeugten H, OH- und HO_2-Radikale haben einen wichtigen Einfluss auf die stratosphärische Chemie. Sie bestimmen die Oxidationskapazität (auch CH_4 selbst wird ja wesentlich durch OH oxidiert) und tragen über den folgenden bekannten katalytischen Zyklus wesentlich zum Ozonabbau bei:

$$O_3 + OH \quad \longrightarrow \quad O_2 + HO_2 \tag{2.29}$$
$$O_3 + HO_2 \quad \longrightarrow \quad 2O_2 + OH \tag{2.30}$$
$$\text{netto:} \quad 2\,O_3 \quad \longrightarrow \quad 3\,O_2 \tag{2.31}$$

Andererseits kann durch die HO_2 erzeugenden Reaktionen (Gl. 2.11, 2.18) über folgende Reaktionskette in der unteren Stratosphäre Ozon erzeugt werden [*Brasseur und Solomon* 1986; *Roedel* 1994]:

$$HO_2 + NO \quad \longrightarrow \quad OH + NO_2 \tag{2.32}$$
$$NO_2 + h\nu \quad \longrightarrow \quad NO + O \tag{2.33}$$
$$O + O_2 + M \quad \longrightarrow \quad O_3 + M \tag{2.34}$$

Außerdem werden durch die Reaktionen 2.4 und 2.14 Cl-Radikale inaktiviert.

In der oberen Stratosphäre dominiert der Ozonabbau-Effekt der Methanoxidation, in der unteren Stratosphäre dagegen die Ozonproduktion über NO.

Ein möglicher zukünftiger CH_4-Anstieg könnte daher letztendlich eine positive oder negative Wirkung auf die stratosphärische Ozon-Säulendichte haben. Falls die Chlorkonzentration in Zukunft infolge des Montreal-Protokolls wieder auf ein niedriges Niveau sinkt, könnte dies dazu führen, dass der Nettoeffekt eines Methananstieg auf die Ozonkonzentrationen negativ wird [*Shindell und Grewe* 2002].

2.3 Stratosphärische Dynamik von CH_4 und H_2O

2.3.1 Die Dehydrierung in der tropischen Tropopause

Als Erklärung für die Tatsache, dass das H_2O-Mischungsverhältnis in der gesamten Stratosphäre um mehrere Größenordnungen geringer als in der Troposphäre ist, wurde bereits 1949 von Brewer postuliert, dass Luft über die sehr kalte tropische Tropopause in die Stratosphäre eintritt und dort durch Ausfrieren dehydriert wird. Hieraus wurde erstmals die Existenz einer meridionalen, vom Äquator polwärts gerichteten stratosphärischen Zirkulation (*Brewer-Dobson-Zirkulation*) gefolgert.

Trotzdem sind die Details des Dehydrierungsprozesses auch heute noch Gegenstand der Forschung. Eine zentrale Frage ist dabei die Diskrepanz zwischen dem beobachteten mittleren Mischungsverhältnissen der in die Stratosphäre eintretenden Luft von $[H_2O]_e = (3.7 \pm 0.25)\,\mathrm{ppm}$ [*SPARC* 2000] und der mittleren Tropopausentemperatur, die deutlich über dem Taupunkt bei diesem H_2O-Wert liegt. Dabei gibt es über die Wasserkonzentrationen in der Tropopausenregion (*Tropical Transition Layer*, TTL) bisher nur wenige Messungen [*Holton und Gettelman* 2001].

Eine mögliche Erklärung für die Diskrepanz ist eine jahreszeitabhängige, lokalisierte Dehydrierung in der besonders kalten TTL über dem Westpazifik, die durch den wesentlich schnelleren zonalen Transport zu einer Dehydrierung der gesamten Tropopausenregion führen könnte [*Vömel et al.* 1995; *Holton und Gettelman* 2001]. Einige weitere diskutierte Mechanismen, die eine Rolle spielen können, sind die Injektion dehydrierter Luft durch überschießende feuchte Konvektion (z.B. [*SHERWOOD und DESSLER* 2001]); andererseits ein großskaliger, langsamer Aufstieg mit Dehydrierung durch langsame Sedimentation [*Jensen et al.* 1996], oder Pumpeffekte durch Kelvin-Wellen citefujiwara2001.

2.3.2 Die stratosphärische Zirkulation

Die meridionale Zirkulation wird zunächst thermisch, d.h. durch das Strahlungsungleichgewicht und die Erwärmung infolge feuchter Konvektion im aufsteigenden Zweig der äquatorialen Hadley-Zellen angetrieben. Nach [*Holton et al.* 1995] bewirkt die

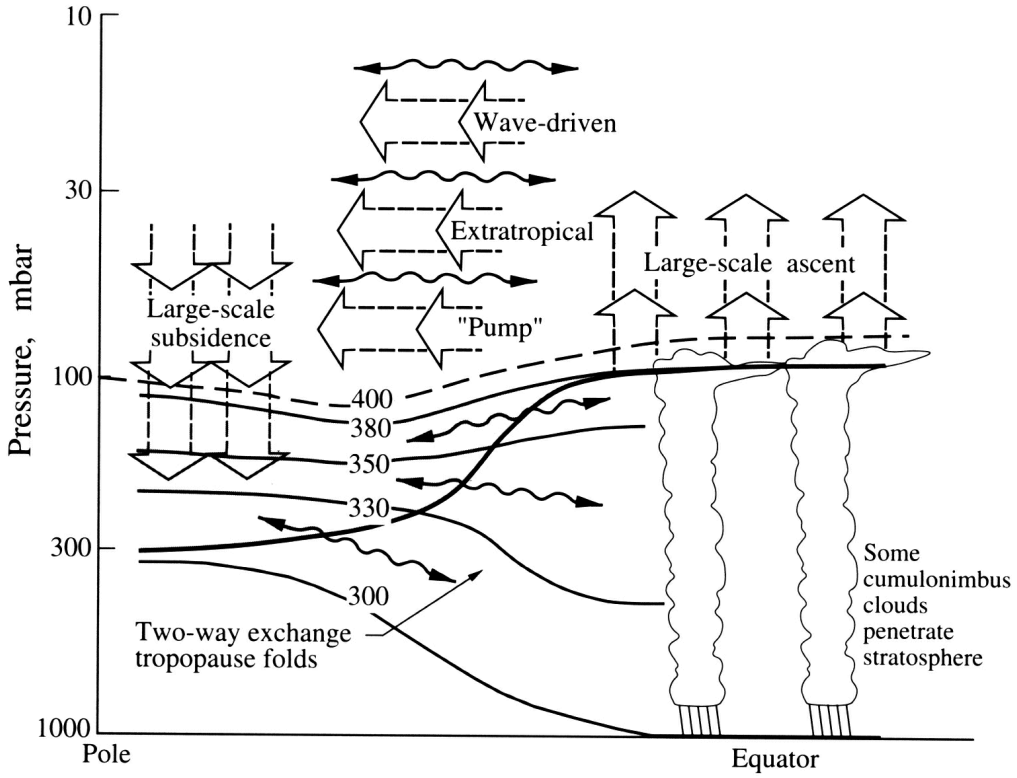

Abbildung 2.3: Brewer-Dobson-Zirkulation: Übersicht über die stratosphärischen Transportmechanismen; Abb. aus [*Holton et al.* 1995].

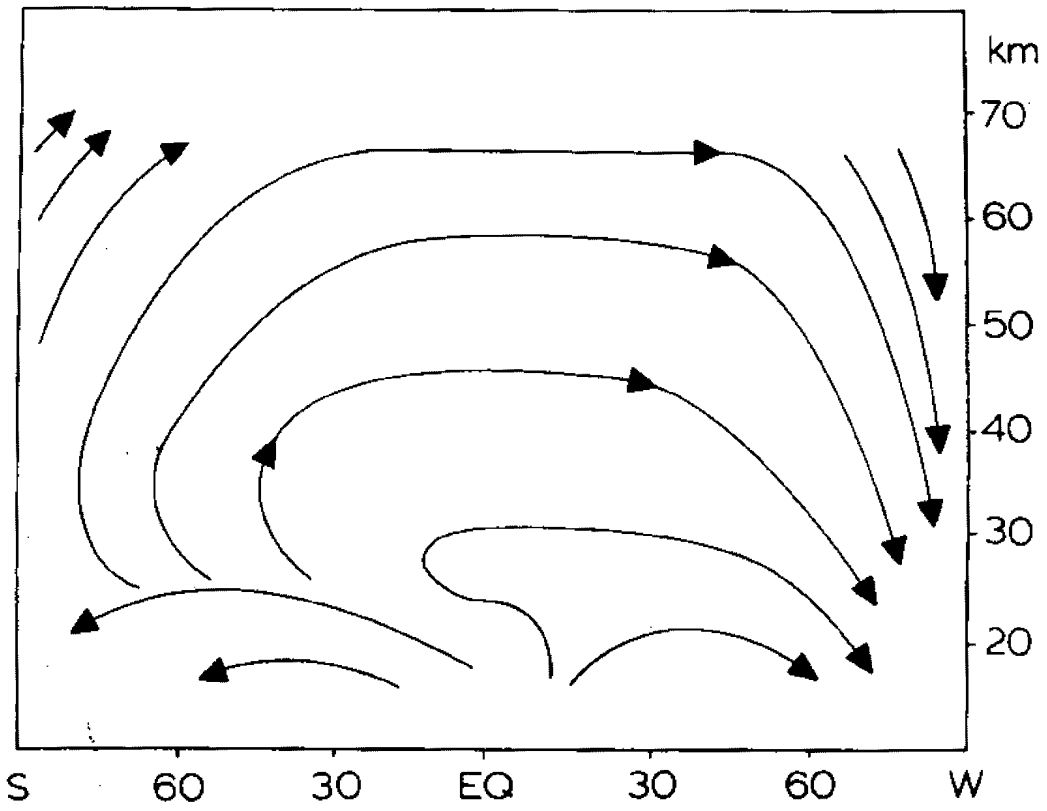

Abbildung 2.4: Brewer-Dobson-Zirkulation: Meridionales Strömungsmuster im Lagrange-Mittel zur Zeit der Sonnenwende. S=Sommer, EQ=Äquator, W=Winter; aus [*SPARC* 2000].

thermische Zirkulation jedoch noch keinen Transport durch die tropische Tropopause. Hierfür verantwortlich sind Rossby- und Schwerewellen, die sich in den mittleren Breiten aus der Troposphäre in die Stratosphäre ausbreiten, dort dissipieren und damit einen jahreszeitabhängigen, polwärts gerichteten Pumpeffekt (sog. *"wave-driven extratropcial pump"*) bewirken.

Diese zusätzliche Zwangskonvektion ist die treibende Kraft, die zur Injektion von Luft durch die tropische Tropopause und zum Rücktransport stratosphärischer Luft in mittleren und hohen Breiten führt. Er bestimmt somit wesentlich die Injektionsrate von der Troposphäre in die Stratosphäre. Thermodynamisch bewirkt der Pumpeffekt eine Kühlung der tropischen Tropopause und eine Erwärmung der polaren unteren Stratosphäre; dies bedeutet, dass die Wasserinjektion in den Tropen sowie die polare Ozonchemie empfindlich von Änderungen des Pumpeffekts abhängen.

Der Aufstieg innerhalb der Tropen erfolgt innerhalb der "tropical pipe", d.h. in der tropischen Stratosphärenregion, die von den mittleren Breiten relativ stark isoliert ist [*Plumb* 1996]. Als Folge hiervon setzen sich jahreszeitliche Schwankungen der Injektionskonzentration $[H_2O]_e$ über mehrere Jahre nach oben hin fort; dies bezeichnet man als "tape recorder"-Effekt [*Mote et al.* 1996].

Mittlere Verteilungen der CH_4- und H_2O-Konzentration

Abgesehen von möglicher Dehydrierung im polaren Winter gibt es in der Stratosphäre unterhalb ca. 60 km keine wesentlichen Quellen oder Senken von CH_4 und H_2O außer dem beschriebenen Oxidationsprozess. Die H_2O-Konzentration eines Luftpaketes in der *overworld* wird somit von zwei Einflussfaktoren bestimmt: erstens von der Eintrittskonzentration $[H_2O]_e \approx 3.5\,\text{ppm}$, die durch den Dehydrierungsprozess bestimmt wird; zweitens durch die Menge des abgebauten Methans; d.h. insbesondere der Aufenthaltsdauer des Luftpakets in der Stratosphäre und der Höhenbereich des Aufenthalts, da die Methanabbauraten stark höhenabhängig sind (siehe Abschnitt 2.2). Man spricht in diesem Zusammenhang auch vom *Alter* der stratosphärischen Luft. „Alte" stratosphärische Luft, die mehrere Jahre in größeren Höhen (z.B. 40 km) verbracht hat, ist charaktierisiert durch niedrigen Methangehalt und eine auf ca. 6 ppm erhöhte Feuchte.

Die beobachtete Verteilung von CH_4 und H_2O im zonalen Mittel (Abb. 2.5) entsteht durch den Transport der Luftmassen in Kombination mit der CH_4-Oxidationsrate, die bis ca. 50 km mit der Höhe stark zunimmt. In den tropischen Breiten (hier ca. $-10°$ bis $+30°$) steigen Luftmassen auf, während in höheren Breiten methanarme und entsprechend feuchtere Luft absinkt.

Neben der Zirkulation kann jedoch auch Transport entlang von Isentropen von der unteren tropischen Stratosphäre ($\Theta = 380 - 400\,\text{K}$) in mittlere Breiten erfolgen; da in dieser Höhe praktisch keine Methanoxidation erfolgt, findet man hier auch in mittleren Breiten durchweg Luft mit dem troposphärischen Methan-Mischungsverhältnis von 1.8 ppm.

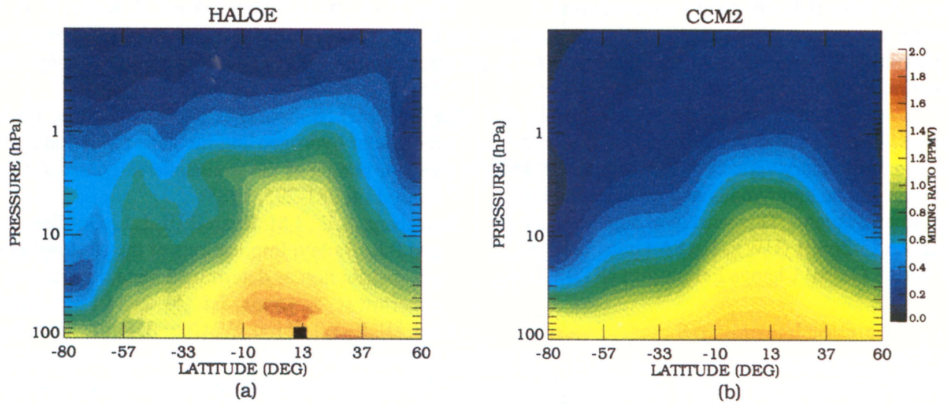

Fig. 1. Zonal mean methane mixing ratio (ppmv) for the period September 21 to October 15, (a) HALOE data (sunsets only) for 1992; (b) CCM2 output from a 75-level version of the model. Color scale the same for both plots.

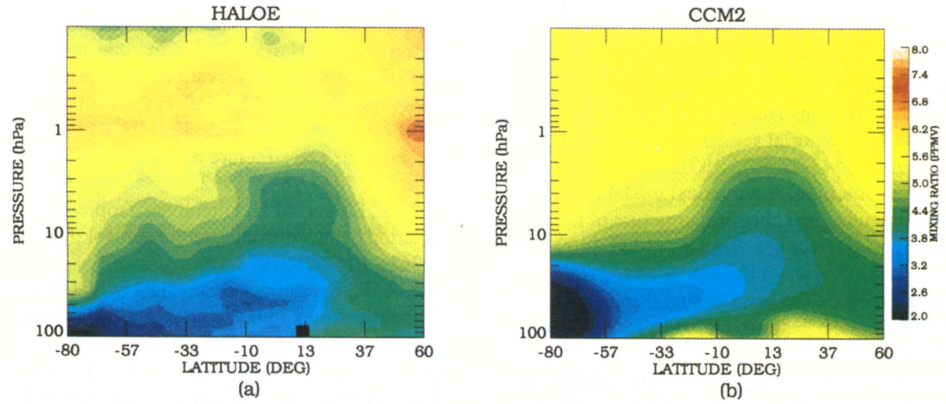

Fig. 2. As in Fig. 1, but for water vapor mixing ratio.

Abbildung 2.5: Verteilung von CH_4 (oben) und H_2O (unten) im zonalen Mittel aus HALOE-Daten (a) und Modelldaten (b).

2.3.3 Austauschprozesse in der *lowermost stratosphere*

Der Bereich der extratropischen Stratosphäre, der unterhalb der 380 K-Isentrope liegt, wird gemäß der von z.B. [*Dessler et al.* 1995] verwendeten Terminologie als *lowermost stratosphere*) bezeichnet (siehe Abb. 2.3. Diese Region ist dadurch charakterisiert, dass ihre Isentropen die Tropopause kreuzen, und so Austausch durch isentropische Advektion von Luftmassen zwischen Troposphäre und der lowermost stratosphere thermodynamisch möglich ist, z.B. an Tropopausenfalten (siehe z.B. [*Holton et al.* 1995]).

Da in Folge der Brewer-Dobson-Zirkulation in mittleren Breiten im Jahresmittel eine Absinkbewegung von Luft aus größeren Höhen vorherrscht, dominiert in der *lowermost stratosphere* der Rücktransport in die Troposphäre. Grundsätzlich findet jedoch Transport in beiden Richtungen statt.

2.4 Stratosphärische Klimaveränderungen im Zusammenhang mit CH_4 und H_2O

2.4.1 Der beobachtete stratosphärische H_2O-Anstieg

Oltmans und Hofmann ([*Oltmans und Hofmann* 1995; *Oltmans et al.* 2000]) beobachteten im Zeitraum von 1981 bis 1994 erstmals einen statistisch signifikanten H_2O-Trend bei ballongetragenen Messungen mit einem Frostpunkthygrometer über Boulder, Colorado. Seitdem wurde in einer Reihe von Untersuchungen ein ansteigender Trend im Mittel über die letzten Jahrzehnte bestätigt [*Nedoluha et al.* 1998; *Michelsen et al.* 2000; *SPARC* 2000; *Rosenlof et al.* 2001]. Die beobachteten Trends (siehe z.B. Abb. 2.6) liegen dabei in der Größenordnung von 1 %/a bzw. 40 ppb/a.

Natürlich trägt auch der Anstieg der Methankonzentration über die photochemische Oxidation zu den beobachteten Trends bei. Allein daraus wäre aber nur ein H_2O-Anstieg in der Größenordnung von 0.02 ppm/a oder 0.4 %/a zu erwarten, d.h. maximal die Hälfte des beobachteten Effektes. Auch könnte der Methantrend nicht die Wasserzunahme in der unteren Stratosphäre erklären [*Oltmans und Hofmann* 1995; *SPARC* 2000]. Somit müssen auch andere Ursachen eine Rolle spielen.

Konkret muss es hierbei um eine Erhöhung der Injektionskonzentration $[H_2O]_e$ gehen, mit der Luft über die tropische Tropopause in die Stratosphäre eintritt.

Diese hängt insbesondere sehr empfindlich von der Temperatur der tropischen Tropopause ab: bereits Änderungen um einige zehntel Grad können zu signifikanten Änderungen führen, da der H_2O-Sättigungsdampfdruck stark temperaturabhängig ist [*Shindell* 2001]. Somit könnte eine Temperaturerhöhung der tropischen Tropopause den beobachteten Trend erklären; Beobachtungen sprechen allerdings eher für eine Abkühlung der tropischen Tropopause [*SPARC* 2000]. Andererseits gibt es Hinweise darauf, dass $[H_2O]_e$ auch von Trends in der Feuchtigkeit der oberen tropischen Troposphäre beein-

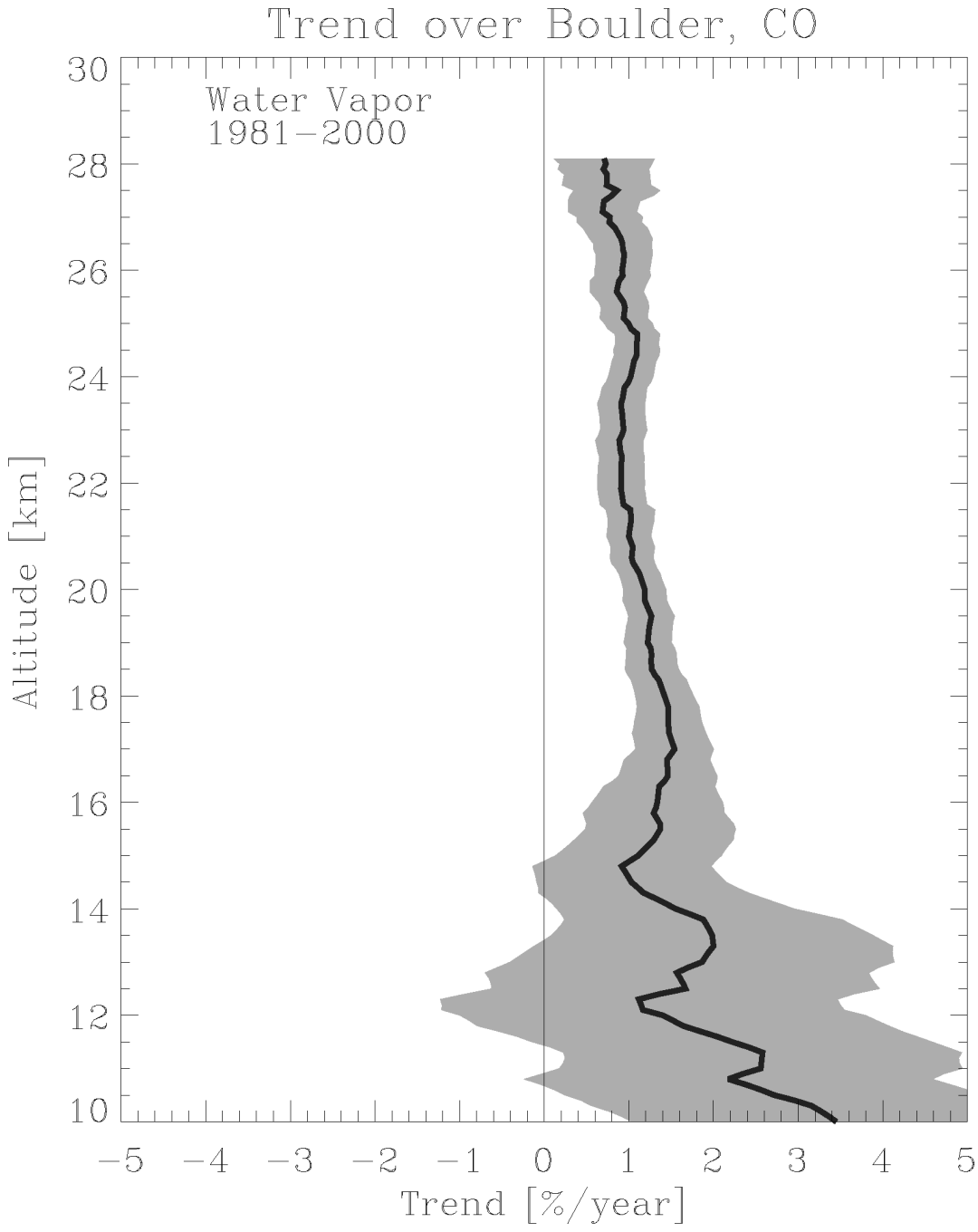

Abbildung 2.6: Der lineare Trend des H_2O-Mischungsverhältnisses (% pro Jahr) und das 2σ-Fehlerintervall (grau) in Abhängigkeit von der Höhe über Boulder, Colorado. Für alle Höhen oberhalb 16 km ist der Trend signifikant. Abb. aus [*Oltmans et al.* 2000].

flusst wird [*Smith et al.* 2000], was im Widerspruch zur klassischen Vorstellung des Kühlfalleneffektes steht. Als Ursache wird eine Erhöhung der Intensität des asiatischen Sommermonsuns angenommen; dies ist insofern bemerkenswert, als hier offenbar Klimaänderungen auf regionaler oder synoptischer Skala signifikante globale Klimaänderungen bewirken.

2.4.2 Veränderungen der meridionalen Zirkulation

[*Shindell et al.* 1997] postulierte, dass auch Veränderungen der globalen meridionalen Zirkulation eine wichtige Rolle spielen können: Der anthropogene Treibhauseffekt führt zu einer reduzierten Temperaturdifferenz zwischen Äquator und den Polen; dies vermindert die Aktivität der Rossby- und Schwerewellen und somit den Antrieb für die winterliche meridionale, polwärts gerichtete Zirkulation.

Durch die verminderte Zirkulation wird die diabatische Kühlung der tropischen Stratosphäre und Tropopause vermindert; die höhere Tropopausentemperatur führt zu einer Erhöhung der Eintrittskonzentration $[H_2O]_e$. Spiegelbildlich dazu tritt in der polaren Stratosphäre ein Kühleffekt auf, der zu vermehrtem Ozonabbau führt [*Kirk-Davidoff et al.* 2002].

2.4.3 Stratosphärische Abkühlung

Über den Zeitraum 1979-1990 wurde eine Abkühlung der unteren Stratosphäre von $\sim 0.5 - 0.6\,\mathrm{K}$/Dekade beobachtet. Als dominierende Ursache hierfür wird die verminderte Heizung durch den stratosphärischen Ozonverlust angenommen [*WMO* 1998]. Modellrechnungen des radiativen Effektes der beobachteten H_2O-Zunahme, die allerdings mit großen Unsicherheiten behaftet sind, liefern Abkühlungseffekte in der gleichen Größenordnung [*Smith et al.* 2001; *Forster und Shine* 2002; *K.P.Shine et al.* 2002].

2.4.4 Zunahme von PSCs

Die Abkühlung der polaren Stratosphäre führt dazu, dass die Temperaturschwelle zur Bildung von polaren Stratosphärenwolken (PSCs) in der Größenordnung von 195 K häufiger unterschritten wird. Auch die H_2O-Zunahme selbst sollte zu einer erhöhten PSC-Bildung führen; dies ist jedoch gegenüber dem erstgenannten Effekt von untergeordneter Bedeutung [*Kirk-Davidoff et al.* 1999].

Die möglicherweise zusätzlich auftretenden PSCs stellen einen klimatologisch wichtigen Strahlungsantrieb dar. Dies ist insbesondere wichtig, da mögliche Änderungen in der Dichte und Häufigkeit von PSCs in den gängigen globalen Klimamodellen (GCMs) bisher noch nicht oder nicht hinreichend berücksichtigt sind [*Kirk-Davidoff et al.* 2002].

2.4.5 Einfluss auf den Ozonabbau

Die Erhöhung des stratosphärischen H_2O-Konzentration verstärkt auf verschiedenen Wegen den Ozonabbau, insbesondere in den Polarregionen: (1) über die Erhöhung der HO_X-Konzentration (siehe Abschnitt 2.2.1), (2) über die Abkühlung der polaren Stratosphäre und damit verstärkter Bildung von PSCs und Aerosolen. Modellrechnungen unter Einbeziehung dieser Effekte ergeben, dass hierdurch, zusammen mit den anderen Abkühlungseffekten, die Erholung der polaren Ozonkonzentrationen um Jahrzehnte hinausgezögert werden und trotz der z.Zt. in Folge des Montreal-Protokolls stagnierenden Halogenkonzentrationen und die Ozonkonzentrationen bis ca. 2030 weiter abnehmen werden [*Shindell et al.* 1998; *Kirk-Davidoff et al.* 1999].

2.4.6 Strahlungsantrieb

Methan wirkt unmittelbar als Treibhausgas; der Anstieg der Methankonzentrationen seit vorindustrieller Zeit führt zu einem zusätzlichen Strahlungsantrieb von ca. $0.5\,\mathrm{Wm}^{-2}$ und trägt damit zu etwa 21% zum anthropogenen Treibhauseffekt bei [*IPCC* 2001].

Obwohl Wasser in der Stratosphäre für den Energiehaushalt der Atmosphäre insgesamt nur eine untergeordnete Rolle spielt, kann die postulierte H_2O-Zunahme insbesondere in der unteren Stratosphäre einen beträchtlichen zusätzlichen Strahlungsantrieb, zusätzlich zum Effekt der konventionellen anthropogenen Treibhausgase bewirken.

Verschiedene Strahlungsrechnungen [*Smith et al.* 2001; *Shindell* 2001; *Forster und Shine* 2002], die ein den Beobachtungen ähnliches Höhenprofil des H_2O-Anstieges zugrunde legen, ergeben einen zusätzlichen Strahlungsantrieb zwischen 0.2 und $0.4\,\mathrm{Wm}^{-2}$ über die letzten 20 Jahre durch H_2O; dies entspricht $8-16\,\%$ des Wertes der konventionellen Treibhausgase seit der Industrialisierung.

2.4.7 Potenzielle Auswirkungen von Flugzeugemissionen

Im Zusammenhang mit der Erhöhung stratosphärischen Wasserdampfes stellt sich auch die Frage, inwieweit diese auf die direkten H_2O-Emissionen von Verkehrsflugzeugen zurückzuführen sein könnte, da ein Teil der Emissionen der heutigen Flugzeugflotte oberhalb der Tropopause (dann jedoch nur in der *lowermost stratosphere*) erfolgt. Umfangreiche Tracersimulationen (siehe [*IPCC* 1999; *SPARC* 2000]) zeigen jedoch, dass die heutigen Flugzeugemissionen keinen signifikanten Beitrag zum beobachteten stratosphärischen H_2O-Zunahme liefern.

Dieses Bild könnte jedoch für eine mögliche zukünftige Flotte von Überschallflugzeugen deutlich anders aussehen: Da diese in wesentlich größere Höhen der Stratosphäre emittieren, hätten sie einen wesentlich größeren Effekt auf die H_2O-Konzentration [*IPCC* 1999].

2.5 Ungeklärte wissenschaftliche Fragen

Mechanismus der Dehydrierung: Wie läuft die Dehydrierung genau ab? Welchen Einfluss haben Klimaveränderungen, z.B. der Temperatur der tropischen Tropopause, der Feuchtigkeit der oberen Troposphäre oder der Häufigkeit von Cumulonimbus-Wolken, auf $[H_2O]_e$?

Trend der stratosphärischen H_2O-Konzentration: Bestätigung des globalen Trends durch weitere Messungen, Aufklärung der Ursachen, Klärung der Frage, ob ein weiterer Anstieg der H_2O-Konzentration bevor steht.

Austausch über die Tropopause in mittleren Breiten: Aufbau eines realistischen Bildes über das Verhalten der H_2O-Konzentration in der *lowermost stratosphere*, insbesondere als Grundlage für Strahlungstransportmodelle.

Folgen des H_2O-Anstiegs: Modellierung der Folgen für den Ozonabbau und des Strahlungsantriebs; insbesondere Berücksichtigung des H_2O-Anstieges und der Auswirkungen auf die PSC-Häufigkeit in Klimamodellen.

Kapitel 3

Messmethoden für CH_4 und H_2O

In diesem Kapitel wird zunächst ein Überblick über die existierenden Messmethoden für CH_4 bzw. H_2O gegeben; im nächsten Kapitel wird dann auf die Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten Messtechnik TDLAS (*Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy*) und ihre verschiedenen Varianten näher eingegangen.

3.0.1 TDL-Spektroskopie

Es existieren bereits eine Reihe von stratosphärischen ballon- oder flugzeuggetragenen TDL-Spektrometern, z.B. ALIAS II [*Scott et al.* 1999] oder BLISS [*Webster et al.* 1990]. Diese arbeiten im MIR-Bereich und erlauben oft neben CH_4 und H_2O die Detektion einer Reihe weiterer Spurengase, z.B. NO, NO_2, HNO_3, O_3, CO, CO_2 oder HCl. Sie sind allerdings auch wesentlich aufwändiger, da u.a. eine Kühlung mit flüssigem Stickstoff erforderlich ist. Die Besonderheit von des ballongetragenen Gerätes BLISS ist der freie atmosphärische Absorptionspfad; siehe Abschnitt 4.5.4.

Einige NIR-TDL-Spektrometer, meist flugzeuggetragene Geräte für H_2O [z.B. Sonnenfroh, Kessler, Magill, Upschulte, Allen und Barrick 1998], aber auch ein ballongetragenes Gerät für CH_4 und H_2O [*Durry et al.* 2000], wurden ebenfalls bereits eingesetzt.

3.0.2 Luftprobensammler

CH_4, ebenso wie eine Reihe von weiteren Spurengasen, können mit Luftprobensammlern, etwa dem in [*Schmidt et al.* 1987] beschriebenen kryogenen Probensammler (A.Engel, Institut für Meteorologie und Geophysik, Universität Frankfurt) in Kombination mit Gaschromatographie oder Massenspektrometrie analysiert werden.

3.0.3 Frostpunkthygrometer

Ein Frostpunkthygrometer (FPH) besteht aus einer gekühlten Oberfläche, die über eine Temperatur-Regelschleife auf der Frostpunkttemperatur mit einem definierten Belag an Eiskristallen gehalten wird. Die verbreitetste Form ist das *chilled-mirror hygrometer*, bei der der Eisbelag auf einer Spiegeloberfläche optisch durch Streuung eines reflektierten Lichtstrahls detektiert wird. Über die bekannte Dampfdruckkurve des Wassers erhält man aus der gemessenen Spiegeltemperatur die umgebende Wasserkonzentration.

Typische Messgenauigkeiten liegen bei 0.5 K Frostpunkttemperatur, entsprechend 10% Unsicherheit für das H_2O-Mischungsverhältnis [*Vömel et al.* 1995; *SPARC* 2000].

Geräte nach diesem Prinzip werden bereits seit den 40er Jahren eingesetzt [*SPARC* 2000]; z.B. wurde der Anstieg der stratosphärischen H_2O-Konzentrationen von [*Oltmans und Hofmann* 1995] durch eine 13-jährige Messreihe mit einem *chilled-mirror hygrometer* erstmals nachgewiesen.

Eine neuere Variante sind SAW (surface acoustic wave)-Hygrometer. Hier wird der Eisbelag durch einen Oberflächeneffekt detektiert, der eine Verschiebung der Resonanzfrequenz eines Quarzkristalls bewirkt. Dies erlaubt eine empfindlichere Detektion und eine schnellere Reaktionszeit als die traditionelle *chilled mirror*-Methode [*Hoenk et al.* 1997].

3.0.4 Lyman-α-Hygrometer

Bei Lyman-α-Hygrometern, z.B. dem Gerät FISH [*Zöger et al.* 1999], das ebenfalls zur TRIPLE-Nutzlast gehört, wird H_2O zunächst durch UV-Licht in elektronisch angeregte Radikale dissoziiert,

$$H_2O + h\nu\,(\lambda < 137\,\mathrm{nm}) \quad \longrightarrow \quad OH^* + H^*; \tag{3.1}$$

Die Relaxation von OH^* erfolgt zum Teil strahlend bei $\lambda = 305 - 325\,\mathrm{nm}$; über diese Fluoreszenz kann auf die H_2O-Konzentration geschlossen werden.

3.0.5 Satellitenmessungen

Die Bedeutung von Satellitenmessungen liegt insbesondere in der Tatsache, dass sie eine quasi-kontinuierliche Messung über längere Zeiträume erlauben, wobei die beste Messgenauigkeit in größeren Höhen erreicht wird. Beispielsweise spielt HALOE bei der Beobachtung der H_2O-Trends eine wichtige Rolle [*Nedoluha et al.* 1998]. Allerdings ist gerade für den Bereich der unteren Stratosphäre der Nutzen eher begrenzt, da in diesen Höhen die Messgenauigkeit nachlässt und die Höhenauflösung für die Detektion kleinskaliger Strukturen zu gering ist [*SPARC* 2000].

Andererseits liegt in der Validierung der Satellitenmessungen, z.B. aktuell des Spektrometers SCIAMACHY auf ENVISAT, eine wichtige Anwenung von in-situ-Messgeräten.

3.0.6 Problematik von in-situ-Messmethoden für stratosphärisches H_2O

Da sich die H_2O-Mischungsverhältnisse – und um so mehr die Konzentrationen – zwischen der Troposphäre und der Stratosphäre um typisch drei Größenordnungen unterscheiden, spielt die Problematik der *Kontamination* bei stratosphärischen in-situ-H_2O-Messungen eine wichtige Rolle. Die Menge des an der Oberfläche des Messgerätes selbst und des Vehikels adsorbierten Haftwassers kann die atmosphärische Wassermenge in der Umgebung des Gerätes u.U. deutlich übersteigen.

Auf Vorkehrungen zur Minimierung des Kontaminationseinflusses wird in den Abschnitten 5.6.1 und 5.1.6 eingegangen.

Kapitel 4

TDL-Absorptionsspektroskopie

In diesem Kapitel wird die allgemeine Theorie der *Tuneable Diode Laser*-Absorptionsspektroskopie (TDLAS) eingeführt und ein Überblick über die verschiedenen messtechnischen Varianten gegeben.

4.1 DFB-Laser

Bei einer einfachen Laserdiode (sog. *Fabry-Perot-Laserdiode* sind die wesentlichen Strukturelemente die elektrisch gepumpte aktive Zone, die als Verstärkungsmedium sowie als Lichtleiter dient, und die beiden Facetten im Abstand von einigen $100\,\mu$m, die durch Spalten des Kristalls hergestellt werden und die mit Reflektivitäten in der Größenordnung von $\sim 30\%$ den Resonator bilden. Bei einem solchen Laser liegt eine Vielzahl von longitudinale Resonatormoden im Verstärkungsbereich des Halbleitermaterials; solche Laser zeigen daher in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen Modensprünge oder mehrmodige Emission. Diese Eigenschaften sind sehr ungünstig für spektroskopische Anwendungen.

In einem DFB-Diodenlaser (*Distributed FeedBack*; Abb. 4.1a) ist die aktive Zone lithographisch mit einer periodischen Struktur (Modulation der Dicke oder des Brechungsindex) der Länge Λ versehen. Durch diese Struktur wird die Lichtwelle kohärent in die Gegenrichtung gestreut; anstelle der Facetten (diese werden meist entspiegelt) bildet hier die Gitterstruktur den Resonator, der bei Verwendung einer Phasenanpassungs-Region (b, L_Φ) nur noch eine Hauptmode und zwei stark unterdrückte Seitenmoden aufweist [*Petermann* 1991]. Solche Laser arbeiten über weite Bereiche der Betriebsparameter einmodig und sind daher gut für spektroskopische Zwecke geeignet.

Ein eng verwandter Lasertyp ist der DBR-Laser (*Distributed Bragg Reflector*); ihm liegt das gleiche Prinzip zugrunde und er unterscheidet sich lediglich dadurch, dass hier das aktive Lasermedium und die Bragg-Reflektoren räumlich getrennt angeordnet sind.

Mit DFB-Laserdioden auf Basis von III-V-Halbleitern (mit Ga, In, Al als Element der

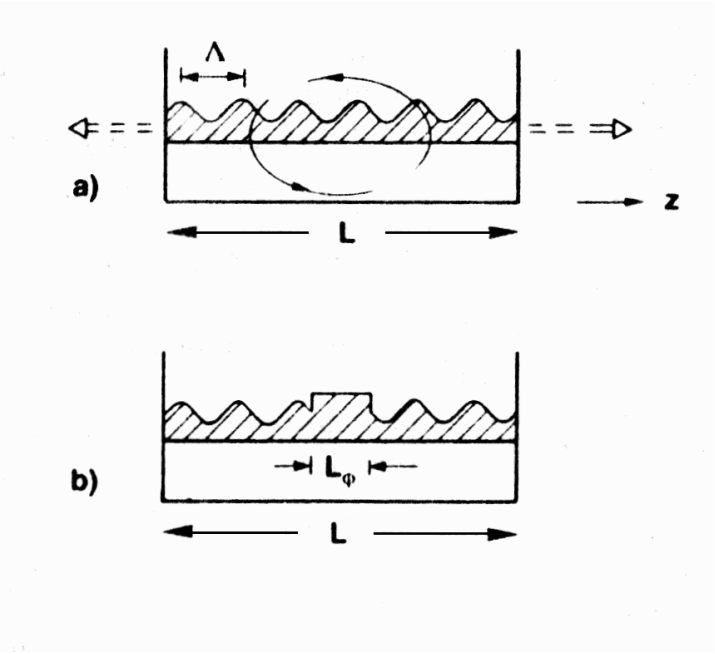

Abbildung 4.1: Querschnitt durch die Struktur eines DFB-Lasers (a) ohne Phasenanpassung, (b) mit Phasenanpassungsregion L_Φ der Gitterstruktur (b). Abb. aus [*Petermann* 1991].

III. und As, Sb, P als Element der V. Hauptgruppe) können durch Variation der Zusammensetzung beliebige Wellenlängen im Bereich $590 - 2500\,\mathrm{nm}$ im cw-Betrieb bei Raumtemperatur realisiert werden, wobei typische Ausgangsleistungen von einigen Milliwatt erreicht werden [*Sigrist* 1994]. Durch die kommerziellen Anwendungen in der Telekommunikation ist diese Technologie weit entwickelt; dadurch sind solche Laser vergleichsweise einfach und in guter Qualität erhältlich. Durch den Betrieb bei Raumtemperatur entfällt eine aufwändige Kühlung, wie sie etwa bei Bleisalzlasern im Mittleren Infrarotbereich notwendig ist; zur Temperaturstabilisierung sind einfache Peltier-Elemente ausreichend.

NIR-DFB- und DBR-Laser lassen sich über die Betriebstemperatur über einen gewissen Wellenlängenbereich (typisch $\Delta\lambda \sim 2\,\mathrm{nm}$ bei einer Abstimmrate von $\frac{\partial\lambda}{\partial T} \sim 0.1\,\frac{\mathrm{nm}}{\mathrm{K}}$); hierdurch kann der Laser auf auf die Wellenlänge einer geeigneten Absorptionslinie abgestimmt werden.

Andererseits können die Laser über den Betriebsstrom über kleinere Bereiche (typische Werte sind $\Delta\lambda \sim 0.3\,\mathrm{nm}$ bzw. $\Delta\nu \sim 30\,\mathrm{GHz}$) verstimmen, was das Abtasten von Absorptionslinien erlaubt. Auf das Abstimmverhalten wird in Abschnitt 6.2.2 näher eingegangen.

4.2 Grundlegende Theorie

4.2.1 Lambert-Beer-Gesetz

Für die Intensität eines monochromatischen Lichtstrahls der optischen Frequenz ν, der eine gewisse Absorptionsstrecke der Länge ℓ durchläuft, gilt das *Lambert-Beersche Gesetz* [*Demtröder* 1991]:

$$\begin{aligned} I(\nu) &= I_0(\nu)\, e^{-\alpha(\nu)\ell} && (4.1)\\ &\approx I_0(\nu)\,[1-\alpha(\nu)\ell]. && (4.2) \end{aligned}$$

Dabei ist $I_0(\nu)$ die Intensität vor der Absorptionsstrecke, $I(\nu)$ die durch molekulare Absorption geschwächte Intensität. Die Näherung gilt für den Fall kleiner relativer Absorption ($\alpha(\nu)\ell \ll 1$). Der Absorptionskoeffizient $\alpha(\nu)$ ist proportional zur Spurenstoffkonzentration ρ (hier ausgedrückt in Molekülen des Absorbers pro Volumeneinheit):

$$\alpha(\nu) = \rho \cdot S(T) \cdot g_{(p,T)}(\nu) \tag{4.3}$$

Dabei sind $S(T)$ die temperaturabhängige Linienstärke und $g_{(p,T)}(\nu)$ die Profilfunktion. Im Folgenden werden die Absorptionstiefe (optische Dichte) $a(\nu) = \alpha(\nu)\ell$ und die integrierte Absorptionstiefe A_0 verwendet:

$$\begin{aligned} a(\nu) &= A_0 \cdot S(T) \cdot g_{(p,T)}(\nu) && (4.4)\\ A_0 &= \int_{-\infty}^{+\infty} a(\nu)d\nu \\ &= \rho \cdot \ell \cdot S(T). && (4.5) \end{aligned}$$

4.2.2 Linienprofile

Die Form des Linienprofils wird durch die Funktion $g(\nu)$ beschrieben, die im Allgemeinen von Druck und Temperatur abhängt und so definiert wird, dass ihr Integral auf eins normiert ist:

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\nu)d\nu = 1. \tag{4.6}$$

Die Linienform wird bestimmt durch die hier vernachlässigbare *natürliche Linienbreite*, durch die *Dopplerverbreiterung* sowie die *Druck-* oder *Kollisionsverbreiterung*.

Bei hohem Luftdruck, etwa bei Bodenverhältnissen, dominiert die Druckverbreiterung, und die Linie wird durch eine Lorentzform mit der Halbwertsbreite (HWHM, *Half*

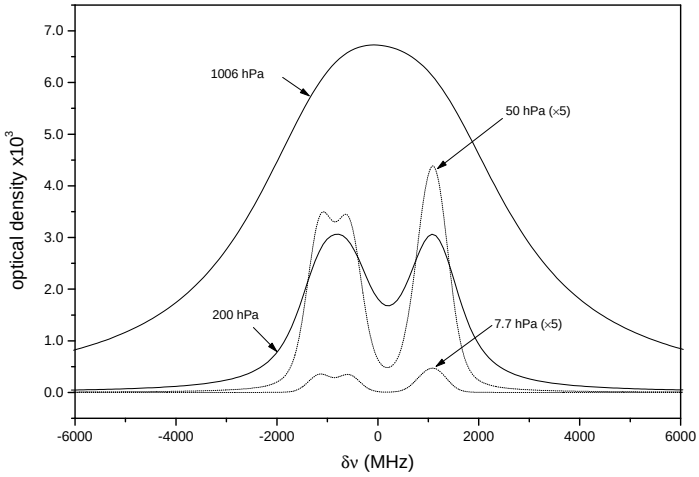

Abbildung 4.2: Berechnete CH_4-Spektren für stratosphärische Drücke und Mischungsverhältnisse.

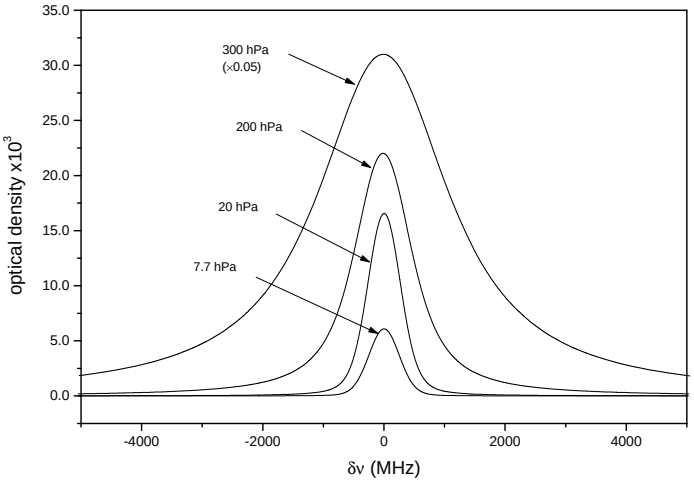

Abbildung 4.3: Berechnete H_2O-Spektren für stratosphärische Drücke und Mischungsverhältnisse.

Width at Half Maximum) γ_L beschrieben:

$$g_L(\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_L}{(\nu - \nu_0)^2 + \gamma_L^2}. \tag{4.7}$$

γ_L ist proportional zum Druck mit einer leichten Temperaturabhängigkeit, die durch einen Exponenten in der Größenordnung $n \approx 0.75$ beschrieben wird. Der Druckverbreiterungskoeffizient c_{Br} wird in der Regel für die Referenztemperatur 296 K angegeben:

$$\gamma_L(p, T) = c_{\mathrm{Br}} \cdot \left(\frac{296\,\mathrm{K}}{T}\right)^n \cdot p. \tag{4.8}$$

Bei kleinen Drücken unterhalb etwa 20 hPa dominiert dagegen die Dopplerverbreiterung, und das Profil wird durch eine Gaußfunktion beschrieben:

$$g_D(\nu) = \frac{\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}\gamma_D} \exp\left[-\frac{(\nu - \nu_0)^2 \ln 2}{\gamma_D^2}\right] \tag{4.9}$$

Die Dopplerbreite (HWHM) γ_D hängt dabei nur von der Temperatur ab:

$$\gamma_D = \frac{\nu_0}{c_0}\sqrt{\frac{2k_B T \ln 2}{M}} \tag{4.10}$$

mit M=Molekülmasse und c_0=Lichtgeschwindigkeit [*Demtröder* 1991].

Die Voigt-Funktion

Für den Druckbereich, in dem Lorentz- und Dopplerbreite in der gleichen Größenordnung liegen, wird die Linienform durch die *Voigt-Funktion* beschrieben, die man als eine Faltung von Doppler- und Lorentzprofil verstehen kann:

$$g_V(\nu) = \frac{1}{\gamma_D} \cdot V\left(\frac{\nu - \nu_0}{\gamma_D}, \frac{\gamma_L}{\gamma_D}\right) \tag{4.11}$$

$$\text{mit} \qquad V(x, y) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\pi^{3/2}} y \int_0^\infty \frac{e^{-t^2}}{y^2 + (x - t)^2} dt. \tag{4.12}$$

Die Linienform wird dabei durch den zusätzlichen sog. *Voigt-Parameter* $y = \frac{\gamma_L}{\gamma_D}$ bestimmt: Bei kleinen Werten $y \ll 1$ hat die Linie „Gauß-Charakter“ (im Grenzfall $y \to 0$ geht sie exakt in eine Gauß-Funktion über); bei großen Werten von y hat sie „Lorentz-Charakter“; der Grenzwert $\gamma_D \to 0$ ist eine Lorentz-Funktion. Für Linien im NIR und den in der Stratosphäre relevanten Druckbereich liegt y im Bereich $0.04 - 6.5$ für CH_4 bzw. $0.07 - 14$ für H_2O.

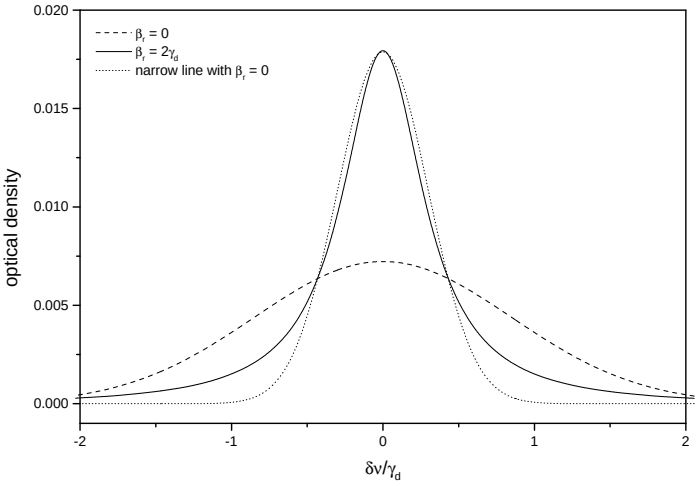

Abbildung 4.4: Profil einer dopplerverbreiterten Absorptionslinie unter Einfluss von Dicke Narrowing (durchgezogene Linie); zum Vergleich eine Gaußlinie mit gleicher Halbwertsbreite; sowie eine Gaußlinie mit gleichem γ_D (gestrichelt).

Dicke Narrowing

Für die hier verwendeten Vibrations-Rotations-Obertonlinien kann zur Beschreibung der Linienprofile bei kleinen Drücken kann ein weiterer Effekt relevant werden, das sog. *Dicke Narrowing* [*Dicke* 1953]. Er führt bei typisch $p < 100\,\mathrm{hPa}$ zunächst zu einer Abnahme der Linienbreite mit steigendem Druck, verbunden mit einer Abweichung der Linienform vom Voigt-Profil, bevor diese infolge der Druckverbreiterung wieder ansteigt. [*Lepère et al.* 2001].

Zur Beschreibung des Linienprofils unter Einfluss des Dicke-Effektes existieren verschiedene Modelle u.A. die von Rautian und Galatry [*Lepère et al.* 2001]. Nach Messungen von [*Lepère et al.* 2001] an spektral in der Nähe liegenden NIR-H_2O-Linien werden die Spektren von beiden Modellen annähernd gleich gut beschrieben. Der Effekt spielt aber – zumindest bei H_2O – laut [*Moretti et al.* 2001] nur bei Übergängen mit hoher Rotationsquantenzahl $J \geq 5$ eine Rolle.

Die Definition des Rautian-Profils ist im Anhang (Abschnitt 10.1.3) beschrieben. Der Dicke-Narrowing-Effekt ist charakterisiert durch den druckabhängigen Parameter β_R, wobei das Profil für $\beta_R \to 0$ in das Voigt-Profil übergeht.

$$\beta_R = \beta_0 \cdot p. \tag{4.13}$$

Um zu überprüfen, ob der Effekt bei den in dieser Arbeit verwendeten Linien zu berücksichtigen ist, wurde zusätzlich zur unmodifizierten Voigt-Funktion das Modell von Rautian in den Auswertealgorithmus integriert (siehe Anhang).

Zur Berechnung der Voigt-Funktion

Da die direkte Berechnung der Voigt-Funktion durch Integration der Definitionsgleichung 4.12 wäre zu rechenaufwändig. Statt dessen können die Voigt- und Rautian-Funktionen aus der komplexen Wahrscheinlichkeitsfunktion berechnet werden, die wiederum z.B. nach dem in dieser Arbeit verwendeten Näherungsverfahren von HUMLIČEK berechnet werden kann [*Humliček* 1982]. Dieses gibt unter den hier vorliegenden Bedingungen die Voigt-Funktion mit einer maximalen relativen Abweichung von 10^{-4} vom exakten Wert wieder. Damit können auch die für den Fit-Algorithmus benötigten partiellen Ableitungen einfach berechnet werden. Die genaue Vorgehensweise ist im Anhang (10.1) beschrieben.

4.2.3 Temperaturabhängigkeit der Linienstärke

Eine wichtige Größe ist die *Linienstärke* $S(T)$, die charakteristisch für die Absorptionslinie des Spurenstoffes ist und von der Temperatur abhängt; die Temperaturabhängigkeit ist physikalisch durch die Änderung der Population des Ausgangszustandes gemäß der Boltzmann-Verteilung bedingt. Sie kann, sofern die Grundzustandsenergie E'' des Überganges bekannt ist, berechnet werden gemäß [*Rothman et al.* 1998; *Parvitte et al.* 2002]

$$S(T) = S_0 \cdot \frac{Q(T_{\mathrm{ref}})}{Q(T)} \cdot \exp\left[c_2 E'' \left(\frac{1}{T_{\mathrm{ref}}} - \frac{1}{T}\right)\right] \cdot \frac{1-\exp(-h\nu/k_B T)}{1-\exp(-h\nu/k_B T_{\mathrm{ref}})}. \tag{4.14}$$

Hierbei ist ν die Übergangsfrequenz, k_B die Boltzmann-Konstante und $S_0 = S(T_{\mathrm{ref}})$; Der Referenzwert der Linienstärke wird üblicherweise, etwa in der HITRAN-Datenbank [*Rothman et al.* 1998], für die Referenztemperatur $T_{\mathrm{ref}} = 296\,\mathrm{K}$ angegeben. Die Zustandssumme $Q(T)$ setzt sich aus einem Rotations- und Vibrationanteil zusammen. Bei Temperaturen unterhalb etwa 1000 K werden allerdings die Vibrationsübergänge nicht thermisch angeregt [*Beiser* 1987], daher kann der Vibrationsanteil ebenso wie der letzte Faktor in Gl. 4.14 hier vernachlässigt werden.

Der Rotationsanteil kann näherungsweise als $T^{1.5}$-Abhängigkeit beschrieben werden [*Parvitte et al.* 2002][1] [*Parvitte et al.* 2002; *Beiser* 1987].

$$\frac{Q(T_{\mathrm{ref}})}{Q(T)} = \frac{Q_{\mathrm{vib}}(T_{\mathrm{ref}})}{Q_{\mathrm{vib}}(T)} \cdot \frac{Q_{\mathrm{rot}}(T_{\mathrm{ref}})}{Q_{\mathrm{vib}}(T)} \approx \left(\frac{T_{\mathrm{ref}}}{T}\right)^{1.5}. \tag{4.15}$$

Die von [*Sonnenfroh et al.* 1998] für Wasserdampf gemessene Abhängigkeit stimmt gut mit dieser Näherung überein. Für diese Arbeit wurde der HITRAN-Code übernommen [*Rothman et al.* 1998], der $Q(T)$ durch ein Polynom 3. Grades annähert. Die Näherung für H_2O stimmt gut mit 4.15 überein; für CH_4 ergeben sich Abweichungen bis ca. 1%.

[1] Bei [*Toth* 1994] ist die Abhängigkeit fälschlicherweise mit $T^{2.5}$ angegeben.

$$Q(T) = q_0 + q_1 T + q_2 T^2 + q_3 T^3 \tag{4.16}$$

Für den Bereich $70\,\mathrm{K} < T \leq 500\,\mathrm{K}$ gelten die Koeffizienten

Spezies	q_0	q_1 (K^{-1})	q_2 (K^{-2})	q_3 (K^{-3})
CH_4	-26.479	1.1557	$2.683 \cdot 10^{-3}$	$1.5117 \cdot 10^{-6}$
H_2O	-4.440	0.2768	$1.254 \cdot 10^{-3}$	$-4.894 \cdot 10^{-7}$

Für die in dieser Arbeit verwendeten Linien im Nahen Infrarotbereich liegen die Linienstärken in der Größenordnung von einigen $10^{-21}\,\frac{cm^{-1}}{\mathrm{molec} \cdot cm^{-2}}$; dementsprechend erreicht bei stratosphärischen Drücken und Spurenstoffkonzentrationen mit 50 m Weglänge Absorptionstiefen im Scheitelpunkt in der Größenordnung von 10^{-2} bis 10^{-4}.

4.2.4 Berechnung von Spurengaskonzentrationen

Zur Bestimmung von ρ aus einem gemessenen Spektrum kann man so vorgehen, dass man zunächst das Integral A_0 der Absorptionstiefe $a(\nu)$ bestimmt:

$$A_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \alpha(\nu)\, \ell\, d\nu = \int_{-\infty}^{\infty} a(\nu) d\nu \tag{4.17}$$

Hieraus kann die Konzentration direkt berechnet werden:

$$\rho = \frac{A_0}{\ell\, S(T)}; \tag{4.18}$$

sowie das Volumen-Mischungsverhältnis

$$\mathrm{VMR} = \rho \cdot \frac{k_B T}{p} = \frac{A_0}{\ell\, S(T)} \cdot \frac{k_B T}{p} \tag{4.19}$$

mit k_B=Boltzmann-Konstante, T=absolute Temperatur, p=Druck.

4.2.5 Die Apparatefunktion eines TDL-Spektrometers

Die Apparatefunktion eines TDL-Spektrometers ist gleichzusetzen mit dem spektralen Emissionsprofil des Lasers. Dabei können prinzipiell zwei Effekte eine Rolle spielen:

1. Eine endliche Linienbreite, die sich durch eine leichte Verbreiterung der beobachteten Absorptionlinien äußert. Nimmt man das Linienprofil des Lasers als lorentzförmig an, kann dies durch eine zusätzliche additive Konstante $\gamma_{\mathrm{L}0}$ in Gl. 4.8 berücksichtigt werden.

2. Das Auftreten von Seitenmoden. Dies führt dazu, dass im gemessenen Spektrum seitliche Kopien der Absorptionslinie auftreten. Der Nebenmodenabstand hat bei den hier verwendeten DFB-Lasern typische Werte von einigen GHz [*Gurlit* 1996]; Seitenmoden würden also noch innerhalb des gemessenen Spektrums liegen und wären somit im Fit-Residuum einfach zu detektieren. Sie wurden in dieser Arbeit nicht beobachtet.

4.3 Störquellen

Typische Peak-Absorptionen bei TDL-Spektrometern sind meist sehr klein; bei dem hier behandelten Instrument liegen die minimalen tatsächlichen Absorptionstiefen bei ca. 10^{-4}. Es gibt daher eine Reihe von Rauschquellen, die bei TDL-Spektrometern grundsätzlich eine Rolle spielen können; welche davon dominieren, hängt stark von Wellenlängenbereich, Lasertyp, vom optischen Aufbau und der Arbeitsweise des jeweiligen Instrumentes ab.

4.3.1 Schrotrauschen (*shot noise*)

Schrotrauschen entsteht durch Quantenstatistik der einzelnen Photonen des Lichtfeldes; es ist eine intrinsische Eigenschaft des Detektionsprozesses und hängt nur von der Größe des Photostroms I_{PH} bzw. der detektierten Lichtleistung P_{det} ab:

$$i_{\mathrm{SN}}^2 = 2e\, I_{\mathrm{PH}}\, \Delta f \tag{4.20}$$

mit e=Elementarladung und Δf=Detektionsbandbreite [z.B. Werle, Slemr, Gehrtz und Brauchle 1989]. Zu beachten ist, dass in Fällen, in denen der Dunkelstrom I_D gegen I_{PH} nicht vernachlässigbar ist, dieser auch zum *shot noise* beiträgt.

4.3.2 Detektorrauschen

Das Detektorrauschen (auch thermisches oder *Johnson*-Rauschen) entsteht durch die Brown'sche Bewegung der Ladungsträger im Detektor. Es wird durch die Temperatur und den ebenfalls stark temperaturabhängigen effektiven Widerstand (*shunt resistance*) $R_s(T)$ des Detektors bestimmt,

$$i_{\mathrm{Th}}^2 = 4k_B\, \frac{T}{R_s(T)}\, \Delta f \tag{4.21}$$

mit der Boltzmann-Konstante k_B. R_s ergibt sich aus der Ableitung der Strom-Spannungs-Kennlinie des Detektors, d.h. er wird durch die Eigenschaften des Detektors

und den Arbeitspunkt (Vorspannung U_{bias}) bestimmt:

$$R_s = \left(\frac{\partial I}{\partial U}\Big|_{U=U_{\text{bias}}} \right)^{-1}. \tag{4.22}$$

4.3.3 Laser-Intensitätsrauschen

Die Emissionsintensität von Laserdioden ist statistischen Schwankungen unterworfen, deren Amplitude unter Umständen deutlich über das unvermeidliche Schrotrauschen hinaus gehen kann (man spricht daher auch vom *laser excess noise*). Im Frequenzbereich von wenigen Hz bis ca. 100 kHz zeigt das Intensitätsrauschen eine $1/f$-Frequenzabhängigkeit, wie sie auch von anderen Halbleiterbauelementen bekannt ist. Eine typische Größenordnung der Rauschdichte[2] für NIR-Diodenlaser liegt bei einigen RIN $= 10^{-13}$ bei 1000 Hz [*Petermann* 1991].

4.3.4 Residual Amplitude Modulation (RAM)

Die Frequenzmodulation einer Laserdiode über den Strom ist natürlich auch immer mit einer Amplituden- bzw. Intensitätsmodulation verbunden. Ein nicht vollständig unterdrückter Anteil dieser Amplitudenmodulation kann als Störgröße, z.B. in Form eines konstanten oder polynomialen Untergrundes, im Messsignal erscheinen. Einerseits kann dieser die Auswertung des Spektrums direkt negativ beeinflussen; andererseits kann er das Rauschen im Signal vergrößern, wenn z.B. ein hoher konstanter Untergrund einen höheren Anteil des Laser-Intensitätsrauschens an den Ausgang transportiert.

4.3.5 Fringes

Bei vielen TDL-Spektrometern sind so gennannte *Etalon Fringes* der begrenzende Faktor [*Jin et al.* 1997]. Sie entstehen durch Reflexe, auch kohärente Streureflexe, an optischen Oberflächen wie z.B. Linsen und Strahlteilern, die zur Bildung eines parasitären Resonators führen. Dieser Effekt äußert sich im idealisierten Fall durch eine sinusförmige Modulation des beobachteten Absorptionssignals mit der Periode

$$\Delta\nu_{\text{fringe}} = \frac{c}{2\ell}, \tag{4.23}$$

wobei ℓ der Abstand der resonierenden Oberflächen ist. Für TDL-Messungen besonders störend sind Fringes mit einer Periode, die in der gleichen Größenordnung wie die Linienbreite liegt. Für eine Periode von $\Delta\nu = 500$ MHz, was einer typischen Dopplerlinienbreite im NIR-Bereich entspricht, ergibt sich ein Abstand von $\ell = 30$ cm. In der Praxis tritt oft eine Überlagerung mehrerer Fringes mit verschiedenen Perioden auf.

[2] Das RIN (*relative intensity noise*), gemessen bei der Frequenz ω_m mit einer Bandbreite Δf ist definiert als RIN $= \frac{2\,\Delta f \langle \Delta P(\omega_m)^2 \rangle}{\langle P \rangle^2}$.

Problematisch ist hier insbesondere auch, dass die Position der Modulationen auf dem Spektrum sich nur langsam, z.B. durch thermische Ausdehnung ändert; sie sind also zwischen aufeinanderfolgenden Spektren stark korreliert. Eine Mittelung der Spektren verringert den Fehlerbeitrag der Fringes daher nur bedingt.

Fringes mit einer Periode $\Delta\nu \ll 2\lambda_D$ sind dagegen unproblematisch; wenn zur Auswertung ein Fit-Algorithmus verwendet wird, haben sie nur einen sehr geringen Effekt auf dessen Ergebnis.

4.4 Detektionsmethoden

4.4.1 Differenzverfahren im Basisband

Abb. 4.5 zeigt das Prinzip des analogen Differenzverfahrens. Über Verstärker mit variabler Verstärkung (realisiert als VCA, *Voltage Controlled Amplifier* oder PGA, *Programmable Gain Amplifier*) werden die beiden Signale des Signal- und I_0-Detektors so skaliert, dass sie abseits der Absorptionslinie die gleiche Amplitude haben. Diese Balancierung des Systems kann von Hand [*Durry und Megie* 2000], über eine elektronische Regelschleife [*Hobbs* 1991; *Durry und Megie* 2000; *Gurlit* 1996] oder software-gesteuert erfolgen. Über einen analogen Subtrahierer kann nun das Untergrundsignal entfernt werden. Nach Division durch das skalierte I_0-Signal erhält man ein kalibriertes Signal, das direkt proportional zur Absorptionstiefe $a(\nu)$ ist. Breitbandige Signalverluste im Signal- oder I_0-Pfad, die z.B. durch Verschmutzungen von optischen Oberflächen, Drift in der Optikjustage etc. auftreten können, wirken sich nicht auf die Kalibration aus, da sie durch die Balancierung ausgeregelt werden.

Auch werden durch die Subtraktion die Anforderungen an den Dynamikbereich des A/D-Wandlers und die Rauschunterdrückung bei der Signalübertragung gegenüber der direkten Digitalisierung der Detektorsignale wesentlich reduziert.

Nachteilig ist zunächst, dass die Detektion bei niedrigen Frequenzen erfolgt; gerade das statistische Laserrauschen und die *Residual Amplitude Modulation*, die den Hauptanteil des niederfrequenten Rauschens bilden, werden jedoch durch den Subtraktionsprozess weitgehend unterdrückt.

Mit Basisband-Detektion können heute z.T. ähnliche Empfindlichkeiten realisiert werden, die denen der *Wavelength modulation spectroscopy* (siehe unten) nahe kommen; [*Silver* 1992] erreicht z.B. eine MDA (*Minimum detectable absorption*) von $5 \cdot 10^{-6}$. Neuere TDL-Konzepte tendieren daher zur Basisband-Detektion, da der Aufwand geringer ist und die Kalibrationsprobleme vermieden werden.

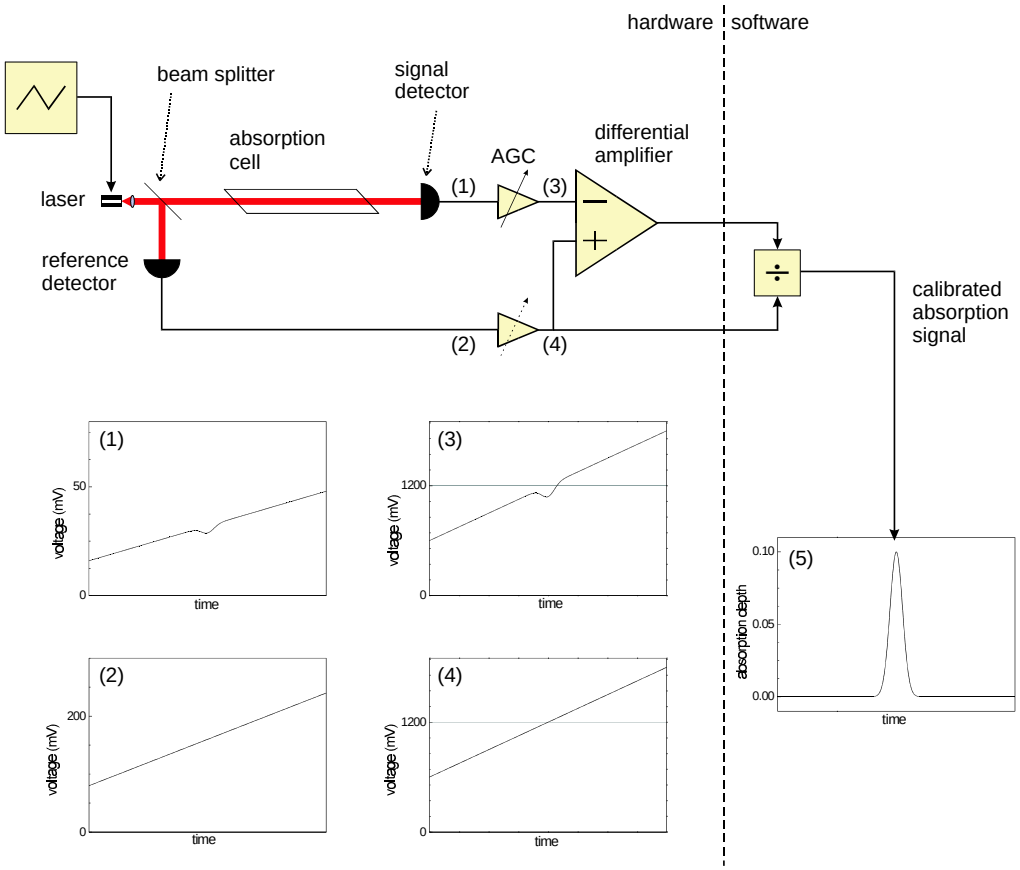

Abbildung 4.5: Prinzip der analogen Differenz-Detektion im Basisband. Die Signale werden auf gleiche Amplitude skaliert (Diagramme 3 und 4). In dieser Arbeit wird eine Kombination aus analoger Subtraktion und numerischer Divistion verwendet, die direkt die Absorptionstiefe ergibt. Im Beispiel wurde eine Absorptionstiefe von 10% im Scheitelpunkt vorausgesetzt.

4.4.2 Wavelength Modulation Spectroscopy (WMS)

Bei der WMS wird die Laserwellenlänge mit einem üblicherweise sinusförmigen Signal, das dem Laserstrom aufgepägt wird, mit einer Frequenz $f_{\mathrm{mod}} < \gamma_{1/2}$ moduliert ($\gamma_{1/2}$=Halbwertsbreite der Linie). Üblich sind Modulationsfrequenzen von 1 kHz bis einige 100 kHz, d.h. $f_{\mathrm{mod}} \ll \gamma_{1/2}$ [*Sigrist* 1994]. Durch die Modulation, die einer schnellen Abtastung der Absorptionslinie entspricht, erhält das detektierte Signal Frequenzanteile bei f_{mod}, $2f_{\mathrm{mod}}$ und höheren Harmonischen.

Die Intensität für die n-te Harmonische lässt sich für $f_{\mathrm{mod}} \ll \gamma_{1/2}$ analytisch ausdrücken durch [*Silver* 1992]:

$$I(\nu) \quad = \quad \frac{(-1)^n \epsilon_n}{\pi} \int_{-m}^{m} g(\nu - \nu') \, \frac{T_n\left(\frac{\nu'}{m}\right)}{\sqrt{m^2 - \nu'^2}} \, d\nu' \tag{4.24}$$

$$\text{mit} \qquad \epsilon_0 = 1, \qquad \epsilon_{n\neq 0} = 2; \tag{4.25}$$

$T_n(x)$ steht dabei für das Tschebyscheff-Polynom vom Grad n: $T_1(x) = x$, $T_2(x) = 2x^2 - 1$; weitere siehe z.B. [*Bronstein und Semendjaev* 1991]. Die beobachtete (gegenüber der direkten Absorption modifizierte) Linienform lässt sich hiermit problemlos numerisch berechnen, sofern alle Parameter bekannt sind.

Der Modulationsparameter m, das Verhältnis aus Modulationstiefe und Halbwertsbreite der Linie, wird meist in der Größenordnung von 1 gewählt; für dopplerverbreiterte Linien optimal sind $m = 1.6$ für $1f$- und $m = 2.1$ für $2f$-Detektion [*Silver* 1992]. Die Harmonischen werden mit einem Resonanzkreis oder einem Lock-In-Verstärker detektiert, der häufig auf $2f_{\mathrm{mod}}$ abgestimmt ist; es können aber auch $1f$ oder höhere Harmonische verwendet werden.

Vorteile gegenüber der Basisband-Detektion ist einerseits, dass die Detektion zu wesentlich höheren Frequenzen verschoben wird; hierdurch wirkt sich das $1/f$-Laserrauschen (siehe [*Petermann* 1991], 7.3.5) wesentlich weniger aus; andererseits ist das Signal (bei $2f_{\mathrm{mod}}$ und höheren Harmonischen) weitgehend untergrundfrei.

Nachteilig ist andererseits der höhere Aufwand sowie Kalibrationsprobleme: Zur Bestimmung einer absoluten Absorptionstiefe müssen der Modulationsparameter und die Verstärkungsfaktoren der Detektionselektronik genau bekannt sein. Beides ist in der Praxis jedoch nicht trivial.

Detektion mehrerer Spezies im Frequenzmultiplex-Verfahren

Eine interessante Möglichkeit besteht andererseits im Frequenzmultiplex-Verfahren, das von [*Oh et al.* 1998] demonstriert wurde: Hierbei werden mehrere Laser mit verschiedenen Frequenzen $f_{\mathrm{mod},1}, f_{\mathrm{mod},2}, \ldots$ moduliert und ihre Emissionen (z.B. über Faserkoppler) zusammengeführt; das Licht wird dann in eine Absorptionszelle eingekoppelt

und über einen einzigen Detektor detektiert. Durch die frequenzselektive Detektion auf den Harmonischen der verschiedenen Modulationsfrequenzen können die Signale der verschiedenen Spezies wieder separiert werden. Vorteil ist hier, dass man mit geringem optischen Mehraufwand mehrere Spezies detektieren kann.

4.4.3 Frequency Modulation Spectroscopy (FM)

Das Prinzip der FM-Spektroskopie entspricht dem der WMS, wobei jedoch die Modulationsfrequenz wesentlich höher liegt ($f_{\mathrm{mod}} > \gamma_{1/2}$), d.h. im Bereich von einigen 100 MHz oder höher. Hierdurch wird das Laserrauschen (außer dem Schrotrauschen) vernachlässigbar, und es können Sensitivitäten von 10^{-7} bis $10^{-8}\,\mathrm{Hz}^{-1/2}$ erreicht werden.

Eine grundlegende Folge des höheren Frequenzregimes ist, dass nicht nur die Absorption, sondern auch die optische Dispersion das Signal beeinflusst. Ein Formalismus zur Beschreibung der FMS ist ebenfalls in [*Silver* 1992] angegeben.

Eine Variante ist die *Two-Tone Frequency Modulation* (TTFM), bei der der Laser mit zwei überlagerten Frequenzen in geringem Abstand moduliert wird und die Differenzfrequenz detektiert wird. Vorteil ist hier, dass Detektoren und Verstärkerelektronik wegen der niedrigen Detektionsfrequenz im Vergleich zu FM kostengünstig ausfallen.

4.4.4 Prinzip der Kalibration

Für die Kalibration eines TDL-Spektrometers sind zwei grundsätzlich verschiedene Verfahren üblich:

Kalibration über die Linienstärke: Unter der Voraussetzung, dass das Abstimmverhalten der Laserdiode, Verstärkungsfaktoren der Signalverstärker usw. genau bekannt sind, kann ein quantitativ kalibriertes Absorptionsspektrum berechnet werden, aus dem das Absorptionsintegral A_0 absolut bestimmt werden kann (z.B. [*May* 1998; *Durry und Megie* 2000]. Mit der Linienstärke der verwendeten Absorptionslinie, die in Labormessungen bestimmt werden kann, kann hieraus die Konzentration berechnet werden. In einer Variante dieses Verfahrens wird nur die Absorption im Scheitelpunkt bestimmt und die Linienbreite aus den Messwerten für Druck und Temperatur berechnet [*May und Webster* 1993].

Kalibration über eine Referenzkonzentration: Das Absorption in der Messzelle wird mit der Absorption eines Eichgases oder einer Referenzküvette, die eine genau definierte Konzentration des Absorbers enthält, verglichen. Damit ein direkter Vergleich erfolgen kann, müssen die (möglichst dopplerdominierte) Linienbreite und die Temperatur der Referenzgases denen des zu messenden Gases entsprechen, oder es muss eine entsprechende Korrektur erfolgen. Voraussetzung

ist daher in der Regel ein Flusssystem, mit dem der Druck in der Messzelle kontrolliert werden kann.

Insbesondere bei der Modulationsspektroskopie (und im Besonderen bei der FM-Spektroskopie), bei der die exakte Kontrolle der Empfindlichkeit der Signalverstärker und Demodulatoren sowie des Modulationsindex[3] schwierig ist, wird daher oft auf eine Referenzzelle zurück gegriffen.

4.5 Absorptionsstrecken

4.5.1 Herriott- und White-Zellen

Multireflexionszellen vom Herriott-Typ werden in fast allen TDL-Systemen eingesetzt, in denen eine längere Absorptionsstrecke benötigt wird, die mit einem einmaligen Durchlaufen des Probenvolumens nicht zu erreichen ist. Auf das Prinzip der sphärischen Herriott-Zellen wird im nächsten Kapitel (5.1.4) näher eingegangen.

Eine Variante ist die *astigmatische Herriott-Zelle* [*McManus et al.* 1995], bei der durch astigmatische Spiegel ein Punktmuster erreicht wird, das praktisch die gesamte Spiegeloberfläche ausnutzt. Hierdurch wird das Verhältnis aus Absorptionslänge und Zellenvolumen und -Gewicht optimiert, nachteilig sind hohe Kosten bzw. schwierige Beschaffung der Spiegel und die aufwändige Justage. Fertige astigmatische Zellen für stationäre Systeme sind kommerziell erhältlich.

Eine Alternative sind *White-Zellen* [*White* 1942; *White* 1976].

4.5.2 Geschlossene Zellen mit Flusssystem

Viele „traditionelle“ TDL-Systeme enthalten eine geschlossene Absorptionszelle, in der über ein Flusssystem mit Ansaugrohr, Pumpen und Drosselventilen ein annähernd konstanter Druck des Messgases aufrechterhalten wird. Meist wird ein Druck von z.B. 50 hPa gewählt, bei dem die Absorptionslinie annähernd Gaußform hat.

Nachteilig sind Größe und Gewicht, die lange Ansprechzeit und – insbesondere für Wasser wahrscheinliche – Verfälschungen durch Adsorption oder sogar Kondensation an Oberflächen.

[3] Um Modulationsindex m zu bestimmen, wenden z.B. May&Webster [*May und Webster* 1993] ein indirektes Verfahren an, bei dem aus der Änderung der Linienform bei Variation der Modulationsamplitude auf m geschlossen wird.

4.5.3 Offene Zellen

Durch eine offene Ausführung der Herriott-Zelle, die direkt von der zu messenden Atmosphärenluft durchströmt wird, werden Kontaminationsprobleme und die erwähnten Samplingfehler weit gehend vermieden und eine potenziell sehr hohe Zeitauflösung erreicht, die nur durch das Signal-/Rauschverhältnis begrenzt ist. Dabei ist natürlich der Messdruck durch den Umgebungsdruck vorgegeben, d.h. das TDL-System muss in der Lage sein, im ganzen für Stratosphärenballons relevanten Druckbereich von ca. 5 hPa bis 300–1000 hPa zu messen.

4.5.4 Freier Atmosphärischer Absorptionspfad

Ein frei durch die Atmosphäre verlaufender Messpfad wurde von [*Webster und May* 1987] mit dem MIR-TDL-Spektrometer BLISS realisiert. Der Pfad verläuft zwischen der Ballongondel und einem Retroreflektor, der $250 - 500$ m darunter aufgehängt ist. Ein automatisches Nachführsystem gleicht die Pendelbewegung des Reflektors aus.

Kapitel 5

Aufbau und Arbeitsweise des TDL-Spektrometers

5.1 Optischer Teil

Der optische Teil wurde von Carsten Giesemann am Physikalisch-Chemischen Institut Heidelberg entwickelt und aufgebaut; er ist an dieser Stelle in groben Zügen beschrieben. Eine eingehendere Beschreibung findet sich in [*Giesemann* 2002].

Abb. 5.2 zeigt den prinzipiellen Aufbau des optischen Teils. Zentrales Element ist die offen aufgebaute Herriott-Multireflexionszelle, die frei von atmosphärischer Luft durchströmt wird. Durch diese laufen zwei voneinander getrennte Strahlengänge für die beiden Messwellenlängen (1392.53 nm für H_2O bzw. 1648.2 nm für CH_4); dementsprechend sind auch alle weiteren im Folgenden beschriebenen optischen Komponenten doppelt vorhanden.

5.1.1 Die Laser-Kollimatoreinheit

Als Laser werden DFB-Laserdioden der Firma *Siemens* (CH_4) bzw. *Sensors Unlimited* (H_2O) eingesetzt.

Die eigentliche Laserdiode ist zusammen mit einer für die jeweilige Wellenlänge antireflex-beschichteten Kollimatorlinse in einem Modul eingebaut. Dieses enthält außerdem einen Temperatursensor (AD590), integriert im Diodengehäuse selbst in unmittelbarer Nähe des Laserchips, sowie Peltier-Elemente, um die Laserdiode durch heizen oder kühlen innerhalb von ca. $\pm 0.01\,\mathrm{K}$ der jeweiligen Betriebstemperatur zwischen ca. $8\,^\circ\mathrm{C}$ und $18\,^\circ\mathrm{C}$ zu stabilisieren. Die Temperaturdifferenz zwischen Laser und der Grundplatte, auf der das Modul montiert ist, kann dabei für eine Betriebsspannung des Peltier-Elementes im Bereich $\pm 4\,\mathrm{V}$ zwischen $-30\,\mathrm{K}$ und ca. $+60\,\mathrm{K}$ betragen.

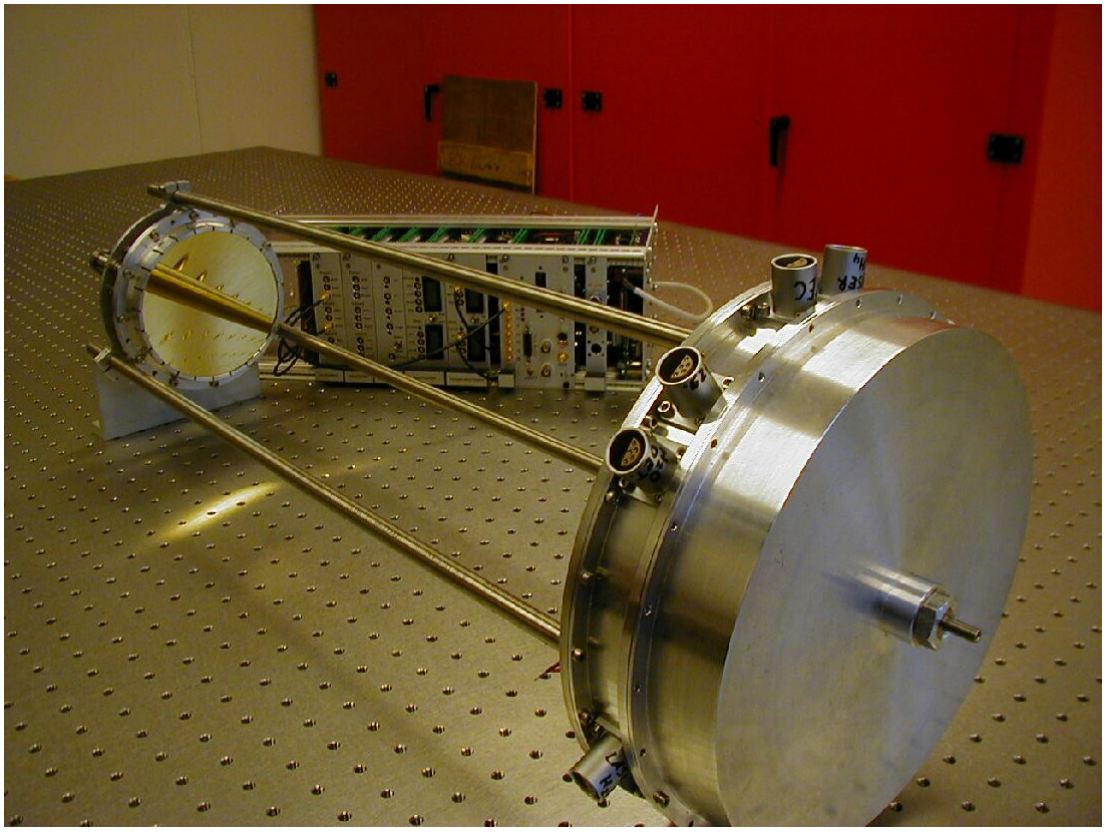

Abbildung 5.1: Das TDL-Spektrometer mit dem optischen Kopf (vorne), dem Rückspiegel und dem Elektronik-Rack im Hintergrund.

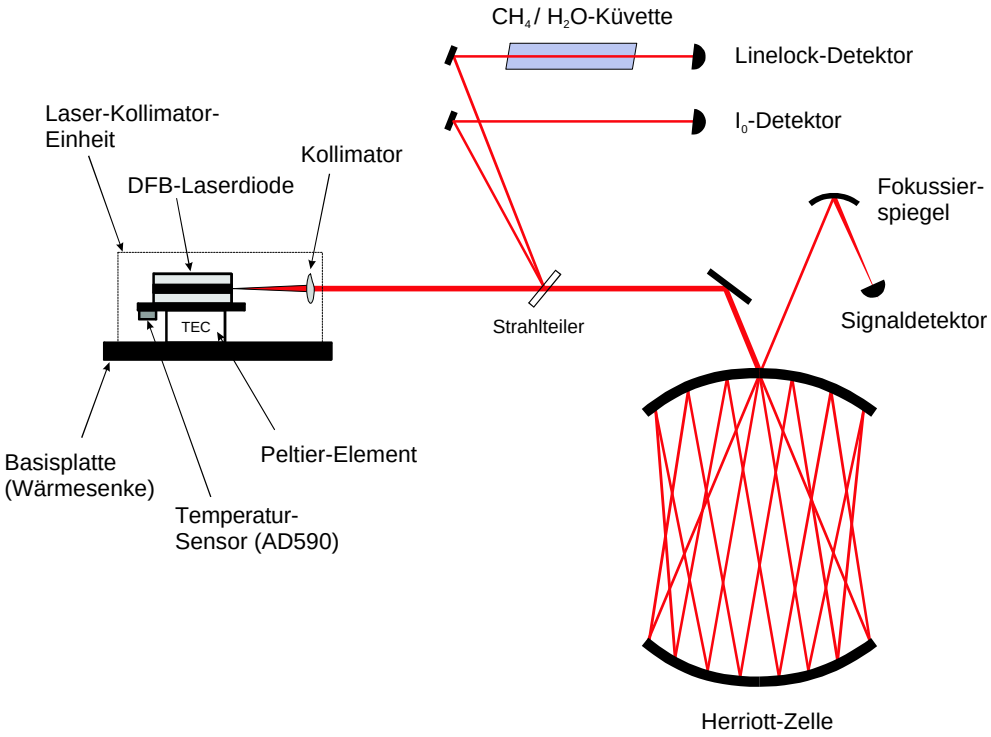

Abbildung 5.2: Schematische Darstellung des optischen Aufbaus. Der Strahlengang ist für CH_4 und H_2O gleich ausgelegt und hier stellvertretend für eine Spezies gezeigt.

5.1.2 Strahlteiler

Über einen Strahlteiler in Form einer unbeschichteten, gekeilten Glasplatte werden durch Reflexion an der vorderen und hinteren Oberfläche zwei schwächere Teilstrahlen mit jeweils ca. 5% Intensität abgespalten, die für den I_0-Detektor bzw. die Linelock-Küvette verwendet werden.

5.1.3 Linelock-Küvette

Die Linelock-Küvette hat keine Funktion als Referenz für die Spurengaskonzentration, sondern dient ausschließlich der Stabilisierung der Laserwellenlänge (genauer: der Wellenlänge, die der Mitte des Scanbereiches entspricht).

In der Küvette mit ca. 25 mm Länge enthält im Fall von Methan eine Füllung mit einem Partialdruck von ca. 23 hPa CH_4; dies ergibt eine Absorptionstiefe von $8 - 10\%$ im Scheitelpunkt.

Im Falle der Wasser-Küvette ist der H_2O-Partialdruck durch den Dampfdruck begrenzt; damit dieser nicht zu stark absinkt, wird die Zelle beim Flug mit einem Heizwiderstand auf einer Temperatur von $+5\,^{\circ}C$ stabilisert. Bei dieser Temperatur wird $p_{H_2O} \approx 5\,\mathrm{hPa}$ mit einer Absorptionstiefe von $20 - 30\%$ erreicht.

5.1.4 Absorptionszelle

Die Multireflexionszelle vom *Herriott*-Typ besteht aus zwei goldbeschichteten, sphärischen Spiegeln mit 524 mm Krümmungsradius im Abstand von 544 mm (Basislänge). Das Prinzip ist in Abb. 5.3 dargestellt. Der Messstrahl wird durch ein Loch in einem gewissen Abstand R_0 von der Spiegelmitte eingekoppelt, N-mal zwischen den Spiegeln hin- und herreflektiert und tritt danach durch das gleiche Loch wieder aus. Die Reflexionspunkte liegen dabei auf beiden Spiegeln auf Kreisen mit dem Radius R_0[1] (bzw. allgemeiner: auf Ellipsen):

$$\{x_i, y_i\} = R_0 \{\cos(\Theta i), \sin(\Theta i)\} \tag{5.1}$$

$$\text{mit} \quad \Theta = \frac{2\pi M}{N}. \tag{5.2}$$

$$\tag{5.3}$$

M beschreibt hierbei, wie oft der Strahl um die optische Achse umläuft; Der Schrittwinkel Θ wird dabei durch das Verhältnis aus der Basislänge (Spiegelabstand) d und

[1] Hierbei wird ein kartesisches Koordinatensystem verwendet, bei dem der Ursprung in der Mitte des ersten Spiegels liegt, die z-Achse die optische Achse der beiden Spiegel ist und die x-Achse durch den Eintrittspunkt läuft.

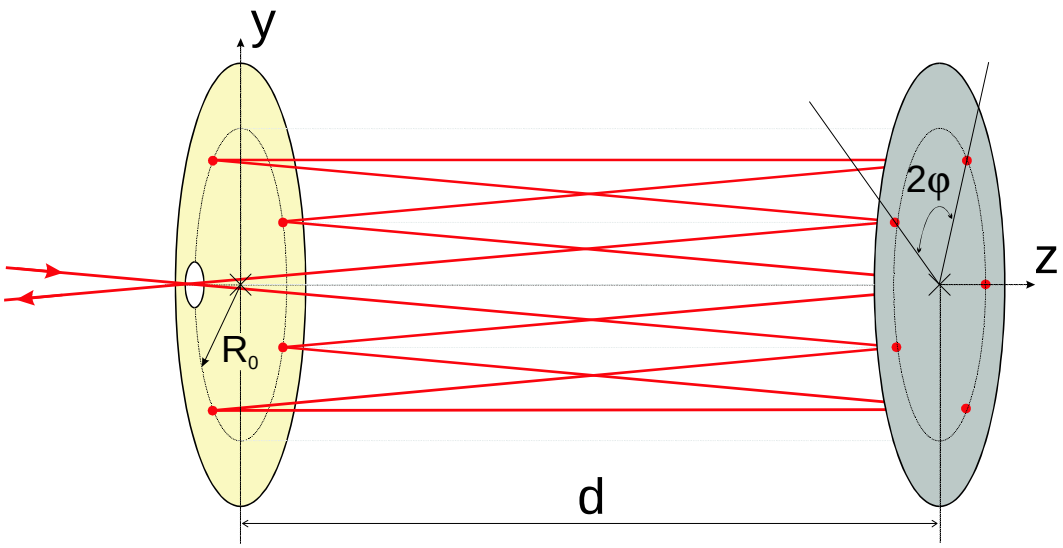

Abbildung 5.3: Prinzip der Herriott-Zelle. Gezeigt ist hier ein Strahlengang mit $M = 1$ Umlauf und $N = 10$ Durchläufen.

dem Krümmungsradius R der Spiegel bestimmt:

$$\cos\Theta = 1 - \frac{d}{R} \tag{5.4}$$

Die Gesamte Absorptionslänge beim Durchlaufen der Zelle beträgt

$$\ell = d \cdot N. \tag{5.5}$$

Wesentliche Vorteile der Herriott-Zellen liegen in der Einfachheit des Aufbaus, der hohen Stabilität des Strahlprofils durch die refokussierende Eigenschaft und der hohen optischen Stabilität gegen Verkippung der Spiegel sowie Scherung der Zelle (Translation der Spiegel).

Die Theorie der Herriott-Zellen ist in [*Herriott und Schulte* 1965; *Trutna und Byer* 1980; *Xin et al.* 1989] genauer beschrieben; allerdings beschreibt die einfache analytische Theorie die hier verwendete Zelle nur näherungsweise, da bei dem hier verwendeten großen geometrischen Öffungsverhältnis (R_0/d) bereits die spärische Aberration der Spiegel und eine geometrische Verkürzung der effektiven Zellenlänge eine Rolle spielen. Für eine exakte Berechnung muss der Strahlengang explizit numerisch berechnet werden (Strahlverfolgung). Auf die Auslegung der Herriott-Zelle wird in [*Giesemann* 2002] näher eingegangen.

Eine Herriott-Zelle kann eine potenzielle Quelle von störenden kohärenten Interferenzeffekten (*Fringes*) sein, insbesondere, wenn Licht von dem Austrittsloch benachbarten

Reflexen als Streulicht oder aber als Teil des Gaußförmigen Intensitätsprofils ebenfalls das Austrittsloch trifft. Fringes können durch geschickte Fokussierung des Einkoppelstrahls minimiert werden; außerdem kann durch geschickte Wahl der Parameterkombination (N, M) erreicht werden, dass die Interferenzen möglichst kurzperiodisch, d.h. klein gegen die Halbwertsbreite der Absorptionslinie werden; siehe [*Giesemann* 2002] sowie [*McManus und Kebabian* 1990].

Die beiden Messstrahlen werden mit verschiedenen Radien R_0 eingekoppelt, so dass die Reflexionen auf konzentrischen Kreisen liegen. Tatsächlich ermöglichen die Abweichungen von der analytischen Theorie hier, wie in [*Giesemann* 2002] näher beschrieben, dass in der gleichen Zelle zwei Pfade mit verschiedenen Durchlaufzahlen N für CH_4 und H_2O realisiert werden können.

Die Parameter der Zelle sind $d = 544\,\text{mm}$ und $R = 262\,\text{mm}$, sowie:

Spezies	R_0	N	M	Absorptionslänge[2]
CH_4	50 mm	136	35	73.984 m
H_2O	41 mm	66	17	35,904 m

5.1.5 Detektoren

Für jede Spezies gibt es drei InGaAs-PIN-Photodioden als Detektoren: (1.) den *Signaldetektor*, der den aus der Herriott-Zelle austretenden Strahl mit dem atmosphärischen Absorptionssignal detektiert; (2.) den I_0-*Detektor*, der die direkte Laserintensität ohne molekulare Absorption als Referenz detektiert, sowie (3.) der *Linelock-Detektor* für den Strahl mit dem Signal der Linelock-Küvette.

Für Methan und Wasser wurden verschiedene Detektortypen verwendet; grundlegender Unterschied ist die Absorptionskante, die für die „Methandetektoren“ bei $\lambda = 1700\,\text{nm}$ und für die „Wasserdetektoren“ im Bereich $\lambda = 1400 - 1600\,\text{nm}$ liegt.

5.1.6 Belüftung des optischen Kopfes

Eine Störquelle für die H_2O-Messung ist insbesondere Wasserkontamination innerhalb des Gehäuses. Obwohl das Gehäuse nicht gasdicht ausgelegt ist, kann die Absorption der eingeschlossenen feuchten troposphärischen Luft die Messung erheblich stören. Auch wird an Oberflächen adsorbiertes Wasser bei niedrigen Drücken frei gesetzt und bewirkt dadurch, dass das H_2O-Mischungsverhältnis im Gehäuse während des Aufstiegs sogar ansteigen kann.

Dies war beim Flug ASA2001 der Fall und ist in Abschnitt 7.1 beschrieben. Die Gehäuseabdeckung wurde daraufhin modifiziert, um den Luftaustausch zu verbessern und während dem Aufstieg und Float das Wasser aus dem Gehäuse zu entfernen.

[2] Theoretisch berechnete Absorptionslängen; siehe [*Giesemann* 2002]

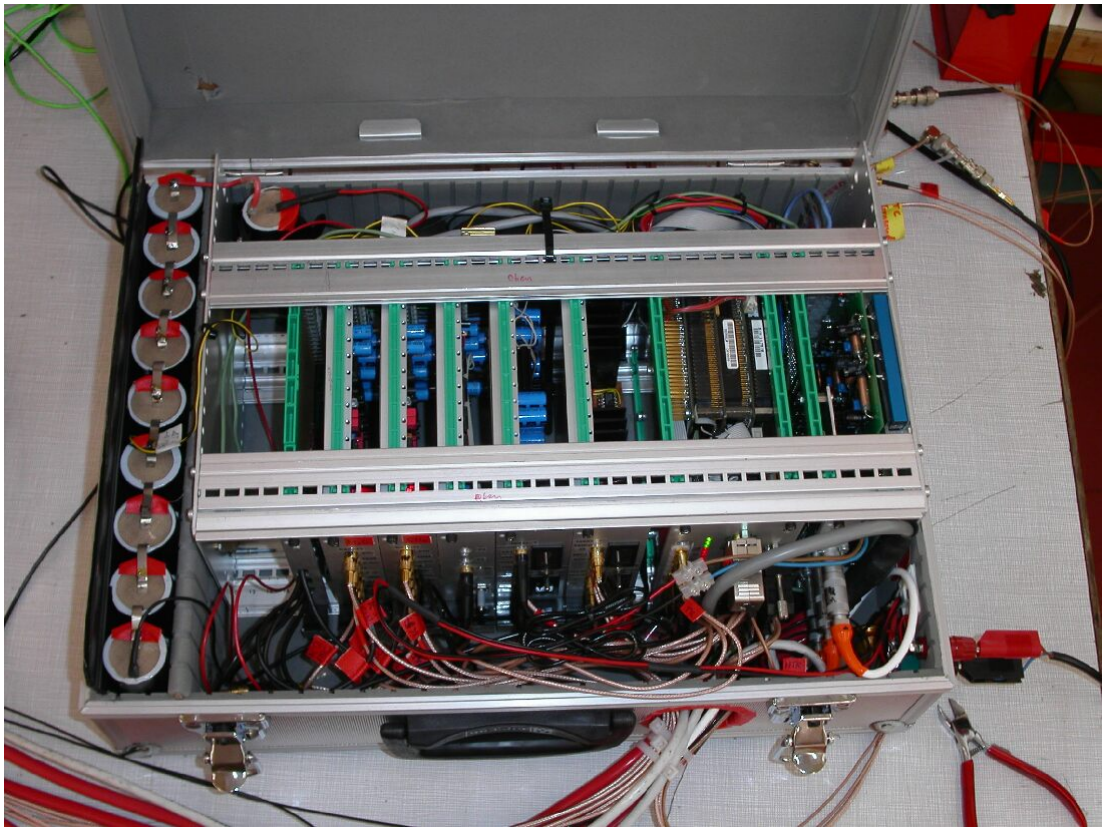

Abbildung 5.4: Blick in das Elektronikgehäuse des Instrumentes in der beim Flug Sept. 2002 verwendeten Konfiguration; zu sehen ist das Elektronik-Rack mit Messelektronik, Bordrechner und den Batterien (links).

Ein über ein Telemetriekommando schaltbarer Ventilator drückt durch eine Lichtfalle trockene stratosphärische Luft in das Gehäuse, die durch seitliche Schlitzöffungen wieder entweicht (siehe auch [*Giesemann* 2002]). Durch ständiges Spülen während des Aufstieges und im Float kann so die Feuchtigkeit im Gehäuse stark verringert werden.

Durch diese Maßnahmen konnte die Wasserkonzentration im Gehäuse auf $\leq 200\,\mathrm{ppm}$ während des Abstiegs ($p > 20\,\mathrm{hPa}$) bzw. $\leq 3000\,\mathrm{ppm}$ im Float reduziert werden.

5.2 TDL-Messelektronik

Unter „TDL-Messelektronik“ werden hier alle analogen Komponenten verstanden, die direkt für die Steuerung der Laser und die Verarbeitung der Detektorsignale verantwortlich sind. Teile der Messelektronik (Signalgenerator, Lasertreiber, Laser-Temperaturregler und die AGC-Verstärker) wurden von Wolfgang Gurlit (Institut für Umweltphysik Bremen) entwickelt; vom Autor stammen Bordrechner, Stromversor-

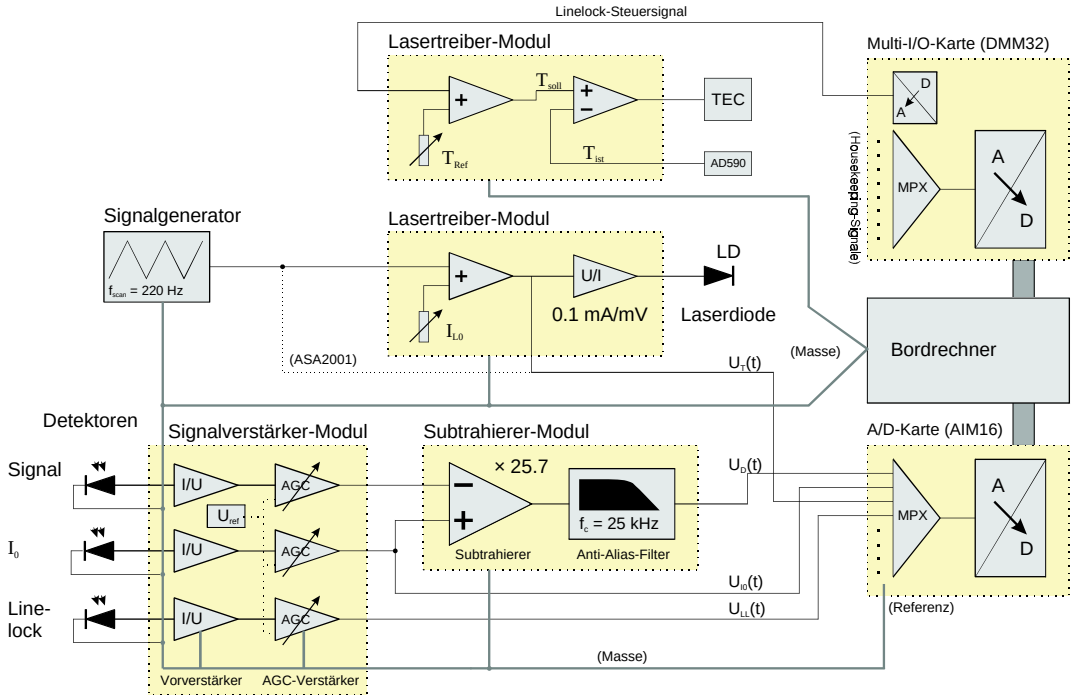

Abbildung 5.5: Blockschaltbild der TDL-Messelektronik

gung, die Housekeeping-Elektronik sowie die Subtrahierer/Anti-Alias-Filter.

5.2.1 Übersicht

5.2.2 Signalgenerator

Der Signalgenerator erzeugt ein Dreiecksignal mit einer Frequenz von wahlweise 7, 14, 28, 55, 110 oder 220 Hz (verwendet werden 220 Hz), das zur synchronen Modulation beider Laserdioden verwendet wird. Ein zusätzliches digitales Triggersignal dient zur Synchronisation der Datenaufnahme durch die A/D-Wandlerkarte; mit jeder fallenden Flanke des Triggersignals, die dem Beginn der steigenden Rampe des Dreiecksignals entspricht, wird die Datenaufnahme eines Scans gestartet. Das Schaltbild ist im Anhang gezeigt (10.4).

5.2.3 Lasertreiber

Der Lasertreiber dient der stromgetriebenen Ansteuerung der eigentlichen Laserdioden. Das Modul enthält zwei Lasertreiber, die die Dioden mit einem an einem Spindelpotentiometer einstellbaren Strom versorgen. Über einen Modulationseingang, dem das

220 Hz-Dreiecksignal zugeführt wird, kann der Laserstrom additiv gemäß einem Koeffizienten 0.1 mA/mV verändert werden. Bei der Einstellung von Strommittelwert und Amplitude des Rampensignals ist zu beachten, dass der sich hieraus ergebende Strom in den Maxima des Dreiecksignals nicht den maximal zulässigen Strom der Laserdiode überschreitet.

Über einen digitalen TTL-Eingang können die Laser ein- und ausgeschaltet werden. Dieser wird verwendet, um die Laser per Softwarekommando schalten zu können.

Das Modul enthält besondere Filterschaltungen für die Betriebsspannung und eine Schutzschaltung am Ausgang, um eine Zerstörung der Laserdiode durch Störimpulse der Stromversorgung zu vermeiden.

5.2.4 Signalverstärker

Zwei Signalverstärker-Module (je eines für CH_4 und H_2O) enthalten jeweils drei Signalverstärker-Kanäle. Die erste Stufe wandelt den Photostrom des Detektors (der mittlere Photostrom liegt in der Größenordnung von ca. 320 μA für den H_2O-Signaldetektor bzw. 25 bis 40 μA für alle anderen Kanäle) gemäß dem Faktor $2200\,\Omega = 2.2\,\frac{\mathrm{mV}}{\mu\mathrm{A}}$ in eine proportionale Spannung um. Als Option kann eine zusätzliche Operationsverstärker-Stufe mit einer Verstärkung von 16 aktiviert werden; dies ist beim CH_4-I_0-Kanal der Fall.

Die zweite Stufe ist ein AGC-Verstärker (AGC = *Automatic Gain Control*), der alle Signale auf die gleiche zeitlich gemittelte Amplitude von 1.20 V skaliert. Eine Integratorstufe integriert eventuelle Abweichungen vom Mittelwert; dessen Ausgangsspannung zwischen ca. 1.2 V und 3.6 V die Verstärkung des AGC-Verstärkers zwischen ca. 0 und 80 variiert [*Gurlit* 2002].

Um sicherzustellen, dass die Signalamplitude für alle drei Kanäle einer Spezies jeweils exakt gleich ist, wird für alle drei Kanäle eines Moduls jeweils eine gemeinsame Referenzspannungsquelle verwendet. Dies ist für die nachfolgende Subtrahierstufe wichtig.

Das den AGC-Verstärkern zugrunde liegende Konzept ist in [*Gurlit* 1996] näher beschrieben.

5.2.5 Subtrahierer und Anti-Alias-Filter

Der Subtrahierer führt die Untergrundsubtraktion zwischen Signal- und Referenzpfad durch, nachdem diese von den AGC-Verstärkern auf ein gleiches Signalniveau (zeitlicher Mittelwert über die gesamte Periode des Rampensignals) von 1.200 V skaliert wurden.

Ohne den Subtrahierer, d.h. bei direkter Datenaufnahme mit dem A/D-Wandler, treten das Eigenrauschen der A/D-Wandler-Eingänge und Störsignale, die auf die Signalleitung zwischen Verstärker- und Rechnermodul eingestreut werden, deutlich zu Tage und begrenzen das Signal/Rauschverhältnis. Der Einfluss dieser Störungen wird durch

Einsatz des Subtrahierers auf $\frac{1}{25,7}$ reduziert.

Abb. 10.11 im Anhang zeigt die Schaltung. Die RC-Kombination an den Eingängen unterdrückt hochfrequente Störsignale, die außerhalb der Bandbreite des Subtrahierers liegen und sonst evtl. unkontrolliert gleichgerichtet werden könnten [*Analog Devices Inc.* 1999]. Der Subtrahierverstärker selbst (AD620 von Analog Devices) ist für eine Verstärkung von 25.7 konfiguriert, d.h. $U_A = 25.7 \cdot (U_+ - U_-)$. Der Faktor wurde ausgehend von dem Verhältnis zwischen dem maximalen Aussteuerbereich (ca. $\pm 3.6\,\mathrm{V}$) und dem zu erwartenden maximalen atmosphärischen Signal gewählt. Im Fall von Wasser wurde die Elektronik für stratosphärische Verhältnisse ausgelegt und eine Übersteuerung des Subtrahierverstärkers in der Troposphäre durch die wesentlich höhere absolute H_2O-Konzentration in Kauf genommen.

Der Verstärkungswert ist an dieser Stelle kritisch für die Kalibration (die genauen Verstärkungswerte der Photodiodenverstärker spielen dagegen keine Rolle). Aus den Angaben im Datenblatt über Verstärkungstoleranz und -Drift und der Toleranz des verstärkungsbestimmenden Widerstandes R_2 ergibt sich insgesamt eine Verstärkungsunsicherheit von $\Delta_{\mathrm{amp,rel}} = 1.1\%$ über den hier relevanten Temperaturbereich $-10\,^\circ\mathrm{C}$ bis $+20\,^\circ\mathrm{C}$.

Dem Subtrahierer ist ein aktiver Bessel-Tiefpass 2. Ordnung mit einer Eckfrequenz $f_c = 25\,\mathrm{kHz}$ als Anti-Alias-Filter nachgeschaltet. Dieser unterdrückt Störsignale, die jenseits der Nyquistfrequenz[3] des A/D-Wandlers liegen und sonst das Rauschen unnötig erhöhen würden. Da das Signal kaum erwünschte hochfrequente Anteile enhält, wurde die Grenzfrequenz etwa bei der halben Nyquistfrequenz gewählt, um eine gute Unterdrückung der hochfrequenten Signale zu erreichen. Die Bessel-Charakteristik wurde gewählt, da deren Gruppenlaufzeit[4] unterhalb der Eckfrequenz am wenigsten variiert [*Tietze und Schenk* 1993] und das Absorptionssignal somit minimal verzerrt wird. Abb. 5.2.5 zeigt den berechneten Frequenzgang und die Gruppenlaufzeit des Filters.

5.2.6 Masseführung

Bei der Verschaltung der einzelnen Module verdient der Verlauf der Masseverbindungen besondere Beachtung, da hiervon wesentlich die Störempfindlichkeit gegenüber externen oder internen hochfrequenten Einstreuungen abhängt. Größere *Masseschleifen* sind unbedingt zu vermeiden. Die Masseverbindungen sind in Abb. 5.5 angegeben. Die Signaleingänge des A/D-Wandlers für die TDL-Signale im Bordrechner sind als differenzielle Eingänge konfiguriert; ihre Masse ist untereinander verbunden, aber unabhängig von der Masse des Bordrechners.

[3] Die Nyquistfrequenz ist die maximale Frequenz, die bei der gegebenen Abtastrate (95,238 kHz) noch aufgelöst werden kann und entspricht der halben Abtastrate. Erscheinen höhere Frequenzen am Eingang des A/D-Wandlers, werden sie als Signale unterhalb der Nyquistfrequenz wiedergegeben, das so genannte Aliasing.

[4] Die Gruppenlaufzeit ist die Ableitung der Phasenverschiebung nach der Frequenz, $\frac{d\phi}{d\omega}$.

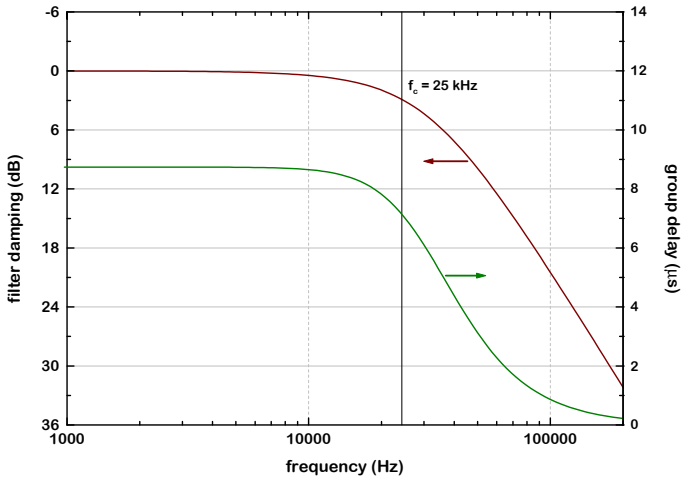

Abbildung 5.6: Der berechnete Freqenzgang (obere Kurve, linke Achse) und die Gruppenlaufzeit (untere Kurve, rechte Achse) des Anti-Alias-Filters.

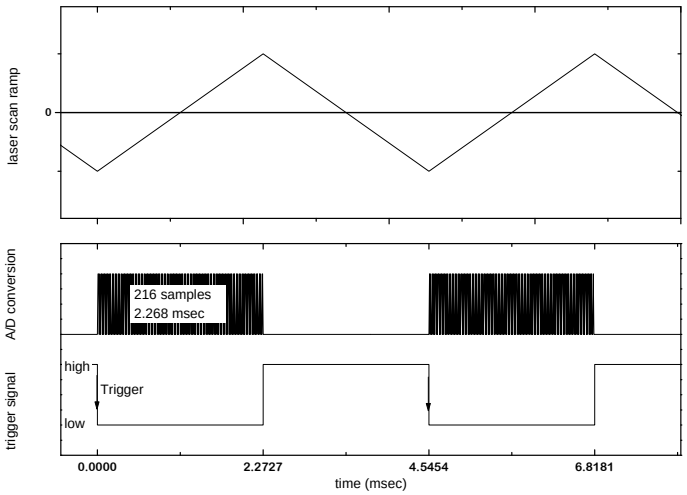

Abbildung 5.7: Zeitablauf der Digitalisierung der TDL-Signale.

5.2.7 Digitalisierung der TDL-Signale

Die von der analogen Signalelektronik vorverarbeiteten Signale (siehe Abschnitt 5.2 werden nach dem Verfahren *sweep integration* [*Sigrist* 1994] digitalisiert. Hierzu dient eine A/D-Wandlerkarte mit 16 Bit Auflösung (AIM16 von *Analogic*). Die Messelektronik erzeugt ein Triggersignal, das immer mit Beginn der ansteigenden Rampe des Laserstroms den A/D-Wandler startet (Abb. 5.2.7). Dieser nimmt in jeder Periode des 220 Hz-Signals jeweils 216 Datenpunkte mit einer Abtastrate von 95.238 kHz auf, was zeitlich etwas weniger als die ansteigende Halbperiode des Signals (2.268 ms) abdeckt.

Dabei wird jeweils ein Eingangskanal über mehrere Perioden abgetastet und die erhaltenen Spektren punktweise aufsummiert, bis die kanalspezifisch vorgegebene Mittelungsanzahl (`n_avg`) erreicht ist. Die Datenübertragung erfolgt dabei parallel zur Datenaufnahme Interrupt-gesteuert im Hintergrund; die Summierung erfolgt durch den

Prozessor des Bordrechners. Die Summierung wird für alle 8 aufzunehmenden Kanäle wiederholt und die erhaltenen Summenspektren als zusammengehöriger Datenblock abgespeichert.

Zu beachten ist hierbei, dass die zusammen abgespeicherten Spektren, die später als „quasi-gleichzeitig“ aufgenommen behandelt werden (so wird z.B. das Absorptionssignal für die Normierung durch das Referenzsignal geteilt), tatsächlich in einem Zeitabstand von einigen 100 ms aufgenommen sind. Dies ist beim hier angewandten Konzept mit analoger Differenzbildung jedoch unproblematisch, da nennenswerte Fluktuationen des Signals zwischen Einzelscans nur auf einem Kanal pro Spezies, nämlich dem Differenzsignal, auftreten.[5]

Um Laserrauschen und mechanische Störungen zu reduzieren, sollte die Scanfrequenz möglichst hoch sein, da diese Störungen typisch zu höheren Frequenzen abnehmen. Die hier verwendete Frequenz 220 Hz ist durch die maximale Abtastrate des A/D-Wandlers begrenzt[6], da die Anzahl der Datenpunkte pro Spektrum nicht zu klein sein sollte.

5.3 Housekeeping

Unter dem Begriff „Housekeeping“ werden alle Funktionen des Gerätes verstanden, die die Überwachung und Aufrechterhalung des allgemeinen Betriebs betreffen, also nicht direkt mit der TDL-Datenaufnahme zu tun haben. Hierzu gehören Registrierung der Housekeeping-Daten, die Heizungssteuerung und einige zusätzliche Steuerungsaufnahmen.

5.3.1 Heizungssteuerung

Zur thermischen Kontrolle werden sechs Heizwiderstände an verschiedenen Punkten im System eingesetzt:

Nr.	Leistung	Funktion
0	17 W	Spiegel vorne
1	17 W	Spiegel hinten
2	5.3 W	H_2O-Küvette
3	20 W	Grundplatte optischer Kopf
4	5.8 W	Baratron-Drucksensor
5	19 W	Elektronik-Rack

[5] Die Hard- und Software erlaubt auch eine alternative Betriebsart, bei der die Signale tatsächlich parallel, d.h. während der gleichen Scan-Periode aufgenommen werden. Da die A/D-Wandlerkarte jedoch nur über einen einzigen A/D-Wandler für alle Kanäle verfügt, muss hierfür die Abtastrate pro Kanal um den Faktor 8 reduziert werden. Dies hätte negative Folgen für das Signal-/Rauschverhältnis.

[6] Die spezifizierte maximale Abtastrate des A/D-Wandlers beträgt 100 kHz; aus programmiertechnischen Gründen musste die Rate jedoch auf ca. 95 kHz reduziert werden.

Die Heizwiderstände werden direkt mit der Batteriespannung (nominell 28 V) betrieben. Über MOSFET-Schalter im Heizungsmodul (Schaltplan siehe 10.9) können sie vom Bordrechner praktisch verzögerungs- und verlustfrei geschaltet werden.

PWM-Steuerung

In einem Realtime-Modul wird eine PWM-Steuerung implementiert (PWM = *Pulse Width Modulation*), die eine Leistungssteuerung der Heizungen mit beliebigen ganzzahligen Werten von 0 (ausgeschaltet) bis 100% (ständig eingeschaltet) erlaubt.

Die PWM-Steuerung arbeitet mit einem Takt von 111 Hz; es wurde bewusst eine Primzahl als Taktfrequenz gewählt, damit eventuelle Störungen der Messelektronik durch die Taktung leichter detektierbar sind; es traten jedoch keine Störungen auf. Es wird zudem ein Algorithmus verwendet, der die Spitzenstrombelastung der Batterien minimiert, indem die Heizungen, soweit möglich, nacheinander und nicht gleichzeitig eingeschaltet werden.

Die Heizleistungen werden entweder von Hand per Telekommando oder von der PID-Regelung gesteuert.

PID-Regelung

Der *Baratron*-Drucksensor sowie die Wasserküvette werden mittels einer als Software-Routine implementierten Regelschleife auf ihrer Solltemperatur gehalten[7]. Die Regelung arbeitet nach dem bekannten *PID*-Regelprinzip. Sie ist *nicht* als Realtime-Modul implementiert, da nur eine langsame Reaktion auf Ereignisse (d.h. Temperaturänderungen) notwendig ist. Die Regelroutine mittelt zur Rauschverminderung jeweils 10 aufeinanderfolgende Temperaturwerte (d.h. über ein Zeitintervall von 10 s) und bestimmt aus dem Mittelwert T_{ist} den neuen Steuerwert für die Heizung gemäß

$$\Delta(t) \;:=\; T_{\text{ist}}(t) - T_{\text{soll}} \tag{5.6}$$

$$\alpha(t) \;:=\; -K_p\Delta(t) \;-\; K_d\frac{d\Delta}{dt}(t) \;-\; K_i\int_{t_0}^{t}\Delta(t')dt' \tag{5.7}$$

$\alpha(t)$ ist dabei der Steuerwert für die Heizung, wobei Werte von 0..1 dem Regelbereich von 0..100% bzw. der Heizleistung $0..P_{\max}$ entsprechen.

Die optimalen PID-Parameter K_p, K_d und K_i hängen von Heizleistung, thermischer Isolierung und Wärmekapazität ab. Sie wurden experimentell aus der Sprungantwort des Regelobjektes bzw. durch Probieren bestimmt. Bei den beiden bisherigen Flügen haben sich folgende Werte bewährt:

[7] Die Solltemperaturen betragen 35 °C für den Drucksensor und 5 °C für die Wasserküvette.

	T_{soll}	$P_{\max}$	K_p	K_i	K_d
Drucksensor	35 °C	5.8 W	$0.12\,\text{K}^{-1}$	$10^{-4}\,\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$	0
H_2O-Küvette	5 °C	5.3 W	$0.10\,\text{K}^{-1}$	$10^{-3}\,\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$	0

5.3.2 Messelektronik für Housekeeping-Daten

Die Signale der verschiedenen Temperatur- und Drucksensoren werden von den im Anhang (Abb. 10.10) gezeigten Schaltungskomponenten („Signalplatine“) in Spannungen umgesetzt, die vom 16-Bit A/D-Wandlerteil der Multi-I/O-Karte (DMM32) digitalisiert werden. Die vier Platinwiderstands-Sensoren zur Messung von Luft- und Spiegeltemperaturen (PT100 und PT1000) sind in Vierleitertechnik angeschlossen, um Fehler durch Kontaktwiderstände zu vermeiden; die Präzisionswiderstände R19. . . R22 bilden mit den Widerständen einen Spannungsteiler, über den der Sensorwiderstand gemessen wird. Dabei wird eine Referenzspannung $5 \pm 0.005\,\text{V}$ verwendet, die von der A/D-Wandlerkarte zur Verfügung gestellt wird. Die abgegriffenen Spannungen werden über die AD620-Differenzverstärker definiert verstärkt. R38 und R39 bilden Spannungsteiler zur Auslesung des Thermistors (im Methan-Detektor) und des KTY11-Sensors der Wasserküvette. Ihre Spannungen werden direkt dem A/D-Wandler zugeführt.

Außerdem enthalten sind zwei Differenzverstärker mit einer Verstärkung von 0.1, die das Ausgangssignal (0-10V) des Baratron-Drucksensors (und optional eines zweiten Drucksensors) direkt am Sensor abgreifen. Da bei der Druckmessung geringe Offsetfehler eine Rolle spielen können, wurden die Eingänge differenziell ausgeführt.

Die Messspannungen einiger Sensoren, insbesondere der Temperatursensoren, sind nicht proportional zur Messgröße und werden softwaremäßig linearisiert. Im Anhang (10.5) sind alle Umrechnungsformeln aufgeführt.

Die miniaturisierte Signalplatine ist im Bordrechner-Modul untergebracht.

Zusätzlich enthält das Heizungs-Modul (Anhang, Abb. 10.9) einen 8-fach-Multiplexer, der für die sechs Heizströme sowie Batteriestrom und –Spannung Verwendung findet. Er wird erweitert die Kanalanzahl auf 39.

5.3.3 Housekeeping-Datenaufnahme

Einmal pro Sekunde wird im Bordrechner eine Real-Time-Task aktiviert, die dann alle Kanäle sequentiell abfragt, wobei der zu verwendende Messbereich des A/D-Wandlers jeweils für jeden Kanal einzeln in einer Tabelle definiert ist.

Bei der Datenaufnahme muss beachtet werden, dass der Multiplexer des A/D-Wandlers keinen Eingangspuffer hat und z.T. hochohmig angesteuert wird. Um Fehler durch Umladeprozesse zu vermeiden, muss die Software nach jeder Kanalumschaltung unbedingt eine Wartezeit (*settling time*) von 1 ms einhalten. Von der Datenaufnahmeroutine wird auch automatisch der zusätzliche Multiplexer des Heizungsmoduls bedient.

Von der Bordsoftware werden die eingelesenen Rohdaten (binäre 16-Bit Werte) je nach Art des angeschlossenen Sensors in physikalische Druck-, Temperatur, Spannungseinheiten etc. umgerechnet. Im Fall der Temperatursensoren werden dabei fest einprogrammierte Kalibrationswerte (Offsets) berücksichtigt, die zuvor durch Vergleich mit einem genauen Referenzthermometer ermittelt wurden. Die verwendeten Umrechnungsformeln sind im Anhang (10.5) angegeben.

Neben diesen Analogdaten werden auch einige Betriebsparameter des Flugprogramms als Housekeeping-Daten abgespeichert und per Telemetrie übertragen.

Zu den Housekeeping-Werten gehören Lufttemperatur und Luftdruck, eine Reihe weiterer Temperaturwerte, Batteriestrom und -Spannung, die internen Betriebsspannungn, die aktuellen Heizungseinstellungen und Heizströme, die Spannung an den Peltier-Elementen der Laser (als Überwachungsfunktion für die Temperaturregelung) und der aktuelle Betriebszustand der Laserstabilisierung. Im Anhang (10.4) findet sich eine vollständige Liste der Parameter.

5.3.4 Digitale Steuerausgänge

Die Multi-I/O-Karte DMM32 enthält zusätzlich 24 digitale Ausgänge, über die verschiedene Gerätefunktionen gesteuert werden:

- Ein-/Ausschalten der Laser
- Umschalten der Signalverstärker zwischen Basisband- und Modulationsbetrieb[8]
- Steuerung des Stromversorgungsmoduls
- Steuerung der Heizungen
- Steuerung des zusätzlichen Multiplexers für Housekeeping-Daten
- Ein-/Ausschalten der Ventilators für die Belüftung des optischen Kopfes.

5.3.5 Das Stromversorgungsmodul

Das Stromversorgungsmodul (Schaltbild siehe Abb. 10.7, 10.8) erzeugt aus der Batteriespannung, die zwischen ca. 17 und 30 Volt liegen kann, die von der Analog- und Digitalelektronik benötigten Betriebsspannungen. Dabei müssen bestimmte Anforderungen an Betriebssicherheit und die Minimierung von Störsignalen erfüllt werden.

Die Betriebsspannungen sind:

[8]Die Module der analogen Signalverarbeitung sind z.T. für Messungen wahlweise im Basisband- und Modulationsbetrieb ausgelegt; allerdings wird von der letzteren Möglichkeit kein Gebrauch gemacht.

Spannung	Zweck
+5 V	Bordrechner, Laser-Temperaturregler
−5 V	Laser-Temperaturregler
+8.2 V −8.2 V	Analogelektronik (Housekeeping und Messelektronik)
+15 V	Baratron
+17..30 V[9]	Heizungen

Die Spannungsumwandlung erfolgt mit getakteten DC/DC-Wandlern, die zur Unterdrückung von hochfrequenten Störungen mit zusätzlichen Filternetzwerken versehen sind (siehe auch [*Ferlemann* 1998]). Dabei ist auch die richtige Masseführung wichtig.

Die DC/DC-Wandler erreichen Wirkungsgrade zwischen 70% und 90%, so dass die Verluste wesentlich geringer als bei gewöhnlichen Linearreglern sind. Dies ist wichtig, da sowohl Leistungsverlust als auch Wärmeentwicklung minimiert werden sollten. Um eine gute Wärmeabfuhr unter stratosphärischen Bedingungen zu erreichen, sind die Wandler in direktem Kontakt auf dem Seitenblech des Elektronik-Racks montiert. Da dieses nur durch eine relativ dünne Isolierschlicht von der Außenluft getrennt ist, kann die Wärme gut abgeführt werden.

5.3.6 Batterien

Nach den Erfahrungen des Fluges ASA2001 beträgt die typische Energieaufnahme des Gerätes während eines typischen Fluges von 7 Studen inklusive Vorlaufzeit ca. 280 Wh (entsprechend 10 Ah bei der Nennspannung 28 V. Um genügend Reserven im Fall von unvorhergesehenem höheren Heizungsbedarf, eventuellen Flugverzögerungen oder Kapazitätsverlust der Batterien infolge niedriger Temperaturen zu gewährleisten, wurde der doppelte Wert (20 Ah) als Sollgröße für das Batteriemodul angenommen.

Weitere Anforderungen an die Batterien sind eine hohe Strombelastbarkeit (Spitzenstromaufnahme ca. 2.5 A), eine gute Leistungsstabilität bei niedriger Temperatur sowie ein geringes Masse- zu Kapazitätsverhältnis.

Nachdem für den Flug ASA2001 ein größeres Batteriepaket (20 Zellen) verwendet wurde, da insbesondere für den Bedarf an Heizleistung noch keine Erfahrungswerte vorlagen, konnte für den Flug ASA2002 die Zellenanzahl auf die Hälfte reduziert werden. Für diesen Flug wurde ein Batteriepaket mit folgenden Eckdaten verwendet:

Zellentyp	FRIWO M24HR
Anzahl Zellen	10
Nennkapazität Gesamt	21 Ah (588 Wh)
Nennspannung Gesamt	28 V
Gewicht Zellen	2.01 kg

[9] Über eine Sicherung direkt herausgeführte Batteriespannung

Die Batterien waren in einem eigenen, isolierten Batteriegehäuse (beim Flug ASA2001) eingebaut bzw. in das Elektronikgehäuse integriert (beim Flug ASA2002). Wichtig ist das richtige Maß an Isolation, um die Batterietemperatur im optimalen Arbeitsbereich der Batterien (ca. 5 °C bis 40 °C) zu halten.

5.4 Der Bordrechner

Aufgabe des Bordrechners ist die gesamte Steuerung des Gerätes, zum Teil automatisiert und zum Teil über Telekommandos, sowie parallel dazu die Digitalisierung und Vorverarbeitung (Mittelung) der TDL-Signale, die ihm von der Messelektronik zugeführt werden.

5.4.1 Hardware des Bordrechners

Der Bordrechner ist im PC/104-Standardformat (d.h. Platinen im Format 90×96 mm) aufgebaut und besteht aus einer CPU-Karte, auf die eine A/D-Wandlerkarte und eine Multi-I/O-Karte aufgesteckt sind. Dieser PC/104-Stapel ist zusammen mit einer Platine für die Signalverarbeitung der Housekeeping-Sensoren sowie dem GPS-Empfängermodul in einem kompakten Einschubmodul (71 mm Breite) für ein 19-Zoll-Rack untergebracht.

CPU-Karte

Die PC-kompatible CPU-Karte (Typ Seco M411) enthält einen AMD 5x86 Prozessor mit 133 MHz Taktfrequenz, 8 MB Hauptspeicher sowie die bei PCs üblichen Systemkomponenten (Timer, Echtzeituhr, DMA-Chip, Tastaturinterface), vier RS232-Schnittstellen und eine 10 MBit Ethernet-Schnittstelle. Verzichtet wurde allerdings – u.A. zur Minimierung der Stromaufnahme – auf einen Bildschirmadapter. Im Normalfall wird das Gerät immer von einem Host-PC aus über eine serielle oder eine Ethernet-Verbindung bedient.

Flash-Karte

Als Massenspeicher dient eine 224 MB große Flash-Karte, die über eine Standard-IDE-Schnittstelle wie eine Festplatte angesprochen werden kann. Sie dient als Speicher für die Bordrechnersoftware sowie die vollständigen aufgenommenen Messdaten. Eine normale Festplatte könnte hier nicht verwendet werden, da sie aus physikalischen Gründen bei niedrigem Luftdruck nicht arbeiten könnte.

A/D-Wandlerkarte für TDL-Signale (AIM16)

Diese Karte (*Analogic* AIM16) dient zur Aufnahme der TDL-Singale. Die 16-Bit A/D-Wandlerkarte im PC/104-Format verfügt über einen Mulitplexer-Eingang mit acht differenziellen Kanälen (wahlweise auch 16 *single ended*-Eingänge). Die maximale Summenabtastrate beträgt 100 kHz. Auch die quasi-paralleler Aufnahme mehrerer (N) Kanäle ist möglich; dann beträgt die maximale Abtastrate $\frac{100\,\mathrm{kHz}}{N}$ pro Kanal.

Die Karte ist – bei sehr kleinem Kalibrierungsfehler – für den Temperaturbereich $-40\,^{\circ}\mathrm{C}$ bis $+85\,^{\circ}\mathrm{C}$ spezifiziert.

Multi-I/O-Karte (DMM32)

Diese PC/104-Karte umfasst einen 32-Kanal, 16-Bit-A/D-Wandler (verwendet für die Housekeeping-Datenaufnahme), vier D/A-Kanäle mit 12 Bit Auflösung (verwendet für die Laserstabilisierung) und eine 24-Bit-Digital-I/O-Einheit (verwendet zur Ausgabe von Housekeeping-Steuersignalen).

Wärmeabfuhr

Bei den Drücken bis hinunter zu ca. 7 hPa, bei denen die Bordelektronik betrieben wird, ist die Wärmekapazität der Luft und damit die unter Normalbedingungen dominierende Wärmeabfuhr durch freie Konvektion stark reduziert. Bei Bauteilen, die mehr als einige Milliwatt Leistung umsetzen, muss dies beachtet werden. Die höchsten Leistungsdichten werden im Rechnermodul und im Spannungswandler-Modul umgesetzt. Folgende Vorkehrungen wurden getroffen:

- Die CPU des Bordrechners (ca. 3 W Leistungsumsatz), der CPU-Spannungsregler (ca. 1.5 W) und die CPU des GPS-Moduls werden durch Alumiumblöcke gekühlt, die die Wärme an das Seitenblech (100×160 mm) des Rechnermoduls abgeben.
- Hinter dem Rechnermodul sitzt ein relativ groß dimensionierter Ventilator, der für einen Luftstrom durch das Rechnermodul sowie für eine Zwangskonvektion im gesamten Elektronik-Gehäuse sorgt.
- Durch die Auslegung der Isolation wird die mittlere Temperatur im Gehäuse bei niedrigen Werten (z.B. $-5\,^{\circ}\mathrm{C}$) gehalten; dies verhindert eine Überhitzung von kleineren Einzelkomponenten bei relativ schlechtem Wärmeaustausch.

An kritischen Stellen wurden durchweg Komponenten verwendet, die für den Bereich $-40\,^{\circ}\mathrm{C}$ bis $+85\,^{\circ}\mathrm{C}$ spezifiziert sind. Grundsätzlich muss insbesondere im Hinblick auf die Kalibrierung beachtet werden, dass die Elektronik großen Temperaturschwankungen ausgesetzt ist.

5.4.2 Software des Bordrechners

Aus dem Hardware-Konzept des Gerätes, dem gemäß der Einsatz von Hardware-Komponenten minimiert wurde und ein einziger zentraler Prozessor im Multitasking-Betrieb parallel alle Datenaufnahme- und Steuerungsfunktionen übernimmt, ergeben sich besondere Aufgaben an das Betriebssystem und die Konzeption der Steuersoftware.

Betriebssystem (RT-Linux)

Mehrere der Aufgaben sind zeitkritisch, d.h. manche Aktionen müssen zu bestimmten, genau definierten Zeitpunkten ausgelöst werden, und Programmroutinen dürfen nur zu bestimmten Zeitpunkten und nicht beliebig lange unterbrochen werden.

Solche Anforderungen werden allgemein von sog. *Realtime*-Betriebssystemen erfüllt. Die grundlegende Anforderung an solche Systeme ist, dass eine Reaktion auf externe Ereignisse jeweils innerhalb einer bestimmten, kurzen Zeitspanne garantiert werden kann.

Das hier verwendete, kostenlos erhältliche Betriebssystem RT-Linux (*Realtime-Linux*) [*Barabanov* 1997] ist ein sog. *Hard-Realtime*-Betriebssystem, bei dem Reaktionszeiten in der Größenordnung von wenigen Mikrosekunden erreicht werden können.

RT-Linux ist ein Zusatz zum Betriebssystem Linux und unterscheidet sich in seiner Architektur von anderen Realtime-Systemen: statt einem kompletten Betriebssystem handelt es sich um einen Realtime-fähigen Mikro-Kernel, der mit der höchsten Priorität vom Prozessor ausgeführt wird und einer Anzahl von speziell dafür programmierten Programmroutinen (*Realtime-Tasks*) entsprechend diesen zugewiesenen Prioritäten Rechenzeit zuteilt. Die Prioritäten werden dabei strikt eingehalten, d.h. es wird zu jedem Zeitpunkt die Task mit der höchsten Priorität ausgeführt, die sich nicht im Wartezustand befindet.

Das normale Linux-System gilt dabei als Task mit der niedrigsten Priorität und kommt immer dann zum Zuge, wenn alle Realtime-Tasks im Wartezustand sind. Vorteil dieses Konzeptes ist, dass das (nur begrenzt Realtime-fähige) Linux-System mit sehr wenigen Änderungen komplett übernommen werden kann. Da es von Realtime-Tasks jederzeit unterbrochen werden kann, ist garantiert, dass seine Aktivitäten den zeitlich korrekten Ablauf der Realtime-Tasks nicht stören können. Hervorzuheben ist allerdings, dass die Realtime-Anforderungen nur für die speziell als solche programmierten Realtime-Tasks erfüllt sind, nicht für normale Linux-Prozesse.

Als Kommunikationsmechanismus zwischen Realtime-Tasks und normalen Linux-Prozessen stellt das System sog. Realtime-FIFOs bereit, die Datenströme in beide Richtungen übertragen und nach dem “First-in-first-out”-Prinzip puffern können.

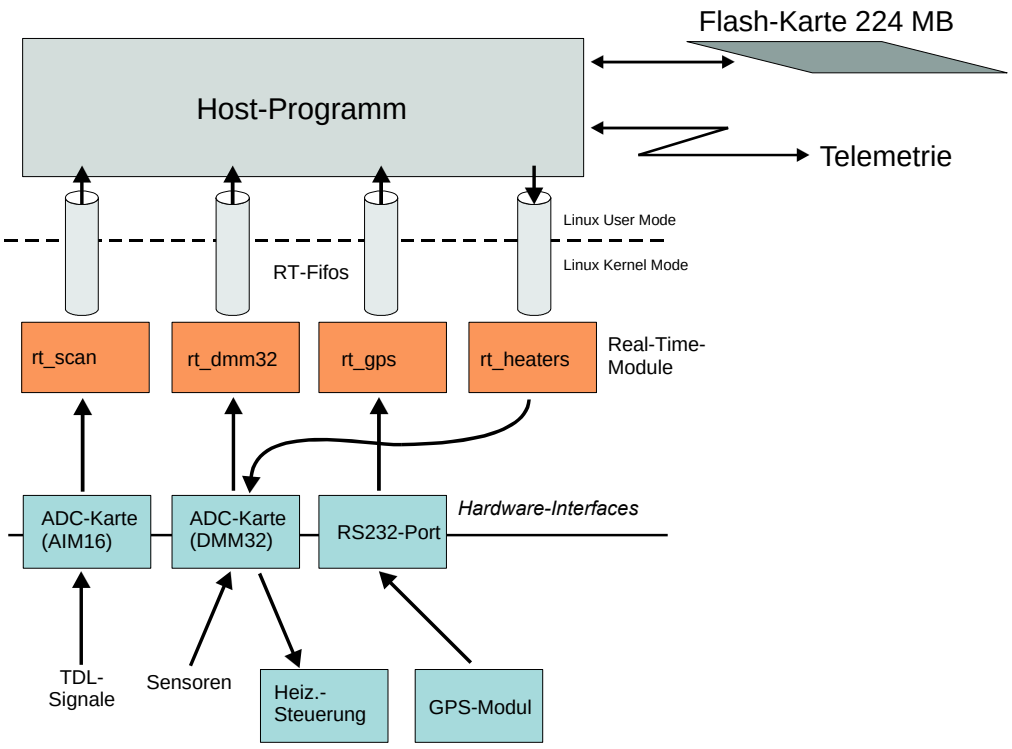

Abbildung 5.8: Übersicht über die Grundstruktur der Bordrechner-Software.

Grundstruktur der Software: Real-Time-Module und Host-Programm

Bei der Konzeption der Software wurden diejenigen Programmkomponenten, die Realtime-fähigkeit benötigen, abgetrennt und diese als Realtime-Module implementiert. Entsprechend der typischen Reaktionszeit, die diese Aufgaben benötigen, wurden ihnen folgende Prioritäten zugewiesen:

Modulname	Aufgabe	Priorität[10]
	Interrupt-Behandlungsroutinen	höchste
`rt_aim_scan`	TDL-Triggerung	4
`rt_aim_scan`	TDL-Datenaufnahme	5
`rt_linelock`	Linelock	6
`rt_gps`	GPS-Datenaufnahme und Zeitsynchronisation	7
`rt_house`	Housekeeping-Datenaufnahme	8
`rt_heaters`	PWM-Steuerung für Heizungen	9
`rt_control`	RT-Statusmeldungen	10
(`flight`)	nicht zeitkritische Aufgaben (Linux-Prozess)	keine

5.4.3 GPS-Empfänger

Im Rechnermodul ist ein miniaturisiertes 12-kanaliges GPS-Empfängermodul (Typ *Conexant*[11] *Jupiter*) untergebracht. Es wird über eine Interface-Schaltung, die mit auf der Signalplatine integriert ist (siehe Anhang Abb. 10.10) an eine RS232-Schnittstelle des Bordrechners angepasst. Die Interface-Schaltung besteht hauptsächlich aus einem Pegelwandler (MAX232) zur Umsetzung zwischen RS232- und TTL-Signalpegeln. Über die Datenleitung (RX, *receive Data*) werden die GPS-Positionsdaten und Statusinformationen als serieller Datenstrom im Conexant/Rockwell-eigenen Binärformat übertragen. Über die TX-*(transmit data)*-Leitung könne Steuerbefehle an das Modul gesendet werden. Das TMARK-Signal, das über die hierfür umfunktionierte DSR-Leitung der Schnittstelle übertragen wird, liefert einmal pro Sekunde einen exakt UTC-synchronen Impuls. Dieser wird im als Realtime-Modul ausgeführten GPS-Treiber ausgewertet, so dass die interne Systemzeit exakt in UTC umgerechnet werden kann. Über die DTR-Leitung kann ein Hardware-Reset des GPS-Moduls durchgeführt werden.

Das GPS-Modul ist mit einer Aktivantenne verbunden, die beim Flug an der Oberseite der Gondel befestigt wird.

5.5 Laserstabilisierung

Um die Position der Absorptionslinien in der Mitte des Abtastbereiches zu halten, wird ein zweistufiger Regelmechanismus verwendet, der die Peltier-Elemente der Laser als

[10] Niedrigere Zahlen entsprechen höherer Priorität.
[11] ehemals Rockwell

Stellglied benutzt.

Die Temperatur der Laserdioden wird zunächst durch eine analoge Regelschleife vom P-Typ (proportionale Regelcharakteristik) stabilisiert. Diese ist im Laser-Temperaturreglermodul[12] realisiert und verwendet als Istwertgröße den integrierten Temperatursensor (AD590) des Lasers. Abweichungen von einem vorgegebenen Sollwert werden proportional verstärkt und beeinflussen den Strom des Peltier-Elements. Da der Regler nicht über einen Integralterm verfügt, bleibt im Allgemeinen eine Restabweichung vom Sollwert, die von der Umgebungstemperatur abhängt.

Neben dieser Restabweichung können auch eine eventuelle Drift der Laserdiode sowie kleine Temperaturunterschiede zwischen Temperatursensor und dem Laserchip[13] dazu führen, dass die Emissionswellenlänge des Lasers trotz Temperaturstabilisierung vom Sollwert abweicht.

Um dies auszugleichen und den Wellenlängen-Scanbereich um die Absorptionslinie zentriert zu halten, wird eine übergeordnete zweite, in Software realisierte Regelschleife vom I-Typ (Integrierende Regelcharakteristik) eingesetzt, die die tatsächliche, im Signal der Line-Lock-Zelle beobachtete Linienposition als Regelgröße verwendet und diese somit stabilisert. Nach jedem Mittelungszyklus der Datenaufnahme (d.h. alle $\Delta T = 0.3 - 2.1$ Sekunden) wird die Linienposition aus dem Signal der Line-Lock-Zelle numerisch extrahiert und dient als Eingabewert der unten beschriebenen Regelung.

5.5.1 Berechnung der Linienposition

Zur Berechnung der Linienposition wäre ein Fit-Algorithmus wie bei der Auswertung ungünstig, da dieser für einen Einsatz mit Real-Time-Anforderungen zu lange Berechnungszeiten in Anspruch nehmen kann. Statt dessen wird ein direkt berechenbarer Algorithmus verwendet, der auf dem Schwerpunkt der Linie basiert. Dieser kann unter allen Bedingungen in einem kurzen, festen Zeitintervall berechnet werden.

Als Eingabedaten dient das direkt aufgenommene Signal des Linelock-Detektors, das über eine aufsteigende Flanke der Modulationsrampe aufgenommen oder über wenige Perioden gemittelt wurde; dieses ist proportional zur direkten Laserintensität abzüglich der Absorption der Linelock-Zelle. Zur Berechnung wird wie folgt vorgegangen:

1. Zunächst wird das Spektrum, das aus typisch 216 äquidistant in der Zeit bzw. optischen Frequenz liegenden Datenpunkten y_i besteht, in drei Bereiche „Links“ (11 Punkte), „Mitte“ (190 Punkte) und „Rechts“ (11 Punkte) eingeteilt (die jeweils zwei äußersten Punkte werden nicht verwendet). Dabei sollte die Absorptionslinie vollständig im mittleren Bereich liegen.

[12] Schaltbild siehe Anhang, 10.3.

[13] Dies ist denkbar, obwohl der Temperatursensor mit in das Gehäuse der Laserdiode eingebaut ist: Eine Wärmeableitung über die Anschlussdrähte könnte zu einer differentiellen Abkühlung führen, die wesentlich von der Umgebungstemperatur im optischen Kopf abhängt.

2. Mit den Punkten in den äußeren Bereichen wird eine eine lineare Regression berechnet. Da die Punkte äquidistant liegen und als unabhängige Größe x nur der Index verwendet wird, können hierfür folgende Gleichungen verwendet werden:

$$x_l = \frac{1}{N_{\text{Links}}} \sum_{i \in \text{Links}} i = 7 \tag{5.8}$$

$$x_r = \frac{1}{N_{\text{Rechts}}} \sum_{i \in \text{Rechts}} i = 208 \tag{5.9}$$

$$y_l = \frac{1}{N_{\text{Links}}} \sum_{i \in \text{Links}} y_i \tag{5.10}$$

$$y_r = \frac{1}{N_{\text{Rechts}}} \sum_{i \in \text{Rechts}} y_i \tag{5.11}$$

$$y_i^0 = y_l + \frac{(i - x_l)(y_r - y_l)}{x_r - x_l}. \tag{5.12}$$

   Die y_i^0 stellen nun die Messwerte dar, die das Spektrum ohne Absorption hätte.

3. Mit y_i und y_i^0 im mittleren Bereich des Spektrums wird nun dessen „Schwerpunkt“ berechnet, wobei das Quadrat der relativen Absorption $(y_i^0 - y_i)/y_i^0$ als Gewicht eingeht; außerdem wird noch eine Gewichtssumme ΣW berechnet:

$$\Sigma W = \sum_{i \in \text{Mitte}} \left(\frac{y_i^0 - y_i}{y_i^0} \right)^2 \tag{5.13}$$

$$x_{\text{Linie}} = \frac{1}{\Sigma W} \sum_{i \in \text{Mitte}} (i - \frac{N}{2} \left(\frac{y_i^0 - y_i}{y_i^0} \right)^2 \tag{5.14}$$

x_{Linie} stellt nun die Linienposition relativ zur Mitte des Spektrums (Sollposition, Index $\frac{N}{2}$) dar; ein Test des Algorithmus zeigte, dass der Wert in guter Näherung mit der tatsächlichen Linienmitte übereinstimmt, solange diese sich innerhalb des Abtastbereiches befindet.

Das Berechnungsverfahren ist auch relativ stabil gegenüber Störungen (Rauschen oder Spikes) im Eingangssignal; es erfüllt somit gut die Anforderungen für die Stabilisierung der Linienposition.

Die Gewichtssumme ΣW ist ein Maß für das Integral über die Absorptionstiefe; es muss annähernd konstant bleiben, solange sich die Linie im Abtastbereich befindet.

Die tatsächliche Implementierung des Verfahrens (siehe Listing der Funktion `linepos` im Anhang, 10.3) verwendet zur Optimierung der Rechenzeit anstelle von Fließkomma-

aussschließlich 32-Bit-Integer-Arithmetik; hierbei sind einige zusätzliche Faktoren notwendig, um Überlauf oder Verlust der Genauigkeit zu vermeiden.

Der Rückgabewert $p_{\mathrm{ist}} = 10\,x_{\mathrm{Linie}}$ der Funktion `linepos`, ebenfalls ein 32-Bit-Integerwert, ist als mit 10 multiplizierter Index zu verstehen (die Position kann somit auch einen gebrochenen Wert haben, was eine feinere Regelung erlaubt). Die Sollposition (Mitte des Spektrums) entspricht dem Wert Null.

5.5.2 Implementierung der I-Regelschleife

Der Zweck der Linelock-Regelschleife ist die Korrektur von langfristigen Abweichungen (Drift) der Laserwellenlänge. Sie ist dementsprechend als langsam reagierende, reine I-Regelschleife ausgelegt. Die Abweichung wird integriert und liefert den Korrekturwert C_{LL} (im Programm bezeichnet als `ll_corr`) gemäß:

$$C_{\mathrm{LL}} = \frac{S_{\mathrm{LL}}}{\Delta t} \int_{t_0}^{t} p_{\mathrm{ist}}(t')dt'. \tag{5.15}$$

Δt ist dabei das o.g. Zeitintervall, $S_{\mathrm{LL}} \approx 15$ ist die Empfindlichkeit der Regelschleife, die per Telekommando angepasst werden kann.

C_{LL} wird als Integer-Wert an einen 12-Bit D/A-Wandler ausgegeben und vom Temperaturregler-Modul in eine Korrektur δT_{LL} des Temperatur-Sollwertes der primären P-Regelschleife umgesetzt gemäß

$$\begin{aligned} \delta T_{\mathrm{LL}} &= \frac{5\,\mathrm{V}}{2048} \cdot 1.0\,\frac{\mathrm{K}}{\mathrm{V}} \cdot C_{\mathrm{LL}} \\ &= 2.44 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{K} \cdot C_{\mathrm{LL}}. \end{aligned} \tag{5.16}$$

Dieser Mechanismus führt zu einer Korrektur der Linienposition, falls in der primären Regelschleife eine bleibende Abweichung der Linienposition auftreten sollte. Die Gewichtssumme ΣW wird mit einem Schwellwert verglichen; wenn dieser unterschritten ist, wird die Regelschleife unterbrochen und C_{LL} konstant gehalten. So wird ein ungewolltes Einregeln auf benachbarte, schwächere Absorptionslinien verhindert.

Unter ruhigen stratosphärischen Flugbedingungen hält der Regelmechanismus die Linienposition stabil innerhalb eine Schwankungsbreite von ca. ± 100 MHz für H_2O bzw. ± 200 MHz für CH_4. In der Troposphäre treten aufgrund der starken Temperaturgradienten größere Abweichungen bis max. 500 MHz auf.

Die Abweichungen werden dominiert durch Regelabweichungen höherer Ordnung, die durch die zeitlichen Ableitungen der Umgebungstemperatur verursacht werden. Eine aufwändigere Regelung könnte evtl. noch die Stabilität verbessern; allerdings ist die Stabilität für den verwendeten Auswertealgorithmus völlig unproblematisch, da dieser die Nullpunktabweichung der Linienposition berücksichtigt.

5.6 Integration in die Gondel

5.6.1 Auswahl des Vehikels

Die Auswahl der Ballongondel (bzw. allgemeiner der Plattform) für den Mitflug des Instrumentes wird im Wesentlichen durch folgende Kriterien bestimmt:

Transportkapazität: Für das Gerätegewicht von ca. 25 kg muss ausreichend freie Transportkapazität vorhanden sein, ohne dass z.B. ein größerer Ballon verwendet werden muss (hohe Zusatzkosten für den Mitflug).

Telemetrieverbindung: Eine Telemetrie/Telekommando-Verbindung zur Überwachung und Steuerung ist insbesondere für die ersten Flüge des Instrumentes vorteilhaft. Bei späteren Flügen kann hierauf evtl. auch verzichtet werden.

Trajektorie: Eine für In-Situ-Messungen optimierte Trajektorie mit kurzem Aufenthalt in Float-Höhe und kontrolliertem Abstieg ($2 - 5\,\mathrm{m/s}$) bis zur Tropopause ist wünschenswert; hiermit wird die Messzeit für die interessierende stratosphärische Profilmessung verlängert und somit das Signal/Rauschverhältnis bzw. die Höhenauflösung verbessert.

H_2O-Kontaminationsvermeidung: Bei stratosphärischen H_2O-Messungen sind besondere Maßnahmen erforderlich, um Kontamination durch den Ballon (insbes. Gasabgabe während des Aufstieges und im Float) und die Nutzlast selbst (adsorbiertes Wasser) auszuschließen. Dies bedeutet einen offenen Aufbau der Gondel sowie die Vermeidung poröser Oberflächen (z.B. Isoliermaterialien). Entsprechende Anforderungen müssen an alle mitfliegenden Geräte gestellt werden.

Die vom Institut für Stratosphärische Chemie (ICG-1) des Forschungszentrum Jülich betriebene TRIPLE-Gondel erfüllt alle diese Voraussetzungen. Da alle Messgeräte an Bord In-Situ-Messgeräte sind und insbesondere ein weiteres Hygrometer (FISH, C.Schiller/S.Rohs, ICG-1) vorhanden ist, wurde bei der Konzeption auf die Kontaminationsvermeidung besonderer Wert gelegt.

5.6.2 Einbauort von Messzelle und Elektronik

Um eine möglichst weitgehende Kontaminationsfreiheit der H_2O-Messung zu erreichen, wurde für die Messzelle ein möglichst niedriger Einbauort angestrebt, so dass während des für die H_2O-Messung wichtigen Abstiegs möglichst wenige Komponenten der Gondel auf der Luvseite des Messortes liegen. Abb. 5.9 zeigt die Einbaulage der Zelle. Sie befindet sich ca. 1 m über der Unterkante der Gondel. Direkt unterhalb der Zelle befinden sich lediglich einige Aluminiumteile der Gondelstruktur mit blanker Oberfläche. Diese können höchstens eine geringe Menge adsorbierten Wassers freisetzen.

Abbildung 5.9: Die in die Gondel eingehängte Messzelle. Im Hintergrund die drei anderen Instrumente der TRIPLE-Gondel.

Das Elektronikgehäuse ist, wie auch die Elektronikeinheiten der anderen Messgeräte, in einem Metallkäfig im oberen Teil der Gondel aufgehängt. Evtl. hiervon freigesetztes Wasser wird daher während des Abstiegs direkt von den Messgeräten wegtransportiert.

5.6.3 Befestigung

Die Befestigung der Zelle in der Gondel verdient einige Aufmerksamkeit, da die Struktur der Zelle eine gewisse Empfindlichkeit gegen Scherkräfte aufweist, so dass übergroße Kräfte zu optischer Dejustage führen können.

In die Aufhängung der Messzelle sind Federdämpfungselemente integriert, einerseits um während des Fluges störende Vibrationen fern zu halten, andererseits um den Landungsschock zu absorbieren. Zug- und Torsionskräfte auf die Zellenstruktur sind insbesondere während des Starts und des Fluges zu vermeiden, da sie zu einer optischen Dejustage führen können. Für die beiden oberen Dämpfer, die das Gewicht des optischen Kopfes und damit das Hauptgewicht der Messzelle tragen, wurde eine Kombination aus Metallfedern zur Schwingungsdämpfung und einem Gummischlauch als Schockabsorber, für die wesentlich größeren auftretenden Kräfte bei der Landung, verwendet. Für die Landung ist auch eine stabile, jedoch gedämpfte seitliche Fixierung wichtig, da hier unkontrollierte Beschleunigungen in allen Richtungen auftreten können.

5.7 Telemetriesystem und Bodenstation

5.7.1 Das CNES-Telemetriesystem

Seitens der CNES wird ein Telemetriesystem zur Verfügung gestellt, das je einen Kanal für *Uplink* und *Downlink* in Form einer seriellen RS232-Übertragung mit einer Datenrate von 9600 bps (entsprechend 960 Zeichen pro Sekunde) zur Verfügung stellt. Die Übertragung erfolgt weitgehend transparent, allerdings ist für den Uplink-Kanal wegen der begrenzten physikalischen Übertragungsrate die Anzahl der tatsächlich übertragenen Zeichen auf ca. 150 Zeichen pro Sekunden limitiert; auch für den Downlink-Kanal sind unter Umständen kurze Unterbrechungen des Datenstroms notwendig.

Der Uplink-Kanal wird hier für die Übertragung von (kurzen) Telekommandos benutzt; der Downlink-Kanal für TDL-Spektren, Housekeeping-Daten und Statusmeldungen des Gerätes, im Folgenden unter „Telemetriedaten“ zusammengefasst.

5.7.2 Dynamisches Telemetrie-Multiplexing

Im Bordrechner fallen die Telemetriedaten in Form von Datenblöcken verschiedenen Typs an, deren Datenvolumen die zur Verfügung stehende Übertragungskapazität deutlich überschreiten kann. Daher wird eine Auswahl getroffen, die das verschieden große

Datenvolumen und die unterschiedliche „Wichtigkeit“ der verschiedenen Blocktypen berücksichtigt. So kann z.B. eine einmalige Meldung des Flugprogramms eine wichtige Information enthalten, während ein Ausfall einiger Housekeeping-Datenblöcke leicht verkraftet werden kann. Um zu vermeiden, dass durch Daten eines einzigen Typs, von denen ein hohes Volumen anfällt, die Übertragung der anderen Blocktypen praktisch blockiert werden kann, wird auch das bisherige Übertragungsvolumen der einzelnen Blocktypen berücksichtigt.

Die Bearbeitung der Datenblöcke erfolgt nach folgendem Algorithmus:

Warteschlange: Anfallende Datenblöcke werden zunächst, nach Typ sortiert, in einer Warteschlange zwischengespeichert, wobei die Anzahl der Blöcke N_Q in jeder Warteschlange limitiert ist. Ist diese überschritten, wird der jeweilige Datenblock verworfen.

Auswahl der Datenblöcke: Immer dann, wenn ein neuer Block gesendet werden kann (d.h. im Ausgabepuffer des Betriebssystems genügend Platz ist), wird derjenige der zwischengespeicherten Blöcke zum Senden ausgewählt, dessen Blocktyp in der näheren Vergangenheit am wenigsten Übertragungsvolumen verursacht hat. Hierdurch wird die Nutzung der Übertragungskapazität möglichst gleichmäßig auf die Blocktypen verteilt. Ein Gewichtungsfaktor W erlaubt dabei jedoch, das einem Blocktyp zustehende Volumen zu modifizieren.

Vor jedem gesendeten Block wird ein Header übertragen, der einen Typencode, die Größe in Bytes und eine Prüfsumme enthält. Die Blocktypen sind:

Blocktyp	Typencode	Beschreibung	W	N_Q
Scan	2	TDL-Spektren	1	2
GPS	3	GPS-Daten	1	5
House	4	Housekeeping-Daten	1	5
House-Header	5	Housekeeping-Datenstruktur	1	5
Message	6	Meldungen des Bordrechners	1	16

5.7.3 Aufbau der Bodenstation

Die Bodenstation besteht aus einem „Bodenrechner“ und einem „Protokollrechner“. Die gesamte Datenanzeige und Steuerung (über Telekommandos) während des Fluges erfolgt unter normalen Bedingungen vom Bodenrechner aus über die RS232-Telemetrieverbindung (TM- und TC-Kanal).

5.7.4 Datenempfang (Programm `receiver`)

Das Programm `receiver` empfängt den binären Telemetrie-Datenstrom über die RS232-Schnittstelle des Bodenrechners und zerlegt diesen wieder in die einzelnen Da-

tenblöcke. Mit Hilfe der Prüfsumme werden fehlerhaft übertragene Datenblöcke erkannt und diese verworfen. Alle fehlerfreien Datenblöcke werden nach ihrer Typkennzeichnung sortiert und in den entsprechenden Dateien abgelegt:

Blocktyp	Dateiname	Inhalt
Scan (2)	`yymmdd-hhmmss-scan.dat`	TDL-Spektren
House (4)	`yymmdd-hhmmss-house.dat`	Housekeeping-Daten
House-Header (5)	–"–	Housekeeping-Datenstruktur
GPS (3)	`yymmdd-hhmmss-gps.dat`	GPS-Daten
Message (6)	`yymmdd-hhmmss-msg.txt`	Meldungen des Bordrechners

`yymmdd-hhmmss` steht dabei für Datum und Uhrzeit beim Programmstart von `receiver`. Die Scan-, House- und GPS-Daten werden jeweils in speziellen Binärformaten abgelegt, identisch mit dem vom Bordrechner verwendeten Format, das von der Anzeige- und Auswertesoftware eingelesen wird. `yymmdd-hhmmss-msg.txt` ist eine direkt lesbare ASCII-Textdatei.

5.7.5 Anzeigeprogramm TDL-Daten (`scanview`)

Dieses Programm (Abb. 5.10) stellt den komplexesten Teil der Boden-Software dar. Es dient einerseits zur visuellen Überwachung und Vorauswertung der aufgenommenen Spektren in Echtzeit während des Fluges, andererseits wird auch die im nächsten Kapitel beschriebene endgültige Auswertung damit durchgeführt. Als Eingangsdaten des Programms werden die von `receiver` oder auf der Flash-Karte des Bordrechners abgelegten `scan`-Dateien gelesen. Dabei können die Daten in allen Verarbeitungsschritten grafisch dargestellt werden:

- Die Rohdaten, d.h. Spannungswerte der acht ADC-Eingänge
- Die daraus berechnete optische Dichte (OD-Spektrum)
- Das nach Fit-Parametern berechnete OD-Spektrum
- Das berechnete OD-Spektrum minus den polynomischen Untergrund
- Das gemessene OD-Spektrum minus den polynomischen Untergrund
- Den polynomischen Untergrund einzeln
- Das Fit-Residuum.

Angezeigt werden ferner die Parameter der Datenaufnahme, die Aufnahmezeit, Lufttemperatur und -Druck, die optische Dichte im Maximum der Absorptionsline (*Peak*) und die mittlere Stärke des Fit-Residuums (*RMS* – Root Mean Square, quadratisches Mittel). Zum Feinabgleich des Auswertealgorithmus können verschiedene Berechnungsparameter variiert werden; insbesondere können die Vorgabewerte für die Fit-Parameter festgelegt und jeder Parameter als „fest“ oder „variabel“ definiert werden.

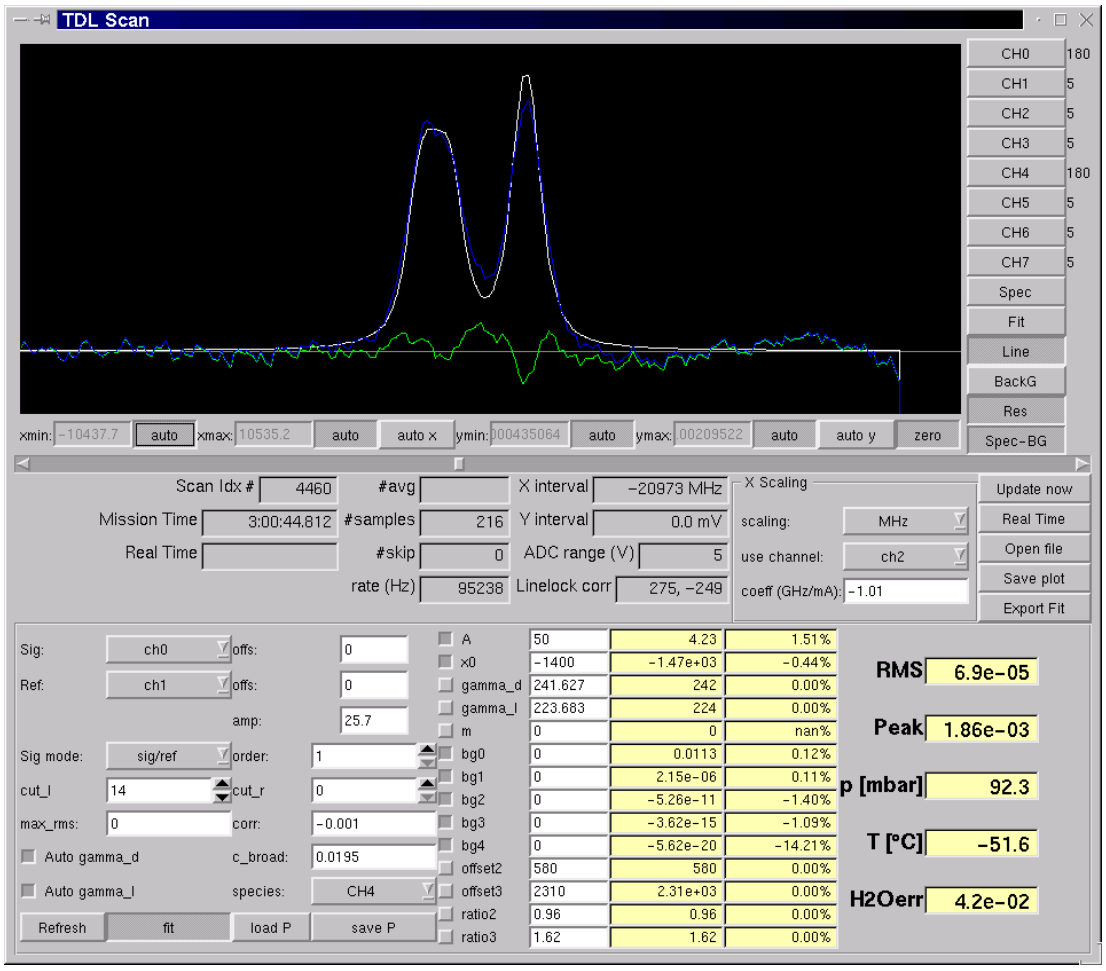

Abbildung 5.10: Das Programm `scanview` mit einem während dem Flug Aire-sur-l'Adour 2001 aufgenommenen Methan-Spektrum in der Stratosphäre (bei 92 hPa); es handelt sich um eine Gruppe von vier Absorptionslinien verschiedener Stärke. Die Kurven zeigen die optische Dichte nach Subtraktion des polynomischen Untergrundes, die nach den Fit-Parametern berechnete Form der Absorptionslinie, und das Residuum des Fits.

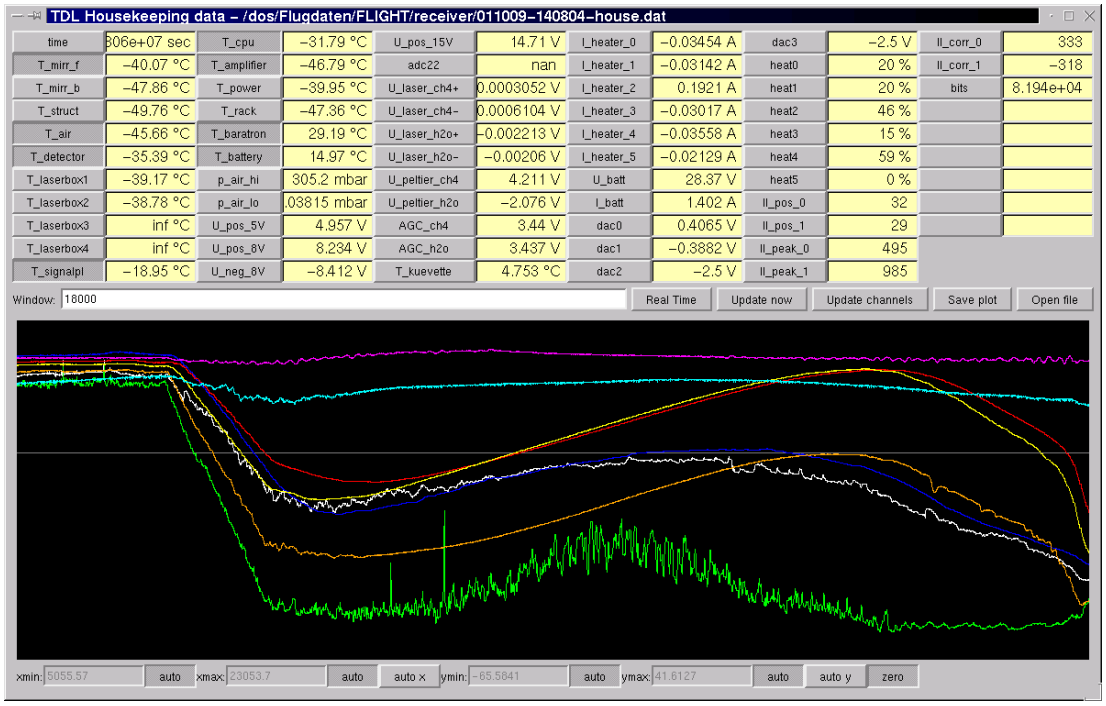

Abbildung 5.11: Die grafische Darstellung zeigt den zeitlichen Verlauf verschiedener Temperaturen während der Mission in Aire-sur-l'Adour 2001 beginnend einige Zeit vor dem Start bis kurz nach Wiedereintritt in die Troposphäre (Herunterfahren des Bordrechners); der plötzlich einsetzende Temperaturabfall markiert den Zeitpunkt des Ballonstarts. Die unterste Kurve stellt die Temperatur der umgebenden Luft dar.

5.7.6 Anzeigeprogramm Housekeeping-Daten (`houseview`)

Dieses Programm dient zur Echtzeit-Anzeige der Housekeeping-Daten während des Fluges zur Überwachung der Systemfunktion sowie bei der nachträglichen Datenauswertung. Außer der numerischen Anzeige (im oberen Teil des Fensters) können beliebige Werte zur grafischen Ausgabe selektiert werden. Insgesamt können folgende Daten angezeigt werden:

5.7.7 Telekommando (Programm `tc`)

`Tc` dient sendet vom Bediener eingegebene Telekommandos über die RS-232-Schnittstelle und das CNES-Telemetriesystem an den Bordrechner. Jedes empfangene Telekommando wird durch den Bordrechner über eine Telemetriemeldung bestätigt. `Tc` und `receiver` arbeiten jedoch völlig unabhängig voneinander.

5.7.8 Protokollrechner (Programm `tmdump`)

Der Protokollrechner (oder „Bitstream-Rechner“) erhält über eine Weiche ebenfalls das TM-Signal zugeführt und ist dediziert für die Aufgabe, den Telemetrie-Datenstrom in unverarbeiteter Form mitzuprotokollieren. Im Falle eines Ausfalls des Bodenrechners oder seiner Software kann die Protokolldatei zur Rekonstruktion der Daten oder zur nachträglichen Fehlerdiagnose verwendet werden. Die Protokollierung erfolgt ebenfalls unter Linux mit dem Programm `tmdump`, das Teil der TDL-Software ist.

5.8 Charakteristika des TDL-Spektrometers

Gesamtgewicht	ca. 25 kg (incl. Batterien)
Abmessungen	ca. 25 cm ∅ × 78 cm (optischer Teil)
	ca. 50 × 15 × 32 cm (Elektronik)
Leistungsaufnahme	ca. 40 W (im Mittel)
	ca. 70 W (Spitzenwert)
Telemetrieverbindung	RS-232, Uplink und Downlink 9600 bps
Basislänge	544 mm

	CH_4	H_2O
Messwellenlänge	1648.2 nm	1392.53 nm
Absorptionslänge	74.0 m	35.9 m
Abtastbereich	±8.5 GHz	±7.5 GHz
Rauschamplitude (RMS)	$0.5 - 2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
MDA[14]	$4 - 8 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$
Statist. Fehler	0.05 − 0.6 ppm	0.15 − 0.5 ppm
Syst. Fehler	0.04 − 0.06 ppm	0.15 − 0.3 ppm
Angaben für Druckbereich	> 10 hPa bis Tropopause	> 20 hPa bis Tropopause

[14] Als MDA (Minimal detectable absorption) wird hier der statistische Fehler (1σ) der Fit-Auswertung bezeichnet, umgerechnet in die Absorptionstiefe in der Linienmitte, bzw. die maximale Absorptionstiefe des Multipletts für Methan.

Kapitel 6

Datenauswertung

Die von der Bord-Software aufgezeichneten Spektren werden sowohl auf der Flashkarte als auch auf der Bodenstation in einem Format abgelegt, bei denen die einzelnen Messwerte durch 32-Bit Integerwerte dargestellt werden. Dieses Kapitel beschreibt die weitere Behandlung dieser Daten, insbesondere die Gewinnung von Höhenprofilen der Mischungsverhältnisse von CH_4 und H_2O. Abb. 6.1 und 6.2 zeigen eine Übersicht der Auswerteprozedur für CH_4 bzw. H_2O.

6.1 Mathematische Beschreibung der analogen Signalverarbeitung

Die Daten werden zunächst unter Berücksichtigung der gültigen ADC-Einstellungen (diese sind in den Dateien ebenfalls mit abgelegt) mit der vom Hersteller vorgegebenen Formel in Spannungswerte (Einheit mV) übersetzt, die den Spannungen am Eingang der ADC-Karte entsprechen.

Für jede Spezies liegen dabei vier Signale vor, die unten näher beschrieben sind:

Symbol	Beschreibung	Kanal CH_4	Kanal H_2O
$U_D(t)$	Differenz-Signal	CH0	CH4
$U_T(t)$	Laserstrom-Steuersignal	CH1	CH5
$U_{I0}(t)$	Laserreferenz-Signal (I_0)	CH2	CH6
$U_{LL}(t)$	Linelock-Signal	CH3	CH7

6.1.1 Das Differenz-Signal

Das Differenz-Signal enthält die eigentliche Messinformation. Es wird vom Subtrahierer (siehe 5.2.5) aus den beiden von den AGC-Verstärkern auf gleiches Niveau skalierten Signalen des Signal- und des Referenzdetektors gebildet. Formal lässt es sich beschreiben

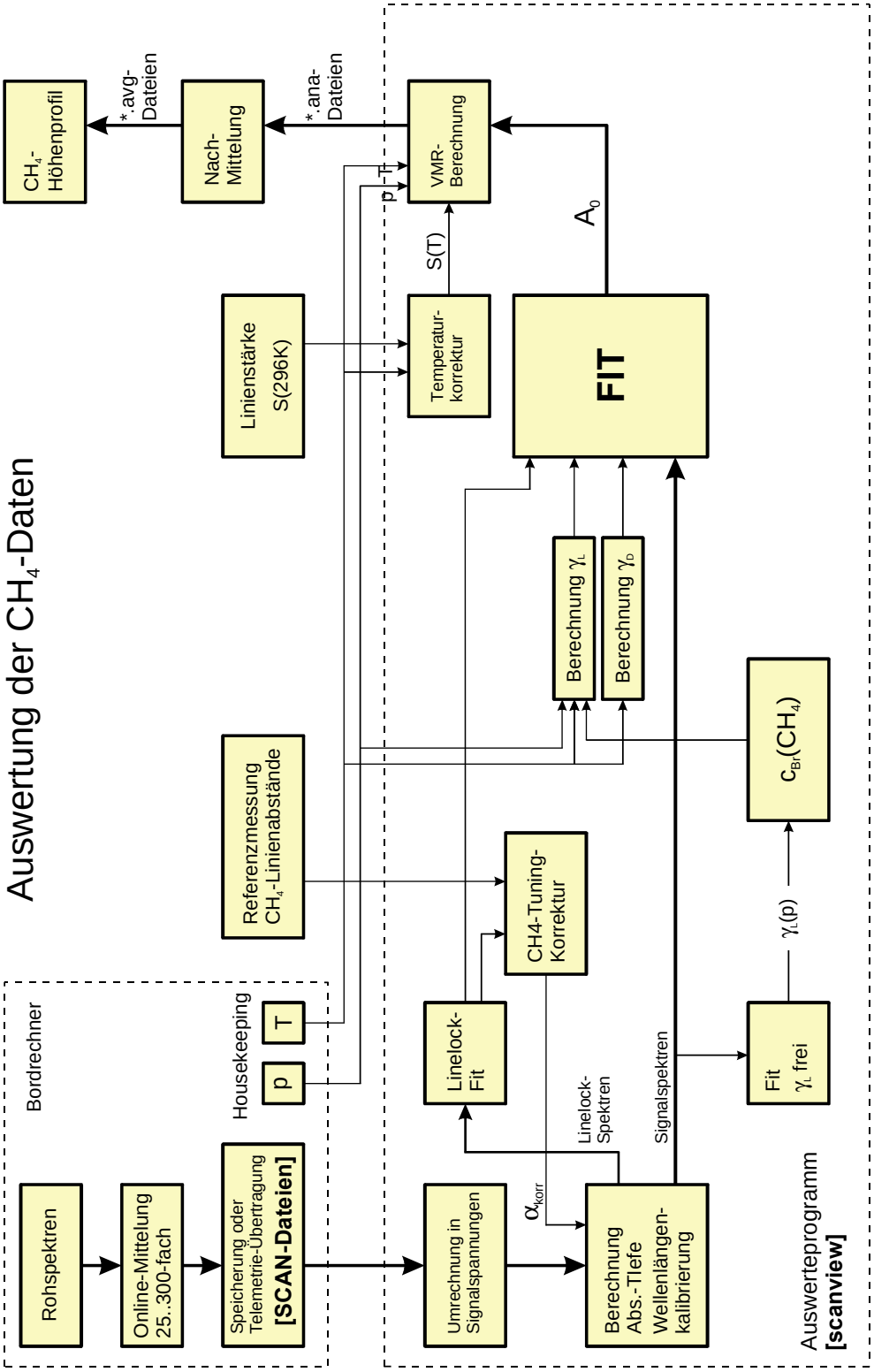

Abbildung 6.1: Übersicht über die Auswertung für Methan-Daten.

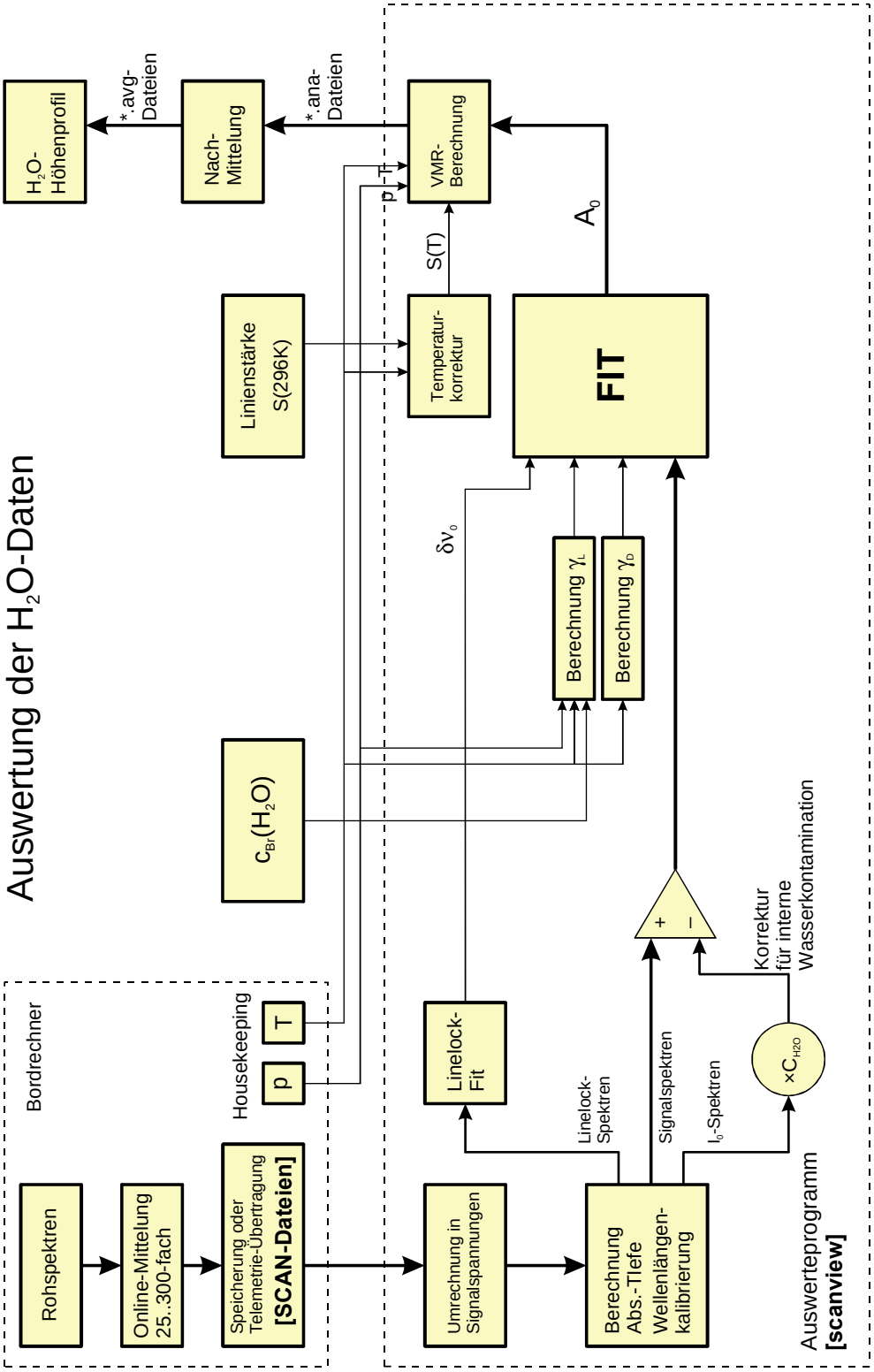

Abbildung 6.2: Übersicht über die Auswertung für Wasserdampf-Daten.

durch:

$$U_D(\delta\nu) = 25.7 \times [A_S V_S \cdot [1 - a(\delta\nu)]\, P_L(\delta\nu) - A_R V_R \cdot P_L(\delta\nu)] \tag{6.1}$$

Der Faktor 25.7 ist hierbei die Verstärkung des Subtrahierers; $P_L(\delta\nu)$ die instantane Laser-Ausgangsleistung und $a(\delta\nu)$ die instantane Absorptionstiefe.

Die Faktoren A_S und A_R beschreiben die Lichtdurchlässigkeit der Lichtpfade für Signal und Referenz ohne molekulare Absorption, die Empfindlichkeiten der Detektoren sowie die Verstärkungen der Vorverstärker. A_S und A_R können sich grundsätzlich auf langsamen Zeitskalen (einige Sekunden oder länger) ändern, z.B. durch folgende Einflüsse:

- Verschmutzung oder Dejustierung der Optik; mechanische Belastungen auf die Struktur der Herriott-Zelle
- Thermische Drift der Eigenschaften optischer Komponenten (z.B. Reflektivität des Strahlteilers)
- Thermische Drift des Detektors und der elektronischen Komponenten.

In diesem Zusammenhang werden A_S und A_R als konstant innerhalb jedes aufgenommenen Einzelspektrums angesehen.

V_S und V_R sind die momentanen Verstärkungen der AGC-Verstärker im Signal- bzw. Referenzpfad. Die AGC-Verstärker skalieren beide Signale auf den gleichen Mittelwert von 1.20 Volt. Solange die molekulare Absorptionstiefe in beiden Pfaden klein ist, ist die folgende Bedingung erfüllt:

$$A_S V_S = A_R V_R \tag{6.2}$$

6.1.2 Das Laserreferenz-Signal

Das Laserreferenz-Signal (üblich ist auch die Bezeichnung I_0) ist das Signal des I_0-Detektors, das vom AGC-Verstärker auf einen konstanten Mittelwert von 1.2 V skaliert wird.

$$U_{I0}(\delta\nu) = A_R V_R \cdot P_L(\delta\nu) \tag{6.3}$$

6.1.3 Das Linelock-Signal

Das Linelock-Signal ist lediglich durch den AGC-Verstärker auf den Mittelwert 1.2 V skaliert. Es wird beschrieben durch:

$$U_{LL}(\delta\nu) = [1 - a_{LL}(\delta\nu)]\, A_{LL} V_{LL} P_L(\delta\nu), \tag{6.4}$$

wobei a_{LL} als Absorptiontiefe der Linelock-Küvette und A_{LL}, V_{LL} analog zu A_S und V_S definiert sind.

6.1.4 Berechnung der Absorptionstiefe

Aus Gl. 6.2 folgt, dass die Absorptionstiefe unmittelbar aus den Signalen berechnet werden kan, gemäß:

$$a(\delta\nu) = \frac{U_D(\delta\nu)}{25.7 \times U_R(\delta\nu)}. \tag{6.5}$$

Dieser Zusammenhang gilt unter der Voraussetzung kleiner Absorptionstiefen ($a(\delta\nu) \ll 1$), die jedoch schon durch den Aussteuerbereich des Subtrahierverstärkers sicher gestellt ist.

6.2 Die Wellenlängen-Kalibrierung

6.2.1 Das Laserstrom-Steuersignal

Die Signalverarbeitung der Laser-Tuningrampe ist im Blockschaltbild (Abb. 5.5, Lasertreiber-Modul) dargestellt. Das vom Signalgenerator erzeugte dreieckförmige, um den Nullpunkt symmetrische Rampensignal wird dem Lasertreiber zugeführt, der diesem einen konstanten, über ein Spindelpotentiometer einstellbaren Offset I_{L0} addiert und gemäß einem Koeffizienten von nominell 10 mA/V in den Laserstrom umsetzt und somit die Lichtwellenlänge moduliert. Zusätzlich wird hier ein Tuning-Korrekturfaktor $C_{\mathrm{tune}} \approx 1$ eingeführt, der Abweichungen vom Umsetzungskoeffizienten 10 mA/V berücksichtigt (siehe Abschnitt 6.2.3).

Die Datenaufnahme des Tuning-Rampensignals wurde zwischen den Flügen ASA2001 und ASA2002 geändert:

ASA2001: Das Steuersignal wird am Steuereingang des Lasertreibers abgegriffen. Es ist somit nullpunktsymmetrisch und enthält somit die Laserstromänderung gemäß (nominell) 10 mA/V, jedoch nicht den Offset I_{L0}:

$$I_{\mathrm{las}} = I_{L0} + C_{\mathrm{tune}} \cdot 10\,\frac{\mathrm{mA}}{\mathrm{V}} \cdot U_T. \tag{6.6}$$

Problematisch ist hierbei, I_{L0} zusätzlich bekannt sein muss und der absolute Laserstrom nicht unmittelbar aus den Messdaten bestimmt werden kann. Insbesondere kann nicht ausgeschlossen werden, dass Drift des Lasertreibers zu einer Änderung des absoluten Laserstroms führt und dadurch dessen Tuning-Eigenschaften

ändert; außerdem wird eine Überschreitung des Maximalstroms nicht ohne Weiteres bemerkt.

ASA2002: Das Steuersignal wird im Lasertreiber, unmittelbar vor der Stromumsetzung abgegriffen. Es ist somit proportional zum absoluten Laserstrom:

$$I_{\text{las}} = C_{\text{tune}} \cdot 10\,\frac{\text{mA}}{\text{V}} \cdot U_T. \tag{6.7}$$

Da die Messung des Laserstrom-Signals mit einem gewissen Rauschanteil behaftet ist, wird die Zeitabhängigkeit des Stromsignals für jedes Spektrum durch ein quadratisches Polynom angepasst (in der Praxis tritt eine geringfügige Abweichung vom linearen Verlauf auf) und in Folgenden immer die aus dem Polynom berechneten Werte verwendet, wodurch das statistische Rauschen unterdrückt wird. Es zeigt sich, dass dieses Vorgehen die Ergebnisse nicht systematisch beeinflusst, aber die statistischen Fehler verringert.

Trotz des oben Gesagten ist für die Auswertung primär der Laserstrom-*Offset*, δI_{las} interessant. Dieser wird für die Auswertung durch Subtraktion des Stromwertes in der (zeitlichen) Mitte der Rampe, $U_T(0)$, bestimmt.

$$\delta I_{\text{las}}(t) = C_{\text{tune}} \cdot 10\,\frac{\text{mA}}{\text{V}} \cdot \Big[U_T(t) - U_T(0)\Big]. \tag{6.8}$$

6.2.2 Abstimmverhalten der Laserdioden

Das Abstimmverhalten der Laserdioden bei Strommodulation wird von zwei Effekten bestimmt: einerseits die Brechungsindexänderung durch Variation der Ladungsträgerkonzentration, die der Stromänderung instantan folgt, andererseits durch die lokale Temperaturänderung der aktiven Zone. die zu einer verzögerten Reaktion auf Stromänderungen führt. [*Petermann* 1991] Bei Modulation mit Frequenzen in der hier verwendeten Größenordnung (220 Hz) dominiert der thermische Effekt; der Ladungsträger-Effekt ist mit typischen Werten von $0.1\,\frac{\text{GHz}}{\text{mA}}$ nur für ca. 10% des Gesamteffekts verantwortlich [*Petermann* 1991].

Der Frequenzgang des thermischen Tuningkoeffizienten kann hier als als Tiefpass erster Ordnung beschrieben werden, dessen Grenzfrequenz bei typisch 100 kHz… 1 MHz, also weit über den hier verwendeten Abstimmfrequenzen liegt [*Petermann* 1991]. Wird der Laser mit einem linearen, dreieckförmigen Signal moduliert, bekommt dieses daher eine Nichtlinearität aufgeprägt, die stark von der Modulationsfrequenz abhängt. Eine weitere Nichtlinearität entsteht, da die Diodenspannung ebenfalls stromabhängig ist, d.h. die umgesetzte Leistungsdichte überproportional vom Strom abhängt. Hierdurch hängt das Abstimmverhalten auch vom mittleren Strom I_{L0} ab.

Im Fall eines dreieckförmigen Rampensignals bestimmter Amplitude und Frequenz kann das Abstimmverhalten der verwendeten Laser gut durch ein empirisches Modell mit exponentiellem Nichtlinearitätsterm beschrieben werden [*Teichert* 2002]:

$$\delta\nu(\delta I) = t_0 \cdot \delta I + t_1 \left[\exp(t_2 \delta I) - 1\right] \tag{6.9}$$

δI ist die Abweichung des Laserstroms vom Mittelwert I_{L0}, $\delta\nu$ die Abweichung der Emissionsfrequenz vom Wert bei I_{L0}.

Wichtig ist, dass ein Satz von Abstimmparametern (t_0, t_1, t_2) jeweils nur für bestimmte Betriebsbedingungen des Lasers gilt (diese werden definiert durch mittleren Laserstrom, Amplitude und Frequenz des Rampensignals und die Lasertemperatur).

Im Folgenden sind die Abstimmparameter für verschiedene Betriebsbedingungen aufgelistet, die von [*Giesemann* 2002] aus Messungen mit einem geeichten Etalon bestimmt wurden:

Laser	f_{ramp} Hz	I_0 mA	ΔI mA	t_0 MHz/mA	t_1 MHz	t_2 mA^{-1}
Methan	220	42.0	21.0	−1.110	−2.378	−0.079
Methan	220	69.0	20.0	−1.327	−1.424	−0.120
Methan	220	69.0	15.0	−1.362	−1.780	−0.116
Wasser	220	45.0	15.0	−0.996	−3.401	$+5.7 \cdot 10^{-5}$

Die Lasertemperatur ist hierbei implizit durch die Emissionswellenlänge $\lambda = 1648.2\,\mathrm{nm}$ fest gelegt. Sie beträgt ca. 18 °C für Methan und 8 °C für Waser.

6.2.3 Die Tuning-Korrektur bei Methan

Unter bestimmten Betriebsbedingungen treten nicht zu vernachlässigende Abweichungen vom nominellen Stromumsetzungskoeffizienten des Lasertreibers auf. Als Ursache hierfür wurden die Freilaufdioden D7-D9 (siehe Schaltplan im Anhang, Abb. 10.5) identifiziert, die bei höheren Laserströmen leitend werden wobei der Leckstrom einige Prozent des Laserstroms ausmachen kann.

Von dem Fehler sind insbesondere die Methandaten des Fluges ASA2002 betroffen, da hier ein höherer Laserstrom verwendet wurde; in geringerem Maße auch die Methandaten von ASA2001. Für die Wasserdaten ist der Effekt vernachlässigbar; hier wurde keine Korrektur durchgeführt.

Das Verhalten der Ausgangsschaltung des Lasertreibers wurde numerisch simuliert, wobei folgende Ansätze gemacht wurden:

Die Strom-Spannungs-Kennlinie der Laserdiode wird gut durch eine lineare Näherung beschrieben:

$$I_{LD} = K \cdot (U_{LD} - U_0); \tag{6.10}$$

Die Kennlinie der Freilaufdioden ist [*Tietze und Schenk* 1993]:

$$I_D = I_0\, e^{\frac{U_D}{3U_T}}. \tag{6.11}$$

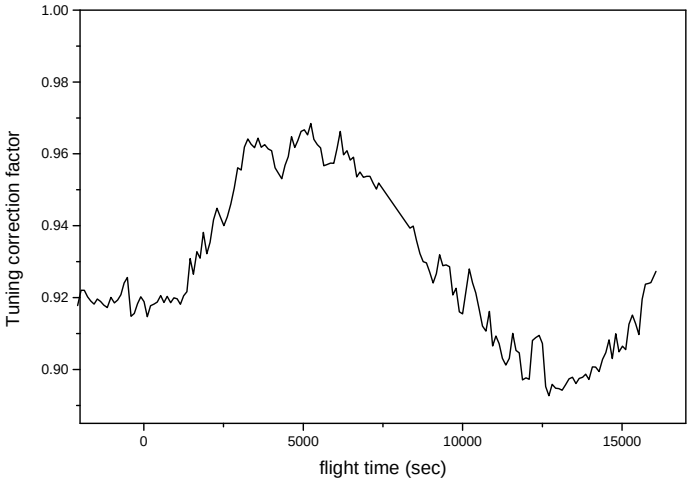

Abbildung 6.3: Zeitabhängigkeit des Laserstrom-Korrekturfaktors C_{tune} für Methan beim Flug ASA2002.

Aus der Simulation ergibt sich, dass der Fehler gut durch einen linearen Korrekturfaktor für den gemessenen Laserstrom-Hub δI beschrieben werden kann. Daher wurde in Abschnitt 6.2.1 der Faktor C_{tune} eingeführt. Allerdings kann die Simulation nicht quantitativ zur Korrektur des Laserstroms verwendet werden, da die Parameter, insbesondere I_0, stark temperaturabhängig sind und die Temperatur der Dioden während des Fluges nicht genau bekannt ist, auch wenn eine starke Korrelation zwischen dem beobachteten Tuningfehler und der Temperatur des Elektronik-Racks besteht.

Daher wird auf ein empirisches Verfahren zurück gegriffen, das den Korrekturfaktor aus den Linienabständen im Spektrum der Linelock-Zelle als Referenz bestimmt:

Zunächst wird $C_{\text{tune}} = 1$ gesetzt. Aus den so skalierten Spektren wird das Signal der Linelock-Zelle angefittet, wobei Linienposition, die Linienabstände des Multipletts und die Linienbreiten γ_D und γ_L als Parameter frei gelassen wurden.

Die so bestimmten Linienabstände wurden durch die Werte der Labormessung (6.6.3) dividiert. Dabei zeigt sich, dass die Quotienten für alle drei Linienabstände bis auf einen Rauschanteil übereinstimmen; auch die Linienbreiten zeigen einen annähernd synchronen zeitlichen Verlauf (Abb. 6.2.3). Die Quotienten wurden in Zeitintervallen von 100 s zeitlich und über die drei Linienabstände gemittelt; hieraus wird (als Kehrwert des Quotienten) der Korrekturfaktor $C_{\text{tune}}(t)$ durch Interpolation zeitabhängig bestimmt.

Mit den so bestimmten Korrekturfaktoren wird dann die endgültige Wellenlängen-Eichung durchgeführt.

6.2.4 Durchführung der Wellenlängeneichung

Mit Hilfe der in den beiden vorigen Abschnitten beschriebenen Zusammenhänge wird aus dem Stromsignal $U_T(t)$ zunächst der Laserstrom-Offset δI_{las} und dann – unter Verwendung der Tuningparameter für die jeweils vorliegenden Betriebsbedingungen

des Lasers – die optische Frequenzabweichung $\delta\nu$ berechnet.

Aufgrund der Definition von $\delta\nu$ entspricht $\delta\nu = 0$ der zeitlichen Mitte bzw. dem $\frac{N}{2}$-ten Messpunkt des Spektrums. Aufgrund der Arbeitsweise der Laserstabilisierung ist dies auch die mittlere Position der Absorptionslinie (bzw. des Schwerpunktes des Multipletts). Kurzzeitige Abweichungen vom Nullpunkt können jedoch auftreten; sie werden in der folgenden Auswertung durch den Parameter $\delta\nu_0$ berücksichtigt.

6.3 Die Korrektur der internen Wasserdampf-Kontamination

Abb. 6.4 zeigt den aus der Absorption im I_0-Spektrum bestimmten Verlauf des H_2O-Mischungsverhältnisses im Optikgehäuse.

Der im optischen Kopf enthaltene Wasserdampf mit der absoluten Konzentration ρ_{intern} führt zu einer zusätzlichen Absorption sowohl im Signal- als auch im I_0-Strahl, die durch die integrierten Absorptionstiefen A_{Signal} bzw. A_{I0} beschrieben wird:

$$\begin{aligned} A_{\text{Signal}} &= \ell_{\text{abs}} \cdot S(T_{\text{extern}}) \cdot \rho_{\text{extern}} \\ &\quad + \ell_{\text{sig,intern}} \cdot S(T_{\text{intern}}) \cdot \rho_{\text{intern}}, \qquad (6.12) \\ A_{I0} &= \ell_{\text{I0}} \cdot S(T_{\text{intern}}) \cdot \rho_{\text{intern}} \qquad (6.13) \end{aligned}$$

In das aus den Detektorsignalen abgeleitete Absorptionsspektrum $a(\nu)$ (siehe Abschnitt 6.1.4) geht die Differenz $A_{I0} - A_{\text{Signal}}$ ein, d.h.

$$\begin{aligned} A_0 &= A_{I0} - A_{\text{Signal}} \\ &= \ell \cdot S(T_{\text{extern}}) \cdot \rho_{\text{extern}} \\ &\quad + (\ell_{\text{sig,intern}} - \ell_{\text{I0}}) \cdot S(T_{\text{intern}}) \cdot \rho_{\text{intern}} \qquad (6.14) \end{aligned}$$

Hierbei sind $\ell = 35.9\,\text{m}$ die Weglänge in der Herriott-Zelle, $\ell_{\text{sig,intern}} = 677\,\text{mm}$ die Teilweglänge des Signalstrahls innerhalb des Gehäuses und $\ell_{I0} = 206.5\,\text{mm}$ die Weglänge vom Laser zum I_0-Detektor.

Zur Korrektur wird an das Signal des I_0-Detektors $U_{I0}(\delta\nu)$ zunächst ein Polynom 3. Grades $p_{I0}(\delta\nu)$ angepasst und damit ein zweites Absorptionsspektrum $a_{I0}(\nu)$ bestimmt, das ausschließlich das Kontaminationssignal A_{I0} enthält:

$$a_{I0}(\delta\nu) = 1 - \frac{U_{I0}(\delta\nu)}{p_{I0}(\delta\nu)}. \qquad (6.15)$$

Dieses wird nun, mit dem Korrekturfaktor C_{H2O} gewichtet, von $a(\nu)$ subtrahiert und ergibt das korrigierte Spektrum:

$$a_{\text{korr}}(\nu) = a(\nu) - C_{\text{H2O}}\, a_{I0}(\nu), \qquad (6.16)$$

$$\longrightarrow \quad A_{\mathrm{H2O}} = A_0 - C_{\mathrm{H2O}}\, A_{I0}$$
$$= \ell \cdot S(T_{\mathrm{extern}}) \cdot \rho_{\mathrm{extern}} \tag{6.17}$$
$$\text{mit} \quad C_{\mathrm{H2O}} \approx \frac{\ell_{sig,intern}}{\ell_{I0}} - 1. \tag{6.18}$$

C_{H2O} beschreibt das Verhältnis der (scheinbaren) Absorption, die von dem Kontaminationswasser auf dem $a(\nu)$- bzw. dem $a_{I0}(\nu)$-Signal verursacht wird. Als Näherung lässt sich der Faktor nach Gl. 6.18 aus den Weglängen-Verhältnissen bestimmen; danach ist $C_{\mathrm{H2O}} = 2.3 \pm 0.1$. Allerdings liefert dieser Wert sehr unplausible Ergebnisse mit z.T. negativer Absorption bei den stärker kontaminierten Daten. Dies lässt sich durch eine inhomogene Verteilung des Wasserdampfes im Gehäuse erklären; allerdings lässt sich dadurch der Korrekturfaktor nicht mehr genau bestimmen. Aus der Annahme, dass die niedrigsten während des Floats, d.h. mit der stärksten internen Kontamination, gemessenen Messwerte[1] sich nicht wesentlich von dem Wert bei 20 hPa unterscheiden sollten, ergibt sich ein Wert von $C_{\mathrm{H2O}} \approx 1.7$. Die Unsicherheit wurde eher konservativ mit ± 0.6 (2σ) abgeschätzt; da die interne Kontamination im Abstieg stark abnimmt, bleibt die hierdurch bedingte systematische Unsicherheit in einer akzeptablen Größenordnung.

6.4 Abschätzung der elektronischen Rauschquellen

Dieser Abschätzung der statistischen elektronischen Störquellen zu Grunde gelegt wurde eine Messbandbreite von $\Delta f = 25\,\mathrm{kHz}$ (definiert durch die Filterbandbreite) und ein mittlerer Photostrom $I_{\mathrm{PH}} = 40\,\mu\mathrm{A}$. Berechnet wurde $|n(t)|$, die Rauschamplitude auf dem gemessenen Spektrum in Einheiten der Absorptionstiefe, im quadratischen Mittel (RMS).

Schrotrauschen: Das Schrotrauschen ergibt sich nach Gl. 4.20 zu

$$|n_{\mathrm{SN}}| = \frac{|i_{\mathrm{SN}}|}{I_{\mathrm{PH}}} = \sqrt{\frac{2e}{I_{\mathrm{PH}}}\Delta f}$$
$$= 1.4 \cdot 10^{-5}. \tag{6.19}$$

Thermisches Rauschen: Angenommen wurden hier *worst case*-Bedingungen mit $T = 295\,\mathrm{K}$ und $R_s = 1.1\,\mathrm{M\Omega}$ für den Methandetektor bei dieser Temperatur. Bei niedrigeren Temperaturen und bei den Wasserdampf-Detektoren ist das Rauschen noch wesentlich geringer.

$$|n_{\mathrm{Th}}| = \frac{1}{I_{\mathrm{PH}}}\sqrt{\frac{4k_B T}{R_s}\Delta f}$$
$$= 4.8 \cdot 10^{-7}. \tag{6.20}$$

[1] Dies sollte dem Wert der unkontaminierten atmosphärischen Luft entsprechen

Rauschen des A/D-Wandlers: Das Rauschen des für die Aufnahme der TDL-Signale verwendeten A/D-Wandlers wurde vermessen und hat einen RMS-Wert von ca. 1 LSB, d.h. $u_{n,\mathrm{ADC}} = \frac{10\,\mathrm{V}}{2^{16}} \approx 150\,\mu\mathrm{V}$. Unter Berücksichtigung der Skalierung des Absorptionssignals ergibt sich

$$\begin{aligned} |n_{\mathrm{ADC}}| &= \frac{u_{n,\mathrm{ADC}}}{25.7 \times 1.2\,\mathrm{V}} \\ &= 5.0 \cdot 10^{-6}. \end{aligned} \tag{6.21}$$

Neben dem ADC-Rauschen können noch einige weitere elektronische Rauschquellen auftreten, z.B. nicht vollständig unterdrückte Störeinstreuungen. Sie können etwa in der gleichen Größenordnung wie das ADC-Rauschen liegen. Die elektronischen Rauschquellen werden somit vom *shot noise* dominiert.

6.5 Einfluss von Streulicht

Es wurde einerseits – mit abgeschalteten Lasern und direkter Messung des Photostroms – die Empfindlichkeit aller Detektoren gegenüber von außen auf das Gehäuse strahlendes Licht (Sonnenlicht), d.h. die Dichtigkeit der Lichtfalle, untersucht. Hier konnte kein Einfluss festgestellt werden. Solches Streulicht würde sich auch erst dann negativ auswirken, wenn es $\sim 1\%$ der Laserintensität auf dem Detektor überschreitet; andernfalls verändert es lediglich den konstanten Untergrund.

Andererseits wurden die Photoströme durch Übersprechen von Licht des Lasers der jeweils anderen Spezies gemessen. Sie sind hier absolut und relativ zu den mittleren Photoströmen des jeweiligen Detektors im Normalbetrieb angegeben.

	CH_4-Laser (69 mA) → H_2O-Detektoren		H_2O-Laser (45 mA) → CH_4-Detektoren	
	absolut	relativ	absolut	relativ
Signaldetektor	$< 7\,\mathrm{nA}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$20\,\mathrm{nA}$	$1 \cdot 10^{-3}$
I_0-Detektor	$< 7\,\mathrm{nA}$	$< 2 \cdot 10^{-4}$	$11\,\mathrm{nA}$	$6 \cdot 10^{-4}$
Linelock-Detektor	$< 7\,\mathrm{nA}$	$< 2 \cdot 10^{-4}$	$15\,\mathrm{nA}$	$1 \cdot 10^{-3}$

Vom CH_4-Laser auf die Wasserdetektoren ist kein Übersprechen nachweisbar, da die H_2O-Detektoren bei $\lambda = 1650\,\mathrm{nm}$ nicht mehr empfindlich sind.

6.5.1 Streulicht-Korrektur für CH_4

Bei Methan ist der Streulichtanteil in der Größenordnung $\leq 5 \cdot 10^{-3}$ unter normalen Bedingungen unproblematisch, er liefert lediglich einen kleinen Beitrag zum Untergrundpolynom.

Beim Flug ASA2001 trat aber durch die starke interne H_2O-Kontamination innerhalb weniger cm Absorptionsweg bereits eine substanzielle Absorption (bis zu 30%) auf, so dass der kleine Streulichtanteil (Das Verhältnis Streulicht zu Nutzsignal war ca. 10^{-3}) hier bereits dazu führte, dass bei kleinen CH_4-Absorptionen eine Kopie der H_2O-Linie im Zentrum des CH_4-Spektrums erschien.

Dies wird in der Fit-Funktion (6.26) als additiver Teil des Untergrundes berücksichtigt. Das oben aus dem H_2O-I_0-Detektor bestimmte Spektrum $a_{I0}(\delta\nu)$ wird mit einem Faktor C_{stray} skaliert; dieser Faktor variiert offenbar während des Fluges im Bereich $1 - 5 \cdot 10^{-3}$, er wurde daher bei der ASA2001-Auswertung als Fit-Parameter frei gelassen. Es zeigt sich, dass der Fit-Algorithmus zwischen der Wasser- und der Methanlinie gut unterscheiden kann, da die Wasserlinie gerade in die zentrale Lücke des CH_4-R(5)-Multipletts fällt.

6.6 Spektroskopische Parameter der verwendeten Absorptionslinien

Spezies	Band	Übergang	ν_0 (cm^{-1})	E'' (cm^{-1})	$S(296\,K)$ ($10^{-22}\frac{cm^{-1}}{molecm^{-2}}$)	Referenz
CH_4	$2\nu_3$	R(5): 5 5F2 1 → 6 5F1 1	6067.0816	157.1279	8.51	HITRAN, [*Margolis* 1988][2]
CH_4	$2\nu_3$	R(5): 5 5F1 1 → 6 5F2 1	6067.0997	157.1243	8.30	HITRAN, [*Margolis* 1988]
CH_4	$2\nu_3$	R(5): 5 5E 1 → 6 5E 1	6067.1485	157.1372	6.16	HITRAN, [*Margolis* 1988]
CH_4	$2\nu_3$	R(5): 5 5F1 2 → 6 5F2 2	6067.1570	157.1389	7.71	HITRAN, [*Margolis* 1988]
CH_4	$2\nu_3$	R(5) Summe	6067.1	157.13	$30.68 \pm 4\%$	HITRAN, [*Margolis* 1988]
H_2O	$\nu_1+\nu_3$	P(3): 3 0 3 → 2 0 2	7181.1720	136.762	$180 \pm 5\%$	HITRAN
			7181.1557	136.7616	$123 \pm 3.7\%$	[*Sonnenfroh et al.* 1998]
			7181.1557	136.7616	$143 \pm 3\%$	[*Toth* 1994]
			7181.1557	136.7616	$142 \pm 4\%$	[*Parvitte et al.* 2002]

Die Originalveröffentlichung von Margolis enthält einen Druckfehler; dort ist für das R(5)-Multiplett fälschlicherweise als Wellenzahl 6087.... cm^{-1} angegeben.

6.6.1 Linienstärken

Die angegebenen Fehler sind als 2σ-Unsicherheiten zu verstehen. Bei der Wasserdampf-Linie stellen [*Parvitte et al.* 2002] generell bei den von ihnen vermessenen Linien im NIR-Bereich eine sehr gute Übereinstimmung (bei den stärkeren Linien innerhalb 1%) mit den Werten von [*Toth* 1994] fest; die Abweichung zu den HITRAN-Werten [*Rothman et al.* 1998] liegt dagegen bei bis zu 30%. Andererseits misst das Gerät von [*Sonnenfroh et al.* 1998] unter Verwendung des von ihnen gemessenen Wertes um ca. 20% höhere Werte als ein Vergleichshygrometer, was durch die Diskrepanz der Linienstärke zu den beiden letzteren Werten gut zu erklären ist. Somit erscheint es gerechtfertigt, diese als richtig anzusehen.

6.6.2 Druckverbreiterungs-Koeffizienten

Für die Wasserdampflinie wurden in [*Moretti et al.* 2001] die Druckverbreiterungs-Koeffizienten $c_{\mathrm{Br}}(\mathrm{N_2}) = 3.50 \pm 0.022\,\frac{\mathrm{MHz}}{\mathrm{hPa}}$ für Stickstoff und $c_{\mathrm{Br}}(\mathrm{O_2}) = 2.06 \pm 0.08\,\mathrm{MHz/hPa}$ für Sauerstoff bestimmt. Für Luft ergibt sich hieraus der Wert

$$\begin{aligned} c_{\mathrm{Br}}(\mathrm{Luft}) &= 0.79 \cdot c_{\mathrm{Br}}(\mathrm{N_2}) + 0.21 \cdot c_{\mathrm{Br}}(\mathrm{O_2}) \\ &= (3.20 \pm 0.035)\,\mathrm{MHz/hPa}. \end{aligned} \tag{6.22}$$

Dieser Wert wurde für die H_2O-Auswertung verwendet. In HITRAN ist der Wert $3.05 \pm 0.3\,\mathrm{MHz/hPa}$ angegeben.

Der für die Methanlinie angegebene HITRAN-Wert ist lediglich als „*average/estimate*“ klassifiziert und wurde zudem aus Messungen abgeleitet, die sich auf ein anderes Vibrationsband (ν_4) beziehen [*Rinsland et al.* 1988]. Daher wird in dieser Arbeit (Abschnitt 6.8.4) ein eigener Wert für c_{Br} bestimmt.

6.6.3 Struktur des CH_4-R(5)-Multipletts

Das R(5)-Multiplett besteht aus vier Linien, deren genaue Abstände und Intensitätsverhältnisse in einer TDL-Labormessung neu vermessen wurden. Hierzu wurden Spektren bei niedrigem Druck aufgenommen und durch eine Überlagerung von vier Voigt-Linien angepasst, wobei Linienpositionen, Intensitäten, die Doppler- und die Lorentzbreite variiert wurden. Der Skalierungsfehler der Linienabstände wird auf $< 1\%$ geschätzt; die Verhältnisse der Linienabstände sind noch deutlich genauer. Als relative Linienabstände sind die prozentualen Anteile der Linienstärke an der Gesamtstärke des R(5)-Multipletts angegeben. Zum Vergleich sind die HITRAN-Werte mit angegeben.

Relative Linienstärken	(diese Arbeit)	(HITRAN)
α_1 ($6067.0816\,\mathrm{cm}^{-1}$)	$(27.6 \pm 0.1)\%$	27.7%
α_2 ($6067.0997\,\mathrm{cm}^{-1}$)	$(26.8 \pm 0.1)\%$	27.1%
α_3 ($6067.1485\,\mathrm{cm}^{-1}$)	$(19.2 \pm 0.7)\%$	20.1%
α_4 ($6067.1570\,\mathrm{cm}^{-1}$)	$(26.4 \pm 0.7)\%$	25.1%

Linienabstände (MHz)	(diese Arbeit)	(HITRAN)
Δ_{1-2}	$577.5 \pm 2\%$	543
Δ_{1-3}	$2068 \pm 5\%$	2007
Δ_{1-4}	$2340 \pm 5\%$	2262

6.7 Theoretische Beschreibung der Spektren

In der idealisierten Sichtweise können die hier beschriebenen Spektren etwa durch Gl. 4.4, d.h. als reine Voigt- (oder Rautian-)Funktion beschrieben werden. Dieser sind in der Realitiät Beiträge von Störgrößen durch eine gekrümmte Grundlinie $b(\delta\nu)$ (siehe Abschnitt 6.8.1), das statistische Rauschen $n(\delta\nu)$ (Abschnitt 6.4), und ungewollte Interferenzeffekte $f(\delta\nu)$, so genannte *Fringes*, überlagert:

$$a(\delta\nu) = A_0\, g_V\Big(\delta\nu - \delta\nu_0, \gamma_D, \gamma_L\Big) + b(\delta\nu) + n(\delta\nu) + f(\delta\nu). \tag{6.23}$$

Dabei ist $g_V(\ldots)$ die Voigt-Funktion, die durch die Linienposition $\delta\nu_0$, die Dopplerbreite γ_D und die Lorentzbreite γ_L charakterisiert ist.

Im Fall von Methan handelt es sich um ein Multiplett aus vier überlagerten Linien, so dass eine Summe aus vier Voigt-Funktionen einzusetzen ist. Hierbei werden Doppler- und Lorentzbreite für alle vier Linien gleich angenommen.[3] Die Positionen der Linien werden relativ zur ersten Linie mit den Abständen $\Delta_{1-2}, \Delta_{1-3}, \Delta_{1-4}$ beschrieben; die Linienstärken durch die Faktoren α_1 bis α_4:

$$a(\delta\nu) = A_0 \cdot \sum_{i=1}^{4} \alpha_i\, g_V\Big(\delta\nu - \delta\nu_0 + \Delta_{1-i}, \gamma_D, \gamma_L\Big) + b(\delta\nu) + n(\delta\nu) + f(\delta\nu). \tag{6.24}$$

Die Faktoren sind nach $\sum_{i=1}^{4} \alpha_i = 1$ normiert, so dass weiterhin die Normierung gilt:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{i=1}^{4} a_i \cdot g_V\Big(\delta\nu - \delta\nu_0 - \Delta_{1-i}, \gamma_D, \gamma_L\Big)\, d\delta\nu = 1; \tag{6.25}$$

[3] Bei der Lorentzbreite können hiervon Abweichungen von einigen Prozent auftreten, siehe z.B. [*Rinsland et al.* 1988]; allerdings sind diese hier nicht genau bekannt, wobei deren Auswirkung auf das Ergebnis hier aber vernachlässigbar ist.

Damit gilt auch Gl. 4.5, wenn $S(T)$ als Summe der Linienstärken des Multipletts verstanden wird.

6.8 Die Fit-Auswertung der Spektren

In diesem Kapitel wird die Vorgehensweise zur Gewinnung der Spurenstoffkonzentrationen aus den Spektren beschrieben. Vorausgesetzt wird im Folgenden, dass die Spektren in der in Abschnitt 6.1.4 beschriebenen Weise aufbereitet sind, d.h. dass sie die Absorptionstiefe in Abhängigkeit des Frequenzoffsets in MHz, $a(\delta\nu)$ angeben.

6.8.1 Das Untergrundpolynom

Während nach der idealisierten Theorie des Detektionsverfahrens der Untergrund (d.h. das Signal in Abwesenheit von molekularer Absorption) gleich Null sein sollte, wird in der Praxis ein langsam variierender, gekrümmter Untergrund beobachtet. Ursachen hierfür sind:

- Kohärente Interferenzen durch Reflexe an Oberflächen mit sehr geringem Weglängenunterschied ($< 1\,\mathrm{mm}$). Diese äußern sich durch sinusförmige Modulationen des Absorptionssignals, deren Periode deutlich größer als die Breite des Abtastbereiches ist. Diese äußern sich daher als gekrümmter Untergrund, dessen Steigung stark variiert und das Vorzeichen wechseln kann. Dies wird auch tatsächlich beobachtet.
- Da der Regelmechanismus der AGC-Verstärker (siehe 5.2.4) eine endliche Zeitkonstante hat, treten leichte Variationen in dessen Verstärkung auf, die effektiv zu einer Hochpassfilterung des Signals führen. Da dieser Effekt bei den beiden Verstärkern für Signal und I_0 auch in unterschiedlicher Stärke auftreten kann, kann er ebenfalls zu einem gekrümmten Untergrund führen.
- Offsetfehler der Photodioden-Verstärker und Nichtlinearitäten der Detektoren können sich ebenfalls als gekrümmter Untergrund äußern.

Bei der Auswertung wird der Untergrund in Form eines additiven Polynoms 3. oder 4. Ordnung berücksichtigt, dessen Koeffizienten, die zwischen verschiedenen Spektren variieren können, zusammen mit den Linienparametern durch den Fit-Algorithmus bestimmt werden.

6.8.2 Die Fit-Funktion

Eine Modellfunktion wird mit Hilfe des Levenberg-Marquardt-Algorithmus [*Press et al.* 1993] an jedes der beobachteten Spektren angepasst. Diese setzt sich aus einer Voigt-Funktion und einem Polynom zur Anpassung des Untergrundes zusammen.

$$
\begin{aligned}
a_{\text{fit}}(\delta\nu) &= A_0 \cdot \sum_{i=1}^{4} \alpha_i \, g_V\Big(\delta\nu - \delta\nu_0 + \Delta_{1-i}, \gamma_D, \gamma_L\Big) \\
&\quad + b_0 + b_1\delta\nu + b_2\delta\nu^2 + b_3\delta\nu^3 + b_4\delta\nu^4 \\
&\quad + C_{\text{stray}}\, a_{I0}(\delta\nu). \qquad (6.26)
\end{aligned}
$$

Der letzte Term zur Anpassung des Streulichts ist in Abschnitt 6.5.1 beschrieben.

6.8.3 Vollständige Liste der Fit-Parameter

Nr.	Name	Symbol[1]	Beschreibung
1	A_0	`A0`	Integrierte Absorption
2	$\delta\nu_0$	`x0`	Linienposition[2]
3	γ_D	`gamma_d`	Dopplerbreite (HWHM)
4	γ_L	`gamma_l`	Lorentzbreite (HWHM)
5	β_R	`beta_r`	Dicke-Narrowing-Parameter
6	m	`m`	Modulationsindex[3]
7	b_0	`bg0`	Koeffizienten des Untergrund-Polynoms
8	b_1	`bg1`	
9	b_2	`bg2`	
10	b_3	`bg3`	
11	b_4	`bg4`	
12	Δ_{1-2}	`offset2`	Linienabstand 1–2
13	Δ_{1-3}	`offset3`	Linienabstand 1–3
14	Δ_{1-4}	`offset4`	Linienabstand 1–4
15	α_2	`ratio2`	Relative Linienstärke[4] Linie 2
16	α_3	`ratio3`	Relative Linienstärke[4] Linie 3
17	α_4	`ratio4`	Relative Linienstärke[4] Linie 4
18	C_{stray}	`h2ocorr`	Streulicht-Korrekturfaktor

[a] Im Auswertungsprogramm verwendete Bezeichnung

[b] Bei CH_4 definitert als Position der Linie mit der niedrigsten Frequenz; über die Linienabstände bestimmt $\delta\nu_0$ die Position des gesamten Multipletts.

[c] Nur bei Modulationsspektroskopie von Bedeutung

[d] Wegen der Normierung ist α_1 kein Fitparameter, es gilt $\alpha_1 = 1 - \alpha_2 - \alpha_3 - \alpha_4$.

6.8.4 Vorgehensweise bei der Auswertung

Grundsätzlich stellt sich die Frage, welche Parameter bei der Anpassung variiert bzw. fest vorgegeben werden sollten; insbesondere bei den Parametern γ_D (Doppler-Linienbreite) und γ_L (Lorentz-Linienbreite). Für das Festhalten der Parameter spricht, dass hiermit der statistische Fehler des bestimmten Integral-Absorption (Parameter

A_0) verringert werden kann; andererseits muss sicher gestellt sein, dass das Ergebnis nicht verfälscht wird, indem ein Parameter auf einem nicht der physikalischen Realität entsprechenden Wert fest gehalten wird.

Die Doppler-Linienbreite wurde für jedes Spektrum gemäß Gl. 4.10 vorausberechnet und fest gehalten, da sie nur von der Temperatur und physikalischen Grundkonstanten abhängt.

Problematischer ist die Behandlung der Lorentz-Linienbreite γ_L.

Für das Methan-R(5)-Multiplett ist für Druckverbreiterungsparameter c_{Br} nur ein ungenauer Wert aus der HITRAN-Datenbank bekannt; daher wurde c_{Br}, wie im Folgenden beschrieben, zunächst aus den Messdaten selbst bestimmt und dann dieser Wert für die Berechnung der Konzentrationsprofile verwendet wurde.

Für die H_2O-Linie steht dagegen ein guter Messwert für den zur Verfügung:

$$c_{\mathrm{Br}} = (3.2 \pm 0.035)\,\frac{\mathrm{MHz}}{\mathrm{hPa}} \qquad \text{(Gl. 6.22)}. \tag{6.27}$$

Bei der Auswertung von CH_4 und H_2O wird insgesamt wie folgt vorgegangen:

a) Bestimmung der Linienpositionen

Aus einem Fit des Signals der Linelock-Küvette wird für jeden Satz von Spektren die aktuelle Linienposition $\delta\nu_0$ bestimmt. Diese wird mit einer (kleinen) Korrektur für die Gruppenlaufzeit des Anti-Alias-Filters sowie die Druckverschiebung (δ nach HITRAN-Daten) versehen.

b) Bestimmung des Druckverbreiterungs-Koeffizienten c_{Br}

In einem ersten Durchlauf mit den atmosphärischen Spektren werden die Spektren des gesamten Fluges mit γ_L als freiem Parameter ausgewertet (allerdings wird Gl. 6.28 mit einem Näherungswert von c_{Br} verwendet, um einen Startwert für die Anpassung zu berechnen). Diese Auswertung liefert einen relativ hohen statistischen Fehler, wird aber nicht von dem genauen angesetzten Wert für c_{Br} beeinflusst.

Der beobachtete Lorentz-Parameter γ_L setzt sich zusammen aus einem druckabhängigen Anteil durch Stoßverbreiterung (mit einer leichten Temperaturabhängigkeit) und einem konstanten Offset, der der Linienbreite des Lasers entspricht (siehe 4.2.5):

$$\gamma_L(p,T) = \gamma_{l0}\left(\frac{296\,\mathrm{K}}{T}\right)^n \cdot c_{\mathrm{Br}} \cdot p. \tag{6.28}$$

Dabei sind c_{Br} der Druckberbreiterunskoeffizient für $T = 296\,\mathrm{K}$ und n der Temperaturexponent, der von HITRAN mit $n = 0.75$ für Methan und $n = 0.73$ für Wasser

angegeben wird. Die (dort nicht spezifizierte) Genauigkeit dieses Wertes ist dabei relativ unkritisch, da der Temperatureffekt ohnehin klein ist.

Die Messwerte $\gamma_L(p,T)$ gegen den modfizierten Druck

$$p^* = p \cdot \left(\frac{296\,\mathrm{K}}{T}\right)^n \tag{6.29}$$

aufgetragen und c_{Br} sowie γ_{l0} durch lineare Regression bestimmt.

Es ergaben sich folgende Werte:

Messung	Druckbereich	c_{Br} ($\frac{\mathrm{MHz}}{\mathrm{hPa}}$)
ASA2001	Bodendaten	1.77 ± 0.02
ASA2001	$p^* < 950\,\mathrm{hPa}$	1.96 ± 0.04
ASA2002	$50\,\mathrm{hPa} < p^* < 400\,\mathrm{hPa}$	1.889 ± 0.008
ASA2002	$400\,\mathrm{hPa} < p^* < 1000\,\mathrm{hPa}$	1.842 ± 0.05
HITRAN 2000		1.95 *„average/estimate“*

Bei CH_4 liefert der Fit keine Daten, die auf einen Wert $\gamma_{L0} \neq 0$ hindeuten würden. Im Folgenden wurden die Werte $c_{\mathrm{Br}} = (1.854 \pm 0.1)\,\frac{\mathrm{MHz}}{\mathrm{hPa}}$ (2σ-Fehler) und $\gamma_{L0} = 0$ verwendet.

Für H_2O wurde die Druckabhängigkeit von γ_L ebenfalls untersucht; sie ist innerhalb der Fehlergrenzen mit dem o.g. Wert konsistent, allerdings ergibt sich ein Offsetwert $\gamma_{L0} = 43\,\mathrm{MHz}$. Dieser Wert liegt auch in der Größenordnung der Herstellerspezifikation für die Laser-Linienbreite (30 MHz).

c) Auswertung mit vorberechneter Lorentzbreite

In einem zweiten Durchlauf werden nun alle Spektren nochmals, diesmal mit gemäß Gl. 6.28 festgelegter Lorentzbreite und der in (a) bestimmten Linienposition $\delta\nu_0$ ausgewertet. Bei dieser zweiten Auswertung ist der statistische Fehler wesentlich kleiner, insbesondere bei niedrigen Drücken.

Somit wurden hier das physikalische Wissen um den linearen Zusammenhang zwischen γ_L und Druck sowie die bekannten Linienpositionen ausgenutzt, um den statistischen Fehler des Fits deutlich zu reduzieren.

6.8.5 Umgang mit übersteuerten Spektren

Im Fall von Wasserdampf treten in der Troposphäre Spektren auf, bei denen der Subtrahierverstärker übersteuert wird. Dies ist normal, da die Verstärkungsfaktoren für stratosphärische Bedingungen ausgelegt sind.

Die Übersteuerung äußert sich dadurch, dass das Differenzsignal auf einen Spannungsbereich von ca. $\pm 3.6\,\mathrm{V}$ begrenzt wird.[4]

Um auch die in diesen Spektren durchaus noch enthaltene Messinformation auswerten zu können, wurden diese wie folgt behandelt: Messwerte oberhalb $+3.0\,\mathrm{V}$ und unterhalb $-3.0\,\mathrm{V}$ werden als ungültig behandelt und in der Anpassung nicht berücksichtigt. Solange diese Grenzen nicht überschritten werden, ist nicht mit einer Verfälschung von Messwerten zu rechnen. Der Fit versucht somit, aus dem Verlauf der Flanken die gesamte Form der Absorptionlinie zu bestimmen. Dies erlaubt in gewissen Grenzen – der statistische Fehler wächst natürlich mit der der Anzahl der übersteuerten Messpunkte – auch die Bestimmung von H_2O-Konzentrationen in der oberen Troposphäre bis ca. $\leq 600\,\mathrm{hPa}$.

6.9 Fehlerbetrachtung

6.9.1 Statistische Unsicherheit

Das statistische Verhalten der durch den Fit-Algorithmus bestimmten integrierten Absorptionstiefe A_0 wurde in einem Nullpunkttest unter stratosphärischen Bedingungen untersucht. Hierzu wurde der Laser über die Temperatur (d.h. unter elektrisch unveränderten Messbedingungen) auf eine andere Wellenlänge verstellt, so dass der Abtastbereich frei von atmosphärischen Absorptionslinien war. Die Standardabweichung des beobachteten A_0 war um den Faktor ≈ 3.0 größer als die vom Fit-Algorithmus angegebene 1σ-Unsicherheit $\sigma_{\mathrm{fit}}(A_0)$. Dies ist dadurch zu erklären, dass das Residuum, wie auch visuell zu beobachten, eine starke Korrelation innerhalb eines Spektrums, aber auch zwischen zeitlich aufeinanderfolgenden Spektren zeigt. Dieses Verhalten ist zu erwarten, wenn der statistische Fehler von Fringes dominiert ist.

Für den Nullpunkttest ebenso wie für die reale Auswertung gibt es nur solche freie Parameter, von denen die Fitfunktion linear abhängt, nämlich A_0 sowie b_0 bis b_3. Daher ist der Nullpunkttest repräsentativ für den Normalfall. In der Auswertung wurde $3\sigma_{\mathrm{fit}}(A_0)$ als statistische 1σ-Unsicherheit von A_0 angenommen.

Neben der statistischen Unsicherheit gehen in die Berechnung der endgültigen Mischungsverhältnisse verschiedene systematische Fehlerquellen ein, die im Folgenden beschrieben werden. Unter den angegebenen Unsicherheiten ist immer, soweit nicht anders angegeben, die 2σ-Unsicherheit im Gaußschen Sinne zu verstehen.

[4] Die Begrenzung wird von einem integrierten Differenzverstärker verursacht, der mit einer Spannung von $\pm 5\,\mathrm{V}$ betrieben wird und sich diesbezüglich ähnlich wie ein Operationsverstärker verhält.

6.9.2 Sensitivität der Fit-Auswertung gegenüber Variation der Linienbreiten

Da beim letzten Auswerteschritt (s. Abschnitt 6.8.4) die Linienbreiten γ_L und γ_D aufgrund von experimentell bestimmten Größen (p, T und c_{Br}) vorberechnet und im Fit-Algorithmus fest gehalten. Auch sind die bestimmten Abstimmparameter des Lasers fehlerbehaftet, so dass ein Skalierungsfehler in der Wellenlängenache auftreten kann. Die Frage ist, wie Abweichungen der Linienbreiten und der Wellenlängenskalierung von der physikalischen Realität das durch den Fit bestimmte Absorptionsintegral A_0 systematisch verändern.

Dies wurde numerisch durch Auswertung simulierter Spektren untersucht. Dabei wurden jeweils γ_L bzw. γ_D um $\pm 20\%$ variiert; die Wellenlängenskala des ausgewerteten Spektrums wurde mit einem Faktor α_{tune} gestreckt bzw. gestaucht, d.h. der Frequenzabstand $\delta\nu$ von der Linienmitte wurde erstetzt durch ($\delta\nu' = \alpha_{\mathrm{tune}} \cdot \delta\nu$); α_{tune} wurde ebenfalls im Bereich 0.8–1.2 variiert.

Das Verhalten des durch den Fit bestimmten Linienintegrals A_0 kann innerhalb der $\pm 20\%$ Abweichung gut als lineare Abhängigkeit mit den Sensitivitäts-Koeffizienten s_{γ_L}, s_{γ_D} und s_{tune} beschrieben werden, die wie folgt definiert werden:

$$s_{\gamma_L} := \frac{\Delta A_0/A_0}{\Delta\gamma_L/\gamma_L} \tag{6.30}$$

$$s_{\gamma_D} := \frac{\Delta A_0/A_0}{\Delta\gamma_D/\gamma_D} \tag{6.31}$$

$$s_{\mathrm{tune}} := \frac{\Delta A_0/A_0}{\alpha_{\mathrm{tune}} - 1} \tag{6.32}$$

Die Sensitivitäten hängen deutlich Grad der Druckverbreiterung (Voigt-Parameter y), sowie von der Anzahl der geradzahligen Potenzen im Untergrundpolynom ab. In Abb. 6.9.2 sind die Sensitivitäten in Abhängigkeit von y für verschiedene Grade des Untergrundpolynoms aufgetragen.

6.9.3 Fehlerbeitrag von c_{Br}

Die Unsicherheit Δc_{Br} des Druckverbreiterungs-Koeffizienten führt zu einem Fehler des Mischungsverhältnisses

$$\frac{\Delta \mathrm{VMR}_{\mathrm{Br}}}{\mathrm{VMR}} = s_{\gamma_L} \cdot \frac{\Delta c_{\mathrm{Br}}}{c_{\mathrm{Br}}}. \tag{6.33}$$

6.9.4 Unsicherheit der Wellenlängenskalierung

Die Unsicherheit in der Kalibrierung des Lasertreibers und in der Bestimmung der Laser-Abstimmkoeffizienten führt zu einem relativen Skalierungsfehler der Wellenlängenachse, der mit $\Delta\alpha_{\text{tune}}$=2% abgeschätzt wird.

Ein Sonderfall ist hier die für Methan angewandte Tuningkorrektur (siehe Abschnitt 6.2.3; in diesem Fall spielt die Kalibrierungsfehler des Lasertreibers keine Rolle, da eben dieser bestimmt und korrigiert wird; andererseits gibt es Messunsicherheiten in der Bestimmung der Linienabstände. Der gesamte Skalierungsfehler wird hier ebenfalls auf $\Delta\alpha_{\text{tune}}$=2% geschätzt.

Im Fall der H_2O-Auswertung führt dies zu folgender Unsicherheit für die Mischungsverhältnisse:

$$\frac{\Delta\text{VMR}_{\text{tune}}}{\text{VMR}} = s_{\text{tune}} \cdot \Delta\alpha_{\text{tune}}; \tag{6.34}$$

6.9.5 Unsicherheit der Druck- und Temperaturmessung

Die Unsicherheit der Druckmessung setzt sich aus einem vom Hersteller spezifizierten Skalierungsfehler von 1% und einem Offsetfehler zusammen. Der Offsetfehler wird durch Abgleich der Druckwerte mit dem CNES-Drucksensor und über die barometrische Höhenformel mit den GPS-Höhenangaben abgeglichen; der verbleibende Offsetfehler wird auf $\pm 0.3\,\text{hPa}$ geschätzt. p geht einerseits direkt über Gl. 4.19 in die Berechnung der Mischungsverhältnisse ein, andererseits, wie in 6.9.2 beschrieben, über die Berechnung der beim Fit vorgegebenen Lorentzbreite.

Der Temperaturfehler wird mit $\Delta T = 4\,\text{K}$ angenommen. Er wirkt sich auf drei Wegen auf das Ergebnis aus: direkt über Gl. 4.19, über die berechnete Dopplerbreite und durch die Temperaturabhängigkeit der Linienstärke $S(T)$. Letztere kann für die Fehlerrechnung grob mit $S(T) \propto T^{-0.7}$ angenähert werden (für die genaue Abhängigkeit siehe Gl. 4.14).

Insgesamt ergibt sich für die durch Druck- und Temperaturfehler verursachten Unsicherheiten:

$$\frac{\Delta\text{VMR}_p}{\text{VMR}} = \frac{1}{p}\left|s_{\gamma_L} - 1\right|, \tag{6.35}$$

$$\frac{\Delta\text{VMR}_T}{\text{VMR}} = \frac{1}{T}\left|\frac{s_{\gamma_D}}{2} + 1.7\right|. \tag{6.36}$$

6.9.6 Unsicherheit der Linienstärke

Die relative Unsicherheit der Linienstärke geht in Gl. 4.19 proportional in die Berechnung des Mischungsverhältnisses ein. Sie beträgt 4% für Methan und 4% für Wasserdampf. Dies gilt für die Linienstärke bei der Referenztemperatur, $S_0 = S(296\,\mathrm{K})$; die Temperaturabhängigkeit von $S(T)$ ist bereits oben berücksichtigt.

6.9.7 Unsicherheit des elektronischen Verstärkungsfaktors

Der Verstärkungsfaktor des Subtrahierers ist mit einer Unsicherheit von 1.1% behaftet, die proportional in die bestimmten Absorptionstiefen und somit auch die Mischungsverhälnisse eingeht.

6.9.8 H_2O: Unsicherheit durch Wasserdampf-Kontamination

Beim Flug ASA2002 traten im Optikgehäuse während der eigentlichen Profilmessung beim Abstieg Wasserdampf-Mischungsverhältnisse $\mathrm{VMR}_{\mathrm{intern}}$ in der Größenordnung $10 - 100\,\mathrm{ppm}$ auf (siehe Abb. 6.4). Aus der etwa 18%-igen Unsicherheit des Korrekturfaktors ΔC_{H2O} ergibt sich dabei eine systematische Unsicherheit der korrigierten H_2O-Mischungsverhältisse:

$$\frac{\Delta \mathrm{VMR}_{\mathrm{cont.}}}{\mathrm{VMR}} = \frac{A_{I0,\mathrm{H2O}}}{A_0} \cdot \Delta_{\mathrm{H2O}} \approx 0.2 \ldots 12\%. \tag{6.37}$$

Die angegebene Unsicherheit gilt für den Abstieg; bei den hohen Kontaminationen im *Float* treten z.T. rechnerische Unsicherheiten von mehreren ppm auf; allerdings sind diese Messwerte wegen der Kontamination der Umgebungsluft ohnehin unbrauchbar.

6.9.9 Der Gesamtfehler

Der Gesamtfehler wurde für alle Messpunkte berechnet durch:

$$\begin{aligned}\frac{\Delta \mathrm{VMR}}{\mathrm{VMR}} = \Bigg[& \left(\frac{\Delta A_0}{A_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \mathrm{VMR}_p}{\mathrm{VMR}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \mathrm{VMR}_T}{\mathrm{VMR}}\right)^2 \\ & + \left(\frac{\Delta \mathrm{VMR}_{\mathrm{Br}}}{\mathrm{VMR}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta S_0}{S_0}\right)^2 \\ & + \left(\Delta C_{\mathrm{H2O}} \frac{A_{I0,\mathrm{H2O}}}{A_0}\right)^2 + \Delta\alpha^2_{\mathrm{tune}} + \Delta^2_{\mathrm{amp,rel}} \Bigg]^{\frac{1}{2}}.\end{aligned} \tag{6.38}$$

Welche Fehlerterme hierbei dominieren, hängt stark vom Druck ab. In Abb. 6.9.9 ist dargestellt, wie sich der gesamte systematische Fehler aus den einzelnen Fehlertermen

zusammen setzt. Der gesamte systematische Fehler liegt für beide Spezies bei ca. 6% (2σ), mit Ausnahme der Wassermessung bei kleinen Drücken $p < 40\,\mathrm{hPa}$, bei denen die interne Wasserkontamination anfängt, den Fehler zu dominieren. Der statistische Fehler, der wie erwähnt praktisch vollständig auf Fringes zurückzuführen ist, liegt bei Wasser deutlich unter dem systematischen Fehler, so dass der Gesamtfehler praktisch identisch mit diesem ist; bei Methan ist er dagegen der dominierende Fehlerterm. Dies ist vor allem auf das höhere Mischungsverhältnis von Wasser und die um einen Faktor 4.6 größere Linienstärke zurückzuführen; tatsächlich ist der statistische Fehler der Absorptionsmessung bei Methan sogar niedriger (siehe Abschnitt 5.8).

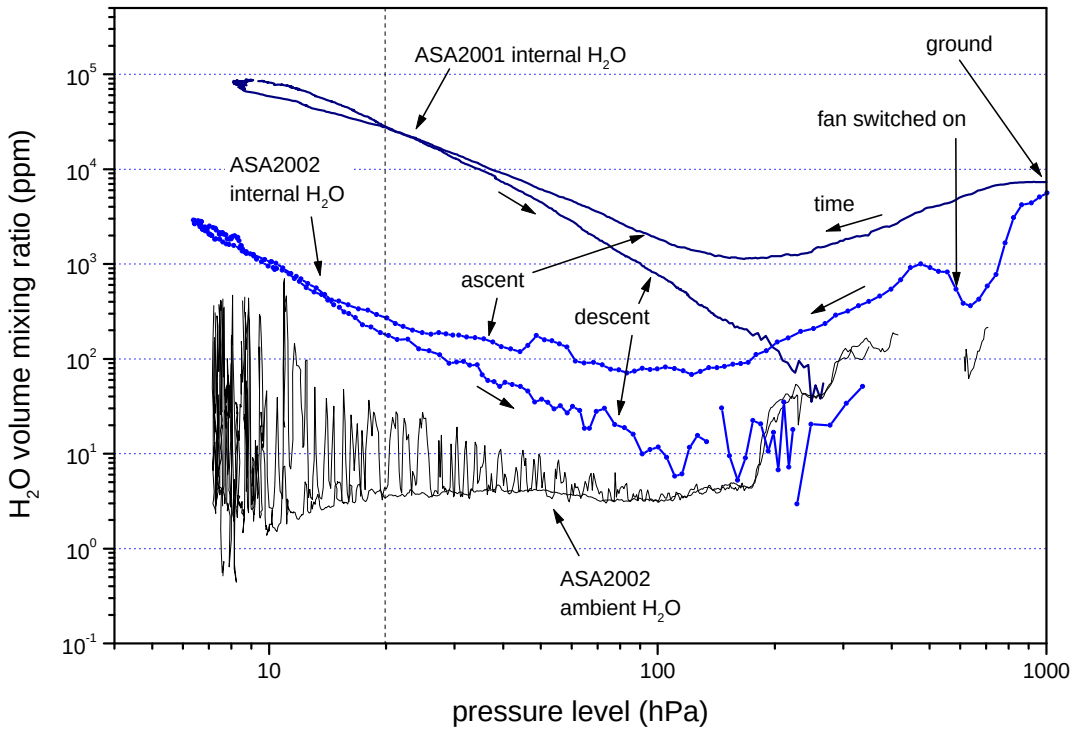

Abbildung 6.4: Druckabhängigkeit des H_2O-Mischungsverhältnis im Optikgehäuse während der Flüge ASA2001 und ASA2002. Die größere Durchlässigkeit der Deckels und die Zwangsbelüftung durch den Ventilator haben die H_2O-Konzentrationen von 2001 auf 2002 um einen Faktor 10–40 reduziert. Das Plateau der beiden internen Konzentrationskurven fällt ungefähr mit der Gipfelhöhe der Ballontrajektorie zusammen. Die gepunktete Linie gibt für den Flug ASA2001 die H_2O-Sättigungskonzentration bezogen auf die Außentemperatur an. Mit dem Einschaltzeitpunkt des Ventilators bei ASA2002 fiel vermutlich ein hoher, die maximale Absorption des Gerätes überschreitender Peak der externen Feuchtigkeit zusammen, was den kurzen Anstieg erklärt.

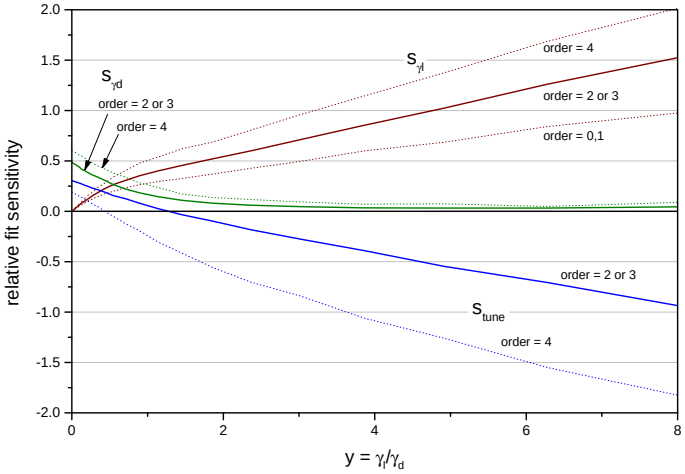

Abbildung 6.5: Die Sensitivitäten s_{γ_L}, s_{γ_D} und s_{tune} des Fit-Ergebnisses A_0.

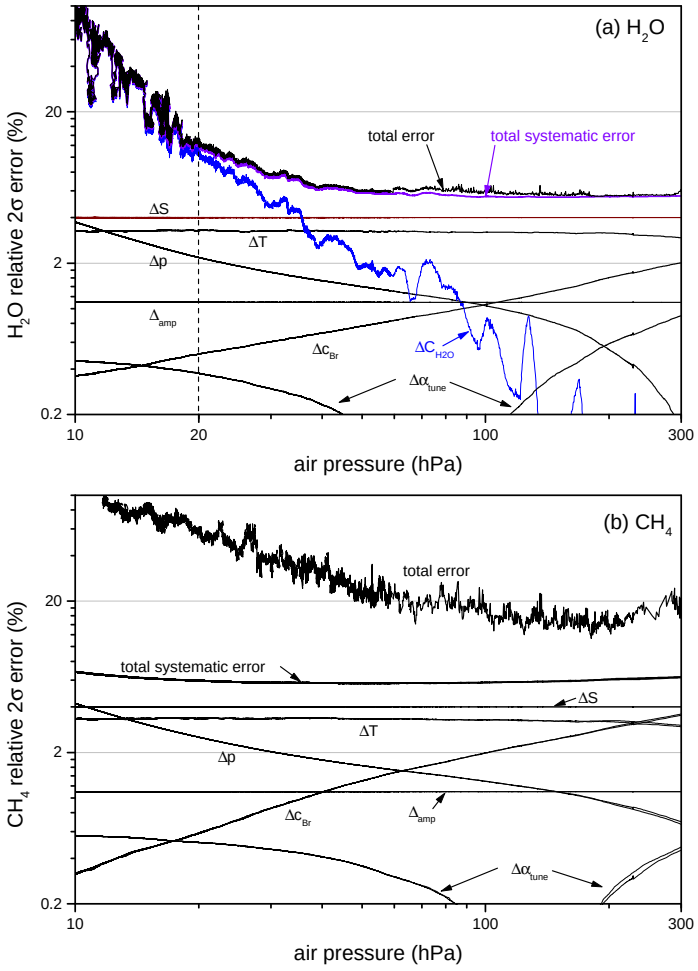

Abbildung 6.6: Beiträge der einzelnen systematischen Fehlerterme und der gesamte systematische Fehler in Abhängigkeit vom Druck, für die Wasserdampf- (oben) und die Methanmessung (unten).

Kapitel 7

Ballonmesskampagne Aire-sur-l'Adour 2001

7.1 Das H_2O-Kontaminationsproblem

Während des Fluges zeigte sich, dass die Öffnungen des Optikgehäuses (in diesem Fall ausschließlich die optischen Einkoppelöffnungen des Spiegels) nicht ausreichten, um für einen guten Luftaustausch, d.h. für eine im Gehäuse ähnlich niedrige Feuchte wie außerhalb zu sorgen. Abb. 6.4 zeigt den Verlauf der internen Konzentration, die aus der im Signal des Referenzdetektors detektierbaren Absorption bestimmt wurde. Da die Kurve während Aufstieg und Float annähernd mit der H_2O-Sättigungskurve für die Außentemperatur zusammen fällt, wird die Feuchte offenbar durch Ausfrieren an der Innenseite des Gehäusedeckels begrenzt. Dieser dürfte durch die direkte Kühlung an der Außenluft annähernd die Außentemperatur angenommen haben.

Der Anstieg bei niedrigen Drücken ist zurückzuführen auf an den Oberflächen der Innenseite des Gehäuses absorbiertes troposphärisches Wasser, das bei niedrigem Druck freigesetzt wird.

7.2 Die CH_4-Auswertung

Exemplarische Spektren des Fluges ASA2002 sind in Abb. 7.1 gezeigt. Das am Boden aufgenommene 1000 hPa-Spektrum erlaubt keine sehr genaue Konzentrationsbestimmung, da die spektrale Breite des Abtastbereiches[1] hier im Verhältnis zur Linienbreite zu klein ist; dies bedeutet eine starke Kovarianz zwischen der Absorptionsstärke A_0 und den geradzahligen Koeffizienten des Untergrund-Polynoms, die zu systematischen

[1] Für diese wurde ein für stratosphärische Bedingungen günstiger Wert in der Größenordnung $\pm 25\gamma_D$ gewählt.

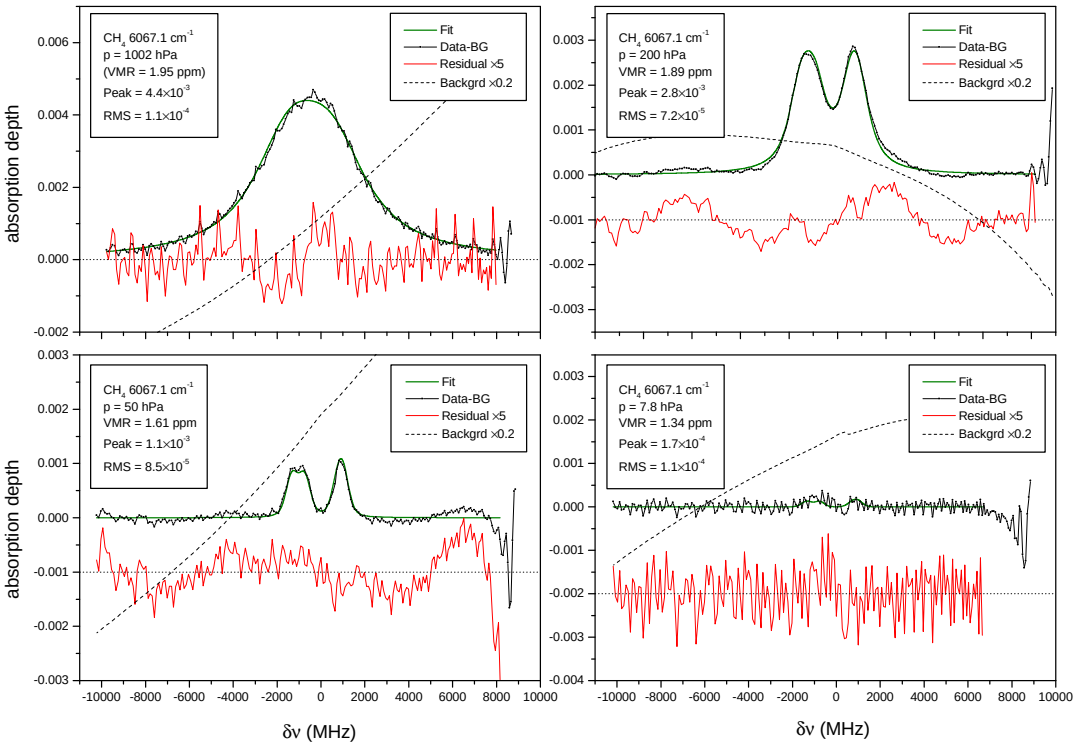

Abbildung 7.1: Atmosphärische CH_4-Spektren des Fluges am 9.10.2001 in Aire-sur-l'Adour für verschiedene Druckniveaus. Das Residuum ist z.T. aus Gründen der Übersichtlichkeit verschoben dargestellt.

Abweichungen führen kann.

Spektren unterhalb ca. 200 hPa zeigen starke Störungen, die in abgeschwächter Form noch im Residuum des 200 hPa-Spektrums auftreten. Diese sind vermutlich auf Luftverwirbelungen beim Aufstieg zurück zu führen; hierfür spricht, dass sie bei niedrigeren Drücken nicht mehr auftreten und auch bei Labormessungen bei vergleichbaren Drücken durch einen Ventilator erzeugt werden konnten. Als zusätzliche Ursache kommen aber auch mechanische Schwingungen der Zellenstruktur in Frage. Bei Drücken < 10 hPa liegt die Peak-Absorption in der Größenordnung der des *fringe noise*.

Der hier dargestellte Untergrund enthält einen vom Fit-Algorithmus skalierten H_2O-Streulichtanteil, der insbesondere bei 200 hPa und auf der Gipfelhöhe bei 7.8 hPa deutlich zu sehen ist. Oberhalb von 20 hPa treten durch den Streulichtanteil stärkere Reststrukturen auf, so dass diese Spektren nicht mehr ausgewertet wurden. Für ein 600 s langes Zeitintervall bei $p \approx 10$ hPa können die Spektren jedoch streulichtfrei ausgewertet werden, da hier die Wellenlänge des H_2O-Lasers verstellt wurde und das Abbild der H_2O-Linie nicht mit der CH_4-Linie zusammen fällt. Die entsprechenden Punkte wurden aus dem Spektrum herausgenommen; damit kann für die Gipfelhöhe noch ein Mittelwert von ca. 0.85 ppm bestimmt werden.

7.3 Versuch einer Auswertung der H_2O-Spektren

Trotz der überhöhten internen Feuchtigkeit wurde der Versuch unternommen, die H_2O-Spektren der unteren Stratosphäre, bei denen die Kontamination noch vergleichsweise gering war, trotzdem noch auszuwerten. Es wurde ein Korrekturfaktor $C_{H2O} = 2.0 \pm 0.5$ angenommen; dabei ist die bei der Korrektur subtrahierte interne Absorption z.T. wesentlich größer als die atmosphärische Absorption. Das Ergebnis ist in Abb. 7.3 gezeigt; wegen der Unsicherheit des Korrekturfaktors sind die Fehlerbalken extrem groß; die Fehler des Profils im Abstieg (im Plot nicht gezeigt) sind sogar wesentlich größer als die Werte selbst. Trotzdem scheint sich ein plausibles Konzentrationsprofil zu ergeben; auf eine weitere Auswertung wurde jedoch verzichtet.

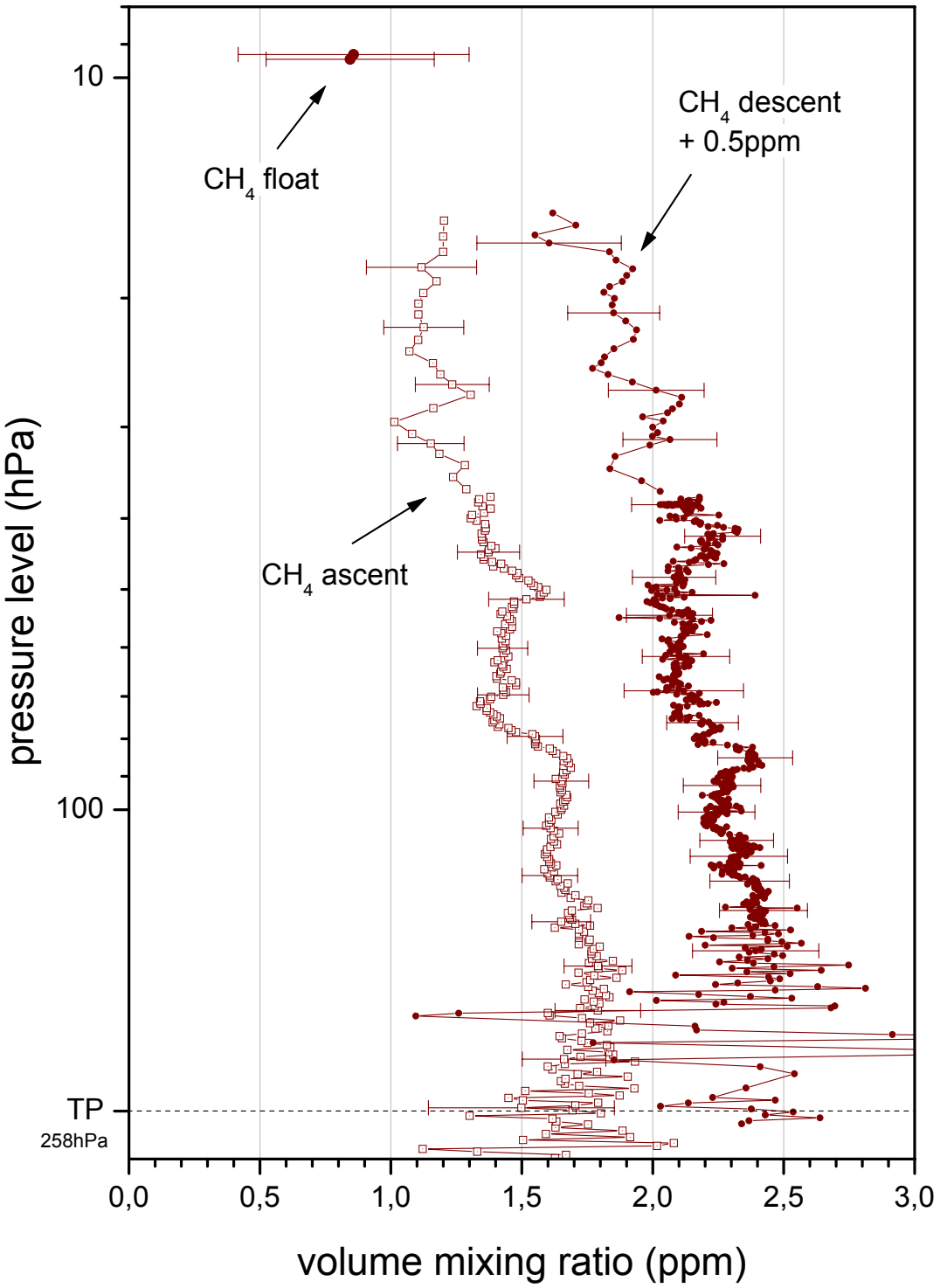

Abbildung 7.2: Das stratosphärische CH_4-Profil des Fluges am 9.10.2001 in Aire-sur-l'Adour im Auf- und Abstieg. Das Profil des Abstieges ist aus Gründen der Übersichtlichkeit um 0.5 ppm verschoben dargestellt.

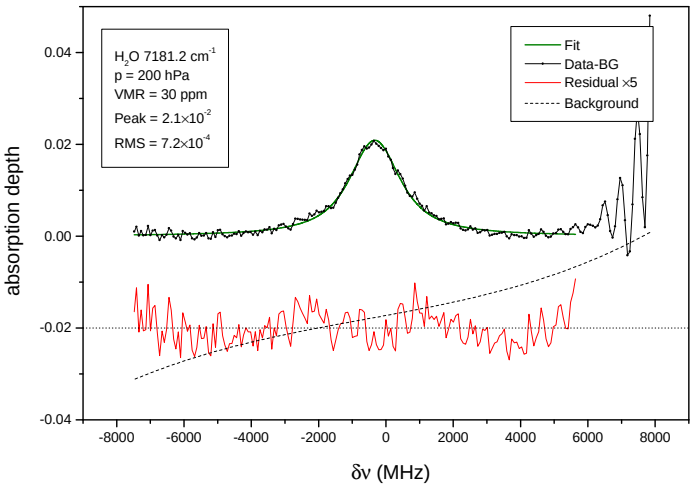

Abbildung 7.3: Das kontaminationskorrigierte H_2O-Spektrum für 200 hPa.

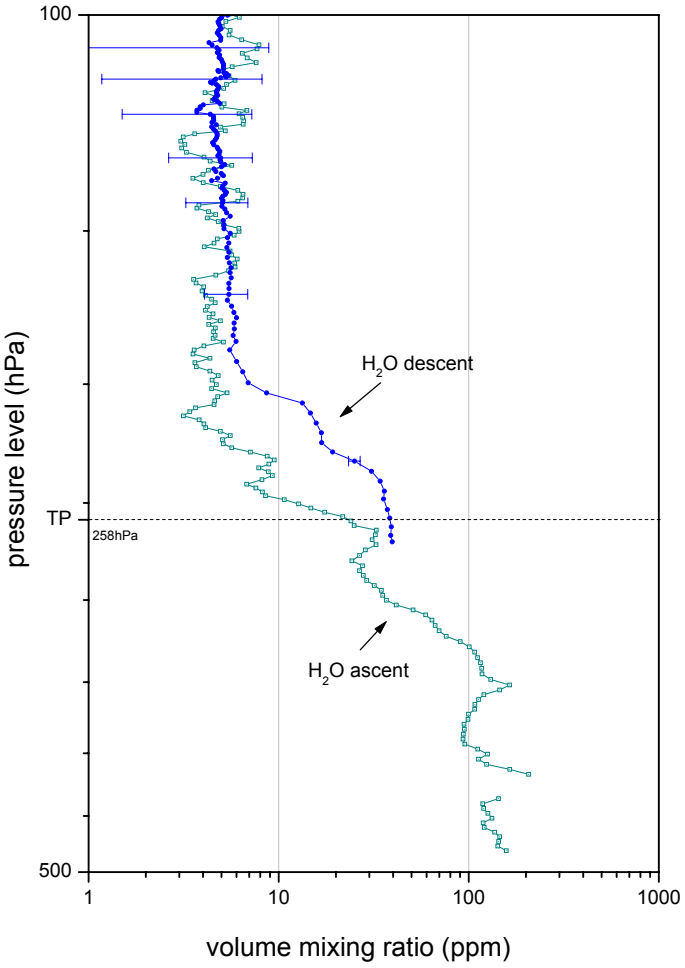

Abbildung 7.4: Das H_2O-Profil des Fluges am 9.10.2001 in Aire-sur-l'Adour in der unteren Stratosphäre und Troposphäre im Auf- und Abstieg. Wegen der starken Kontamination sind die Werte, mit großen systematischen Fehlern behaftet und müssen deshalb nicht quantitativ richtig sein. Für den Aufstieg sind die Fehler (nicht gezeigt) größer als die Messwerte. Trotzdem ergeben sich unterhalb des 100 hPa-Niveaus plausible Mischungsverhältnisse.

Kapitel 8

Ballonmesskampagne Aire-sur-l'Adour 2002

8.1 Wissenschaftliche Ziele des Fluges

Der TRIPLE-Flug in Aire-sur-l'Adour 2002 fand im Rahmen einer Validationskampagne für die Messungen in Limb-Geometrie das ENVISAT-Spektrometers SCIAMACHY statt. Ziel war somit insbesondere die Bereitstellung von Höhenprofilen mit möglichst guter Absolutgenauigkeit. Der Startzeitpunkt wurde daher so gewählt, dass der Abstieg des Ballons mit optimalen Messbedingungen für die In-Situ-Instrumente zeitlich mit einem SCIAMACHY-*Limb Scan* einer nahe gelegenenen Luftmasse zusammen fiel.

Zum Zeitpunkt des etwa 60 Sekunden dauernden *Limb Scans* befand sich die TRIPLE-Gondel auf dem Abstieg bei $p = 28\,\mathrm{hPa}$ (24 km).

Ein Ziel ist der Vergleich der im Rahmen der Kampagne gemessenen Profile mit den SCIAMACHY-Daten; leider lagen aber die Level 2-Profildaten für den fraglichen Zeitpunkt bei Fertigstellung dieser Arbeit noch nicht vor.

8.2 CH_4- und H_2O-Spektren

Exemplarische Spektren des Fluges ASA2002 sind in Abb. 8.1 gezeigt. Die während des Aufstiegs unterhalb etwa der Tropopausenhöhe aufgenommenen Spektren zeigen Störungen, die sich durch deutliche, zeitlich stark schwankende Oszillationen im Fit-Residuum äußern; sie werden auf Luftwirbel in der Messzelle zurück geführt. In dem kurz unterhalb der Tropopause bei 200 hPa aufgenommenen CH_4-Spektrum sind diese Störungen noch ansatzweise zu beobachten. Zu kleinen Drücken hin ist der Höhenbereich der CH_4-Messung andererseits durch das *fringe noise* begrenzt; bei $< 10\,\mathrm{hPa}$ liegt die Peak-Absorption in der Größenordnung der Fringes. Im Gegensatz zum Flug

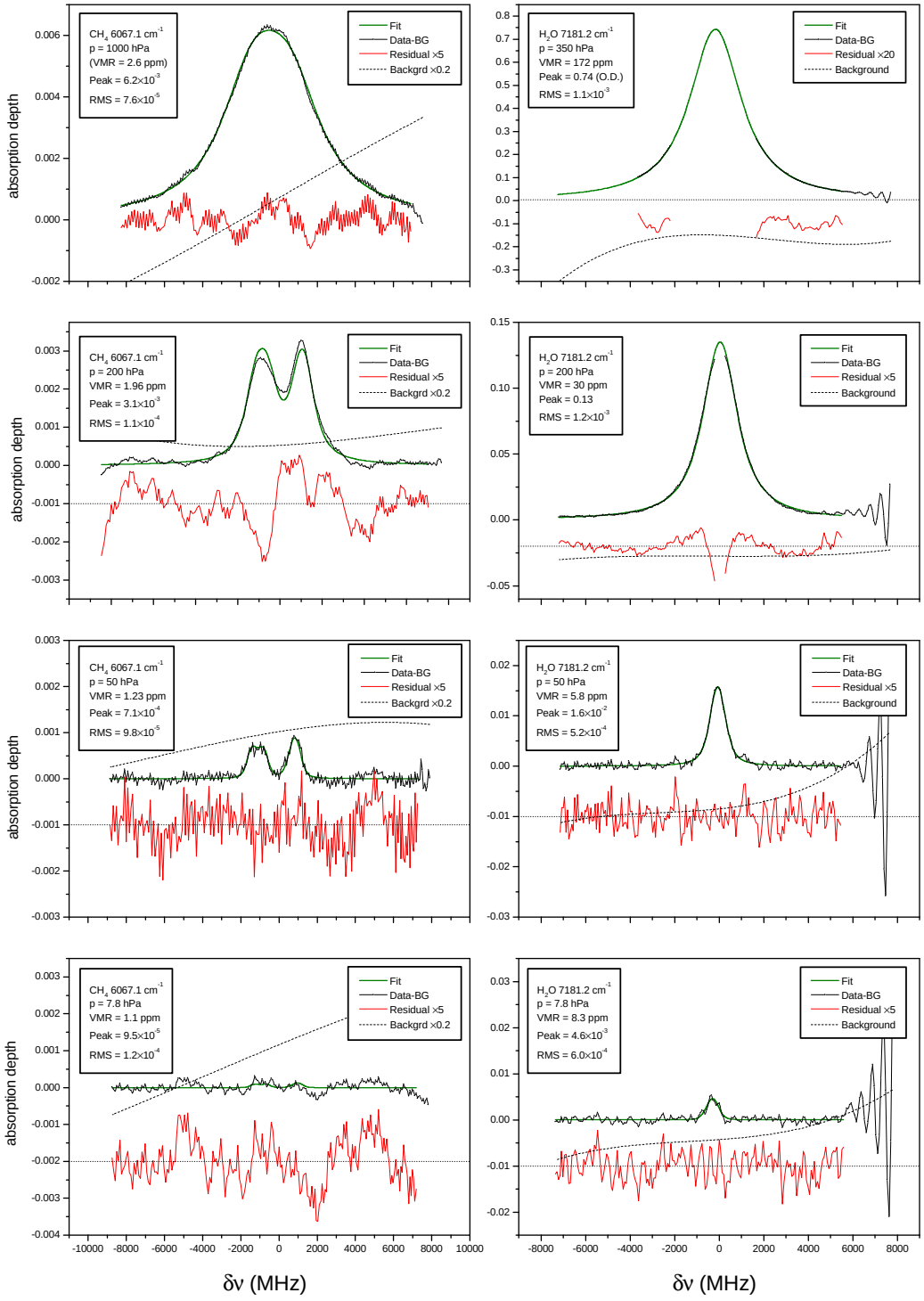

Abbildung 8.1: Atmosphärische Spektren des Fluges am 24.9.2002 in Aire-sur-l'Adour für verschiedene Druckniveaus; links: Methan, rechts:Wasserdampf.

ASA2001 zeigt der Untergrund der Methanspektren kein H_2O-Streulicht, da die interne H_2O-Konzentration um den Faktor 10–20 kleiner war; der Effekt musste daher nicht mehr als Fit-Parameter berücksichtigt werden.

Messtechnisch auswertbare H_2O-Spektren sind bei diesem Flug für den gesamten Höhenbereich ab $p > 400\,\text{hPa}$ vorhanden. Die Tatsache, dass die Absorption im hier gezeigten Spektrum für 200 hPa wesentlich höher ist als in ASA2001, erklärt sich dadurch, dass dieses Niveau hier knapp unter der Tropopause (194 hPa), bei ASA2001 jedoch darüber lag.

Für die Gipfelhöhe bei 7.7 hPa wurde hier ein Spektrum mit einer niedrigen, kaum durch Ballonkontamination gestörten H_2O-Konzentration ausgewählt; die übrigen H_2O-Spektren stammen vom Abstieg.

8.3 Die H_2O-Mischungsverhältnisse

8.3.1 Aufstieg und Float

Die H_2O-Messung während des Aufstiegs, des Floats und auch am Anfang des Abstieges sind stark kontaminiert durch von der Ballonhülle abgegebenen Wasserdampf (siehe Abb. 8.2). Die Kontamination äußert sich in Form kurzer H_2O-Ereignisse von $4 - 250\,\text{s}$ Dauer (Abb. 8.3), wobei Spitzenwerte bis ca. 60 ppm beim Aufstieg und ca. 600 ppm im Float erreicht werden. Eine solche Kontamination wurde in sehr ähnlicher Form auch von [*Schiller et al.* 2001] beobachtet. Trotzdem gibt es zumindest während des Aufstiegs kurze Zeitabschnitte, die offenbar unkontaminiert sind; somit entspricht die untere Einhüllende der Daten dem atmosphärischen Profil [*Schiller et al.* 2001].

8.3.2 Abstieg

Für Sinkgeschwindigkeiten $> 2\,\frac{\text{m}}{\text{s}}$, d.h. bei diesem Flug unterhalb 20 hPa, können die Michungsverhältnisse als frei von Ballonkontaminationen angesehen werden [*Schiller et al.* 2001]; Kontaminations-Spikes sind hier auch nicht mehr zu beobachten.

Das in Abb. 8.8 gezeigte H_2O-Profil stammt aus den in Zeitintervallen von 10 s nachgemittelten Daten des Abstiegs. Die zu größeren Höhen wachsenden Fehlerbalken repräsentieren insbesondere die Unsicherheit in der Korrektur der bei kleinen Drücken relativ hohen internen H_2O-Mischungsverhältnisse.

Abb. 8.2 zeigt die H_2O-Mischungsverhältnisse in der oberen Tropopause in logarithmischer Darstellung, die wie in Abschnitt 6.8.5 beschrieben, bis zu einer Grenze von ca. 600 ppm noch auswertbar waren.

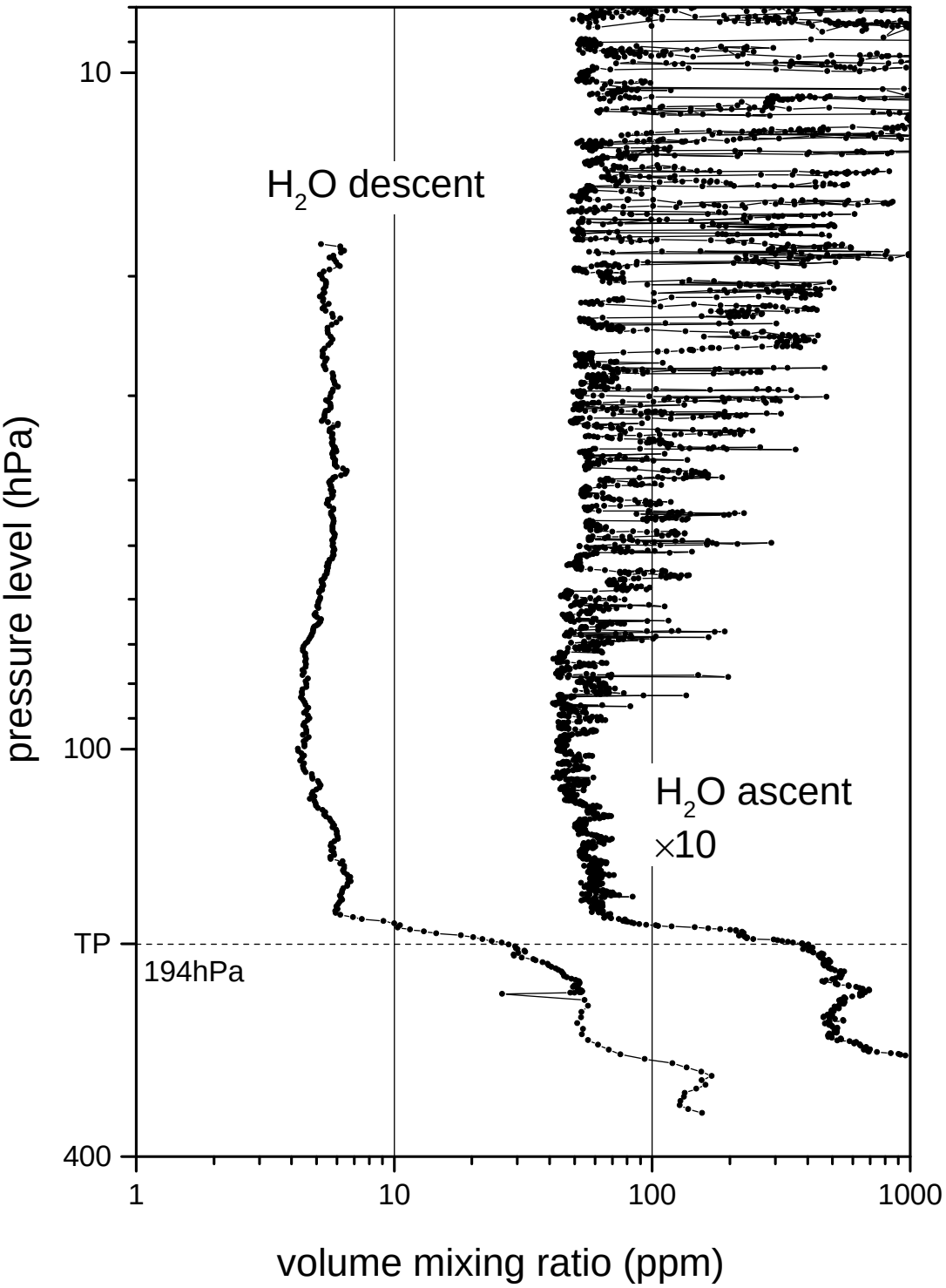

Abbildung 8.2: H_2O-Profile des Fluges am 24.9.2002 in Aire-sur-l'Adour im Aufstieg (rechts, Darstellung mit 10 multipliziert) und im Abstieg (links). Die Aufstiegsdaten sind stark durch die Gasabgabe der Ballonhülle kontaminiert.

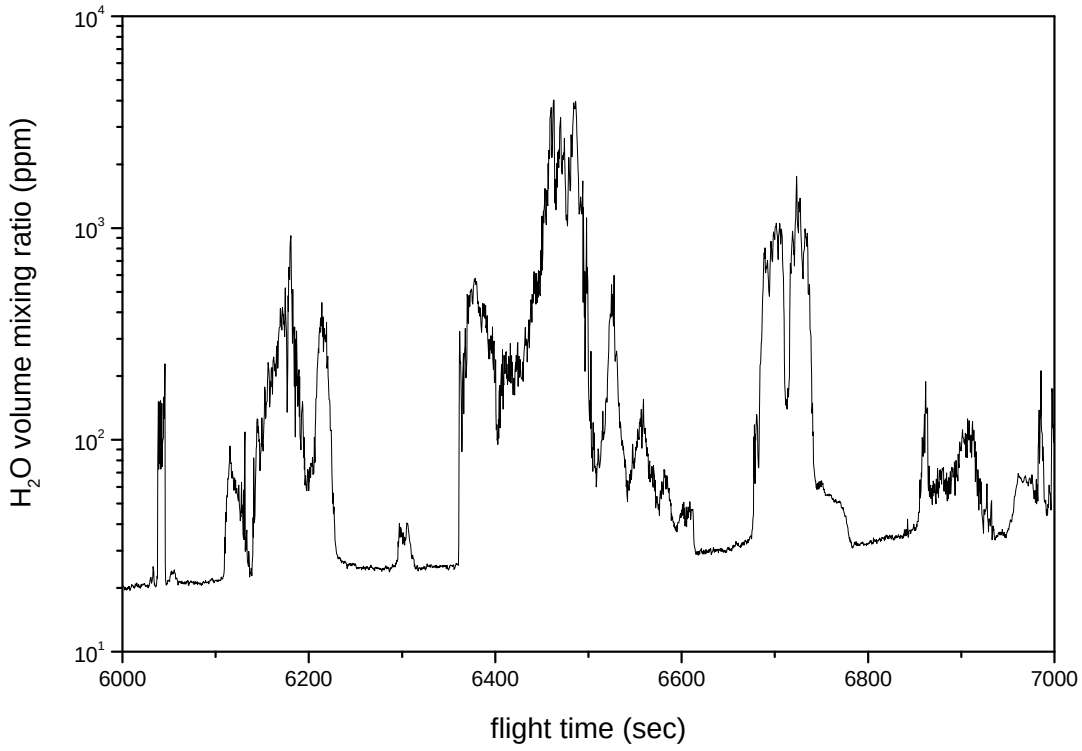

Abbildung 8.3: Zeitlicher Verlauf der beim Flug ASA2002 am Ende des Aufstieges gemessenen Mischungsverhältnisses ($6000 - 7000$ s entsprechen $10 - 8$ hPa)

.

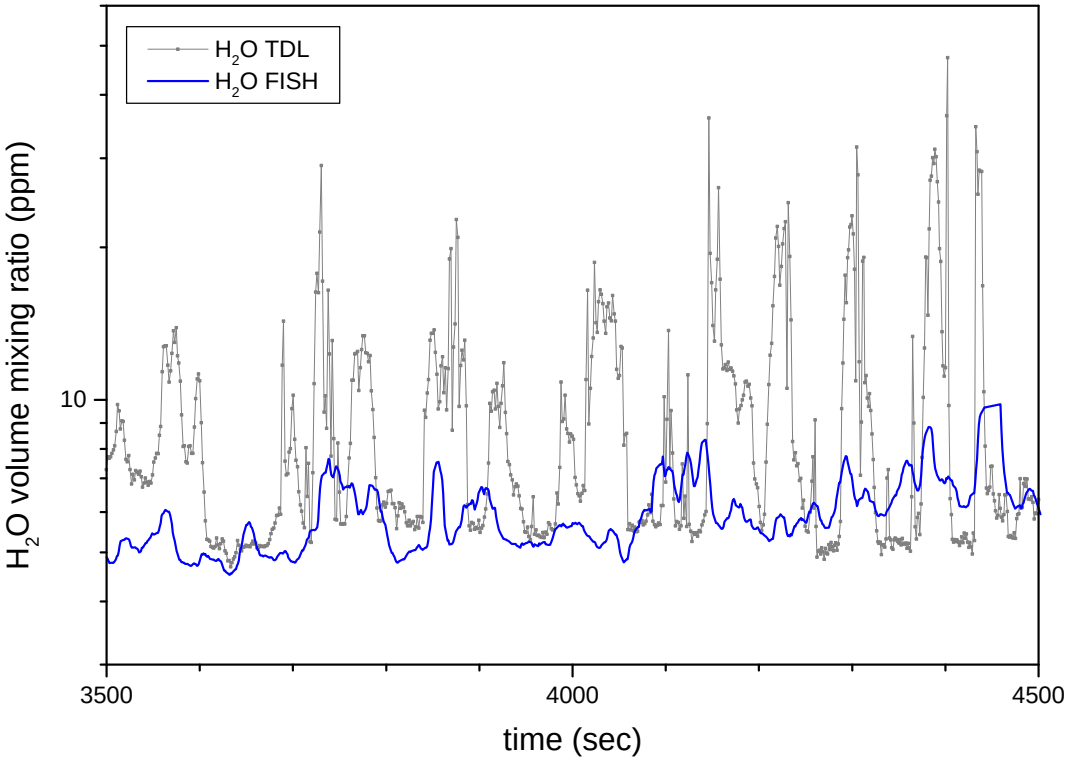

Abbildung 8.4: Vergleich der H_2O-Messung zwischen dem TDL-Spektrometer und dem Lyman-α-Hygrometer FISH. Die Daten stammen vom Aufstieg und entsprechen dem Bereich $60 - 29\,\mathrm{hPa}$.

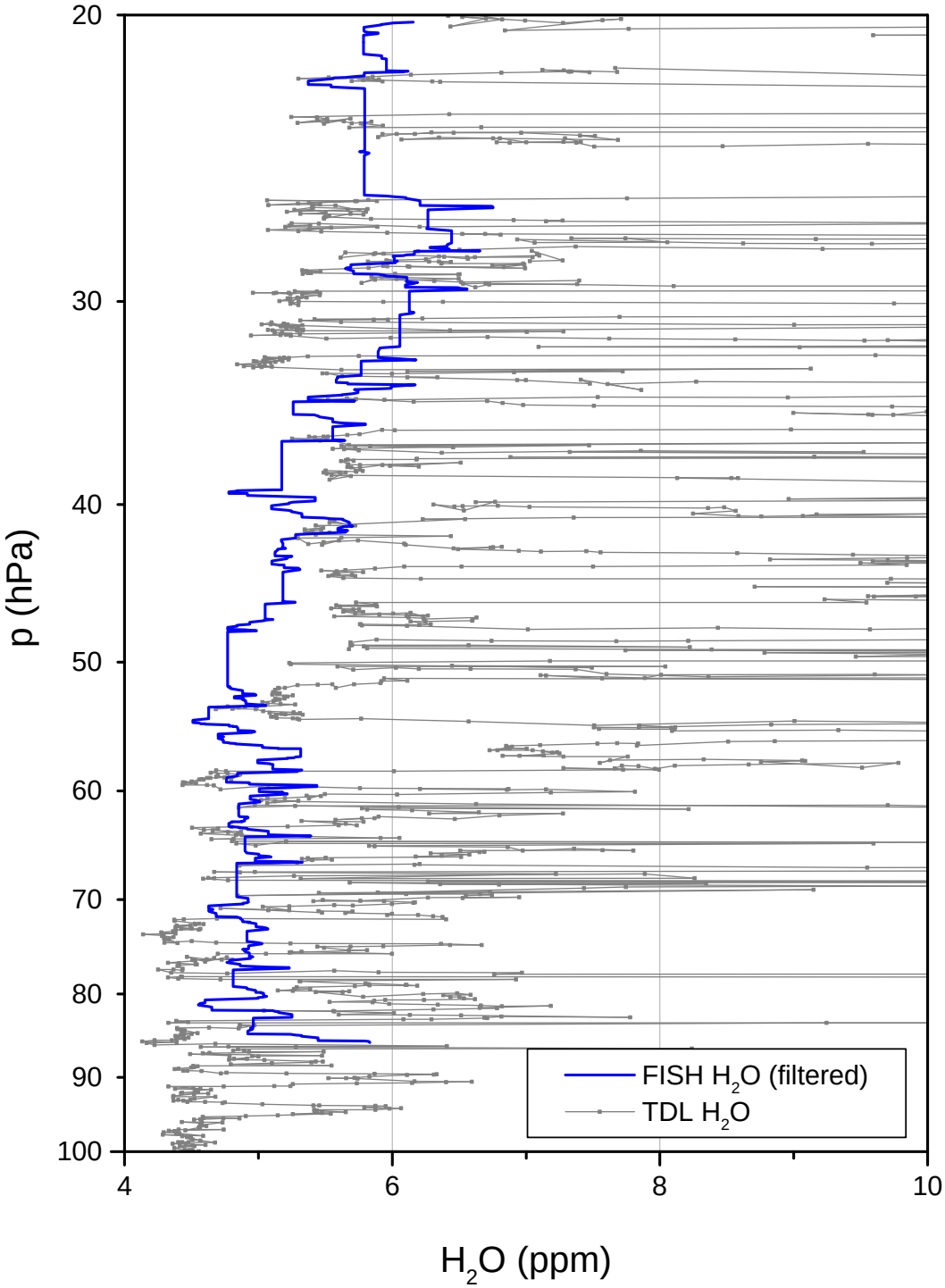

Abbildung 8.5: Vergleich der H_2O-Messung zwischen dem TDL-Spektrometer und dem Lyman-α-Hygrometer FISH. Die Daten stammen vom Aufstieg und sind durch Ausgasen des Ballons kontaminiert; somit ist nur der Vergleich der unteren Einhüllenden relevant.

8.3.3 Vergleich mit der Lyman-α-Messung

In Abb. 8.4 sind die Daten des TDL-Spektrometers und des Lyman-α-Hygrometers FISH (siehe Abschnitt 3.0.4), als zeitlicher Verlauf während des Aufstiegs[1] gegenüber gestellt. Die Daten beider Instrumente sind stark durch Ausgasung des Ballons kontaminiert, die Kontaminationspeaks treten allerdings nicht gleichzeitig auf; Zeitpunkt und Höhe der Peaks sind zwischen den Instrumenten auch kaum korreliert. Offenbar ist die Verteilung des Kontaminationswassers stark inhomogen. Beim TDL-Instrument treten zudem deutlich kürzere und höhere Peaks (Maximalhöhe $\sim 20 - 50\,\mathrm{ppm}$) als bei FISH auf (Maximalhöhe $\sim 8\,\mathrm{ppm}$). Die Ursache hierfür ist unklar; möglicherweise spielt hierbei das unterschiedliche Probennahme-Verfahren eine Rolle: Bei FISH wird die Luft an der Unterseite des Gerätes angesaugt, während die Messzelle des TDL-Gerätes im Aufstieg relativ frei von oben durchströmt wird. Die eigentliche Zeitauflösung liegt auch bei FISH in der Größenordnung weniger Sekunden [*Rohs* 2002].

Ein direkter Vergleich der Messwerte ist daher schwierig und bestenfalls für die untere Einhüllende des Profils möglich. Abb. 8.5 zeigt den Vergleich mit den gefilterten FISH-Daten (bei denen die kontaminierten Bereiche entfernt wurden).

Der Vergleich der unteren Einhüllenden liefert kein eindeutiges Ergebnis. Im Bereich $p > 70\,\mathrm{hPa}$ und $p < 35\,\mathrm{hPa}$ scheint die TDL-Messung um ca. $0.5\,\mathrm{ppm}$ niedriger zu liegen, im Bereich ($35\,\mathrm{hPa} < p < 55\,\mathrm{hPa}$) zeigt sich eine umgekehrte Abweichung in der gleichen Größenordnung, was aber auch kontaminationsbedingt sein kann. Falls die erstgenannte Abweichung $\sim 0.5\,\mathrm{ppm}$ (10%) real und nicht z.B. kontaminationsbedingt ist, wäre sie etwas größer als die berechnete systematische Unsicherheit der TDL-Messung im Bereich $p > 40\,\mathrm{hPa}$ (6%).

8.4 Die CH_4-Mischungsverhältnisse

8.4.1 Das stratosphärische CH_4-Profil

Das Methan-Profil im Auf- und Abstieg ist in Abb. 8.6 dargestellt.

8.4.2 Vergleich mit der CH_4-Messung des Kryosammlers

Abb. 8.7 zeigt das vom TDL-Spektrometer im Abstieg gemessene Profil im Vergleich mit den aus den Proben des Kryosammlers bestimmten Werten. Die Unsicherheit der Kryosammler-Werte ist sehr klein ($< 3\,\mathrm{ppb}$); die vertikale Länge der Balken zeigt jeweils den Höhenbereich an, in dem die jeweiligen Probenbehälter geöffnet waren.

Der Vergleich im Höhenbereich $70\,\mathrm{hPa} < p < 200\,\mathrm{hPa}$ deutet auf eine leichte syste-

[1] Von FISH stehen für diesen Flug wegen technischer Probleme nur die Daten des Aufstiegs zur Verfügung.

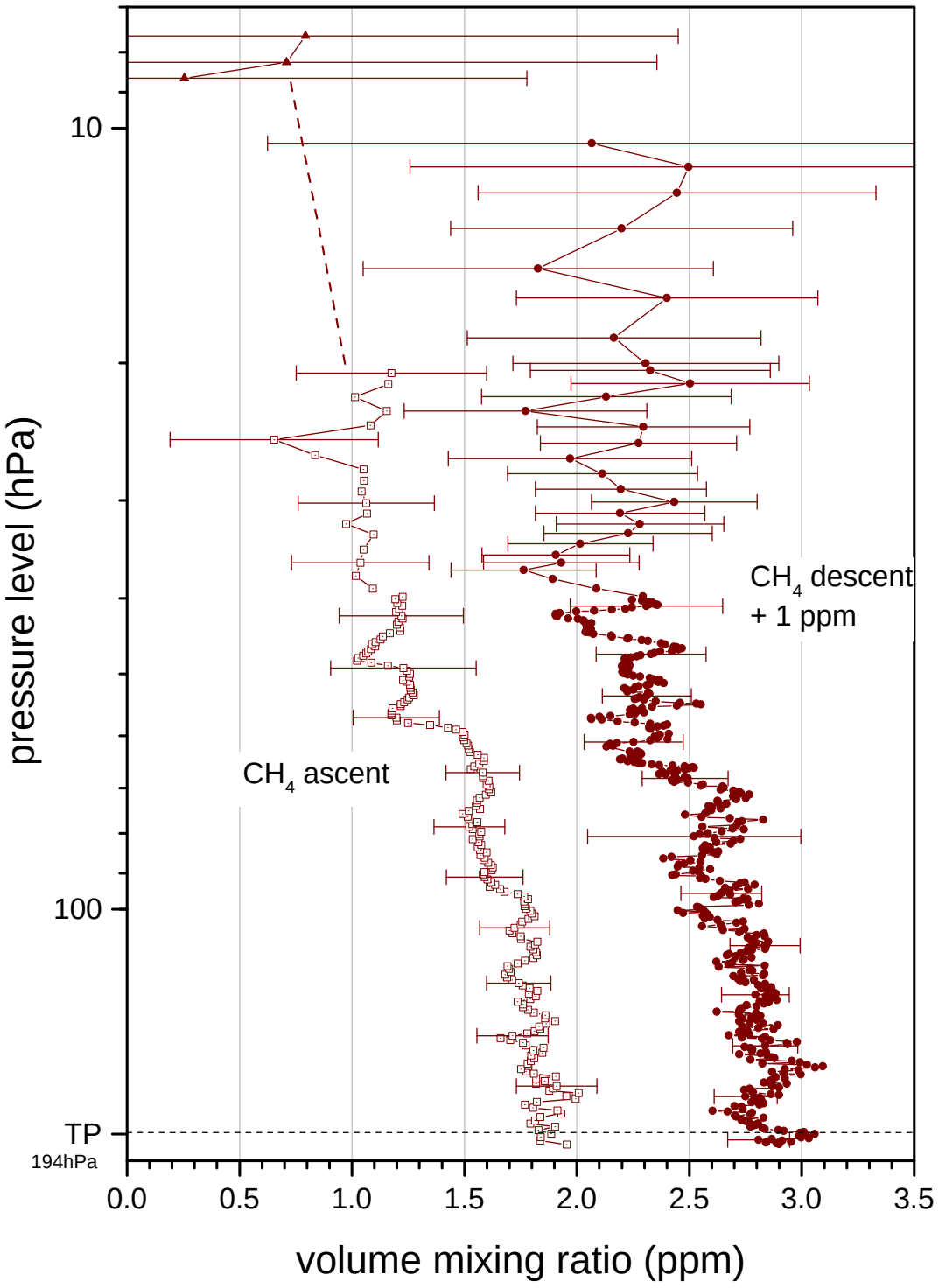

Abbildung 8.6: Das stratosphärische CH_4-Profil des Fluges am 24.9.2002 in Aire-sur-l'Adour im Auf- und Abstieg. Das Profil des Abstieges ist aus Gründen der Übersichtlichkeit um 1 ppm verschoben dargestellt.

matische Abweichung des TDL-Spektrometers von den Kryosammler-Werten in der Größenordnung $\sim 100\,\mathrm{ppb}$ hin, die gerade noch innerhalb der berechneten systematischen Unsicherheit in diesem Bereich (6%) liegt.

8.5 Interpretation des CH_4- und H_2O-Profils

Das CH_4-Mischungsverhältnis zeigt im Bereich $p \geq 70\,\mathrm{hPa}$ bzw. $\Theta \leq 470\,\mathrm{K}$ (II in Abb. 8.11) einen annähernd konstanten Wert $[CH_4] \approx 1.8\,\mathrm{ppm}$. In diesem Bereich handelt es sich offenbar um „junge" stratosphärische Luft, die in geringen Höhen durch annähernd isentropischen Transport aus den Tropen in die mittleren Breiten transportiert wurde (Pfad A in Abb. 8.10) und dabei keinen signifikanten CH_4-Abbauraten ausgesetzt war. Oberhalb 70 hPa (Bereich I), wo sich ein deutlicher Methan-Abfall zeigt, handelt es sich um ältere stratosphärische Luft, die vermutlich durch die Brewer-Dobson-Zirkulation über größere Höhen mit höheren Abbauraten transportiert wurde.

8.5.1 Das potenzielle Wasser $2CH_4 + H_2O$

Die Summe $2CH_4 + H_2O$ ist im Bereich oberhalb des 100 hPa-Niveaus (Bereiche I und II in Abb. 8.11) konstant, d.h. in diesen Bereichen handelt es sich um von Zufluss troposphärischer Luft ungestörte stratosphärische Luft. Für $p < 100\,\mathrm{hPa}$ ergibt sich ein Mittelwert von $7.9 \pm 0.5\,\mathrm{ppm}$ (2σ-Unsicherheit[2]). In Abb. 8.9 ist dieser Wert mit anderen publizierten Werten über die letzten 13 Jahre verglichen. Der hier bestimmte Wert ist hoch im Vergleich zu den älteren Werten, was jedoch gut zu erklären ist, wenn man eine Anstiegsrate des stratosphärischen H_2O von $50\,\frac{\mathrm{ppb}}{\mathrm{a}}$ (siehe z.B. [*SPARC* 2000]), und den mittleren CH_4-Anstieg dieses Zeitraumes von ca. $7\,\frac{\mathrm{ppb}}{\mathrm{a}}$ (siehe Abb. 2.1.3c) zugrunde legt.

8.5.2 Mischungsprozesse in der unteren Stratosphäre

Die *lowermost stratosphere* (siehe Abschnitt 2.3.3) wird gemeinhin als der einzige Teil der Stratosphäre angesehen, in der Luftmassen beobachtet werden können, die auf anderem Wege als über die tropische Tropopause in die Stratosphäre gelangt sind.

Insbesondere erfolgt in dieser Region der „Rücktransport" stratosphärischer Luft, der die Injektion in den tropischen Breiten ausbalanciert [*Dessler et al.* 1995]; der Transport erfolgt in dieser Region also hauptsächlich aus der Stratosphäre hinaus, was die niedrigen typischen H_2O-Konzentrationen von wenigen ppm erklärt.

Da durch die Brewer-Dobson-Zirkulation im Jahresmittel eine diabatische Absinkbewegung vorherrscht, können die vom Austausch beeinflussten Luftmassen generell nicht

[2]Systematische Unsicherheit der CH_4- und H_2O-Messungen; die statistische Unsicherheit fällt hier nicht ins Gewicht, da eine Mittelung über einen längeren Zeitraum erfolgt.

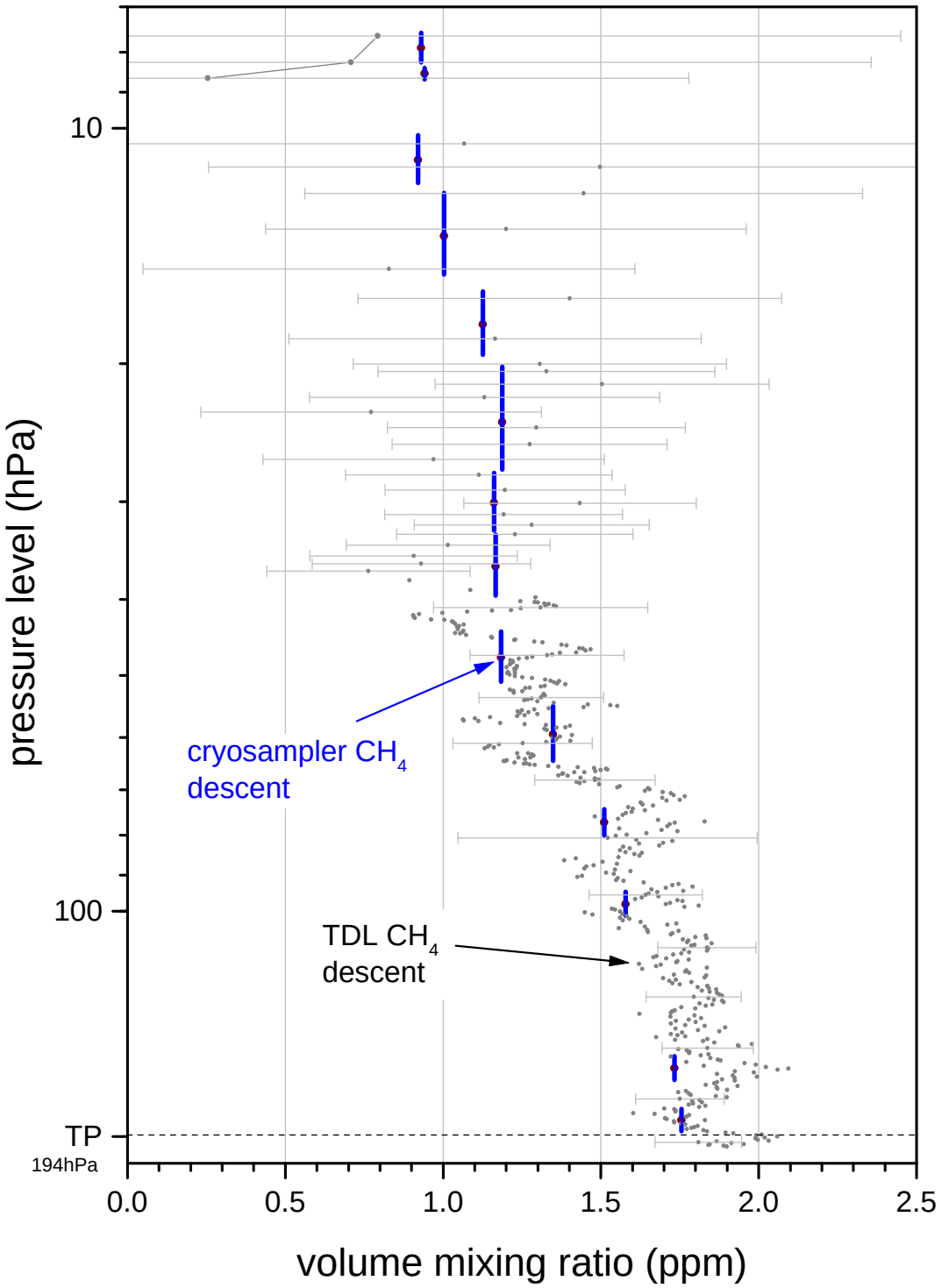

Abbildung 8.7: Vergleich der CH_4-Messung zwischen dem TDL-Spektrometer und den Daten des Kryosammlers. Beide Datensätze stammen mit Ausnahme des untersten Kryosammler-Wertes (185 hPa) vom Abstieg.

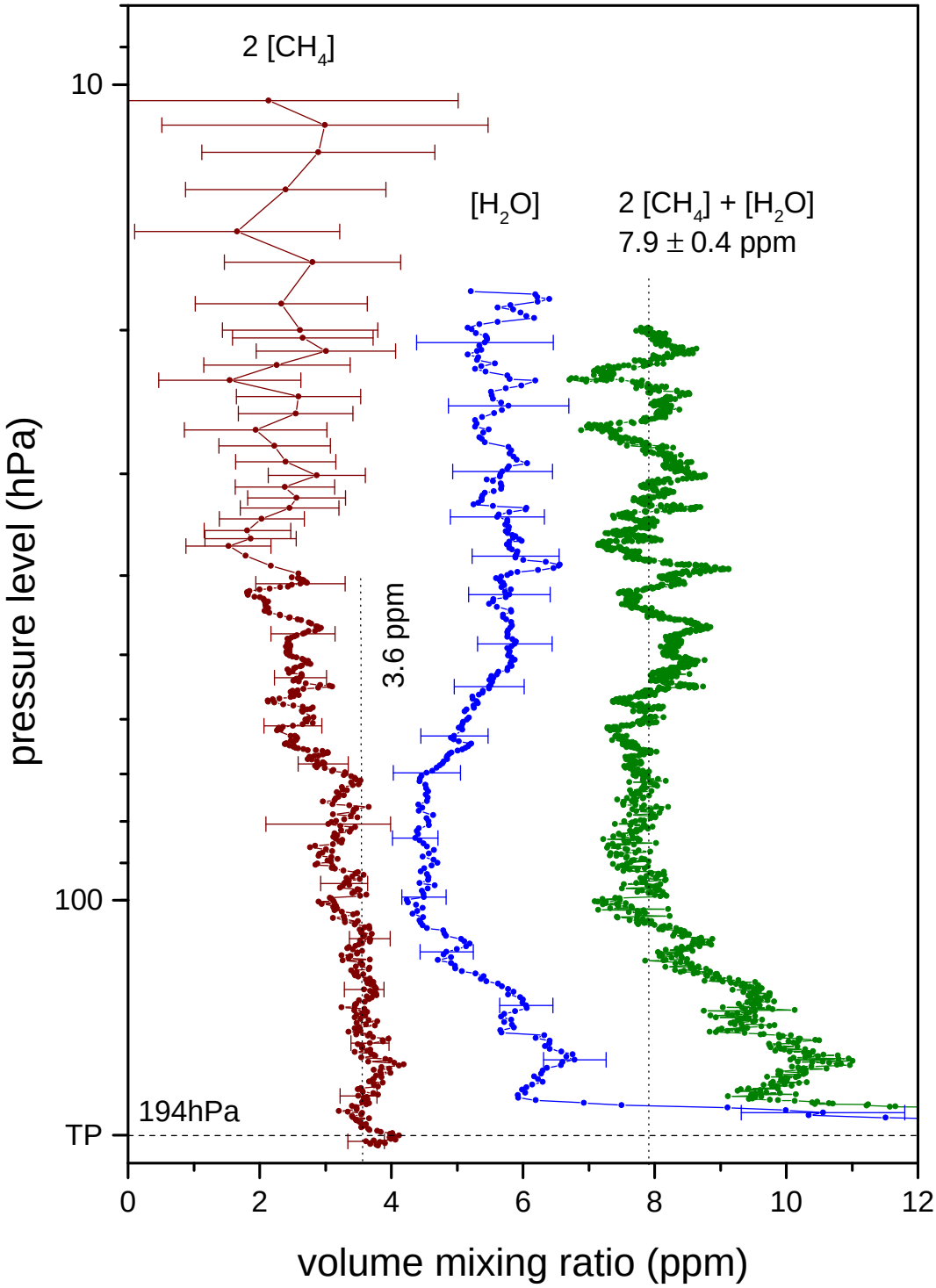

Abbildung 8.8: Die stratosphärischen Profile des Fluges am 24.9.2002 in Aire-sur-l'Adour für verdoppeltes CH_4, H_2O und potenzielles Wasser ($2CH_4 + H_2O$).

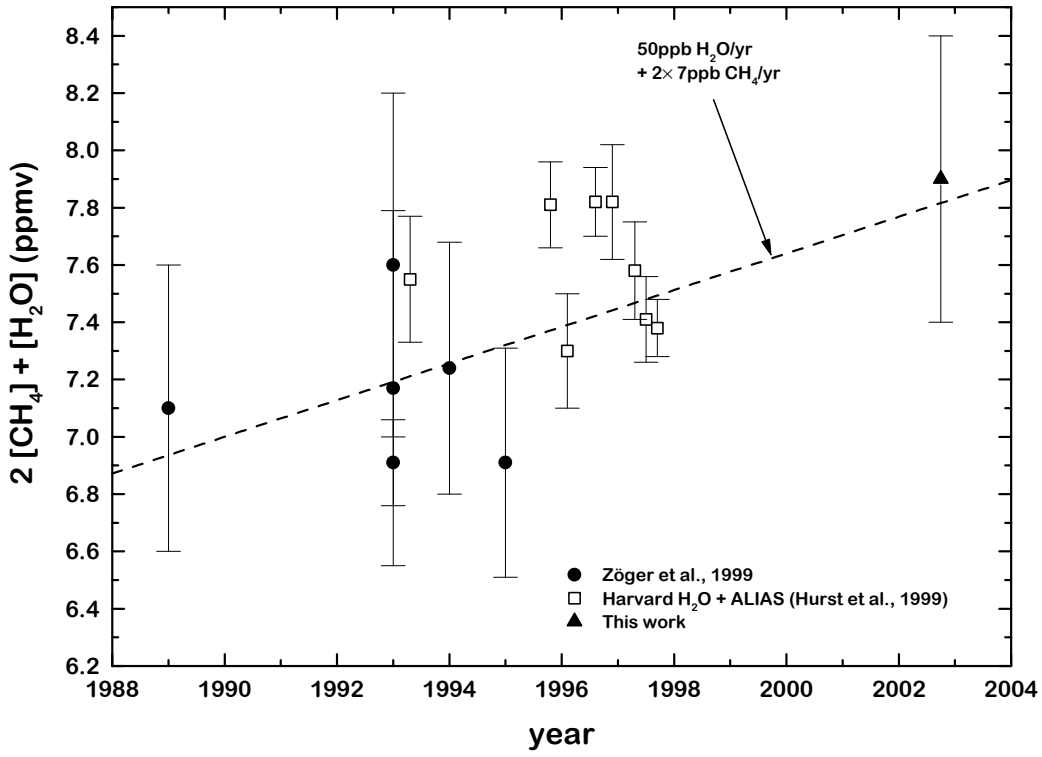

Abbildung 8.9: Ergebnisse verschiedener Bestimmungen der Summe $2CH_4 + H_2O$ über die letzten Jahre aus [*Zöger et al.* 1999] und [*Hurst et al.* 1999], im Vergleich mit dem Wert dieser Arbeit. Der eingezeichneten Trendlinie liegen die unabhängig beobachteten Werte einer mittleren H_2O-Anstiegsrate von $\approx 50\,\mathrm{ppb/a}$ und der mittleren CH_4-Anstiegsrate von $7\,\mathrm{ppb/a}$ zugrunde.

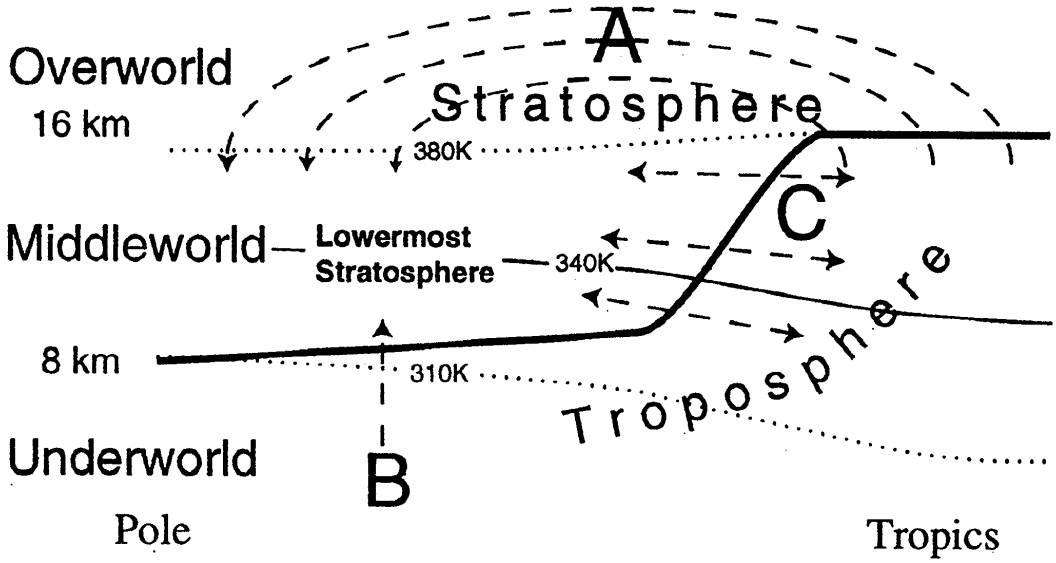

Abbildung 8.10: Austauschmechanismen in der *lowermost stratosphere* zwischen der 380 K-Isentrope und Tropopause. Gezeigt sind die Pfade der dehydrierten stratosphärischen Luft (A), des konvektiven Austauschs über die Tropopause (B) und des isentropischen Austauschs (C). Abb. aus [*Dessler et al.* 1995].

sehr weit in die Stratosphäre aufsteigen. Allerdings erscheint aufgrund der sehr unsicheren und variablen radiativen Heizraten in der unteren Stratosphäre ein diabatischer Aufstieg aus der *lowermost stratosphere* in die Region oberhalb der 380 K-Isentrope, wie hier bis ca. 422 K, durchaus plausibel.

In den vorliegenden Daten (Abb. 8.11) ist bei $p \approx 100\,\mathrm{hPa}$ bzw. $\Theta = 422\,\mathrm{K}$ ein H_2O-Minimum (Hygropause) zu beobachten; unterhalb dieses Niveaus (Region III) zeigt sich ein deutlicher Anstieg des potenziellen Wassers $2[CH_4] + [H_2O]$. Das bedeutet, dass es sich hier offenbar nicht mehr um ungestörte stratosphärische Luft handelt; sie muss bereits einen Anteil troposphärischer Luft enthalten, der nicht durch die tropische Kühlfalle dehydriert wurde, sondern außerhalb der Tropen die dort deutlich wärmere Tropopause überschritten hat (Pfad C in Abb. 8.10). Dies impliziert für die oberhalb der 380 K-Isentrope beobachtete Luft, dass diese nach Überschreiten der Tropopause bei $\Theta < 380\,\mathrm{K}$ eine diabatische Aufheizung um $\sim 422 - 380 = 42\,\mathrm{K}$ erfahren hat; dies kann auf einer Zeitskala von einigen Monaten erfolgt sein.[3]

Auffallend am beobachteten Profil ist auch die Existenz eines deutlichen Sprunges im H_2O-Höhengradienten bei $\Theta = 361\,\mathrm{K}$, der etwas über der lokalen thermischen Tropopause[4] ($p = 194\,\mathrm{hPa}$ bzw. $\Theta = 344\,\mathrm{K}$) liegt. Dies wurde z.B. von Dessler et. al. nicht so ausgeprägt beobachtet.

Um die Mischungsprozesse im Bereich der lowermost stratosphere näher zu untersuchen, wurde in Abb. 8.12 die Korrelation zwischen potenziellen Wasser und Ozon (als Tracer für stratosphärische Luft) aufgetragen. Man kann hier vier verschiedene Zonen mit zwei deutlich unterschiedenen Mischungsbereichen III und IV erkennen. Für Bereich III kann man abschätzen, welches H_2O-Mischungsverhältnis die beigemischten troposphärischen Luftmassen gehabt haben könnten, indem man die Mischungsgerade auf troposphärische Werte des O_3-Mischungsverhältnisses (0.08 ppm) extrapoliert. Die Extrapolation ergibt ca. 10.8 ppm potenzielles Wasser bzw. 9 ppm H_2O. Dies ist konsistent mit der Annahme, dass die Luftmassen in niedrigen Breiten bei relativ niedrigen Tropopausentemperaturen (aber noch außerhalb der eigentlichen tropischen Kühlfalle) die Tropopause überschritten haben. In Bereich IV findet offenbar eine Beimischung von viel feuchterer troposphärischer Luft mit $2CH_4 + H_2O = 60\,\mathrm{ppm}$ statt. Dieser Wert ergibt sich offenbar durch Dehydrierung an der Untergrenze der Region IV, da gemäß Abb. 8.11 hier Sättigung auftritt.

Für Bereich IV könnte konvektiver Transport gemäß Pfad B in Frage kommen [*Dessler et al.* 1995], aber auch isentropischer Transport (Pfad C) in unmittelbarer Nähe des Beobachtungsortes, d.h. bei $\Theta \approx \Theta_{\mathrm{TP}} = 344\,\mathrm{K}$.

[3] Die radiativen Heizraten in dieser stratosphärischen Region sind noch wenig verstanden, mit großen Unsicherheiten behaftet und wahrscheinlich auch sehr variabel [*Goody und Yung* 1989]. Sie liegen in der Größenordnung $0 \pm 1\,\mathrm{K/Tag}$.

[4] LRT (*Lapse Rate Tropopause*) nach WMO-Definition

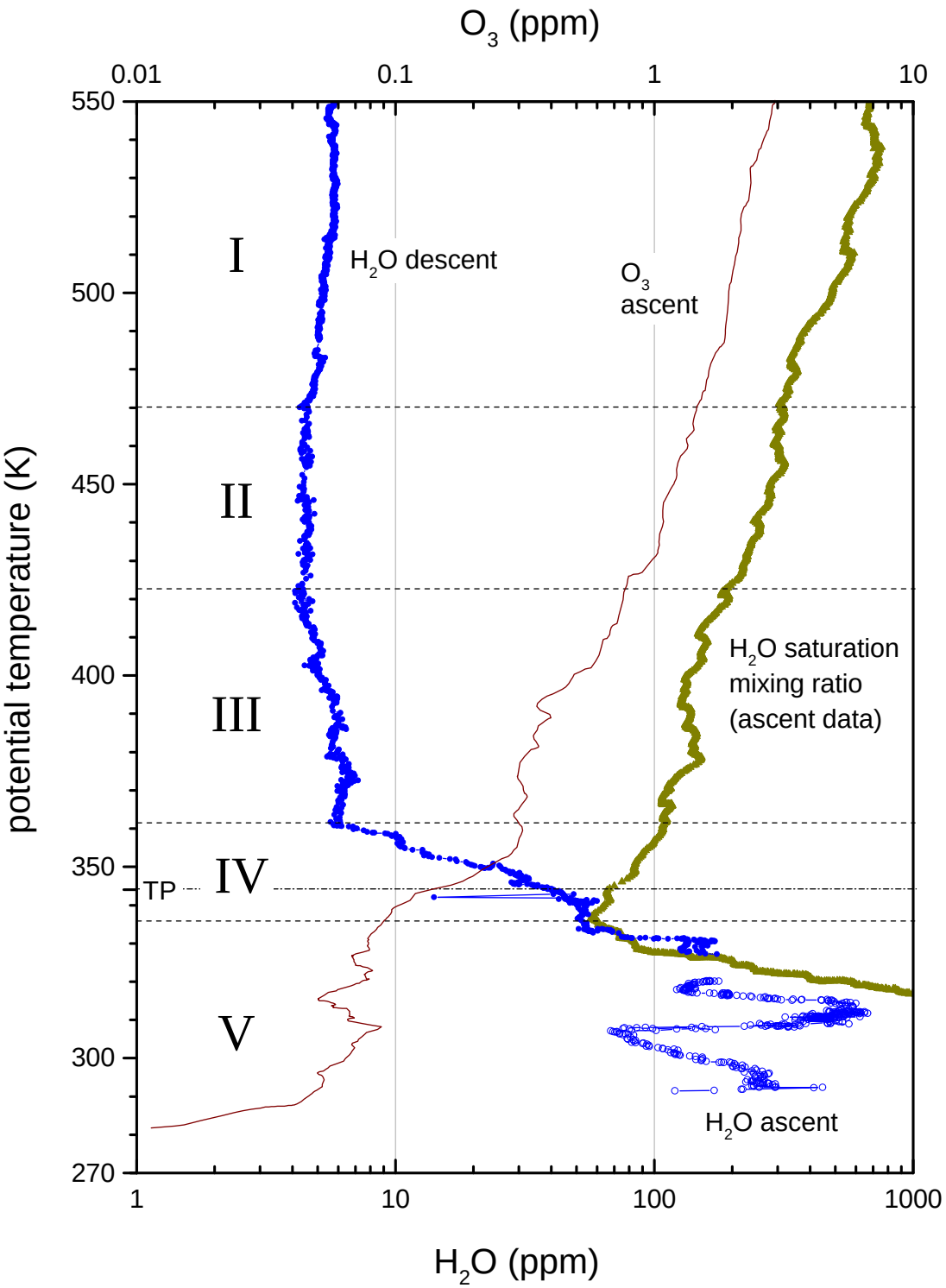

Abbildung 8.11: Die gemessenen Profile aufgetragen gegen die potenzielle Temperatur Θ.

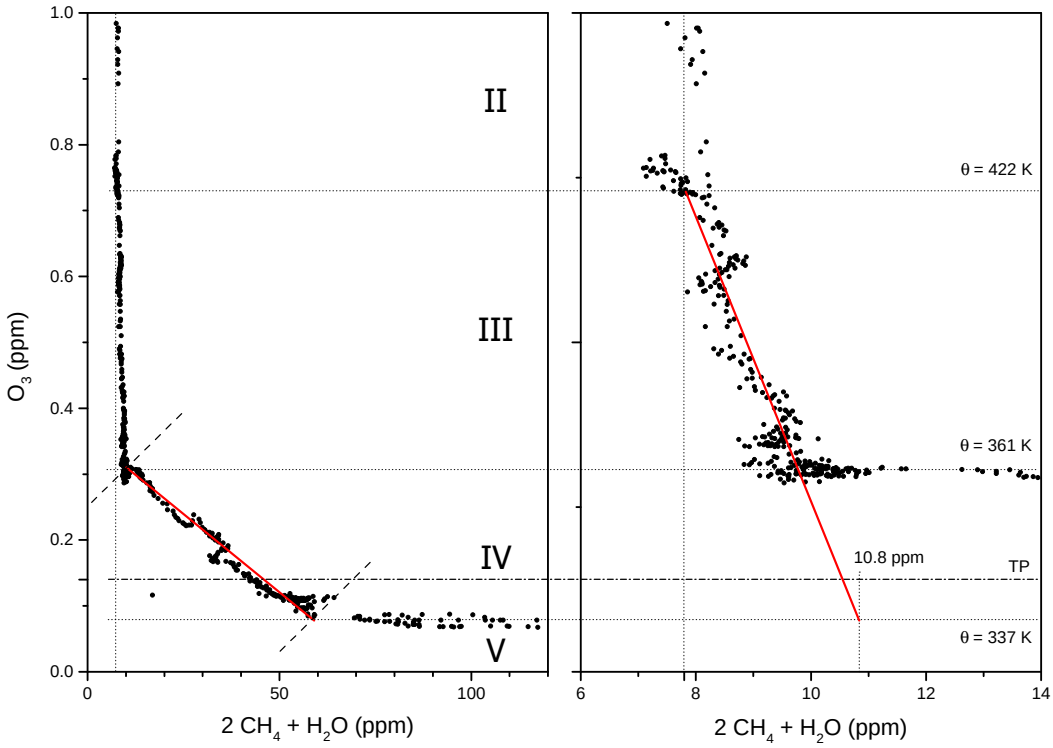

Abbildung 8.12: Korrelationsplot zwischen dem potenziellen Wasser $2CH_4 + H_2O$ und dem Ozon-Mischungsverhältnis, dargestellt in zwei verschiedenen Skalierungen der horizontalen Achse.

Kapitel 9

Zusammenfassung und Ausblick

Ein im Nahen Infrarotbereich arbeitendes Diodenlaserspektrometer (NIR-TDL) zur simultanen Messung von Methan und Wasserdampf wurde von Grund auf neu entwickelt. Das Instrument wurde von vornherein für Mitflüge auf vorhandenen Ballon-Nutzlasten konzipiert, wobei insbesondere ein geringes Gewicht und eine geringe Leistungsaufnahme im Vordergrund standen. Dabei konnte ein Gewicht von ca. 25 kg des Gesamtsystems inklusive Batterien erreicht werden.

Bisher wurden mit dem Gerät zwei Messflüge im Oktober 2001 und September 2002 durchgeführt. Beim ersten Flug war die Methanmessung erfolgreich, jedoch traten noch erhebliche Probleme durch eine interne Wasserkontamination auf. Für den zweiten Flug wurde dieses Problem weit gehend gelöst; lediglich im Druckbereich $p < 40\,\mathrm{hPa}$ hat die verbleibende Restfeuchte noch Auswirkungen auf die Messgenauigkeit. Insgesamt war dieser Flug erfolgreich; das Instrument hat somit einen Zustand erreicht, in dem die wichtigsten „Kinderkrankheiten“ behoben sind. Der 2σ-Gesamtfehler liegt für Methan zwischen $0.3 - 0.45\,\mathrm{ppm}$, für Wasser bei $\sim 0.3\,\mathrm{ppm}$.

Bei der Entwicklung von Bordrechner und Elektronik wurden mit dem Einsatz des *open source*-Echtzeitsystems RTLinux neue Wege beschritten. Hierdurch konnte ein sehr kompaktes System realisiert werden, das bei Beibehaltung der messtechnischen Möglichkeiten mit einem Minimum an Hardware auskommt. Das System arbeitete auf beiden Messflügen problemlos und hat sich damit bestens bewährt. Eine Übertragung des Bordrechnerkonzeptes und/oder Teilen der Software auf andere ballongetragene Messgeräte wäre möglich. Als Weiterentwicklung wäre mit Hilfe der Erfahrungen der vergangenen Flüge auch eine Software-Version denkbar, die einen Einsatz ohne Telemetrieverbindung erlaubt.

Natürlich wird das Gerät kontinuierlich weiter verbessert. Angestrebt ist u.a. eine weitere Verringerung der Wasserkontamination.

Die hohe Zeit- und damit Höhenauflösung des Gerätes ($1-10\,\mathrm{sec}$ bzw. $5-50\,\mathrm{m}$) und der große Dynamikbereich ist insbesondere für die H_2O-Messung im Bereich der Tropopause

ein wichtiger Vorteil; hier konnten zwei Mischungsregimes mit sehr verschiedenen Gradienten identifiziert werden. Daneben wurde aus den Profildaten ein Wert für das stratosphärische Mischungsverhältnis des *potenziellen Wassers* $2[CH_4] + [H_2O] = 7.9 \pm 0.5$ ermittelt; dieser Wert passt unter der Annahme eines stratosphärischen H_2O-Anstieges gut mit früheren Messungen zusammen.

Ein weiterer Einsatz des Gerätes, diesmal in polaren Breiten (Kiruna/Nordschweden) ist für März 2003 geplant. Die Ergebnisse lassen insbesondere den zukünftigen Einsatz des Gerätes mit einem Schwerpunkt auf der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre wissenschaftlich vielversprechend erscheinen. Diese hoch variable und für das Strahlungsbudget extrem wichtige Region wird sicher noch für einige Zeit ein sehr lohnendes Forschungsziel bleiben; auch für die Aufklärung des bisher noch wenig verstandenen Dehydrierungsprozesses in der tropischen Tropopausenregion können Instrumente dieser Art einen wichtigen Beitrag liefern.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich recht herzlich bei all den Menschen bedanken, die in verschiedenster Hinsicht zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. Ulrich Platt für die Annahme als Doktorand und dafür, dass er insbesondere nach Ablauf des BMBF-Projektes die Arbeit weiter finanziell ermöglicht hat,

Herrn Prof. Dr. Ulrich Schurath für die freundliche Bereitschaft, das Zweitgutachten zu übernehmen,

Herrn Dr. Andreas Zahn dafür, dass er mich an das Institut für Umweltphysik holte, die Arbeit, die er in den Projektantrag gesteckt hat und die anfängliche Betreuung;

Herrn Dr. Wolfgang Gurlit für seine Mitarbeit am Projekt;

Herrn Dr. Cornelius Schiller vom Forschungszentrum Jülich für die Mitflugmöglichkeiten auf „seiner“ TRIPLE-Gondel, die die Messkampagnen erst ermöglicht hat und seine stete Freundlichkeit und Hilfsbereitschaft;

Frau Dr. Susanne Rohs und Herrn Dr. Andreas Engel für die bereitwillige Zurverfügungstellung ihrer vorläufigen Messdaten;

Herrn Dr. Klaus Pfeilsticker für die Tipps zum Gerätebau, die sehr anregende Beratung bei der Interpretation der Daten und das Korrekturlesen,

Meinem „Mit-Doktoranden“ Herrn Carsten Giesemann für die gute Zusammenarbeit,

Herrn Holger Teichert für manchmal wilde TDL-Fachdiskussionen,

Herrn Jochen Barthel für seine Freundlichkeit und stete Hilfsbereitschaft in Gondelbastelfragen,

meinen Eltern dafür, dass die mir ein Studium meiner Wahl ermöglicht und mich immer unterstützt haben,

und nicht zuletzt allen Mitgliedern der TRIPLE-Crew aus Jülich und Frankfurt für die nette Atmosphäre auf den Kampagnen.

Kapitel 10

Anhang

10.1 Berechnung der Voigt- und Rautian-Funktionen

10.1.1 Die komplexe Wahrscheinlichkeitsfunktion

Die Voigt- und Rautian-Funktionen sowie ihre partiellen Ableitungen werden auf Grundlage der komplexen Wahrscheinlichkeitsfunktion $W(Z)$ berechnet ($Z = x + iy$ bezeichnet im Folgenden eine komplexe Zahl). Zu deren Berechnung wird die Näherung von Humlíček [*Humlíček* 1982] benutzt, die sich effizient berechnen lässt. Die Funktion $W(Z)$ hat folgende Eigenschaften: [*Schreier* 1992]

1. Sie ist analytisch im Sinne der Funktionentheorie, d.h. es gelten die Cauchy-Riemann'schen Differentialgleichungen [*Bronstein und Semendjaev* 1991]

$$\mathrm{Re}\{W_r\} = \mathrm{Im}\{W_i\}, \qquad \mathrm{Re}\{W_i\} = -\mathrm{Im}\{W_r\}, \tag{10.1}$$

   und es existiert die komplexe Ableitung

$$W' = \mathrm{Re}\{W_r\} + i\,\mathrm{Im}\{W_r\} = -i\,\mathrm{Re}\{W_i\} + \mathrm{Im}\{W_i\} \tag{10.2}$$

   Dabei bezeichnen $W_r(Z) = \partial W(x+iy)/\partial x$ und $W_i(Z) = \partial W(x+iy)/\partial y$ die partiellen Ableitungen nach Real- bzw. Imaginärteil. Für diese folgt:

$$W_r(Z) = W'(Z), \qquad W_i(Z) = i\,W'(Z). \tag{10.3}$$

2. Es gilt die Differentialgleichung

$$W'(Z) = \frac{2i}{\sqrt{\pi}} - 2zW(Z). \tag{10.4}$$

10.1.2 Voigt-Funktion

Aus W ergibt berechnet sich die Voigt-Funktion 4.12 gemäß [*Schreier* 1992]:

$$V(x,y) = \mathrm{Re}\{W(Z)\} \tag{10.5}$$

$$\frac{\partial V}{\partial x}(x,y) = \mathrm{Re}\{W_r(Z)\} = -2\,\mathrm{Re}\{Z\,W(Z)\} \tag{10.6}$$

$$\frac{\partial V}{\partial y}(x,y) = \mathrm{Re}\{W_i(Z)\} = +2\,\mathrm{Im}\{Z\,W(Z)\} - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \tag{10.7}$$

mit $Z = x + iy$. Die Ableitungen ergeben sich dabei aus Gl. 10.4.

10.1.3 Rautian-Funktion

Die Rautian-Funktion wird aus W wie folgt berechnet [*Lepère et al.* 2001]:

$$R(x,y,z) = \mathrm{Re}\left\{\frac{W(Z)}{\Lambda}\right\} \tag{10.8}$$

Hierbei gilt $Z = x + i(y+z)$ und $\Lambda = 1 - \sqrt{\pi} z W(Z)$.

Ihre partiellen Ableitungen können mit Hilfe obiger Zusammenhänge hergeleitet werden:

$$\frac{\partial R}{\partial x}(x,y,z) = \mathrm{Re}\left\{\frac{W'(Z)}{\Lambda^2}\right\} \tag{10.9}$$

$$\frac{\partial R}{\partial y}(x,y,z) = \mathrm{Re}\left\{\frac{iW'(Z)}{\Lambda^2}\right\} \tag{10.10}$$

$$\frac{\partial R}{\partial z}(x,y,z) = \mathrm{Re}\left\{\frac{iW'(Z) + \sqrt{\pi}W^2(Z)}{\Lambda^2}\right\}; \tag{10.11}$$

Für $z = 0$ geht das Rautian-Profil in das Voigt-Profil über.

Die Parameter x,y und z sind wie folgt definiert:

$$x = \sqrt{\ln 2}\,\frac{\nu - \nu_0}{\gamma_d} \tag{10.12}$$

$$y = \sqrt{\ln 2}\,\frac{\gamma_l}{\gamma_d} \tag{10.13}$$

$$z = \sqrt{\ln 2}\,\frac{\beta_r}{\gamma_d}. \tag{10.14}$$

Zur Definition von ν,ν_0,γ_d,γ_l und β_r siehe Abschnitt 6.8.3.

Eine einzige Berechnung von $W(Z)$ (dies ist der aufwändigste Teil des Verfahrens) reicht somit aus, um die Voigt- bzw. Rautian-Funktion selbst und alle partiellen Ableitungen zu berechnen.

10.2 Trajektorien der Messflüge

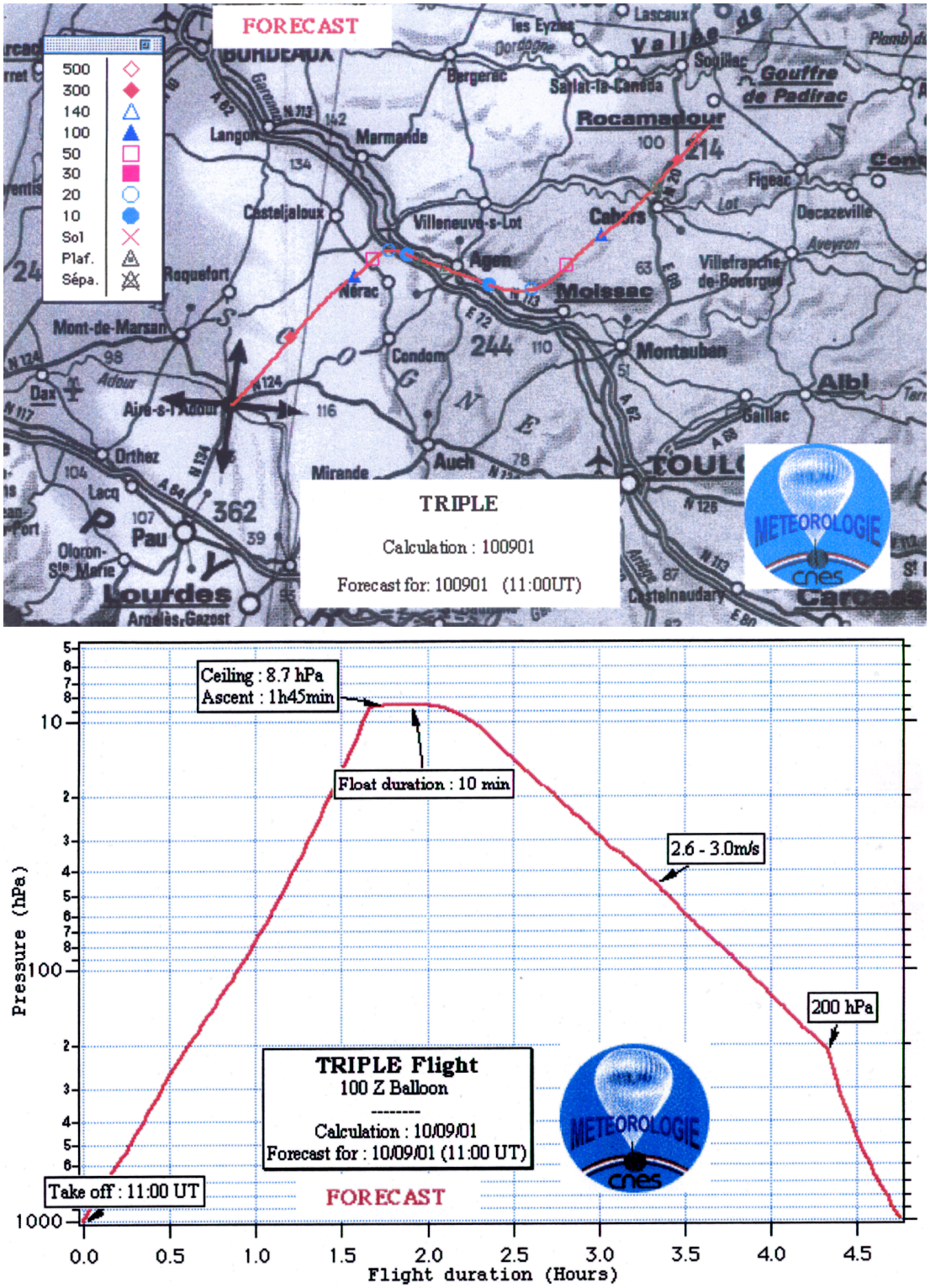

Abbildung 10.1: Trajektorie und Höhenprofil des TRIPLE-Fluges vom 9.10.2001 von Aire-sur-l'Adour, Frankreich (Quelle: CNES).

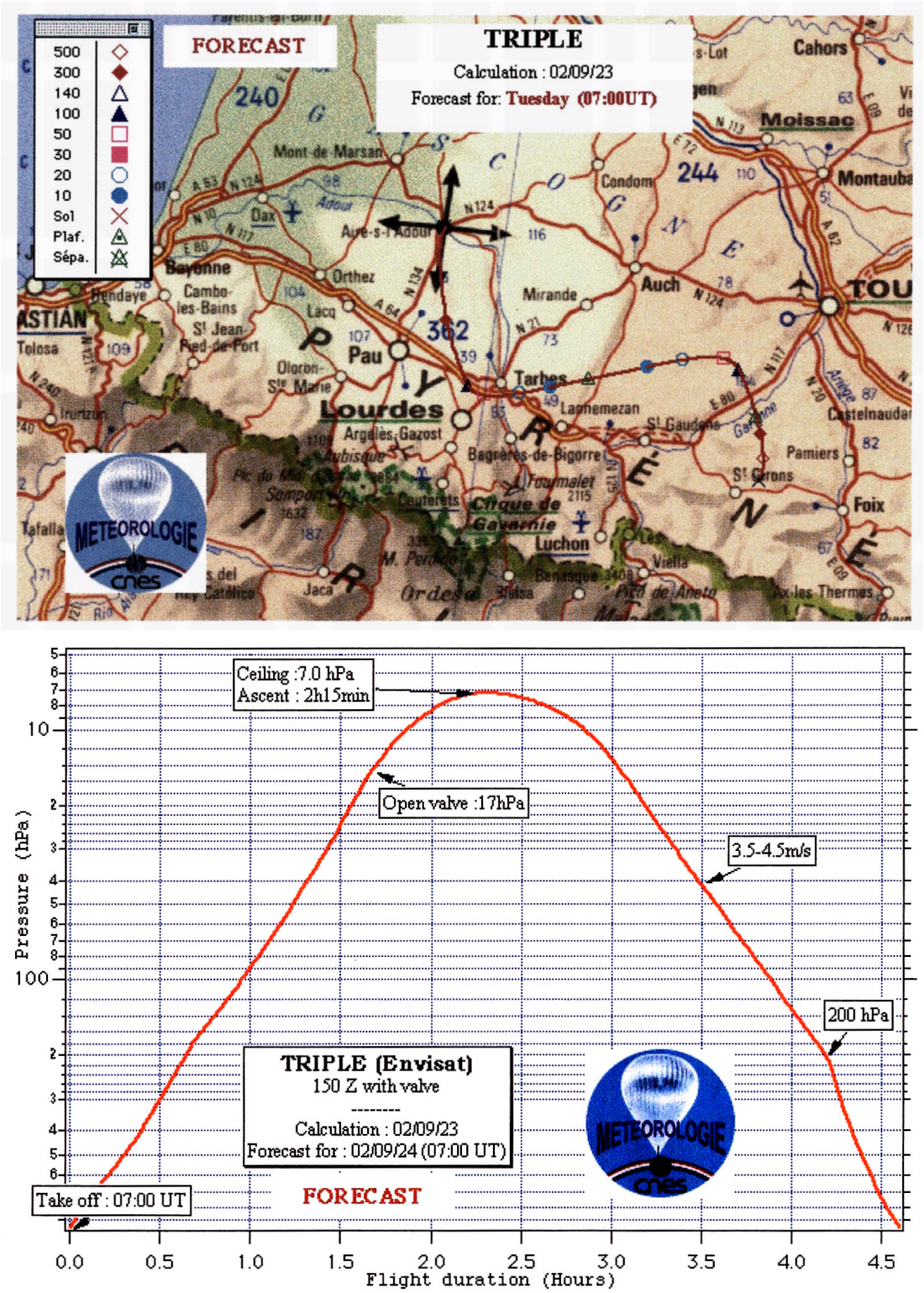

Abbildung 10.2: Trajektorie und Höhenprofil des TRIPLE-Fluges vom 24.9.2002 von Aire-sur-l'Adour, Frankreich (Quelle: CNES).

10.3 Listing der Funktion `linepos`

```
// analyse spectrum in *y and determine line center position
// *pos_ret: returns line center position in 1/10 samples
// *strength_ret: returns line strength (sq integral, a.u.)
// return value: 0=ok, <0=error
//
int linepos(int *y, int n, int *pos_ret, int *strength_ret) {
   int i,il,ir;
   const int ignore_l=2, ignore_r=2, n_reg=11;
   int w,sum,wsum;
   int rsum_l, rsum_r;
   int xl,yl,xr,yr,dx,dy;
   int y00,yab;
   int ymax, shft2;

   il=ignore_l; ir=n-1-ignore_r;

   /* put regression line through ends of plot */
   rsum_l=rsum_r=0;
   for(i=0;i<n_reg;i++) {
      rsum_l+=y[il+i];
      rsum_r+=y[ir-i];
   }
   xl=(il+n_reg/2);
   xr=(ir-n_reg/2);
   yl=(rsum_l+n_reg/2)/n_reg;
   yr=(rsum_r+n_reg/2)/n_reg;
   dx=xr-xl;
   dy=yr-yl;

   // limit to prevent overflow
   // assume: nmax=500, absmax=0.2
   // Line A: nmax*abs(dy) must be <2^31           => abs(dy)<4.2e6
   // Line B: 16384*absmax*ymax/(2^shft2) must be <2^31 => ymax/(2^shft2)<26214

   ymax=abs(yr)>abs(yl)?abs(yr):abs(yl);
   shft2=0;
   while((ymax>>shft2)>26000) shft2++;

   il+=n_reg; ir-=n_reg;

   dbg("linepos: shft2=%d dx=%d dy=%d n=%d",shft2,dx,dy,n);
   dbg("linepos: n_reg=%d il=%d ir=%d nmid=%d",n_reg,il,ir,ir-il+1);

// real version
   sum=wsum=0;
   for(i=il;i<=ir;i++) {
```

```
      y00=((i-xl)*dy+dx/2)/dx+yl;    // A
      y00>>=shft2;  // y00/=fact2;
      if (y00==0) {
         dbg("linepos err: y00=0");
         return -1;
      }

      yab=(16384*(y00-(y[i]>>shft2)))/y00;   // B

      // yab normalised: 1 = 1/16384 absorption
      // yab max: +/- 3276 (20% absorption)

      // Line C: nmax/2*(wsum/10) must be < 2^31 => wsum<85e6
      //                                        => w<170000
      w=(yab*yab)>>7;     // w=(yab*yab)/128;
      sum+=(i-n/2)*w;
      wsum+=w;
   }

   dbg("sum=%d wsum=%d",sum,wsum);

   if (wsum==0) {
      dbg("linepos err: wsum=0");
      return -1;
   }

   *strength_ret=wsum;
   *pos_ret=(sum+wsum/20)/(wsum/10);   // C
   return 0;
}
```

10.4 Liste der Housekeeping-Parameter

Bezeichner	Einheit	Sensortyp	Beschreibung
`time`	sec		Zeit ab Hochfahren des Systems
`T_mirr_f`	°C	PT1000	Temperatur des vorderen Spiegels (am Lasergehäuse)
`T_mirr_b`	°C	PT1000	Temperatur des hinteren Spiegels
`T_struct`	°C	PT1000	Temperatur der hinteren Spiegelhalterung
`T_air`	°C	PT100	Lufttemperatur (Mitte zwischen den Spiegeln)
`T_detector`	°C	Thermistor	Temperatur des CH4-Signaldetektors
`T_laserbox1`	°C	LM335	Grundplatte der Laserbox #1
`T_laserbox2`	°C	LM335	Grundplatte der Laserbox #2
`T_signalpl`	°C	LM335	Signalplatine im Bordrechner
`T_cpu`	°C	LM335	CPU des Bordrechners
`T_amplifier`	°C	LM335	AGC-Verstärker (loser Temperaturfühler)
`T_power`	°C	LM335	Stromversorgungsmodul = Seitenblech des Elektronik-Racks
`T_rack`	°C	LM335	Elektronik-Rack (hintere Querschiene)
`T_baratron`	°C	LM335	Temp. des Drucksensors
`T_battery`	°C	LM335	Temp. des Batteriepacks
`p_air_hi`	hPa	Baratron	Luftdruck (Messbereich 1000 hPa)
`p_air_lo`	hPa	Baratron	(vorgesehen für 2. Baratron, Messbereich 100 hPa)
`U_pos_5V`	V	1:1	Betriebsspannungen
`U_pos_8V`	V	2:1	
`U_neg_8V`	V	2:1	
`U_pos_15V`	V	2:1	
`U_peltier_ch4`	V	1:1	Spannung des Laser-Peltiers für CH4
`U_peltier_h2o`	V	1:1	Spannung des Laser-Peltiers für H2O;
`AGC_ch4`	V	1:1	AGC-Steuerspannung
`AGC_h2o`	V	1:1	AGC-Steuerspannung
`T_kuevette`	°C	KTY11	Temp. der H2O-Küvette
`I_heater_0`	A		Heizstrom Spiegel vorne
`I_heater_1`	A		Heizstrom Spiegel hinten
`I_heater_2`	A		Heizstrom H2O-Küvette
`I_heater_3`	A		Heizstrom Grundplatte Laserbox
`I_heater_4`	A		Heizstrom Baratron
`I_heater_5`	A		Heizstrom Elektronikrack
`U_batt`	V	10:1	Batteriespannung
`I_batt`	A		Batteriestrom
`dac0`	V		DAC-Kanal 0, Linelock-Korrektur CH4
`dac1`	V		DAC-Kanal 1, Linelock-Korrektur H2O
`dac2`	V		DAC-Kanal 2, unbenutzt
`dac3`	V		DAC-Kanal 2, unbenutzt
`heat0`	%		
`heat1`	%		
`heat2`	%		
`heat3`	%		
`heat4`	%		
`heat5`	%		
`ll_pos_0`			Linelock-Linienposition CH4
`ll_pos_1`			Linelock-Linienposition H2O
`ll_peak_0`	a.u.		Maß der Linelock-Linienstärke CH4
`ll_peak_1`	a.u.		Maß der Linelock-Linienstärke H2O
`ll_corr_0`			Linelock-Korrektursignal CH4
`ll_corr_1`			Linelock-Korrektursignal H2O

10.5 Umrechnungsformeln für Housekeeping-Daten

10.5.1 PT100- und PT1000-Temperatursensoren

Umrechnung von ADC-Spannung U in Sensorwiderstand R_T:

$$R_T = \frac{R_1}{A \cdot U_{\text{ref}}/U - 1}; \tag{10.15}$$

$$A = \frac{49.4\,\text{k}\Omega}{R_G + 1} \qquad \text{(Verstärkung AD620)} \tag{10.16}$$

Umrechnung von Sensorwiderstand R_T in Celsius-Temperatur Θ:

$$r = \frac{R_T}{R_0} \tag{10.17}$$

$$\Theta = \begin{cases} (255.922\,r + 9.454\,r^2 + 0.973\,r^3)\,^\circ\text{C} & \text{für } r > 0; \\ (255.645\,r + 7.87\,r^2 - 5.66\,r^3)\,^\circ\text{C} & \text{für } r <= 0. \end{cases} \tag{10.18}$$

Werte der Parameter:

	PT100	PT1000	
R_0	$100\,\Omega$	$1000\,\Omega$	Sensorwiderstand bei $0\,^\circ$C
R_1	$15.8\,\text{k}\Omega$	$49.9\,\text{k}\Omega$	
R_G	$4.22\,\text{k}\Omega$	$16.5\,\text{k}\Omega$	
U_{ref}	$5.00\,\text{V}$		

Die angegebenen Werte für R_0 sind die Standardwerte. Durch eine Kalibrationsmessung kann der genaue Wert des Sensors bestimmt und im Programm verwendet werden.

10.5.2 LM335-Temperatursensoren

Der Halbleiter-Tempertursensor LM335 liefert eine Spannung, die mit $10\,\text{mV/K}$ proportional zur absoluten Temperatur ist[*SGS-Thomson Microelectronics* 1997].

Umrechnung ADC-Spannung U in Celsius-Temperatur Θ:

$$\Theta = \frac{U}{10\,\text{mV/K}} - 273.15\,\text{K} - \Delta\Theta \tag{10.19}$$

Der Offsetwert $\Delta\Theta$ wird durch Kalibration mit einem Vergleichswert bestimmt.

10.5.3 KTY11-Temperatursensor

Umrechnung ADC-Spannung U Sensorwiderstand R_T:

$$R_T = \left[\frac{U_{\text{ref}}/U - 1}{R_1} - \frac{1}{R_2}\right]^{-1} \tag{10.20}$$

Umrechnung Sensorwiderstand R_T in Celsius-Temperatur Θ [*Infineon Technologies* 2000]:

$$\Theta = 25.0\,^\circ\text{C} + \frac{\sqrt{\alpha^2 + 4\beta\left(\frac{R_T}{R_{25}} - 1\right)} - \alpha}{2\beta}\,\text{K} \tag{10.21}$$

Werte der Parameter:

R_{25}	$2000\,\Omega$	Sensorwiderstand bei 25 °C
R_1	$15.8\,\text{k}\Omega$	
R_2	$100\,\text{k}\Omega$	
U_{ref}	$5.00\,\text{V}$	
α	$7.88 \cdot 10^{-3}$	
β	$1.937 \cdot 10^{-5}$	

Der angegebene Wert für R_{25} ist der Standardwert; durch eine Kalibrationsmessung kann der genaue Wert des Sensors bestimmt und im Programm verwendet werden.

10.5.4 Thermistor des CH_4-Detektors

Umrechnung ADC-Spannung U in Sensorwiderstand R_T:

$$R_T = \frac{R_1}{U_{\text{ref}}/U - 1} \tag{10.22}$$

Umrechnung Sensorwiderstand R_T in Celsius-Temperatur Θ [*RTI Electronics Inc.*]:

$$\Theta = \left[\frac{1}{273.15\,\text{K}} + \frac{\ln(R_T/R_{00})}{\beta}\right]^{-1} - 273.15\,\text{K} \tag{10.23}$$

Werte der Parameter:

R_{00}	$3375\,\Omega$	Sensorwiderstand bei 0 °C
R_1	$49.9\,\text{k}\Omega$	
U_{ref}	$5.00\,\text{V}$	
β	$2984.7\,\text{K}$	

Die Werte für R_{00} und β ergeben sich aus den im Datenblatt angegebenen Kalibrationswerten $R_T(0\,^\circ\text{C}) = 3375\,\Omega$ und $R_T(-40\,^\circ\text{C}) = 22000\,\Omega$.

10.5.5 Baratron-Drucksensor

Umrechnung ADC-Spannung U in Druck p:

$$p = U \cdot p_{\text{full}} \cdot A \cdot \frac{U}{10.0\,\text{V}} \tag{10.24}$$

mit $A = 0.10$ (Verstärkung) und $p_{\text{full}} = 1000\,\text{hPa}$ (Bereichsendwert).

Ein zweiter Messverstärker ist für einen optionalen Baratron-Sensor mit $p_{\text{full}} = 100\,\text{hPa}$ vorgesehen.

10.5.6 Stromsensoren

Umrechnung ADC-Spannung U in Strom I:

$$I = \frac{U}{A \cdot R_{\text{shunt}}} \tag{10.25}$$

Heizströme: $A = 11.0$ (Verstärkung), $R_{\text{shunt}} = 0.1\,\Omega$;
Batteriestrom: $A = 47.0$, $R_{\text{shunt}} = 0.01\,\Omega$.

10.5.7 Betriebsspannungen

Umrechnung ADC-Spannungen U_{ADC} in Betriebsspannung U:

$$U = A \cdot U_{\text{ADC}} \tag{10.26}$$

mit Spannungsteiler-Verhältnis $A = 10$ (Batteriespannung), $A = 2$ ($\pm 8\,\text{V}$, $+15\,\text{V}$), $A = 1$ ($+5\,\text{V}$).

10.6 Schaltbilder

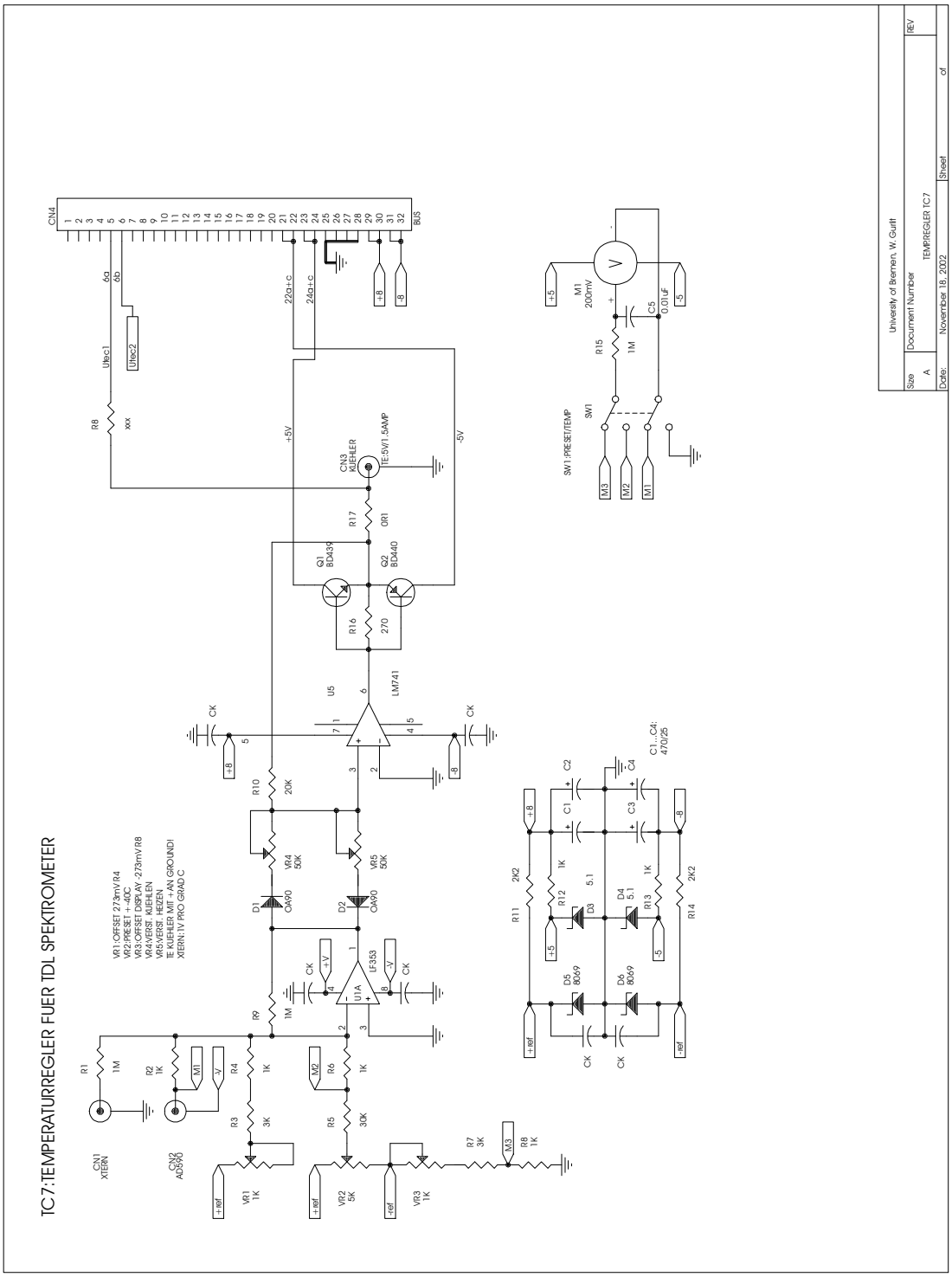

Abbildung 10.3: Der Laser-Temperaturregler (Siehe Abschnitt 5.5; Schaltung entwickelt von W.Gurlit, Institut für Umweltphysik Bremen, mit Modifikationen vom Autor)

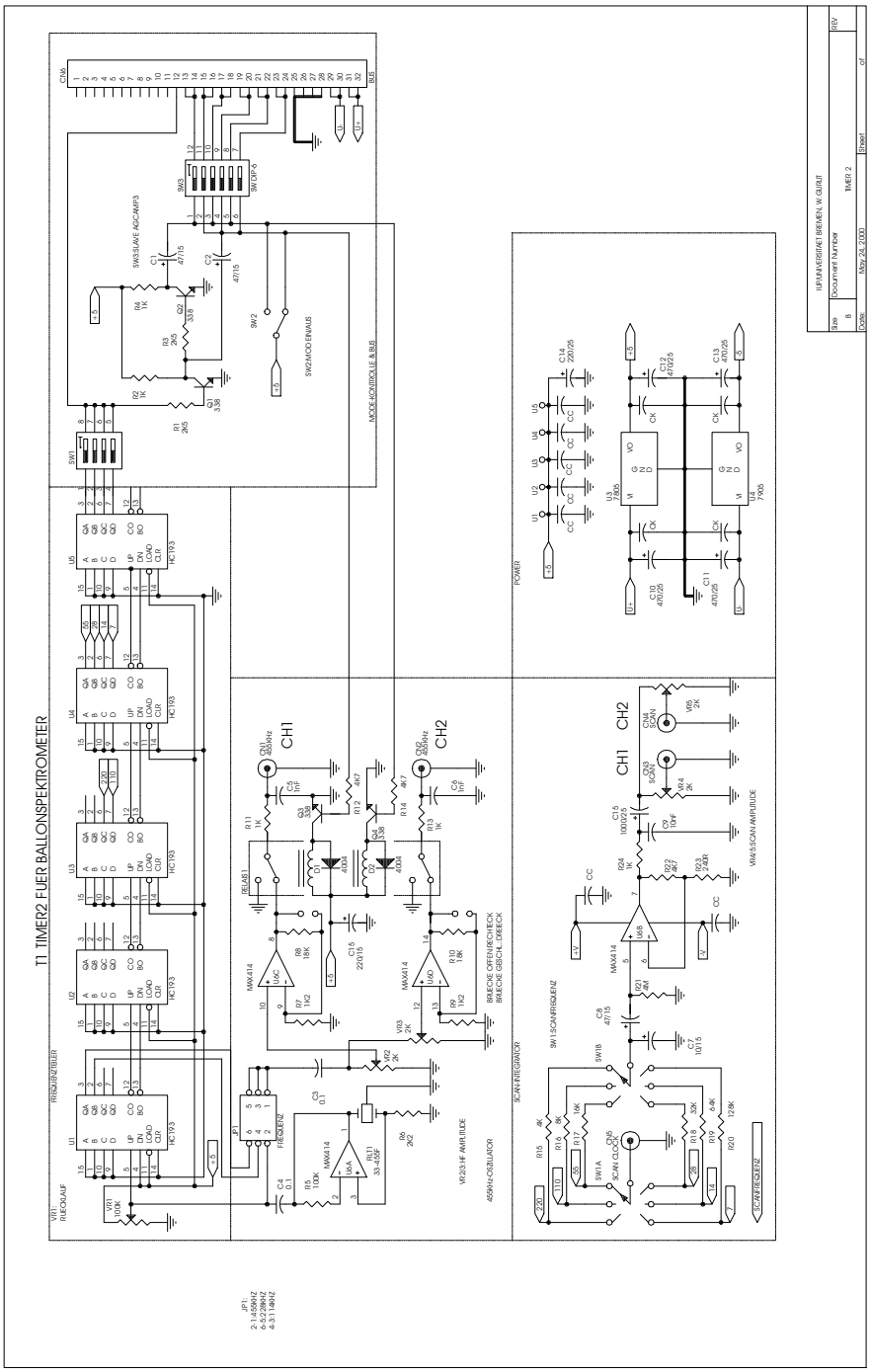

Abbildung 10.4: Der Signalgenerator (Timer) erzeugt die dreieckförmige Modulationsrampe für den Laserstrom an den Ausgängen CN3 und CN4 und das zugehörige Triggersignal (CN5). Über den Schalter SW1a/b können verschiedene Frequenzen (7–220 Hz) gewählt werden; über VR4/VR5 wird die Amplitude, d.h. die Modulationsbreite eingestellt. (Siehe Abschnitt 5.2.2; Schaltung entwickelt von W.Gurlit, Institut für Umweltphysik Bremen.)

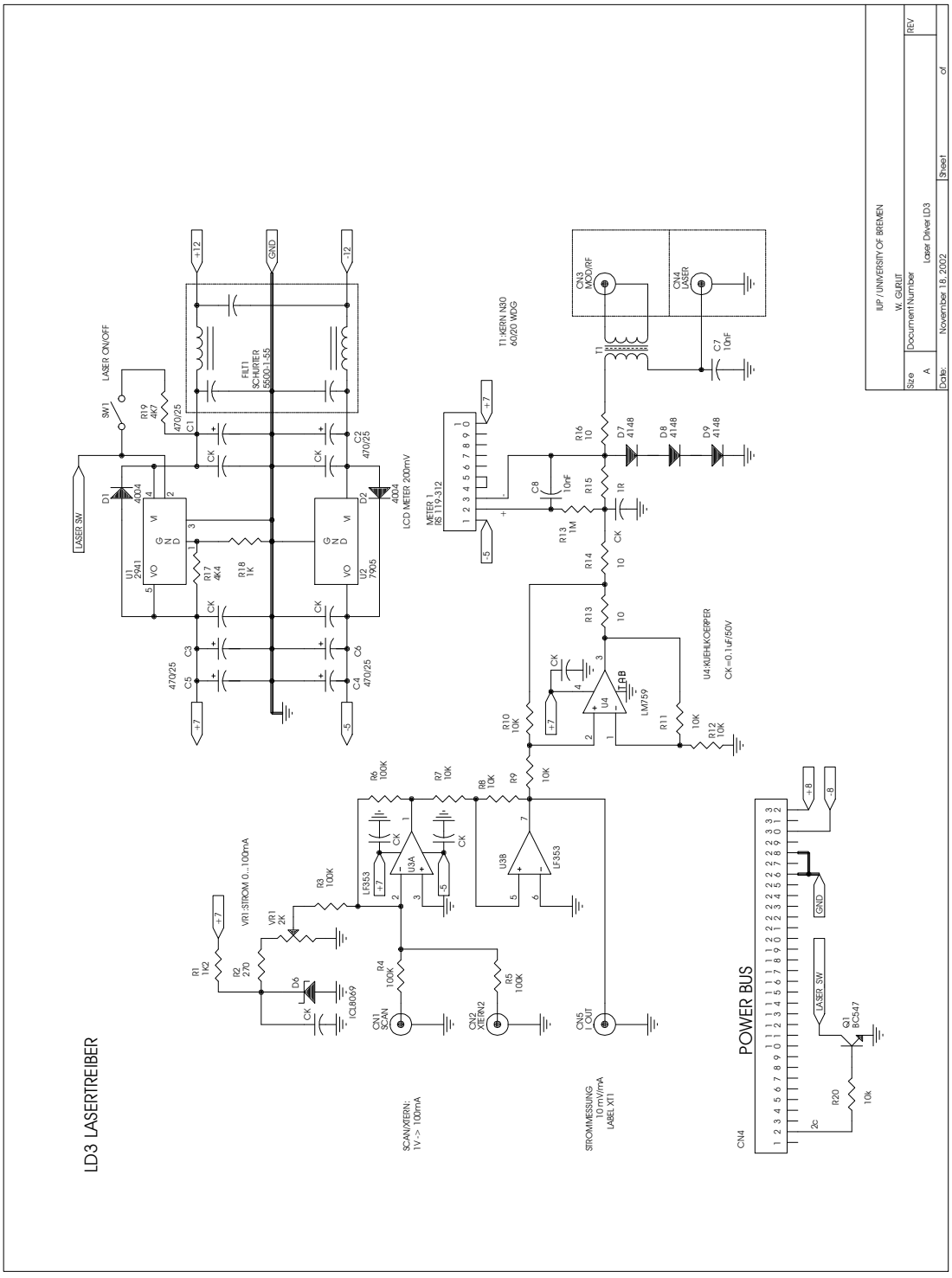

Abbildung 10.5: Der Lasertreiber – Über CN1 wird das Rampensignal zugeführt; die Laserdiode ist an CN4 angeschlossen. Über VR5 wird der Offset-Strom (mittlerer Laserstrom) eingestellt. CN5 liefert ein zum absoluten Laserstrom proportionales Ausgangssignal (10 mV/mA). Über ein TTL-Signal an Pin 2c können die Laser vom Bordrechner eingeschaltet werden. (Siehe Abschnitt 5.2.3; Schaltung entwickelt von W.Gurlit, Institut für Umweltphysik Bremen.)

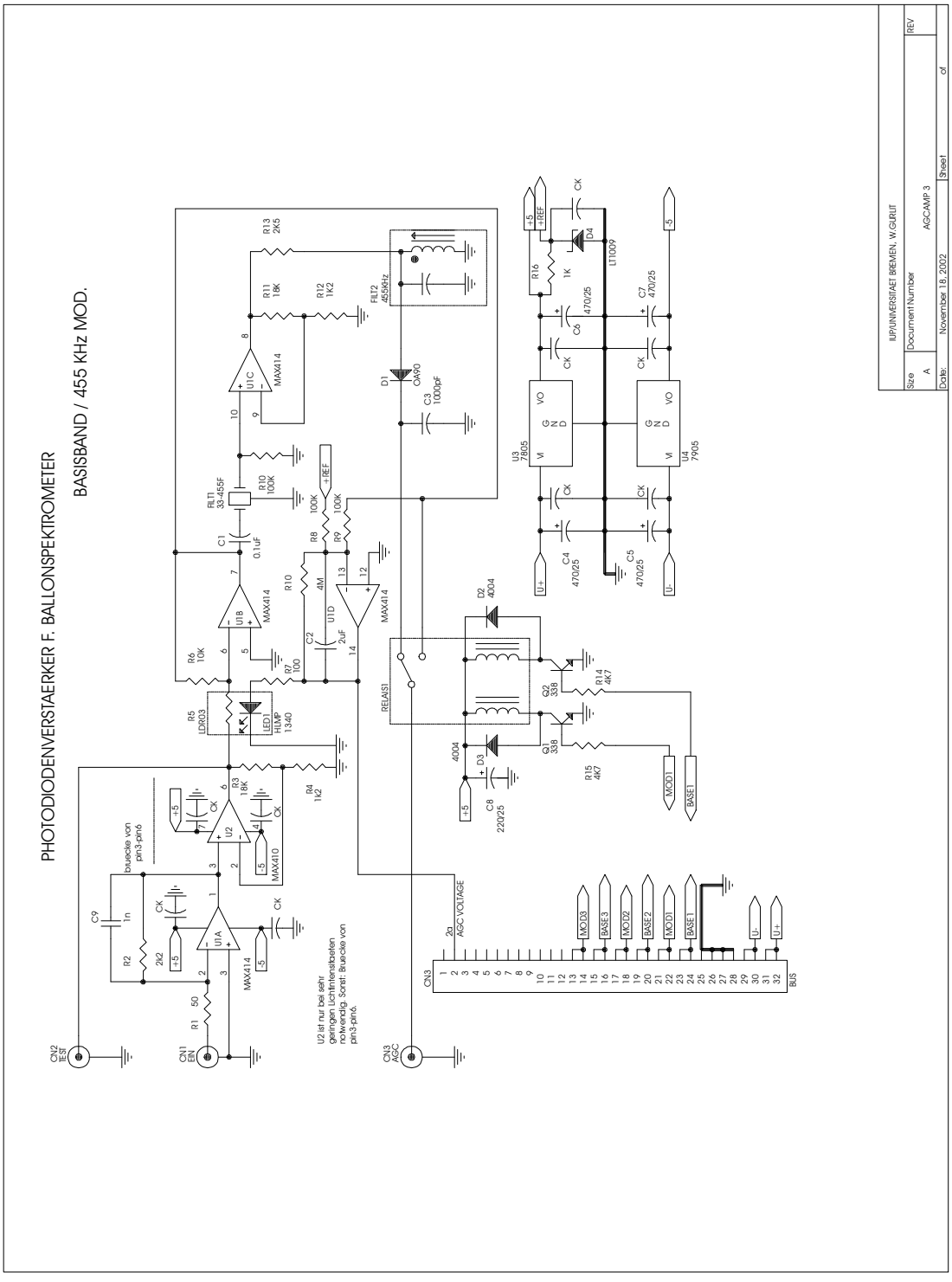

Abbildung 10.6: Der AGC-Photodiodenverstärker; der Verstärker ist ursprünglich für wahlweisen Betrieb im Basisband- und Modulationsspektroskopie-Modus vorgesehen; der letztere Zweig (U1B, U1C) wird hier nicht mehr benutzt. Der zusätzliche Vorverstärker U2 ist nur bei einem der sechs Kanäle vorhanden. Über Pin 2a wird die AGC-Steuerspannung ausgegeben, was eine ungefähre Beurteilung der Signalamplitude im Flug erlaubt. (Siehe Abschnitt 5.2.4; Schaltung entwickelt von W.Gurlit, Institut für Umweltphysik Bremen.)

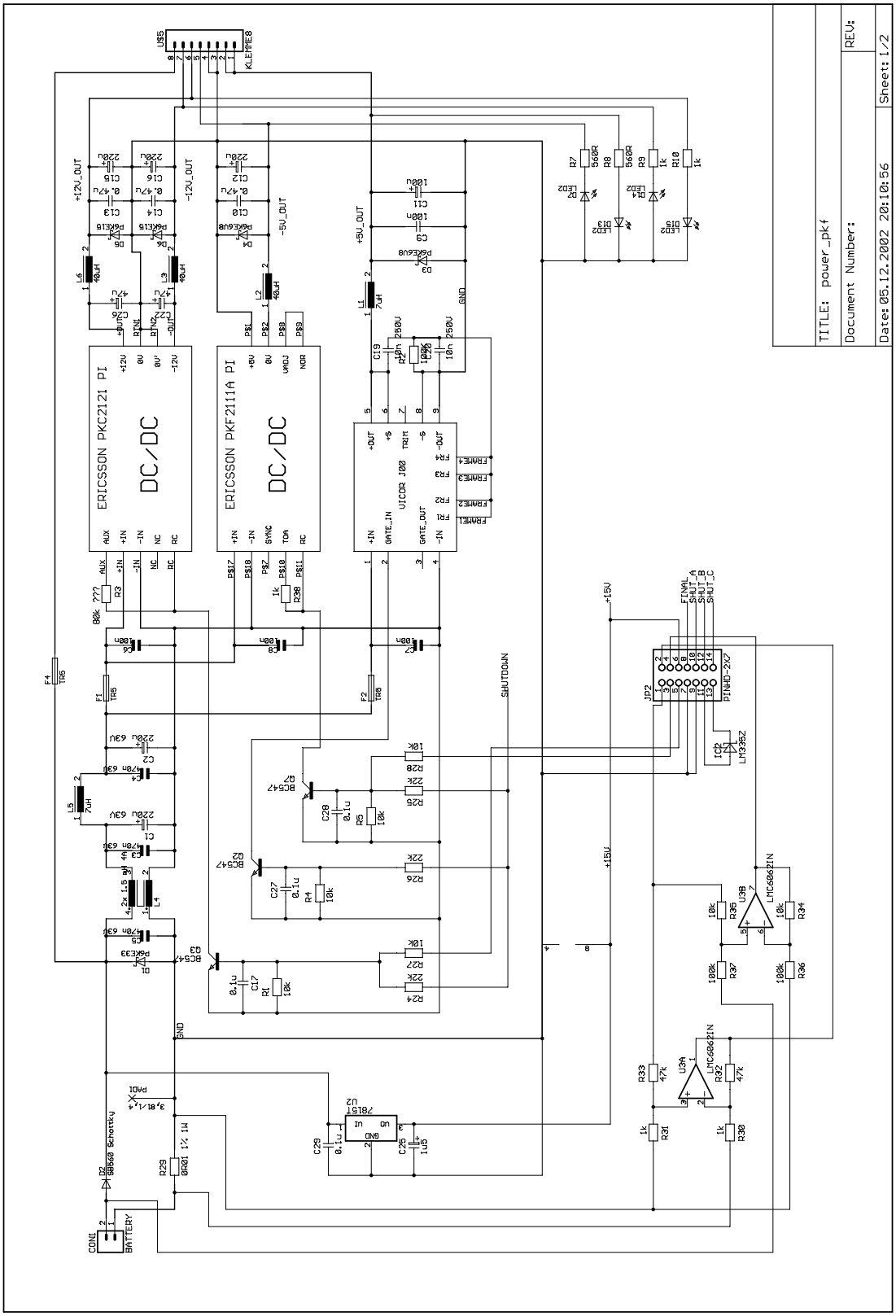

Abbildung 10.7: Das Stromversorgungsmodul (Siehe Abschnitt 5.3.5; Schaltung entwickelt vom Autor.)

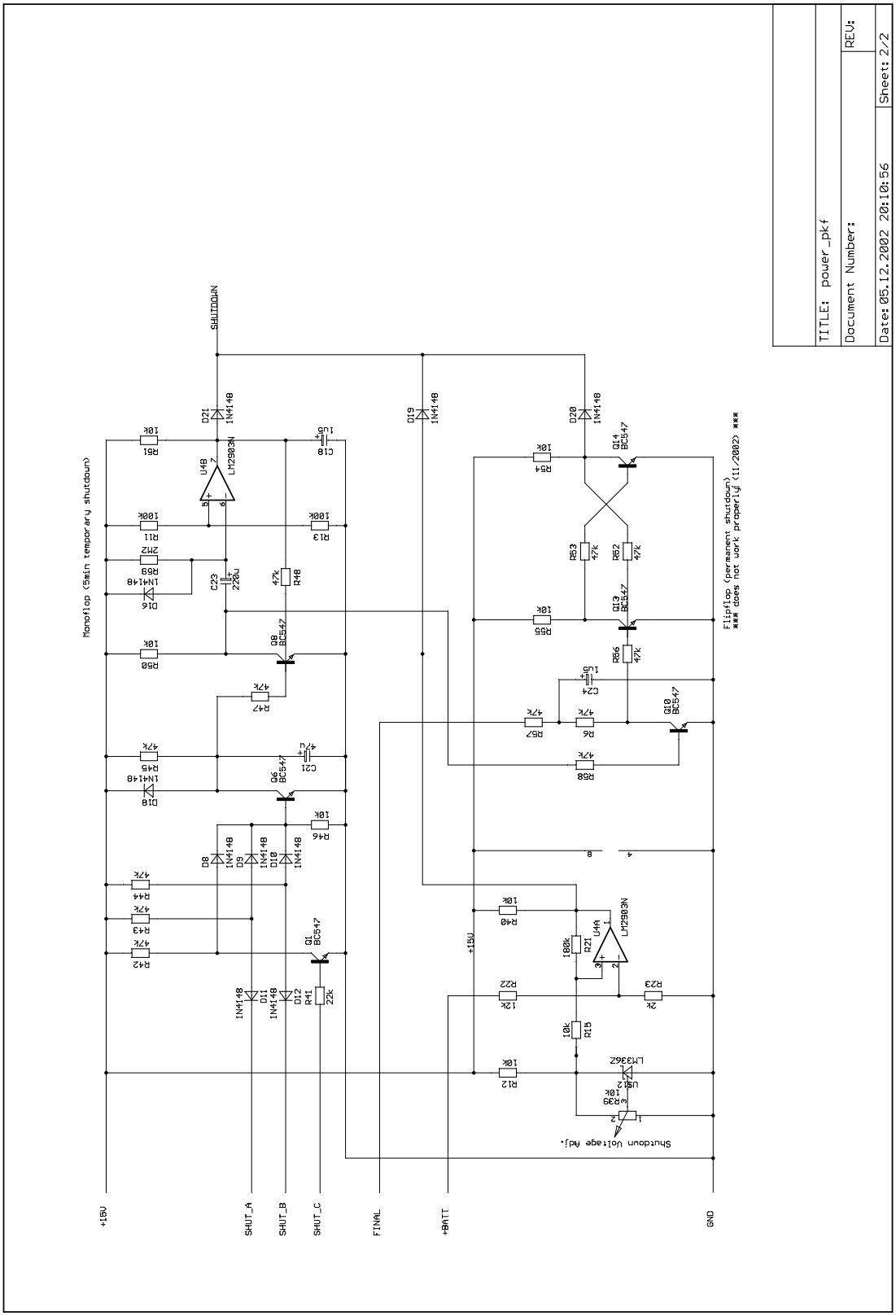

Abbildung 10.8: Die Steuerlogik des Stromversorgungsmoduls (Siehe Abschnitt 5.3.5; Schaltung entwickelt vom Autor.)

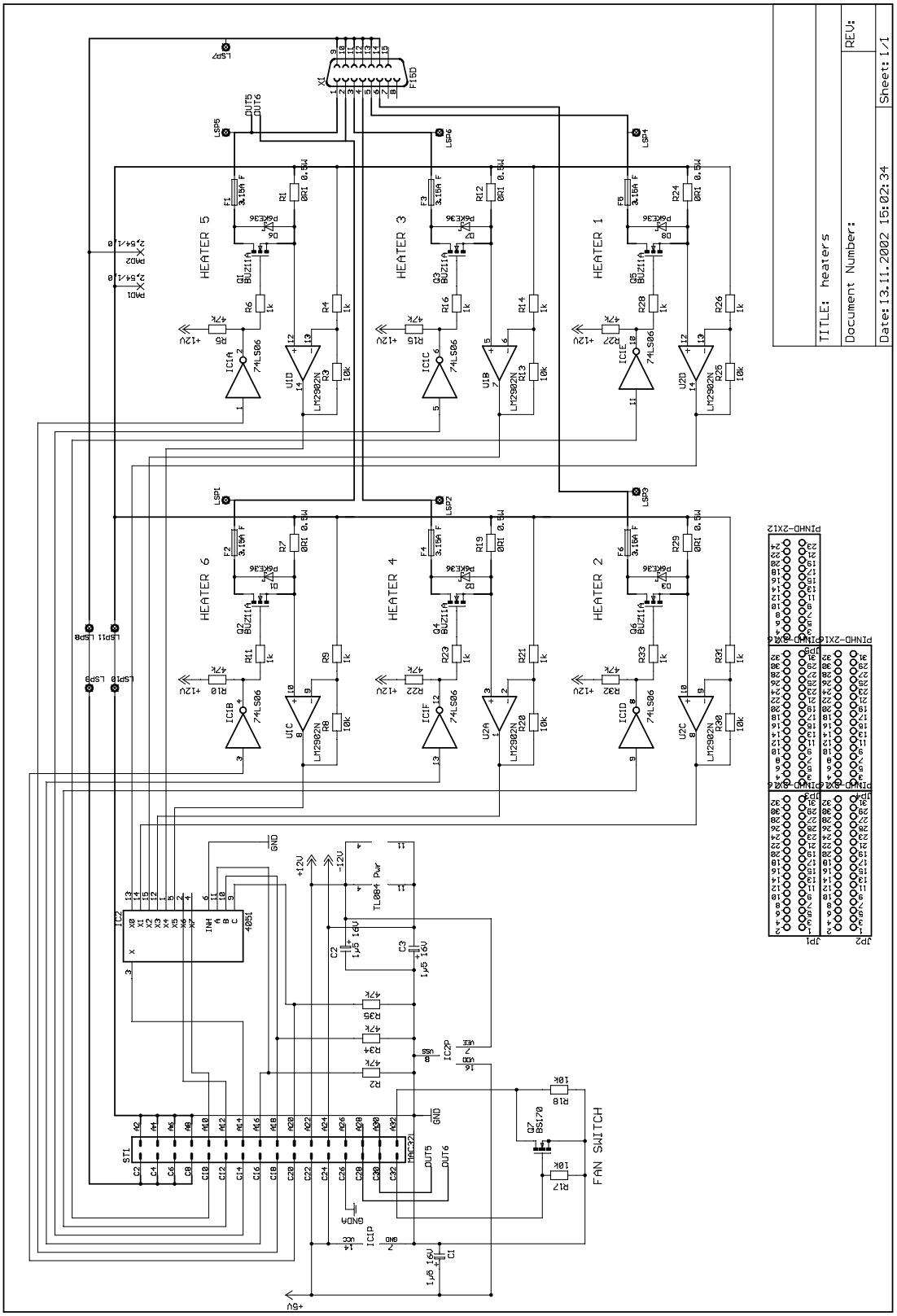

Abbildung 10.9: Das Modul für die Heizungssteuerung. Jeder der sechs Kanäle besteht aus einem MOSFET-Schalter und einem Stromsensor. Die Heizströme werden über einen Multiplexer (IC2) ausgelesen. (Siehe Abschnitt 5.3.1; Schaltung entwickelt vom Autor.)

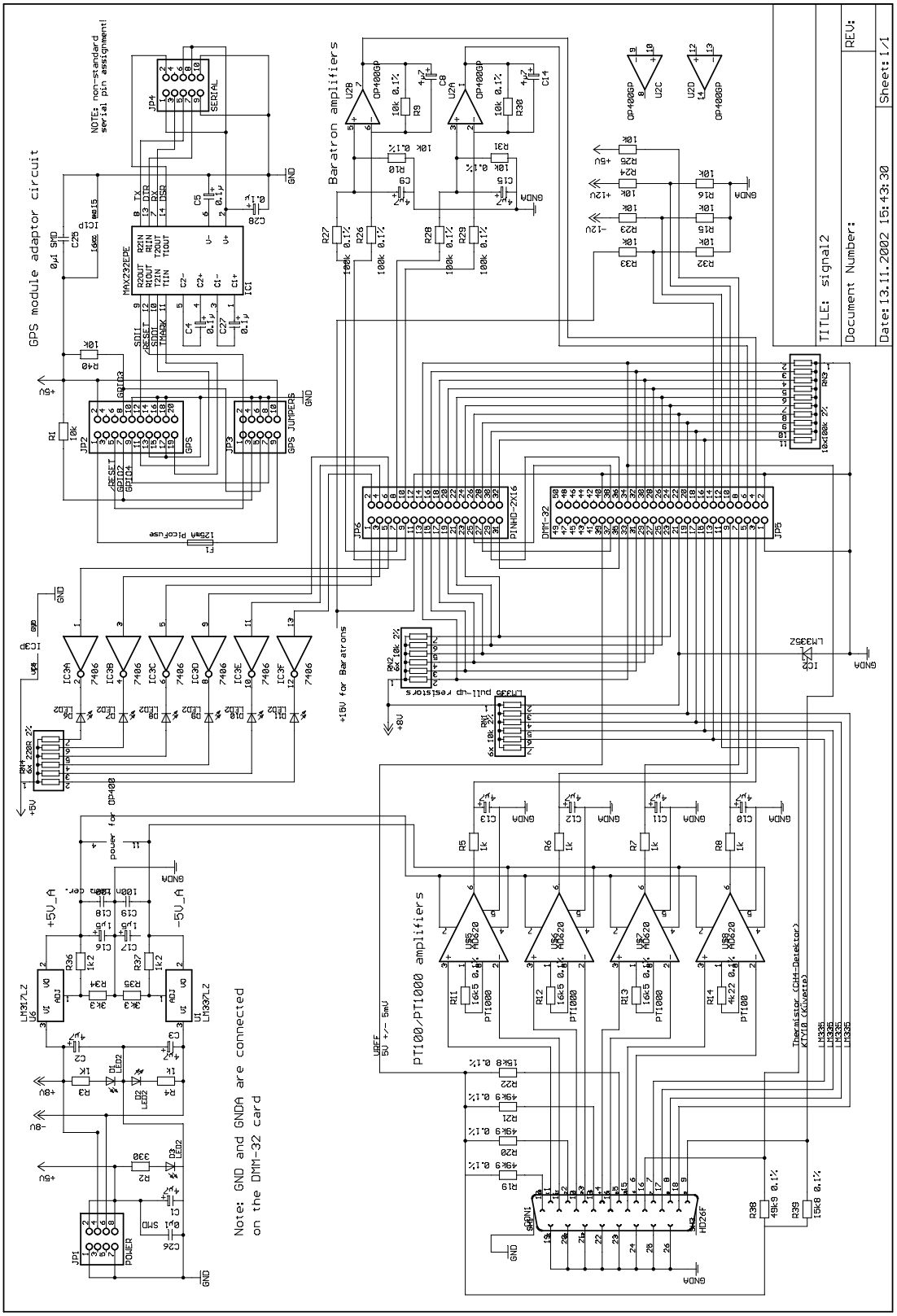

Abbildung 10.10: Die Signalplatine mit der Datenaufbereitung für Temperatur- und Drucksensoren (Siehe Abschnitt 5.3.2) sowie Pegelanpassung für das GPS-Modul (5.4.3); Schaltung entwickelt vom Autor.

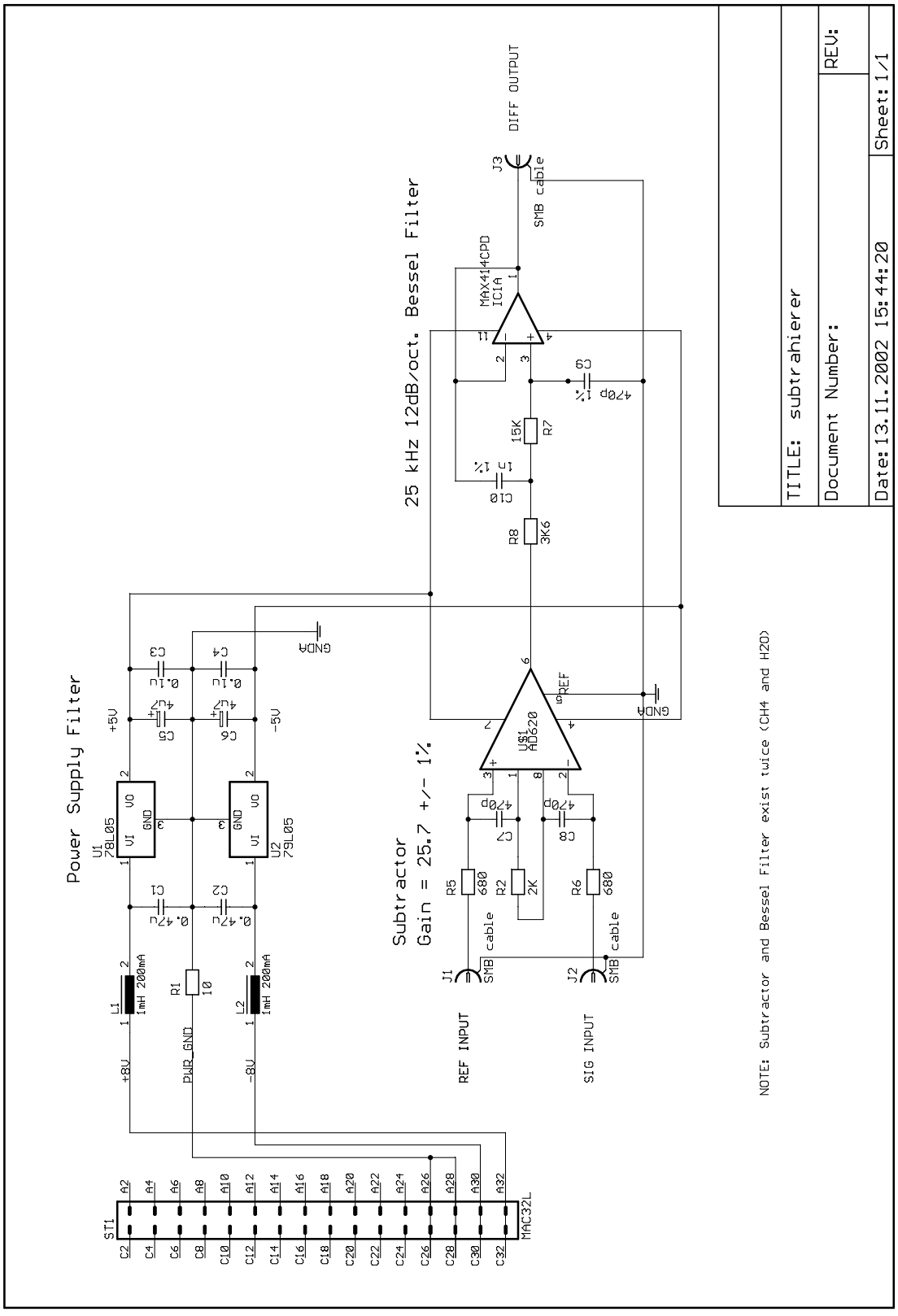

Abbildung 10.11: Das Subtrahierermodul; Beschreibung siehe Abschnitt 5.2.5; Schaltung entwickelt vom Autor.

Abbildungsverzeichnis

2.1 Trend der CH_4-Konzentration über verschiedene Zeiträume. (a) Daten der letzten 1000 Jahre aus Eisbohrkernen, Firn- und Luftproben; (b) Global gemittelte Werte mit und gefilterte Daten ohne jahreszeitliche Schwankung; (c) Jährliche Anstiegsrate, berechnet als Ableitung der gefilterten Kurve in (b). Die gepunkteten Linien geben die 1σ-Unsicherheit an. Abb. aus [*IPCC* 2001]. 5

2.2 Übersicht über die wichtigeren Reaktionen des stratosphärischen CH_4-Abbaus. Einige Reaktionen von untergeordneter Bedeutung sind als dünne Pfeile eingezeichnet. Zwischenprodukte mit rechteckiger Umrandung sind stabile Spezies. Nach [*Brasseur und Solomon* 1986]. 7

2.3 Brewer-Dobson-Zirkulation: Übersicht über die stratosphärischen Transportmechanismen; Abb. aus [*Holton et al.* 1995]. 12

2.4 Brewer-Dobson-Zirkulation: Meridionales Strömungsmuster im Lagrange-Mittel zur Zeit der Sonnenwende. S=Sommer, EQ=Äquator, W=Winter; aus [*SPARC* 2000]. 13

2.5 Verteilung von CH_4 (oben) und H_2O (unten) im zonalen Mittel aus HALOE-Daten (a) und Modelldaten (b). 15

2.6 Der lineare Trend des H_2O-Mischungsverhältnisses (% pro Jahr) und das 2σ-Fehlerintervall (grau) in Abhängigkeit von der Höhe über Boulder, Colorado. Für alle Höhen oberhalb 16 km ist der Trend signifikant. Abb. aus [*Oltmans et al.* 2000]. 17

4.1 Querschnitt durch die Struktur eines DFB-Lasers (a) ohne Phasenanpassung, (b) mit Phasenanpassungsregion L_Φ der Gitterstruktur (b). Abb. aus [*Petermann* 1991]. 25

4.2 Berechnete CH_4-Spektren für stratosphärische Drücke und Mischungsverhältnisse. 27

4.3 Berechnete H_2O-Spektren für stratosphärische Drücke und Mischungsverhältnisse. 27

4.4 Profil einer dopplerverbreiterten Absorptionslinie unter Einfluss von Dicke Narrowing (durchgezogene Linie); zum Vergleich eine Gaußlinie mit gleicher Halbwertsbreite; sowie eine Gaußlinie mit gleichem γ_D (gestrichelt). 29

4.5 Prinzip der analogen Differenz-Detektion im Basisband. Die Signale werden auf gleiche Amplitude skaliert (Diagramme 3 und 4). In dieser Arbeit wird eine Kombination aus analoger Subtraktion und numerischer Division verwendet, die direkt die Absorptionstiefe ergibt. Im Beispiel wurde eine Absorptionstiefe von 10% im Scheitelpunkt vorausgesetzt. 35

5.1 Das TDL-Spektrometer mit dem optischen Kopf (vorne), dem Rückspiegel und dem Elektronik-Rack im Hintergrund. 41

5.2 Schematische Darstellung des optischen Aufbaus. Der Strahlengang ist für CH_4 und H_2O gleich ausgelegt und hier stellvertretend für eine Spezies gezeigt. 42

5.3 Prinzip der Herriott-Zelle. Gezeigt ist hier ein Strahlengang mit $M = 1$ Umlauf und $N = 10$ Durchläufen. 44

5.4 Blick in das Elektronikgehäuse des Instrumentes in der beim Flug Sept. 2002 verwendeten Konfiguration; zu sehen ist das Elektronik-Rack mit Messelektronik, Bordrechner und den Batterien (links). 46

5.5 Blockschaltbild der TDL-Messelektronik 47

5.6 Der berechnete Freqenzgang (obere Kurve, linke Achse) und die Gruppenlaufzeit (untere Kurve, rechte Achse) des Anti-Alias-Filters. 50

5.7 Zeitablauf der Digitalisierung der TDL-Signale. 50

5.8 Übersicht über die Grundstruktur der Bordrechner-Software. 59

5.9 Die in die Gondel eingehängte Messzelle. Im Hintergrund die drei anderen Instrumente der TRIPLE-Gondel. 65

5.10 Das Programm `scanview` mit einem während dem Flug Aire-sur-l'Adour 2001 aufgenommenen Methan-Spektrum in der Stratosphäre (bei 92 hPa); es handelt sich um eine Gruppe von vier Absorptionslinien verschiedener Stärke. Die Kurven zeigen die optische Dichte nach Subtraktion des polynomischen Untergrundes, die nach den Fit-Parametern berechnete Form der Absorptionslinie, und das Residuum des Fits. . . . 69

5.11 Die grafische Darstellung zeigt den zeitlichen Verlauf verschiedener Temperaturen während der Mission in Aire-sur-l'Adour 2001 beginnend einige Zeit vor dem Start bis kurz nach Wiedereintritt in die Troposphäre (Herunterfahren des Bordrechners); der plötzlich einsetzende Temperaturabfall markiert den Zeitpunkt des Ballonstarts. Die unterste Kurve stellt die Temperatur der umgebenden Luft dar. 70

6.1 Übersicht über die Auswertung für Methan-Daten. 73

6.2 Übersicht über die Auswertung für Wasserdampf-Daten. 74

6.3 Zeitabhängigkeit des Laserstrom-Korrekturfaktors C_{tune} für Methan beim Flug ASA2002. 79

6.4 Druckabhängigkeit des H_2O-Mischungsverhältnis im Optikgehäuse während der Flüge ASA2001 und ASA2002. Die größere Durchlässigkeit der Deckels und die Zwangsbelüftung durch den Ventilator haben die H_2O-Konzentrationen von 2001 auf 2002 um einen Faktor 10–40 reduziert. Das Plateau der beiden internen Konzentrationskurven fällt ungefähr mit der Gipfelhöhe der Ballontrajektorie zusammen. Die gepunktete Linie gibt für den Flug ASA2001 die H_2O-Sättigungskonzentration bezogen auf die Außentemperatur an. Mit dem Einschaltzeitpunkt des Ventilators bei ASA2002 fiel vermutlich ein hoher, die maximale Absorption des Gerätes überschreitender Peak der externen Feuchtigkeit zusammen, was den kurzen Anstieg erklärt. 96

6.5 Die Sensitvitäten s_{γ_L}, s_{γ_D} und s_{tune} des Fit-Ergebnisses A_0. 97

6.6 Beiträge der einzelnen systematischen Fehlerterme und der gesamte systematische Fehler in Abhängigkeit vom Druck, für die Wasserdampf- (oben) und die Methanmessung (unten). 97

7.1 Atmosphärische CH_4-Spektren des Fluges am 9.10.2001 in Aire-sur-l'Adour für verschiedene Druckniveaus. Das Residuum ist z.T. aus Gründen der Übersichtlichkeit verschoben dargestellt. 99

7.2 Das stratosphärische CH_4-Profil des Fluges am 9.10.2001 in Aire-sur-l'Adour im Auf- und Abstieg. Das Profil des Abstieges ist aus Gründen der Übersichtlichkeit um 0.5 ppm verschoben dargestellt. 101

7.3 Das kontaminationskorrigierte H_2O-Spektrum für 200 hPa. 102

7.4 Das H_2O-Profil des Fluges am 9.10.2001 in Aire-sur-l'Adour in der unteren Stratosphäre und Troposphäre im Auf- und Abstieg. Wegen der starken Kontamination sind die Werte, mit großen systematischen Fehlern behaftet und müssen deshalb nicht quantitativ richtig sein. Für den Aufstieg sind die Fehler (nicht gezeigt) größer als die Messwerte. Trotzdem ergeben sich unterhalb des 100 hPa-Niveaus plausible Mischungsverhältnisse. 102

8.1 Atmosphärische Spektren des Fluges am 24.9.2002 in Aire-sur-l'Adour für verschiedene Druckniveaus; links: Methan, rechts:Wasserdampf. . . . 104

8.2 H_2O-Profile des Fluges am 24.9.2002 in Aire-sur-l'Adour im Aufstieg (rechts, Darstellung mit 10 multipliziert) und im Abstieg (links). Die Aufstiegsdaten sind stark durch die Gasabgabe der Ballonhülle kontaminiert. 106

8.3 Zeitlicher Verlauf der beim Flug ASA2002 am Ende des Aufstieges gemessenen Mischungsverhältnisses ($6000 - 7000$ s entsprechen $10 - 8$ hPa) 107

8.4 Vergleich der H_2O-Messung zwischen dem TDL-Spektrometer und dem Lyman-α-Hygrometer FISH. Die Daten stammen vom Aufstieg und entsprechen dem Bereich $60 - 29$ hPa. 108

8.5 Vergleich der H_2O-Messung zwischen dem TDL-Spektrometer und dem Lyman-α-Hygrometer FISH. Die Daten stammen vom Aufstieg und sind durch Ausgasen des Ballons kontaminiert; somit ist nur der Vergleich der unteren Einhüllenden relevant. 109

8.6 Das stratosphärische CH_4-Profil des Fluges am 24.9.2002 in Aire-sur-l'Adour im Auf- und Abstieg. Das Profil des Abstieges ist aus Gründen der Übersichtlichkeit um 1 ppm verschoben dargestellt. 111

8.7 Vergleich der CH_4-Messung zwischen dem TDL-Spektrometer und den Daten des Kryosammlers. Beide Datensätze stammen mit Ausnahme des untersten Kryosammler-Wertes (185 hPa) vom Abstieg. 113

8.8 Die stratosphärischen Profile des Fluges am 24.9.2002 in Aire-sur-l'Adour für verdoppeltes CH_4, H_2O und potenzielles Wasser ($2CH_4+H_2O$). 114

8.9 Ergebnisse verschiedener Bestimmungen der Summe $2CH_4 + H_2O$ über die letzten Jahre aus [*Zöger et al.* 1999] und [*Hurst et al.* 1999], im Vergleich mit dem Wert dieser Arbeit. Der eingezeichneten Trendlinie liegen die unabhängig beobachteten Werte einer mittleren H_2O-Anstiegsrate von ≈ 50 ppb/a und der mittleren CH_4-Anstiegsrate von 7 ppb/a zugrunde. 115

8.10 Austauschmechanismen in der *lowermost stratosphere* zwischen der 380 K-Isentrope und Tropopause. Gezeigt sind die Pfade der dehydrierten stratosphärischen Luft (A), des konvektiven Austauschs über die Tropopause (B) und des isentropischen Austauschs (C). Abb. aus [*Dessler et al.* 1995]. 116

8.11 Die gemessenen Profile aufgetragen gegen die potenzielle Temperatur Θ. 118

8.12 Korrelationsplot zwischen dem potenziellen Wasser $2CH_4 + H_2O$ und dem Ozon-Mischungsverhältnis, dargestellt in zwei verschiedenen Skalierungen der horizontalen Achse. 119

10.1 Trajektorie und Höhenprofil des TRIPLE-Fluges vom 9.10.2001 von Aire-sur-l'Adour, Frankreich (Quelle: CNES). 126

10.2 Trajektorie und Höhenprofil des TRIPLE-Fluges vom 24.9.2002 von Aire-sur-l'Adour, Frankreich (Quelle: CNES). 127

10.3 Der Laser-Temperaturregler (Siehe Abschnitt 5.5; Schaltung entwickelt von W.Gurlit, Institut für Umweltphysik Bremen, mit Modifikationen vom Autor) 134

10.4 Der Signalgenerator (Timer) erzeugt die dreieckförmige Modulationsrampe für den Laserstrom an den Ausgängen CN3 und CN4 und das zugehörige Triggersignal (CN5). Über den Schalter SW1a/b können verschiedene Frequenzen (7–220 Hz) gewählt werden; über VR4/VR5 wird die Amplitude, d.h. die Modulationsbreite eingestellt. (Siehe Abschnitt 5.2.2; Schaltung entwickelt von W.Gurlit, Institut für Umweltphysik Bremen.) 135

10.5 Der Lasertreiber – Über CN1 wird das Rampensignal zugeführt; die Laserdiode ist an CN4 angeschlossen. Über VR5 wird der Offset-Strom (mittlerer Laserstrom) eingestellt. CN5 liefert ein zum absoluten Laserstrom proportionales Ausgangssignal (10 mV/mA). Über ein TTL-Signal an Pin 2c können die Laser vom Bordrechner eingeschaltet werden. (Siehe Abschnitt 5.2.3; Schaltung entwickelt von W.Gurlit, Institut für Umweltphysik Bremen.) 136

10.6 Der AGC-Photodiodenverstärker; der Verstärker ist ursprünglich für wahlweisen Betrieb im Basisband- und Modulationsspektroskopie-Modus vorgesehen; der letztere Zweig (U1B, U1C) wird hier nicht mehr benutzt. Der zusätzliche Vorverstärker U2 ist nur bei einem der sechs Kanäle vorhanden. Über Pin 2a wird die AGC-Steuerspannung ausgegeben, was eine ungefähre Beurteilung der Signalamplitude im Flug erlaubt. (Siehe Abschnitt 5.2.4; Schaltung entwickelt von W.Gurlit, Institut für Umweltphysik Bremen.) 137

10.7 Das Stromversorgungsmodul (Siehe Abschnitt 5.3.5; Schaltung entwickelt vom Autor.) 138

10.8 Die Steuerlogik des Stromversorgungsmoduls (Siehe Abschnitt 5.3.5; Schaltung entwickelt vom Autor.) 139

10.9 Das Modul für die Heizungssteuerung. Jeder der sechs Kanäle besteht aus einem MOSFET-Schalter und einem Stromsensor. Die Heizströme werden über einen Multiplexer (IC2) ausgelesen. (Siehe Abschnitt 5.3.1; Schaltung entwickelt vom Autor.) 140

10.10 Die Signalplatine mit der Datenaufbereitung für Temperatur- und Drucksensoren (Siehe Abschnitt 5.3.2) sowie Pegelanpassung für das GPS-Modul (5.4.3); Schaltung entwickelt vom Autor. 141

10.11 Das Subtrahierermodul; Beschreibung siehe Abschnitt 5.2.5; Schaltung entwickelt vom Autor. 142

Literaturverzeichnis

Analog Devices Inc. (1999), AD620 Instrumentation Amplifier, Datenblatt.

Barabanov, M. (1997), A Linux-based Real-Time Operating System. Master thesis, New Mexico Institute of Mining and Technology, June 1997.

Beiser, A. (1987), *Concepts of modern physics* (4th ed.),. McGraw Hill.

Brasseur, G. und S. Solomon (1986), *Aeronomy of the middle atmosphere* (2nd ed.),. D. Reidel Publishing Company, IUP 1211.

Bronstein, I. N. und K. A. Semendjaev (1991), *Taschenbuch der Mathematik* (25. Auflage ed.),. Teubner.

Demtröder, W. (1991), *Laserspektroskopie* (2. Auflage ed.),. Springer, IUP 1335.

Dessler, A. E., E. J. Hintsa, E. M. Weinstock, J. G. Anderson und K. R. Chan (1995), Mechanisms controlling water vapor in the lower stratosphere: "A tale of two stratospheres". *J. Geophys. Res. 100*(D11), 23,167–23,172.

Dessler, A. E., E. M. Weinstock, E. J. Hintsa, J. G. Anderson, C. R. Webster, R. D. May, J. W. Elkins und G. S. Dutton (1994), An examination of the total hydrogen budget of the lower stratosphere. *Geophys. Res. Lett. 21*(23), 2563–2566.

Dicke, R. H. (1953), The Effect of Collisions upon the Doppler Width of Spectral Lines. *Physical Review 89*(2), 472–473.

Dlugokencky, E. J., K. A. Masarie, P. M. Lang und P.P.Tans (1998), Continuing decline in the growth rate of the atmospheric methane burden. *Nature 393*, 447–450.

Durry, G. und G. Megie (2000), In Situ Measurements of H_2O From a Stratospheric Balloon by Diode Laser Direct-Differential Absorption Spectroscopy at 1.39 μm. *Applied Optics-LP 39*(30), 5601–5608.

Durry, G., I. Pouchet, N. Amarouche, T. Danguy und G. Megie (2000), Shot-Noise-Limited Dual-Beam Detector for Atmospheric Trace-Gas Monitoring with Near-Infrared Diode Lasers. *Applied Optics-LP 39*(30), 5609–5619.

Ferlemann, F. (1998), Ballongestützte Messung stratosphärischer Spurengase mit differentieller optischer Absorptionsspektroskopie. Dissertation, Universtität Heidelberg.

Forster, P. M. d. F. und K. P. Shine (2002), Assessing the climate impact of trends in stratospheric water vapor. *Geophys. Res. Lett. 29*(6), 10–1 to 10–4.

Giesemann, C. (2002), Entwicklung und Einsatz eines Diodenlaserspektrometers zum quantitativen In-situ-Nachweis von Methan und Wasser in der Stratosphäre. Dissertation, Universität Heidelberg.

Goody, R. und Y. Yung (1989), *Atmospheric Radiation: Theoretical Basis* (2nd ed.),, Oxford: Oxford University Press.

Gurlit, W. (1996), Diodenlaser für spektroskopische Anwendungen: Neue Aspekte für die Konstruktion hochempfindlicher Feldinstrumente. Dissertation, Universität Bremen.

Gurlit, W. (2002), Persönliche Mitteilung.

Herriott, D. R. und H. J. Schulte (1965), Folded optical delay lines. *Applied Optics 4*(8), 883–889.

Hobbs, P. C. D. (1991), Reaching the Shot Noise Limit for $10. *Optics & Photonics News April 1991*, 17–22.

Hoenk, M., T. VanZandt, D. Cheng und W. Kaiser (1997), Surface Acoustic Wave Hygrometer: Measuring Water Vapor in Earth's Atmosphere. *Space Microelectronics* (7), http://mishkin.jpl.nasa.gov/spacemicro/intro.html.

Holton, J. R. und A. Gettelman (2001), Horizontal transport and the dehydration of the stratosphere. *Geophys. Res. Lett. 28*(14), 2799–2802.

Holton, J. R., P. H. Haynes, M. E. McIntyre, A. R. Douglass, R. B. Rood und L. Pfister (1995), Stratosphere-troposphere exchange. *Rev. Geophys. 33*(4), 403–440.

Humliček, J. (1982), Optimized computation of the Voigt and Complex probability functions. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 27*(4), 437–444.

Hurst, D. F., G. S. Dutton, P. A. Romashkin, P. R. Wamsley, F. L. Moore, J. W. Elkins, E. J. Hintsa, E. M. Weinstock, R. L. Herman, E. J. Moyer, D. C. Scott, R. D. May und C. R. Webster (1999), Closure of the total hydrogen budget of the northern extratropical lower stratosphere. *J. Geophys. Res. 104*(D7), 8191–8200.

Infineon Technologies (2000), KT- and KTY Series Temperature Sensors, Datenblatt.

IPCC (1999), Aviation and the Global Atmosphere. Technical report, Intergovernmental Panel on Climate Change.

IPCC (2001), *Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)*. Cambridge University Press.

Jensen, E. J., O. B. Toon, L. Pfister und H. B. Selkirk (1996), Dehydration of the upper troposphere and lower stratosphere by subvisible cirrus clouds near the tropical tropopause. *Geophys. Res. Lett. 23*(8), 825–828.

Jin, W., Y. Z. Xu, M. S. Demokan und G. Stewart (1997), Investigation of interferometric noise in fiber- optic gas sensors with use of wavelength modulation spectroscopy. *Applied Optics-OT 36*(28), 7239–7246.

Kirk-Davidoff, D. B., E. J. Hintsa, J. G. Anderson und D. W. Keith (1999), The effect of climate change on ozone depletion through changes in stratospheric water vapour. *Nature 402*, 399–401.

Kirk-Davidoff, D. B., D. P. Schrag und J. G. Anderson (2002), On the feedback of stratospheric clouds on polar climate. *Geophys. Res. Lett. 29*(11), 51–1 – 51–4.

K.P.Shine, M.S.Bourqui, P. d. F. Forster, S.H.E.Hare, U.Langematz, P.Braesicke, C. V.Grewe, M.Ponater, J. C.A.Smith, N. J.Austin, D.T.Shindell, W.J.Randel, T.Nagashima, S. R.W.Portmann, D.J.Seidel, J.Lanzante, S.Klein, V.Ramaswamy und M.D.Schwarzkopf (2002), A Comparison Of Model-Simulated Trends In Stratospheric Temperatures. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, (submitted).

Lelieveld, J., P. J. Crutzen und F. J. Dentener (1998), Changing concentration, lifetime and climate forcing of atmospheric methane. *Tellus 50B*, 128–150.

Lepère, M., A. Henry, A. Valentin und C. Camy-Peyret (2001), Diode-Laser Spectroscopy: Line Profiles of H_2O in the Region of 1.39 um. *Journal of Molecular Spectroscopy 208*, 25–31.

Margolis, J. S. (1988), Measured line positions and strengths of methane between 5500 and 6180 cm-1. *Applied Optics 27*(19), 4038–.

May, R. D. (1998), Open-path, near-infrared tunable diode laser spectrometer for atmospheric measurements of H_2O. *J. Geophys. Res. 103*(DD15), 19,161–19,172.

May, R. D. und C. R. Webster (1993), Data processing and calibration for tunable diode laser harmonic absorption spectroscopy. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 49*(4), 335–347.

McManus, J. B. und P. L. Kebabian (1990), Narrow optical interference fringes for certain setup conditions in multipass absorption cells of the Herriott type. *Applied Optics-OT 29*(7), 898–900.

McManus, J. B., P. L. Kebabian und M. S. Zahniser (1995), Astigmatic mirror multipass absorption cells for long-path-length spectroscopy. *Applied Optics-LP 34*(18), 3336–3348.

Michelsen, H., F. Irion, G. Manney, G. Toon und M. Gunson (2000), Features and trends in Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy (ATMOS) version 3 stratospheric water vapor and methane measurements. *J. Geophys. Res. 105*(D18), 22,713–22,724.

Moretti, L., A. Sasso, L. Gianfrani und R. Ciurylo (2001), Collisional-broadened and Dicke narrowed lineshapes of $H_2^{16}O$ and $H_2^{18}O$ transitions at 1.39μm. *J. Mol. Spectroscopy 205*, 20.

Mote, P. W., K. H. Rosenlof, M. E. McIntyre, E. S. Carr, J. C. Gille, J. R. Holton, J. S. Kinnersley, H. C. Pumphrey, I. Russell, J. M. und J. W. Waters (1996), An atmospheric tape recorder: The imprint of tropical tropopause temperatures on stratospheric water vapor. *J. Geophys. Res. 101*(D2), 3989–4006.

Nedoluha, G. E., R. M. Bevilacqua, R. M. Gomez, D. E. Siskind, B. C. Hicks, J. M. I. Russell und B. J. Connor (1998), Increases in middle atmospheric water vapor as observed by the Halogen Occultation Experiment and the ground-based Water Vapor Millimeter-wave Spectrometer from 1991 to 1997. *J. Geophys. Res. 103*(DD3), 3531–3544.

Oh, D. B., M. E. Paige und D. S. Bomse (1998), Frequency Modulation Multiplexing for Simultaneous Detection of Multiple Gases by use of Wavelength Modulation Spectroscopy with Diode Lasers. *Applied Optics-LP 37*(12), 2499–2501.

Oltmans, S. J. und D. J. Hofmann (1995), Increase in lower-stratospheric water vapor at a mid-latitude Northern Hemisphere site from 1981 to 1994. *Nature 374*, 146–149.

Oltmans, S. J., H. Vömel, D. J. Hofmann, K. H. Rosenlof und D. Kley (2000), The increase in stratospheric water vapor from balloonborne, frostpoint hygrometer measurements at Washington, D.C., and Boulder, Colorado. *Geophys. Res. Lett. 27*(21), 3453–3456.

Parvitte, B., V. Zéninari, I. Pouchet und G. Durry (2002), Diode laser spectroscopy of H_2O in the 7165–7185 cm^{-1} range for atmospheric applications. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 75*(4), 481–505.

Petermann, K. (1991), *Laser diode modulation and noise*, Dordrecht: Kluwer.

Plumb, R. A. (1996), A "tropical pipe" model of stratospheric transport. *J. Geophys. Res. 101*(D2), 3957–3972.

Press, W. H., S. A. Teukolsky und W. T. Vetterling (1993), *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing* (2nd ed.),, Cambridge: Cambridge University Press.

Rinsland, C. P., V. M. Devi, M. A. H. Smith und D. C. Benner (1988), Measurements of Air-Broadened and Nitrogen-Broadened Lorentz Width Coefficients and Pressure Shift Coefficients in the ν_4 and ν_2 Bands of $^{12}CH_4$. *Applied Optics 27*(3), 631–651.

Roedel, W. (1994), *Physik unserer Umwelt. Die Atmosphäre* (2. Auflage ed.),, Heidelberg: Springer.

Rohs, S. (2002), Persönliche Mitteilung.

Rosenlof, K. H., S. J. Oltmans, D. Kley, I. Russell, J. M., E.-W. Chiou, W. P. Chu, D. G. Johnson, K. K. Kelly, H. A. Michelsen, G. E. Nedoluha, E. E. Remsberg, G. C. Toon und M. P. McCormick (2001), Stratospheric water vapor increases over the past half-century. *Geophys. Res. Lett. 28*(7), 1195–1198.

Rothman, L., C. Rinsland, A. Goldman, S. Massie, D. Edwards, J.-M. Flaud, A. Perrin, C. Camy-Peyret, V. Dana, J.-Y. Mandin, J. Schroeder, A. McCann, R. Gamache, R. Wattson, K. Yoshino, K. Chance, K. Jucks, L. Brown, V. Nemtchinov und P. Varanasi (1998), The HITRAN Molecular Spectroscopic Database and HAWKS (HITRAN Atmospheric Workstation): 1996 Edition. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 60*, 665–710.

RTI Electronics Inc., Standard NTC Thermistor Applications, Webseite, http://www.rtihearing.com/Electronics/ntcappln.htm.

Schiller, C., T. Deshler und T. Peter (2001), Contamination-induced particle production during balloon flights: Origin for unexpected ice particle observations in the Arctic? *Geophys. Res. Lett. 28*(17), 3247–3250.

Schmidt, U., G. Kulessa, E. Klein, E. P. Röth, P. Fabian und R. Borchers (1987), Intercomparison of balloon-borne cryogenic whole air samplers during the MAP/GLOBUS 1983 campaign. *Planet. Space Sci. 35*, 647–656.

Schreier, F. (1992), Voigt and Complex Error Function. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 48*, 743–762.

Scott, D. C., R. L. Herman, C. R. Webster, R. D. May, G. J. Flesch und E. J. Moyer (1999), Airborne Laser Infrared Absorption Spectrometer (ALIAS-II) for In Situ Atmospheric Measurements of N_2O, CH_4 , CO, HCl, and NO_2 from Balloon or Remotely Piloted Aircraft Platforms. *Applied Optics-LP 38*(21), 4609–4622.

Seinfeld, P. (1998), *Chemistry of the Stratosphere*, Atmospheric Chemistry and Physics. J. Wiley & Sons, IUP1724.

SGS-Thomson Microelectronics (1997), LM135,LM235-LM335,A Precision Temperature Sensors, Datenblatt.

SHERWOOD, S. C. und A. E. DESSLER (2001), A Model for Transport across the Tropical Tropopause. *J. Atm. Sci. 58*, 765–779.

Shindell, D. und V. Grewe (2002), Separating the influence of halogen and climate changes on ozone recovery in the upper stratosphere. *J. Geophys. Res. 107*(D12).

Shindell, D. T. (2001), Climate and ozone response to increased stratospheric water vapor. *Geophys. Res. Lett. 28*(8), 1551–1554.

Shindell, D. T., D. Rind und P. Lonergan (1998), Increased polar stratospheric ozone losses and delayed eventual recovery owing to increasing greenhouse-gas concentrations. *Nature 392*, 589–592.

Shindell, D. T., S. Wong und D. Rind (1997), Interannual Variability of the Antarctic Ozone Hole in a GCM. Part I: The Influence of Tropospheric Wave Variability. *Journal of the Atmospheric Sciences 54*(18), 2308–2319.

Sigrist, M. W. (1994), *Air monitoring by spectroscopic techniques* (2nd Ed. ed.),, New York: J. Wiley & Sons, IUP 1489.

Silver, J. A. (1992), Frequency-modulation spectroscopy for trace species detection: theory and comparison among experimental methods. *Applied Optics-LP 31*(6), 707–717.

Smith, C. A., J. D. Haigh und R. Toumi (2001), Radiative Forcing due to trends in stratospheric water vapour. *Geophys. Res. Lett. 28*(1), 179–182.

Smith, C. A., R. Toumi und J. D. Haigh (2000), Seasonal trends in stratospheric water vapour. *Geophys. Res. Lett. 27*(12), 1687–1690.

Sonnenfroh, D. M., W. J. Kessler, J. C. Magill, B. L. Upschulte, M. G. Allen und J. D. W. Barrick (1998), In-situ sensing of tropospheric water vapor using an airborne near-IR diode laser hygrometer. *Appl. Phys. B 67*(275-282), 275–282.

SPARC (2000), *SPARC Assessment of Upper Tropospheric and Stratospheric Water Vapour*, BP 3, 91371 Verrières-le-Buisson, France: SPARC Water Vapour Working Group, SPARC Report No. 2; WCRP-113; WMO/TD-N° 1043.

Teichert, H. (2002), Persönliche Mitteilung.

Tietze, U. und C. Schenk (1993), *Halbleiter-Schaltungstechnik* (10. Auflage ed.),, Berlin: Springer.

Toth, R. A. (1994), Extensive measurements of $H_2^{16}O$ line frequencies and strengths: 5750 to 7965 cm^{-1}. *Applied Optics-LP 33*(21), 4851–4867.

Trutna, W. R. und R. L. Byer (1980), Multiple-pass Raman gain cell. *Applied Optics 19*(2), 301–312.

Vömel, H., S. J. Oltmans, D. J. Hofmann, T. Deshler und J. M. Rosen (1995), The evolution of the dehydration in the Antarctic stratospheric vortex. *J. Geophys. Res. 100*(D7), 13,919–13,926.

Webster, C. R. und R. D. May (1987), Simultaneous in Situ Measurements and Diurnal Variations of NO, NO_2, O_3, jNO_2, CH_4, H_2O, and CO_2 in the 40- to 26-km Region Using an Open Path Tunable Diode Laser Spectrometer. *J. Geophys. Res. 92*(D10), 11,931–11,950.

Webster, C. R., R. D. May, R. Toumi und J. A. Pyle (1990), Active nitrogen partitioning and the nighttime formation of N_2O_5 in the stratosphere: Simultaneous in-situ measurements of NO, NO_2, HNO_3, O_3 and N_2O using the Bliss diode laser spectrometer. *J. Geophys. Res. 95*(D9), 13,851–13,866.

Werle, P., F. Slemr, M. Gehrtz und C. Brauchle (1989), Wideband noise characteristics of a lead-salt diode laser: possibility of quantum noise limited TDLAS performance. *Applied Optics 28*(9), 1638–1642.

White, J. U. (1942), Long optical paths of large aperture. *JOSA 32*(5), 285–288.

White, J. U. (1976), Very long optical paths in air. *JOSA 66*(5), 411–416.

WMO (1998), *Scientific Assessment of ozone depletion: 1998*, Geneva, Switzerland: World Meteorological Organization (WMO), Global Ozone Observing System(GO_3OS).

Xin, J. G., A. Duncan und D. R. Hall (1989), Analysis of hyperboloidal ray envelopes in Herriott cells and their use in laser resonators. *Applied Optics 28*(21), 4576–4584.

Zöger, M., A. Afchine, N. Eicke, M.-T. Gerhards, E. Klein, D. S. McKenna, U. Mörschel, U. Schmidt, V. Tan, F. Tuitjer, T. Woyke und C. Schiller (1999), Fast in situ stratospheric hygrometers: A new family of balloon-borne and airborne Lyman-α photofragment fluorescence hygrometers. *J. Geophys. Res. 104*(D1), 1807–1816.

Zöger, M., A. Engel, D. S. McKenna, C. Schiller, U. Schmidt und T. Woyke (1999), Balloon-borne in situ measurements of stratospheric H_2O, CH_4, and H_2 at midlatitudes. *J. Geophys. Res. 104*(D1), 1817–1826.

– FIN –