

**Ballongestützte Messung  
stratosphärischer Spurengase mit  
differentieller optischer  
Absorptionsspektroskopie**

**Dissertation**  
von  
**Frieder Ferlemann**

Heidelberg, November 1998



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

vorgelegt von  
Dipl.-Phys. Frieder Ferlemann  
aus Marburg

Tag der mündl. Prüfung: 11. November 1998



Ballongestützte Messung stratosphärischer Spurengase mit  
differentieller optischer Absorptionsspektroskopie

Gutachter: Prof. Dr. Ulrich Platt  
Prof. Dr. Josef Bille



# Zusammenfassung

Bromoxid ist ein Radikal, das neben Chloroxid und Jodoxid entscheidend zur anthropogen verursachten katalytischen Zerstörung der vor ultravioletten Strahlen schützenden stratosphärischen Ozonschicht beiträgt. Die Methode der differentiellen optischen Absorptionsspektroskopie erlaubt den empfindlichen Nachweis dieses Spurenstoffs. Zur Bestimmung der vertikalen Bromoxidverteilung wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Doppelspektrograph für sichtbares und nahes ultraviolettes Licht speziell für den Einsatz auf Stratosphärenballons entwickelt.

Die vorliegende Arbeit stellt das Instrument, die Bromoxidauswertung, ein für DOAS Messungen erstmals angewandtes Verfahren zur Interpretation von Reststrukturen, eine Methode zur Bestimmung von Konzentrationsprofilen, sowie die vertikale Bromoxidverteilung dreier erfolgreicher Meßflüge vor.

## Summary

Bromoxide is a radical which makes a major contribution to the catalytic destruction of the stratospheric ozone layer protecting from harmful ultraviolet radiation. The method of differential optical absorption spectroscopy allows for the sensitive detection of this trace gas. To measure the vertical concentration of bromoxide an uv-/visible spectrograph was developed especially for the use on stratospheric balloons.

This work describes the instrument, the bromoxide evaluation of the spectra, a method to interpret residuals being used at first for DOAS evaluation and gives the vertical concentration of bromoxide during three balloon flights.

**Keywords:** DOAS, spectroscopy, stratospheric ozone, ozone depletion, bromoxide, balloon, photodiode array, amplifier, profile extraction, residual, principal component analysis, regression

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einführung</b>	<b>1</b>
1.1. Differentielle optische Absorptionsspektroskopie . . . . .	4
1.2. Ozonchemie in der Stratosphäre . . . . .	5
<b>2. Instrument</b>	<b>11</b>
2.1. Photodiodenzeile . . . . .	14
2.2. Vorverstärker . . . . .	16
2.3. Simulation des Vorverstärkers . . . . .	16
2.4. Integrator . . . . .	19
2.5. Offset des Detektors . . . . .	21
2.6. Linearität des Detektors . . . . .	21
2.7. Rauschen des Detektors . . . . .	22
2.8. MC 68332 Einplatinenrechner . . . . .	24
2.9. Instrument-PC . . . . .	25
2.10. Bodenstation . . . . .	26
<b>3. Auswertung der Meßspektren</b>	<b>29</b>
3.1. Modellierung der Meßspektren . . . . .	29
3.1.1. O <sub>3</sub> Referenz . . . . .	29
3.1.2. NO <sub>2</sub> Referenz . . . . .	31
3.1.3. O <sub>4</sub> Referenz . . . . .	31
3.1.4. BrO Referenz . . . . .	32
3.1.5. Fraunhoferreferenz . . . . .	33
3.1.6. Korrektur des Spektrographenstreulichtes . . . . .	33
3.1.7. Polynom und Glättung . . . . .	35
3.1.8. Ringeffekt . . . . .	36
3.1.9. I <sub>0</sub> -Effekt . . . . .	36
3.1.10. Dunkelstrom . . . . .	37
3.1.11. Offset . . . . .	37
3.2. Ergebnisse der Spektrenauswertung . . . . .	37
3.2.1. Fitkoeffizienten während der Meßflüge . . . . .	37
3.2.2. Bestimmung der Photodiodenkapazität über $\chi^2$ . . . . .	42
3.2.3. Dehnung der optischen Abbildung . . . . .	42
3.2.4. Verschiebung der optischen Abbildung . . . . .	43
3.2.5. Sensitivität des BrO Fitkoeffizienten gegenüber der Wellenlänge- geneichung der Referenzspektren . . . . .	44
3.2.6. Fehlerabschätzung . . . . .	45
3.3. Spektrale Reststrukturen . . . . .	47
3.3.1. Reststrukturen während der Meßflüge . . . . .	47



3.3.2.	Interpretation der Reststrukturen . . . . .	52
3.3.3.	Hauptkomponentenanalyse der Reststrukturen . . . . .	54
3.3.4.	Interpretation der Faktormuster . . . . .	58
3.3.5.	Lineare Regression der Faktorwerte . . . . .	60
<b>4.</b>	<b>Bestimmung der BrO Konzentrationsprofile</b>	<b>67</b>
4.1.	Sichtgeometrie . . . . .	67
4.2.	Flugtrajektorien des Balloninstrumentes . . . . .	68
4.3.	BrO Säulendichten . . . . .	76
4.4.	Schritte zur Profilbestimmung . . . . .	78
4.5.	Mittlere BrO Konzentration oberhalb der Ballongipfelhöhe . . . . .	78
4.6.	Direktlicht Luftmassenfaktoren . . . . .	84
4.7.	Profilbestimmung über Invertierung der Luftmassenfaktormatrix . . . . .	86
4.8.	Alternative Verfahren zur Profilbestimmung . . . . .	88
4.9.	BrO Konzentrationsprofile . . . . .	93
4.10.	BrO Gesamtsäule . . . . .	100
4.11.	Bisherige stratosphärische BrO Messungen . . . . .	101
<b>5.</b>	<b>Diskussion und Ausblick</b>	<b>102</b>
<b>A.</b>	<b>Anhang</b>	<b>i</b>
A.1.	Diplom- und Doktorarbeiten im Ballonprojekt . . . . .	i
A.2.	Programme . . . . .	i
A.3.	Mikrocontroller für die Auslesung der Photodiodenzeile . . . . .	ii
A.4.	Schaltbilder . . . . .	v
A.5.	Ozonsonden . . . . .	xix
A.6.	Nachweisgrenze für die BrO Bestimmung über Resonanzfluoreszenz . . . . .	xxii
<b>Literaturverzeichnis</b>		<b>xxvii</b>



# 1. Einführung

Das atmosphärische Ozon ist für das Leben auf der Erde von grundlegender Bedeutung. In der Stratosphäre (oberhalb etwa 10 km) filtert Ozon die energiereiche ultraviolette Strahlung der Sonne und verhindert damit dessen Vordringen zur Erdoberfläche. Ozon ermöglicht dadurch das Leben in der uns bekannten Form.

Geringere Ozonkonzentrationen in der Stratosphäre führen für den Menschen direkt zu einem höheren Hautkrebsrisiko. Darüberhinaus wirkt sie sich negativ auf Wachstum und Gesundheit von Pflanzen, Tieren und Mikroorganismen aus. In der Troposphäre ist Ozon als Bestandteil des Sommersmogs bekannt, erhöhte Konzentrationen dieses reaktiven Spurenstoffes führen zu gesundheitschädlichen Auswirkungen insbesondere auf die Atemwege.

Seit Mitte der 70er Jahre [*Molina und Rowland 1974*] ist bekannt, daß das überwiegend durch anthropogene Quellen in die Stratosphäre gelangende Chlor an einem katalytischen Ozonabbau teilnimmt. Wenig später wurde durch *Wofsy et al. [1975]* auch ein Beitrag von Brom für den katalytischen Ozonabbau postuliert. Der prognostizierte Ozonabbau war zwar umstritten, erregte mit einer geschätzten Größe von 10–20% innerhalb der nächsten 50–100 Jahre jedoch wesentlich weniger Aufmerksamkeit als die 1972 durch den Club of Rome publizierte Knappheit anderer Ressourcen.

Völlig überraschend wurde 1984 durch Farman [*1985*] eine Reduktion der Ozonkonzentration über der Antarktis gemessen, die mit etwa 40% weit über dem erwarteten Abbau lag, der Begriff „stratosphärisches Ozonloch“ wurde geprägt. Der Ozonabbau war, wie die seither intensiv betriebene Forschung herausstellte, unter den extremen Bedingungen der Stratosphäre im polaren Winter und Frühling möglich. Der durch die Emission von Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKW) stark erhöhte atmosphärische Chlorgehalt setzte gerade unter diesen Bedingungen einen äußerst effektiven katalytischen Ozonabbau in Gang.

Auch in mittleren nördlichen Breiten wird eine Abnahme der Ozonschicht beobachtet. Die Intensität der ultravioletten Strahlung, gewichtet mit der Effektivität für Schäden an der DNS, nimmt dabei mit etwa 6.8%/Dekade zu [*Herman et al. 1996*].

Die internationale Gemeinschaft hat auf den antarktischen stratosphärischen Ozonabbau aufgrund der industriell gefertigten FCKW mit dem Montrealer Protokoll 1987 und dem Kopenhagener Zusatzprotokoll [*UNEP 1992*] durch das Verbot der Produktion dieser Substanzen für die industrialisierten Staaten ab 1994 reagiert.

## 1. Einführung

Durch die lange Lebensdauer der FCKW, die unter anderem als Kühlmittel, als Treibgas in Spraydosen und zum Aufschäumen von Kunststoffen verwendet wurden, erreicht die Chlorkonzentration innerhalb der nächsten 5 Jahre ihr Maximum in der Stratosphäre. Das Maximum des Ozonabbaus in der arktischen und antarktischen Stratosphäre wird mit einigen Jahren Verzögerung etwa zwischen den Jahren 2010 und 2019 erwartet [Shindel *et al.* 1998]. Erst Mitte des nächsten Jahrhunderts sinkt die Chlorkonzentrationen vorraussichtlich wieder auf Werte vor der Beobachtung des Ozonloches [Montzka *et al.* 1996].

Während die Bedeutung der Chlorchemie auf den Ozonhaushalt inzwischen als weitgehend verstanden gilt, rückt der Beitrag der mit einer etwa 200-fach geringeren Konzentration vorhandenen Bromverbindungen zunehmend in das wissenschaftliche Interesse. Zum einen steigt der Anteil der bromierten Kohlenwasserstoffe innerhalb der halogenierten Kohlenwasserstoffe weiter an [Butler *et al.* 1998], zum anderen ist speziell in der unteren Stratosphäre die Partitionierung des Broms auf die einzelnen Verbindungen nur unzureichend bekannt. Gerade dort ist der katalytische Ozonabbau über Bromverbindungen besonders effektiv. Der Anteil des durch bromierte Kohlenwasserstoffe freigesetzten Broms am Ozonabbau wird auf etwa 1/4 bis 2/3 des wichtigsten FCKW ( $\text{CFCl}_3$ ) geschätzt [Butler *et al.* 1998].

Eine untere Grenze von etwa 17–18 ppt für das Mischungsverhältnis<sup>1</sup> von Brom in der Stratosphäre läßt sich über Konzentration der Quellgase in der Troposphäre angeben [Schauffler *et al.* 1998; Wamsley *et al.* 1998], die Quellgase sind jeweils etwa zur Hälfte anthropogenen und natürlichen Ursprungs. Die obere Grenze für die gesamte Bromkonzentration ist nicht direkt meßbar, da Brom in mehreren Verbindungen vorliegt, von denen zur Zeit nur BrO und HBr nachgewiesen werden können.

Die differentielle optische Absorptionsspektroskopie (DOAS) [Platt *et al.* 1979; Platt 1994], die die atmosphärischen Konzentrationen von Spurenstoffen über deren spezifische Absorptionsstruktur bestimmt, erlaubt den empfindlichen Nachweis von BrO, welches in der Stratosphäre die tagsüber häufigste Bromverbindung darstellt.

Insbesondere durch die Konzentrationsbestimmung in großen Höhen, in denen die Quellgase für Bromoxid vollständig photolysiert wurden, kann so eine Aussage über die Brombilanz getroffen werden.

Neben der Kenntnis der Gesamtkonzentration aller Bromverbindung ist insbesondere das Bromoxidprofil in der unteren Stratosphäre von Bedeutung, da der Anteil des Ozonabbaus über Bromoxid hier besonders groß ist und nicht bekannt ist, innerhalb welcher Höhenschichten die Quellgase für Bromoxid oberhalb der Tropopause photolysiert werden. Hierfür eignet sich speziell die ballongestützte DOAS Messung des direkten Sonnenlichtes. Bisherige Messungen nach diesem Verfahren konnten die BrO Konzentration nur unzureichend eingrenzen.

Zum Nachweis der äußerst geringen BrO Konzentrationen wurden im Rahmen dieser Arbeit in Kooperation mit dem Max-Planck Institut für Chemie in Mainz ein speziell auf DOAS Messungen in der Stratosphäre abgestimmtes Instrument entwickelt. Bei der Konzeption wurde besonderer Wert auf die Stabilisierung der wichtigsten Apparateparameter, wie Druck, Temperatur, Ausrichtung der Lichteinkoppelung und Konstanz der optischen Abbildung gelegt. Die hierfür notwendigen Komponenten inklusive der Elektronik wurden eigens für die ballonspezifischen Anforderungen entwickelt. Nach

---

<sup>1</sup>Ein Mischungsverhältnis von 1 ppt entspricht einem Bromatom auf jeweils  $10^{12}$  Luftmolekülen

etwa zweijähriger Entwicklungszeit konnte das Instrument für den ersten Ballonflug eingesetzt werden.

Zur Analyse der mit diesem Instrument gemessenen Spektren wurde die DOAS Auswertung um eine systematische Untersuchung ergänzt, die eine Interpretation noch verbleibender Reststrukturen ermöglicht.

Das Balloninstrument war zunächst zusammen mit 11 anderen Meßinstrumenten für den Einsatz auf einem stratosphärischen Höhenflugzeug Strato 2c im Rahmen eines vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie finanzierten Projektes vorgesehen. Nach technischen Problemen bei dem Flugzeug selbst, die zu nicht absehbaren Kostensteigerungen führten, stand das Flugzeug nicht mehr zur Verfügung.

Die Universität Heidelberg sowie das Max-Planck Institut für Chemie in Mainz, gemeinsame Projektnehmer für die Strato 2c, wichen auf einen unbemannten Stratosphärenballon aus. Mit Dr. Camy-Peyret vom Institut Pierre et Marie Curie, Paris, konnte hierzu ein französischer Kooperationspartner gefunden werden. Durch die Kombination mit einem existierenden Fouriertransformations-Infrarot-Spektrographen [*Camy-Peyret et al.* 1995] steht jetzt eine Spektrographenplattform zur Verfügung, deren Meßbereich ultraviolettes, sichtbares und infrarotes Licht umfaßt.

Kapitel 1 gibt eine kurze Einführung in die Meßmethode der differentiellen optischen Absorptionsspektroskopie und die stratosphärische Ozonchemie. Kapitel 2 stellt das Meßinstrument vor. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Beschreibung der elektronischen Komponenten. Kapitel 3 beschreibt die Auswertung der Meßspektren. Neben der speziell auf die Bromoxidmessung abgestimmten Auswertung findet sich hier eine Methode zur systematischen Untersuchung von spektroskopischen Reststrukturen. Kapitel 4 gibt einen Überblick über drei Flüge und nimmt eine Umrechnung der in Kapitel 3 bestimmten BrO Säulendichten in Konzentrationsprofile vor. In Kapitel 5 folgt eine Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse.

## 1.1. Differentielle optische Absorptionsspektroskopie

Bei der Absorptionsspektroskopie wird die Abnahme der anfänglichen Lichtintensität  $I_0$  nach Durchlaufen eines Lichtweges  $L$  durch das Lambert-Beer'sche Gesetz beschrieben:

$$I(l, \lambda) = I_0(\lambda) e^{-\int_0^L \sum_i^{Absorber} \sigma_i(\lambda, p, T) n_i(l) dl} \quad (1.1)$$

Hierbei bezeichnen  $\sigma_i$  die Wirkungsquerschnitte der Absorber im Lichtweg bei der Wellenlänge  $\lambda$ , dem Druck  $p$  und der Temperatur  $T$  und  $n_i$  die Konzentration der Absorber. Der Logarithmus des Intensitätsquotienten wird als optische Dichte bezeichnet.

$$D(\lambda) = \ln \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \quad (1.2)$$

Da in der Atmosphäre zahlreiche Spurengase sowie Rayleigh- und Miestreuung zur Intensitätsänderung beitragen und  $I_0$  oft nicht mit hinreichender Genauigkeit bekannt ist, wurde durch *Platt et al.* [1979, Platt [1994] die Methode der Differentiellen optischen Absorptionsspektroskopie (im folgenden als DOAS bezeichnet) eingeführt. Bei der DOAS wird der Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  in einen sich „schwach“ mit der Wellenlänge ändernden Wirkungsquerschnitt  $\sigma_b$  und einen stark wellenlängenabhängigen Wirkungsquerschnitt  $\sigma'$  unterteilt. Für die Auswertung wird nur der stark wellenlängenabhängige Wirkungsquerschnitt  $\sigma'$  verwendet, da das Gesamtübertragungsverhalten des Systems unbekannt ist und sich die schwach wellenlängenabhängigen Wirkungsquerschnitte  $\sigma_b$  einzelner Absorber oft stark ähneln. Dies führt zur Definition der differentiellen optischen Dichte  $D'$ . Die Abbildung 1.1 zeigt die verwendeten Größen für einen einzelnen Absorber.

Unter Annahme einer konstanten Teilchenkonzentration  $n$  und konstantem  $\sigma$  längs des Lichtweges läßt sich bei einem einzigem Absorber die Konzentration direkt bestimmen:

$$n = \frac{D'(\lambda)}{\sigma'(\lambda)L} \quad (1.3)$$

Sind in einer Absorptionsstrecke mehrere Absorber vorhanden, dann werden diejenigen Spurenstoffsäulendichten  $SCD_i = \int_0^L n_i(l) dl$  (Slant column densities - schräge Säulendichten) gesucht, die die gemessene optische Dichte mit den Referenzspektren im Sinne kleinster Fehlerquadrate optimal modellieren. Dazu wird in einem nichtlinearen Fit beispielsweise nach der Methode von Levenberg-Marquardt [*Levenberg* 1944; *Marquardt* 1963] die Lösung der Minimierungsaufgabe

$$\| \ln I(\lambda) - a_0 \cdot \ln I_0(\lambda') - P(\lambda) - \sum_i^{Absorber} SCD_i \cdot \sigma'_i(\lambda') \|_2 \stackrel{!}{=} Min \quad (1.4)$$

bestimmt. Veränderliche Koeffizienten des Fits sind neben den Spurenstoffsäulendichten  $SCD_i$  der einzelnen Absorber die Koeffizienten des Polynoms  $P(\lambda')$ , das den

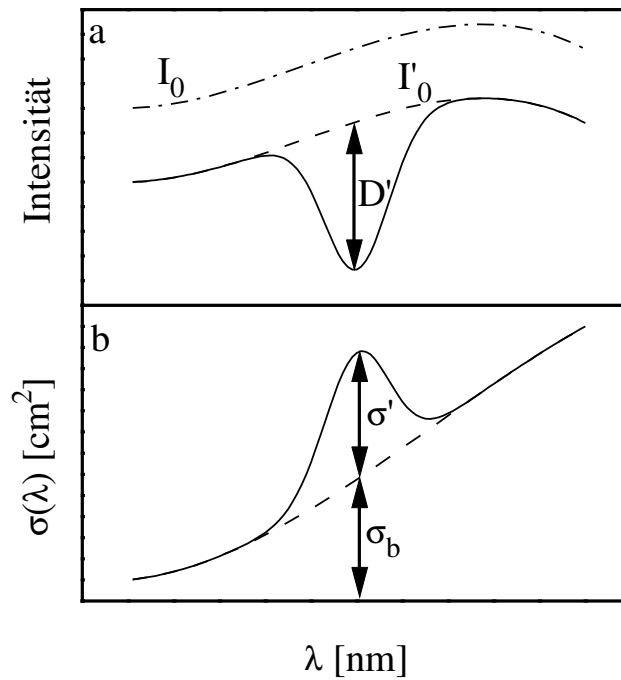


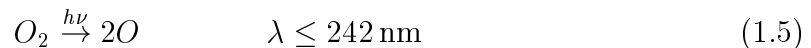
Abbildung 1.1.: Grundprinzip der DOAS. Es werden nur schmale Absorptionsbanden betrachtet. Der differentielle Absorptionsquerschnitt  $\sigma'$  entspricht der differentiellen optischen Dichte  $D'$  (Aus [Stutz 1996])

schwach wellenlängenabhängigen Anteil der Wirkungsquerschnitte approximiert und der Fitkoeffizient  $a_0$  des Fraunhoferreferenzspektrums. Die nichtlinearen Parameter des Fits sind in einem Polynom  $Q$  enthalten, das zum Ausgleich von Änderungen der optischen Abbildung des Spektrographen bei den Referenzspektren  $\lambda' = Q(\lambda)$  eine Wellenlängenanpassung vornimmt. Ein an die Auswertung von DOAS Spektren angepaßter nichtlinearer Fit [Stutz 1996] ist in das Programmpaket MFC [Gomer et al. 1993] integriert.

## 1.2. Ozonchemie in der Stratosphäre

Bereits 1926 war über die sogenannte Umkehrmethode die Existenz einer Ozonschicht mit einem Maximum in etwa 25 km Höhe nachgewiesen worden [Goetz et al. 1934]. Wenig später schlug Chapman Reaktionsmechanismen zur Entstehung der stratosphärischen Ozonschicht vor [Chapman 1930].

Durch die Photolyse von Sauerstoff mit kurzwelligem ultraviolettem Licht entstehen zwei einzelne Sauerstoffatome, die über einen neutralen Stoßpartner  $M$  mit je einem Sauerstoffmolekül zu Ozon  $O_3$  weiterreagieren können.



Reaktion (1.5) findet vor allem in den oberen Atmosphäre statt, in der unteren Atmosphäre steht (vor allem wegen der Absorption durch Ozon) nicht genügend kurzwelliges

## 1. Einführung

Licht zur Verfügung. Die Impulserhaltung erfordert für Reaktion (1.6) einen Stoßpartner M, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Höhe exponentiell abnimmt.

Auch  $O_3$  wird photolysiert (1.7) und der dadurch freigesetzte atomare Sauerstoff mit  $O_3$  rekombinieren kann (1.8), existiert ein natürlicher Ozonabbauprozess, der die Ozonkonzentration begrenzt.



Aus dem Reaktionssystem 1.5 - 1.8 läßt sich die Existenz einer Ozonschicht herleiten, die hierdurch abgeleiteten Ozonkonzentrationen liegen jedoch etwa 2-fach höher als die in der Stratosphäre gemessenen Werte.

Weitere Ozonabbauprozesse werden durch katalytische Reaktionen verursacht, die ähnlich folgendem Schema ablaufen:



Mit  $X = Cl, NO, OH, H, Br, I$

Netto führt dies zu einem Abbau von *ungeradem* Sauerstoff ( $O_x := O$  und  $O_3$ ) und ist eine katalytische Beschleunigung der ozonzerstörenden Reaktion 1.8.



Die katalytischen Ozonabbauzyklen können untereinander in Wechselwirkung treten, am Beispiel von Brom zeigt Abbildung 1.2 ein Diagramm kombinierter Ozonabbauzyklen.

Hierbei wird atomares Brom zunächst durch Ozon oxidiert und daraufhin über einen der Reaktionswege mit  $O, ClO, HO_2$  oder  $NO_2$  wieder zu atomarem Brom reduziert. Das atomare Brom steht dann für einen erneuten Durchlauf des Ozonabbauzyklus zur Verfügung.

Die Abbildung 1.3 zeigt ein Schema der atmosphärischen Bromchemie. Die Quellen des stratosphärischen Broms sind die in der Troposphäre vorhandenen bromierten Moleküle. Mit einem Mischungsverhältnis von etwa 10 ppt [Lobert *et al.* 1995] ist das vorwiegend durch Algen aber auch teilweise industriell produzierte Methylbromid  $CH_3Br$  das wichtigste Quellgas. Rein anthropogene Quellgase sind die vollhalogenierten Kohlenwasserstoffe  $CBrF_3, CBrClF_2$  und  $CBr_2F_4$  mit einem troposphärischen Vorkommen von jeweils  $2.3 \pm 0.1, 3.5 \pm 0.1$  und  $0.45 \pm 0.03$  ppt [Butler *et al.* 1998]. Diese bromierten Kohlenwasserstoffverbindungen haben ähnlich wie die FCKW (Fluor Chlor Kohlenwasserstoffe) typische troposphärische Lebensdauern von 20–50 Jahren, so daß ein beträchtlicher Anteil in die Stratosphäre gelangt in der sie durch zunehmend kurzwelligeres ultraviolettes Licht abgebaut werden und dort die Halogene freisetzen.



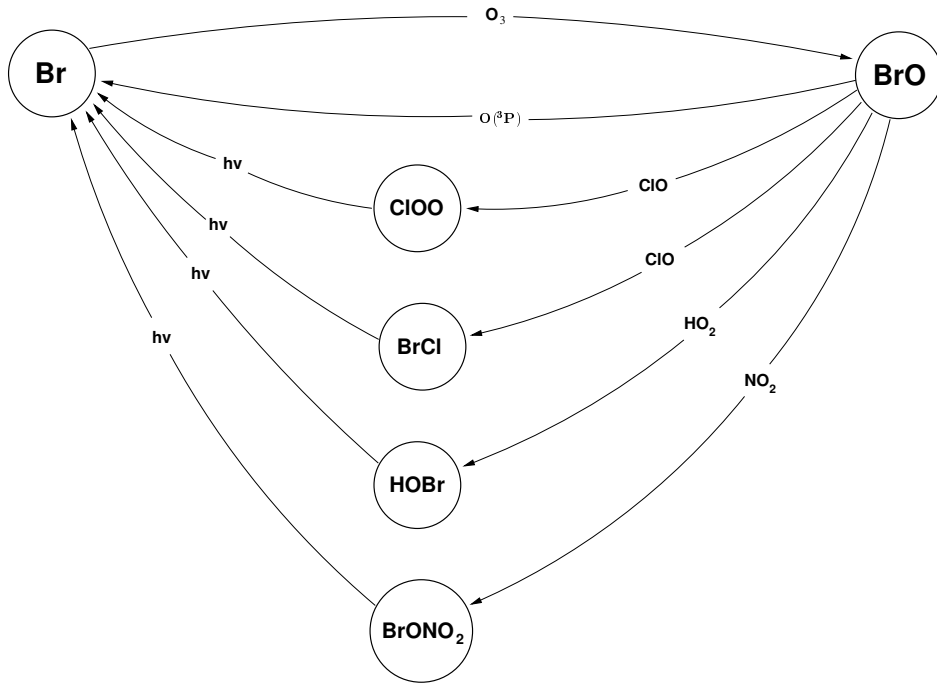


Abbildung 1.2.: Brom Ozonabbauzyklen in der Gasphase (Nach [Lary 1996a])

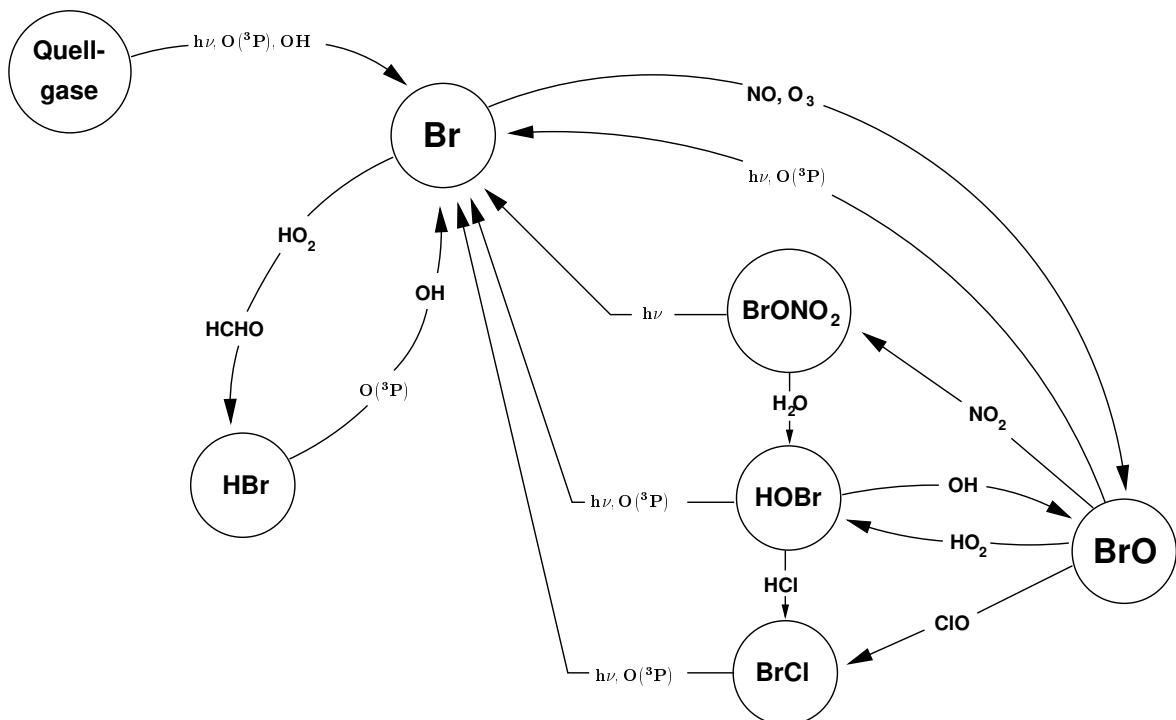


Abbildung 1.3.: Atmosphärische Bromphotochemie (Nach [Lary 1996a])

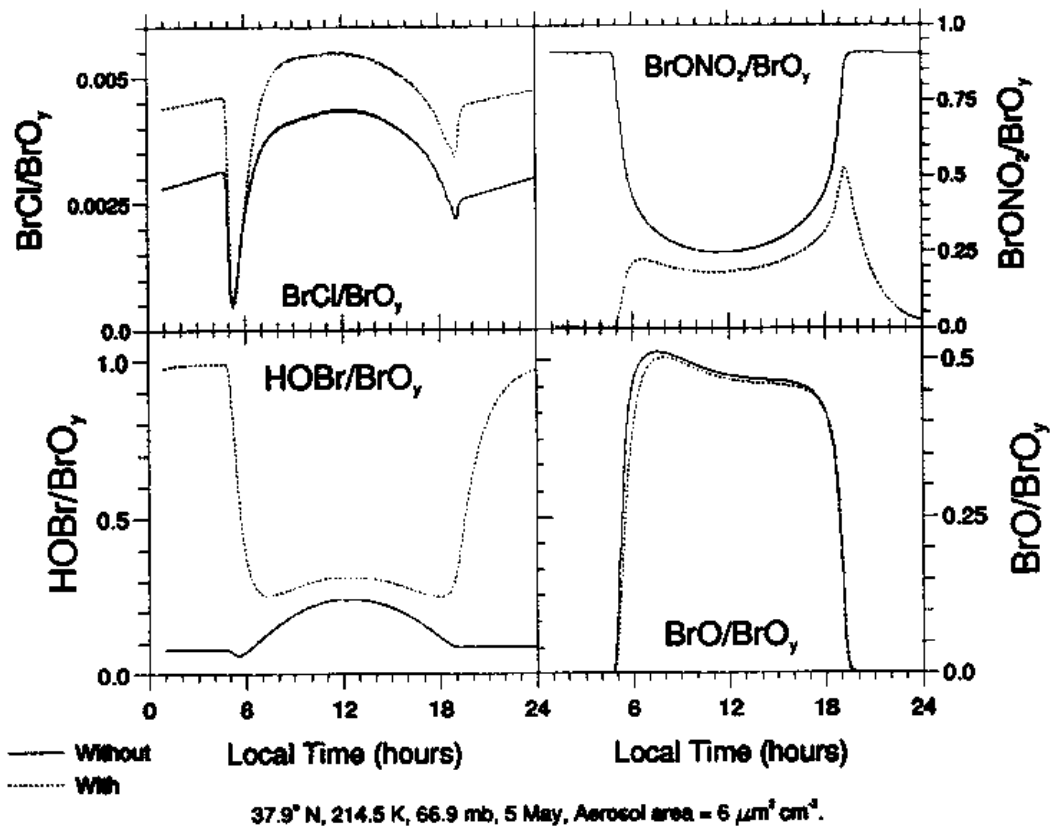


Abbildung 1.4.: Tagesverlauf der Brom Partitionierung [Lary et al. 1996b].

Durchgezogene Linien: Partitionierung unter Berücksichtigung von Gasphasenchemie  
 Gestrichelte Linien: zusätzlich unter Berücksichtigung heterogener Chemie

Abbildung 1.4 zeigt eine Modellsimulation der Verteilung des Broms auf verschiedene Verbindungen in einer Höhe von 18–19 km. Die reaktiven Bromverbindungen, das sind die Bromverbindungen aus Abbildung 1.3 ohne die Quellgase, werden in dieser Abbildung als  $\text{BrO}_y$  bezeichnet. Tagsüber hat  $\text{BrO}$  unter Berücksichtigung heterogener Chemie (jeweils die gestrichelte Linien) den größten Anteil am  $\text{BrO}_y$ . Mit der durch den Sonnenuntergang verringerten Photolyserate für  $\text{BrONO}_2$  erfolgt abends eine Konvertierung von  $\text{BrO}$  zu  $\text{BrONO}_2$ . In dem hier gezeigten Modell erfolgt die Zunahme der  $\text{BrONO}_2$  Konzentration bereits relativ früh, so wird gegen 18:00 Uhr lokaler Zeit (Sonnenzenitwinkel  $\text{SZW}=80.5^\circ$ ) bereits ein mehr als 1.5-fach höherer Wert als mittags ( $\text{SZW}=34^\circ$ ) simuliert. Gegen 19:00 Uhr lokaler Zeit ( $\text{SZW}=91^\circ$ ) hat das  $\text{BrO}$  Mischungsverhältnis bereits auf etwa ein Drittel des Mittagswertes abgenommen (Werte aus dem Diagramm entnommen).

Modellrechnungen in der Dissertation von Harder [1999] anhand von mit dem Balloninstrument bestimmten Daten zeigen, daß die  $\text{BrONO}_2$  Konzentration und die abendliche  $\text{BrO}$  Abnahme in dem Modell von Lary et al. überschätzt wird. Auch an anderer Stelle ist das Verständnis der stratosphärischen Ozonchemie noch unvollständig, so wurde durch Renard et al. [1997] in einer Höhe von 23–25 km eine 2.8-fach höhere nächtliche  $\text{NO}_2$  Konzentration bestimmt als durch ein kombiniertes Chemie- und Transportmodell [Lefevre et al. 1994] erwartet wird.

Während der Nacht wird  $\text{BrONO}_2$  seinerseits auf Aerosoloberflächen (*heterogen*) zu  $\text{HOBr}$  umgewandelt, so daß morgens fast die gesamten reaktiven Bromverbindungen

in der Form von HOBr vorliegen. HOBr ist ähnlich wie BrONO<sub>2</sub> relativ leicht photolyzierbar, so daß sich bei aufgehender Sonne das photochemische Gleichgewicht relativ schnell einstellt.

Im Gegensatz zu Chlor, für das mit HCl und ClONO<sub>2</sub> in der Stratosphäre relativ stabile Reservoirsubstanzen vorliegen, sind die reaktiven Bromverbindungen vergleichsweise schnell photolysierbar. So betragen die photochemischen Lebensdauern von BrONO<sub>2</sub> und HOBr tagsüber lediglich einige Minuten und HBr wird lediglich mit einem Mischungsverhältnis von  $1.31 \pm 0.39$  ppt [Nolt *et al.* 1997] beobachtet. Das Verhältnis  $\alpha$  der Ozonabbaueffektivität von Bromzyklen relativ zu den Chlorzyklen, ist abhängig von der jeweiligen Situation typisch (10 – 200)-fach größer als diejenige von Chlor (Abbildung 1.6). Die extremen Werte bis über 10<sup>3</sup> für  $\alpha$  in der unteren Stratosphäre sind kaum von Bedeutung. Obwohl BrO<sub>y</sub> insgesamt ein etwa 200-fach geringeres Mischungsverhältnis als das reaktive Chlor aufweist, kann es insgesamt zu etwa vergleichbaren Ozonverlustraten führen.

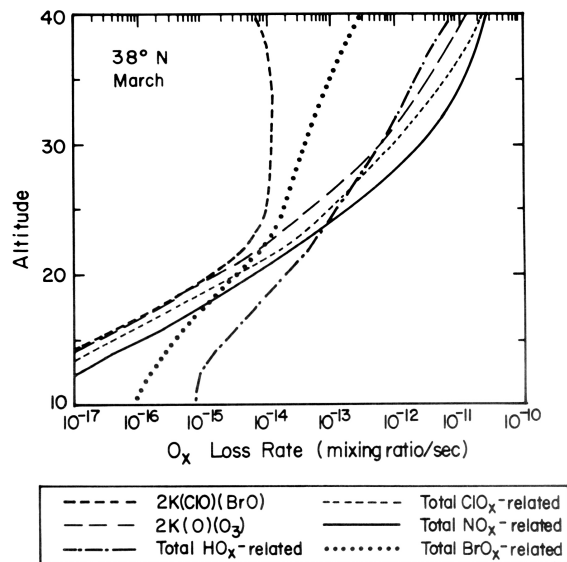


Abbildung 1.5.: Berechnete über 24 h gemittelte O<sub>x</sub> Verlustraten (Mischungsverhältnis pro Sekunde) verschiedener chemischer Prozesse für 38°N im März [Garcia und Solomon 1994]

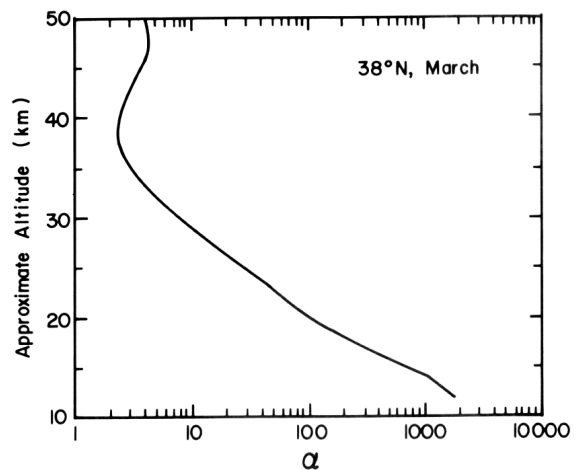
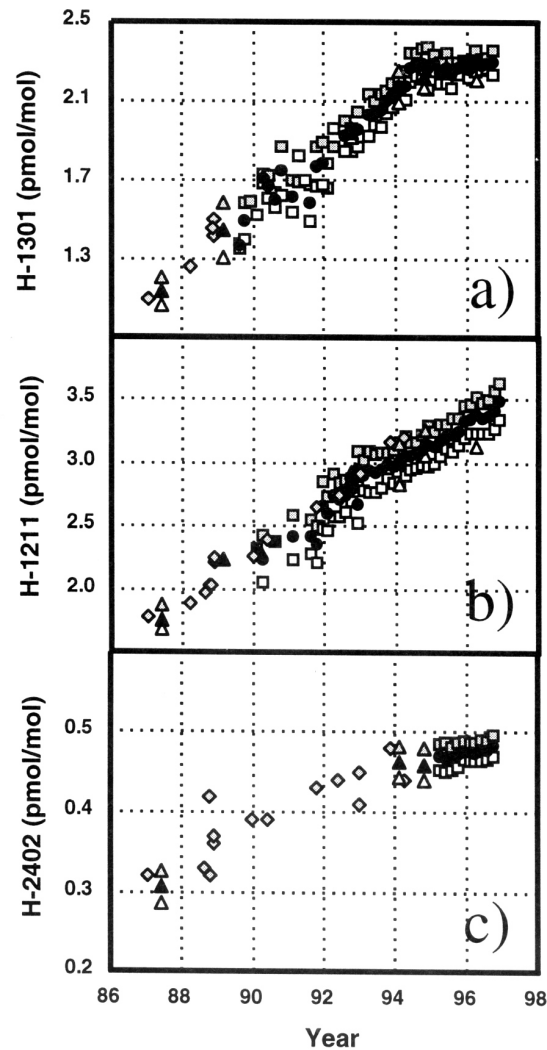


Abbildung 1.6.: Berechnete über 24 h gemittelte Vertikalverteilung der Effektivität von Brom für den Ozonverlust relativ zu Chlor für 38°N im März [Garcia und Solomon 1994]

Abbildung 1.5 zeigt die den Ozonabbauzyklen zugeordneten O<sub>3</sub> Verlustraten. In der unteren Stratosphäre unterhalb von etwa 17 km wird der Ozonabbau über Bromzyklen zum zweitwichtigsten Abbauprozess.

## 1. Einführung

Abbildung 1.7.: Hemisphärische und globale zweimonatliche Mittel der troposphärischen Mischungsverhältnisse von a) H-1301, b) H-1211 and c) H-2402. Die Daten sind entnommen dem NOAA/CMDL Flask Netzwerk (Quadrate), Forschungsfahrten (Dreiecke) und Zylindern mit archivierter Luft (Rauten). Werte der Nordhemisphäre sind als schattierte Symbole, Werte der Südhemisphäre als offene Symbolen und globale Mittel als gefüllte Symbole dargestellt. [...] [Butler and Montzka 1998]



Die Bedeutung der Bromzyklen wird während der nächsten Jahre weiter steigen, Während bei den chlorierten Kohlenwasserstoffen die Vereinbarungen des Montrealer Protokolls [UNEP 1992] weitgehend eingehalten zu werden scheinen, wird bei den bromierten Kohlenwasserstoffen noch keine Trendwende beobachtet [Butler et al. 1998]. Abbildung 1.7 zeigt die troposphärischen Mischungsverhältnisse (pmol/mol = ppt) für H-1301 ( $\text{CBrF}_3$ ), H-1211 ( $\text{CBrClF}_2$ ) und H-2402 ( $\text{C}_2\text{Br}_2\text{F}_4$ ) in den Jahren 1987-1997. Während die Konzentrationen von H-1301 und H-2402 stagnieren, hält der Anstieg von H-1211 mit einer Zuwachsrate von  $0.16 \pm 0.016$  ppt/Jahr unvermindert an.

Darüberhinaus führt der sogenannte Treibhauseffekt neben einer Erwärmung der Troposphäre auch zu einer Abkühlung der Stratosphäre. Hierdurch wird nach Modellrechnungen von [Shindel et al. 1998] ein Maximum des arktischen Ozonabbaus im Jahrzehnt von 2010 bis 2019 erwartet.

## 2. Instrument

Kapitel 2 gibt einen Überblick über das DOAS Balloninstrument. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Beschreibung der elektronischen Komponenten. Eine detaillierte Beschreibung des optischen und mechanischen Aufbaus wird in der Dissertation von *Harder* [1999], der Publikation von *Ferlemann et al.* [1998] und der Diplomarbeit von *Bauer* [1997] gegeben. Eine Weiterentwicklung der hier verwendeten Lichteinkoppelung ist in der Diplomarbeit von *Vradelis* [1998] beschrieben.

An der Lichteinkoppelung des DOAS Balloninstrumentes steht durch eine Strahlnachführung [*Hawat et al.* 1995] direktes Sonnenlicht mit einer Genauigkeit der Ausrichtung von etwa  $1/60^\circ$  zur Verfügung.

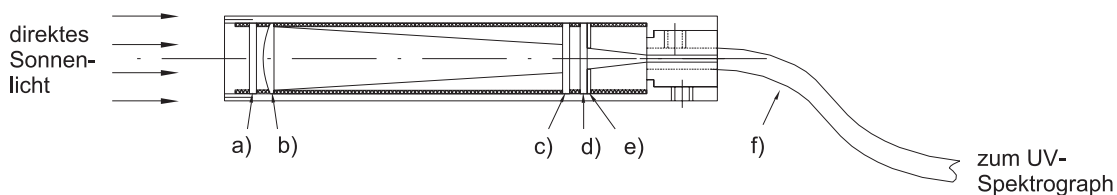


Abbildung 2.1.: Lichteinkoppelung (Durchmesser 12 mm) des UV-Spektrographen mit a) UG-5 Filter, b) Linse, c) und d) Streuscheibe, e) Lochblende und f) Quarzfaserbündel

In der Lichteinkoppelung für den UV-Spektrographen<sup>1</sup> nach Abbildung 2.1 passiert das direkte Sonnenlicht zunächst einen UG-5 Filter (Abschnitt 3.1.6) und wird dann über eine Linse auf eine Streuscheibe abgebildet. Die Abbildung erfolgt unscharf mit einer Bildweite 38 mm bei einer Brennweite der Linse von  $f=50$  mm um eine Überhitzung der Streuscheibe zu vermeiden. Nach einer zweiten Streuscheibe, die das Licht weiter homogenisiert, und einer Lochblende gelangt das Licht auf ein Quarzfaserbündel von 14 rosettenförmig angeordneten Fasern mit einem Durchmesser von jeweils  $125 \mu\text{m}$ . Durch die lichte Weite der Lochblende von 2.3 mm und den Abstand von 8 mm zum Quarzfaserbündel wird die genutzte Apertur des UV-Spektrographen festgelegt.

Abbildung 2.2 zeigt ein Schema des optischen und mechanischen Aufbaus der Ballonspektrographen. Über je ein Quarzfaserbündel für den UV- und Vis-Spektrographen<sup>2</sup> wird das eingekoppelte direkte Sonnenlicht in den evakuierten Druckbehälter für die Spektrographen geführt. Die hier übereinander angeordneten Einzelfasern bilden gleichzeitig die Eintrittspalte für die Spektrographen. Von den Eintrittspalten wird das

<sup>1</sup>UV (ultraviolett) – Spektrograph für ultraviolettes Licht

<sup>2</sup>Vis (visible) – Spektrograph für sichtbares Licht

## 2. Instrument

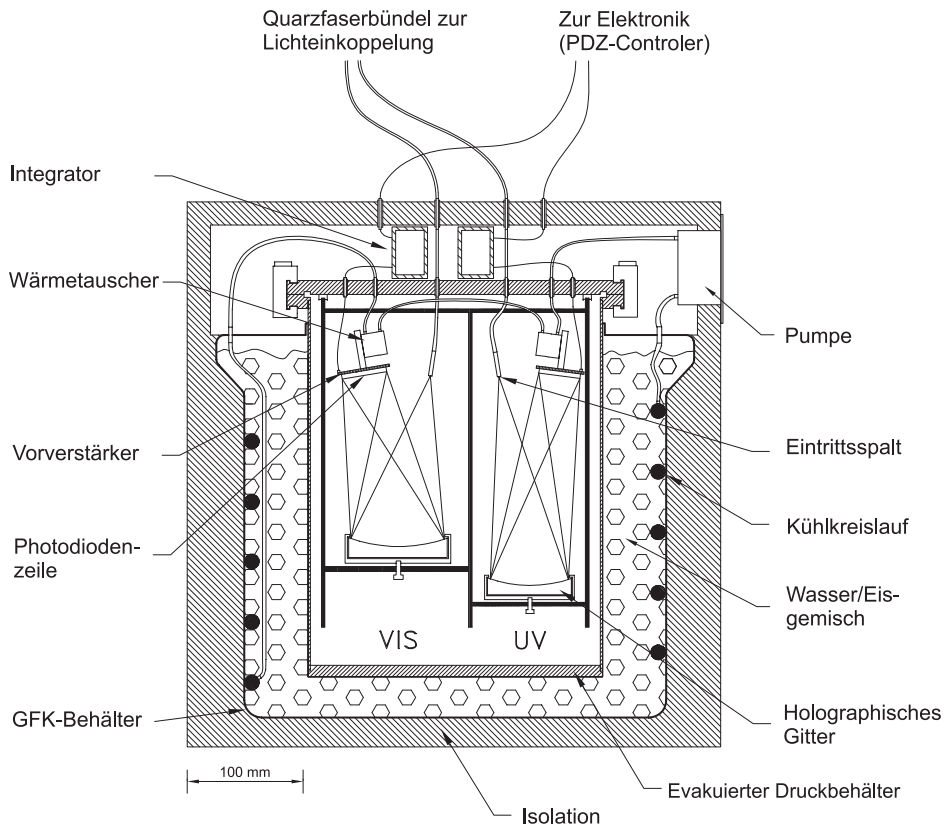


Abbildung 2.2.: Schema optischen und mechanischen Aufbaus des Ballonspektrographen

Licht über holografische Gitter<sup>3</sup> wellenlängenabhängig auf die peltiergekühlten Photodiodenzeilen abgebildet. Noch innerhalb des Druckbehälters befinden sich die Vorverstärker für die Photodiodenzeilen (PDZ), die während der Auslesung die Belichtung der einzelnen Photodioden in Spannungspulse umsetzen. Durch die Integration der Spannungspulse und die darauffolgende Analog-/Digitalwandlung in den außerhalb des Druckbehälters befindlichen Integratoren steht dann ein digitalisiertes Signal zur Weiterverarbeitung mit einem Rechner zur Verfügung. Um Änderungen der optischen Abbildung der Spektrographen bei Temperaturdifferenzen von etwa 80° C während eines Ballonfluges zu vermeiden, befindet sich der Druckbehälter in einem isolierten Behälter mit einem Wasser/Eisgemisch.

Abbildung 2.3 zeigt eine Gesamtübersicht über die Elektronik des Balloninstrumentes. In den folgenden Abschnitten werden die Komponenten beginnend mit der Ausleseelektronik für die Photodiodenzeile näher erläutert. Die Schaltpläne der von mir entworfenen Komponenten sind in Anhang A.2–A.16 angeführt. Wegen der speziellen Anforderungen an die Ballonelektronik, insbesondere geringe Leistungsaufnahme, geringes Gewicht, Betrieb bei niedrigem Luftdruck und kompakter Aufbau handelt es sich bei Elektronik, Mechanik, Optik und Software des Spektrographen um eine Eigenentwicklung. Die Eignung des holografischen Gitters im UV-Spektrographen zur Bestimmung von Bromoxid wurde vorher in einem vom Autor entworfenen bodengestützten Spektrographen getestet und in der Dissertation von Otten zur BrO Bestimmung in Kiruna verwendet [Otten 1997; Otten et al. 1996]. Der bodengestützte Spektro-

<sup>3</sup>Gitter Nr. 52 300 080 der Firma Jobin Yvon und Nr. 45 002 der Firma American Holographics

# Blockdiagramm DOAS Ballon

01.03.98

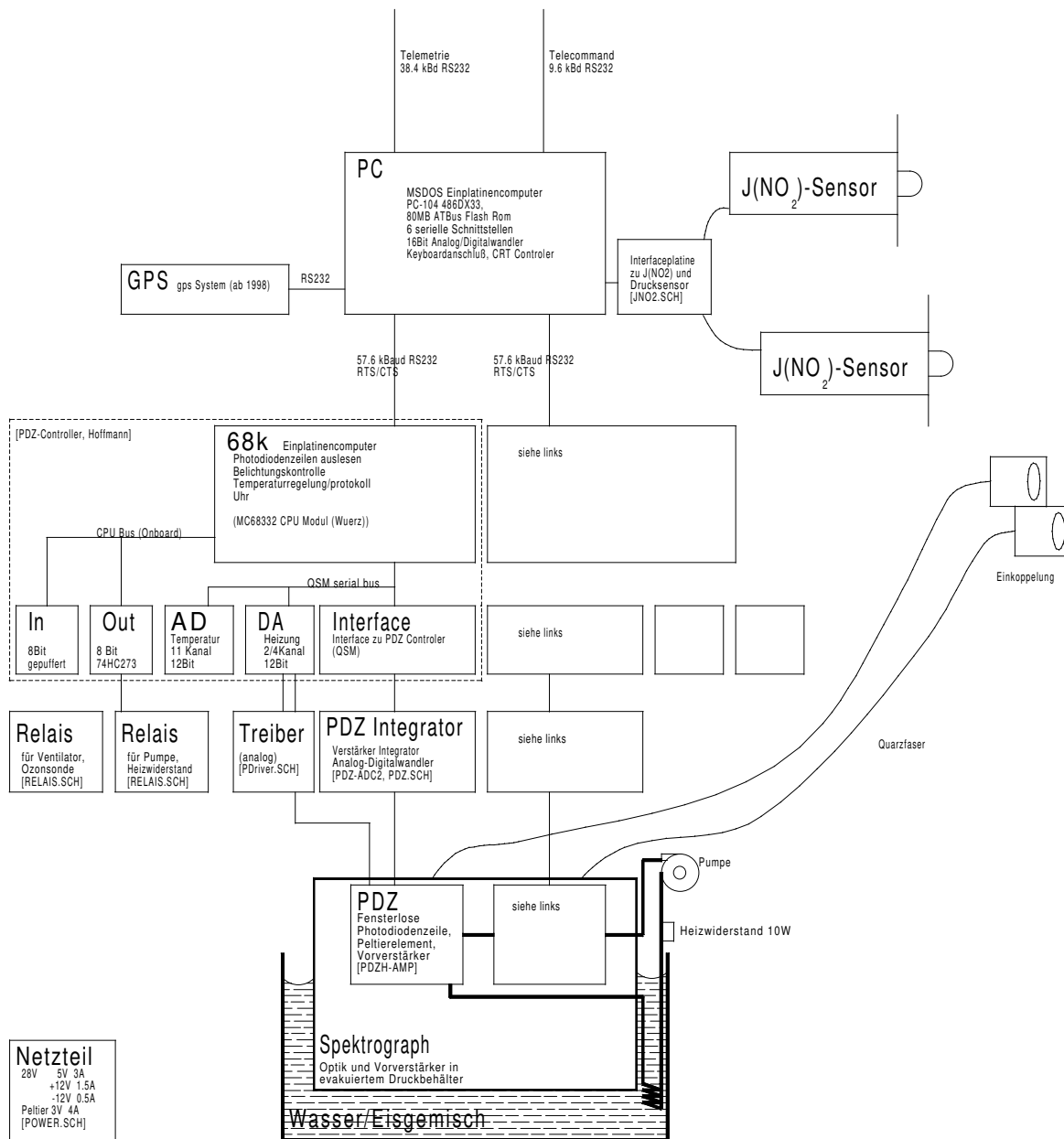


Abbildung 2.3.: Schema der elektronischen Komponenten des Balloninstrumentes

graph ist zur Zeit in Kooperation mit dem IRF<sup>4</sup> in Kiruna, Schweden, zur ganzjährigen Bestimmung von UV-Streulichtspektren in der Nähe des Polarkreises in Betrieb.

## 2.1. Photodiodenzeile

Im Photodetektor wird eine fensterlose Photodiodenzeile Hamamatsu S-5931 N [Hamamatsu Photonics 1995] mit 1024 Photodioden mit Abmessungen von jeweils  $2500 \times 25 \mu\text{m}^2$  eingesetzt.

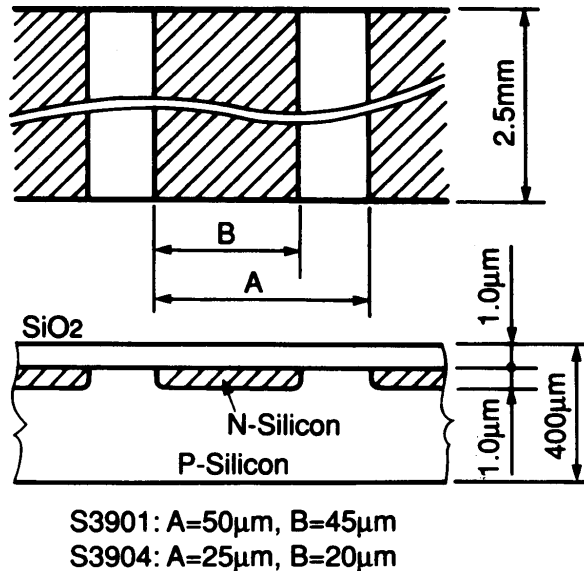


Abbildung 2.4.: Abmessung der Photodioden auf der Photodiodenzeile Hamamatsu S-3901 bzw. S-3904 (Aus [Hamamatsu 1994]) (Nicht maßstabsgetreu)

Abbildung 2.4 zeigt in der oberen Hälfte in Aufsicht die Abmessungen der Photodioden von Photodiodenzeilen des Typs S-3901 und S-3904. In der unteren Hälfte der Abbildung ist ein Querschnitt durch die Photodiodenzeile dargestellt. Im Abstand von  $25 \mu\text{m}$  sind auf dem p-dotierten Siliziumsubstrat n-dotierte Zonen von  $2500 \mu\text{m}$  Länge aufgebracht und bilden so die Photodioden. Die in Sperrrichtung betriebenen Photodioden werden zunächst auf eine Referenzspannung von 2 V aufgeladen, auf der Sperrschichtkapazität befinden sich dann etwa  $120 \times 10^6$  Elektronen. Durch Belichtung freigesetzte Photoelektronen wandern entsprechend des lokalen elektrischen Feldes zur jeweils nächsten n-dotierten Zone und bauen die dort vorhandene Ladung ab. Bei einer vergleichbaren Photodiodenzeile RL1024 [EG&G Reticon 1991; Stutz 1991] wird der Übergang der Empfindlichkeit zwischen zwei n-dotierten Zonen als trapezförmig angegeben, zusätzlich ist sie von dem Ladungszustand der benachbarten Photodioden bestimmt.

Abbildung 2.5 zeigt das Prinzipschaltbild der auf der Photodiodenzeile integrierten Schaltung. Durch die hohe Anzahl der Photodioden und die geringe Größe des Photostroms (typisch 10 fA bis 100 pA) ist es nicht möglich, den Photostrom kontinuierlich

<sup>4</sup>IRF – Institutet för Rymdfysik



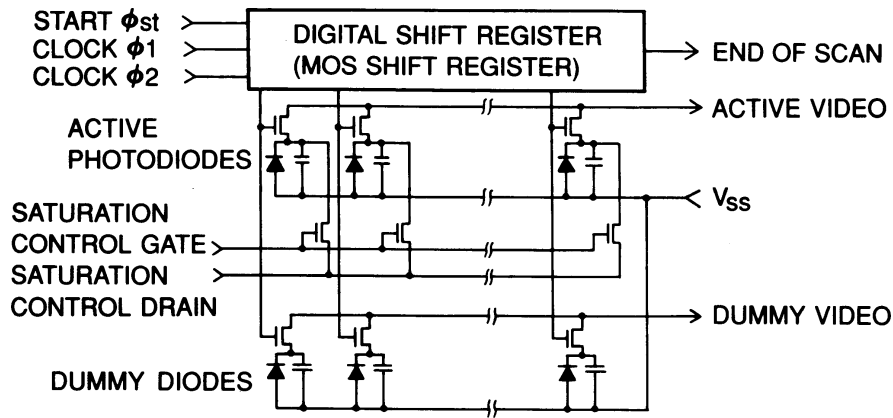


Abbildung 2.5.: Internes Schaltbild der Photodiodenzeile Hamamatsu S-5931 N (Aus [Hamamatsu 1995])

zu messen. Die einzelnen Photodioden werden daher über jeweils einen Feldeffekttransistor (Symbol  $\text{MOS}$ ) sequentiell mit der Auslesezeile (*Active video*) verbunden. Ein externer ladungsempfindlicher Vorverstärker (Anhang 2.7) wandelt den auf der Photodiode integrierten Photostrom  $\int Idt$  in einen Spannungsimpuls um und führt die abgebaute Ladung wieder zurück. In der nachfolgenden Elektronik wird dieser Spannungsimpuls in eine zur Belichtung proportionale Spannung umgesetzt.

Über das auf der Photodiodenzeile integrierte einstufige Peltierelement wird die Temperatur der Photodiodenzeile auf  $(-10 \pm 0.03)^\circ\text{C}$  stabilisiert. Die hier angeführte Abweichung bezieht sich auf die Regelabweichung, da der Hersteller für den zur Temperaturmessung auf dem Chip integrierten NTC<sup>5</sup> nur eine grobe Tabellierung der Widerstandskurve ohne Angabe von Toleranzen angibt. Die Warmseite der Peltierelemente sind im Instrument über einen Kühlmittelkreislauf mit einem Wärme- bzw. Kältereservoir gekoppelt.

In Abmessungen und Aufbau des Siliziums ist Typ S-3904 mit dem im Ballon-spektrograph verwendeten Typ S-5931 N identisch, jedoch entfällt bei Typ S-3901 das einstufige Peltierelement sowie der NTC und die Zuordnung der Bauteilanschlüsse ist verschieden.

Abbildung 2.6 zeigt die Charakteristik der Temperaturregelung nach Einstellung eines neuen Sollwerts, die während des Fluges in Kiruna durch den Ausfall der Kühlmittelpumpe vorgenommen werden mußte. Durch die günstige thermische Zeitkonstante von lediglich 8 s ist die Temperaturstabilisierung mit einem durch Software implementierten Regler mit Proportional-, Integral- und Differentialterm unkritisch, die Phasenschiebung zwischen Peltierspannung und gemessener Photodiodenzeilentemperatur zeigt mit etwa  $90^\circ$  den optimalen Wert. Dennoch wird hier nicht der Grenzfall einer aperiodischen Dämpfung beobachtet, dies ist vermutlich auf eine zusätzliche Phasenverschiebung, die etwa durch die Entfernung von 0.5–1 mm des NTC vom Peltierelement verursacht sein könnte, zurückzuführen.

<sup>5</sup>NTC – *Negative temperature coefficient*, Widerstand mit negativen Temperaturkoeffizient (Heißleiter)

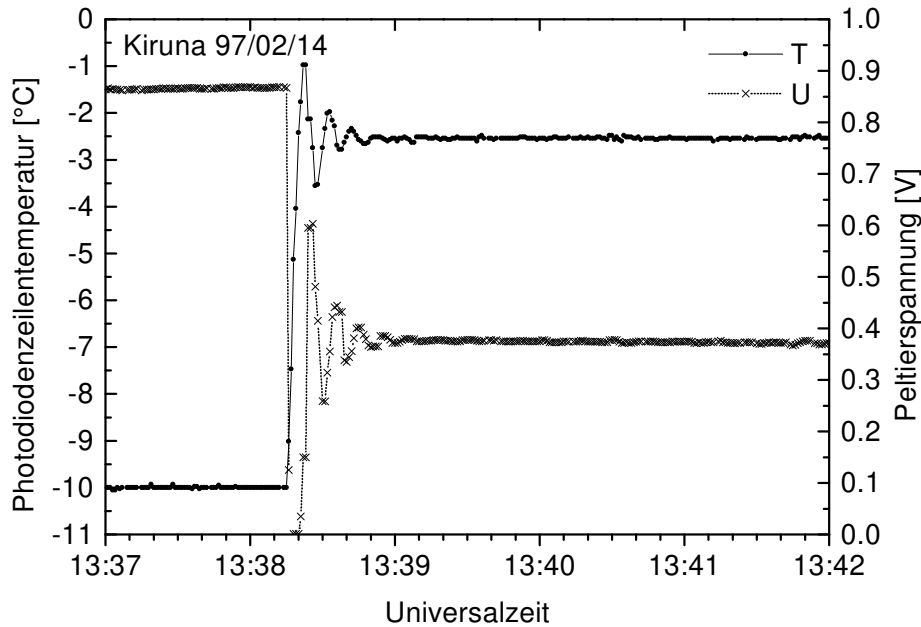


Abbildung 2.6.: Photodiodenzeilentemperatur und Peltierspannung

## 2.2. Vorverstärker

Die Abbildung A.2 zeigt den Schaltplan des ladungsempfindlichen Vorverstärkers, der die durch die Photoelektronen abgebaute Ladung in einen Spannungspuls umsetzt. Vorrangige Kriterien bei der Auswahl des Operationsverstärkers sind geringes Strom- und Spannungsrauschen, Konstanz der Offsetspannung sowie Bandbreite und Großsignalverhalten. Für die Kondensatoren C 9 und C 12, die die akkumulierte Ladung übernehmen, werden Glaskondensatoren verwendet. Neben dem eigentlichen Videoausgang der Photodiodenzeile besitzt die Photodiodenzeile einen weiteren Dummy-Videoausgang, der lediglich Schaltimpulse und Offsetspannung ausgibt. Der symmetrische Aufbau des Vorverstärkers für Dummy- und Videoausgang ermöglicht die Unterdrückung von Schaltimpulsen und externen elektromagnetischen Einkoppelungen sowie von Drift und Rauschen der Referenzspannungsquelle auf der Vorverstärkerplatine.

## 2.3. Simulation des Vorverstärkers

Zur Bauteildimensionierung wurde der Auslesevorgang mit dem Simulationsprogramm *Spice* [*Microsim Corporation 1994*] modelliert. Die tatsächliche Auslesung wird hierdurch nur unvollkommen nachgebildet, da von der Firma Hamamatsu kein Simulationsmodell der Photodiodenzeile zur Verfügung gestellt wird und das hier verwendete Simulationsprogramm eine Begrenzung auf weniger als 64 Verbindungen aufweist. Nicht zuletzt haben auch die Platzierung der Bauelemente und das Layout der Vorverstärkerplatine einen maßgeblichen Einfluß. Die Verbindungen auf Platine selbst stellen Induktivitäten und Kapazitäten dar, die in dem Simulationsmodell nicht berücksichtigt werden konnten.

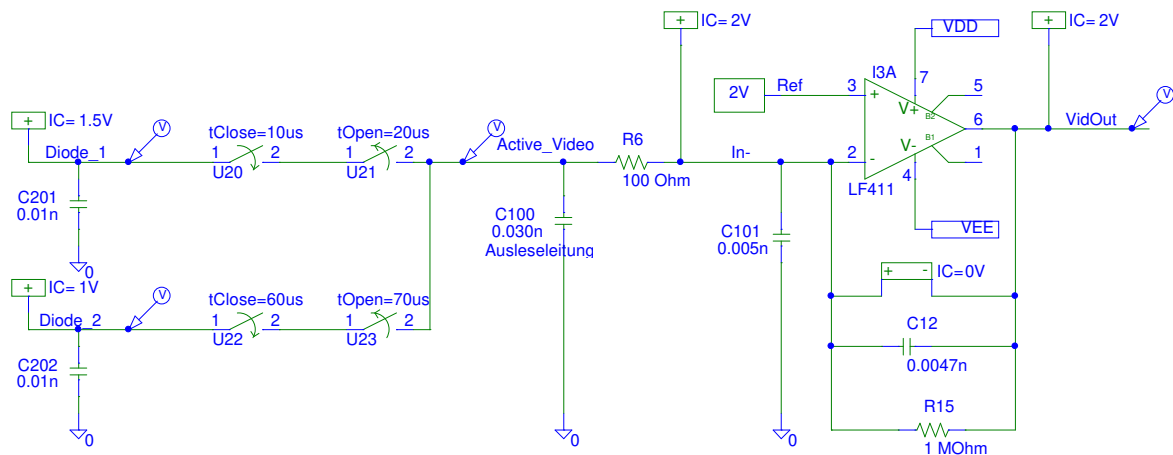


Abbildung 2.7.: Vereinfachtes Modell der Photodiodenzeile mit Vorverstärker

Abbildung 2.7 zeigt ein stark vereinfachtes Modell der Photodiodenzeile mit Vorverstärker. Die Kapazität von zwei der insgesamt 1024 Photodioden der Photodiodenzeile wird hier durch die Kondensatoren C 201 und C 202 simuliert. Eine verschieden starke Belichtung von  $\frac{1}{4}$  und  $\frac{1}{2}$  Vollaussteuerung der ersten und zweiten Photodiode wird durch die Anfangswerte (IC - initial condition) von 1.5 V und 1 V für die Kondensatoren C 201 und C 202 festgelegt.

Das Zeitraaster der Auslesung wird durch die Schalter U 20 – U 23, die die Feldeffekttransistoren simulieren, vorgegeben. Der Innenwiderstand der Feldeffekttransistoren (Symbol  $\text{M}$  in Abb. 2.5), die die Photodioden (Diode\_1, Diode\_2, ...) mit der Ausleseleitung (Active Video) verbinden, wird durch einen Widerstand von 100  $\Omega$  für die geschlossenen Schalter U 20 und U 22 genähert. Daten über die tatsächliche Einschaltcharakteristik der Feldeffekttransistoren sind nicht verfügbar. Unter der Annahme, daß eine möglichst kleine Chipfläche für die 1024 Transistoren genutzt wird, scheint der für einzelne Feldeffekttransistoren vergleichsweise hohe Widerstand von 100  $\Omega$  gerechtfertigt.

Im Schaltbild folgt Kondensator C 100, der die interne Kapazität der Ausleseleitung der Photodiodenzeile darstellt und der Widerstand R 6 (Anhang A.2) zwischen Ausgang der Photodiodenzeile und dem Eingang des Vorverstärkers. Die Kapazität der Leiterbahnen auf der Platine und die Eingangskapazität des Operationsverstärkers wird durch den Kondensator C 101 genähert. Wegen der Komplexität des Spicemodells für den tatsächlich verwendeten Operationsverstärker OPA 627 [Burr-Brown Corp. 1994a] mußte zur Simulation auf einen in der Simulationsbibliothek vorhandenen Operationsverstärker LF 411 ausgewichen werden.

Die Rückkopplung des als Inverter beschalteten Operationsverstärkers I 3A erfolgt über den Kondensator<sup>6</sup> C 12 mit 4.7 pF und den Widerstand R 15 mit 1 M $\Omega$ .

Den Verlauf der simulierten Auslesung zeigt Abbildung 2.8. Gezeigt sind die Spannungen V(Diode\_1) und V(Diode\_2) der beiden Photodioden und die Ausgangsspannung V(VidOut) des Operationsverstärkers. Die Simulation beginnt bei 0  $\mu$ s mit einem Einschwingvorgang der Spannung V(VidOut), dies ist ein Artefakt durch die Initialisierung des Spice-Modells für den Operationsverstärker. Bei 10  $\mu$ s erfolgt über den sich

<sup>6</sup>Im Ballonspektrograph werden zwei parallelgeschaltete Kondensatoren von 2.2 pF statt eines 4.7 pF Kondensators verwendet

## 2. Instrument

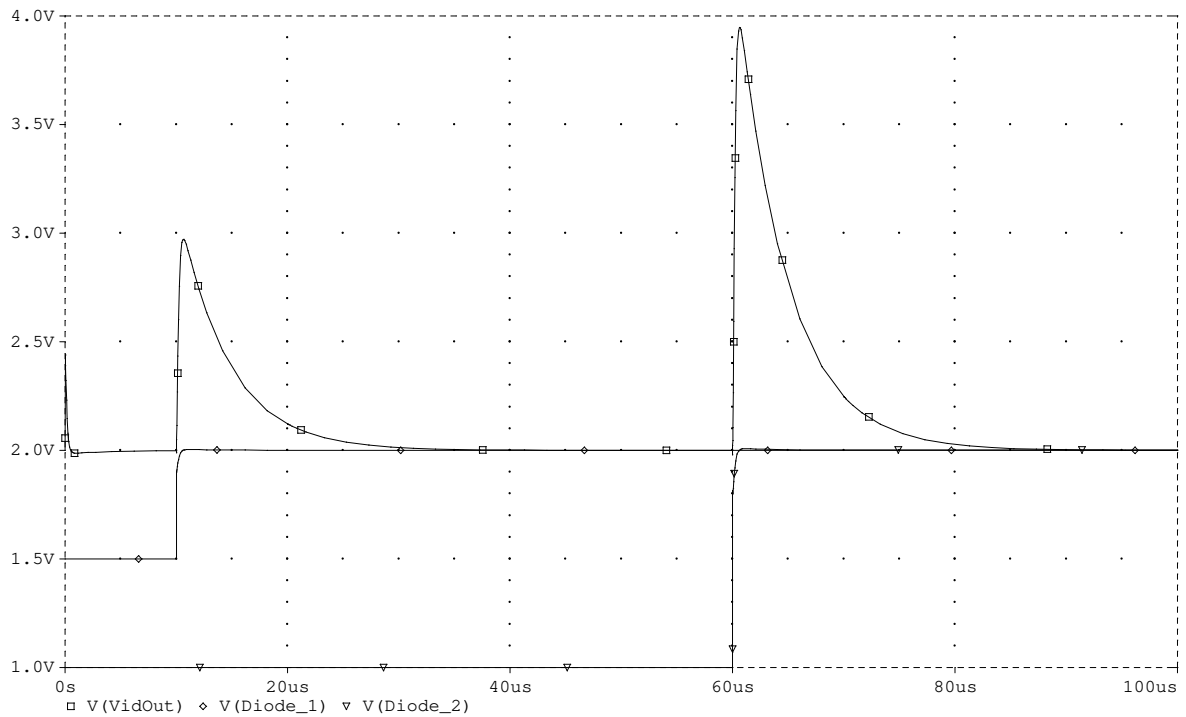


Abbildung 2.8.: Simulation der Photodiodenzeilenauslesung, Photodiodenspannungen und Ausgangssignal der Vorverstärkers bei  $\frac{1}{4}$  und  $\frac{1}{2}$  Vollaussteuerung

schließenden Schalter U 20 die Auslesung der ersten zu  $\frac{1}{4}$  entladenen Photodiode. Die Spannung der Photodiode V(Diode\_1) wird dabei von der Anfangsspannung von 1.5 V mit einer Zeitkonstante von nur etwa 200 ns auf die Referenzspannung<sup>7</sup> (Ref) von 2 V gebracht. Die Trennung der Photodiode von der Ausleseleitung erfolgt 10  $\mu$ s entsprechend 50 Halbwertszeiten später über U 21, so daß eine vollständige Wiederaufladung der Photodiodenkapazität gewährleistet ist. Die bei dem Einschaltvorgang über R 6 übernommene Ladung der Photodioden erfordert bei Vollaussteuerung eine Anstiegs geschwindigkeit (Slew rate) am Ausgang (VidOut) des Operationsverstärkers von wenigstens  $2 \times 10^7$  V/s, damit über den Rückkoppelungskondensator C 12 die Spannung am invertierende Eingang (In-) des Operationsverstärkers in der Nähe des nichtinvertierenden Eingangs (Ref) bleiben kann. Erreicht die Ausgangsstufe des Operationsverstärkers diesen für Präzisionsoperationsverstärker hohen Wert nicht, gerät zunächst die Eingangsstufe in Sättigung und danach die weiteren Verstärkungsstufen innerhalb des Operationsverstärkers. Um diesen Zustand, der eine starke Nichtlinearität verursachen würde, unbedingt zu vermeiden, begrenzt Widerstand R 6 die geforderte Anstiegs geschwindigkeit auf höchstens  $4 \times 10^7$  V/s, dies entspricht dem spezifizierten Minimalwert für den OPA 627.

Die auf Kondensator C 12 übernommene Ladung wird dann über den Widerstand R 15 mit einer Zeitkonstante von 4.7  $\mu$ s abgebaut. Die Auslesung der jeweils nächsten Photodiode (hier Diode\_2) beginnt mit einer Periode von 50  $\mu$ s entsprechend 10.6 Halbwertszeiten später. Dies bedeutet, daß  $6 \times 10^{-4}$  der Belichtung einer Photodiode der jeweils nächsten Photodiode zugeschrieben werden. Dieser nicht kumulierende Effekt

<sup>7</sup>Im Ballonspektrograph beträgt die Referenzspannung 2.06 V, da eine Fehlbestückung korrigiert werden mußte

wird im allgemeinen durch die Apparatefunktion der Spektrographen sowie durch das Übersprechen der benachbarten Dioden auf der Photodiodenzeile selbst überdeckt.

Der im realen Vorverstärker beobachtete Verlauf der Spannungen enthält zusätzliche Schaltimpulse, bei guter Pufferung der Spannungsversorgung und des Peltierstromes sind jedoch alle Schaltvorgänge auf dem Vorverstärker selbst und dem nachfolgenden Integrator synchron zum Auslesezeitraaster. Dadurch wirken die Schaltimpulse gleichermaßen auf jede Photodiodenauslesung und können nicht als Rauschen oder systematische Struktur wirksam werden. Einzige Ausnahme hiervon ist der nicht synchronisierte interne Takt des Analog-/Digitalwandlers und die daran gekoppelte Übertragung des digitalisierten Signales. Diese möglicherweise Störungen verursachenden Schaltvorgänge erfolgen jedoch bei bereits abgeschalteter Photodiode und nachdem die Integration abgeschlossen ist.

## 2.4. Integrator

Die Abbildung A.3 und A.4 zeigen das Schaltungsdiagramm des Integrators. Eingangseitig subtrahiert der als Differenzverstärker geschaltete Operationsverstärker (I 1A) das Dummy- vom Videosignal des Vorverstärkers und hält über die Verbindungsleitungen eingekoppelte externe Störungen von der weiteren Signalverarbeitung fern. Über das Widerstandspaar R 7/R 8 wird ein Strom für den Transimpedanzeingang des nachfolgenden Integrators (I 2) zur Verfügung gestellt. Sollten Anpassungen an verschiedenen große Photodiodenkapazitäten notwendig werden, können sie hier erfolgen. Zur Vergleichbarkeit der Photodiodenzeilen untereinander und zur Erhöhung von Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit wurde hier wie auch bei der übrigen Elektronik bewußt von der Verwendung von Potentiometern abgesehen.

In der Integratorstufe des ACF 2101 (I 2) wird das Videosignal aufintegriert. Die Verwendung eines monolithischen IC (Integrated circuit - integrierter Schaltkreis) minimiert bei geringem Strom- und Platzbedarf Einstreuungs- und Linearitätsprobleme. Zur Anpassung auf den Eingangsbereich des Analog-/Digitalwandlers wird in der nächsten Verstärkerstufe (I 1B) ein Offset addiert und das negative Integratorsignal invertiert. Der 16 Bit Analog-/Digitalwandler ADS 7809 (I 6) [Burr-Brown Corp. 1994b] mit integriertem Sample&Hold<sup>8</sup> Eingang setzt das Analogsignal in einen seriellen mit etwa 2.3 MHz getakteten, asynchronen Datenstrom um und überträgt es über einen differentiellen RS 422 Schnittstellentreiber.

Der zeitliche Ablauf des Ausleseprozesses, der Start- und Taktimpulse für die Photodiodenzeile, Rücksetzen des Integrationskondensators, Öffnung des Integrationfensters und Start der Analog-/Digitalwandlung wird von einem Mikrocontroller PIC16C84P 10 (I 5) festgelegt. Das in das EEPROM<sup>9</sup> dieses Mikrocontrollers kodierte Assemblerprogramm pdz.asm (Anhang A.3) ist *radiation hard* ausgelegt, jedes verwendete Bit wird während des Programmdurchlaufs neu initialisiert, das heißt hier, daß der Mikrocontroller beispielsweise trotz eines zufällig gesetzten Programmzählers, einer beliebig veränderten Variable oder eines von Eingang auf Ausgang umgeschalteten Portbits innerhalb von 60 ms zur normalen Funktion zurückfindet. Zwei lichtemittierende Dioden zeigen

<sup>8</sup>Sample&Hold – Die meisten Analog-/Digitalwandler benötigen während der Wandlung eine konstante Eingangsspannung, mit dem Sample&Hold Eingang entfällt diese Einschränkung

<sup>9</sup>EEPROM – *Electrically Erasable Programmable Read Only Memory*

## 2. Instrument

den Betriebszustand des Mikrocontrollers an. In der Zeit zwischen zwei Auslesungen erzeugt der Mikrocontroller den für das nichtstatische Schieberegister der Hamamatsu Photodiodenzeile erforderlichen Takt auf  $\Phi_1$  und  $\Phi_2$  (Abb. 2.5).

Eine Ausleseanforderung über den RXD Eingang startet über einen Interrupt<sup>10</sup> die Auslesung der Photodiodenzeile. Damit durch einen einzelnen elektromagnetischen Impuls keine ungewollte Auslesung ausgelöst werden kann, wird bei Ausführung des Interrupts erneut geprüft ob eine Ausleseanforderung vorlag, ein Low Pegel auf dem RXD Eingang von  $5\mu\text{s}$  Dauer bildet eine gültige Ausleseanforderung.

Die Erkennung dieser Ausleseanforderung führt zu einer Ungenauigkeit (Jitter) von kleiner als  $0.8\mu\text{s}$  für den Start der jeweiligen Auslesung. Die resultierende Variation der Belichtungszeiten ist für DOAS Messungen vernachlässigbar, für extreme Anforderungen an absolute Intensitätsmessungen könnte durch die Verwendung eines zum PIC16C84 pinkompatiblen Mikrocontrollers Scenix SX18AC [*Scenix Semiconductor Inc.* 1998] die Ungenauigkeit auf 100 ns reduziert werden.

Tabelle 2.1 zeigt das Datenformat des vom Integrator zum PDZ-Controller gesendeten Datenstroms<sup>11</sup>.

Anzahl	16 Bit, höchstwertiges Bit zuerst	Erläuterung
1	Ausleseähler	Funktionieren des Mikrocontrollers und der RS 422 Übertragungsstrecke, wird bei jeder Auslesung inkrementiert
31	Offsetauslesungen	Offsetwert der Ausleseelektronik
1024	Photodioden	Belichtung der Photodioden
32	Offsetauslesungen	Offsetwert der Ausleseelektronik

Tabelle 2.1.: Datenformat des seriellen RS 422 Datenstromes

Bei Beginn der Auslesung sendet der Mikrocontroller über die Tri-state Ausgänge<sup>12</sup> RB 0 und RB 1 und ein Widerstandsnetzwerk (RS 2) zunächst ein 16 Bit Datenwort mit der Nummer der jeweiligen Auslesung über die serielle RS 422 Schnittstelle. Danach werden die Tri-state Ausgänge hochohmig geschaltet und die RS 422 Schnittstelle steht unter Kontrolle des Analog-/Digitalwandlers. Nach Übertragung der Nummer folgen 31 Auslesungen des Offsets der Ausleseelektronik. Diese Auslesung erfolgen mit dem gleichen Zeitraster wie später die Auslesung der Photodioden, jedoch wurde das Schieberegister der Photodiodenzeile (Abb. 2.5) noch nicht durch ein Puls auf  $\Phi_{st}$  aktiviert, so daß die Photodioden nicht über ihre jeweiligen Feldeffekttransistoren mit der Auslesezeile verbunden werden. Bei diesen Auslesungen wird daher der Offset der Vorverstärker sowie des Integrators gemessen. Nach den Offsetauslesungen wird das digitale Schieberegister der Photodiodenzeile aktiviert und die 1024 Photodioden werden ausgelesen. Nach der Auslesung der Photodiodenzeile folgen erneut 32 Offsetauslesungen. Über die insgesamt 63 Offsetwerte könnte eine Offsetkorrektur für jede einzelne Auslesung vorgenommen werden.

<sup>10</sup>Interrupt – Unterbrechung des Programmablaufes durch ein externes oder internes Ereignis

<sup>11</sup>In der derzeitigen Version der MC 68332 Software (V 2.92) werden weder der Ausleseähler noch die letzten Offsetauswerte eingelesen

<sup>12</sup>Tri-state Ausgang – Anschluß, der wahlweise ein hochohmiger Eingang oder ein niederohmiger Ausgang mit hohem oder niedrigem Logikpegel ist

## 2.5. Offset des Detektors

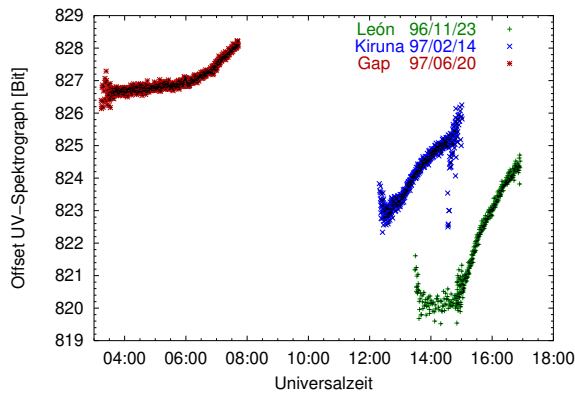


Abbildung 2.9.: Offset der Meßspektren des UV-Spektrographen während dreier Flüge

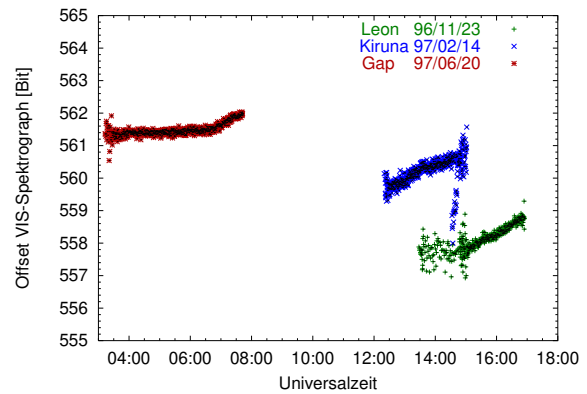


Abbildung 2.10.: Offset der Meßspektren des Vis-Spektrographen während dreier Flüge

Die Abbildungen 2.9 und 2.10 zeigen den aus den ersten 31 Offsetwerten gemittelten Offset der Ausleseelektronik (vergleiche Tabelle 2.1) während der drei Meßflüge. Die während des Fluges in Kiruna auftretenden vereinzelten Abweichungen sind auf den Ausfall der Kühlmittelpumpe zurückzuführen. Der beobachtete Anstieg jeweils gegen Ende der Flüge ist vermutlich durch die Temperaturdrift der Offsetspannungen der Operationsverstärker I2A und I3A des Vorverstärkers und der Operationsverstärker I1A und I1B des Integrators (Anhang A.2 und A.3) verursacht. Eine Korrektur der einzelnen Meßspektren um den jeweiligen Offset wäre im Prinzip möglich, da der Offset jedes einzelnen Spektrums in den den Spektren zugeordneten Dateien (Dateiendung „cmm“) abgespeichert ist. Aufgrund des vom Integrator übertragenen Datenformates nach Tabelle 2.1 könnte ein durch 63 Auslesungen bestimmter Offset für jedes einzelne Spektrum subtrahiert werden. Durch die Subtraktion eines durch Rauschen schwankenden Offsetmittelwertes würde eine zusätzliche Rauschquelle von etwa  $1\sigma = 1.9 \text{ BE} / \sqrt{63} = 0.24 \text{ BE}$  eingeführt<sup>13</sup>.

Bei den für Ballonmessungen typischen Aussteuerungen kann der Offset durch die Subtraktion eines für jede einzelne Photodiode konstanten Wertes kompensiert werden. Sollte der den Photodioden gemeinsame Offset dennoch ein kritischer Parameter sein, könnte, wie die hier gezeigten zufälligen Unterschiede der Offsetkonstanz für den UV- und Vis-Spektrographen zeigen, durch Selektion der Bauteile eine deutliche Verbesserung erzielt werden.

## 2.6. Linearität des Detektors

Die insgesamt durch den Integrator und den Analog-/Digitalwandler erwartete Nichtlinearität des Detektors liegt bei etwa  $\pm 5 \times 10^{-5}$ , hinzu kommt eine unbekannte Nichtlinearität durch die Kennlinie der Photodioden und durch möglicherweise spannungsabhängige Kapazitäten auf der Vorverstärkerplatine und die eingesetzten Operationsverstärker. Eine Bestimmung der Nichtlinearität in dieser Größenordnung erfordert

<sup>13</sup>BE – Binäre Einheit des Analog-/Digitalwandlers

eine zeitlich oder spektral hochkonstante Lichtquelle und ein möglichst gutes Signal zu Rauschverhältnis. Zur Linearitätsbestimmung wird hier direktes Sonnenlicht als Lichtquelle verwendet. Da es schwierig ist, während der Linearitätsmessungen eine konstante Lichteinkoppelung aufrechtzuerhalten, wird das Intensitätsverhältnis zwischen Wellenlängenbereichen mit hoher und mit niedriger Intensität im Sonnenspektrum betrachtet.

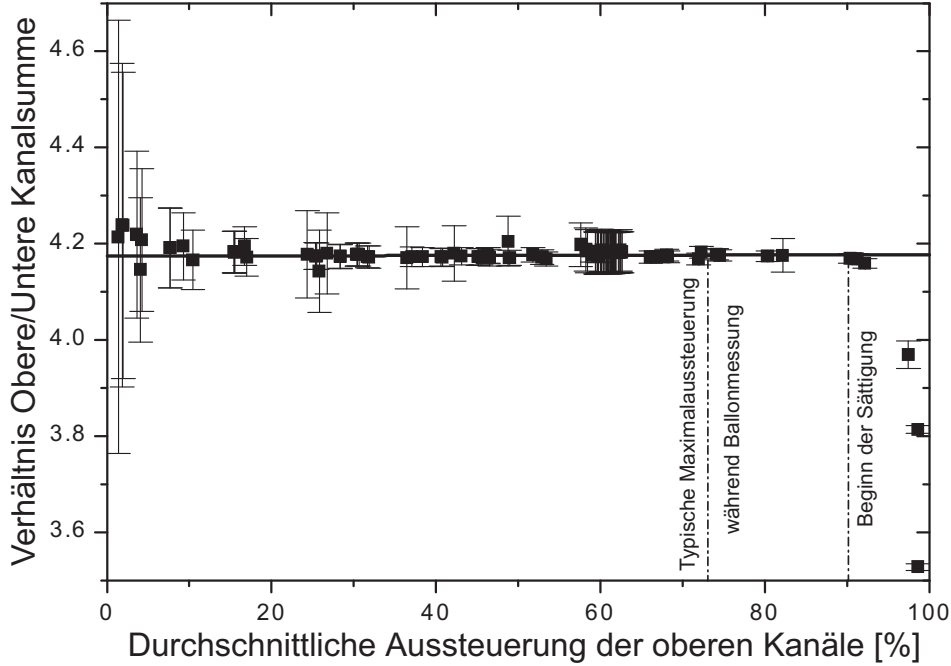


Abbildung 2.11.: Diagramm zur Bestimmung der Detektorlinearität. Gemessenes Intensitätsverhältnis von Photodioden mit hoher Aussteuerung zu Photodioden mit niedriger Aussteuerung in unterschiedlich stark belichteten Direktlichtspektren der Sonne [Vradelis 1998]. Die Steigung der Regressionsgeraden für die Intensitätsverhältnisse bei bis zu 80% der Vollaussteuerung beträgt  $(2.7 \pm 3.3) \times 10^{-5}(1\sigma)$

Die Abbildung 2.11 zeigt das gemessene Intensitätsverhältnis in Abhängigkeit von der Aussteuerung der Photodiodenzeile. Die Abweichung des Intensitätsverhältnisses von einer Konstanten ist direkt ein Maß für die Nichtlinearität. Unter Berücksichtigung des Rauschens und der Intensitätsverhältnisse bis zu 80% der Aussteuerung wird eine Regressionsgerade mit einer Steigung von  $(2.7 \pm 3.3) \times 10^{-5}(1\sigma)$  bestimmt. Die beobachtete Nichtlinearität ist damit vernachlässigbar klein.

## 2.7. Rauschen des Detektors

Ein wichtiger Parameter für die Spektrenauswertung stellt das Rauschen des Detektors dar. Tabelle 2.2 zeigt eine Bilanz des Detektorrauschens.

Bei Vollaussteuerung stellt das statistisch bedingte Photoelektronenrauschen mit  $N_{\text{Photonelektronen}} \hat{=} 5.4 \text{ BE}$  den größten Beitrag dar. Nächstwichtigste Rauschquelle ist das schwach temperaturabhängige Diodenresetrauschen [Simpson 1979]. Da während jedes Auslesevorganges zwei Pegelwechsel der Clockleitung  $\Phi_2$  (Abb. 2.5, Anhang A.3) auftreten, wird die auf 2 pF geschätzte parasitäre Kapazität  $C_{\text{VC}}$  von der Video- zur Clockleitung zweifach wirksam, ebenso tritt durch das Zu-/Abschalten der Photodiodenkapazität  $C_{\text{Diode}}$  mit einem Faktor 2 im Rauschterm auf.



Rauschquelle		Elektronen	BE
Photoelektronenrauschen	$\sqrt{N_{\text{Photoelektronen}}}$	0 – 11173	0 – 5.38
Diodenresetrauschen(*)	$1/q_e \cdot \sqrt{k \cdot T \cdot (2 \cdot C_{\text{Diode}} + 2 \cdot C_{\text{VC}})}$	1843	0.88
Spannungsrauschen(*)	$1/q_e \cdot V_{\text{Rausch}} \cdot (C_{\text{Diode}} + C_{\text{Auslese}})$	249	0.12
Stromrauschen(*)	$1/q_e \cdot I_{\text{Rausch}} \cdot T_{\text{integration}}$	45	0.02
Rauschen des Differenzverstärkers, Integrators und AD-Wandlers	experimentell	1804	0.87
Gesamtrauschen ohne Belichtung	berechnet	4124	1.99
Gesamtrauschen ohne Belichtung	experimentell	3940	1.90

Tabelle 2.2.: Abschätzung der Detektorrauschquellen.  
Das experimentell ermittelte Gesamtrauschen liegt 5%  
unter dem berechneten Wert (siehe Text)

Für die Tabelle ist angenommen: Photodiodenkapazität  $C_{\text{Diode}}=10$  pF (Herstellerangabe), Vollaussteuerung bei 62000 BE, Detektortemperatur  $T=263$  K, Referenzspannung 2.06 V, Kapazität von der Video- zur Taktleitung  $C_{\text{VC}}=2$  pF, Kapazität der Ausleseleitung 30 pF, Eingangskapazität des Operationsverstärkers inklusive Kapazität der Videoleitung auf der Detektorplatine 5 pF, sowie 4.7 pF für die Kapazität des Auslesekapazitors.

Spannungs- und Stromrauschen des eingesetzten Vorverstärkers ( $\frac{4.5 \text{ nV}}{\sqrt{\text{Hz}}}$  und  $\frac{1.6 \text{ fA}}{\sqrt{\text{Hz}}}$ ) sind bei der durch die Länge des Integrationfensters von  $20 \mu\text{s}$  bestimmten Bandbreite etwa 50 kHz von untergeordneter Bedeutung. Die drei mit (\*) gekennzeichneten Rauschbeiträge treten sowohl bei der Video- als auch bei der Dummyleitung auf. Da vor einer einzelnen Auslesung zunächst eine Initialisierung der Photodioden auf die Referenzspannung notwendig ist, stehen diese Rauschbeiträge insgesamt mit einem Faktor 4 in der Rauschbilanz.

Das experimentell ermittelte Ausleserauschen bei unbelichteter Photodiodenzeile liegt mit 1.90 BE etwas unter dem berechneten Wert von 1.99 BE. Dieses nicht erwartete Ergebnis ist vermutlich auf eine gegenüber der Herstellerangabe größeren Photodiodenkapazität  $C_{\text{Diode}}$  zurückzuführen. Um diese Abweichung näher zu untersuchen, wird in Abschnitt 3.2.2 die Photodiodenkapazität über eine unabhängige Meßmethode bestimmt. Mit dem dort bestimmten Mindestwert von  $C_{\text{Diode}}=11.6$  pF beträgt der berechnete Wert für das Ausleserauschen 1.85 BE und ist damit im Einklang mit dem experimentell ermittelten Wert.

Für die Verringerung des Diodenresetrauschens bestehen (neben einer Reduktion von  $C_{\text{VC}}$ ) zwei Möglichkeiten. Zunächst der Verzicht auf die Auslesung der Dummy-Photodioden. Da bei der Auslesung der Photodioden stets ein positiver Dunkelstrom beobachtet wird, ist die Datenblatt angegebene Photodiodenersatzschaltung (Abbildung 2.5) vermutlich nicht korrekt. Wäre die Dummyvideoleitung tatsächlich komplementär zur Videoleitung ausgelegt, d. h. insbesondere mit Dummydioden versehen, dann würde als resultierender Dunkelstrom mit der Differenz zweier Dunkelströme ein um Null schwankender Wert beobachtet. Da ein komplementärer Satz von Photodioden zudem die benötigte Chipfläche nahezu verdoppeln würde, liegt hier der Verdacht

nahe, daß lediglich eine einzelne Dummyphotodiode über einen Feldeffekttransistor auf die Dummyzeile geschaltet wird. Das hierdurch verursachte Resetrauschen wäre (z. B. durch Widerstand R 5,1 im Anhang A.2 an einen Kondensator von 40 pF statt an DumVid) vermeidbar.

Eine zweite Möglichkeit besteht im correlated double sampling (CDS), bei dieser Methode wird die auf dem Integrationskondensator kumulierte Ladung jeweils vor und nach dem Aufschalten der Photodiode gemessen [Dalsa 1993]. Die hierdurch erzielbare Reduktion des Resetrauschens würde jedoch durch das durch die zweite Auslesung zusätzlich eingeführte Rauschen kompensiert, so daß mit einem 16-Bit Analog-/Digitalwandler keine signifikante Verbesserung möglich ist.

Insgesamt überwiegt ab einer Aussteuerung von etwa 7000 BE das Photoelektronenrauschen. Eine Verbesserung der Elektronik würde sich dadurch nur bei geringer Aussteuerung bemerkbar machen. Für die Messung von Direktlichtspektren mit dem Balloninstrument ist das Detektorrauschen vernachlässigbar.

Eine Alternative zu Photodiodenzeilen stellen CCD<sup>14</sup> Zeilen dar. Systembedingt arbeiten CCD Zeilen nicht mit einer statisch vorhandenen Ausleseleitung, sondern transportieren die Photoelektronen mithilfe von *wandernden* Potentialtöpfen zu den Ladungsverstärkern, die in der Regel auf der CCD selbst vorhanden sind. Durch die geringen parasitären Kapazitäten ist hierbei ein Photoelektronenrauschen in der Größenordnung von wenigen Photoelektronen erreichbar. Zur Erzeugung der wandernden Potentialtöpfe werden üblicherweise Strukturen (Gates) auf der lichtzugewandten Seite der CCD benötigt, die während des Auslesens zyklisch auf wechselnde Potentiale gelegt werden. Diese Strukturen können jedoch die Quantenausbeute der CCD modulieren. Mit der Verfügbarkeit von langzeitstabilen back-lit (nicht durch die Gateebene beleuchteten) CCDs entfällt dieser Nachteil. Für die meisten mit der Meßmethode DOAS ausgewerteten Spurenstoffe sind geringe Reststrukturen von typischerweise ( $10^{-3} - 10^{-4}$ ) erforderlich, dies erfordert jedoch wenigstens  $10^6 - 10^8$  Photoelektronen, so daß der Vorteil des geringen Ausleserauschens und der hohen Empfindlichkeit der CCDs nicht wirksam wird.

## 2.8. MC 68332 Einplatinenrechner

Das Balloninstrument enthält für den UV Spektrographen und den Spektrographen für sichtbares Licht je einen weitgehend autarken Einplatinenrechner (Schaltbild im Anhang A.5). Die Befehlssatz für die Einplatinenrechner kann zwischen einem MFC-kompatiblen Modus [Gomer *et al.* 1993] und einem erweiterten Modus umgeschaltet werden. Die Einplatinenrechner und die Programmierung der Firmware<sup>15</sup> wurden von der Firma Hoffmann Meßtechnik GmbH, Walldorf bezogen. Als intelligente Subsysteme nehmen die Einplatinenrechner den seriellen Datenstrom nach Tabelle 2.1 der Integratoren (Anhang A.3 und A.4) entgegen und führen bei der Spektrenaufnahme eine automatische Aussteuerungskontrolle und Aufsummierung der Spektren durch.

Die Einplatinenrechner enthalten einen 12-Bit Analog-/Digitalwandler mit 11 Kanälen und einen zweikanaligen 12-Bit Digital-/Analogwandler, dies macht über die Aufnahme von Meßdaten hinaus zwei unabhängige, in Software implementierte

---

<sup>14</sup>CCD – Charge coupled device, Zeilen mit analogem Schieberegister zum Ladungstransfer

<sup>15</sup>In einem Permanentspeicher abgelegtes Programm

Regelkreise möglich. Nach Initialisierung über die serielle Schnittstelle durch den Instrument-PC übernehmen die Einplatinenrechner die Temperaturregelung der Photodiodenzeilen. Die hierfür erforderlichen Ströme für die Peltierelemente werden von der Spannungsversorgungsplatine (Anhang A.10 und A.11) und der Ausgangstreiberplatine (Anhang A.8 und A.9) zur Verfügung gestellt.

Kanalnummer	Meßgröße	Sollwert	Einheit
0	5V-Versorgungsspannung	2500	2mV
1	12V-Versorgungsspannung	3000	4mV
2	-12V-Versorgungsspannung	750	Spannungsteiler $\frac{10k\Omega}{30k\Omega}$ zwischen +5 und -12V, [mV]
3	MC 68332 Temperatur	2700-3200	$\frac{1}{10}$ K
4	Photodiodenzeilentemperatur	500-2500	$T[^\circ\text{C}] = 1.170 F(\text{ADC}_4)^2 - 46.53 F(\text{ADC}_4) + 354.43$ mit $F(\text{ADC}_4) = \frac{\ln(10^5 \text{ADC}_4)}{4096 - \text{ADC}_4}$
5 (UV)	Optiktemperatur nahe Flansch (Oberseite Druckbehälter)	2732	$\frac{1}{10}$ K
5 (VIS)	-	-	$\frac{1}{10}$ K
6 (UV)	Optiktemperatur nahe Gitter	2732	$\frac{1}{10}$ K
6 (VIS)	Temperatur Kühlkreislauf (Vorlauf)	2732	$\frac{1}{10}$ K
7	Peltiertreiber Temperatur	2700-3500	$\frac{1}{10}$ K
8 (UV)	Netzteiltemperatur	2700-3500	$\frac{1}{10}$ K
8 (VIS)	Temperatur Außenseite Box	-	$\frac{1}{10}$ K
9 (UV)	Pumpenstrom	0-1500	mA (Intervallbetrieb)
9 (VIS)	Temperatur Kühlkreislauf (Rücklauf)	2732	$\frac{1}{10}$ K
10	Peltier Spannung	0-2000	0.9 mV

Tabelle 2.3.: Belegung der Analog-/Digitalwandlerkanäle der MC 68332 Einplatinenrechner für den UV und den VIS-Spektrographen

Tabelle 2.3 zeigt die Belegung der Analog-/Digitalwandlerkanäle für die beiden MC 68332-Einplatinenrechner.

## 2.9. Instrument-PC

Der Instrument-PC (Abb. 2.3) koordiniert über fünf serielle Schnittstellen den Betrieb beider Spektrographen, nimmt von der Bodenstation gesendete Kommandos über die Telecommandschnittstelle entgegen, sendet die Instrumentdaten über die Telemetrieschnittstelle zur Bodenstation, betreibt wahlweise ein oder zwei 16 Bit Analog-/Digitalwandler mit je 8 differentiellen Kanälen und liest die Daten eines GPS-Empfängers<sup>16</sup> zur exakten Positions- und Zeitbestimmung<sup>17</sup> ein. Für den Fall einer Telemetriestörung werden die Instrumentdaten zusätzlich lokal auf einer Flashdisk<sup>18</sup> mit einer Kapazität von 80 MByte gesichert.

Das Programm für den Instrument-PC stellt die komplexeste Software des Bal-

<sup>16</sup>GPS – Global Positioning System, Ort- und Zeitbestimmung durch ein Netz amerikanischer Satelliten in erdnahe Umlaufbahn

<sup>17</sup>Ab Flug León 1998. Die in dieser Arbeit verwendeten Koordinaten beruhen auf Flugdaten des von der CNES (Centre National d'Etudes Spatiales) betriebenen balloneigenen GPS-Empfängers

<sup>18</sup>Flashdisk – Wiederbeschreibbares Speichermedium ohne mechanisch bewegte Teile

loninstrumentes dar. Die Programmierung wurde in Turbo C unter DOS mit einem echtzeitfähigen Multitasking-Betriebssystemzusatz<sup>19</sup> von Hartwig Harder vorgenommen, eine Skriptsprache erlaubt die Festlegung des Meßablaufs. Die Beschreibung des Programmes wird in der Dissertation von Harder [1999] gegeben.

Kanal des AD-Wandlers	Meßgröße	Einheit
0	Ausgang J(NO <sub>2</sub> ) Sensor	76.3 $\mu$ V
1	Ausgang J(NO <sub>2</sub> ) Sensor	76.3 $\mu$ V
2	Drucksensor	$\approx ((\text{ADC}_2 * 0.01919) - 124.3)$ hPa
3	CPU 486 Temperatur	$(\text{ADC}_3 * 7.63 \times 10^{-3} - 273.15)$ °C
4	Frei	
5	Frei	
6	Temperatur J(NO <sub>2</sub> ) Sensor	$(\text{ADC}_6 * 7.63 \times 10^{-3} - 273.15)$ °C
7	Temperatur J(NO <sub>2</sub> ) Sensor	$(\text{ADC}_7 * 7.63 \times 10^{-3} - 273.15)$ °C

Tabelle 2.4.: Belegung der Analog-/Digitalwandlerkanäle des Instrument-PC

Über eine (zwei) kommerziell erhältliche Analog-/Digitalwandlerkarte(n) und eine Adapterplatine (Anhang A.12 und A.13) werden Druck- und Temperatursensoren sowie Relais-Platinen (Anhang A.6 und A.7) und zwei externe J(NO<sub>2</sub>)-Sensoren in das System integriert.

Tabelle 2.4 gibt die Belegung der Analog-/Digitalwandlerkanäle der PC Analog-/Digitalwandlerkarte an.

## 2.10. Bodenstation

Die Bodenstation des Balloninstrumentes besteht aus drei Personal Computern (PC), davon werden zwei mit dem Betriebssystem Linux und einer mit dem Betriebssystem DOS (Abb. 2.12) betrieben. Während der Ballonflüge wird das Balloninstrumentes von der Bodenstation aus bedient. Der Telemetrikkanal [CNES 1994] stellt dafür an der Bodenstation die vom Instrument-PC über die Telemetrieschnittstelle ausgegebenen Daten auf einer RS 232 Schnittstelle wieder zur Verfügung.

Auf dem ersten PC (Sicherungs-Rechner) werden die Telemetriedaten ohne weitere Bearbeitung auf Festplatte protokolliert.

Ein zweiter PC (Kontroll-Rechner) teilt mit dem Programm *Chopper* die Telemetriedaten in separate Dateien (Spektren, Analog-/Digitalwandlerdaten, GPS-Daten, Statusdateien) auf und stellt durch Prüfsummen ihre Integrität sicher. Das Programm *Chopper* (Anhang A.1) wurde von Paul Vradelis unter GNU-C erstellt.

Der Kontrollrechner stellt die Instrumentdaten und die aufgenommenen Spektren grafisch dar und stellt die Dateien auf einem lokalen Netz sowohl über das für Unix-rechner übliche NFS-Protokoll als auch über das für Microsoft® Produkte verwendete SMB-Protokoll zur Verfügung. Eine typische Bildschirmdarstellung zeigt Anhang A.1. Mit einem Terminalprogramm können vom Kontrollrechner aus Kommandos über den Telecommandkanal zum Instrument-PC gesendet werden. Wird die Funkübertragungsstrecke benutzt, dann werden die mit 9600 Baud ohne Handshake<sup>20</sup> entgegengenom-

<sup>19</sup>RTKernel, On Time Informatik GmbH

<sup>20</sup>Handshake – Datenflußkontrolle

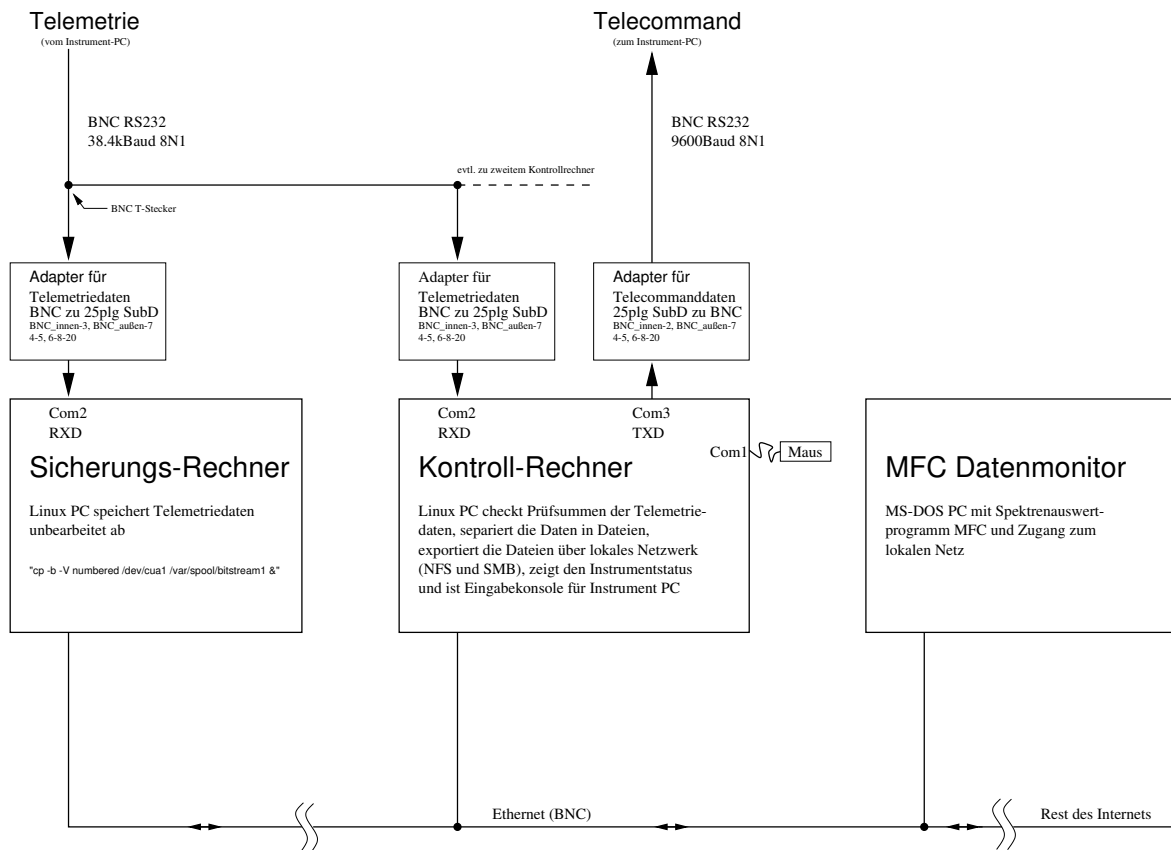


Abbildung 2.12.: Blockdiagramm der Bodenstation, *Telemetrie*- und *Telecommand*kanal sind entweder direkt oder über eine Funkübertragungsstrecke [CNES 1994] mit TM und TC aus Abbildung 2.3 verbunden

menen Telecommanddaten zunächst in einem 100 Byte langen Puffer gespeichert, aus dem sie mit einer Nettodatenrate von typisch lediglich 300 Baud zum Balloninstrument übertragen werden. Wegen der zentralen Bedeutung des Kontrollrechners wird ein zweiter Kontroll-Rechner während der Ballonflüge lediglich mit der Telemetrieschnittstelle verbunden, bei Ausfall des ersten Kontroll-Rechners kann die Telecommandschnittstelle des zweiten Kontroll-Rechners verwendet werden.

Ein dritter mit dem Betriebssystem DOS oder Windows™ 3.11/95/98 betriebener PC hat über das lokale Netz Zugriff auf die Spektrendaten und erlaubt über das Spektrenauswertungsprogramm MFC [Gomer *et al.* 1993] eine erste Interpretation der Meßdaten noch während der Ballonflüge.

## 2. *Instrument*

### 3. Auswertung der Meßspektren

Abbildung 3.1 gibt einen Überblick über die Datenverarbeitung von der Spektrenaufnahme bis zur Bestimmung der Spurenstoffsäulendichten. Dieses Kapitel befaßt sich

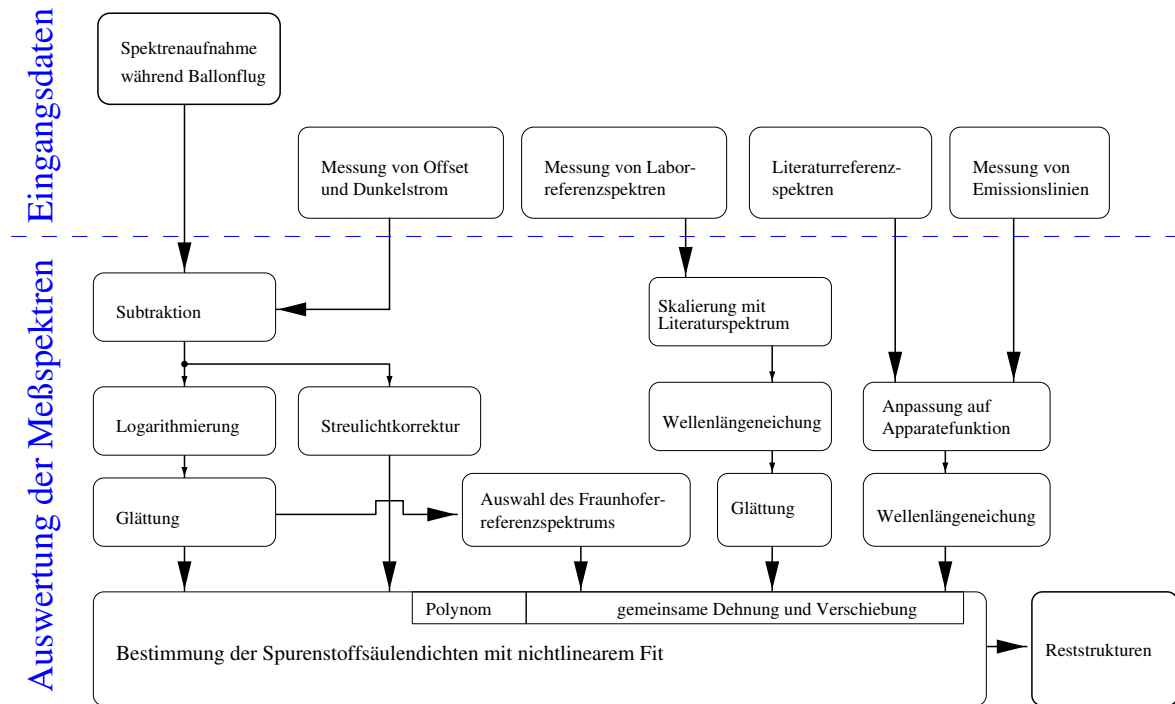


Abbildung 3.1.: Schema der Schritte bei der Auswertung der Meßspektren

mit den in diesem Schema dargestellten Bearbeitungstufen und gibt darüber hinaus eine ausführliche Diskussion der Reststrukturen. Die für Ballonflüge spezifische weitere Auswertung der bestimmten Spurenstoffsäulendichten sind Gegenstand von Kapitel 4.

### 3.1. Modellierung der Meßspektren

#### 3.1.1. O<sub>3</sub> Referenz

Die dominierende Absorptionsstruktur im für die BrO Auswertung gewählten Wellenlängenintervall wird durch O<sub>3</sub> verursacht. Wie die Abbildungen 3.2.b und c zeigen, weist die O<sub>3</sub> Absorption eine Temperaturabhängigkeit auf.

Durch Messungen mit Ozonsonden (Anhang A.17 –A.19) sind die typischen Ozontemperaturen und -konzentrationen während der Flüge bekannt, die typischen Temperaturen betragen etwa  $-70^{\circ}\text{C} - -40^{\circ}\text{C}$ . Um die O<sub>3</sub> Absorption möglichst vollständig aus den gemessenen optischen Dichten zu entfernen zu können, wurden zwei im

### 3. Auswertung der Meßspektren

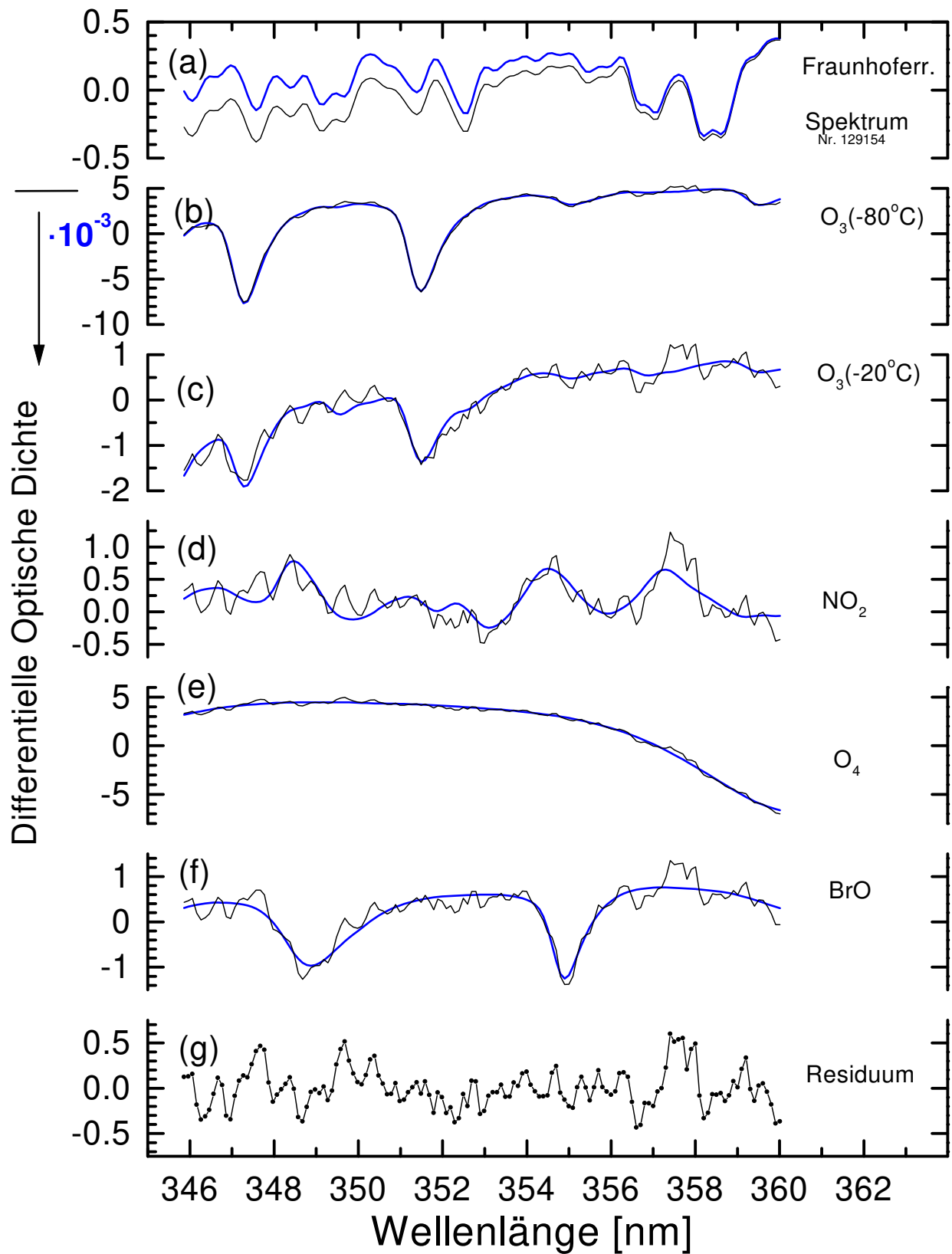


Abbildung 3.2.: Kiruna Fit und Referenzspektren a) Direktlichtspektrum aus 6.9 km Höhe bei 82.8° SZW und Fraunhoferreferenzspektrum (dicke Linie), b) angefitzte  $O_3(-80^\circ C)$  Labor Absorption (dicke Linie) und gemessene (dünne Linie) Absorption mit Residuum, c) wie (b) jedoch für  $O_3(-20^\circ C)$  d) wie (b) jedoch für  $NO_2$ , e) wie (b) jedoch für  $O_4$ , f) wie (b) jedoch für  $BrO$ , g) Residuum



Labor des Max-Planck Institutes für Chemie in Mainz mit dem Ballonspektrographen bestimmte  $O_3$  Spektren ( $-20^\circ\text{C}$  und  $-80^\circ\text{C}$ ) in den Fit (Kap. 1.4) aufgenommen. Eine Beschreibung der für die Messung verwendeten evakuierbaren und kühlbaren Küvette wird in *Ladstätter* [1989] gegeben. Durch die Verwendung von Referenzspektren, die mit dem Spektrograph selbst aufgenommen wurden, werden Probleme, die bei der rechnerischen Anpassung eines Literaturspektrums zum Beispiel durch eine nur ungenau modellierte optische Abbildung auftreten können, vermieden.

### 3.1.2. $NO_2$ Referenz

Als  $NO_2$  Referenzspektrum wurde ein im Labor bei  $-70^\circ\text{C}$  aufgenommenes HONO korrigiertes  $NO_2$  Spektrum verwendet. Bereits minimale Spuren von Wasser an den Wänden der Meßzelle können zur Bildung von HONO mit einer spektroskopischen Signatur im Auswertebereich führen, so daß statt eines reinen  $NO_2$  Spektrums eine Linearkombination eines  $NO_2$  Spektrums mit einem HONO Spektrum gemessen wird.

Der Anteil der HONO Signatur im Referenzspektrum kann über die Auswertungen von zwei Spektren mit verschiedenen großen atmosphärischen  $NO_2$  Säulendichten vorgenommen werden. Wird hierfür der Wirkungsquerschnitt des noch unkorrigierten  $NO_2$  Spektrums verwendet, dann kann die beobachtete optische Dichte durch den Fit nicht vollständig modelliert werden und es verbleibt eine durch den HONO Anteil verursachte Reststruktur. Wird die Größe dieser Reststruktur dadurch minimiert, daß von dem noch unkorrigierten  $NO_2$  Spektrum ein HONO Spektrum mit entsprechendem Vorfaktor subtrahiert wird, dann enthält das so gewonnene korrigierte  $NO_2$  Spektrum das gleiche Verhältnis von der  $NO_2$  zur HONO Signatur das in der Atmosphäre beobachtet wird.

### 3.1.3. $O_4$ Referenz

Eine Absorptionsstrecke mit  $O_2$  im Lichtweg zeigt eine quadratisch vom  $O_2$  Partialdruck abhängige, relativ breitbandige Absorptionsstruktur. Diese Absorption wird im folgenden kurz als  $O_4$  Referenz bezeichnet. Für die  $O_4$  Referenz wird das von *Greenblatt et al.* [1990] publizierte Literaturspektrum auf die Spektrographenaufösung angepaßt. Hierfür wurde das von *Otten* [1997] geschriebene Programm *Falt2std* verwendet. Bei dem Literaturspektrum handelt es sich um ein bei 55 Bar aufgenommenes  $O_4$  Spektrum, durch den hohen Druck tritt eine Druckverbreiterung gegenüber den in der Atmosphäre beobachteten  $O_4$  Absorptionen auf. Bei der Beschränkung des Fitbereiches auf 346 – 360 nm ist der Einfluß der Druckverbreiterung zu vernachlässigen, da die  $O_4$  Absorptionsstruktur hier durch das mitangefittete Polynom approximiert werden kann. Für die testweise Erweiterung des Fitbereichs zu größeren Wellenlängen wurde ein bei Atmosphärendruck aufgenommenes Spektrum von Volkamer [priv. comm. 1997] verwendet. Durch die geringe optische Dichte der  $O_4$  Absorption ist das atmosphärische Spektrum relativ stark verrauscht, für die Verwendung im erweiterten Fitbereich wurde das Spektrum daher durch einen Fit an drei Lorentzfunktionen geglättet. Eine Untersuchung speziell zur  $O_4$  Absorption findet sich in der Diplomarbeit von *Osterkamp* [1997].

### 3.1.4. BrO Referenz

Als BrO Referenzspektrum wird das Literaturspektrum von *Wahner et al.* [1988] verwendet, es weist eine geringe Fehlkalibrierung bei der Wellenlängenzuordnung auf. Zur Wellenlängeneichung des Literaturspektrums wurde das Spektrum um 0.19 nm zu größeren Wellenlängen verschoben. Die Auswirkung einer möglicherweise fehlerhaften Wellenlängeneichung wird in Abschnitt 3.2.5 untersucht. Da die mit 0.4 nm angegebene Auflösung des Literaturspektrums nur geringfügig höher als die des UV-Spektrographen ist, erfüllt das Literaturspektrum die Forderung nach einer wesentlich höheren Auflösung für die Faltung mit dem Programm *Falt2Std* nicht. Die Anpassung der Auflösung wurde daher mit einer Dreiecksglättung (s. u.) vorgenommen, eine Überprüfung der Auflösung erfolgte anhand der Form der Reststruktur (Abschnitt 3.3.4). Im verwendeten Auswertebereich zeigt Bromoxid für den (5,0) und (4,0) Übergang des  $A^2\Pi_{3/2} \leftarrow X^2\Pi_{3/2}$  Übergangs zwei Absorptionsmaxima bei 348.8 und 354.7 nm. Die absoluten Wirkungsquerschnitte  $\sigma$  zeigen mit einer Abnahme von etwa 31% bzw. 22% bei einer Temperaturerhöhung von 223 K auf 298 K eine verschieden starke Temperaturabhängigkeit. Zur Korrektur dieser Temperaturabhängigkeit wurde ein gemeinsamer Korrekturfaktor von  $\frac{\sigma(T)}{\sigma_{223\text{K}}} = \frac{503\text{K}-T}{280\text{K}}$  angenommen.

Um den Wirkungsquerschnitt für BrO ist 1997 eine Diskussion entstanden, die bis zum Vorliegen weiterer Messungen noch keinen Abschluß gefunden hat. Die mit DOAS vorgenommenen BrO Messungen der letzten Jahre beruhen auf dem Wirkungsquerschnitt von *Wahner et al.* In einem Artikel von *Gilles et al.* [1997] wurde ein um etwa 10% größerer Wirkungsquerschnitt für den (7,0) Übergang veröffentlicht ( $1.63 \times 10^{-17}\text{cm}^2$  bei dem zum Vergleich verwendeten (7,0) Übergang und einer Auflösung von 0.5 nm FWHM des Spektrographen gegenüber dem bei *Wahner et al.* [1988] angegebenen Wirkungsquerschnitt von  $1.48 \times 10^{-17}\text{cm}^2$ ). Demgegenüber wird der Wirkungsquerschnitt von *Wahner et al.* durch Messungen von *Laszlo et al.* [1997] mit  $(1.41 \pm 0.15) \times 10^{-17}\text{cm}^2$  bestätigt.

Der Wirkungsquerschnitt von *Gilles et al.* wird in dieser Arbeit nicht verwendet, sollte er bestätigt werden, müßten die in dieser Arbeit vorgestellten BrO Säulendichten, Konzentrationen und Mischungsverhältnisse um 10% nach unten korrigiert werden. Da die Unsicherheit des Wirkungsquerschnittes einen der relevanten Fehlerbeiträge bei der BrO Auswertung darstellt, wäre es hilfreich, wenn hochaufgelöste BrO Spektren mit exakter Wellenlängenkilibrung und genauem Wirkungsquerschnitt zur Verfügung stünden.

### Erweiterter Fitbereich für die BrO Referenz

BrO zeigt bei 360.4 nm (3,0 Übergang) eine weitere Absorptionsstruktur, die zur Bestimmung des Fitkoeffizienten mit herangezogen werden kann. Da der (3,0) Übergang mit der  $O_4$  Absorption interferiert und das  $O_4$  Spektrum von *Greenblatt et al.* [1990] eine Druckverbreiterung aufweist, wird für die Erweiterung des Fitbereichs ein atmosphärisches  $O_4$  Spektrum (3.1.3) verwendet.

Wegen des wellenlängenunabhängigen Lichtweges der Direktlichtspektren kann im Gegensatz zu Zenit bzw. Nadir<sup>1</sup> Streulichtmessungen der Beitrag der  $O_4$  Absorption durch einen Vorfit, der die  $O_4$  Absorption bei 380 nm einschließt, vor dem eigentlichen

<sup>1</sup>Zenit – senkrecht über dem Beobachter, Nadir – senkrecht zum Boden (Satellit)

Fit subtrahiert werden. Die durch den erweiterten Fitbereich größeren Reststrukturen machen jedoch den relativ geringen Gewinn durch die kleinere (3,0) Absorption zunichte und führen eine zusätzliche Unsicherheit wegen der möglichen Interferenz mit  $O_4$  ein. Da die  $O_4$ -Absorption sich besonders stark in der Troposphäre ändert, könnte so eine troposphärische BrO Absorption vorgetäuscht oder maskiert werden. Für diese Arbeit wird daher ein Fitbereich von 346 bis 360 nm verwendet.

### 3.1.5. Fraunhoferreferenz

Zur Bestimmung von der solaren Intensität  $I_0(\lambda)$  wäre ein mit dem Balloninstrument außerhalb der Erdatmosphäre gemessenes Sonnenspektrum optimal, dieses ist jedoch nicht verfügbar. Als beste Näherung für die solare Intensität wird daher ein Spektrum möglichst geringer Luftsäulendichte gewählt (León Spektrum Nr. 126894, 16:19:26 UT<sup>2</sup> mit  $2.65 \times 10^{24}$  Moleküle/cm<sup>2</sup>, SZW=86.4°, Höhe=30.73 km, Kiruna Nr. 129900, 14:03:55 UT mit  $5.71 \times 10^{24}$  Moleküle/cm<sup>2</sup>, SZW=88.8°, Höhe=28.75 km und Gap Nr. 133588, 06:44:40 UT mit  $2.29 \times 10^{23}$  Moleküle/cm<sup>2</sup>, SZW=66.0° Höhe=35.95 km). Diese Spektren werden im folgenden als Fraunhoferreferenzspektren bezeichnet. Der Fraunhoferfitkoeffizient sollte bei der Auswertung nicht von 1 abweichen, da sich die Größe der Fraunhoferstrukturen während des Fluges nicht ändert. Der Fitkoeffizient eines Spektrums kann beim nichtlinearen Fit des Programmes MFC jedoch nicht auf einen festen Wert gelegt werden, dies führt den eigentlich unnötigen Parameter für den Fraunhoferfitkoeffizienten in den Fitprozeß ein. Trotz systembedingt hoher Korrelation der Fraunhoferreferenz insbesondere mit der Streulichtkorrektur beträgt die Abweichung des Fitkoeffizienten von 1 typisch nur einige  $10^{-3}$ . Bei größerer Abweichung als  $1.5 \times 10^{-2}$ , insbesondere während der Okkultation<sup>3</sup>, wurden die BrO-Fitkoeffizienten nicht zur Profilbestimmung verwendet. Die in den jeweiligen Fraunhoferreferenzspektren enthaltenen BrO Säulendichten werden in Kapitel 4.5 diskutiert.

### 3.1.6. Korrektur des Spektrographenstreulichtes

Durch die kompakte Bauform bedingt zeigt der UV-Spektrograph mit  $25 \frac{BE}{s}$  während typischer Direktlichtokkultationsspektren einen nicht vernachlässigbaren Streulichtanteil  $S(\lambda)$  innerhalb des Spektrographen.

Durch die Filtercharakteristik des eingesetzten 1 mm dicken UG-5 Filters (Fa. Schott) tragen dabei vor allem Wellenlängen aus dem nahen Infrarot Licht mit  $\lambda \gtrsim 680$  nm zum Streulicht bei, die nachfolgende Gleichung gibt eine Näherung für das Streulicht. Dabei bezeichnet  $m$  die Nummer der Beobachtung, die übrigen Bezeichnungen sind nach Kapitel 1.1 vorgenommen.

Mit

$$I_m(\lambda) = \underbrace{S_m(\lambda)}_{\text{Streulicht}} + I_0(\lambda) \exp \sum_i -\sigma_i(\lambda) n_i l_m \quad (3.1)$$

<sup>2</sup>UT – Universal time, Universalzeit

<sup>3</sup>Okkultation – Sonnenaufgang oder Sonnenuntergang

### 3. Auswertung der Meßspektren

folgt in guter Näherung für  $S \ll I$  :  $\ln(I_m(\lambda) - S_m(\lambda)) \simeq \ln I_m(\lambda) - \frac{S_m(\lambda)}{I_m(\lambda)}$

$$\ln I_m(\lambda) \simeq \ln I_\emptyset(\lambda) - \underbrace{\frac{S_m(\lambda)}{I_m(\lambda)}}_{\text{Streulichtkorrektur}} - \sum_i \sigma_i(\lambda) n_i l_m \quad (3.2)$$

Als Näherung für das jeweilige Spektrographenstreulicht  $S_m(\lambda)$  während der Ballonflüge wurde vom Boden aus ein Streulichtspektrum mit direktem Sonnenlicht als Lichtquelle bestimmt. Die Bezeichnung „Streulichtspektrum“ wird auch für die Messung von im Zenit gestreuten Licht verwendet, hier bezeichnet es das Streulicht innerhalb des Spektrographen. Zur Bestimmung des Streulichtspektrums  $S(\lambda)$  wurde ein zusätzlicher Langpaßfilter UG-550 in den Strahlengang eingefügt (Spektrum Nr. 121056). Dieser Filter entfernt den Wellenlängenbereich des UV-Spektrographen vollständig und nur noch der langwellige Streulichtanteil gelangt zur Photodiodenzeile. Durch eine effizientere Einkoppelung ist die absolute Intensität des durch diese Messung bestimmten Streulichtes mit durchschnittlich 36 BE/s im Bereich von 346 bis 360 nm etwa 50% höher als während der Meßflüge [Vradelis 1998]. Das gemessene Streulichtspektrum  $S(\lambda)$  in Abbildung 3.3 zeigt, abgesehen von einem durch die geringe Aussteuerung bedingten Rauschen, eine strukturlose lineare Abhängigkeit  $\bar{S}(\lambda)$  (helle Linie) mit der Wellenlänge.

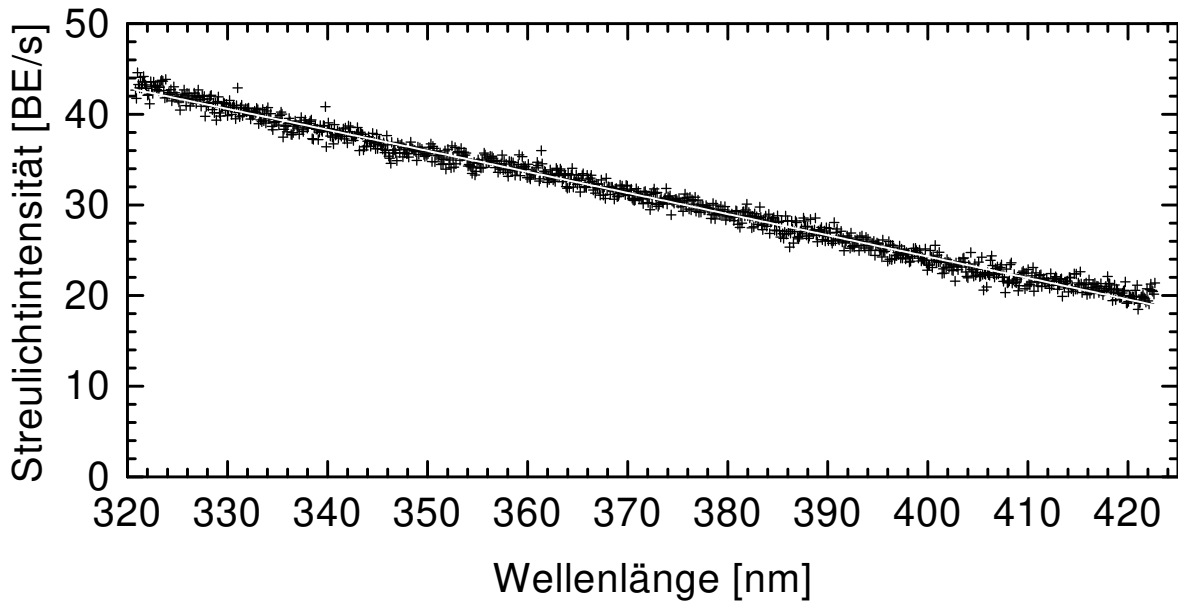


Abbildung 3.3.: Intensität des sichtbaren und infraroten Streulichts innerhalb des UV-Spektrographen

Es werden somit keine Wellenlängen aus dem nahen Infrarotlicht scharf auf die Photodiodenzeile abgebildet und es tritt lediglich diffuses Streulicht innerhalb des Spektrographen auf. Während der Meßflüge wird sich daher die Intensität des diffusen Streulichts ändern, die Form in erster Näherung jedoch nicht.

Zur Kompensation des Streulichtsockels wird daher das invertierte und mit einer Regression des Streulichtspektrum  $\bar{S}$  multiplizierte Spektrum  $\frac{\bar{S}(\lambda)}{I_m(\lambda)}$  in den Fit aufgenommen. Die Streulichtkorrektur ist vor allem für Direktlichtmessungen mit langen

Lichtwegen wichtig, bei der für Bodenmessungen üblichen Messung von Zenitstreulichtspektren wäre der Streulichtsockel durch die Wellenlängenabhängigkeit mit etwa  $\lambda^{-4.1}$  der Rayleighstreuung um einen Faktor von etwa 16 kleiner.

Eine elegantere Methode der Streulichtunterdrückung bietet die Verwendung eines Vorzerlegers. Bei dem vierten Flug in León 98/03/19 und dem fünften Flug in Kiruna 98/08/19 wurde das UG-5 Filter durch einen Vorzerleger mit Quarzprisma ersetzt. Die Entwicklung des Vorzerlegers wurden im Rahmen der Diplomarbeit von *Vradelis* [1998] vorgenommen, eine ausführliche Behandlung zur Streulichtproblematik findet sich dort. Mit dem Vorzerleger wird eine nahezu vollständige Reduktion des langwelligen Streulichtes erreicht und die Notwendigkeit einer Streulichtkorrektur entfällt.

### 3.1.7. Polynom und Glättung

Zur Anpassung der sich langsam mit der Wellenlänge ändernden Strukturen wird ein Polynom dritten Grades in den Fit aufgenommen. Damit der nichtlineare Fit bei der Minimierung des Terms (1.4) auf die optimalen Fitkoeffizienten konvergiert und nicht die Fitkoeffizienten für ein lokales Minimum dieses Terms bestimmt, wird vor dem Fit eine einfache Dreiecksglättung  $\text{Kanal}'_i = \frac{1}{4} \cdot \text{Kanal}_{i-1} + \frac{1}{2} \cdot \text{Kanal}_i + \frac{1}{4} \cdot \text{Kanal}_{i+1}$  über die Daten vorgenommen (Abb. 3.1). Gemeinsam mit dem Polynom bildet die Dreiecksglättung einen Bandpaß über die Eingangsdaten. Damit ein optimales Signal zu Rauschverhältnis erreicht wird, wäre es wünschenswert, die Bandpaßcharakteristik für die Trennung des Wirkungsquerschnittes in  $\sigma = \sigma_b$  und  $\sigma'$  nach Kapitel 1.1 auf die Strukturen des BrO Spektrums anzupassen. Für eine gezielte Anpassung könnte beispielsweise das Meßspektrum und die angefitzten Referenzspektren zunächst im Fourierraum mit dem Absolutwert des Fourierspektrums von BrO multipliziert werden und danach eine Rücktransformation vorgenommen werden. Nach dieser linearen Operation enthalten die Spektren nur noch Informationen, die potentiell von einer BrO Absorption verursacht sein könnten, Interferenzen und Rauschen mit nicht passender Wellenlängencharakteristik werden unterdrückt. Die in das Programmpaket MFC [*Gomer et al.* 1993] integrierte schnelle Fouriertransformation erfordert, die Anzahl der Kanäle der Spektren auf Potenzen von zwei zu beschränken. Wenn der gewählte Wellenlängenbereich nicht einer Zweierpotenz von Kanälen entspricht, bedingt dies eine *Dehnung* bzw. *Stauchung* der Spektren. Diese wird im Programmpaket MFC mit kubischer Interpolation vorgenommen und kann möglicherweise Artefakte einführen. Die Fourieranalyse setzt zudem voraus, daß das untersuchte Intervall (die Spektren) periodisch fortgesetzt ist. Dies bedeutet, daß jeweils die Kanäle links und rechts im Spektrum aneinandergrenzen. Damit das Fourierspektrum dann nicht durch einen Term dominiert wird, der durch einen Sprung an den Bereichsgrenzen bedingt ist (typisch:  $\sum_{n>0} \frac{\sin(nx)}{n}$  [*Bronštejn und Semendjajew* 1979]), müssen die Spektren zunächst geeignet an den Fitgrenzen auf den gleichen Wert gesetzt werden. Gängige Methoden, wie etwa die Multiplikation der Spektren mit einem Term  $\sin(\pi \frac{i-k_{links}}{k_{rechts}-k_{links}})$  oder  $\sin^2(\pi \frac{i-k_{links}}{k_{rechts}-k_{links}})$ , führen dazu, daß Information am Rand des Fitbereichs nicht oder mit einem geringeren Wichtigkeitsfaktor genutzt wird. Wird, um dies zu vermeiden, eine Ausweitung des Fitbereiches unternommen, entstehen in Richtung kleinerer Wellenlängen bei der BrO Auswertung Probleme durch die Temperaturabhängigkeit der O<sub>3</sub> Absorption und in Richtung größerer Wellenlängen eine Interferenz mit der O<sub>4</sub> Absorption. Im Fall der Subtraktion eines dreiecksförmigen Sockels werden lediglich die Werte an den Fitgrenzen nicht jedoch

### 3. Auswertung der Meßspektren

deren Ableitungen angepaßt.

Nach Lösung dieser Probleme könnte die Filterung im Fourierraum durch die Elimination der Fitkoeffizienten des Polynoms ein besseres Signal- zu Rauschverhältnis ermöglichen. Für die BrO Auswertung stellt dieses mit einer Rauschen des Fitkoeffizienten (Abschnitt 3.2.6) von typisch 3% keinen Engpaß dar, so daß hier nach mißglückten Versuchen auf die Fourierfilterung verzichtet wurde.

#### 3.1.8. Ringeffekt

Die solare Eingangsintensität  $I_0(\lambda)$  zeigt eine starke Wellenlängenabhängigkeit (Fraunhoferstrukturen). Werden die Photonen in der Erdatmosphäre lediglich elastisch gestreut oder aber vollständig absorbiert und wird der Photonenweg in Näherung wellenlängenunabhängig angenommen, dann sollten die Fraunhoferlinien in Zenitstreulicht und Direktlichtspektren die gleiche optische Dichte aufweisen. Bei Messungen des Zenitstreulichtes werden jedoch Fraunhoferlinien mit geringerer optischer Dichte beobachtet. Diese als Ring-Effekt [*Grainger und Ring* 1962] bezeichnete Auffüllung der Fraunhoferlinien läßt sich durch Rotations Raman Streuung erklären [*Bussemer* 1993] und [*Fish und Jones* 1995]. Bei Direktlichtspektren ist der Anteil des Rotations Raman gestreuten Lichtes vernachlässigbar klein, [*Bauer* 1997; *Pundt et al.* 1998], in den Satz von Referenzspektren wird daher kein Ringspektrum aufgenommen.

Ähnlich wie das Ringspektrum führt auch die Korrektur für das Spektrographenstreulicht zu einer Auffüllung der Fraunhoferlinien. Fraunhoferreferenzspektrum, Streulichtkorrektur und Ringspektren sind somit drei korrelierte Spektren. Da der Fitkoeffizient des Fraunhoferreferenzspektrums beim Fit im Programm MFC nicht festgelegt werden kann, sind die Koeffizienten der drei korrelierten Spektren insgesamt nur ungenau bestimmbar. Der Anteil des Ringspektrums kann dadurch nicht direkt überprüft werden.

#### 3.1.9. $I_0$ -Effekt

Neben dem Ringeffekt ist mit der starken Wellenlängenabhängigkeit der solare Eingangsintensität  $I_0(\lambda)$  der sogenannte  $I_0$ -Effekt [*Johnston* 1997] verbunden. Bei der Aufnahme von Labor- und Literaturreferenzspektren werden bevorzugt Lichtquellen verwendet, die eine möglichst geringe Wellenlängenabhängigkeit der Intensität aufweisen. Bei der Nutzung der Sonne als Lichtquelle können die Fraunhoferstrukturen dagegen durch die geringere optische Auflösung des Spektrografen nicht aufgelöst werden. Dies führt zusammen mit der Extinktion durch Absorber wie etwa dem  $\text{NO}_2$ , mit einer Wellenlängenabhängigkeit, die ebenfalls unterhalb des Auflösungsvermögens des Spektrografen liegt, dazu, daß die tatsächliche Optische Dichte nicht mehr exakt mit einer  $\text{NO}_2$  Laborreferenz modelliert werden kann.

Bisher sind keine hinreichend aufgelösten BrO und  $\text{NO}_2$  Laborreferenzspektren unter stratosphärischen Bedingungen und kein extraterrestrisches Fraunhoferspektrum publiziert, so daß eine numerische Korrektur zur Zeit nicht möglich ist. Eine numerische Simulation des  $I_0$ -Effektes durch BrO wird in der Diplomarbeit von *Vradelis* [1998] gegeben, die Simulation dort beruht auf einem hypothetischen BrO Spektrum. Eine Näherung für die Korrektur des durch  $\text{NO}_2$  bedingten  $I_0$ -Effektes gibt die Diplomarbeit von *Frieß* [1997], führt jedoch nicht zu deutlich geringeren Reststrukturen.

### 3.1.10. Dunkelstrom

Die Ladung der Photodioden des Detektors wird außer durch den Photostrom auch durch den sogenannten Dunkelstrom abgebaut. Der durch ungewollte Fehlstellen im Halbleiter oder Leckströme auf der Detektoroberfläche bedingte Dunkelstrom halbiert sich jeweils bei einer Temperatursenkung um etwa  $5.5^{\circ}\text{C}$ , durch die Peltierkühlung auf  $-10^{\circ}\text{C}$  liegt der Dunkelstrom bei 5.10 BE pro Sekunde. Bei evakuiertem Spektrographen liegt die mittlere quadratische Abweichung des Dunkelstroms bei lediglich 0.1 BE pro Sekunde. Verglichen damit betragen die Photoströme während typischer Ballonmessungen etwa  $(1 - 2) \times 10^5$  BE pro Sekunde, so daß die Dunkelstromkorrektur unproblematisch ist. Durch die Verwendung einer „offenen“ Photodiodenzeile ohne schützendes Saphirfenster ist die gekühlte Photodiodenzeile bereits gegen geringe Wasserdampfkonzentration empfindlich, sie zeigt dann einen deutlich erhöhten Dunkelstrom.

### 3.1.11. Offset

Wie bereits in Abbildung 2.9 gezeigt, ist der Offset der Meßspektren während der drei Flüge weitgehend konstant. Die durch eine einzelne Auslesung gewonnenen Spektren sind durch einen automatischen Aussteuerungsmodus mit einer Aussteuerung von jeweils etwa  $5 \times 10^4$  BE aufgenommen. Um die zu übertragene Datenmenge zu reduzieren, werden durch die PDZ-Controller während eines typischen Meßzyklus jeweils 10–30 Spektren addiert und dann als einzelnes Spektrum mit entsprechend höherer Aussteuerung abgespeichert. Von diesem Spektrum wird ein mit der Anzahl der enthaltenen Spektren multipliziertes Offsetspektrum subtrahiert.

## 3.2. Ergebnisse der Spektrenauswertung

### 3.2.1. Fitkoeffizienten während der Meßflüge

Die folgenden Abschnitte zeigen die durch den nichtlinearen Fit bestimmten Fitkoeffizienten während der Meßflüge. Zum Verständnis des zeitlichen Verlaufes der Fitkoeffizienten sind die zu Beginn von Kapitel 4 gezeigten Flugdaten hilfreich.

#### León

Die Abbildung 3.4 zeigt den Verlauf der Fitkoeffizienten während des Fluges León 96/11/23. In der Nähe des Referenzspektrums um 16:19:26 UT weisen die Koeffizienten Werte von 1 für den Fraunhoferfitkoeffizient, Minima für das Residuum sowie Nulldurchgänge für die bestimmten Spurenstoffsäulendichten auf.

Während des gesamten Fluges bleiben die Abweichungen des Fraunhoferfitkoeffizienten unter 1%. Die  $\text{O}_3$  Absorptionen weisen im Fitbereich eine Temperaturabhängigkeit auf, zur Bestimmung der  $\text{O}_3$  Säulendichten ist der Bereich des Vis-Spektrographen geeigneter, so daß die angefitzten  $\text{O}_3$  Spektren hier nur zur Reduktion des Residuums dienen.

Ähnliches gilt für das  $\text{NO}_2$  Spektrum, die  $\text{NO}_2$  Spurenstoffsäulen wurden im Bereich von 422–465 nm in der Diplomarbeit von *Schneider* [1997] ausgewertet. Nachdem das

### 3. Auswertung der Meßspektren

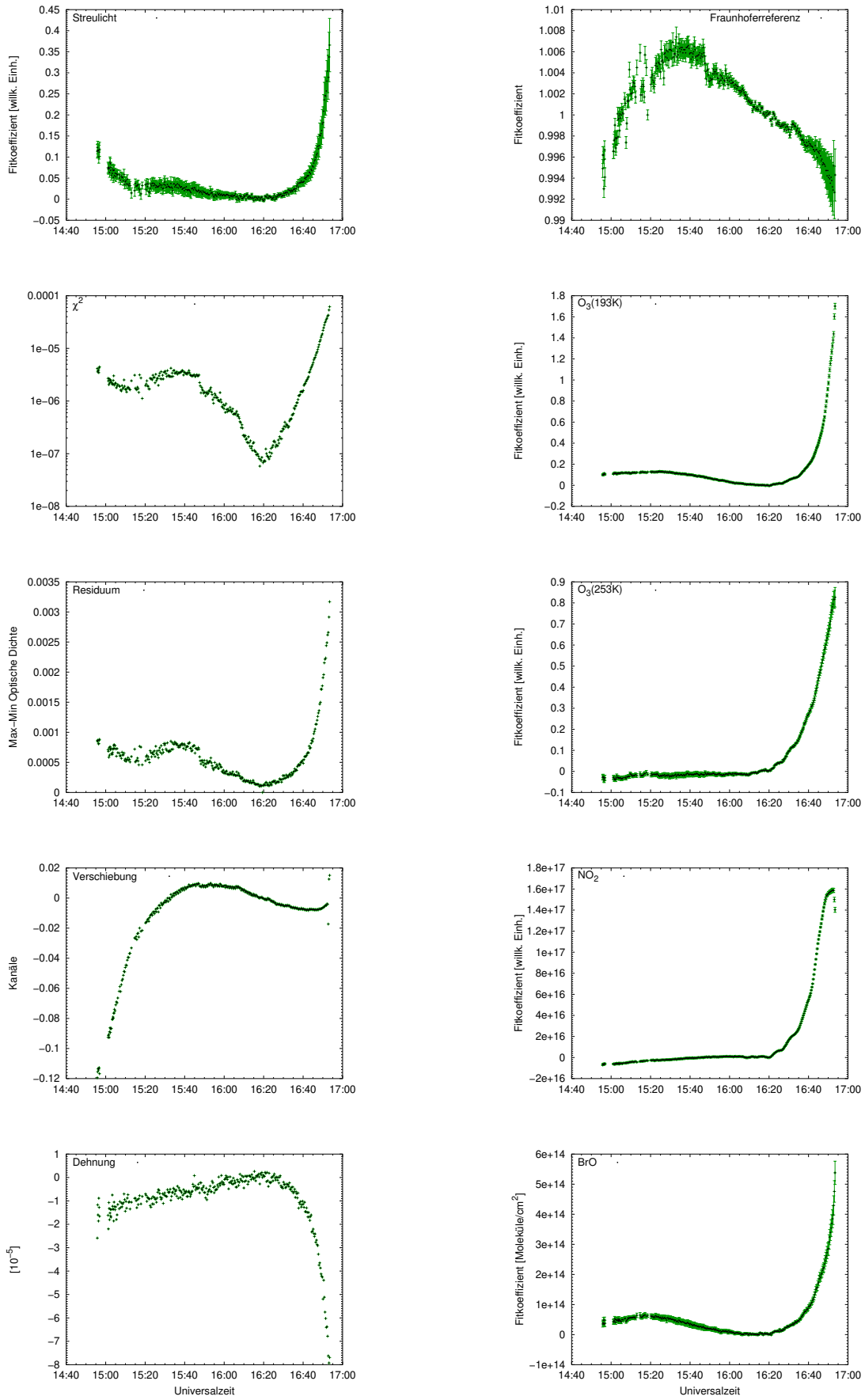


Abbildung 3.4.: Fitkoeffizienten während des Fluges León 96/11/23



Balloninstrument gegen Ende des Fluges bereits vom Ballon getrennt wurde (Abb. 4.5) und sich in nahezu freiem Fall befand, konnten noch zwei Spektren aufgenommen werden, sie weisen erneut geringere  $\text{NO}_2$  Säulendichten auf. Dies ist ein Hinweis darauf, daß sich das Balloninstrument vor der Trennung noch unterhalb des Maximums der  $\text{NO}_2$  Konzentration befunden hat.

Der Fitkoeffizient der Streulichtkorrektur läßt sich, da die Berechnung der Korrektur für jedes Spektrum einzeln vorgenommen wird (Kapitel 3.1.6), nicht direkt als Koeffizient eines konstanten Referenzspektrums interpretieren, mit hohen Werten zu Beginn und Ende des Fluges, wenn sich vergleichsweise viele Moleküle im Lichtweg befinden, zeigt er dennoch den erwarteten Verlauf.

## Kiruna

Abbildung 3.5 zeigt den Verlauf der Fitkoeffizienten während des Fluges in Kiruna. Der Fraunhoferfitkoeffizient sowie die  $\text{O}_3$  Fitkoeffizienten zeigen einen ähnlichen Verlauf wie während des Fluges von León, die Abweichung des Fraunhoferfitkoeffizienten sind jedoch etwa doppelt so groß. Der  $\text{NO}_2$  Fitkoeffizient zeigt während der letzten Beobachtungen eine deutliche Abnahme, dies deutet darauf hin, daß der Lichtweg ein  $\text{NO}_2$  Maximum unterhalb der Ballonflughöhe durchquert. Der BrO Fitkoeffizient ist, wie auch die  $\text{O}_3$  Fitkoeffizienten, unter anderem bedingt durch die höheren Sonnenzenitwinkel, größer als in León. Durch die gegenüber León geringere Aussteuerung der Spektren wird in der Nähe des Fraunhoferreferenzspektrums um 14:03:55 UT ein etwas größeres Minimum für die Reststruktur bzw. für  $\chi^2$  (s. u.) beobachtet.

Die Änderung der Verschiebungs- und Dehnungskoeffizienten um 13:38:20 UT ist durch die Erhöhung der Solltemperatur der Photodiodenzeilen bedingt (Abb. 2.6). Darüber hinaus zeigt die Änderung der Photodiodenzeilentemperatur keinen nennenswerten Einfluß auf die Größe der Reststruktur oder die übrigen Fitkoeffizienten.

## Gap

Die Abbildung 3.6 zeigt den Verlauf der Fitkoeffizienten während des Fluges in Gap. Der Fraunhoferfitkoeffizient weist nur während der ersten bei Sonnenaufgang vorgenommenen Beobachtungen Werte kleiner 0.985 auf. Die schrägen Säulendichten von  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$  und BrO zeigen, ebenso wie der Fitkoeffizient des Streulichtspektrums, hohe Werte bei den ersten Messungen und nehmen dann auf Werte um Null ab.

Die Werte für das Residuum (und damit  $\chi^2$ ) nehmen in der Phase des Sonnenaufgangs relativ schnell ab, um dann langsamer auf ein Minimum in der Nähe des Referenzspektrums (06:44:40 UT) zuzulaufen. Die Streuung von  $\chi^2$  in der Nähe des Referenzspektrums zeigen, daß der nichtlineare Fit Probleme hat, bei geringen optischen Dichten die optimalen Fitkoeffizienten zu bestimmen.

Durch die großen Flughöhen während des Fluges in Gap finden nur geringe Änderungen des Außendruckes statt. Die sprunghaften Änderungen des Verschiebungskoeffizienten von jeweils etwa 0.2 pm sind daher vermutlich auf sich sprunghaft ausgleichende mechanische Spannungen innerhalb des Spektrographen zurückzuführen.

### 3. Auswertung der Meßspektren

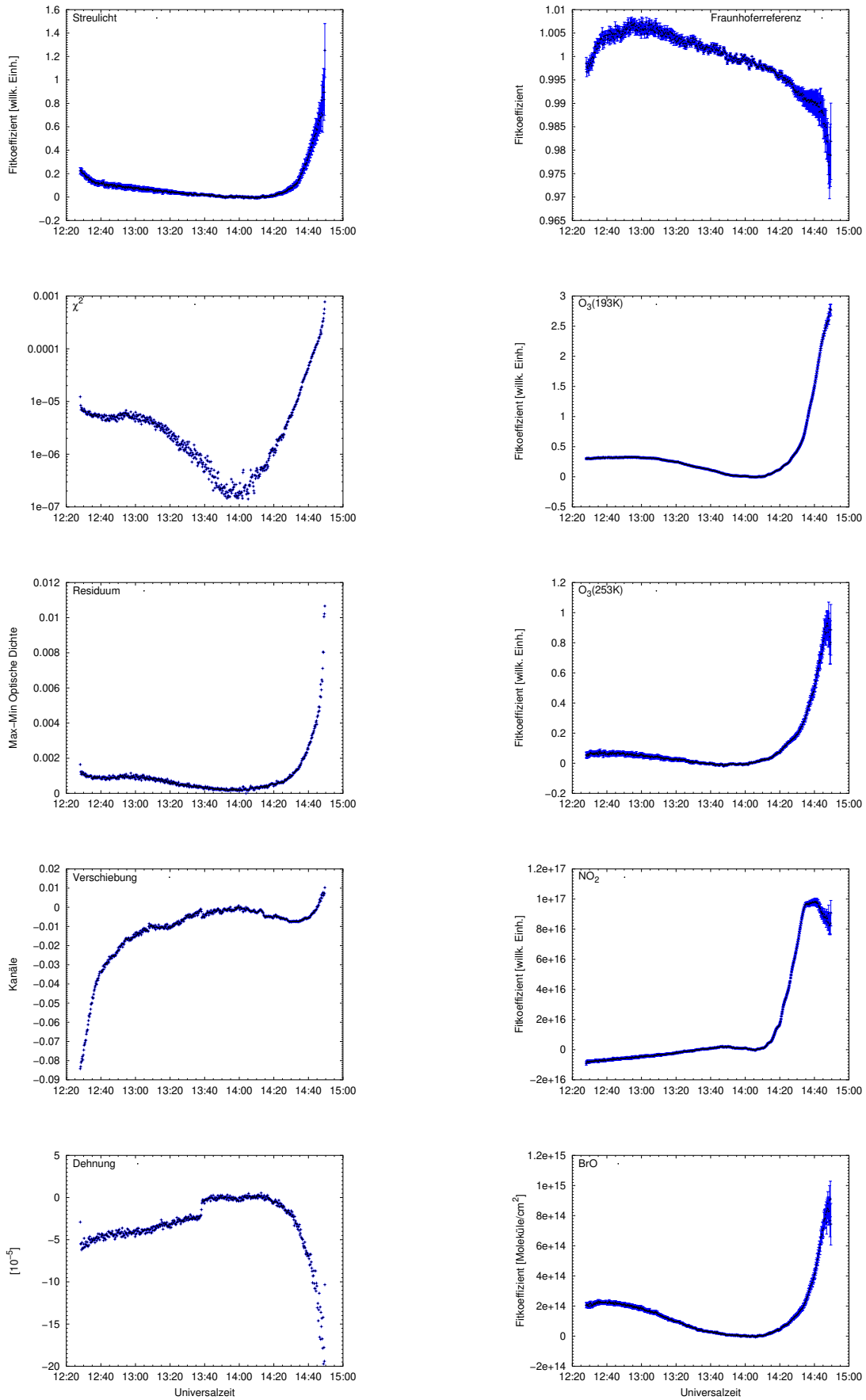


Abbildung 3.5.: Fitkoeffizienten während des Fluges Kiruna 97/02/14

### 3.2. Ergebnisse der Spektrenauswertung

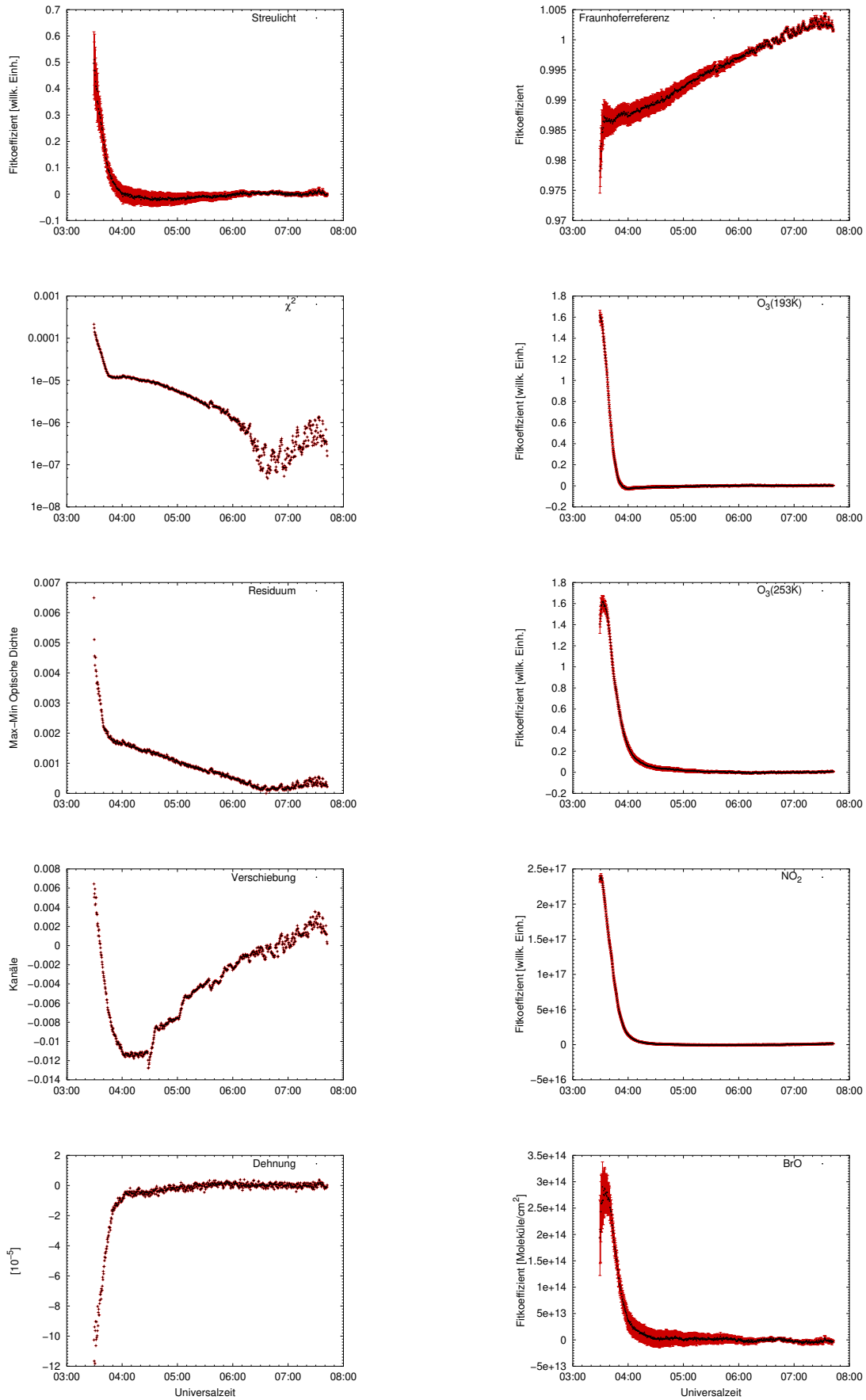


Abbildung 3.6.: Fitkoeffizienten während des Fluges Gap 97/06/20

### 3.2.2. Bestimmung der Photodiodenkapazität über $\chi^2$

Der Parameter  $\chi^2 = \sum_{i=251}^{391} (x_i - m_i)^2$  (mit dem Index  $i$  für die Photodioden,  $x_i$  der Optischen Dichte bei Diode  $i$ ,  $m_i$  der durch den nichtlinearen Fit modellierten optischen Dichte) ist ein Maß für die Güte des Fits. Der während des Fluges in León in der Nähe der Fraunhoferreferenz erreichte Wert von  $\chi^2 = (8.41 \pm 0.4) \times 10^{-7}$  entspricht einer Standardabweichung der Reststruktur von  $\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=251}^{391} (x_i - m_i)^2}{141-1}} = \frac{\chi}{\sqrt{140}} \simeq (2.45 \pm 0.06) \times 10^{-5}$ . Die beobachtete Standardabweichung  $\sigma$  der Reststruktur ist in der Nähe des Fraunhoferreferenzspektrums begrenzt durch die Zahl  $N$  der Photoelektronen auf der jeweiligen Photodiode. Es gilt  $\sigma \gtrsim \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{2}} \frac{\sqrt{140-13}}{\sqrt{140}}$ . Dabei ist der Faktor  $\sqrt{2}$  im Zähler dadurch bedingt, daß sowohl das Photoelektronenrauschen des Fraunhoferreferenzspektrums als auch das des angefitteten Spektrums beitragen, der Faktor  $\sqrt{2}$  im Nenner ist durch die Dreiecksglättung (Kapitel 3.1.7) verursacht. Durch den letzten Korrekturfaktor wird berücksichtigt, daß von den zunächst 141 unabhängigen Kanälen durch den nichtlinearen Fit bereits 13 Freiheitsgrade entfernt wurden.

Aus der Standardabweichung der Reststruktur läßt sich daher eine Abschätzung für die Mindestzahl  $N$  der Photoelektronen in den aufgenommenen Spektren geben, sie beträgt hier  $N \geq (1.51 \pm 0.04) \times 10^9$ , dies entspricht bei einem aus den Herstellerangaben bestimmten Konvertierungsfaktor von  $2074 \frac{e^-}{\text{BE}}$  (Kapitel 2.7) einer Aussteuerung von mindestens  $(7.28 \pm 0.2) \times 10^5$  BE für die Spektren. Dies ist größer als die durchschnittliche Aussteuerung in Nähe des Fraunhoferreferenzspektrums von etwa  $6.26 \times 10^5$  BE, vermutlich ist daher die tatsächliche Photodiodenkapazität  $C_{\text{Diode}}$  etwas größer als die vom Hersteller angegebenen  $10 \text{ pF}$  und beträgt wenigstens  $C_{\text{Diode}} = 11.6 \pm 0.2 \text{ pF}$ .

### 3.2.3. Dehnung der optischen Abbildung

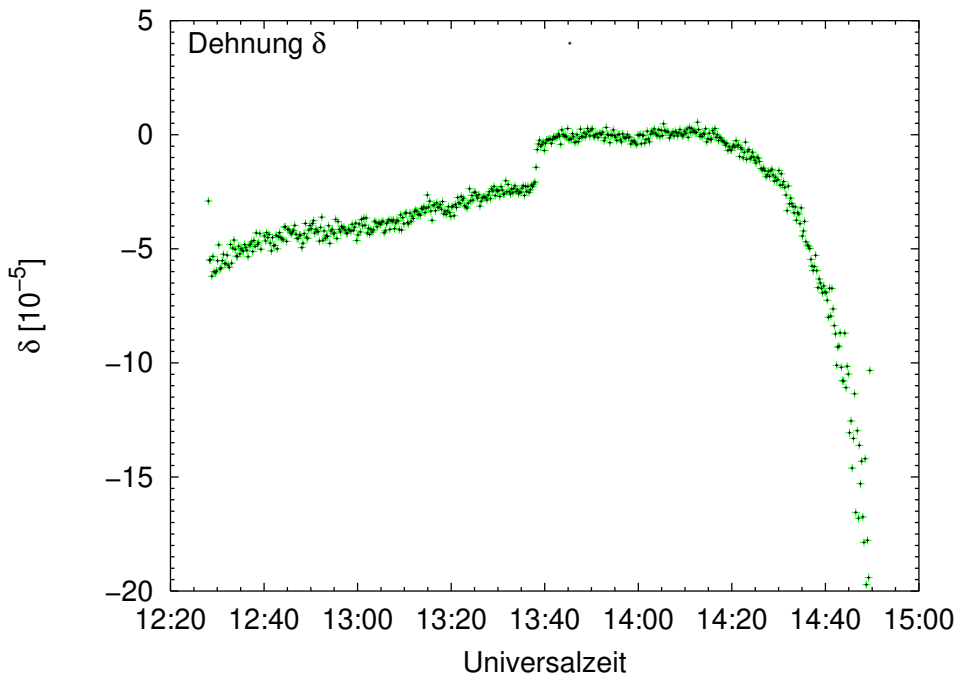


Abbildung 3.7.: Dehnung der optischen Abbildung des UV-Spektrographen während des Fluges von Kiruna

Die Abbildung 3.7 zeigt den dimensionslosen Dehnungskoeffizient  $\delta$  der optischen Abbildung des UV-Spektrographen bei der Änderung der Solltemperatur von  $-10^\circ\text{C}$  auf  $-2.5^\circ\text{C}$  (Abb. 2.6) während des Fluges von Kiruna. Über den Sprung des Dehnungskoeffizienten von etwa  $1.8 \times 10^{-5}$  kann der Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  der Photodiode bestimmt werden, er beträgt  $\alpha_{PDZ} = 2.4 \times 10^{-6}/\text{K}$ . Der Literaturwert [Lax 1967] für Silizium beträgt  $\alpha_{Si,25^\circ\text{C}} = 2.53 \times 10^{-6}/\text{K}$ . In Anbetracht des durch den Ausfall der Kühlmittelpumpe verursachten unfreiwilligen Experimentes ist dies eine gute Übereinstimmung.

### 3.2.4. Verschiebung der optischen Abbildung

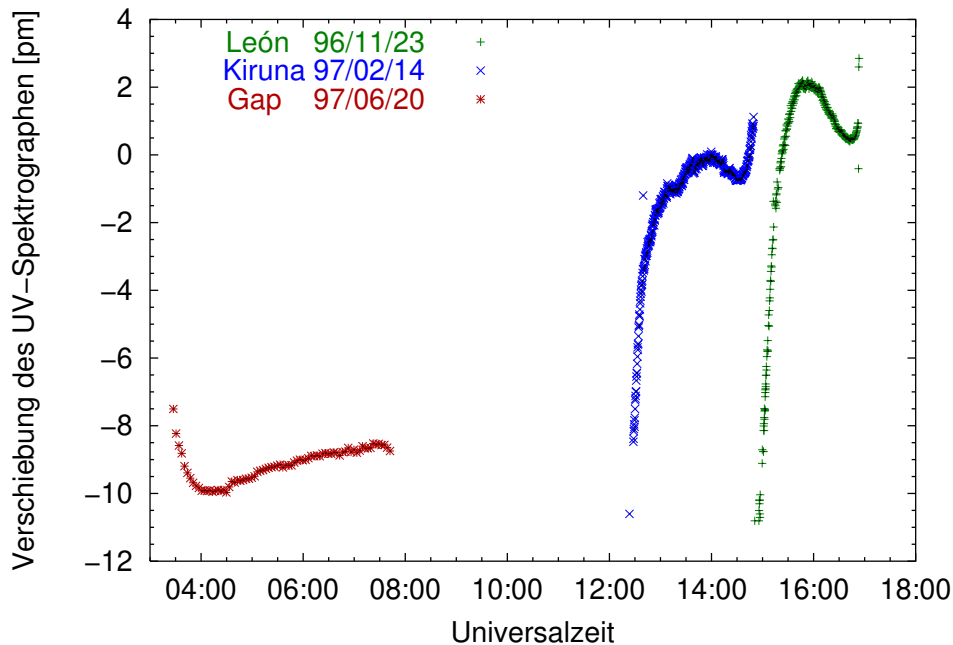


Abbildung 3.8.: Wellenlängenverschiebung des UV-Spektrographen gegenüber dem Fraunhoferreferenzspektrum des Fluges von Kiruna

Die Abbildung 3.8 zeigt die über den nichtlinearen Fit an das Fraunhoferreferenzspektrum des Fluges in Kiruna bestimmte Wellenlängenverschiebung. Die geringe Verschiebung zwischen den Meßflügen zeigt, daß der optische Aufbau die bei der Landung typischen Beschleunigungen von mehr als  $10\text{ g}$  gut überstanden hat. Wellenlängenverschiebungen dieser Größe zwischen einzelnen Meßkampagnen gelten auch bei bodengestützten Spektrographen als niedrig. Die in Kiruna und León beobachtete Verschiebung ist dominiert durch die Druckänderung während des Ballonaufstieges, die Verschiebung von etwa  $2\text{ pm}$  während des Sonnenuntergangs ist thermisch bedingt. Eine Verschiebung etwa gleicher Größe mit umgekehrten Vorzeichen tritt während des Sonnenaufgangs in Gap auf.

Der Verschiebungskoeffizient ist, wie auch der Dehnungskoeffizient aus den Abbildungen 3.4–3.6, somit insgesamt von den systematischen thermischen und druckbedingten Änderungen bestimmt. Könnten die über den Verlauf einer Beobachtungsreihe geglätteten Verschiebungs- und Dehnungskoeffizienten als bekannte Parameter in den jeweiligen Fit eingeführt werden, ergäben sich drei Vorteile.

### 3. Auswertung der Meßspektren

Zunächst sind die Verschiebungs- und Dehnungskoeffizienten durch die Glättung genauer bestimmt als dies aus der Minimierung der Reststruktur bei jeweils einer einzelnen Beobachtung möglich ist. Zweitens erhöht sich, da die Zahl der Fitparameter reduziert ist, die Genauigkeit der übrigen Fitkoeffizienten. Drittens würde der nichtlineare Fit auf einen linearen Fit reduziert. Lokale Minima der Gleichung (1.4), die beim nichtlinearen Fit dazu führen können, daß die Fitkoeffizienten nicht auf den optimalen Wert konvergieren, treten damit nicht mehr auf. Da der nichtlineare Fit während der BrO Auswertung typisch 20–50 Iterationen über jeweils einen linearen Fit zur Konvergenz benötigt, ist hiermit eine Reduktion der Rechenzeit um mehr als eine Größenordnung verbunden. Dies ist insbesondere für die Auswertung von Satellitenbeobachtungen, die während des Orbits ebenfalls systematische Verschiebungen der optischen Abbildung aufweisen können, ein unmittelbarer Vorteil.

#### 3.2.5. Sensitivität des BrO Fitkoeffizienten gegenüber der Wellenlängeneichung der Referenzspektren

Vom vorigen Absatz zu unterscheiden ist die durch die nicht exakte Wellenlängeneichung einzelner Referenzspektren verursachte Abweichung des Fitkoeffizienten. Die Abbildung 3.9 zeigt eine Abschätzung des Einflusses einer möglicherweise fehlerhaften Wellenlängeneichung der O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>4</sub> und BrO Referenzspektren. Der jeweilige

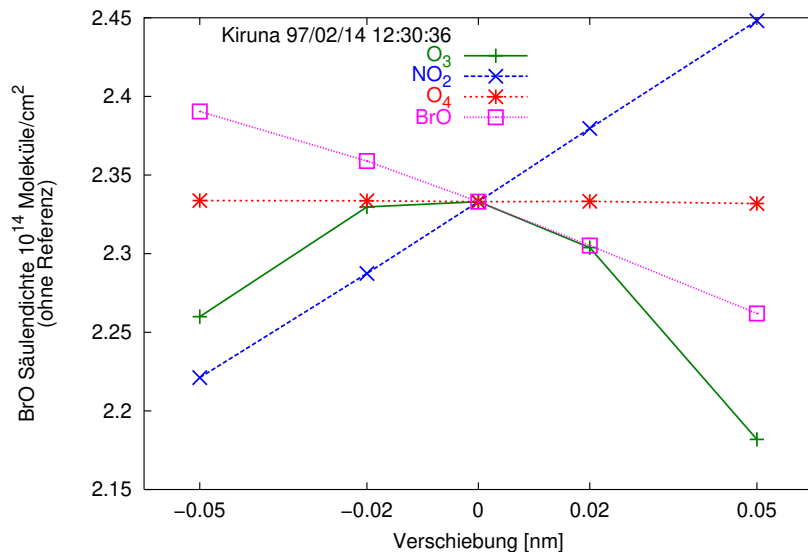


Abbildung 3.9.: Änderung des BrO Fitkoeffizienten bei Verschiebung der Referenzspektren

Einfluß der Wellenlängeneichung auf den BrO Fitkoeffizienten ist abhängig von der konkreten Beobachtungssituation. Befindet sich die spektroskopierte Lichtweg oberhalb der NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> Maxima in der Stratosphäre ist der Einfluß der Wellenlängenkalibrierung entsprechend geringer. Das hier angeführte Spektrum aus Kiruna (vgl. 3.2) kann daher nur ein Beispiel sein, hier überwiegt der Einfluß der NO<sub>2</sub> Wellenlängeneichung. Unter Berücksichtigung der BrO Säulendichte in der Fraunhoferreferenz von  $8.96 \times 10^{13}$  Moleküle/cm<sup>2</sup> beträgt der Fehler bei einer angenommenen Fehlkalibrierung von 0.01 nm entsprechend 0.1 Kanälen etwa 1% des BrO Fitkoeffizienten. Unter den

für León typischen Bedingungen mit größerer  $\text{NO}_2$  Säulendichte und geringerer  $\text{BrO}$  Säulendichte liegt der Fehler bei durchschnittlich etwa 3% der  $\text{BrO}$  Säulendichte.

### 3.2.6. Fehlerabschätzung

Der nichtlineare Fit liefert eine Abschätzung für den  $1\sigma$  Fehler der Fitkoeffizienten unter der Annahme einer statistisch verteilten Reststruktur. In Abbildungen 3.12 bis 3.14 wird jedoch deutlich, daß systematische Reststrukturen auftreten. Zu Abschätzung des tatsächlichen Fehlers muß daher eventuell ein Korrekturfaktor  $K$  für den ( $1\sigma$ ) Fitfehler verwendet werden. Numerische Simulationen an synthetischen Spektren [Stutz 1996] liefern, abhängig von der typischen Halbwertsbreite der Spektren und des Residuums, Korrekturfaktoren zwischen 1 und maximal 5 für den Fitfehler.

In der Publikation von Hausmann *et al.* [1997] wird die zyklische Verschiebung der Reststruktur zur Abschätzung des Fitfehlers vorgeschlagen. Hier wird diese Methode dazu benutzt, einen typischen Wert für den Korrekturfaktor für die vorliegenden Reststrukturen zu bestimmen. Dafür wurde die Reststruktur zunächst vom logarithmierten Spektrum subtrahiert, dann im Fitbereich zyklisch verschoben, erneut addiert und ein weiterer Fit durchgeführt.

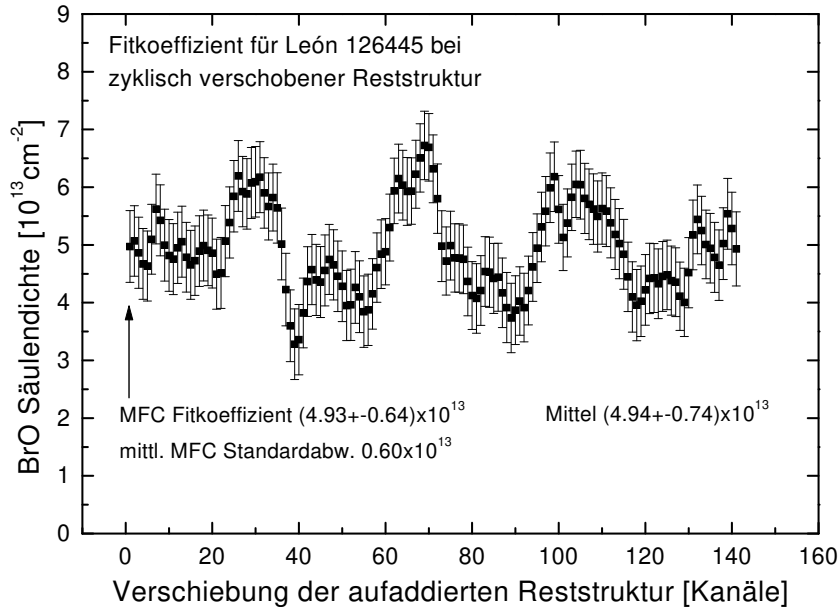


Abbildung 3.10.:  $\text{BrO}$  Fitkoeffizient bei zyklischer Verschiebung der Reststruktur

Die Abbildung 3.10 zeigt den  $\text{BrO}$ -Fitkoeffizienten für Spektrum Nr. 126445 (León, 7.7 km Flughöhe) in Abhängigkeit der Verschiebungsweite. Der durch zyklische Verschiebung ermittelte Fitkoeffizient liegt bei  $4.94 \times 10^{13}$  Moleküle/ $\text{cm}^2$  nahe am durch das MFC ausgegebenen nichtlinearen Fitergebnis von  $4.93 \times 10^{13}$  Moleküle/ $\text{cm}^2$ . Die Abschätzung für den ( $1\sigma$ ) Fehler des Fitkoeffizienten beträgt  $0.64 \times 10^{13}$  Moleküle/ $\text{cm}^2$  für Spektrum Nr. 126445 (bzw.  $0.60 \times 10^{13}$  Moleküle/ $\text{cm}^2$  für 10 Spektren um Nr. 126445) gegenüber einer Standardabweichung von  $0.73 \times 10^{13}$  Moleküle/ $\text{cm}^2$  des Fitkoeffizienten bei zyklisch verschobener Reststruktur. Die geringe Abweichung bedeutet, daß die systematische Reststruktur kaum mit dem  $\text{BrO}$  Spektrum interferiert und die von MFC ausgegebenen Fitfehler nahezu unverändert übernommen

### 3. Auswertung der Meßspektren

werden können ( $K=1.2$ ).

Die Fitkoeffizienten aufeinanderfolgender Spektren unterscheiden sich deutlich weniger als der Fitfehler voneinander. Da bei der Profilbestimmung im wesentlichen die Differenz aufeinanderfolgender Spurenstoffsäulen gewichtet mit dem jeweiligen Lichtweg verwendet wird, wird der Fitfehler von einem hier als Fitpräzision bezeichneten Fehler unterschieden.

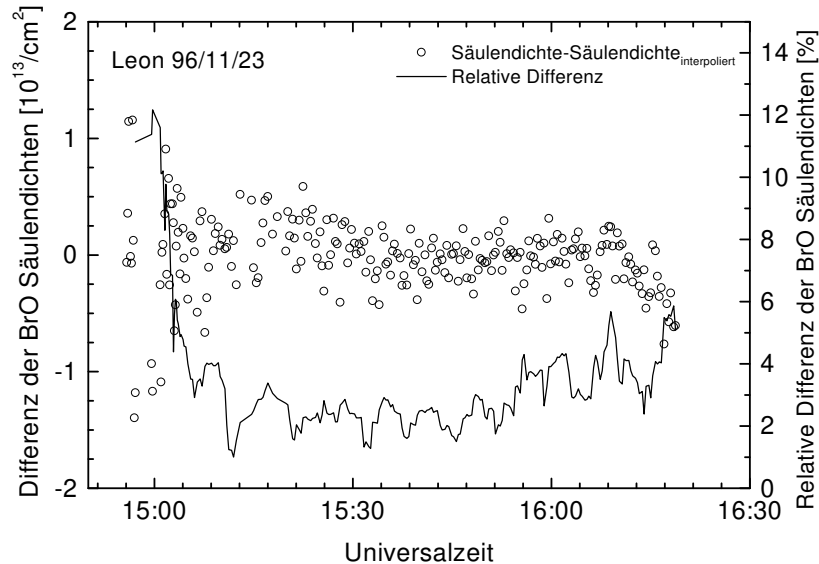


Abbildung 3.11.: Statistisches Rauschen des BrO Fitkoeffizienten während des Fluges León 96/11/23

Zur Bestimmung der Fitpräzision wird der Fitkoeffizient zunächst in einer Nachbarschaft von 10 Fitkoeffizienten linear interpoliert und dann die mittlere Standardabweichung von der Interpolationsgeraden ermittelt. Die mit der Fitpräzision statt des Fitfehlers versehenen Fitkoeffizienten bilden die Eingangsdaten zur Profilbestimmung. Das während des Ballonaufstieges von León ermittelte statistische Rauschen des BrO Fitkoeffizienten Abbildung 3.11 zeigt einen Anteil von typisch 3% der jeweiligen BrO Säulendichte.

Der systematische Fehler wird nach der Bestimmung der BrO Konzentration und des Konzentrationsprofils berücksichtigt. Er setzt sich aus folgenden einzelnen ( $1\sigma$ ) Beiträgen zusammen: dem Fehler durch eine möglicherweise nicht korrekten Wellenlängeneichung der Referenzspektren (Abschnitt 3.2.5) von etwa 3%, einem Fehler durch die Temperaturabhängigkeit des Wirkungsquerschnittes von BrO von etwa 2%, dem Fehler durch die Höhenbestimmung mit dem GPS-System von etwa 1.5%, dem Fehler für die Druckbestimmung über den Drucksensor von etwa 2% für die ersten beiden Flüge und etwa 8% für den dritten Flug, dem durch den nichtlinearen Fit bestimmten Fehler (korrigiert über den durch Abbildung 3.10 bestimmten Korrekturfaktor) von etwa 10% der jeweiligen BrO Säulendichte, sowie einen auf etwa 10% geschätzten Fehler für die Wahl verschiedener  $\text{O}_3$  und  $\text{NO}_2$  Referenzspektren. Insgesamt wird in dieser Arbeit ein ( $1\sigma$ ) Fehler von 18% für die bestimmten BrO Konzentrationen angenommen. Nicht in diesem Fehler enthalten ist die in Abschnitt 3.1.4 diskutierte, möglicherweise notwendige Skalierung des BrO Wirkungsquerschnittes um etwa 10%.



### 3.3. Spektrale Reststrukturen

#### 3.3.1. Reststrukturen während der Meßflüge

##### León

Die Abbildung 3.12 zeigt die Reststrukturen der BrO Auswertung während des Fluges von León. Die ersten noch in der Troposphäre aufgenommenen Spektren zeigen Reststrukturen von etwa  $10^{-3}$  optischer Dichte (Max–Min). Die Reststrukturen der stratosphärischen Messungen während des Aufstieges von 12.8 km bis 25 km Höhe weisen untereinander eine ähnliche Form auf, deren Größe in Richtung auf das Fraunhoferreferenzspektrum abnimmt. In unmittelbarer Nähe des Fraunhoferreferenzspektrums bei einem Sonnenzenitwinkel von  $86.4^\circ$  werden unsystematische Strukturen mit etwa  $10^{-4}$  optischer Dichte beobachtet. Die bei der Gleichgewichtshöhe von 30.7 km gezeigte Reststruktur ist die Reststruktur eines 20 s vor Aufnahme des Fraunhoferreferenzspektrums gemessenen Spektrums. Während der Okkultation nehmen die Reststrukturen erneut auf etwa  $3 \times 10^{-3}$  optischer Dichte zu.

##### Kiruna

Die Reststrukturen des Fluges in Kiruna zeigen mit Abbildung 3.13 einen ähnlichen zeitlichen Verlauf und ähnliche Wellenlängenabhängigkeit wie während des Fluges in León. Insbesondere die Reststrukturen der Okkultationsspektren weisen eine hohe Ähnlichkeit mit denen des Fluges in León auf.

##### Gap

Die Reststrukturen des Fluges in Gap in Abbildung 3.14 beginnen mit zunächst hohen optischen Dichten während des Sonnenaufgangs und nehmen dann monoton in Richtung kleinerer Sonnenzenitwinkel ab. Zwischen  $92^\circ$  und  $75^\circ$  SZW werden bis auf die Amplitude fast identische Reststrukturen beobachtet. Bei Sonnenzenitwinkeln  $> 92^\circ$  scheinen andere Absorptionen in den Lichtweg zu gelangen, deutlich wird dies an der etwa 0.8 nm breiten Struktur bei 358 nm des Okkultationsspektrums bei  $94.5^\circ$  SZW.

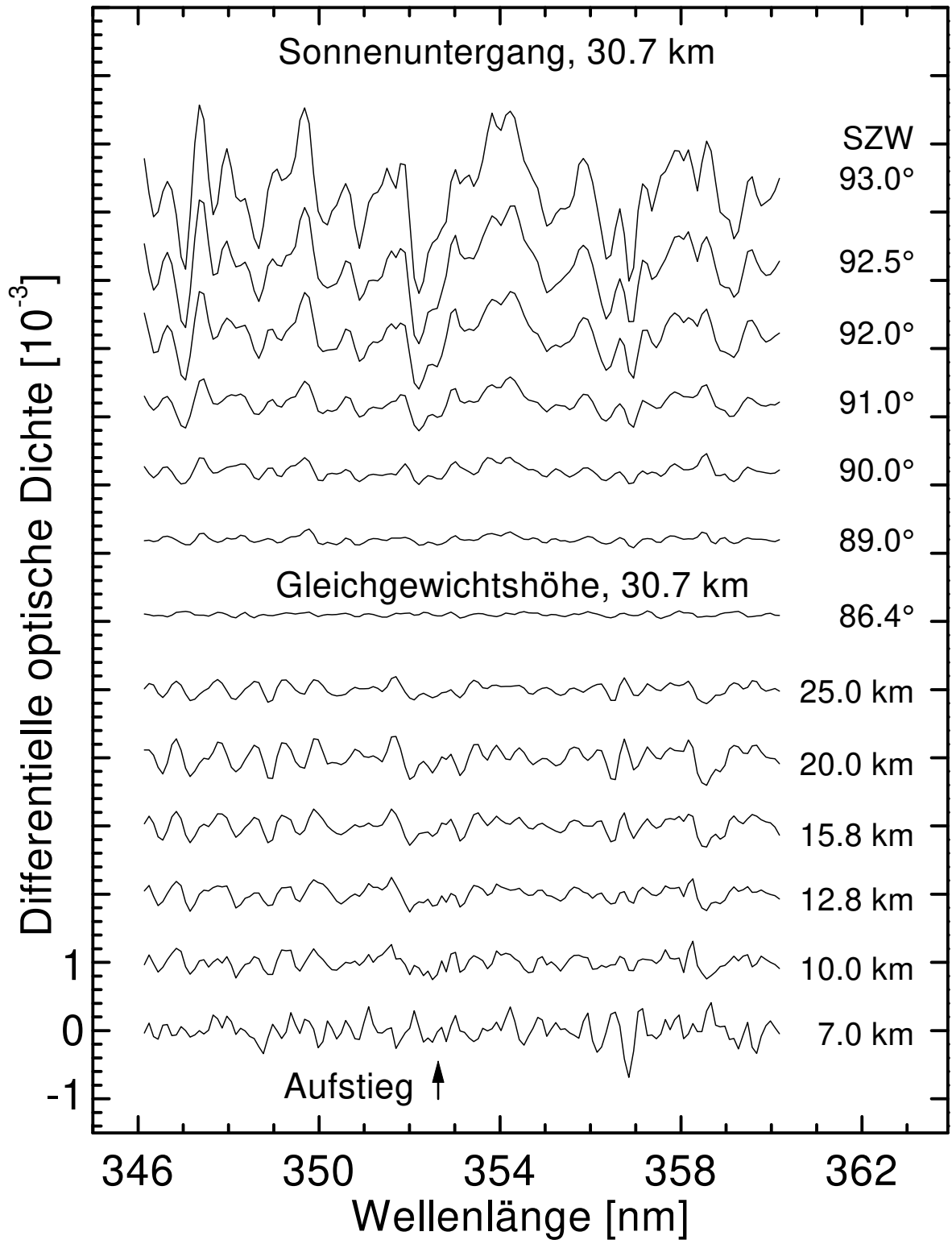


Abbildung 3.12.: Optische Dichten ausgewählter Reststrukturen während des Fluges León 96/11/23. Für die Reststrukturen während des Ballonaufstieges ist die jeweilige Höhe des Balloninstrumentes angeführt, nach Erreichen der Gleichgewichtshöhe ist der jeweilige Sonnenzenitwinkel angegeben

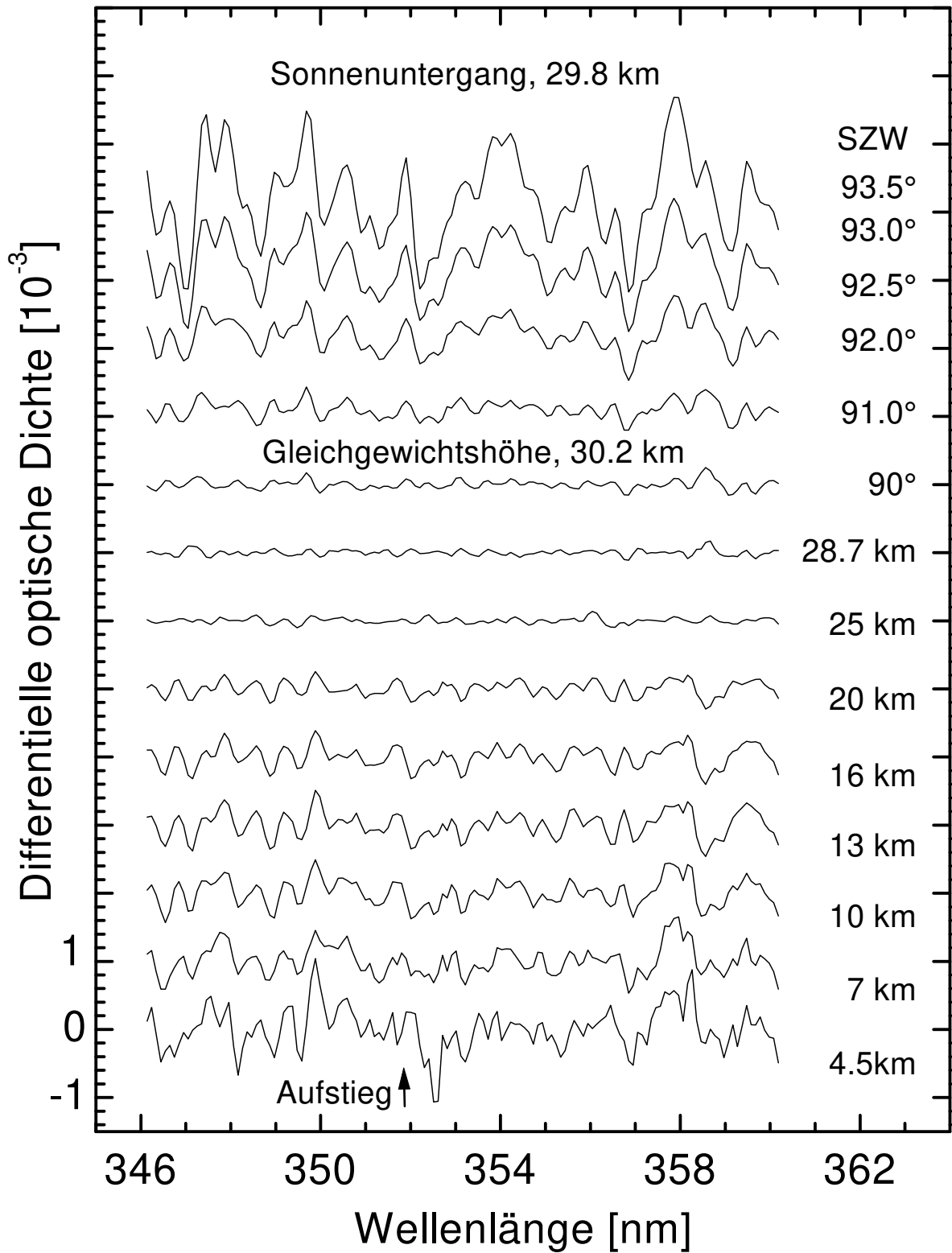


Abbildung 3.13.: Optische Dichten ausgewählter Reststrukturen während des Fluges Kiruna 97/02/14

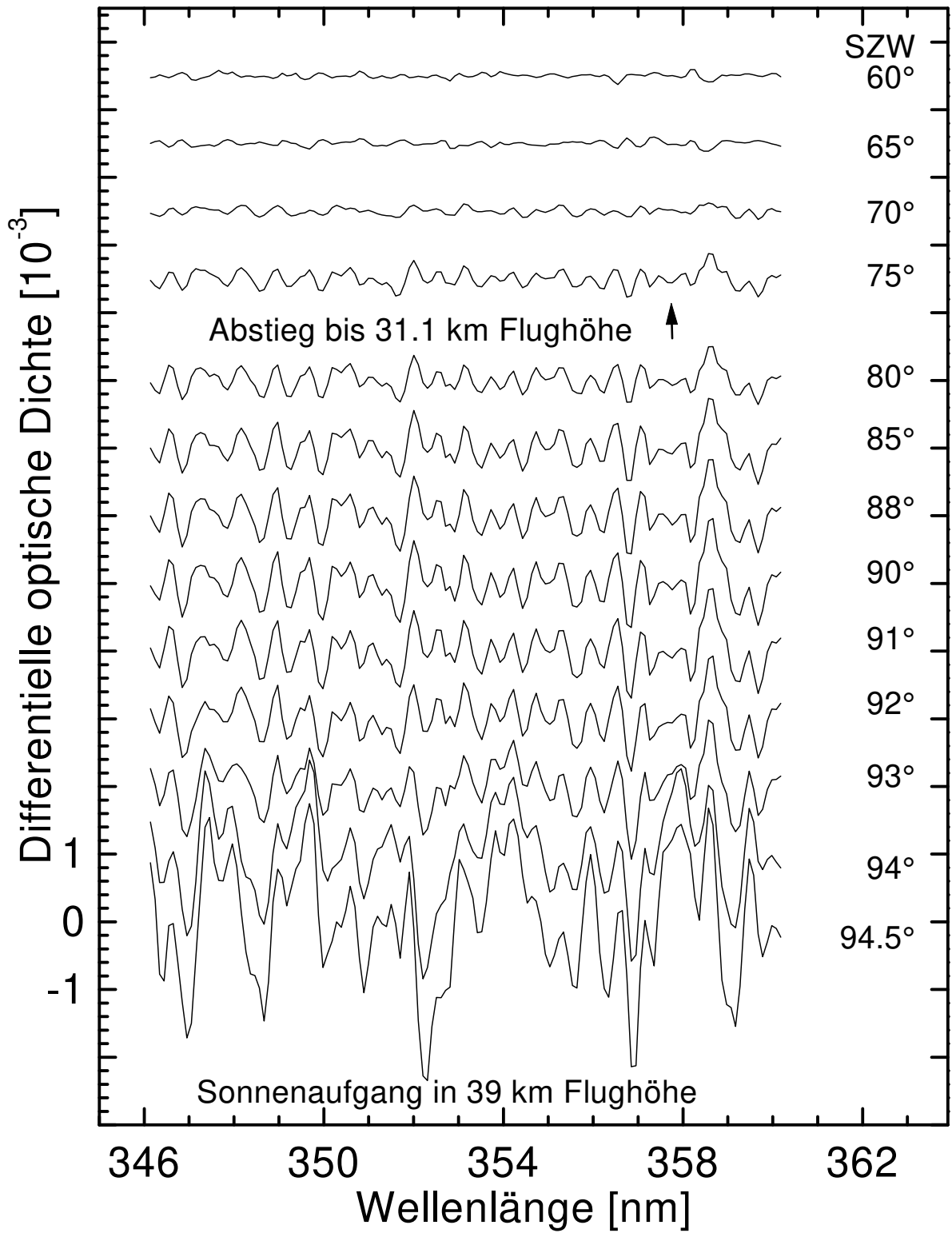


Abbildung 3.14.: Optische Dichten ausgewählter Reststrukturen während des Fluges Gap 97/06/20

## Einfluß der Reststrukturen auf den BrO Fitkoeffizienten

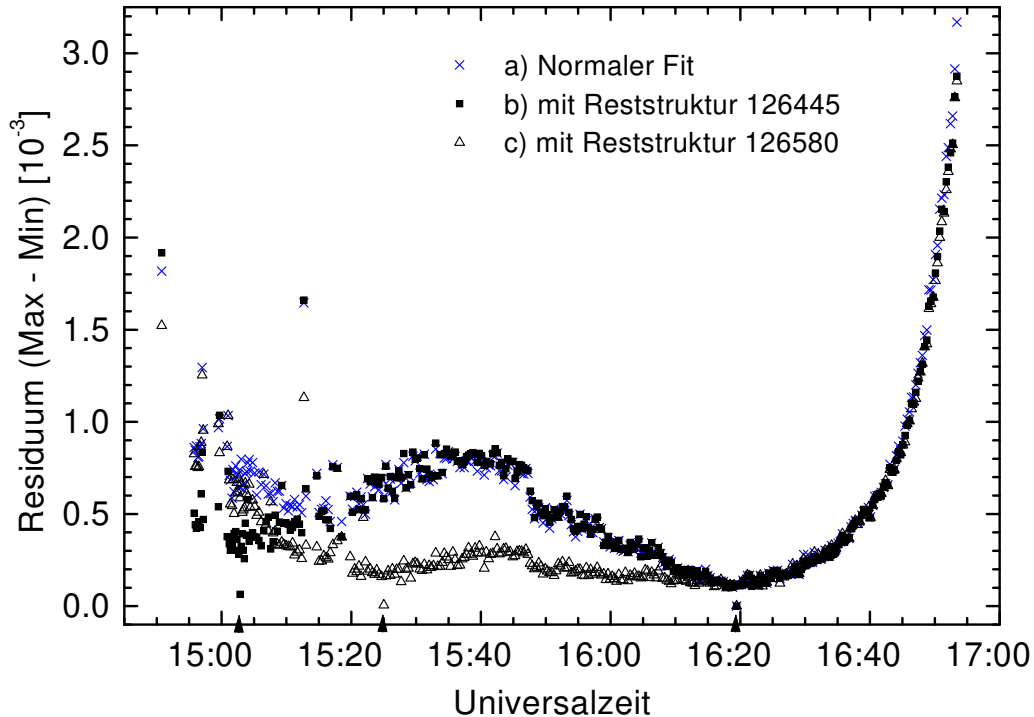


Abbildung 3.15.: Größe des Residuums während des Fluges León 96/11/23 a.) Fit wie zur Auswertung verwendet, b.) zusätzlich eine Reststruktur aus 7.7 km Höhe in den Fit aufgenommen, c.) zusätzlich eine Reststruktur aus 15.8 km Höhe in den Fit aufgenommen. Die in den Fit aufgenommenen Reststrukturen und das Fraunhoferreferenzspektrum sind durch das entsprechende Symbol und  $\blacktriangle$  auf der Abszisse markiert

Die ähnlichen Formen der Reststrukturen legen die Vermutung nahe, daß die Größe der Reststrukturen während der gesamten Meßflüge durch die Aufnahme einer dieser Reststrukturen in den Fit reduziert werden kann. Am Beispiel des Fluges von León, bei dem eine unterschiedliche Form der Reststrukturen während der troposphärischen und stratosphärischen Messungen (Abbildung 3.12) beobachtet wurde, wird dies mit zwei verschiedenen Reststrukturen untersucht.

Die Abbildung 3.15 zeigt die Größe der Fitresiduums während des Fluges von León. Zusätzlich zum normalen Fit a) ist in b) zusätzlich die Reststruktur eines troposphärischen Spektrums aus 7.7 km Höhe und in c) die Reststruktur eines Spektrums der unteren Stratosphäre in 15.8 km Höhe (Abbildung 3.12) als zusätzliches „Referenzspektrum“ in den Fit aufgenommen. Das gleichzeitige Anfitzen der troposphärischen Reststruktur verringert das Fitresiduum innerhalb der Troposphäre, jedoch wird das Residuum innerhalb der Stratosphäre kaum reduziert. Die Aufnahme der Reststruktur in der unteren Stratosphäre in den Satz von Referenzspektren führt während der gesamten stratosphärischen Messungen zu geringeren Reststrukturen. Die Differenz der Reststrukturen aus 7.7 km und 15.8 km Höhe könnte einen Anhaltspunkt für eine troposphärische Absorption liefern, zeigt jedoch Strukturen, die unterhalb der optischen Auflösung des Spektrographen liegen.

Abbildung 3.16 zeigt ein Korrelationsdiagramm der Auswertungen. Die BrO Säulendichte der Auswertung ohne zusätzliche Reststruktur bildet die Abszisse, die Ordinate sind die mit den zusätzlichen Reststrukturen bestimmten BrO Säulendichten. Die

### 3. Auswertung der Meßspektren

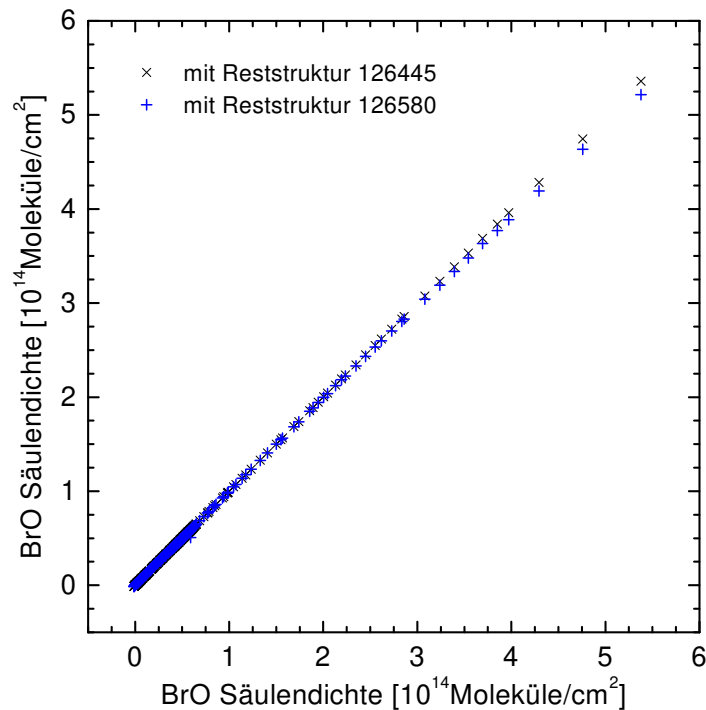


Abbildung 3.16.: Korrelation der Auswertungen mit troposphärischer Reststruktur und stratosphärischer Reststruktur mit der Auswertung ohne zusätzliche Reststruktur

in den Fit aufgenommenen Reststrukturen zeigen nur einen geringen Einfluß auf die bestimmte BrO Säulendichte, die Korrelationskoeffizienten weichen um etwa 2% von 1 ab.

Die deutliche Verringerung der Reststrukturen durch die für den Flug von León testweise durchgeführte Aufnahme einer Reststruktur in den Fit läßt eine weitergehende Interpretation der Reststrukturen vielversprechend erscheinen.

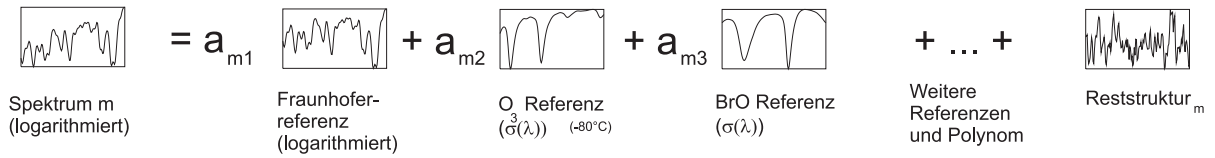
#### 3.3.2. Interpretation der Reststrukturen

Abbildung 3.17 verdeutlicht die zur Interpretation der Reststruktur vorgenommenen Schritte. Zunächst werden mit a) die gemessenen optische Dichten durch den Fit mit den in Kapitel 3.1 beschriebenen Referenzspektren modelliert. Über die in Kapitel 3.2 dargestellten Fitkoeffizienten erhalten die Beobachtungen dabei Koordinaten  $a_{mi}$  auf der Basis der Referenzspektren. Diese Koordinaten sind gleichzeitig die bestimmten Säulendichten (SCD) für die jeweiligen Spurengase.

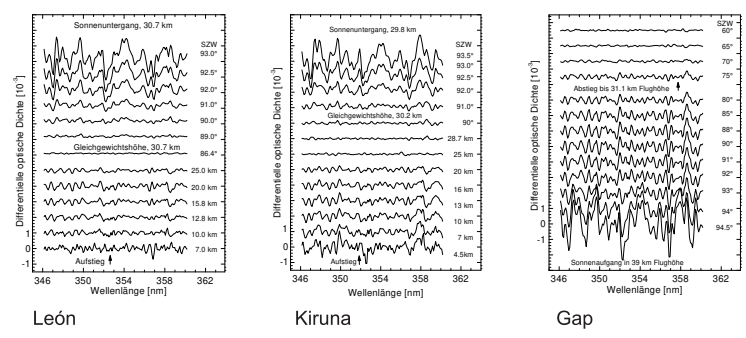
In einem zweiten Schritt b) werden die Reststrukturen, d. h. die durch den Fit nicht erklärten optischen Dichten, dargestellt (Abbildungen 3.12-3.14). Idealerweise sollten die optischen Dichten bis auf ein der Photonenstatistik und dem Ausleserauschen entsprechenden Rauschen vollständig erklärt werden. Die Reststrukturen würden dann statistisch um Null schwanken. Besonders offensichtlich ist dies während der Okkultationen nicht der Fall.

Wünschenswert ist es, in einem weiteren Schritt c) aus dem gesamten Satz von Reststrukturen eine oder mehrere „typische“ Signaturen zu gewinnen. Gesucht werden Kombinationen von Kanälen, die sich während der Beobachtungen gemeinsam

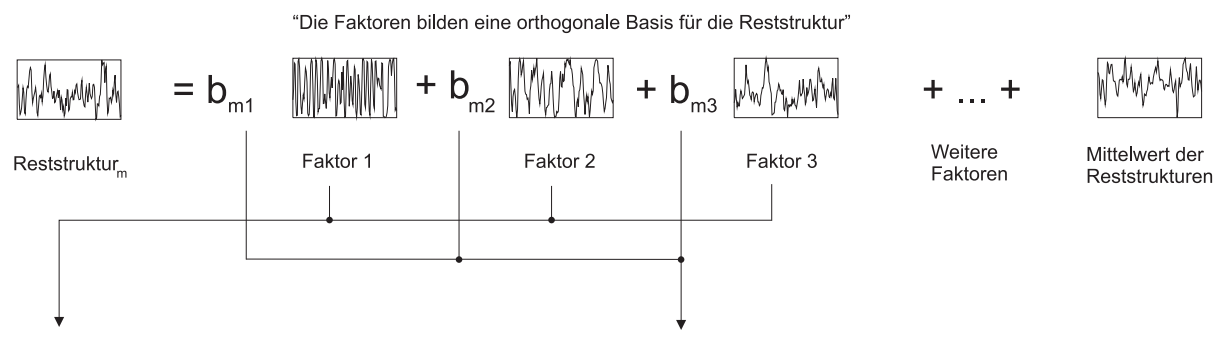
a) Modellierung der Meßspektren mit den Referenzspektren



b) Diagramme der Reststrukturen gleichen sich



c) Hauptkomponentenanalyse findet gemeinsame Strukturen



d) Interpretation der Reststrukturen über die Form der Faktoren

“Weisen die Faktoren typische Muster auf?”

e) Interpretation der Reststrukturen über die Koordinaten auf den Faktoren → Regression

“Lassen sich die Koordinaten  $b_{mn}$  durch eine lineare Funktion der Koeffizienten  $a_{mn}$  oder der Beobachtungsparameter erklären?”

Abbildung 3.17.: Schematische Vorgehensweise bei der Analyse der Reststruktur

### 3. Auswertung der Meßspektren

verändern. Eine numerische Methode hierzu bietet die in Kapitel 3.3.3 angewendete Hauptkomponentenanalyse.

Für die Interpretation der Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse ergeben sich zwei Möglichkeiten. Zunächst kann mit d) in Kapitel 3.3.4 versucht werden, die durch die Hauptkomponentenanalyse bestimmten Faktoren anhand ihrer Form zu deuten. Hierdurch könnte sich beispielsweise direkt ein Hinweis auf eine fehlerhafte Wellenlängenkalibrierung eines Referenzspektrums oder eine abweichende Photodiode ergeben. Unter glücklichen Umständen kann ein so bestimmter Faktor auch direkt einem Absorber entsprechen, der nicht in den Fitprozeß aufgenommen wurde<sup>4</sup>.

Eine weitere Möglichkeit besteht mit e) darin, zu untersuchen, ob der Koeffizient ( $b_{mj}$ ) mit der ein Faktor innerhalb der Reststruktur bestimmt wird sich stets zusammen mit einem der Fitkoeffizienten ( $a_{mi}$ ) ändert. Dies wäre dann ein Hinweis darauf, daß das entsprechende Referenzspektrum nicht mit der atmosphärischen Absorption übereinstimmt<sup>5</sup>. Ebenso wäre eine Korrelation mit einem der Beobachtungsparameter, wie etwa der Flughöhe, möglich. In Kapitel 3.3.5 werden mit einer schrittweisen Regression alle sich aus der Kombination der Koeffizienten  $b_{mj}$  mit den Fitkoeffizienten  $a_{mi}$  und einigen Flugparametern ergebenden linearen Zusammenhänge untersucht.

#### 3.3.3. Hauptkomponentenanalyse der Reststrukturen

Unter der Bezeichnung Hauptkomponentenanalyse [Hotelling 1933 und z.B. Schuemer 1990] existiert ein Verfahren um aus einem Satz von  $m$  Beobachtungen von  $n$  Variablen (Beobachtungsmatrix  $R_{mn}$ , Abbildungen 3.12 bis 3.14 zeigen ausgewählte Zeilen dieser Matrix) gemeinsame Strukturen, „Faktoren“, zu extrahieren. Die Beobachtungen lassen sich dann auf der Basis dieser Faktoren darstellen. Bei der hier verwendeten Hauptkomponentenanalyse sind die Faktoren die Eigenfaktoren der Kovarianz- (bzw. Korrelations-)matrix. Die Faktoren sind orthogonal und nach der jeweils erklärten Varianz sortiert.

$$\tilde{R}_{mn} = B_{mj}C_{jn} + E_{mn} \quad (3.3)$$

Mit:

$\tilde{R}_{mn}$  - Reststruktur (Beobachtungsmatrix  $R_{mn}$  mit jeweils spaltenweise subtrahierten Mittelwert)

$m$  - Anzahl der Beobachtungen (Spektren)

$n$  - Anzahl der Variablen (hier Kanalindex 251..391)

$j$  - Zahl der in die Hauptkomponentenanalyse aufgenommenen Eigenfaktoren

$B$  - Matrix der Faktorwerte auf den Eigenfaktoren

$C$  - Matrix der Eigenfaktoren (Faktormuster)

$E$  - Matrix der Residuen der Hauptkomponentenanalyse

Für eine gegebene Zahl  $j$  von Eigenfaktoren ( $1 \leq j \leq n$ ) liefert die Hauptkompo-

---

<sup>4</sup>Dies ist insbesondere bei troposphärischen Messungen von Bedeutung, da wegen der numerischen Stabilität des Fitprozesses nicht immer alle potentiellen Absorber in den Fit aufgenommen werden können

<sup>5</sup>Oder es tritt eine andere, nicht in den Referenzspektren enthaltene Absorption kovariant zu diesem Referenzspektrum auf



nentenganalyse eine Basis, aufgrund der die Matrix  $\tilde{R}_{mn}$  optimal, d. h. mit minimaler Summe der quadrierten Elemente der Residuumsmatrix  $E_{mn}$ , modelliert wird. Aufeinanderfolgende Eigenfaktoren klären dabei sukzessiv maximale Varianz der Matrix  $\tilde{R}_{mn}$  auf. Bei einer Beobachtungsmatrix mit systematischen Strukturen lässt sich ein hoher Anteil der Gesamtvarianz bereits durch die Koordinaten auf wenigen Faktoren erklären.

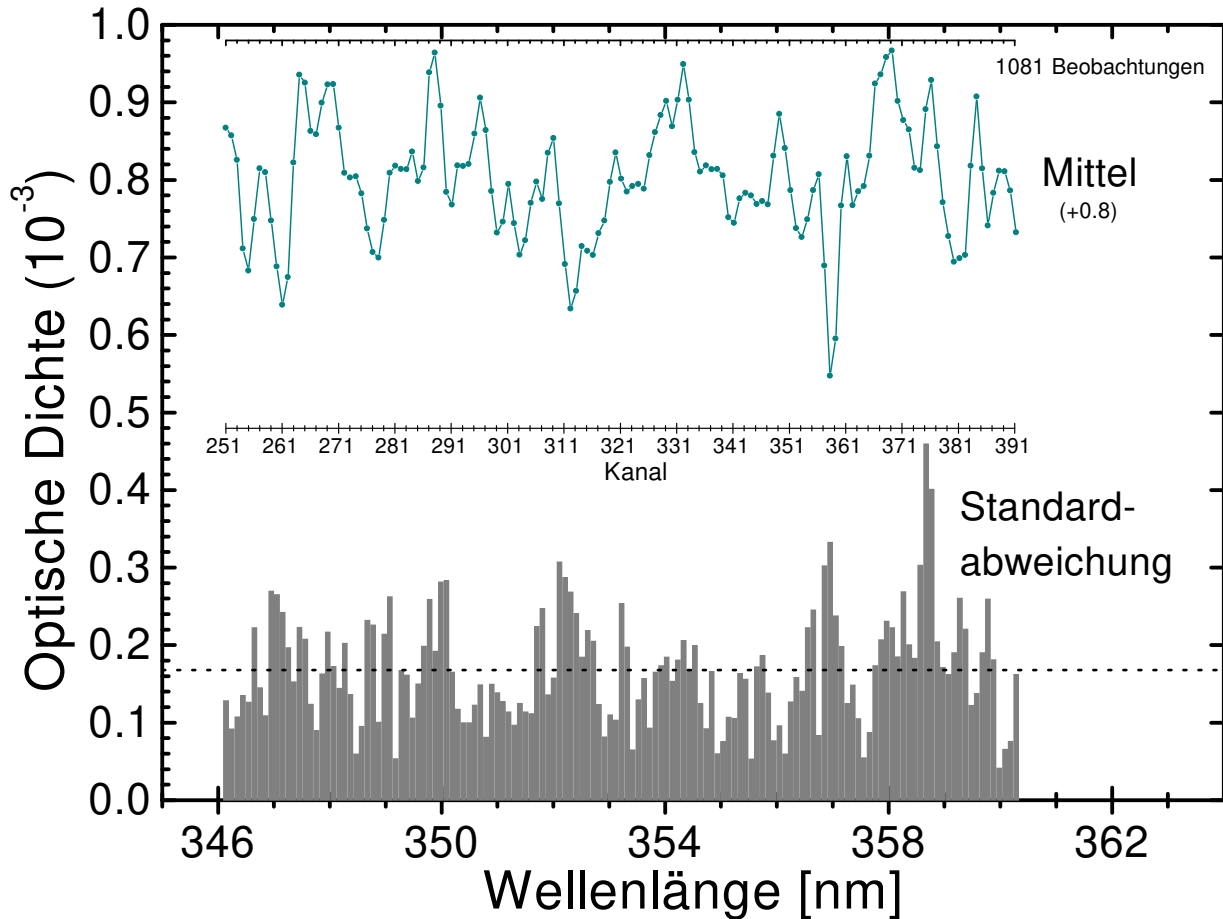


Abbildung 3.18.: Mittelwert und Standardabweichung über die Reststrukturen der Flüge León 96/11/23, Kiruna 97/02/14 und Gap 97/06/20

Die Abbildung 3.18 zeigt den Mittelwert und Standardabweichung der optische Dichte der Reststrukturen für die drei Flüge. Die durchschnittliche Standardabweichung der Reststrukturen hat eine optische Dichte von  $0.17 \times 10^{-3}$  über die gesamten Flugdaten (Anzahl der Reststrukturen  $m=1081$ ). Für die Hauptkomponentenanalyse wird zunächst der kanalweise Mittelwert von der Beobachtungsmatrix  $R_{mn}$  subtrahiert, es ergibt sich so die Matrix  $\tilde{R}_{mn}$ . Oft werden die Spalten der Matrix  $\tilde{R}_{mn}$  darüber hinaus noch durch Division mit ihrer Standardabweichung normiert, die Hauptkomponentenanalyse wird dann aufgrund der Korrelations- statt der Kovarianzmatrix vorgenommen. Hier wird diese Normierung nicht angewandt, damit die Faktoren nicht einen kanalweise verschiedenen Wichtungsfaktor aufweisen und die Signatur eines nicht in den Fit aufgenommenen atmosphärischen Absorbers erhalten bleiben würde.

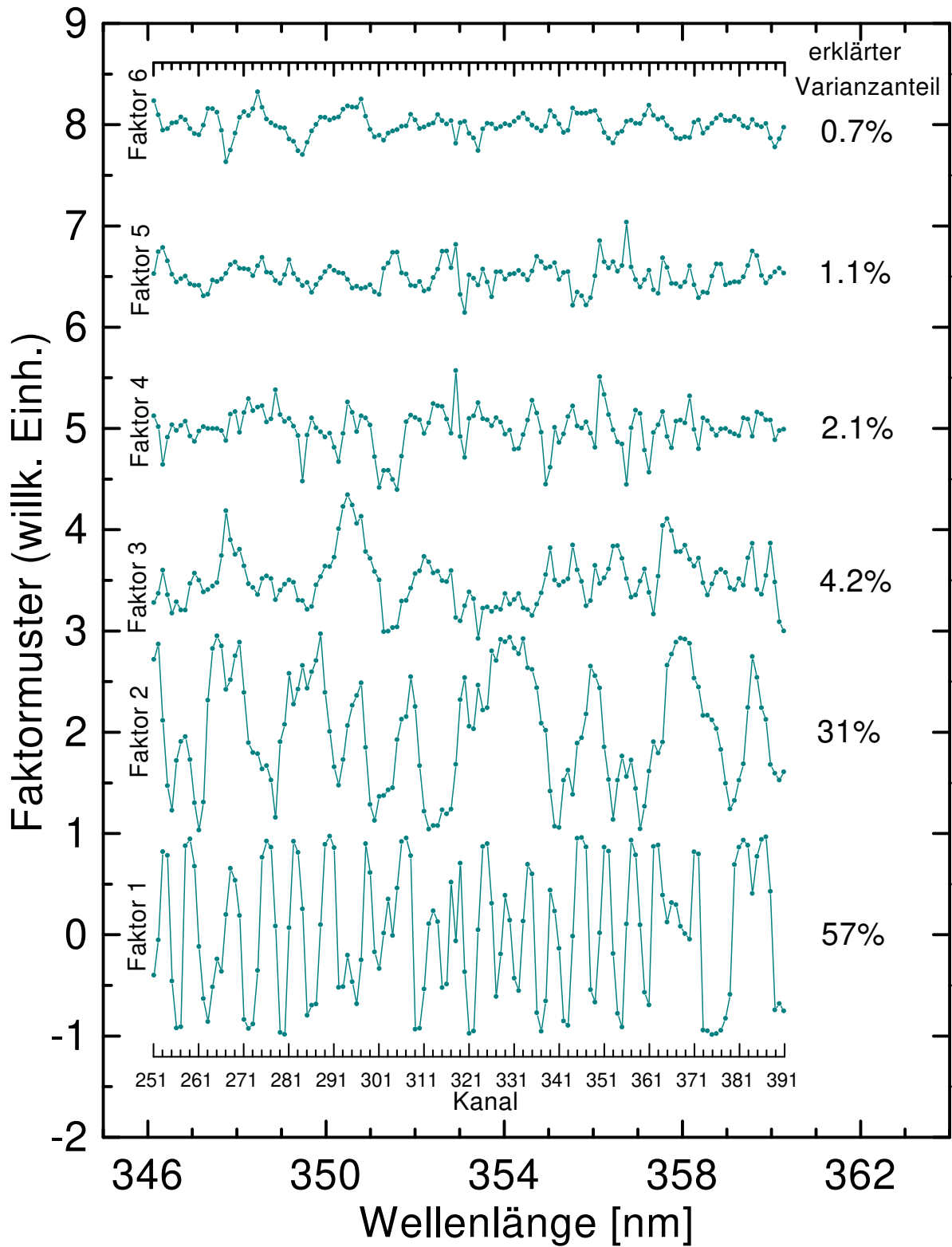


Abbildung 3.19.: Faktormuster der Reststrukturen der Flüge León 96/11/23, Kiruna 97/02/14 und Gap 97/06/20

Die Abbildung 3.19 zeigt die über die Hauptkomponentenanalyse<sup>6</sup> von 1081 Reststrukturen bestimmten ersten 6 Faktoren für die Flüge in León, Kiruna und Gap. Bereits der erste Faktor erklärt einen Anteil von 57% der Varianz der Reststrukturen. Er ist dominiert durch sich schnell mit der Wellenlänge ändernde Strukturen mit einer typischen Halbwertsbreite in der Größenordnung der optischen Auflösung des Spektrographen. Durch den Vergleich des ersten Faktors mit den Reststrukturen von Abbildung 3.12-3.14 läßt sich eine hohe Korrelation oder Antikorrelation dieses Faktors mit den meisten Reststrukturen per Augenschein überprüfen.

Der mit 31% erklärtem Varianzanteil nächstwichtigere Faktor ähnelt den Reststrukturen bei hohen Sonnenzenitwinkeln und den Mittelwerten aus Abbildung 3.18. Er enthält vorwiegend sich langsamer mit der Wellenlänge ändernde Strukturen.

Der dritte Faktor ist mit lediglich 4.2% erklärtem Varianzanteil bereits wesentlich unbedeutender, die markanten Merkmale von Faktor 3 um die Kanäle 267, 295 und 365 liegen in der Nähe ähnlicher Strukturen der Faktoren 1 und 2. Daher läßt sich dieser Faktor ebenso wie die weiteren Faktoren nicht mehr in einzelnen Reststrukturen identifizieren.

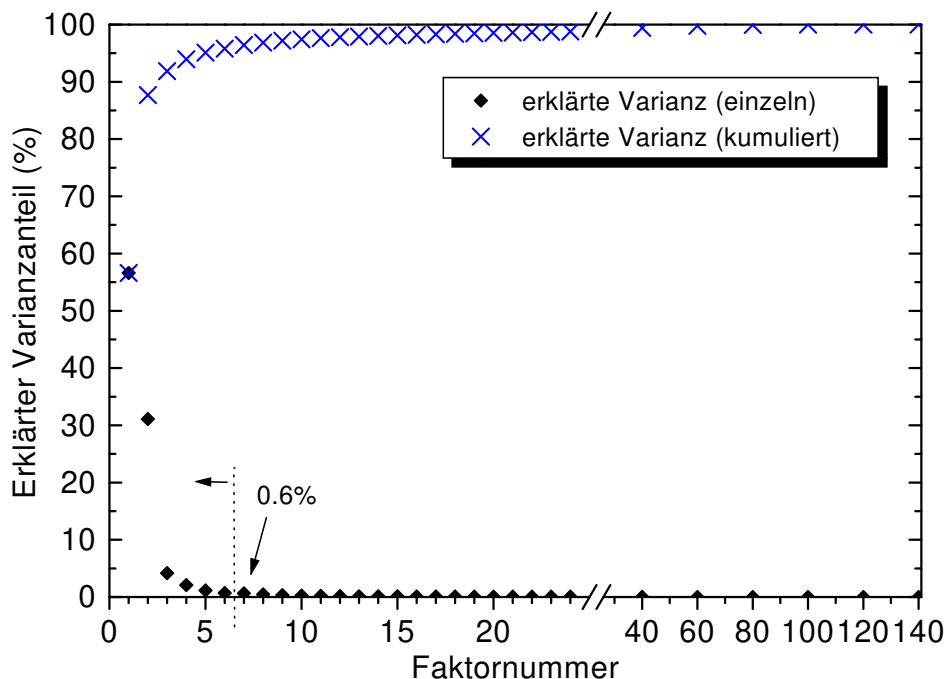


Abbildung 3.20.: Erklärter Varianzanteil der Faktoren

Die Abbildung 3.20 zeigt den jeweils durch einen einzelnen Faktor erklärten Varianzanteil und den insgesamt erklärten Varianzanteil. Bemerkenswert ist, daß bereits etwa 88% der Gesamtvarianz durch die ersten beiden Faktoren erklärt werden können, unter Hinzunahme der nächsten vier Faktoren erhöht sich der insgesamt erklärte Varianzanteil dann auf etwa 96%. Die Hinzunahme eines weiteren Faktors 7 erhöht den erklärten Varianzanteil nur noch um 0.6% ( $< \frac{1}{141}$ ), dies entspricht weniger als der durchschnittlichen Varianz eines Kanals, so daß weitere Faktoren im folgenden vernachlässigt werden.

<sup>6</sup>Prozedur FACTOR mit den Optionen METHOD=PRINCIPAL ROTATE=NONE COVARIANCE SCREE des SAS-Statistikpaketes [SAS Institute Inc. 1988b]

### 3.3.4. Interpretation der Faktormuster

Im vorigen Abschnitt wurden mit den Faktoren „typische“ Strukturen in den nicht vom nichtlinearen Fit modellierten optischen Dichten gefunden. Hierfür bieten sich zwei Ansätze an. Zunächst kann eine kanalweise Interpretation der Faktoren versucht werden, d. h. eine Interpretation über die Form der Faktoren. Idealerweise sollte dieser Ansatz nicht erfolversprechend sein, da jede interpretierbare Änderung der Optischen Dichte in den Referenzspektren enthalten sein sollte. Sie wäre dann bereits durch den nichtlinearen Fit aus den Reststrukturen entfernt worden.

Ein Fehler in der Wellenlängeneichung oder der Auflösung eines in den Fit aufgenommenen Referenzspektrums kann sich jedoch in einer charakteristischen Struktur eines Faktors zeigen. Die Abbildung 3.21 zeigt den anhand einer gaußförmigen Absorption simulierten Effekt einer um 10% unterschiedlichen Auflösung zwischen einem Referenzspektrum und einem beobachteten Spektrum. Symmetrisch um das Absorptionsmaximum bildet sich hier ein Maximum und zwei Minima. Bis auf das BrO Spektrum sind alle Referenzspektren mit dem Ballonspektrographen selbst aufgenommen worden und haben dadurch die korrekte Auflösung. Bei der hier vorgestellten Auswertung könnte daher eine Abweichung lediglich beim BrO Spektrum erwartet werden. In der Nähe der beiden Absorptionsmaxima des BrO Spektrums (Abb.3.2 bei  $\lambda=348.8$  nm und 354.7 nm bzw. Kanal 280 und 340) treten allerdings keine symmetrischen Strukturen bei den Faktoren auf (Abb. 3.19), die Faktormuster geben daher keinen Hinweis auf eine Fehlanpassung der Auflösung des BrO Referenzspektrums.

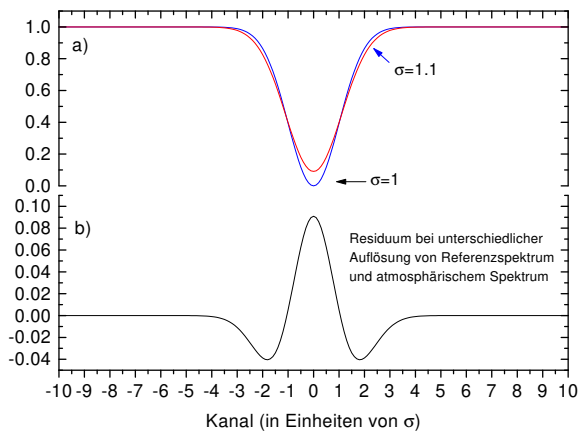


Abbildung 3.21.: Typische Form von Reststrukturen bei Unterschieden in der Auflösung zwischen den Referenzspektren und der Auflösung des Spektrographen

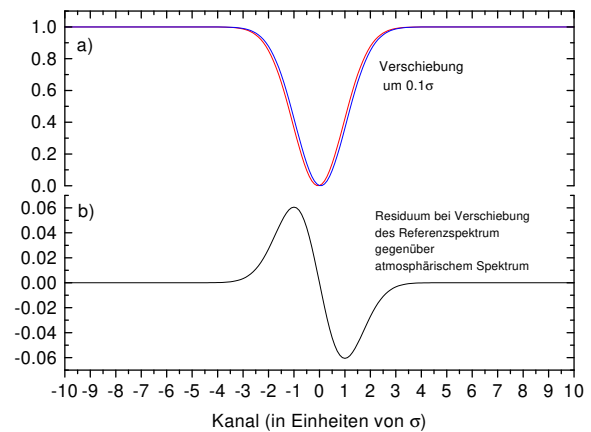


Abbildung 3.22.: Typische Form von Reststrukturen bei gegenüber den atmosphärischen Spektren verschobenen Referenzspektren

Die Abbildung 3.22 zeigt den Effekt der Verschiebung einer gaußförmigen Absorption um  $0.1\sigma$ . Die Differenz der verschobenen Absorptionen führt zu einer näherungsweise sinusförmigen Reststruktur mit einem Nulldurchgang im Maximum der Absorption. Faktor 2 weist in der Nähe der Kanäle 263 und 305 einen Nulldurchgang mit jeweils gleichem Vorzeichen auf, dies liegt in der Nähe der Absorptionsmaxima von  $O_3$  bei Kanal 264 und 306 (Abbildung 3.2). Um Kanal 263 tritt eine näherungsweise

sinusförmige Struktur mit passender Breite auf, dies könnte ein Hinweis für geringfügig zu kürzeren Wellenlängen verschobene O<sub>3</sub> Referenzspektren sein. Eine entsprechende Struktur um Kanal 305 hat nicht die erwartete Breite und insgesamt ist der Anteil der für eine Verschiebung typischen Struktur an der Varianz von Faktor 2 gering, so daß dies nicht als Beleg für eine falsche Wellenlängeneichung der O<sub>3</sub> Referenzspektren gewertet wird.

Darüber hinaus wurde überprüft, ob bis zu Faktor 16, der nur noch 0.09% der Gesamtvarianz bestimmt, ein Faktor auftritt, der nur auf einem Kanal oder wenigen benachbarten Kanälen einen hohen Wert aufweist und somit direkt einem einzelnen Wellenlängenintervall oder einer einzelnen Photodiode zuzuordnen wäre. Ein solcher Faktor könnte nur einen geringen Anteil der Gesamtvarianz verursachen, ließe sich aber dennoch auf eine Ursache zurückführen.

Die bei der Hauptkomponentenanalyse vorgenommene Darstellung der beobachteten Reststrukturen aufgrund von orthogonalen Faktormustern mit sukzessiv maximaler Varianzaufklärung zwar naheliegend, jedoch keineswegs zwingend. Wird die Forderung nach der sukzessiv maximalen Varianzaufklärung aufgegeben, dann sind Rotationstransformationen innerhalb der Faktoren möglich. Die Darstellung der Reststrukturen aufgrund der Koordinaten auf einer Rotationstransformation<sup>7</sup> der ersten 6 Faktormuster würde insgesamt zur gleichen Varianzaufklärung von 96% führen und ist unter diesem Gesichtspunkt äquivalent.

Eine zur leichteren Interpretierbarkeit der Faktormuster angewandte Rotationstransformation ist die sogenannte Varimax-Rotation, hierbei wird die Varianz der quadrierten Faktormuster maximiert. Dies führt dazu, daß die Faktormuster eher Werte um Null oder Werte nahe  $\pm 1$  annehmen und dadurch eventuell leichter einzelnen Kanälen zuzuordnen sind. Eine Varimax-Rotation der Faktoren wurde testweise durchgeführt, führte jedoch zu ähnlichen Faktormustern für die ersten beiden Faktoren und konnte ebensowenig interpretiert werden.

Es werden keine Faktormuster mit einer geringeren als der optischen Auflösung des Spektrographen beobachtet. Die zum sicheren Auffinden der optimalen Fitkoeffizienten durch den nichtlinearen Fit notwendige Dreiecksglättung (Kapitel 3.1.7) hätte allerdings eine systematische Differenz zwischen geraden und ungeraden Kanälen der Photodiodenzeile bereits entfernt. Da für die Auswertung der León-, Kiruna- und Gapspektren jeweils eigene Fraunhoferreferenzspektren verwendet wurden sollte keiner der Faktoren direkt auf einen Unterschied zwischen den Flügen weisen.

Bis hierher ist festzuhalten, daß durch die Hauptkomponentenanalyse zwar zwei Faktoren gefunden wurden, die einen großen Teil der Varianz der Reststruktur bestimmen, diese jedoch noch nicht interpretiert werden konnten.

---

<sup>7</sup>unter Aufgabe der Orthogonalität der Faktormuster sind auch bijektive Lineartransformationen möglich

### 3.3.5. Lineare Regression der Faktorwerte

Neben der kanalweisen Interpretation der Faktoren (Interpretation aufgrund der Form der Faktoren wie im vorigen Abschnitt) kann versucht werden, die Bedeutung der Faktoren über die Koordinaten  $b_{mi}$  (Abbildung 3.17) der Beobachtungen auf den Eigenfaktoren, den „Faktorwerten“, zu erklären. Bei der DOAS entsprechen die Faktorwerte den Fitkoeffizienten, mit denen in den Fit aufgenommene Faktoren gefunden würden, nachdem von den gemessenen optischen Dichten zuvor kanalweise der Mittelwert des Residuums (Abb. 3.18) subtrahiert wurde.

Ändert sich ein Faktorwert stets proportional zu dem Fitkoeffizienten eines Referenzspektrums, oder einem anderen sich während der Beobachtung ändernden Parameters, ist dies ein Hinweis auf einen kausalen Zusammenhang.

Um die möglichen Zusammenhänge systematisch untersuchen, wird ein lineares Modell für die Faktorwerten verwendet, als Prädiktoren für die Faktorwerte stehen die Fitkoeffizienten der Referenzspektren sowie die Flugparameter zur Verfügung. Da im voraus nicht bekannt ist, welche der Prädiktoren hierbei wichtig sind, werden zunächst alle Prädiktoren in die Regression aufgenommen und danach schrittweise die Prädiktoren, die zu der jeweils geringsten Erhöhung von  $R^2$  beigetragen haben<sup>8</sup>, aus der Regression entfernt. Ziel ist ein Modell mit möglichst wenigen Prädiktoren und dennoch hohem  $R^2$ . Diese Methode wird als schrittweise lineare Regression bezeichnet.

#### Beschreibung der Prädiktoren

In die Regressionsanalyse sind die Fitkoeffizienten des Fraunhoferspektrums, des  $\text{NO}_2$ , des  $\text{BrO}$  und des  $\text{O}_4$  aufgenommen. Für  $\text{O}_3$  werden die beiden Fitkoeffizienten für  $\text{O}_3(-80^\circ\text{C})$  und  $\text{O}_3(-20^\circ\text{C})$  und die Summe der optischen Dichte beider Spektren, bezeichnet als  $\text{O}_3$ , verwendet. Um einen möglichen Einfluß der Verschiebung des Spektrographen auf die Reststruktur zu untersuchen, werden die Verschiebungs- und Dehnungskoeffizienten für den angefitzten Satz von Spektren als Prädiktoren aufgenommen. Für den Fall, daß die Wellenlängenverschiebung der optische Abbildung bei einem einzelnen Spurenstoff zu einer spezifischen Reststruktur geführt hat, werden die mit der Verschiebung multiplizierten Spurenstofffitkoeffizienten ebenfalls als Prädiktoren verwendet.

---

<sup>8</sup> $R^2$  – quadrierter Korrelationskoeffizient zwischen Modell und modellierten Daten  $R^2 = \frac{[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(m_i - \bar{m})]^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2 \sum (m_i - \bar{m})^2}$

Weitere Prädiktoren sind die Beobachtungsparameter  $\frac{\text{Luftmoleküle}}{\text{Volumen}} \cdot \text{Lichtweg}$ ,  $\left(\frac{\text{Luftmoleküle}}{\text{Volumen}}\right)^2 \cdot \text{Lichtweg}$ , Flughöhe, troposphärische Lichtweglänge und Sonnenzenitwinkel. Zur Unterscheidung der Flüge werden zusätzlich binäre Parameter für León, Kiruna und Gap eingeführt (León = 1 während des Fluges in León, 0 sonst, usw.), zur Unterscheidung von Aufstiegs- und Okkultationsmessungen wird der Prädiktor  $SZW > 90$  eingeführt. Die Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über die Prädiktoren. Prädiktoren, zwischen denen ein kausaler Zusammenhang besteht oder vermutet werden kann, sind hier zeilenweise angeordnet.

Fitkoeffizient	Verschiebung · Fitkoeffizient	Beobachtungsparameter	Binäre Parameter
<i>Fraunhofer</i>	<i>Verschiebung · Fraunhofer</i>	$\frac{\text{Luftmoleküle}}{\text{Volumen}} \cdot \text{Lichtweg}$	
<i>O<sub>3</sub>(-80°C)</i>	<i>Verschiebung · O<sub>3</sub>(-80°C)</i>		
<i>O<sub>3</sub>(-20°C)</i>	<i>Verschiebung · O<sub>3</sub>(-20°C)</i>		
<i>O<sub>3</sub></i>	<i>Verschiebung · O<sub>3</sub></i>		
<i>O<sub>4</sub></i>		$\left(\frac{\text{Luftmoleküle}}{\text{Volumen}}\right)^2 \cdot \text{Lichtweg}$	
<i>NO<sub>2</sub></i>	<i>Verschiebung · NO<sub>2</sub></i>		
<i>BrO</i>	<i>Verschiebung · BrO</i>		
<i>Verschiebung</i>		<i>Flughöhe</i>	
<i>Dehnung</i>		<i>troposphärische Lichtweglänge</i>	
		<i>Sonnenzenitwinkel</i>	<i>(SZW &gt; 90°)</i>
			<i>León, Kiruna, Gap</i>

Tabelle 3.1.: Prädiktoren für die Regression

Da sich für einige Kombinationen von Prädiktoren eine physikalische Begründung finden lassen, werden Regressionen mit bis zu drei Prädiktoren untersucht. Die schrittweise Regression<sup>9</sup> findet für eine gegebene Zahl von Prädiktoren das im  $R^2$  Sinne beste lineare Modell aus den 89400 möglichen Kombinationen.

<sup>9</sup>Prozedur REG mit den Optionen RSQUARE SELECTION=RSQUARE COLLIN des SAS-Statistikpaketes [SAS Institute Inc. 1988b]

#### Ergebnisse der schrittweisen linearen Regression

Tabelle 3.2 zeigt eine Zusammenfassung der schrittweisen Regression. Angeführt ist jeweils das Modell mit höchstem  $R^2$  für eine gegebene Zahl an Prädiktoren. Modelle mit den nächstbesten Prädiktoren sind der Vollständigkeit halber ebenfalls mit in die Tabelle aufgenommen.

Für die ersten beiden Faktoren sind die Regressionskoeffizienten angegeben, für die weiteren Faktoren symbolisiert  $f(A, B, C)$ , daß der Faktor als lineare Funktion der Prädiktoren A, B und C mit einem zusätzlichen Offset approximiert wird. Über die Regression können sowohl Faktor 1 als auch Faktor 2 einzelnen Prädiktoren zugeordnet werden.

Der einen Varianzanteil von 57% der Reststrukturen aufklärende Faktor 1 kann mit  $R^2=0.95$  durch eine lineare Funktion eines einzigen Prädiktors, des Fraunhoferfitkoeffizienten, bestimmt werden. Der nächstbeste Prädiktor Flughöhe kann nur  $R^2=0.74$  bestimmen, so daß der Fraunhoferfitkoeffizient mit deutlichem Abstand das beste Modell mit einem Prädiktor ist. Durch das erreichte hohe  $R^2$  erübrigt sich die Untersuchung von Modellen mit mehreren Prädiktoren: die Hinzunahme eines weiteren Prädiktors  $O_4$  führt zwar zu einer Erhöhung auf  $R^2=0.985$ ; die Auswahl von  $O_4$  als zweiten Prädiktor scheint jedoch willkürlich, da auch mit mehreren anderen Prädiktoren  $R^2 > 0.97$  erreicht werden kann und die maximale Erhöhung für  $R^2$  nur 0.03 beträgt.

Faktor 2 läßt sich mit  $R^2 > 0.95$  durch Ozonprädiktoren erklären, die in die Regression aufgenommene optische Dichte des  $-80^\circ\text{C}$  Ozons oder der gesamten optischen Dichte des Ozons führen hier zu fast identischem  $R^2$ . Das beste Modell mit zwei Prädiktoren ist eine Linearkombination des  $-80^\circ\text{C}$  und des  $-20^\circ\text{C}$  Ozons. Faktor 2 kann so wahrscheinlich den Ozonreferenzen zugeschrieben werden.

Die Zuordnung des Faktors 3 scheint dagegen kaum möglich, der beste einzelne Prädiktor, die Verschiebung des Spektrographen multipliziert mit dem BrO Fitkoeffizient, erreicht hier lediglich  $R^2 = 0.42$ . Unter Hinzunahme eines weiteren Prädiktors für den Flug in León steigt  $R^2$  zwar auf 0.64, allerdings werden auch mit anderen Prädiktorenkombinationen ähnliche Werte erreicht. Auffällig hierbei ist, daß in das Modell mit zwei Prädiktoren nur sich in der Troposphäre stark ändernde Prädiktoren aufgenommen werden und die besten Modelle mit zwei Prädiktoren stets den Parameter für den Flug von León enthalten.

Faktor 4 zeigt ein etwas größeres  $R^2$  von jeweils  $> 0.5$  mit drei sich in der Troposphäre stark ändernden Prädiktoren, der Lichtweglänge durch die Troposphäre, der druckbedingten Verschiebung des Spektrums und der Verschiebung des Spektrums multipliziert mit dem Fraunhoferfitkoeffizienten. Die Hinzunahme des binären Prädiktors Kiruna für den Flug von Kiruna erhöht  $R^2$  auf  $> 0.7$  und könnte auf eine in Kiruna auftretende troposphärische Ursache hindeuten. In Anbetracht des geringen durch Faktor 4 aufgeklärten Varianzanteiles der Reststruktur sollte diese Korrelation allerdings nicht überbewertet werden.

Faktor 5 und Faktor 6 können durch einen einzelnen Prädiktor nur mit einem sehr geringen  $R^2 \leq 0.132$  erklärt werden. Insbesondere bei Faktor 6 (und 7) führt auch die Hinzunahme eines zweiten und dritten Prädiktors lediglich auf ein  $R^2 = 0.43$  (bzw. 0.34). Dies deutet darauf hin, daß diese und die folgenden Faktoren dem Rauschen der Reststruktur zugeordnet werden können.



### 3.3. Spektrale Reststrukturen

Faktor- nummer	erklärter Varianzanteil	Prädik- toren	$R^2$	Regression
1	57%	1	<b>0.951</b>	Faktor 1 $\simeq (155.3 \pm 1.1) \cdot \text{Fraunhofer} - (155.1 \pm 1.1)$
1	57%	1	0.744	Faktor 1 $\simeq f(\text{Flughöhe})$
1	57%	2	0.985	Faktor 1 $\simeq f(\text{Fraunhofer}, O_4)$
1	57%	2	>0.973	für Faktor 1 $\simeq f(\text{Fraunhofer}, \frac{\text{Luftmoleküle}}{\text{Volumen}} \cdot \text{Lichtweg}),$ $f(\text{Fraunhofer}, O_3(-80^\circ\text{C})), f(\text{Fraunhofer}, O_3)$ $f(\text{Fraunhofer}, \text{BrO})$
2	31%	1	<b>0.9545</b>	Faktor 2 $\simeq (76.2 \pm 0.5) \cdot O_3 - (0.681 \pm 0.008)$
2	31%	1	<b>0.9543</b>	Faktor 2 $\simeq (109.8 \pm 0.7) \cdot O_3(-80^\circ\text{C}) - (0.697 \pm 0.008)$
2	31%	1	0.857	Faktor 2 $\simeq f(O_4)$
2	31%	1	0.79	Faktor 2 $\simeq f(\text{BrO})$
2	31%	1	0.62	Faktor 2 $\simeq f(\text{NO}_2)$
2	31%	1	0.62	Faktor 2 $\simeq f(\text{Dehnung})$
2	31%	1	0.50	Faktor 2 $\simeq f(O_3(-20^\circ\text{C}))$
2	31%	2	0.9844	Faktor 2 $\simeq f(O_3(-80^\circ\text{C}), O_3(-20^\circ\text{C}))$
3	4.2%	1	0.42	Faktor 3 $\simeq f(\text{Verschiebung} \cdot \text{BrO})$
3	4.2%	1	0.33	Faktor 3 $\simeq f(\text{Verschiebung} \cdot O_3(-80^\circ\text{C}))$
3	4.2%	1	0.32	Faktor 3 $\simeq f(\text{León})$
3	4.2%	1	0.31	Faktor 3 $\simeq f((\frac{\text{Luftmoleküle}}{\text{Volumen}})^2 \cdot \text{Lichtweg})$
3	4.2%	2	0.637	Faktor 3 $\simeq f(\text{Verschiebung} \cdot \text{BrO}), \text{León})$
3	4.2%	2	0.629	Faktor 3 $\simeq f((\frac{\text{Luftmoleküle}}{\text{Volumen}})^2 \cdot \text{Lichtweg}, \text{León})$
3	4.2%	2	0.595	Faktor 3 $\simeq f(\text{Verschiebung} \cdot O_3(-80^\circ\text{C}), \text{León})$
3	4.2%	2	>0.53	für Faktor 3 $\simeq f(\text{Verschiebung} \cdot \text{Fraunhofer}, \text{León}),$ $f(\text{Verschiebung}, \text{León}),$ $f(\text{Verschiebung} \cdot \text{NO}_2, \text{León}),$ $f(\text{Verschiebung} \cdot O_3, \text{León})$
3	4.2%	3	0.81	Faktor 3 $\simeq f(\text{Fraunhofer}, \text{NO}_2, \text{BrO})$
4	2.1%	1	0.54	Faktor 4 $\simeq f(\text{Troposphärenlichtweg})$
4	2.1%	1	0.502	Faktor 4 $\simeq f(\text{Verschiebung})$
4	2.1%	1	0.501	Faktor 4 $\simeq f(\text{Verschiebung} \cdot \text{Fraunhofer})$
4	2.1%	2	0.737	Faktor 4 $\simeq f(\text{Verschiebung}, \text{Kiruna})$
4	2.1%	2	0.736	Faktor 4 $\simeq f(\text{Verschiebung} \cdot \text{Fraunhofer}, \text{Kiruna})$
4	2.1%	3	0.76	Faktor 4 $\simeq f(\text{Verschiebung} \cdot \text{Fraunhofer}, \text{Kiruna}, O_3, -20^\circ\text{C})$
5	1.1%	1	0.132	Faktor 5 $\simeq f(O_3(-20^\circ\text{C}))$
5	1.1%	1	0.126	Faktor 5 $\simeq f(\text{Troposphärenlichtweg})$
5	1.1%	2	0.62	Faktor 5 $\simeq f(O_3(-20^\circ\text{C}), \text{NO}_2)$
5	1.1%	2	0.42	Faktor 5 $\simeq f(\text{Fraunhofer}, \text{Gap})$
5	1.1%	3	$\approx 0.76$	für Faktor 5 $\simeq f(O_3(-20^\circ\text{C}), \text{NO}_2, \text{Troposphärenlichtweg}),$ $f(O_3(-20^\circ\text{C}), \text{NO}_2, \text{Verschiebung}),$ $f(O_3(-20^\circ\text{C}), \text{NO}_2, \text{Verschiebung} \cdot \text{Fraunhofer})$
6	0.7%	1	0.070	Faktor 6 $\simeq f(\text{BrO})$
6	0.7%	2	0.34	Faktor 6 $\simeq f(\text{BrO}, O_4)$
6	0.7%	3	0.43	Faktor 6 $\simeq f(\text{BrO}, O_4, \text{Troposphärenlichtweg})$
7	0.6%	1	0.15	Faktor 7 $\simeq f(\text{Verschiebung})$
7	0.6%	2	0.25	Faktor 7 $\simeq f(\text{Verschiebung}, \text{Verschiebung} \cdot \text{NO}_2)$
7	0.6%	3	0.34	Faktor 7 $\simeq f(\text{Verschiebung}, \text{Verschiebung} \cdot \text{NO}_2), \text{NO}_2$

Tabelle 3.2.: Regression der Flugparameter und Fitkoeffizienten auf die Faktorwerte. Die Regressionen mit jeweils dem jeweils höchstem  $R^2$  und die mit nächstbesten  $R^2$  oder höherer Prädiktorenzahl sind angeführt

#### Mögliche numerische Probleme

Während der Ballonflüge zeigen einige der Prädiktoren einen ähnlichen Verlauf "Kolinearität", so beginnen einige Fitkoeffizienten aus den Abbildungen 3.4 - 3.6 mit einem anfänglich hohem Wert jeweils zu Beginn des Fluges, weisen dann ein Minimum auf und steigen gegen Ende des Fluges erneut an. Bei Regressionen mit mehreren Prädiktoren kann eine hohe Kolinearität der Prädiktoren untereinander zu numerischer Instabilität der Regression und zu Suppressionseffekten führen, das heißt, ein eigentlich wichtiger Prädiktor wird zugunsten eines weiteren unterdrückt. Für die verwendeten Prädiktoren wird erst ab einer Anzahl von mehr als drei Prädiktoren ein deutlicher Anstieg der Kollinearität der Prädiktoren beobachtet (Option COLLIN der Prozedur REG). Die Aussagen dieses Kapitels sind hiervon nicht betroffen, da die Faktoren 1 und 2 bereits mit einzelnen Prädiktoren ein hohes  $R^2$  erreichen und für die weiteren Faktoren keine plausiblen Modelle mit mehreren Prädiktoren gefunden wurden. Mit den Koeffizienten  $O_3$  und mit dem binären Parameter für Gap sind Prädiktoren in die Regression aufgenommen, die sich als Linearkombinationen anderer Prädiktoren ( $O_3(-80^\circ\text{C})$  und  $O_3(-20^\circ\text{C})$  bzw. León und Kiruna) darstellen lassen. Diese perfekte Kolinearität von Prädiktoren mit einer Linearkombination anderer wird innerhalb des Regressionsalgorithmus erkannt und durch wechselseitigen Ausschluß umgangen.

Durch die Kolinearität der Prädiktoren untereinander und dadurch, daß die Prädiktoren oft keine Normalverteilung zeigen, läßt sich, insbesondere bei Ballonflügen, aus der Regression keine Aussage darüber ableiten, wie wahrscheinlich eine tatsächliche Korrelation gefunden wurde. Der durch das Statistikpaket SAS ausgegebenen Wahrscheinlichkeit von  $< 10^{-300}$ , daß die hohen Werte für  $R^2$  bei Faktor 1 und 2 durch unkorrelierte normalverteilte Prädiktoren zufällig erreicht worden sein könnten, ist somit keine Bedeutung beizumessen.

#### Interpretation

Die schrittweise Regression liefert einen deutlichen Hinweis auf die Zuordnung von Faktor 1 zum Fraunhoferfitkoeffizienten. Mit einer vom Instrument aufgelösten optischen Dichte des Fraunhoferspektrums von etwa 1 sind die durch atmosphärische Absorptionen bedingten optischen Dichten typisch um einen Faktor 100 kleiner (Abb. 3.2). Dies macht plausibel, daß Faktor 1 gerade durch den Fraunhoferfitkoeffizienten bestimmt werden kann. Um eine genauere Untersuchung der mit dem Fraunhoferstrukturen verbundenen Reststrukturen zu ermöglichen, sollte im nichtlinearen Fit des Programmpaketes MFC der Fraunhoferfitkoeffizient auf einen konstanten Wert gesetzt werden können. Erst die Methode der Faktorenanalyse erlaubt, den durch Faktor 1 überdeckten etwa halb so „großen“ Beitrag des zweiten Faktors zu interpretieren.

Der hohe Korrelationskoeffizient für den Faktor 2 mit den Ozonfitkoeffizienten kann zwar keinen kausalen Zusammenhang beweisen, die Zuordnung ist dennoch plausibel. Für den Faktor 2 ergibt sich folgende Begründung: In dem durch die BrO Absorptionsstrukturen vorgegebenen Fitbereich sind die Absorptionstrukturen des Ozons temperaturabhängig. Um diese Temperaturabhängigkeit in erster Näherung zu berücksichtigen werden zwei Ozon Referenzspektren, die bei jeweils  $-80^\circ\text{C}$  und  $-20^\circ\text{C}$  gemessen wurden, in den nichtlinearen Fit aufgenommen. Die tatsächliche atmosphärische  $O_3$ -Absorption läßt sich durch diese Spektren nur unzureichend modellieren. Wie Messungen durch Ozonsonden zeigen, (Anhang A.17 bis A.19), beträgt die stratosphärische

Ozontemperatur während der Flüge typisch  $-70^{\circ}\text{C}$  bis  $-50^{\circ}\text{C}$ , so daß die verwendeten Ozonspektren nur eine Näherung darstellen. Für die folgenden Flüge wurden für Ozon erneut Laborreferenzspektren mit geringerer Temperaturabstufung aufgenommen. Als weitere Ursache wäre ein zur Ozonkonzentration proportionaler Spurenstoff ebenfalls möglich, Faktor 2 zeigt allerdings keine bekannte Absorptionsstruktur. Hier kämen vorwiegend stratosphärische und damit eher niedermolekulare Absorber in Betracht, da der Faktor 2 insgesamt einen hohen Anteil der Varianz der Reststrukturen erklärt und troposphärische Lichtwege dafür einen zu geringen Anteil an den Reststrukturen aufweisen (vgl. Abb. 4.26). Das sich mit der Kanalnummer vergleichsweise langsam ändernde Faktormuster 2 schließt ein zu geringes Signal zu Rauschverhältnis<sup>10</sup> der Ozonspektren als Ursache aus.

Weitere Ergebnisse der schrittweisen Regression ergeben sich auch dadurch, daß für die durch Hauptkomponentenanalyse bestimmten Faktoren *keine* hohen Korrelationen der Faktorwerte mit folgenden einzelnen Prädiktoren gefunden wird:

- a)  $\frac{\text{Luftmoleküle}}{\text{Volumen}}$  · Lichtweg,
- b)  $\left(\frac{\text{Luftmoleküle}}{\text{Volumen}}\right)^2$  · Lichtweg,
- c) NO<sub>2</sub> Fitkoeffizient,
- d) Troposphärenlichtweglänge,
- e) Verschiebung und Dehnung der optischen Abbildung des Spektrographen.

Mit a) wird die Abschätzung, daß der Ring-Effekt bei Direktlicht Ballonspektren zu vernachlässigen ist [Bauer 1997] und auch [Pundt et al. 1998] unterstützt.

Der Punkt b) deutet darauf hin, daß keine Absorptionen durch Kollisionskomplexe, deren Absorptionsquerschnitt eine quadratische Druckabhängigkeit aufweisen würde, zu den Reststrukturen beitragen. Hier können allerdings nur solche Absorptionen erkannt werden, die nicht bereits durch Linearkombinationen der Referenzspektren und des angefitzten Polynoms modelliert werden können. So wurden die „breitbandigen“ Strukturen des O<sub>4</sub> (Abschnitt 3.1.3) durch das in den Fit aufgenommene Polynom bereits entfernt.

Das Ergebnis c) ist zunächst überraschend, da während der Flüge differentielle optische Dichten für das NO<sub>2</sub> Spektrum von einigen  $10^{-2}$  beobachtet wurden. Durch den I<sub>0</sub>-Effekt (Abschnitt 3.1.9) wird gerade beim NO<sub>2</sub> Spektrum, das eine hohe Modulation innerhalb kleiner Wellenlängenintervalle aufweist, eine zum NO<sub>2</sub> Fitkoeffizient proportionale Struktur erwartet. Die Faktoren 3, 4 und 5, die durch den I<sub>0</sub>-Effekt verursachte Strukturen enthalten könnten, sind bedingt durch die Hauptkomponentenanalyse orthogonal zu den Faktoren 1 und 2. Die Orthogonalität ist durch die Methode der Hauptkomponentenanalyse und nicht durch ein physikalisches Modell bedingt, durch die Einschränkung auf jeweils orthogonale Faktoren wird jedoch ein möglicherweise vorhandener Zusammenhang mit den Prädiktoren nicht gefunden. Daß keine hohe Korrelation eines Faktors mit dem NO<sub>2</sub> Fitkoeffizienten gefunden wird, bedeutet daher nicht, daß etwa der durch einen I<sub>0</sub>-Effekt bedingte Varianzanteil kleiner als der von Faktor 6 wäre. Vielmehr müßten alle Linearkombinationen der nicht

<sup>10</sup>Ein zu geringes Signal zu Rauschverhältnis eines Referenzspektrums kann sich als ein zum jeweiligen Fitkoeffizienten proportionalen Faktor auswirken

### 3. Auswertung der Meßspektren

erklärten Faktoren auf eine Korrelation mit dem  $\text{NO}_2$  Fitkoeffizient überprüft werden. Mit der Methode der kanonischen Korrelation [*Hotelling* 1936] (z. B. in der Prozedur CANCORR des SAS-Statistikpaketes) existiert hierzu zwar ein Verfahren, durch die zusätzlichen Freiheitsgrade der Linearkombination steigt jedoch die Wahrscheinlichkeit, daß sich zufällig eine hohe (oder höhere) Korrelation mit dem  $\text{NO}_2$  Fitkoeffizient ergibt. Zudem sind speziell bei ballongestützten DOAS Messungen die Variablen nicht normalverteilt. Eine Abschätzung für die Obergrenze des durch den  $I_0$ -Effekt verursachten Varianzanteiles läßt sich dennoch durch die Summe der Varianzanteile der nicht erklärten Faktoren 3, 4 und 5 geben, sie beträgt 7.3%.

Eine Korrelation mit d) hätte einen Hinweis auf eine nicht in den Referenzspektren enthaltene troposphärische Absorption gegeben. Während der hier betrachteten Ballonflüge überwiegen stratosphärische Lichtwege, troposphärische Spurengase tragen nur bei einem Teil der Messungen und unter relativ kurzen Lichtwegen zu Absorptionen bei, da die Ballongondel jeweils erst in einigen km Flughöhe auf die Sonne ausgerichtet wurde (vgl. Abb. 4.5 und 4.8). Troposphärische Absorptionen verursachen daher nur eine vergleichsweise geringe Varianz der Reststrukturen während der gesamten Meßdauer und würden hier vermutlich nicht gefunden. Für eine gezielte Suche nach troposphärischen Absorptionen müßte aus dem gesamten Satz von Reststrukturen eine Auswahl getroffen werden, bei der möglichst hohe Unterschiede in der troposphärischen Absorption vermutet werden. Eine Hauptkomponentenanalyse speziell über diese Auswahl könnte dann Faktoren bestimmen, die durch diese Absorptionen verursacht sind.

Der Befund e) weist nach, daß die in den Abschnitten 3.2.3 und 3.2.4 dokumentierten geringen Änderungen der optischen Abbildung des Spektrographen nur einen vernachlässigbar kleinen Anteil der Reststrukturen verursachen.

## 4. Bestimmung der BrO Konzentrationsprofile

Kapitel 4 beschäftigt sich mit der Umrechnung der in den Spektren bestimmten BrO Säulendichten in ein vertikales Konzentrationsprofil.

Nach einer schematischen Beschreibung der Sichtgeometrie werden die Flugtrajektorien dreier Flüge in Abschnitt 4.2 vorgestellt. Es folgen die gemessenen BrO Säulendichten in Abschnitt 4.3. Abschnitt 4.4 gibt einen Überblick über die Schritte bis zum Konzentrationsprofil. In Abschnitt 4.5 wird über eine Regression die mittlere BrO Konzentration oberhalb der Ballongipfelhöhe bestimmt. Nach Vorstellung der Luftmassenfaktormatrizen der Flüge in Abschnitt 4.6 wird in Abschnitt 4.7 die Invertierung der Luftmassenfaktormatrix als Methode zur Bestimmung der Konzentrationsprofile beschrieben. Nach einem Blick auf alternative Verfahren in Abschnitt 4.8 zeigt Abschnitt 4.9 die über zwei verschiedene Methoden bestimmten Konzentrationsprofile. In Abschnitt 4.10 werden die auf eine vertikale BrO Säule umgerechneten Konzentrationsprofile angegeben und mit einem Vergleich bisheriger stratosphärischer BrO Messungen in Abschnitt 4.11 endet dieses Kapitel.

### 4.1. Sichtgeometrie

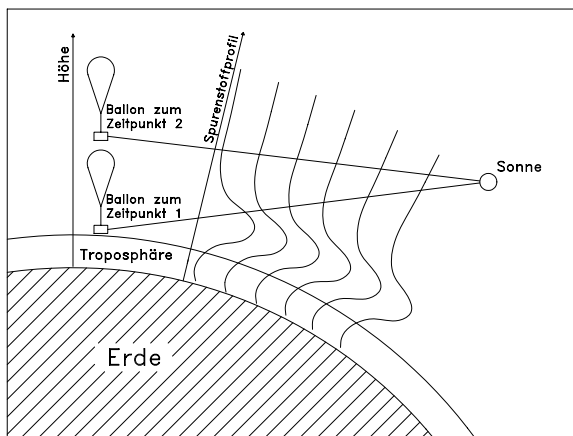


Abbildung 4.1.: Sichtgeometrie während des Ballonaufstieges [Osterkamp 1997]

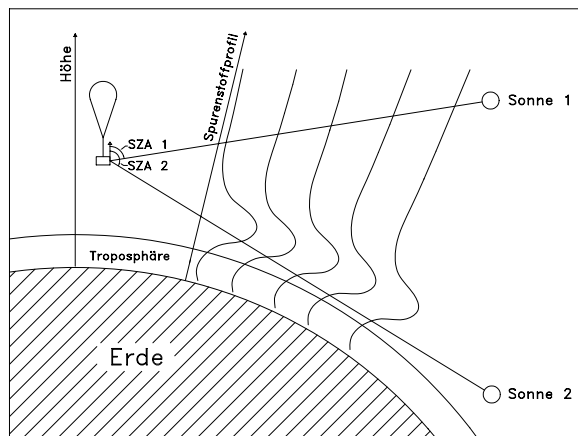


Abbildung 4.2.: Sichtgeometrie während des Sonnenuntergangs [Osterkamp 1997]

Die Abbildung 4.1 zeigt die schematisierte Sichtgeometrie während eines Ballonaufstieges. Die Sichtlinie zwischen Ballon und der Sonne enthält verschiedene Anteile des Spurenstoffprofils.

#### 4. Bestimmung der BrO Konzentrationsprofile

Die Abbildung 4.2 zeigt die Sichtgeometrie während des Sonnenuntergangs oder während des Sonnenaufgangs bei konstanter Höhe des Balloninstrumentes, auch hier schneidet die Sichtlinie verschiedene Anteile des Spurenstoffprofils. Photochemisch aktive Spurengase ändern ihre Konzentration während der Okkultation und weisen so ein vom lokalen Sonnenzenitwinkel abhängiges Konzentrationsprofil auf. Ein durch Photochemie verändertes Spurenstoffprofil kann mithilfe eines Chemiemodels auf ein Profil bei  $90^\circ$  Sonnenzenitwinkel umgerechnet werden, indem der Lichtweg dem jeweiligen „chemical enhancement“ entsprechend gewichtet wird.

In der Dissertation von *Harder* [1999] wird anhand eines Chemiemodelles und berechneter Photolyseraten eine Korrektur des chemical enhancement vorgenommen. Die dort vorgestellten Ergebnisse weisen nach, daß die Änderungen der BrO Konzentration durch die Photochemie während der Ballonaufstiegsmessungen zu vernachlässigen sind.

## 4.2. Flugtrajektorien des Balloninstrumentes

Während meiner Dissertation konnten mit dem Balloninstrument fünf Flüge mit jeweils unterschiedlicher wissenschaftlicher Zielsetzung durchgeführt werden. Die Auswertung der ersten drei Flüge ist Thema dieser Arbeit. Der erste Flug León 96/11/23 fand im Spätherbst in mittleren Breiten zur Messung eines „typischen“ Konzentrationsprofils statt. Der zweite Flug Kiruna 97/02/14 wurde im Frühjahr nördlich des Polarkreises zur Untersuchung der Chemie innerhalb und am Rand des Polarwirbels gestartet. Zusätzliches Ziel war hier die Validierung von  $\text{NO}_2$  Konzentrationsprofilen, die mit dem ILAS Instrument auf dem japanischen Forschungssatelliten ADEOS bestimmt wurden [*Kanzawa et al.* 1995]. Der dritte im Hochsommer durchgeführte Flug Gap 97/06/20 wurde erneut in mittleren Breiten zur Untersuchung der morgendlichen Chemie vorgenommen.

### León

Abbildung 4.3 zeigt eine Karte mit der Flugtrajektorie während des Fluges von León. Für einige der Messungen ist die Sichtlinie zwischen Ballon und Sonne eingezeichnet soweit sie unterhalb einer Höhe von 40 km liegt. Für die Okkultationsmessungen sind die Tangentenpunkte des Lichtweges markiert, hier erreicht die Sichtlinie die niedrigste Höhe und der lokale Sonnenzenitwinkel beträgt  $90^\circ$ . In den Luftschichten der Tangentenhöhe werden besonders lange Lichtwege durchlaufen, die Spurenstoffkonzentrationen in Tangentenhöhe tragen dadurch besonders stark zu der jeweiligen Messung bei.

Für den Flug von León kompensiert die Fluggeschwindigkeit des Balloninstrumentes teilweise die Änderungen des Lichtweges durch den Sonnenuntergang, so daß die spektroskopierten Luftmassen relativ nahe beieinander liegen. Der Flug von León mußte noch vor der Beobachtung der letztmöglichen Spektren beendet werden, um eine Landung des Ballon in der Nähe einer Schnellstraße bzw. eines dichter besiedelten Gebietes zu vermeiden.

Abbildung 4.4 zeigt den Sonnenzenitwinkel und den Längengrad des Balloninstrumentes während des Meßfluges. Über den Längengrad ist eine Zuordnung der jeweiligen Zeit und des Sonnenzenitwinkels zu der Flugtrajektorie aus Abbildung 4.3 möglich. Bei

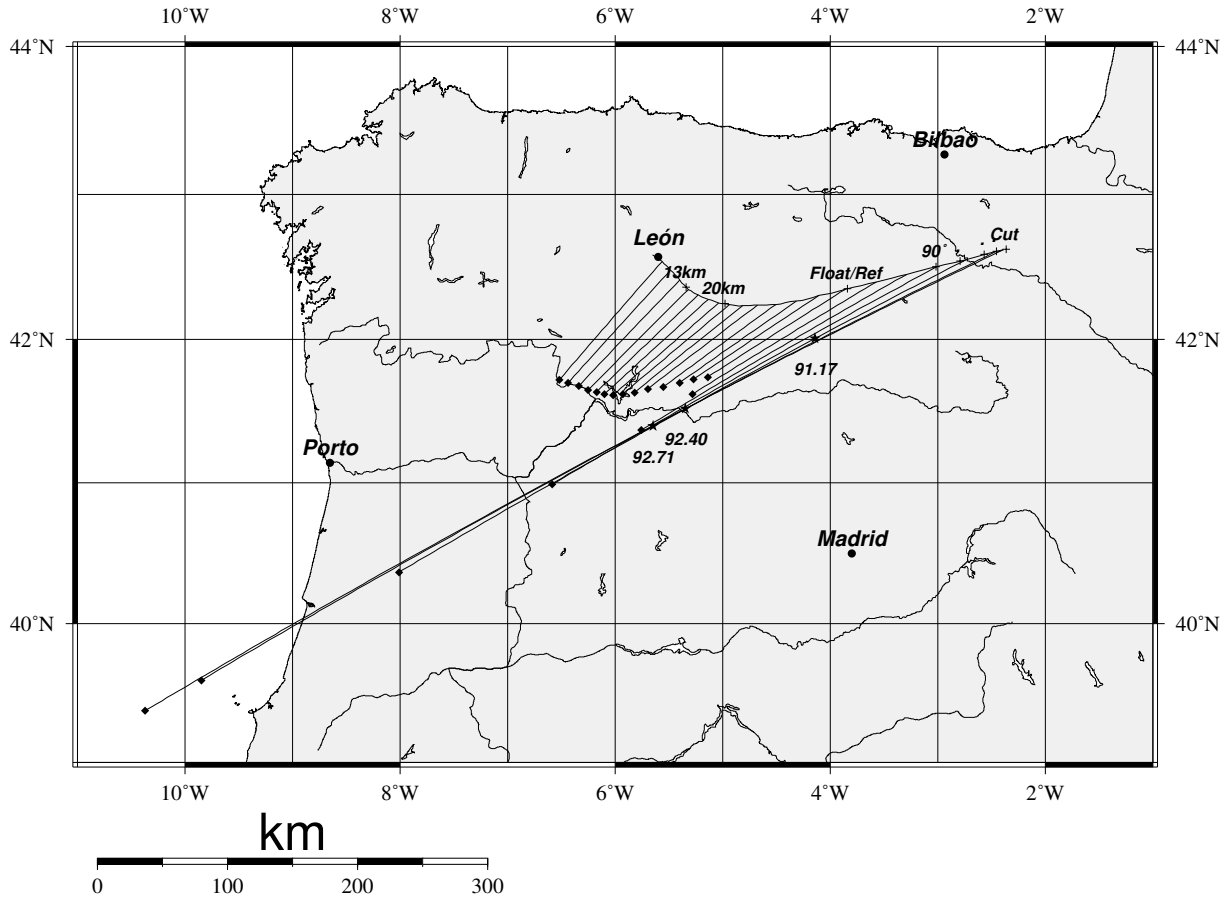


Abbildung 4.3.: León 96/11/23 Karte mit Flugtrajektorie und Lichtwegen [Harder 1998]. Das Symbol  $\blacklozenge$  markiert die Koordinaten, an denen der Lichtweg eine Höhe von 40 km erreicht. Für Sonnenzenitwinkel größer als  $90^\circ$  sind die Tangentenpunkte des Lichtweges mit  $\star$  und dem jeweiligen Sonnenzenitwinkel gekennzeichnet

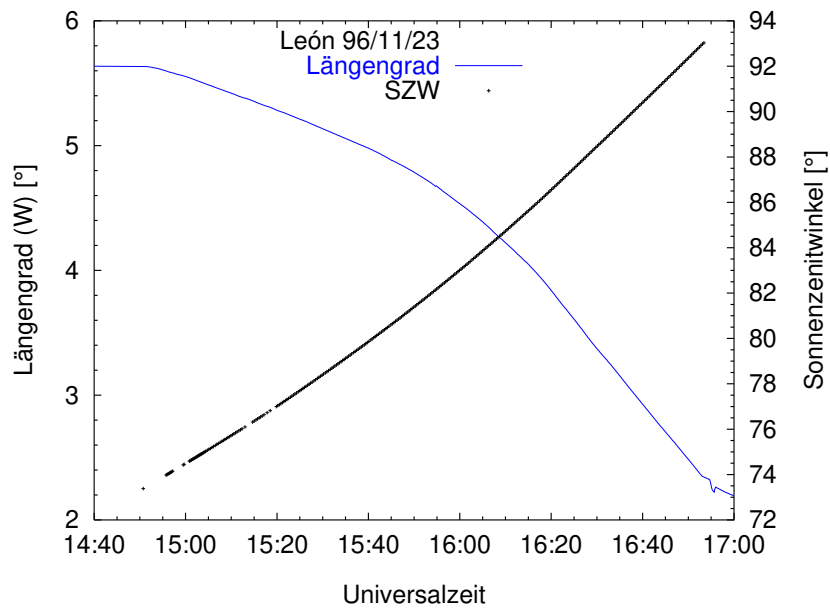


Abbildung 4.4.: León: Sonnenzenitwinkel und Längengrad über der Zeit

#### 4. Bestimmung der BrO Konzentrationsprofile

dem herbstlichen Flug dauert der Sonnenuntergang etwa  $5.3 \text{ min}/^\circ\text{SZW}$ .

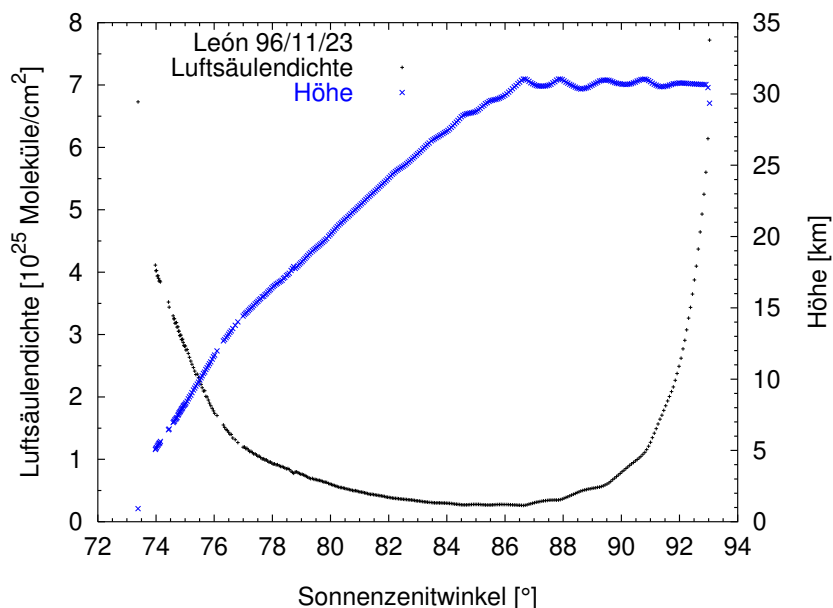


Abbildung 4.5.: León: Flughöhe und Luftsäulendichte im Lichtweg über dem Sonnenzenitwinkel. Die Meßpunkte entsprechen jeweils einem aufgenommenen Spektrum

Abbildung 4.5 zeigt die Flughöhe des Instrumentes und die Luftsäulendichte für die Messungen während des Fluges. Eine stabile Einkoppelung des Sonnenlichtes wurde erstmals bei etwa 5 km erreicht, während des Aufstieges in der Troposphäre ging die Ausrichtung der Lichteinkoppelung auf die Sonne mehrfach kurz verloren (Unterbrechungen der Graphen von Abb. 4.5). Die ersten Messungen beginnen mit einer Luftsäulendichte von  $4.1 \times 10^{25}$  Luftmoleküle/cm<sup>2</sup>. Dies entspricht etwa der doppelten Luftsäulendichte, die bei einem Luftdruck von 1013 hPa aus Meereshöhe bei senkrecht stehender Sonne beobachtet würde ( $2.15 \times 10^{25}$  Luftmoleküle/cm<sup>2</sup>).

Die Änderung der Aufstiegs geschwindigkeit des Ballons bei Eintritt in die stabile Temperaturschichtung der Stratosphäre gibt einen Anhaltspunkt für die Höhe der Tropopause. Die geringste Luftsäulendichte wird beim ersten Erreichen der größten Flughöhe unter einem Sonnenzenitwinkel von  $86.4^\circ$  beobachtet, das hierbei aufgenommene Spektrum dient als Fraunhoferreferenz. In den darauf folgenden Okkultationsspektren steigt die Luftsäulendichte im Lichtweg erneut auf etwa den doppelten Wert der ersten Messungen an.

### Kiruna

Abbildung 4.6 zeigt die Flugtrajektorie während des Fluges beginnend bei Esrange nahe Kiruna in Schweden über Finnland nach Russland. Die gesamte Flugtrajektorie liegt in einer Region nördlich des Polarkreises in der Nähe des Polarwirbels. In der Karte ist deshalb zusätzlich die sogenannte potentielle Vortizität (PV) in einer Höhe von etwa 18 km eingetragen (475 K potentieller Temperatur). Die potentielle Vortizität ist einer von mehreren Parametern, die sich an dem Rand des polaren Wirbels ändern, hier wird sie dazu verwendet, die Lage der spektroskopierten Lichtwege relativ zum Polarwirbel zu bestimmen.



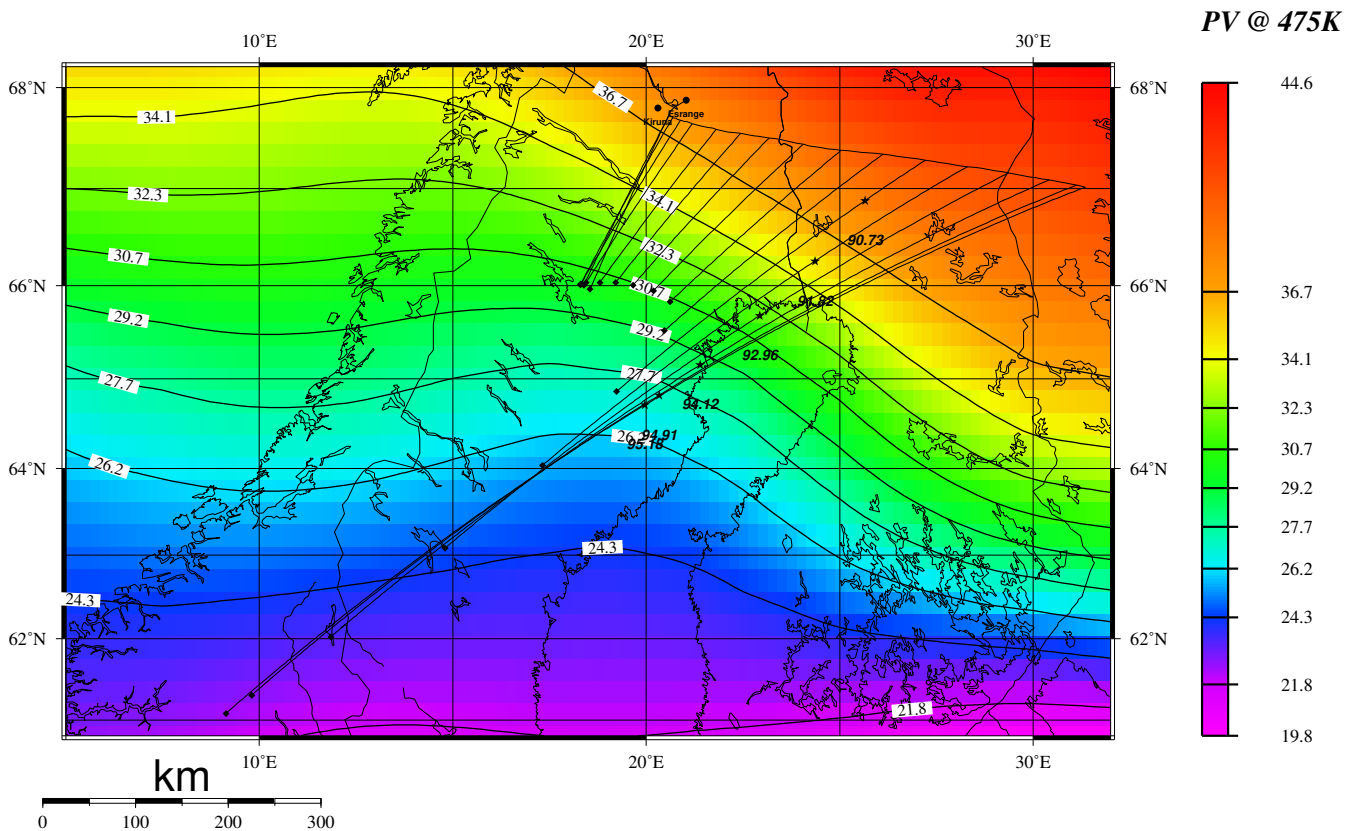


Abbildung 4.6.: Kiruna 97/02/14 Karte mit Flugtrajektorie, Lichtwegen und potentieller Vortizität [Harder 1998]. Das Symbol  $\blacklozenge$  markiert die Koordinaten, an denen der Lichtweg eine Höhe von 40 km erreicht. Für Sonnenzenitwinkel größer als  $90^\circ$  sind die Tangentenpunkte des Lichtweges mit  $\star$  und dem jeweiligen Sonnenzenitwinkel gekennzeichnet

Während des polaren Winters führt die Abkühlung der Stratosphäre über den Polkappen zu einer Absenkung der Luftschichten und einem Zustrom von stratosphärischer Luft aus mittleren Breiten. Durch die Drehimpulserhaltung ist dies mit der Ausbildung eines polaren Wirbels verbunden. Innerhalb des polaren Wirbels ist die Luft während des Winters und Frühlings eingeschlossen und weist eine andere chemische Zusammensetzung auf. Bekanntes Beispiel hierfür ist die Ausbildung des „Ozonlochs“.

Die potentielle Vortizität ist ein Parameter für die Stärke des polaren Wirbels, die Fläche mit dem größten Gradienten für die potentielle Vortizität hier bei etwa 30 PV Einheiten gilt als Grenze für den Polarwirbel. Die Flugtrajektorie des Balloninstrumentes liegt nach diesem Kriterium innerhalb des Polarwirbels während die Lichtwege teilweise den Rand des Polarwirbels und Luft außerhalb des Polarwirbels erfassen. Die Dissertation von Zahn [1995] gibt eine Untersuchung für den Zusammenhang zwischen der potentiellen Vortizität und der Isotopenzusammensetzung und stellt eine Methode zur Bestimmung der potentiellen Vortizität vor.

#### 4. Bestimmung der BrO Konzentrationsprofile

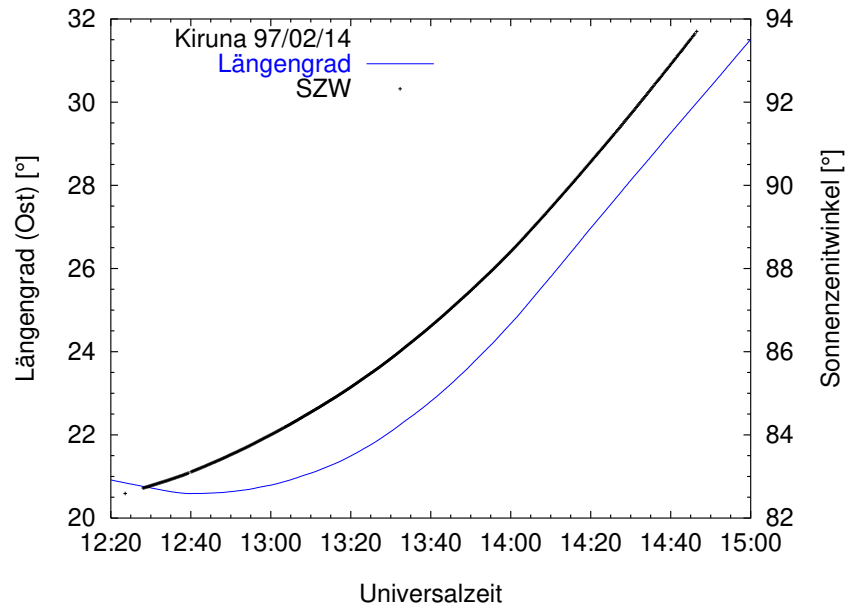


Abbildung 4.7.: Kiruna: Sonnenzenitwinkel und Längengrad über der Zeit

Durch den Flug nahe des nördlichen Polarkreises dauert der Sonnenuntergang mit 11 min/°SZW für Kiruna nach Abbildung 4.7 vergleichsweise lang.

Die Luftsäulendichte in Abbildung 4.8 zeigt einen ähnlichen Verlauf wie während des Fluges von León. Verursacht durch den größeren Sonnenzenitwinkel ist die spektroskopierte Luftsäulendichte beim Aufstieg knapp doppelt so groß wie in León, die ebenfalls etwa doppelt so große Luftsäulendichte bei der Okkultation in Kiruna ist durch das flugtechnisch notwendige frühere Beenden des Fluges von León bedingt. In Höhe der Tropopause bei etwa 9.2 km (Anhang A.18) wird eine deutliche Änderung der Anstiegsgeschwindigkeit des Ballons beobachtet. Die Höhenoszillationen nach Erreichen der maximalen Flughöhe sind kleiner als in León.

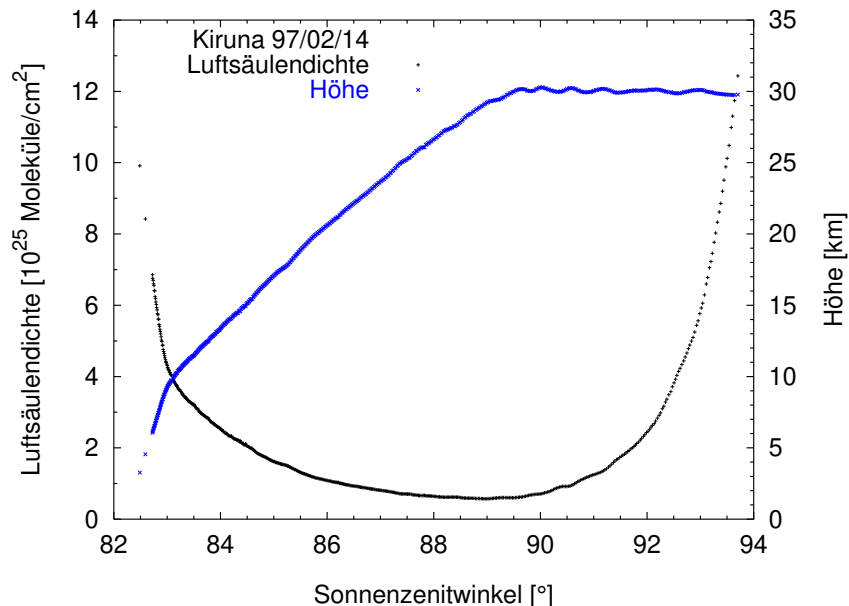


Abbildung 4.8.: Kiruna: Flughöhe und Luftsäulendichte im Lichtweg über dem Sonnenzenitwinkel

## Gap

Abbildung 4.9 zeigt die Flugtrajektorie während des Fluges beginnend in Gap, Südostfrankreich. Der Ballonaufstieg fand zunächst in der Dunkelheit statt, so daß für diesen Flug kein Aufstiegsprofil bestimmt werden kann. Nach Erreichen der Gleichgewichtshöhe von etwa 39.7 km wurde dann das Licht der aufgehenden Sonne spektroskopiert. Die ersten spektroskopierten Lichtwege beginnen mit Tangentialpunkten über Norditalien und der Schweiz.

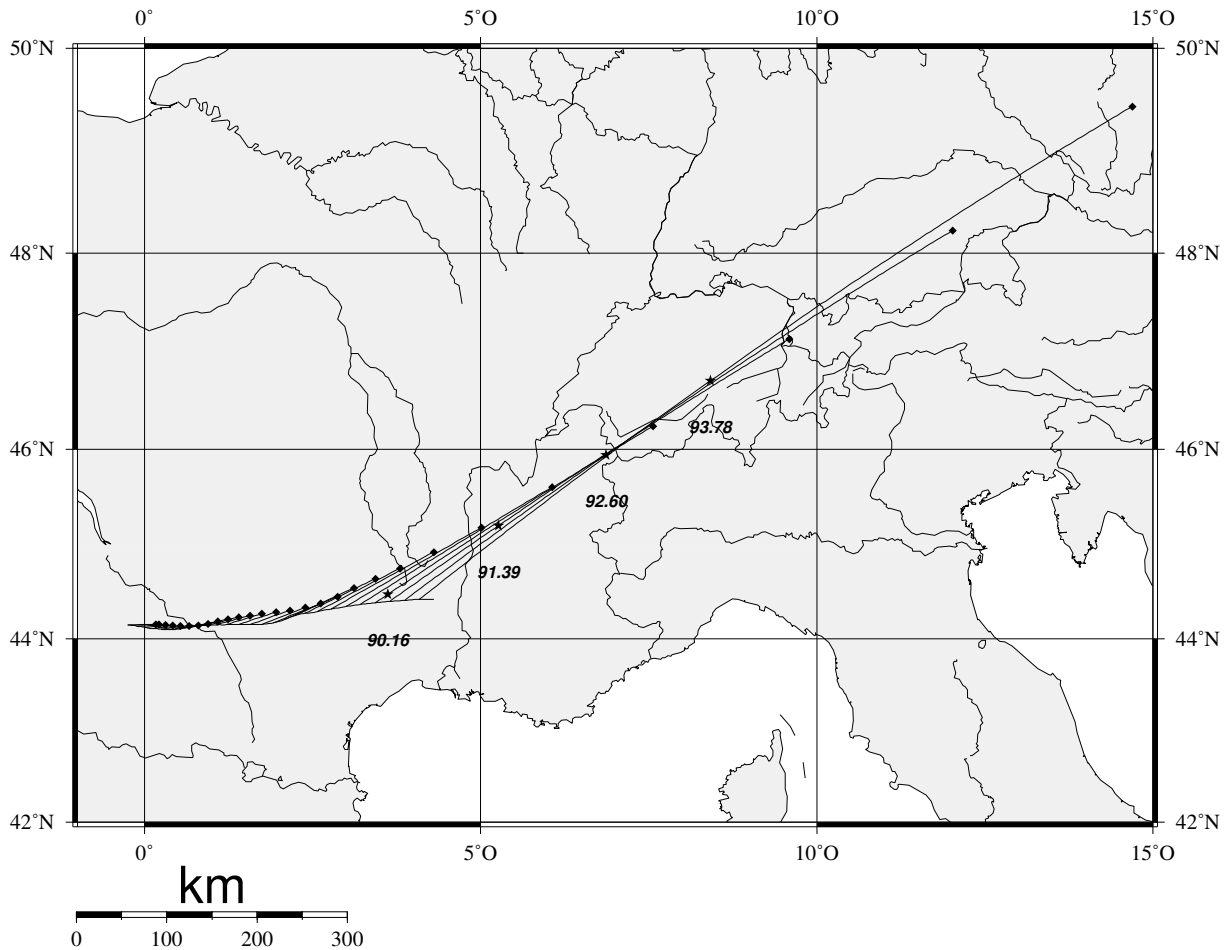


Abbildung 4.9.: Gap 97/06/20 Karte mit Flugtrajektorie und Lichtwegen [Harder 1998]. Das Symbol ◆ markiert die Koordinaten, an denen der Lichtweg eine Höhe von 50 km erreicht. Für Sonnenzenitwinkel größer als 90° sind die Tangentialpunkte des Lichtweges mit ★ und dem jeweiligen Sonnenzenitwinkel gekennzeichnet

#### 4. Bestimmung der BrO Konzentrationsprofile

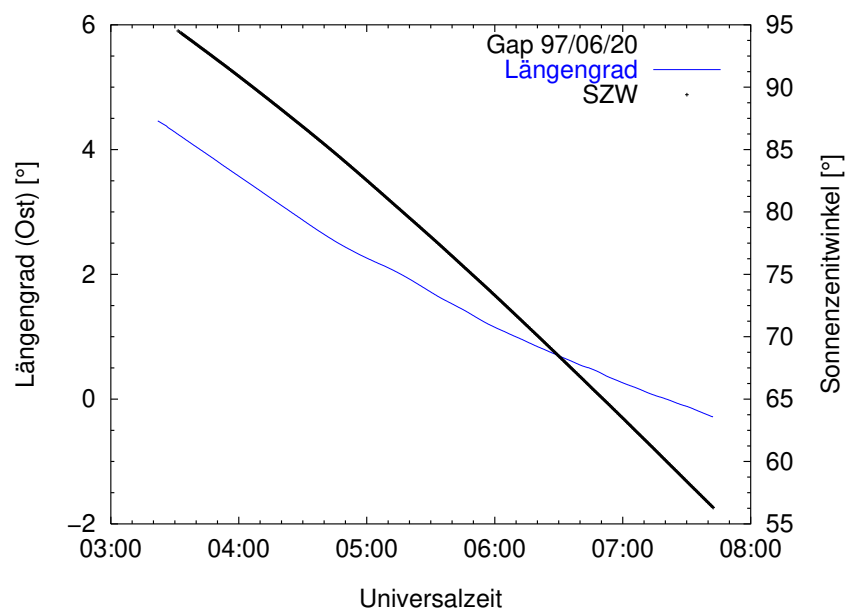


Abbildung 4.10.: Gap: Sonnenzenitwinkel und Längengrad über der Zeit

Der im Hochsommer (97/06/20) vom Balloninstrument beobachtete Sonnenaufgang ist nach Abbildung 4.10 mit etwa  $-7.3 \text{ min}/^\circ\text{SZW}$  langsamer als der Sonnenuntergang während des Fluges von León im Spätherbst mit etwa  $5.3 \text{ min}/^\circ\text{SZW}$ . Dies erklärt sich durch die hohe Fluggeschwindigkeit des Ballons in Richtung Osten (in entgegengesetzter Richtung zum Sonnenuntergang) während des Fluges von León.

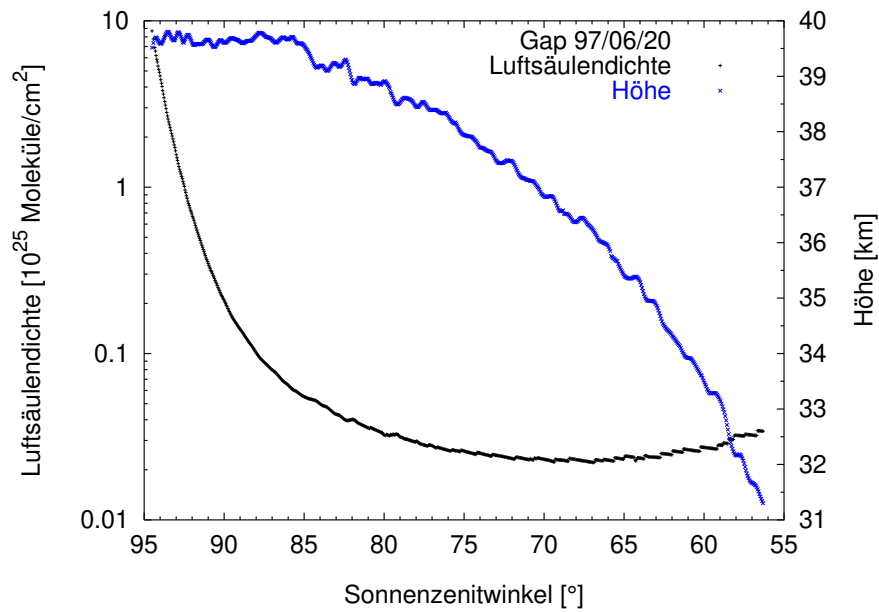


Abbildung 4.11.: Gap: Flughöhe und Luftsäulendichte im Lichtweg über dem Sonnenzenitwinkel

Nach Beobachtung des Sonnenaufgangs aus einer Höhe von 39.5 km wurde ab einem Sonnenzenitwinkel von  $85^\circ$  (Abbildung 4.11) ein kontrollierter Abstieg vorgenommen, um ähnlich wie bei den Ballonaufstiegen in León und Kiruna eine zweite Möglichkeit zur Profilbestimmung zur Verfügung zu haben. Leider wurde die geplante Sinkgeschwindigkeit nicht erreicht, so daß Daten bis lediglich 31.3 km Höhe zur Verfügung stehen.

### 4.3. BrO Säulendichten

Die Abbildungen 4.12 bis 4.17 zeigen die gemessenen BrO Säulendichten während der Meßflüge, die Werte enthalten noch einen Offset durch die in der Fraunhoferreferenz enthaltene BrO Säulendichte (Abschnitt 4.5) und sind skaliert für einen Wirkungsquerschnitt bei  $T=223\text{ K}$ . Die Änderungen der gemessenen BrO Säulendichten Die schrägen Säulendichten nehmen während der Ballonaufstiege zunächst leicht zu, da der Luftmassenfaktor<sup>1</sup> durch die untergehende Sonne größer wird. Mit steigender Flughöhe befindet sich weniger BrO in der senkrechten Säule oberhalb des Ballons, so daß die schrägen Säulendichten trotz weiterhin steigendem Luftmassenfaktor abnehmen. Nach Erreichen der Gleichgewichtshöhe nehmen die schrägen Säulendichten dann erneut zu, da sowohl der Luftmassenfaktor steigt, als auch tiefere Luftschichten erneut in den Lichtweg gelangen.

An der Tropopause ändert sich die Aufstiegeschwindigkeit, nach Erreichen der maximalen Höhe schwingt der Ballon mit einer Amplitude von etwa  $0.5\text{ km}$  und mit einer für Brunt-Väisälä Schwingungen [Roedel 1992] typischen Periode von etwa  $5\text{ min}$  um die Gleichgewichtshöhe.

Im Prinzip könnten diese Schwingungen dazu verwendet werden, die zeitliche Änderung der lokalen BrO Konzentration zu bestimmen. Die bisherigen Fluggeometrien erlauben diesen Nachweis jedoch nicht, so traten während des Fluges von Kiruna Höenschwingungen um die Gleichgewichtslage erst bei Sonnenzenitwinkeln größer als  $90^\circ$  auf. Bei den Flugtrajektorien in León und Gap liegt, wie die folgende Abschätzung zeigt, die hierfür erforderliche Genauigkeit in der Bestimmung der BrO Säulen wesentlich unterhalb der Nachweisgrenze.

Unter der Annahme eines Mischungsverhältnisses von  $15\text{ ppt}$  BrO, einem Druck von  $10\text{ hPa}$  und einem lokalen Luftmassenfaktor von  $20$  variiert die optische Dichte des BrO Spektrums lediglich um etwa  $5 \times 10^{-6}$  bei einer Höhendifferenz von  $0.5\text{ km}$ . Um eine signifikante<sup>2</sup> Aussage über eine photochemische Änderung der Bromoxidkonzentration von beispielsweise  $1.5\text{ ppt}$  aus zwei Einzelmessungen treffen zu können, muß unter Vernachlässigung aller anderen Fehlerquellen der  $1\sigma$  Fehler der BrO Säulendichte eine geringere optische Dichte als  $1.8 \times 10^{-7}$  aufweisen. Während einer Schwingungsdauer von  $5\text{ min}$  ändert sich der Sonnenzenitwinkel während des Fluges von León um jeweils etwa  $1^\circ$  und es können bei einem Meßzyklus von  $20\text{ s}$  Dauer etwa  $15$  Messungen vorgenommen werden, von denen etwa  $10$  eine nutzbare Höhendifferenz aufweisen. Im Bereich Nähe der photochemisch interessanten Sonnenzenitwinkel von etwa  $88 - 90^\circ$  stehen somit  $20$  (statt  $2$ ) Messungen zur Differenzbildung zur Verfügung. Der  $1\sigma$  Fehler der BrO Säulendichte müßte daher eine geringere optische Dichte als  $5.7 \times 10^{-7}$  haben. Der durch den nichtlinearen Fit bestimmte Fehler des BrO-Fitkoeffizienten entspricht bei einem Sonnenzenitwinkel von  $89^\circ$  einer optischen Dichte von  $2 \times 10^{-5}$ , so daß für diese Beobachtungssituation eine photochemische Änderung der Bromoxidkonzentration weit unterhalb der Nachweisgrenze liegt.

---

<sup>1</sup>Luftmassenfaktor - Verhältnis der tatsächlichen Lichtweglänge zur Lichtweglänge bei senkrechtem Lichteinfall

<sup>2</sup>Signifikant – Mit einer Wahrscheinlichkeit von größer als  $95\%$  richtige Aussage

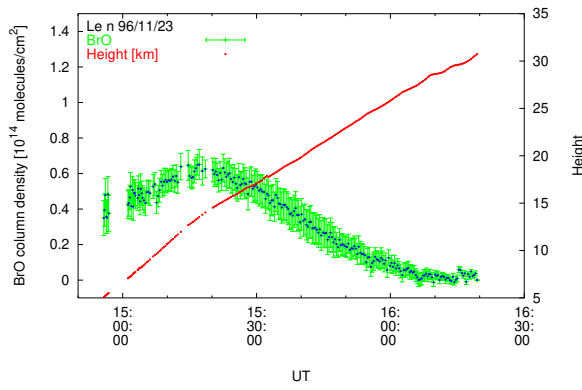


Abbildung 4.12.: BrO Säulendichten und Flughöhe über dem Sonnenzenitwinkel während des Ballonaufstieges von León

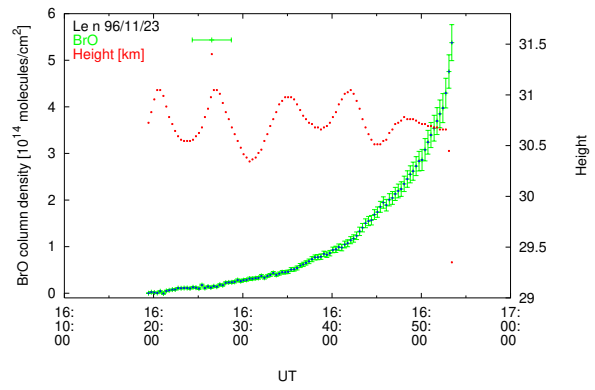


Abbildung 4.13.: BrO Säulendichten und Flughöhe über dem Sonnenzenitwinkel während des Sonnenuntergangs von León

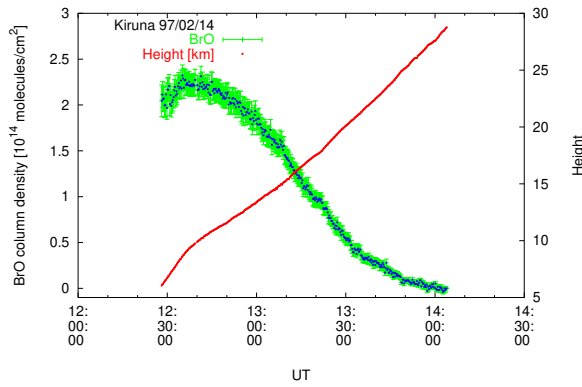


Abbildung 4.14.: BrO Säulendichten und Flughöhe über dem Sonnenzenitwinkel während des Ballonaufstieges von Kiruna

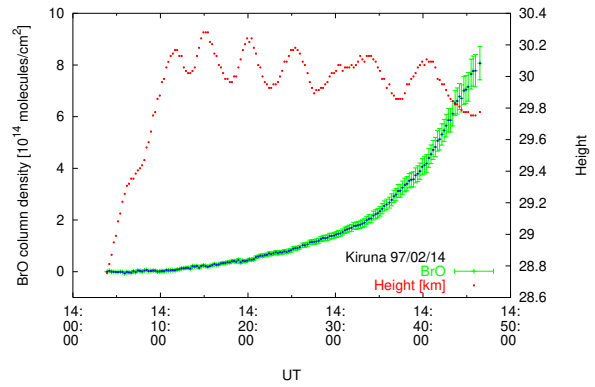


Abbildung 4.15.: BrO Säulendichten und Flughöhe über dem Sonnenzenitwinkel während des Sonnenuntergangs von Kiruna

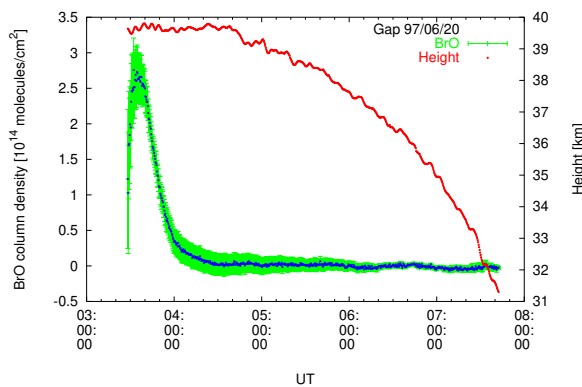


Abbildung 4.16.: BrO Säulendichten und Flughöhe über dem Sonnenzenitwinkel während des gesamten Fluges von Gap

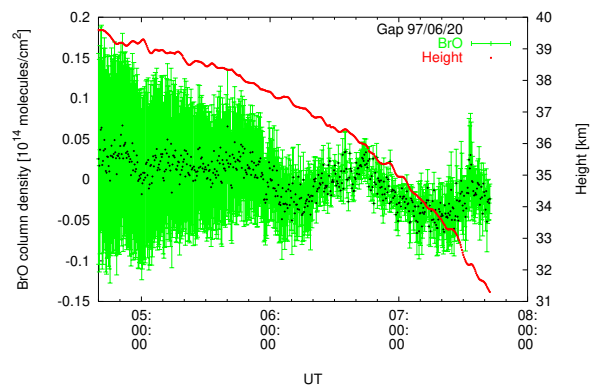


Abbildung 4.17.: BrO Säulendichten und Flughöhe über dem Sonnenzenitwinkel während des Sinkfluges von Gap

## 4.4. Schritte zur Profilbestimmung

Abbildung 4.18 gibt einen Überblick über die Datenverarbeitung von der Spektrenaufnahme bis zum Spurenstoffprofil. Der folgende Abschnitt befaßt sich mit der Bestimmung des Spurenstoffgehaltes in der Fraunhoferreferenz und des mittleren Mischungsverhältnisses oberhalb der Ballongipfelhöhe.

## 4.5. Mittlere BrO Konzentration oberhalb der Ballongipfelhöhe

Abbildung 4.19 dient zur Bestimmung des BrO Säulendichte in der Fraunhoferreferenz und des mittleren BrO Mischungsverhältnisses oberhalb der Gleichgewichtshöhe für den Flug von León. Die Abbildung ist vergleichbar mit dem für bodengestützte DOAS Messungen verwendeten Langley Diagramm [Langley 1890] der schrägen BrO Säulendichten über dem Luftmassenfaktor  $LMF$ . Für die Umrechnung schräger Säulendichten  $SCD$  in vertikale Säulendichten  $VCD$  gilt die Gleichung  $SCD = VCD \cdot LMF - REF$  mit  $REF$  der Säulendichte im Referenzspektrum bzw. für Direktlichtmessungen  $SCD = K \cdot L - REF$  mit der mittleren Konzentration  $K$  und der Lichtweglänge  $L$ .

Die Steigung der Regressionsgeraden für die Messungen nach Erreichen der Gleichgewichtshöhe und noch vor Sonnenuntergang (ausgefüllte Rechtecke,  $86.4^\circ \leq SZW \leq 89^\circ$ ) gibt direkt das mittlere BrO Mischungsverhältnis oberhalb der Gleichgewichtshöhe an. Dies gilt unter der Annahme, daß die BrO Konzentration lediglich eine Funktion der Höhe ist und insbesondere keine zeitliche Änderung und keinen horizontalen Gradienten zeigt. Die BrO Säulendichte der Fraunhoferreferenz wird über den Schnittpunkt der Interpolationsgeraden mit der Abszisse bestimmt. Bis zu einem Sonnenzenitwinkel von  $90^\circ$  wird keine nennenswerte Abweichung der BrO Säulendichte von der Regressionsgeraden beobachtet. Dieses Ergebnis ist ein Hinweis dafür, daß das Modell von Abbildung 1.4 möglicherweise modifiziert werden muß. Obwohl die dort gezeigte Partitionierung des Broms durch verschiedene Annahmen für das Modell (etwa Flughöhe, Aerosoloberfläche und  $NO_2$  Konzentration) nicht direkt mit den Daten des Leónfluges vergleichbar ist, wird bereits eine deutliche Abnahme des BrO für Sonnenzenitwinkel kleiner als  $90^\circ$  modelliert. Die in dem unteren Ast der Meßwerte liegenden Daten gehören zur Ballonaufstiegsphase und entsprechen einem geringeren mittleren Mischungsverhältnis.

Die Abweichung der Meßwerte von der Regressionsgeraden für Sonnenzenitwinkel größer als  $90^\circ$  ist einerseits durch das geringere Mischungsverhältnis unterhalb der maximalen Ballonflughöhe bedingt, könnte andererseits auch einen zusätzlichen Beitrag durch eine photochemische Abnahme von BrO enthalten.

Für das Kirunareferenzspektrum ist die BrO Säulendichte der Fraunhoferreferenz nur ungenau über die Abbildung 4.21 bestimmbar. Durch die für den Spätwinter typischen hohen stratosphärischen Windgeschwindigkeiten und den in hohen Breiten langsamen Sonnenuntergang konnte nur eine Fraunhoferreferenz mit relativ hoher Luftsäulendichte und hohem Sonnenzenitwinkel gemessen werden. Zudem stehen vergleichsweise wenige Meßwerte für eine Extrapolation zur Bestimmung des Achsenabschnittes zur Verfügung, so daß die Extrapolation zur Bestimmung der BrO Säulendichte in der Fraunhoferreferenz von Kiruna einen relativ hohen Fehler aufweisen würde. Daher werden die Spektren während des Fluges von Kiruna sowohl mit der Fraunhoferreferenz von



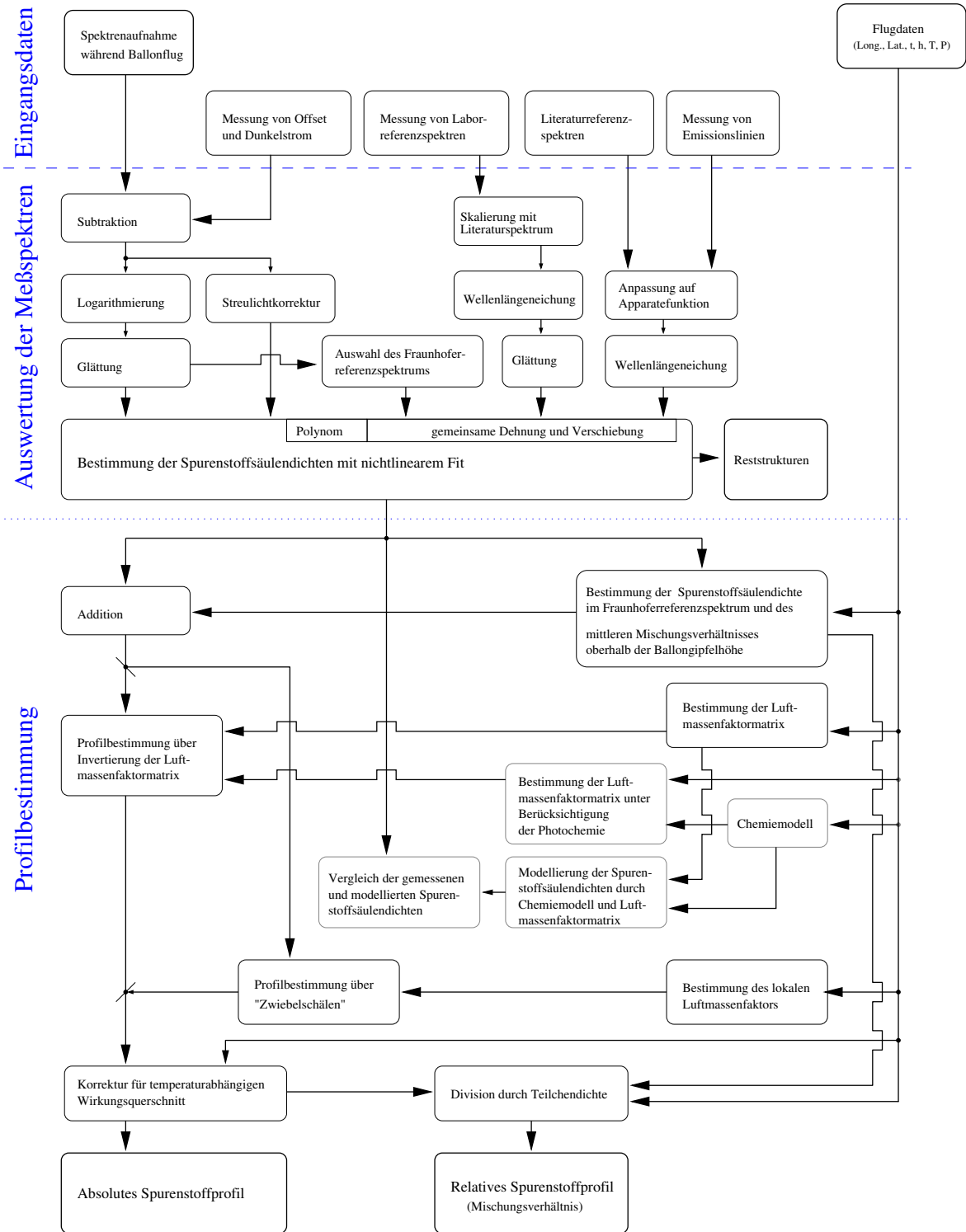


Abbildung 4.18.: Schema der Schritte zur Profilbestimmung. Kapitel 4 befaßt sich mit den für die Bestimmung des Konzentrationsprofils eines Spurenstoffes vorgenommenen Schritten. Die oberhalb der gepunkteten Linie dargestellten Schritte sind Thema von Kapitel 3

#### 4. Bestimmung der BrO Konzentrationsprofile

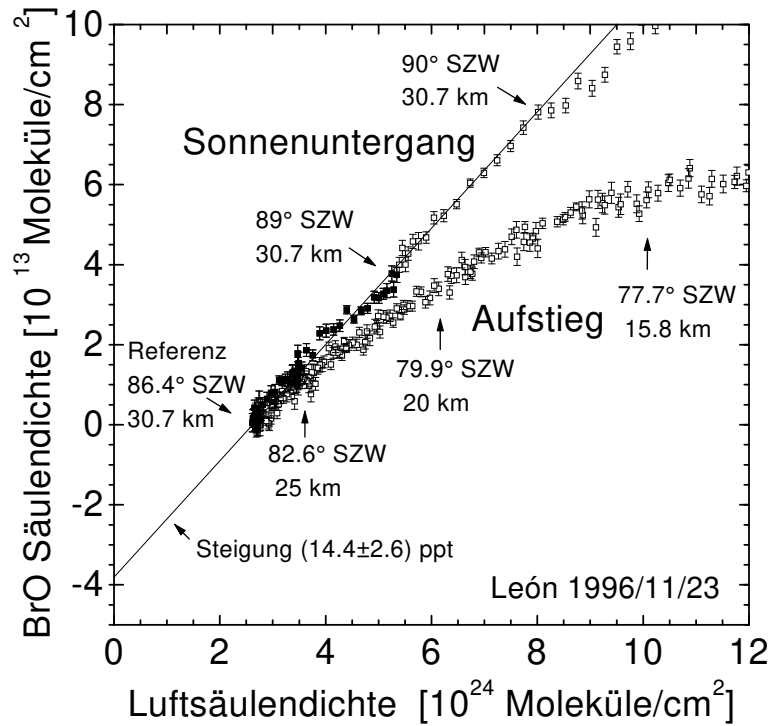


Abbildung 4.19.: León Bromoxid Säulendichte über der Luftsäulendichte, Diagramm zur Bestimmung des mittleren Mischungsverhältnisses oberhalb der Ballongipfelhöhe und der BrO Säulendichte in der Fraunhoferreferenz

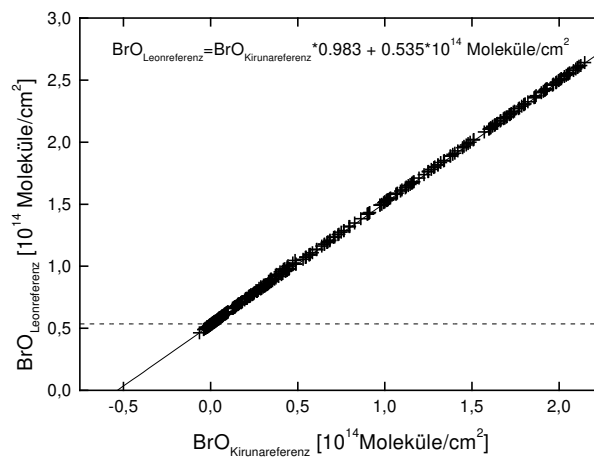


Abbildung 4.20.: Regression zur Bestimmung der Differenz der BrO Säulendichten zwischen dem Fraunhoferreferenzspektrum von León und Kiruna

Kiruna als auch mit der Fraunhoferreferenz von León ausgewertet. Aus der Regressionsgerade in Diagramm 4.20 bestimmt sich der Unterschied der BrO Säulendichte beider Referenzen.

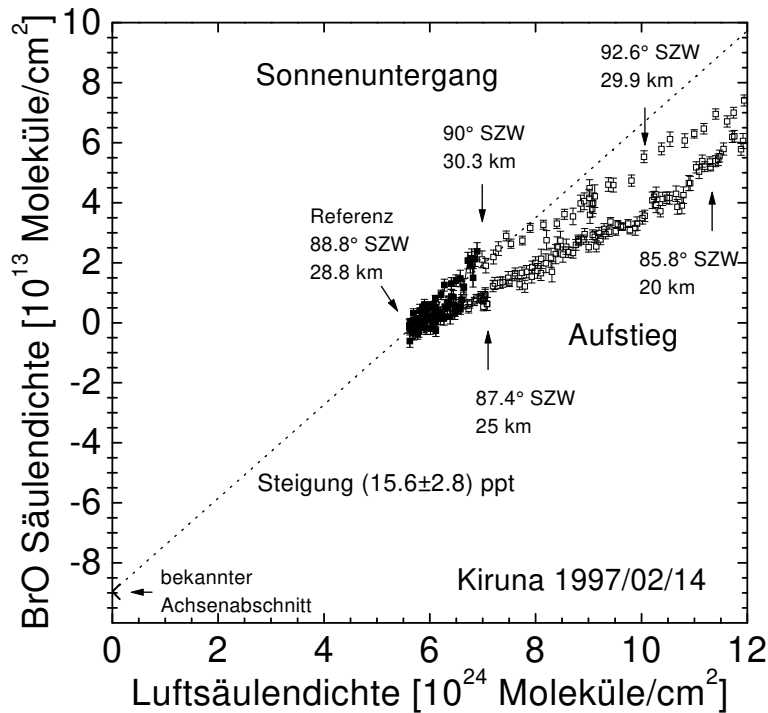


Abbildung 4.21.: Kiruna Bromoxid Säulendichte über der Luftsäulendichte nahe der Referenz

Unter Ausnutzung der nun bekannten BrO Säulendichte im Referenzspektrum  $REF = (8.96 \pm 1.6) \times 10^{13}$  Moleküle/cm<sup>2</sup> beträgt die mittlere BrO Konzentration  $K = 15.57 \pm 2.8$  ppt oberhalb der Ballongipfelhöhe. Wie auch bei den León bestimmten BrO Säulendichten wird für Sonnenzenitwinkel unter 90° keine signifikante Abweichung von der Regressionsgeraden beobachtet.

Für den Flug von Gap wird über die Steigung der Regressionsgeraden aus Abbildung 4.23 die mittlere BrO Konzentration oberhalb des Ballons zu  $15.26 \pm 2.8$  ppt bestimmt.

Abbildung 4.25 erlaubt ebenfalls eine Abschätzung des mittleren BrO Mischungsverhältnisses im Lichtweg, auch hier wird zwischen Sonnenzenitwinkeln von 86°–91° ein etwa konstantes Mischungsverhältnis beobachtet. Die größere Streuung der bestimmten Mischungsverhältnisse bei geringeren Sonnenzenitwinkeln ist hier durch die hohe Ballongipfelhöhe in Gap bedingt. Durch die geringen Luftsäulendichten bei kleinen Sonnenzenitwinkeln werden die Mischungsverhältnisse zunehmend ungenauer, bei Sonnenzenitwinkeln kleiner als 85° befand sich das Instrument bereits im Sinkflug (Abb. 4.11).

4. Bestimmung der BrO Konzentrationsprofile

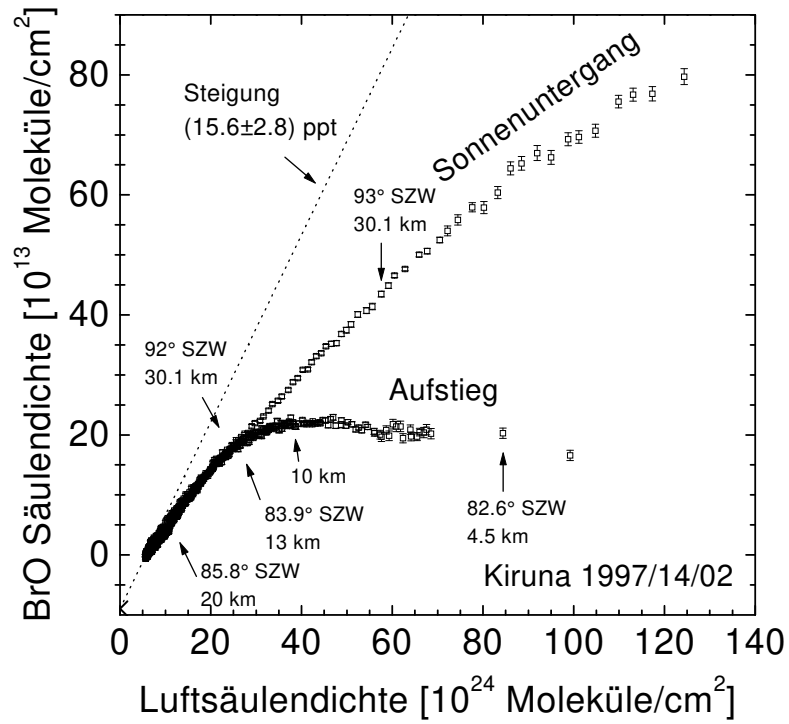


Abbildung 4.22.: Kiruna Bromoxid Säulendichte über der Luftsäulendichte

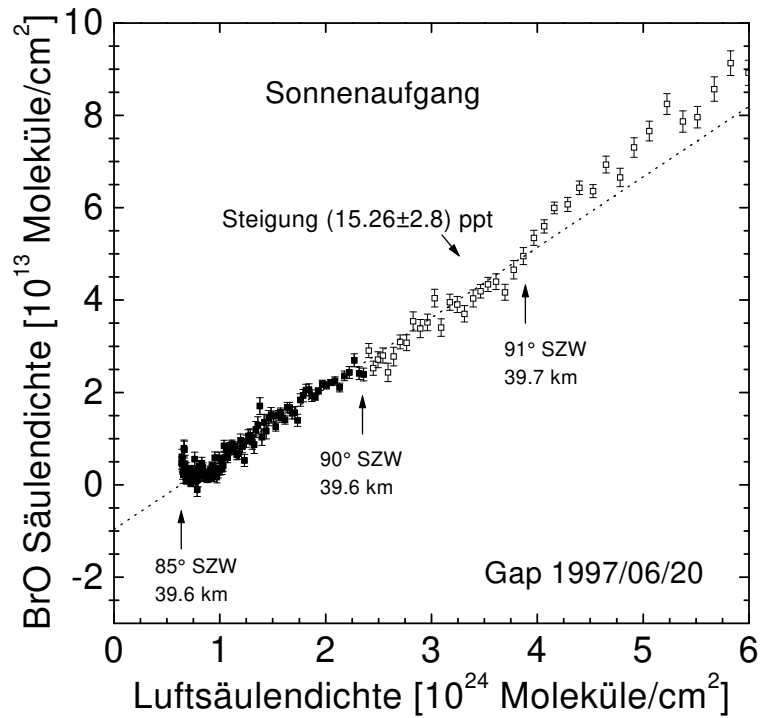


Abbildung 4.23.: Gap Bromoxid Säulendichte über der Luftsäulendichte nahe der Referenz. Zur Auswertung des Mischungsverhältnisses oberhalb der Gleichgewichtshöhe sind die BrO Säulendichten auf einen Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{263K}$  (Abbildung A.20) skaliert

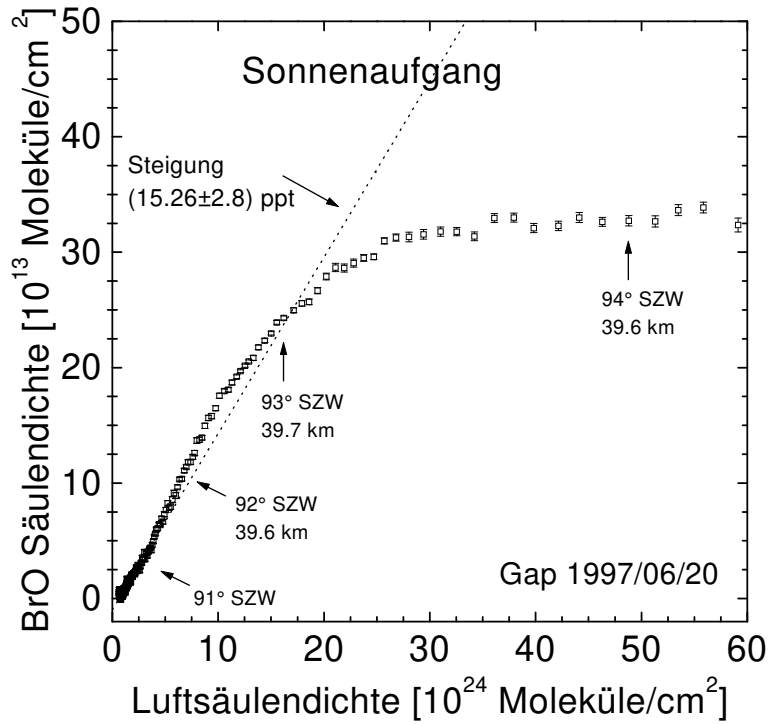


Abbildung 4.24.: Gap Bromoxid Säulendichte über der Luftsäulendichte. Zur Auswertung des Mischungsverhältnisses oberhalb der Gleichgewichtshöhe sind die BrO Säulendichten auf einen Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{263K}$  (Abbildung A.20) skaliert

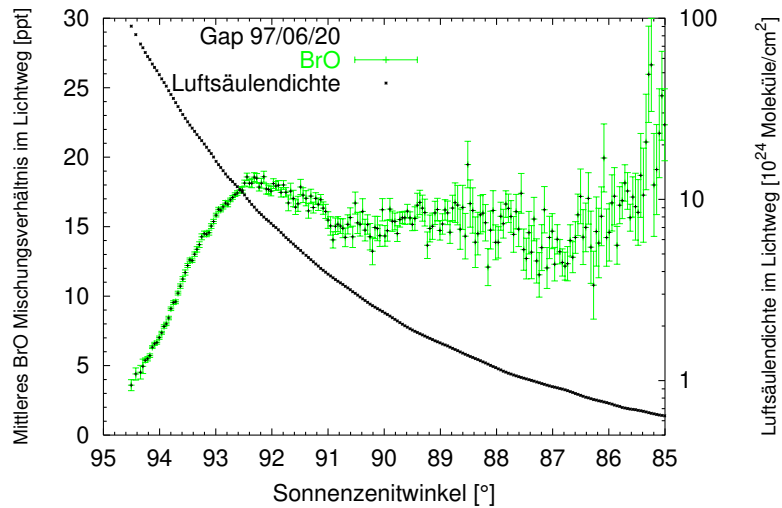


Abbildung 4.25.: Mittleres BrO Mischungsverhältnis im Lichtweg. Die BrO Mischungsverhältnisse sind für Sonnenzenitwinkel  $\leq 90^\circ$  auf einen Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{263K}$  (Abbildung A.20) skaliert

## 4.6. Direktlicht Luftmassenfaktoren

Luftmassenfaktormatrix Leon 96/11/23 Aufstieg und Okkultation

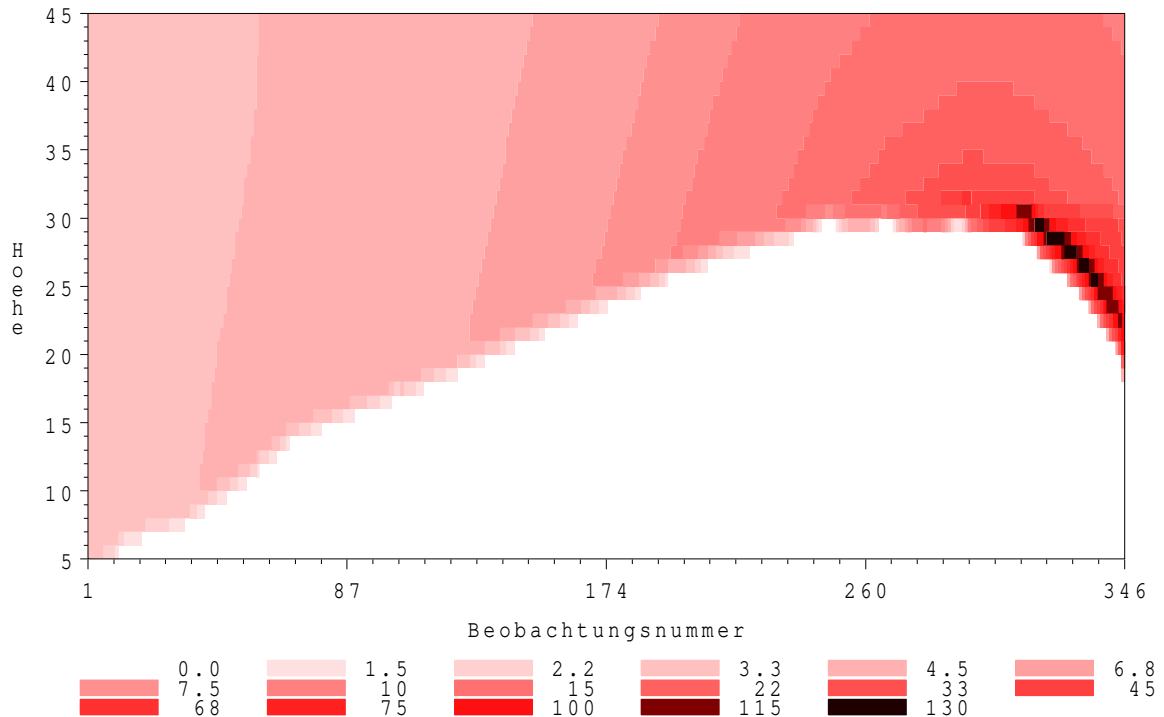


Abbildung 4.26.: Luftmassenfaktormatrix des Fluges León 96/11/23. Die Größe des lokalen Luftmassenfaktors ist durch Helligkeit kodiert. So wurden bei Beobachtung Nr. 87 Höhensegmente unterhalb von 15 km nicht beobachtet (Luftmassenfaktor  $\emptyset$ ), oberhalb von 15 km sind die Lichtwege durch die Höhensegmente 3.3 bis 4.5 fach länger, als sie es bei senkrechtem Lichteinfall wären (Luftmassenfaktor 3.3 bis 4.5). Troposphärische Lichtwege (unterhalb 12.8 km) werden nur bei einem kleinen Teil der Messungen und unter geringen Luftmassenfaktor betrachtet.

Die Luftmassenfaktoren für Direktlicht während der drei Meßflüge sind in Abbildung 4.26 bis 4.28 dargestellt. Für kleine Sonnenzenitwinkel  $\alpha$  ist der Luftmassenfaktor  $L$  in erster Näherung durch  $L = \frac{1}{\cos(\alpha)}$  gegeben, durch die Erdkrümmung und Lichtbrechung weicht der einer Höhenschicht zugeordnete Luftmassenfaktor sowohl insbesondere bei größeren Sonnenzenitwinkeln hiervon ab. Jeweils unterhalb der Flughöhe des Balloninstrumentes oder unter der Tangentenhöhe des Lichtweges ist der Luftmassenfaktor Null (helle Fläche in den Abbildungen). Während des Aufstiegs sind Luftmassenfaktoren von 3 – 20 typisch, bei Okkultation werden bei niedrigen Tangentenhöhen Luftmassenfaktoren bis über 100 erreicht. Durch die Beobachtung eines Spurenstoffprofils mit unterschiedlichen Luftmassenfaktoren (d.h. Wichtungen) während des Ballonfluges ist die Umrechnung von gemessenen schrägen Säulendichten zu Höhenprofilen möglich.

### Luftmassenfaktormatrix Kiruna 97/02/14 Aufstieg und Okkultation

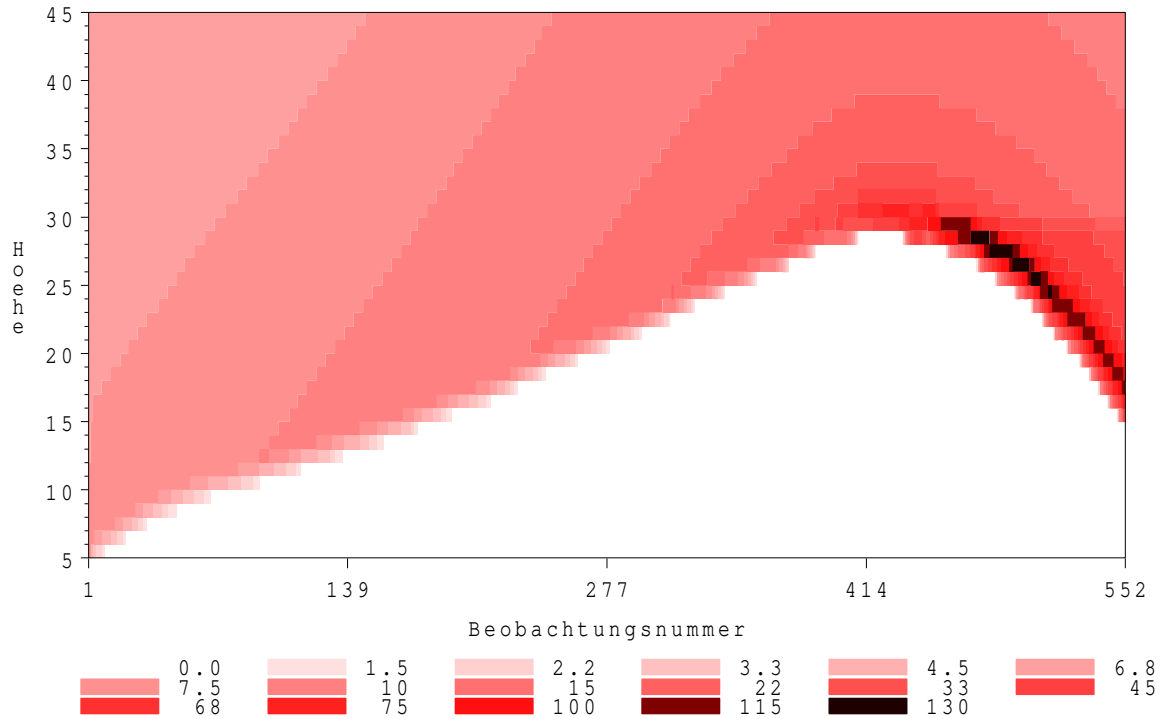


Abbildung 4.27.: Luftmassenfaktormatrix des Fluges Kiruna 97/02/14

### Luftmassenfaktormatrix Gap 97/06/20 Okkultation und Abstieg

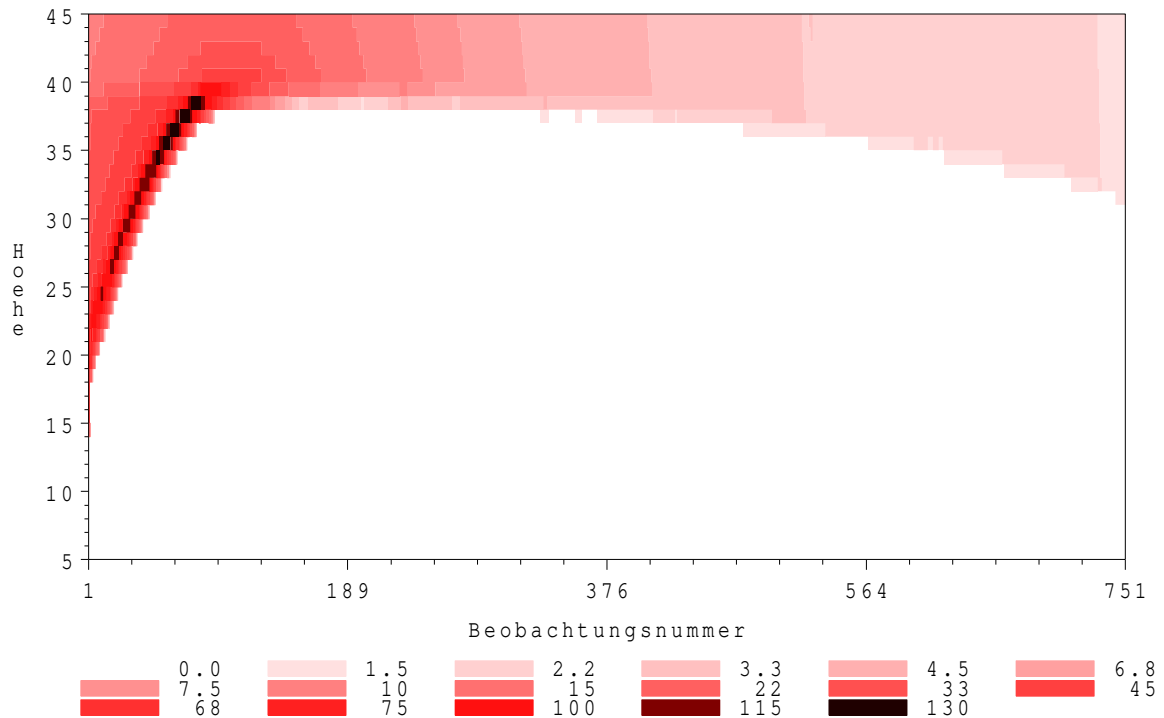


Abbildung 4.28.: Luftmassenfaktormatrix des Fluges Gap 97/06/20

## 4.7. Profilbestimmung über Invertierung der Luftmassenfaktormatrix

Die Bestimmung schräger Spurenstoffsäulendichten  $\vec{S}_m$  aus  $m$  Direktlichtbeobachtungen kann als Abbildung des Vektors der vertikalen Spurenstoffsäulendichte  $\vec{V}_n$  mit  $n$  Höhenelementen über eine  $m \times n$  Luftmassenfaktormatrix  $L_{mn}$  (englisch: air mass factor matrix) verstanden werden:

$$\vec{S}_m = \begin{pmatrix} L_{11} & \cdots & L_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{m1} & \cdots & L_{mn} \end{pmatrix} \cdot \vec{V}_n \quad (4.1)$$

Die Luftmassenfaktormatrix  $L_{mn}$  wird unter Berücksichtigung sphärischer Geometrie und temperaturabhängiger Luftbrechung durch Raytracing<sup>3</sup> bestimmt. Wird die Luftmassenfaktormatrix invertiert, bzw. für  $n \neq m$  die Pseudoinverse  $L^{-1}$  bestimmt, kann die jeweilige vertikale Spurenstoffsäulendichte  $\vec{V}_m$  direkt angegeben werden. Da für Direktlichtballonmessungen mit einer fokussierenden Optik die Zahl der Messungen  $m$  normalerweise wesentlich größer als die der Höhensegmente  $n$  ist, ist die Gleichung überbestimmt. Gleichzeitig ist die Luftmassenfaktormatrix durch nahezu gleiche Zeilen schlecht konditioniert, weil sich die Beobachtungsgeometrie aufeinanderfolgender Messungen kaum unterscheidet.

Eine numerisch stabile Methode zur Invertierung ist die Eigenwertzerlegung<sup>4</sup>, hierbei wird die Luftmassenfaktormatrix als Produkt dreier Matrizen  $L = UWR^T$ , einer  $m \times n$  Matrix  $U$ , einer Diagonalmatrix  $W$  der Eigenwerte und einer  $n \times n$  Drehmatrix  $R^T$  dargestellt. Die Invertierung von  $L$  erfolgt dann durch Transponierung von  $U$  und  $R^T$  sowie durch Bildung des Kehrwerts der Diagonalmatrix  $W$  (Gleichung 4.2).

$$\vec{V}_n = \underbrace{RW^{-1}U^T}_{L^{-1}} \cdot \vec{S}_m \quad (4.2)$$

Hierbei wird derjenige Lösungsvektor  $\vec{V}$  bestimmt, der den Zielvektor  $\vec{S}$  im Sinne kleinster Fehlerquadrate optimal approximiert.

Kritisch bei der Invertierung von  $L$  ist die Kehrwertbildung der Eigenwertmatrix  $W$ , da besonders die kleinen Eigenwerte schlecht bestimmt sind und eventuell durch zufällige Schwankungen dominiert werden. Durch die Kehrwertbildung haben jedoch gerade diese Werte einen großen Einfluß auf  $L^{-1}$ , so daß es sinnvoll ist, diese Eigenwerte von der Invertierung auszuschließen.

Eine Möglichkeit hierzu ist die Beschränkung des Verhältnisses des größten Eigenwerts zum kleinsten Eigenwert von  $W$ , der sogenannten Kondition  $K$  von  $W$ . Für das gestellte Problem der Invertierung der Luftmassenfaktormatrix hat sich eine Begrenzung der Kondition auf etwa  $K=30$  als sinnvoll erwiesen. Dabei ist jedoch darauf zu achten, daß nicht einer von zwei *dicht* aufeinanderfolgenden Eigenwerten verworfen wird.

---

<sup>3</sup>Strahlverfolgung

<sup>4</sup>Singular Value Decomposition [Wilkinson und Reinsch 1971]



Die maximal sinnvolle Kondition wird durch mehrere Faktoren bestimmt. Eine wichtige Begrenzung ist die Ungenauigkeit in der Höhenbestimmung des GPS-Systems, diese ist einerseits technisch bedingt, andererseits durch die *selective availability*<sup>5</sup> verursacht. Mit einer angenommenen mittleren Höhenunsicherheit von 0.1 km sind die Zeilen der Luftmassenfaktormatrix mit einer Genauigkeit von 1.3% bekannt. Die systematischen Fehler aufeinanderfolgender Höhenbestimmungen sind durch die nicht rekonstruierbaren Empfangsbedingungen für die einzelnen Satelliten und die *selective availability* nicht voneinander unabhängig, so daß der Einfluß auf die invertierte Luftmassenfaktormatrix schlecht abschätzbar ist.

Wegen der durch die Diskretisierung bedingten Annahme einer konstanten Konzentration im jeweiligen Höhensegment ist ein mittlerer Fehler der Elemente der Luftmassenfaktormatrix bedingt. Bei einem Abstand der Segmentgrenzen von  $h=1$  km und einer angenommenen Halbwertslänge von 5.5 km für den atmosphärischen Druck weisen die Elemente der Luftmassenfaktormatrix einen typischen Fehler von  $\sqrt{\int_{-0.5\text{ km}}^{0.5\text{ km}} (2^{\frac{h}{5.5\text{ km}}} - 1)^2 dh} \approx 3.6\%$  auf. Kleinere Segmentgrenzen etwa von 0.5 km verringern zwar diesen Fehler, die Höhendifferenzen liegen damit bereits in der Größenordnung der GPS-Höhenunsicherheit und gleichzeitig verdoppelt sich die Zahl der Spalten der Luftmassenfaktormatrix, so daß die Profilbestimmung numerisch instabiler wird.

Zusammen mit dem relativ einfachen Raytracing, im verwendeten Modell werden nur jeweils vier Beobachtungswege berechnet, scheint die Begrenzung der Kondition auf  $K \lesssim 30$  gerechtfertigt.

Die Profilbestimmung durch Invertierung der Luftmassenfaktormatrix wird mit dem Programm Damf<sup>6</sup>, das von Marcus Schulte erstellt wurde, vorgenommen. Eine ausführliche Beschreibung des Programmes findet sich in *Schulte* [1996]. Abbildungen 4.29 bis 4.33 zeigen die invertierten Luftmassenfaktormatrizen  $L^{-1}$  jeweils für Aufstieg und Okkultation.

Die Aufstiegsdiagramme enthalten jeweils eine deutliche Struktur mit positiven oberhalb (weiß) und negativen Werten (schwarz) unterhalb der jeweiligen Flughöhe. Horizontalschnitte der Diagramme zeigen, daß zeitlich kurz vor und nach der Beobachtung vorgenommene Messungen mit einem etwa gleichen Faktor die Konzentration einer Höhenschicht bestimmen. Durch die vertikalen Strukturen der Diagramme ist eine lokale Höhengauflösung vorgegeben, sie beträgt typisch etwa 2–3 km.

Außerhalb der durch die Flughöhe bzw. Tangentialpunkthöhe vorgegebenen Struktur der Matrix zeigen die invertierten Matrizen ein schachbrettähnliches Muster. Durch die für jeweils eine Höhenschicht um Null schwankenden Matrixelemente ist der resultierende Effekt auf das Konzentrationsprofil gering, dennoch schmälern diese durch die Eigenwertzerlegung eingeführten und physikalisch nicht begründbaren Oszillationen der Matrixelemente das Vertrauen in die bestimmten Konzentrationsprofile. Bei den Aufstiegsprofilen werden die Konzentrationen daher zusätzlich mit einem zweiten Verfahren, dem sogenannten Zwiebelschalen (Onion-peeling) verifiziert.

Zur Konzentrationsbestimmung oberhalb der Maximalhöhe des Balloninstrumentes

<sup>5</sup>Selective availability (des GPS Systems) – Verfügbarkeit für einzelne Nutzer(-gruppen), die Positionssignale werden durch pseudozufällige Verzögerungen künstlich verschlechtert, einigen militärischen Anwendern und zivilen Nutzern steht durch Kenntnis des Pseudozufallscode jedoch die volle Auflösung zur Verfügung

<sup>6</sup>Direct light Air Mass Factors - Direktlichtluftmassenfaktoren

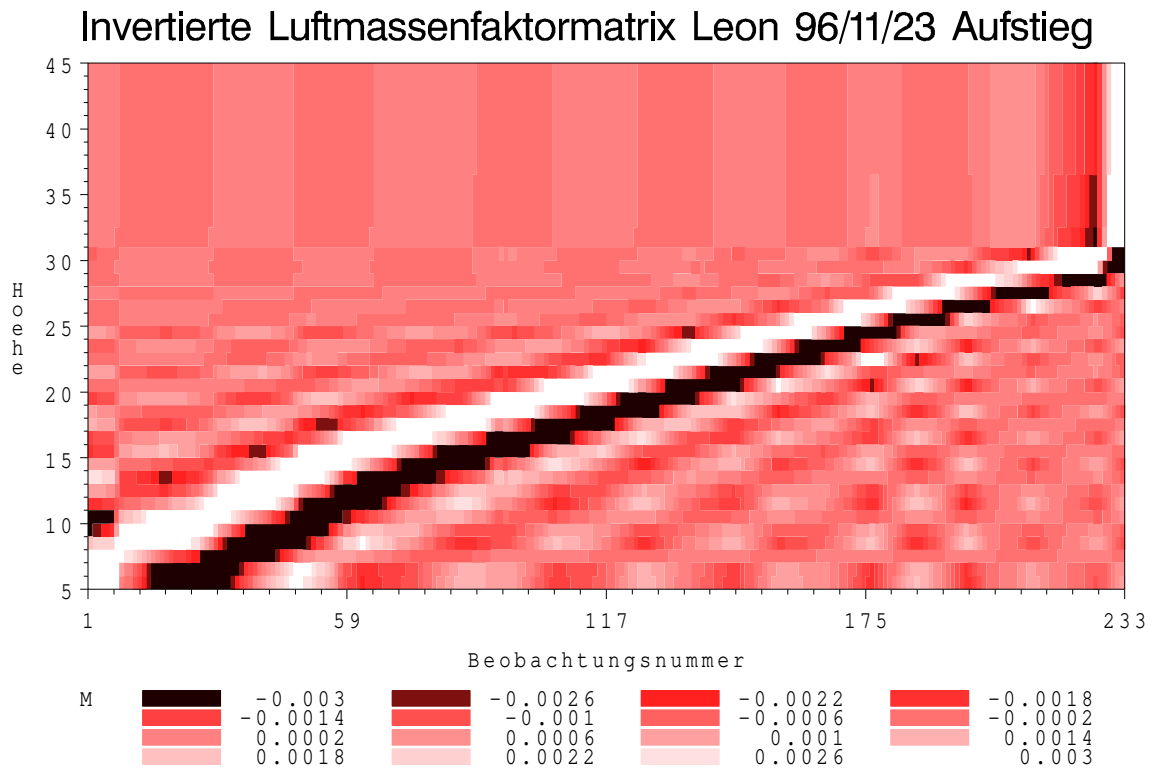


Abbildung 4.29.: Invertierte Luftmassenfaktormatrix für den Aufstieg des Fluges León 96/11/23. Die Größe der Matrixelemente ist durch Helligkeit kodiert. Es bieten sich zwei Lesarten für die Interpretation an. Horizontalschnitte durch die Matrix zeigen, mit welchem Faktor die schrägen Säulendichten der Beobachtungen zu jeweils einem Höhengsegment beitragen. Vertikalschnitte zeigen, zu welchen Höhengsegmenten die Säulendichte jeweils einer Beobachtung positiv oder negativ beiträgt

wird die in Kapitel 4.5 beschriebene lineare Regression verwendet.

## 4.8. Alternative Verfahren zur Profilbestimmung

Mit der Methode des Onionpeelings („Zwiebelschälens“) bzw. des differentiellen Onionpeelings steht eine weitere direkte Methode zur Profilbestimmung zur Verfügung. Die Veränderung der gemessenen schrägen Spurenstoffsäulen während des Ballonaufstieges wird unter Berücksichtigung der Beobachtungsgeometrie auf die lokale Spurenstoffkonzentration zurückgeführt.

Das Programm Damf ist durch R. Fitzenberger und H. Harder um die Methode des Onionpeelings bzw. des differentiellen Onionpeelings ergänzt worden. In der Dissertation von *Harder* [1999] werden die Onionpeelingmethoden näher erläutert, in den folgenden Profildiagrammen sind für die Aufstiegmessungen die Ergebnisse des differentiellen Onionpeelings aufgenommen. Bei dem differentiellen Onionpeeling werden aufeinanderfolgende Messung gewichtet mit dem lokalen Luftmassenfaktor voneinander subtrahiert und der Konzentration der mittlerweile durchlaufenen Höhe zugeschrieben. Durch die Differenzbildung jeweils zweier Fitkoeffizienten weisen die so bestimmten einzelnen Konzentrationen eine relativ starke Streuung auf. Allerdings stehen durch eine typische Aufstiegs geschwindigkeit von etwa 15 km/h (vgl. Abb. 4.14) bei einem Meßzy-

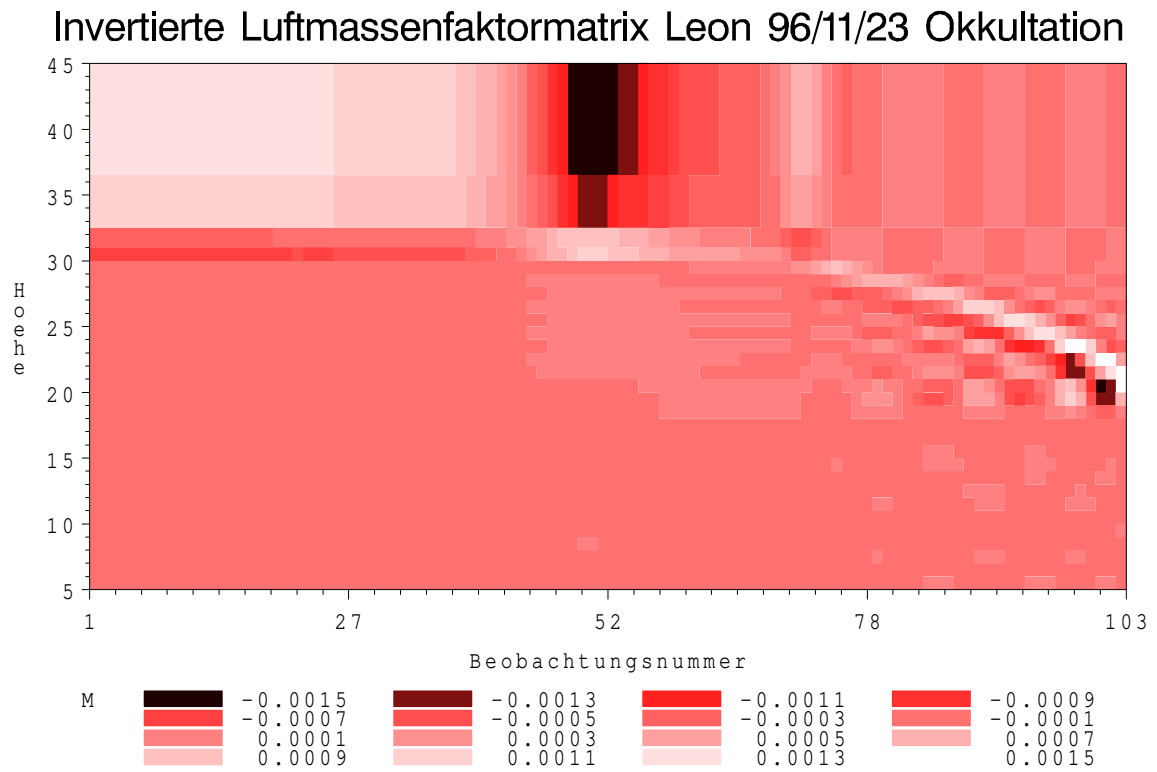


Abbildung 4.30.: Invertierte Luftmassenfaktormatrix für den Sonnenuntergang des Fluges León 96/11/23

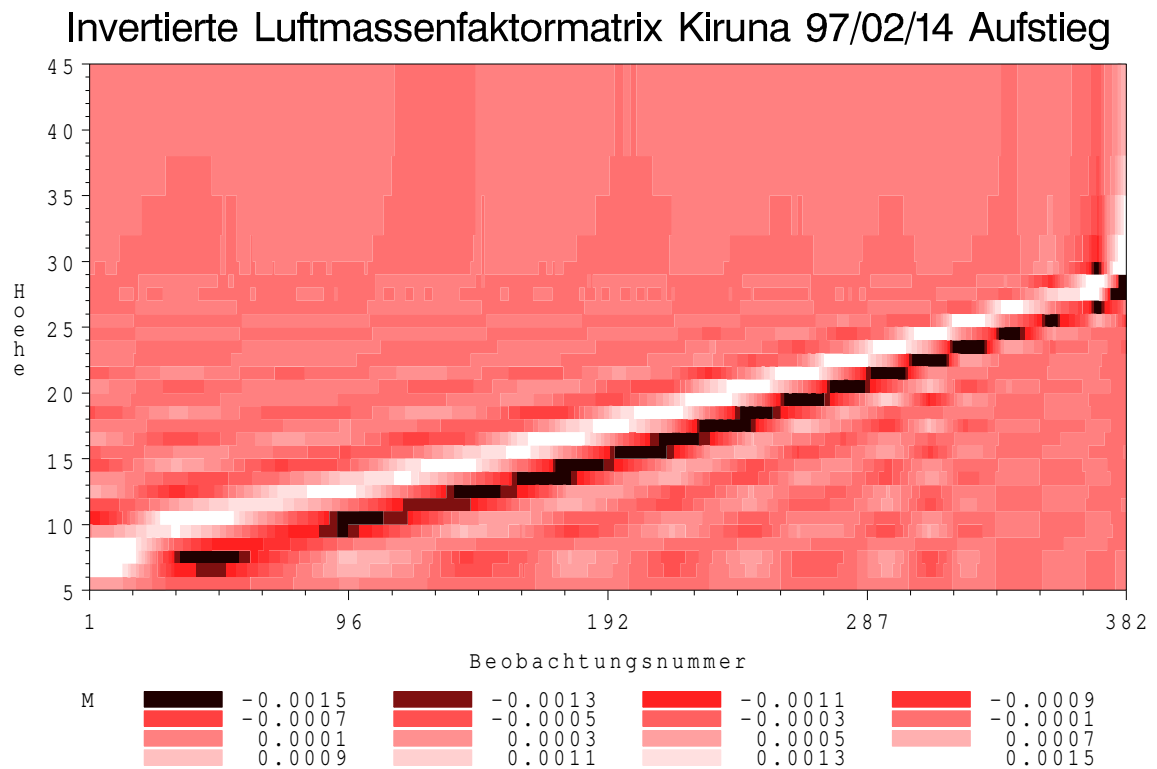


Abbildung 4.31.: Invertierte Luftmassenfaktormatrix für den Aufstieg des Fluges Kiruna 97/02/14

#### 4. Bestimmung der BrO Konzentrationsprofile

### Invertierte Luftmassenfaktormatrix Kiruna 97/02/14 Okkultation

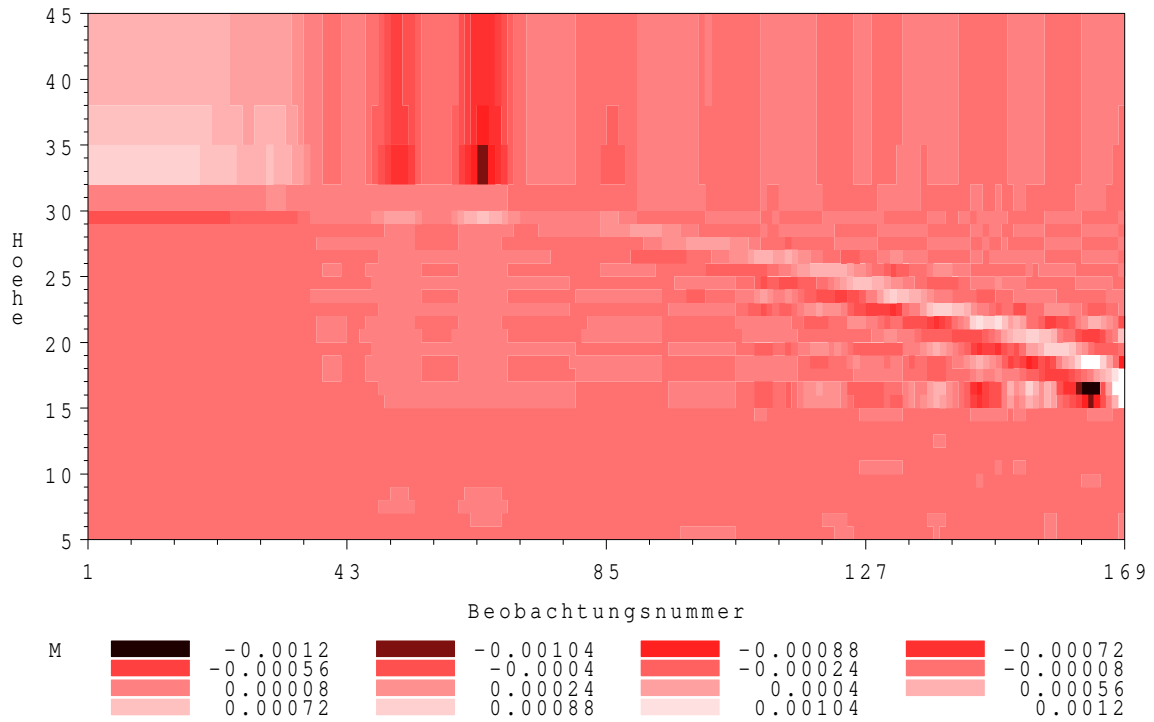


Abbildung 4.32.: Invertierte Luftmassenfaktormatrix für den Sonnenuntergang des Fluges Kiruna 97/02/14

### Invertierte Luftmassenfaktormatrix Gap 97/06/20 Okkultation

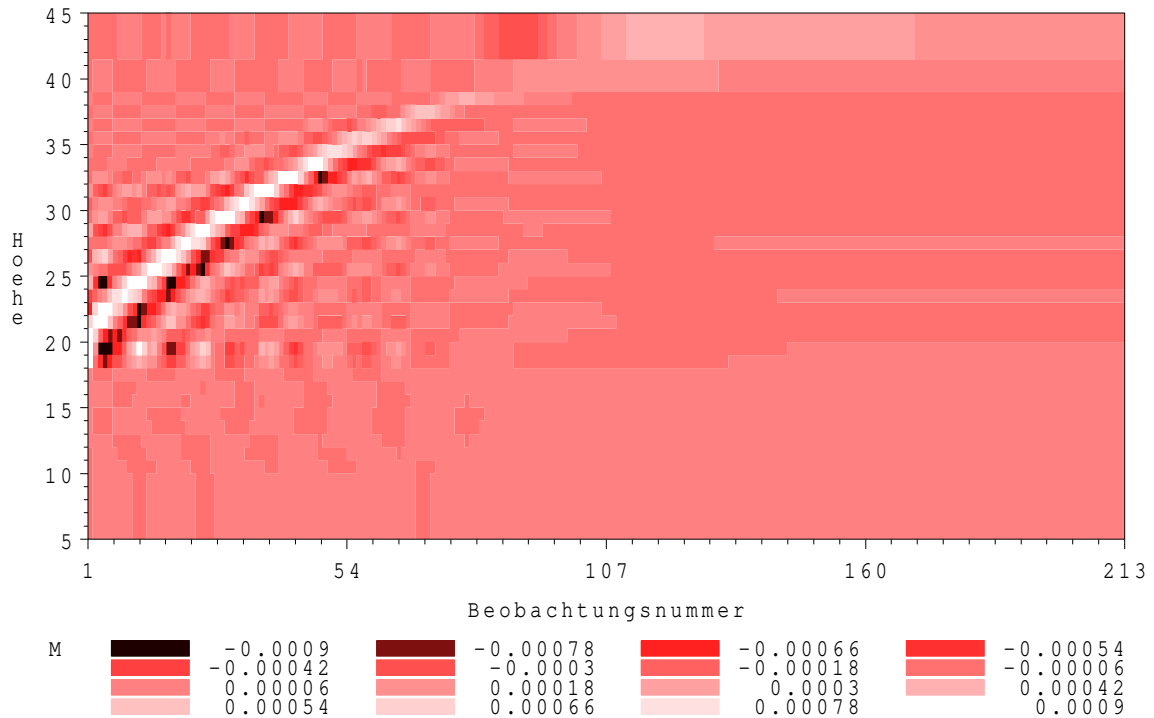


Abbildung 4.33.: Invertierte Luftmassenfaktormatrix für den Sonnenaufgang des Fluges Gap 97/06/20

klus von 15–20 s genügend Werte für eine Glättung zur Verfügung. Zur Vergleichbarkeit mit den über Matrixinvertierung bestimmten Konzentrationen wurde hier eine Glättung von 1 km Halbwertsbreite vorgenommen. Die Abweichungen zwischen den mit beiden Methoden bestimmten Konzentrationen sind zum Teil dadurch bedingt, daß bei der Matrixinvertierung die Fitkoeffizienten des gesamten Fluges (jeweils eine Zeile der invertierten Luftmassenfaktormatrix) berücksichtigt werden, während das differentielle Onionpeeling nur zeitlich und räumlich nahe aufeinanderfolgende Fitkoeffizienten verwendet.

Neben den hier verwendeten direkten Verfahren gibt es iterative Methoden zur Profilbestimmung, die ein geeignetes Anfangsprofil solange variieren, bis eine optimale Modellierung der gemessenen Säulendichten erreicht ist. In der Diplomarbeit von *Delbrück* [1992] wird für bodengestützte Messungen ein Vergleich zwischen den dort vorgestellten Methoden der Chahine-Relaxation, des Simulated Annealing und der hier verwendeten Invertierung der Luftmassenfaktormatrix vorgenommen. Im Rahmen des dort gestellten Problems erwiesen sich die Verfahren als gleichwertig.

Durch eine Kombination der Methoden wäre eine geringfügige Verbesserung der Profilbestimmung möglich. Das durch die Invertierung der Luftmassenfaktormatrix bestimmte Spurenstoffprofil könnte dabei als Eingangsvektor für ein iteratives Verfahren dienen. Die iterativen Verfahren selbst müßten dann nicht notwendig die jeweiligen Höhensegmente gleich behandeln (wie es durch die Begrenzung der Kondition bei der invertierten Luftmassenfaktormatrix geschieht), durch Verwendung eines entsprechend parameterisierten Profilvektors könnte beispielsweise ein relativ glattes Spurenstoffmischungsverhältnis in der mittleren bis oberen Stratosphäre erzwungen werden.

#### 4. Bestimmung der BrO Konzentrationsprofile

## 4.9. BrO Konzentrationsprofile

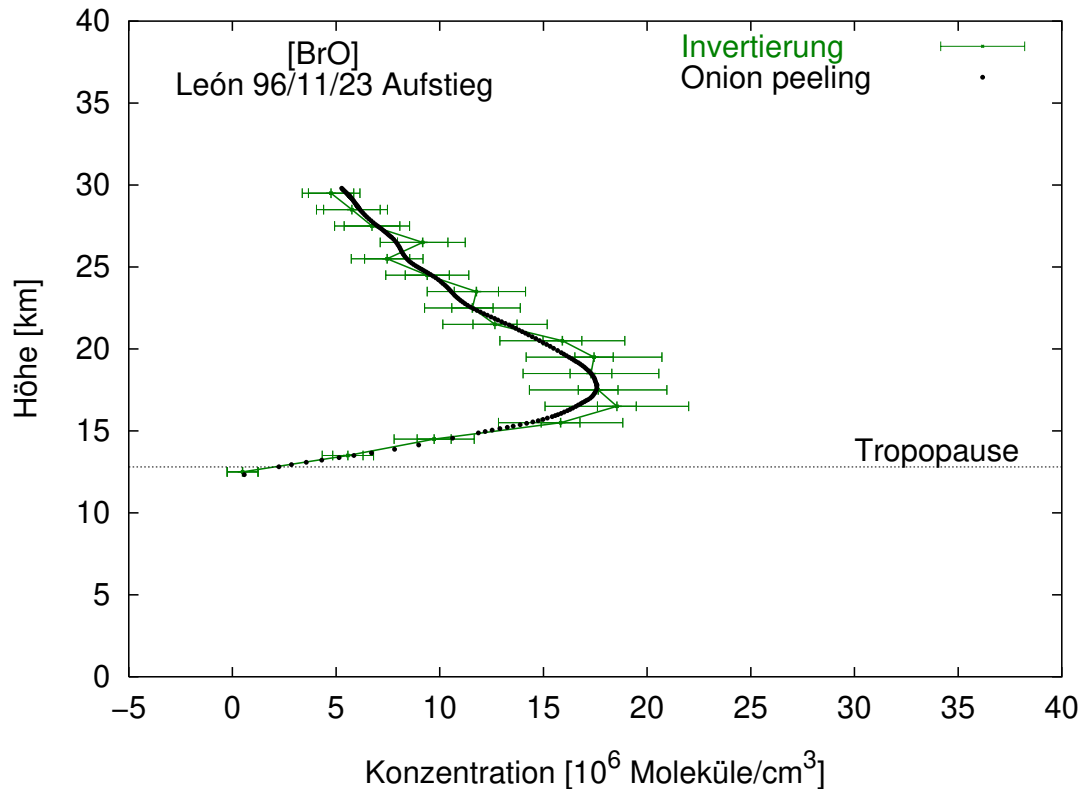


Abbildung 4.34.: BrO Konzentrationsprofil León Ballonaufstieg

Abbildung 4.34 zeigt die mit der Methode des Onionpeelings und Matrixinvertierung bestimmten absoluten BrO Profile während des Aufstiegs in León. Bei der Onion-peeling Methode wurde eine Glättung mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von 1 km auf die Werte angewandt. In Höhe der Tropopause bei 12.8 km werden Konzentrationen von  $(0 - 2) \times 10^6$  Moleküle/cm<sup>3</sup> bestimmt, oberhalb der Tropopause steigen die Konzentration innerhalb von etwa 5 km auf  $18 \times 10^6$  Moleküle/cm<sup>3</sup> an, oberhalb des Maximums fallen die Konzentrationen relativ gleichmäßig bis auf  $4.8 \times 10^6$  Moleküle/cm<sup>3</sup> bei Erreichen der maximalen Flughöhe ab. Die inneren ( $1\sigma$ ) Fehlerbalken zeigen den Beitrag der Fitpräzision (Abschnitt 3.2.6), die äußeren Fehlerbalken enthalten zusätzlich den quadratisch addierten Gesamtfehler von 18%.

Die Abbildung 4.35 zeigt das aus den schrägen BrO-Säulendichten, die zeitlich nach dem Fraunhoferreferenzspektrum bestimmt wurden, errechnete absolute BrO Profil während des Sonnenuntergangs des Fluges von León. In 30 km Höhe beginnt das Okkultationsprofil bei  $4.6 \times 10^6$  Moleküle/cm<sup>3</sup> mit einer geringfügig niedrigeren Konzentration als während des Aufstiegs, die Differenz liegt allerdings noch innerhalb der Fehlerbalken für die Fitpräzision. Zu niedrigeren Höhen nimmt das absolute Konzentrationsprofil erneut zu, bleibt jedoch stets unterhalb der Konzentrationen während des Aufstieges. Dies wird in den folgenden beiden Abbildungen für das Mischungsverhältnis deutlicher.

Die Abbildungen 4.36 und 4.37 zeigen die aus den absoluten Konzentrationen über die Druckdaten des Klimamodelles des UKMO (United Kingdom Meteorological Office) berechneten BrO Mischungsverhältnisse. Während des Aufstiegs zeigt sich ein nahezu gleichmäßiger Anstieg von 0 bis auf etwa 15 ppt bei der maximalen Flughöhe. Der

#### 4. Bestimmung der BrO Konzentrationsprofile

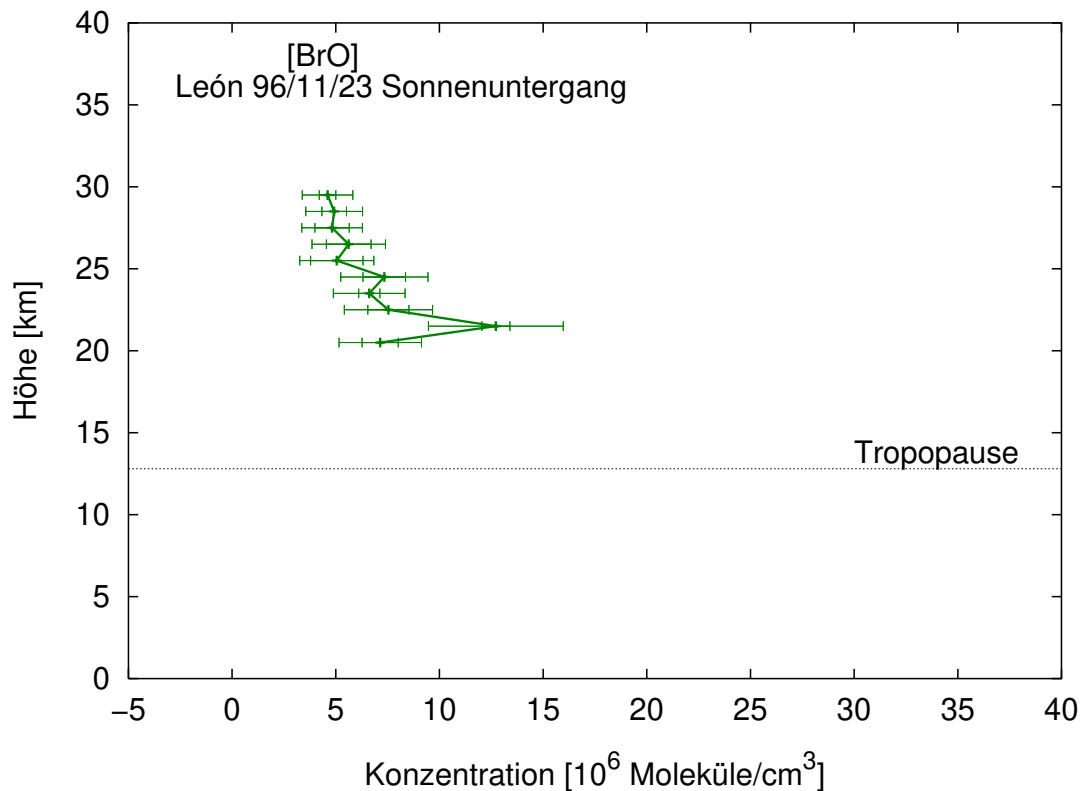


Abbildung 4.35.: BrO Konzentrationsprofil León Sonnenuntergang (ohne Berücksichtigung der Photochemie längs des Lichtweges)

Wert für das mittlere BrO Mischungsverhältnis oberhalb der maximalen Flughöhe wurde über Abbildung 4.19 bestimmt und ist sowohl für das Aufstiegs- als auch für das Okkultationsprofil eingetragen.

Während des Aufstieges in Kiruna werden deutlich höhere absolute BrO Konzentrationen als in León beobachtet (Abb. 4.38). Hier beginnen die Konzentrationen mit etwa  $0.5 \times 10^6$  Moleküle/cm<sup>3</sup> knapp unterhalb der hier mit 9.2 km wesentlich tieferen Tropopause (Anh. A.18). Die BrO Konzentrationen steigen dann innerhalb von 5 km auf ein Maximum von  $30 \times 10^6$  Moleküle/cm<sup>3</sup> und nehmen dann mit Erreichen der maximalen Flughöhe auf einen Wert von  $4.2 \times 10^6$  Moleküle/cm<sup>3</sup> ab. Bei der Okkultation wird hier über die Matrixinvertierung mit  $3.6 \times 10^6$  Moleküle/cm<sup>3</sup> eine etwas geringere Konzentration beobachtet, auch die Konzentrationen in niedrigeren Höhen erreichen nicht mehr die Werte während des Ballonaufstieges. Die Methode des differentiellen Onionpeelings kann hier nur Konzentrationen bis zu einer Höhe von 28.8 km (vgl. Abb. 4.15) liefern, da wegen des Sonnenuntergangs trotz weiter zunehmender Flughöhe die BrO Säulendichte erneut ansteigt.

Die Abbildungen 4.40 und 4.41 zeigen die auf das Mischungsverhältnis umgerechneten BrO Profile für Aufstieg und Okkultation. Die Darstellung als Mischungsverhältnis legt eine Erklärung für die in Kiruna höheren absoluten Konzentrationen nahe: werden jeweils die Mischungsverhältnisse für den Aufstieg verglichen, dann zeigen beide den gleichen Verlauf, wenn die Tropopausenhöhen aufeinandergelegt werden. Durch die Absenkung der stratosphärischen Luftmassen während des polaren Winters werden die für größere Höhen typischen Mischungsverhältnisse in geringere Höhen transportiert und führen dort durch den höheren Luftdruck zu größeren absoluten Konzentrationen.



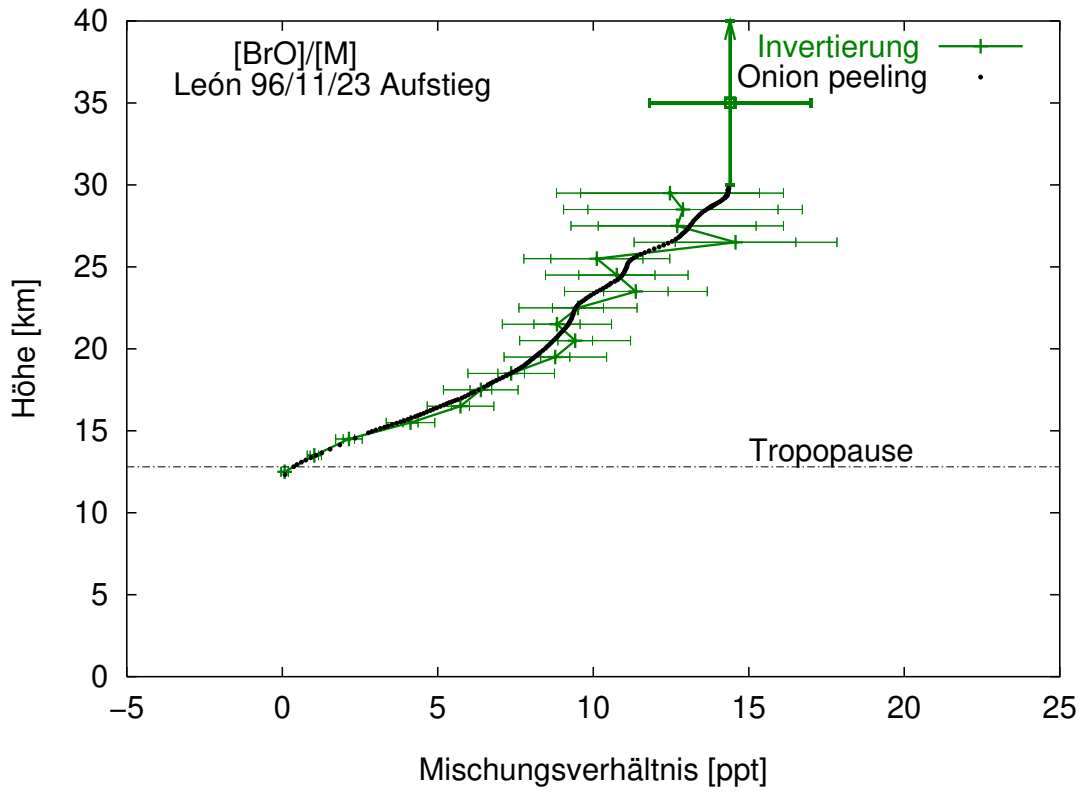


Abbildung 4.36.: BrO Mischungsverhältnisprofil León Ballonaufstieg

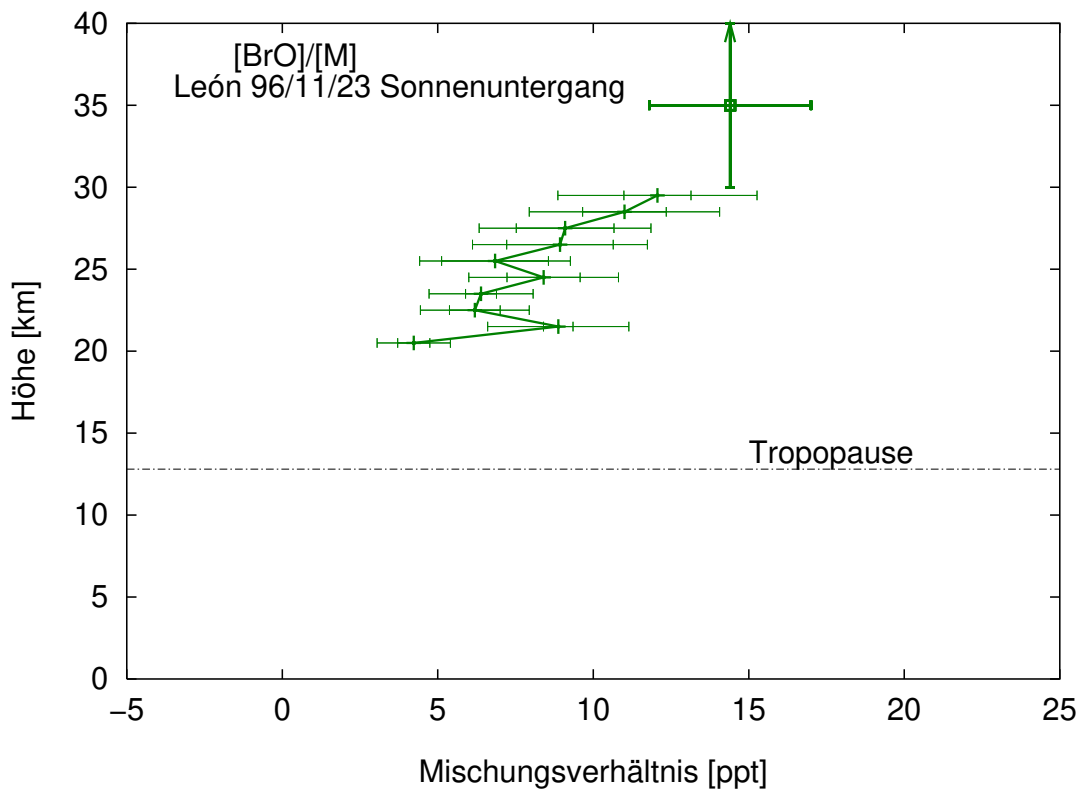


Abbildung 4.37.: BrO Mischungsverhältnisprofil León Sonnenuntergang (ohne Berücksichtigung der Photochemie längs des Lichtweges)

4. Bestimmung der BrO Konzentrationsprofile

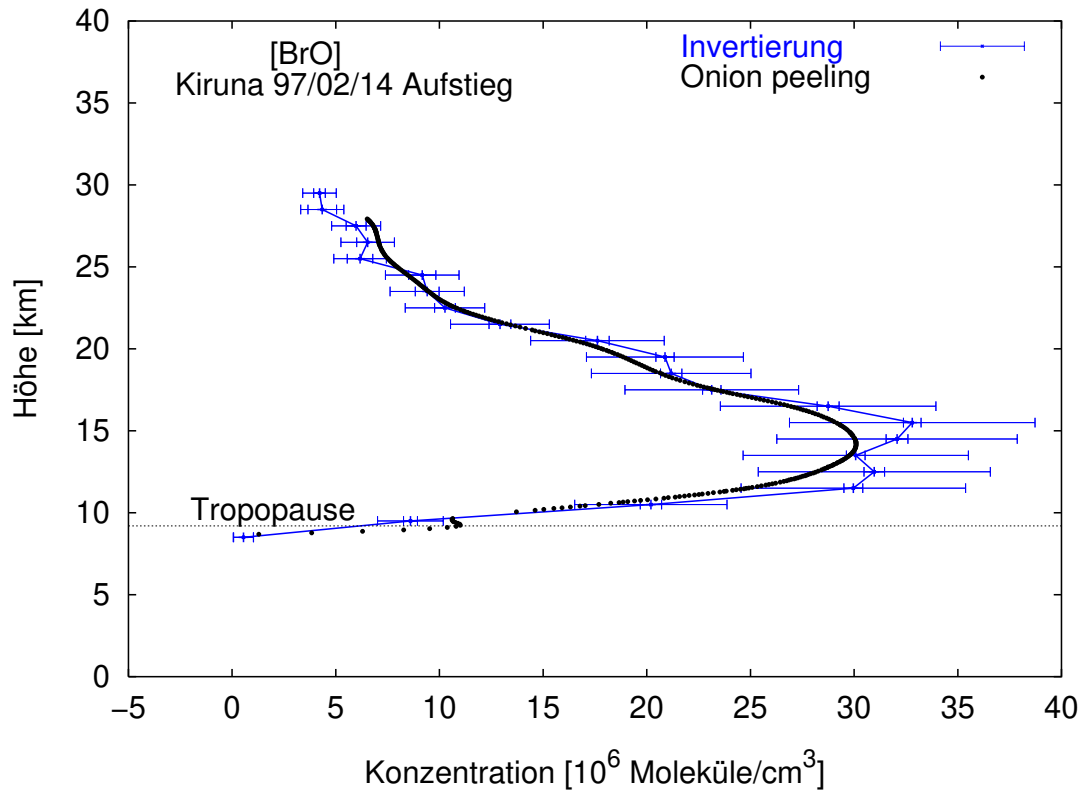


Abbildung 4.38.: BrO Konzentrationsprofil Kiruna Ballonaufstieg

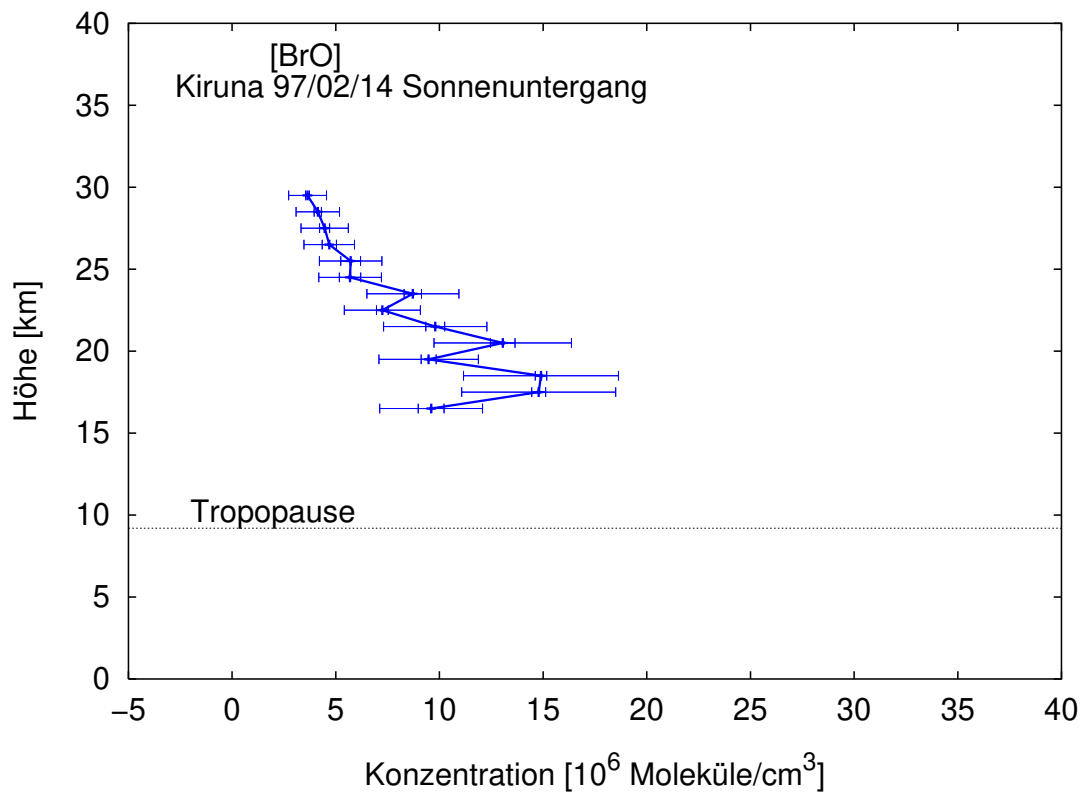


Abbildung 4.39.: BrO Konzentrationsprofil Kiruna Sonnenuntergang (ohne Berücksichtigung der Photochemie längs des Lichtweges)

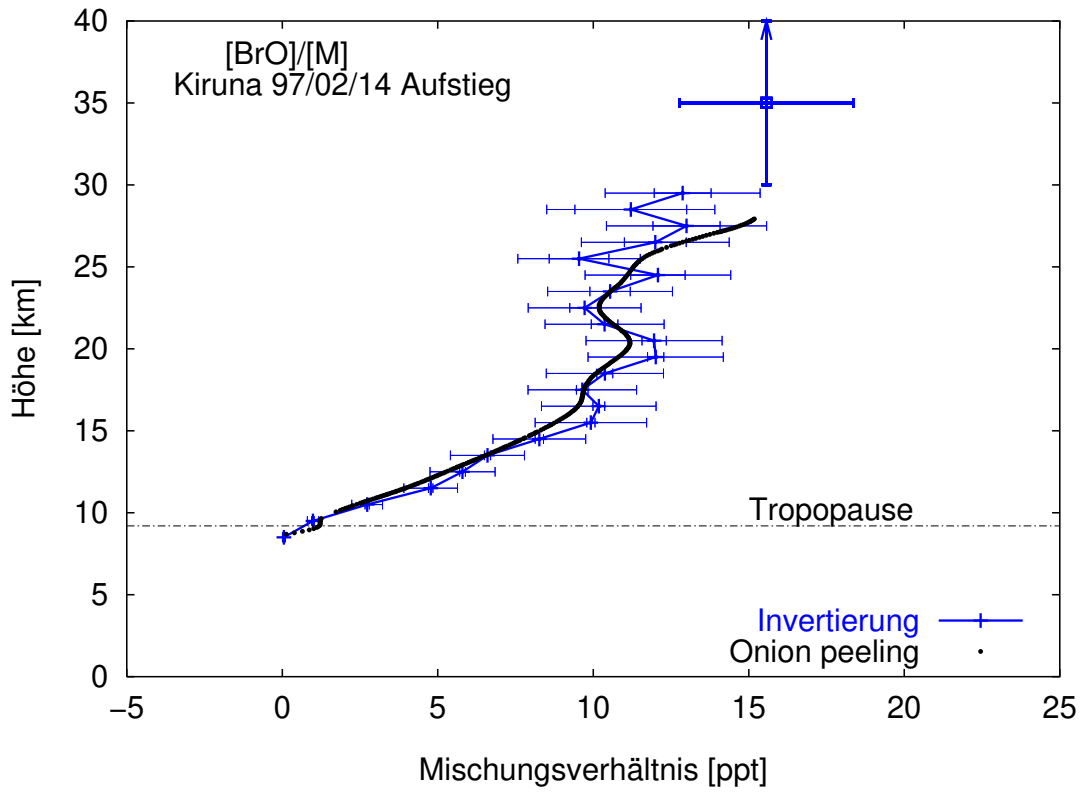


Abbildung 4.40.: BrO Mischungsverhältnisprofil Kiruna Ballonaufstieg

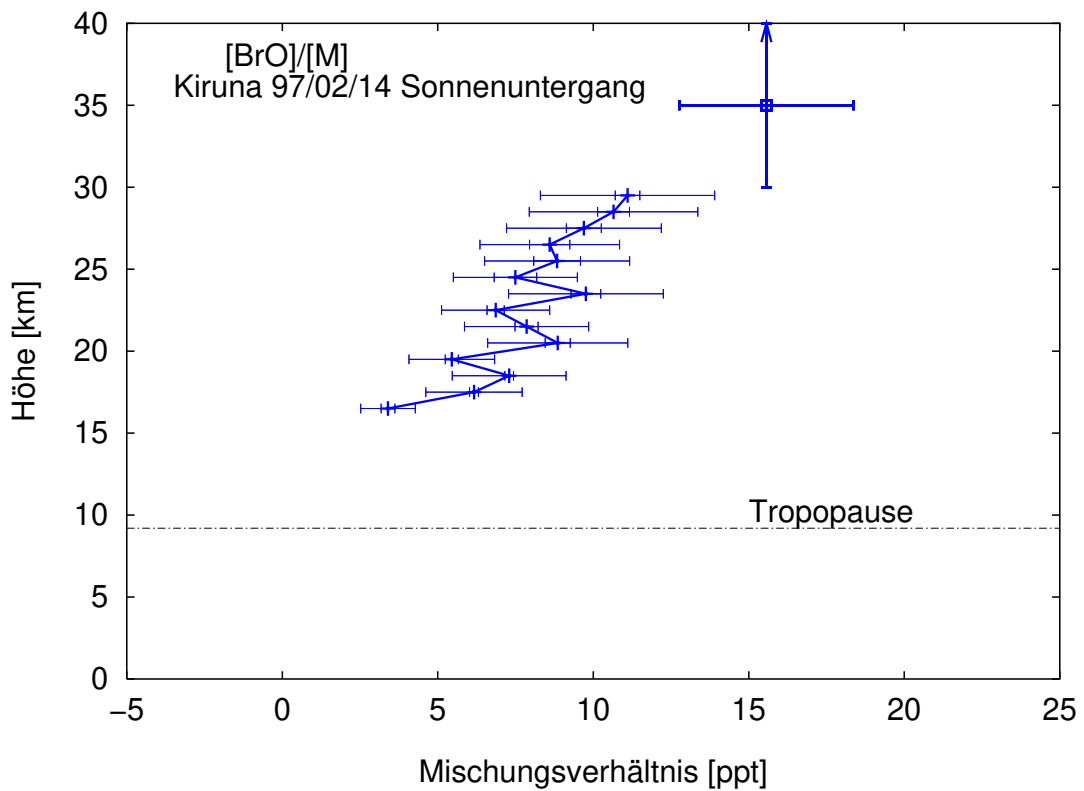


Abbildung 4.41.: BrO Mischungsverhältnisprofil Kiruna Sonnenuntergang (ohne Berücksichtigung der Photochemie längs des Lichtweges)

#### 4. Bestimmung der BrO Konzentrationsprofile

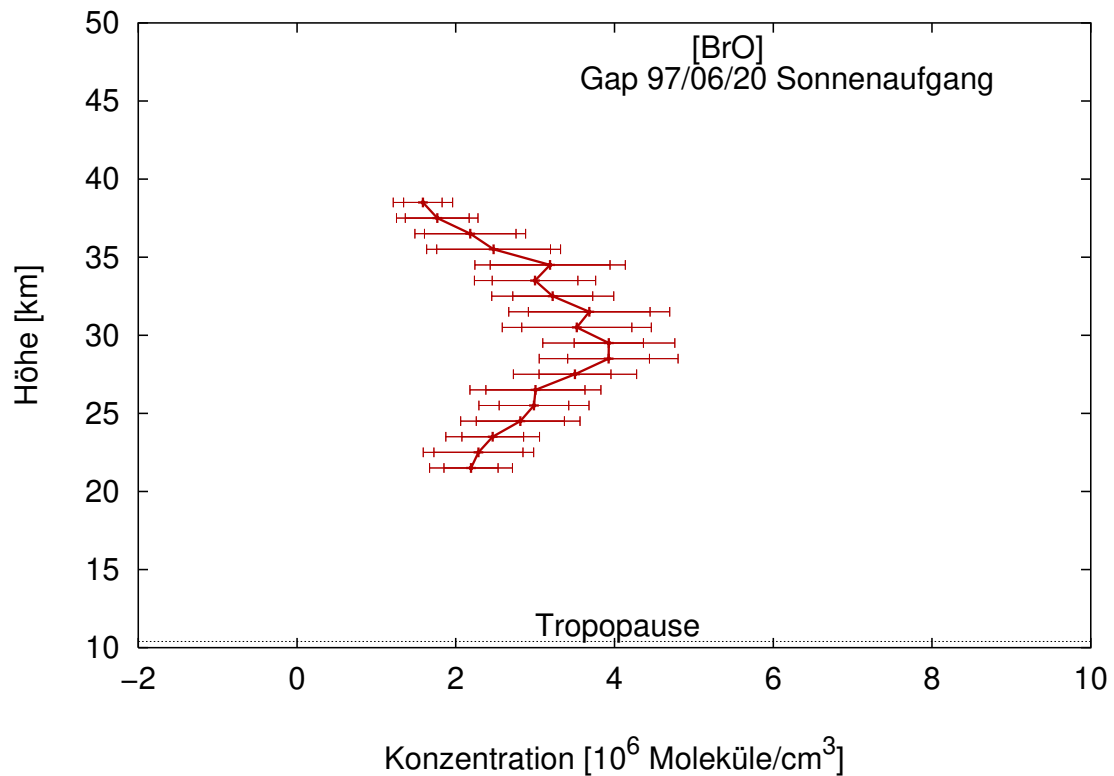


Abbildung 4.42.: BrO Konzentrationsprofil Gap Sonnenaufgang (ohne Berücksichtigung der Photochemie längs des Lichtweges)

Das Profil (Abb. 4.41) während des Sonnenuntergangs schließt an das Aufstiegsprofil unterhalb der maximalen Flughöhe mit einem etwas geringeren Wert an und nimmt dann relativ glatt bis auf einen Wert von ca. 4 ppt bei den letzten Okkultationsmessungen ab. Durch die sich während der Beobachtungen ändernde BrO Konzentration (chemical enhancement) zeigt es kein real in der Atmosphäre existierendes Profil. Bei der Profilbestimmung wird durch das chemical enhancement eine Abnahme der BrO Konzentration in den höheren Schichten tendentiell eher den „neu hinzugekommenen“ niedrigeren Höhen zugeschrieben. In der Dissertation von *Harder* [1999] wird eine Modellierung der gemessenen BrO Säulendichten aufgrund eines Chemie- und Transportmodells vorgenommen.

Die Abbildung 4.42 zeigt das BrO Konzentrationsprofil während des Sonnenaufgangs. Durch die beobachteten geringeren BrO Säulendichten (vgl. Abbildung 4.16) sind die durch die Streuung des Fitkoeffizienten bedingten inneren Fehlerbalken größer als während der Beobachtung in Kiruna. Im Mischungsverhältnis (Abbildung 4.43) steigt die beobachtete BrO Konzentration von zunächst etwa 2 ppt in 22 km Höhe gleichmäßig auf etwa 15 ppt in 35 km Höhe an und behält diesen Wert bei.

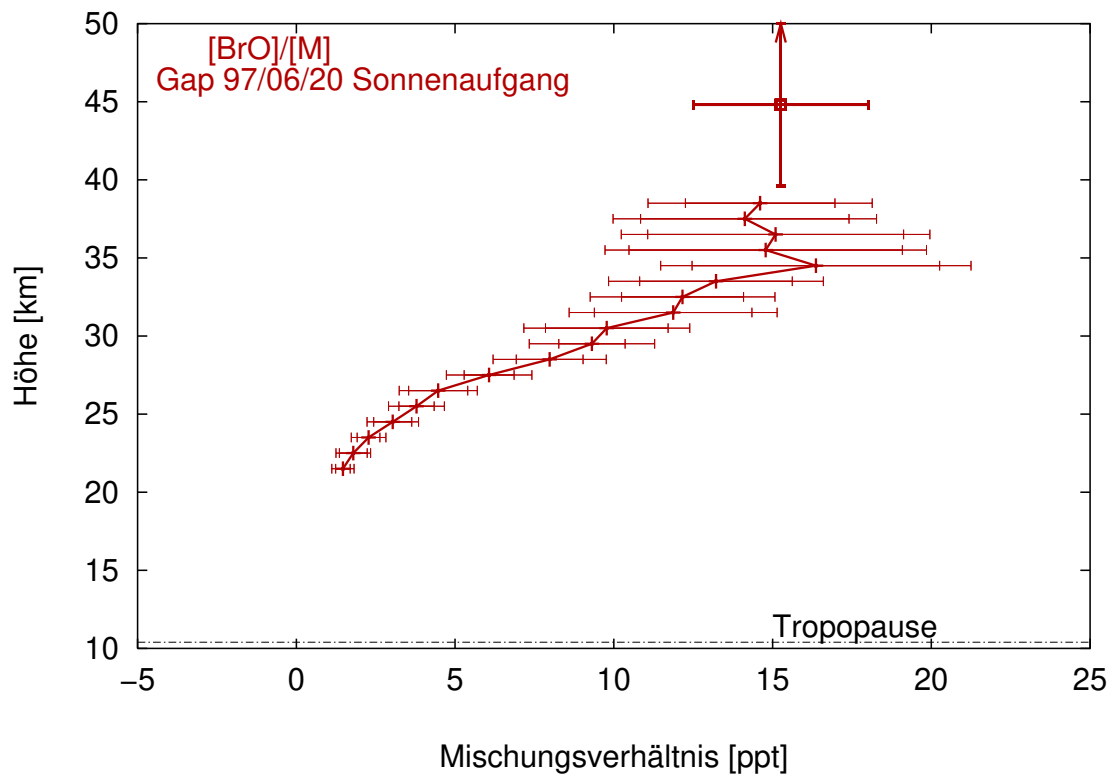


Abbildung 4.43.: BrO Mischungsverhältnisprofil Gap Sonnenaufgang (ohne Berücksichtigung der Photochemie längs des Lichtweges)

## 4.10. BrO Gesamtsäule

Datum Zeit (UT)	Ort	Bereich der SZW [Grad]	Höhen- bereich [km]	Gesamt BrO ober- halb Tropopause [ $10^{13}/\text{cm}^2$ ]	Gesamte BrO-VCD [ $10^{13}/\text{cm}^2$ ]	Bemerkung	BrO oberhalb Maximalhöhe [ppt]
96/11/23 14:55-16:52	León 42.6N,5.7W	74-86.4 86.5-93.0 64.4	5.1-30.6 31.0-22.0 -	$2.31 \pm 0.45$ - -	- - $5.2 \pm 2.2$	Aufstieg Okkultation GOME Überflug	$14.4 \pm 2.5$ über 31.6 km
97/02/14 12:19-14:49	Kiruna 67.9N,21.1O	82.5-88.8 88.9-94.1	5.8-28.8 30.0-13.0	$3.99 \pm 0.6$ -	- -	Aufstieg Okkultation	$15.5 \pm 2.8$ über 30.0 km
97/02/13 97/02/14		80.6 80.7	- -	- -	$7.5 \pm 2.0$ $6.5 \pm 1.8$	GOME, 13.02.97 Bodenmessung	- -
97/06/20 3:30-7:42	Gap 44.0N,6.1O	90.0-55.9 94.8-90.0	39.8-31.4 17.3-39.7	- -	- -	Abstieg Okkultation	$15.3 \pm 2.8$ über 39.6 km

Tabelle 4.1.: Überblick und Vergleich der Ballon BrO Messungen mit bodengestützten Messungen [Enell et. al. 1998] und ERS-2 (GOME) Satellitendaten [Wagner 1998; Hegels 1998]

Tabelle 4.10 gibt einen Überblick über BrO Messungen, die in zeitlicher und räumlicher Nähe zu den Ballonflügen vorgenommen wurden. Auf dem ERS-2 Satelliten<sup>7</sup> befindet sich der DOAS Spektrograph Gome [ESA Publications Division 1995], der aus einer erdnahen Umlaufbahn Spektren aufnimmt. Mit einem Sichtfeld von jeweils  $40 \times 960 \text{ km}^2$  senkrecht auf die Erde (Nadir) erstellt er innerhalb von 3 Tagen jeweils ein flächendeckendes spektroskopisches Bild der Erdatmosphäre.

Für den Überflug des Satelliten über León wurde eine BrO Säulendichte von  $(5.2 \pm 2.2) \times 10^{13} \text{ Moleküle}/\text{cm}^2$  bei einem Sonnenzenitwinkel von  $64.4^\circ$  bestimmt. Wie in Kapitel 4.5 diskutiert, sind die Spurenstoffsäulen trotz der verschiedenen Sonnenzenitwinkel direkt vergleichbar. Die durch die Ballonmessungen während des Aufstieges bestimmte Säulendichte ist mit  $(2.31 \pm 0.45) \times 10^{13} \text{ Moleküle}/\text{cm}^2$  deutlich kleiner, enthält jedoch nur Messungen oberhalb der Tropopause, während die Satellitenmessungen die BrO Säulendichte der gesamte Atmosphäre bestimmt.

Für den Flug von Kiruna stehen zwei Vergleichsmessungen zur Verfügung. Während des Ballonfluges in Kiruna befand sich der Satellit in einer Wartungsphase, am Tag zuvor wurde ein Wert von  $(7.5 \pm 2.0) \times 10^{13} \text{ Moleküle}/\text{cm}^2$  bestimmt. Am IRF<sup>8</sup> wird je ein bodengestützter Spektrograph für sichtbares und ultraviolettes Zenitstreulicht betrieben. Eine Beschreibung der Spektrographen findet sich in der Dissertation von Otten [1997]. Die am Tag des Ballonflugs bestimmte BrO Säulendichte beträgt  $(6.5 \pm 1.8) \times 10^{13} \text{ Moleküle}/\text{cm}^2$ . Auch hier ist die durch Ballonmessung ermittelte BrO Säulendichte oberhalb der Tropopause mit  $(4.0 \pm 0.6) \times 10^{13} \text{ Moleküle}/\text{cm}^2$  deutlich geringer. Die Differenz der beobachteten BrO Säulendichten deutet auf eine troposphärische BrO Säulendichte von  $(2 - 3) \times 10^{13} \text{ Moleküle}/\text{cm}^2$  entsprechend einem Mischungsverhältnis von etwa 1–2 ppt in der Troposphäre hin.

<sup>7</sup>ERS – European Research Satellite

<sup>8</sup>IRF – Institutet för Rymdfysik, Kiruna, Schweden

## 4.11. Bisherige stratosphärische BrO Messungen

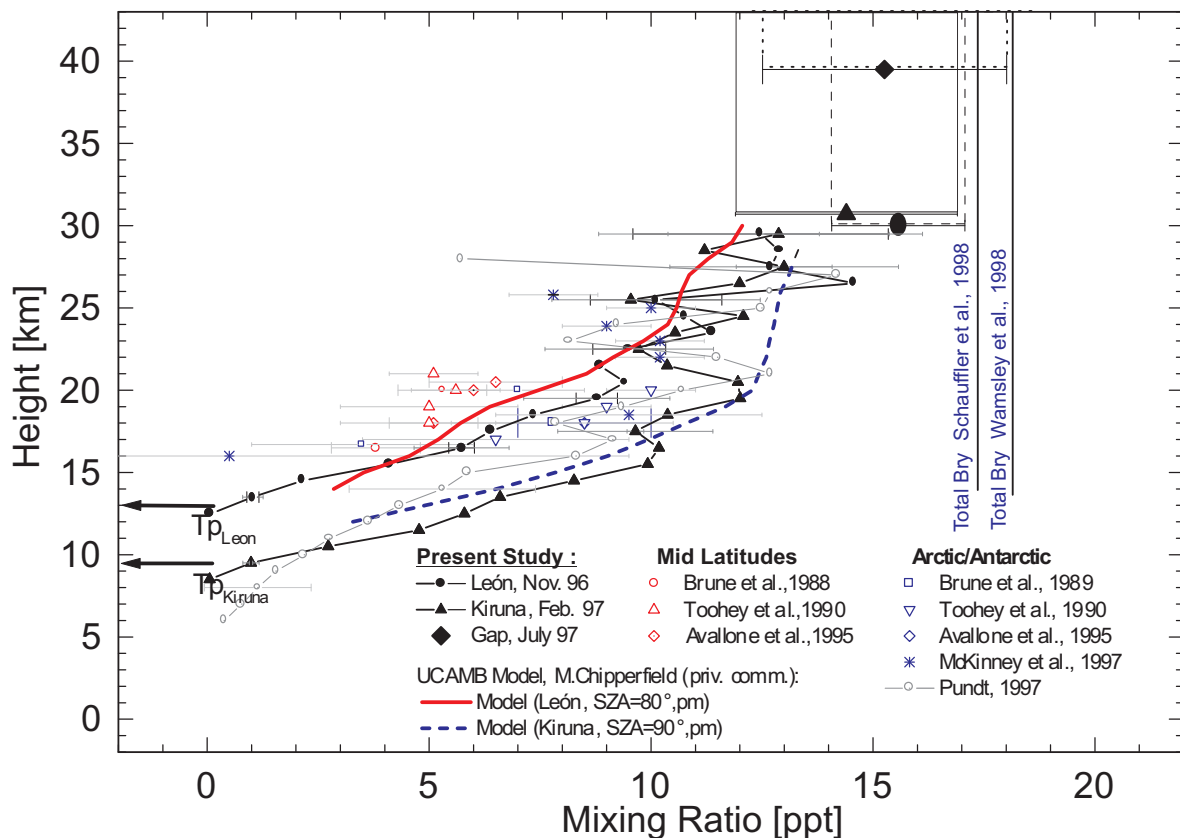


Abbildung 4.44.: Vergleich bisher publizierter stratosphärischer BrO Messungen

Abbildung 4.44 gibt einen Überblick über die bis 1998 publizierten stratosphärischen BrO Messungen. Eine obere Grenze für das erwartete BrO Mischungsverhältnis wird durch die gaschromatographisch ermittelten Konzentrationen der Quellgase für Brom ( $Br_y$ ) in der Troposphäre gegeben. Der Wert von  $17.4 \pm 0.9$  ppt [Schauffler et al. 1998] beruht auf Messungen in der tropischen Tropopause, der durch Butler et al. [1998] angegebene Wert auf Messungen durch ein globales troposphärisches Meßnetzwerk. Die Unterschiede in den bestimmten BrO Mischungsverhältnissen sind zum Teil auf die verschiedenen Beobachtungssituationen zurückzuführen. In Anbetracht des bereits durch den Einfluß einer verschiedenen Tropopausehöhe bedingten Unterschiedes zwischen den Flügen von León und Gap zeigt sich jedoch eine insgesamt gute Übereinstimmung. Die in dieser Arbeit vorgestellten Mischungsverhältnisse sind durch ausgefüllte Symbole gekennzeichnet. Die Simulationen von Chipperfield, *priv. comm.* zeigen jeweils für einen festen Sonnenzenitwinkel von  $80^\circ$  und  $90^\circ$  die für León und Kiruna modellierten Mischungsverhältnisse.

## 5. Diskussion und Ausblick

Stratosphärische DOAS Messungen zur Bestimmung des Konzentrationsprofils von Bromoxid stellen hohe Anforderungen an die optischen und elektronischen Eigenschaften der eingesetzten Spektrographen. Mit dem Balloninstrument wurde am Institut für Umweltphysik in Heidelberg und am Max-Planck Institut für Chemie in Mainz ein speziell auf stratosphärische Messungen abgestimmter Spektrograph entworfen und gebaut.

Durch die Temperaturstabilisierung von Optik und Photodiodenzeile, der evakuierten Optik innerhalb des Spektrographen und der Verwendung eines Sonnenfolgers zur Lichteinkoppelung stellt das Instrument einen wesentlichen Fortschritt gegenüber bisher in der Stratosphäre eingesetzten SAOZ Spektrographen dar. In mittlerweile fünf allesamt erfolgreichen Flügen mit Stratosphärenballons mit einem Volumen von bis zu  $400\,000\text{ m}^3$  hat das Instrument seine Zuverlässigkeit und die Qualität der optischen Abbildung unter Beweis gestellt.

In dieser Arbeit wurden Bromoxid Konzentrationsprofile für die ersten drei Flüge bestimmt. Die beobachteten Mischungsverhältnisse sind im Einklang mit der durch die Quellgase in die Stratosphäre transportierten Konzentration des gesamten Broms. Die bei unterschiedlichen geophysikalischen Bedingungen vorgenommenen Meßflüge erlauben eine Validierung der Chemiemodelle für die stratosphärische Bromchemie. Aus der Differenz von bodengestützten und satellitengestützten Messungen der gesamten vertikalen Bromoxidsäule zu den mit dem Balloninstrument bestimmten vertikalen Bromoxidsäule oberhalb der Tropopause kann auf eine troposphärische Bromkonzentration von etwa 1–2 ppt geschlossen werden.

Mit der hier erstmals auf die Interpretation von DOAS Spektren angewandten Methode der Hauptkomponentenanalyse ist ein Instrument zur Verbesserung der DOAS Auswertung vorgestellt worden. Diese Methode wird dazu beitragen, die Nachweisgrenze der DOAS zu verbessern und erlaubt, auch verdeckte Zusammenhänge innerhalb der Spektren zu finden.

Das wissenschaftliche Interesse wird sich in den nächsten Jahren zunehmend auf die Bromchemie der unteren Stratosphäre und den Nachweis von Jodoxid richten. Zum einen gilt die Chemie der oberen Stratosphäre während des Tages inzwischen als weitgehend verstanden und die Bromoxidkonzentration läßt sich gut modellieren. Die Modellierung der hier in dieser Arbeit vorgestellten BrO Säulendichten erfolgt in der Dissertation von *Harder* [1999], ihr soll hier nur insoweit vorgegriffen werden, daß die gemessenen BrO Säulendichten des León Fluges mit einer Genauigkeit von etwa 5% durch das Chemie- und Transportmodell reproduziert werden können. Zum anderen ist der Anteil des durch Brom katalysierten Ozonabbaus am gesamten Ozonabbau in der unteren Stratosphäre besonders groß und die Freisetzung von Brom aus den Quellgasen kann untersucht werden. Bei dem noch vergleichsweise hohen Luft-



druck in der unteren Stratosphäre hat zudem die zweite Meßmethode für Bromoxid, die Resonanzfluoreszenz, Probleme mit der Nachweisgrenze, so daß zur Zeit hier nur über die Meßmethode DOAS verlässliche Meßwerte ermittelt werden können.

Mit vergleichsweise geringen Änderungen kann das Balloninstrument zur Bestimmung der Photochemie in niedrigen Höhen einen Beitrag liefern. Während des Ballonaufstieges oder -abstieges kann in der bisherigen Konfiguration jeweils nur ein Konzentrationsprofil gewonnen werden und unter Umständen wurden diese nicht bei photochemisch interessanten Sonnenzenitwinkeln aufgenommen. Mit einer eigenen Strahlnachführung für den DOAS Spektrographen und einer leicht veränderten Lichteinkoppelung, die nur einen schmalen horizontalen „Streifen“ der Sonne abbildet, könnte während der Messungen bei Sonnenauf- oder -untergang Information über die nichtstationäre Chemie während der Okkultation gewonnen werden. Durch DOAS Spektroskopie mit jeweils dem oberen und unteren Rand der Sonne als Lichtquelle könnte nahezu der gleiche Lichtweg im zeitlichen Abstand von etwa 4 Minuten vermessen werden. Mit diesem Beobachtungsmodus kann durch das Balloninstrument direkt eine Abschätzung von Reaktionsraten während der Okkultation vorgenommen werden.

Die bisherigen BrO Messungen fanden ausschließlich in mittleren bis hohen Breiten statt. Eine wichtige, zukünftige Ergänzung zu diesen Messungen wäre die Bestimmung von BrO in Äquatornähe und insbesondere in den Tropen, da dort ein Großteil des Eintrags der Quellgase in die Stratosphäre stattfindet und diese Region dadurch eine besondere Bedeutung für die stratosphärische BrO Konzentration hat.



# A. Anhang

## A.1. Diplom- und Doktorarbeiten im Ballonprojekt

Nadine Bauer (1997), Charakterisierung des DOAS-Ballon-Spektrographen zur Bestimmung stratosphärischer Spurenstoffe. Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.

Hartmut Osterkamp (1997), Messung von atmosphärischen O<sub>4</sub>-Profilen. Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.

Matthias Schneider (1997), Gleichzeitige, ballongestützte Messungen von O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> der Photolysefrequenz von NO<sub>2</sub> in der Stratosphäre. Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.

Paul Vradelis (1998), Verbesserung der Ballon-DOAS-Messungen durch Streulichtunterdrückung und numerische Untersuchungen des Auswerteprozesses. Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.

Hartwig Harder (1999), Messung und Modellierung stratosphärischer Spurenstoffprofile zur Abschätzung des anorganischen Gesamt-Brom-Budgets, Dissertation, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.

Richard Fitzenberger (in Vorbereitung), Dissertation, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.

Hartmut Bösch (in Vorbereitung), Dissertation, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.

## A.2. Programme

Programm	System	Beschreibung	Author
ballon.exe	Dos mit Echtzeitkernel	Multitaskingprogramm für das Balloninstrument	H
chopper	Unix	Programm der Bodenstation (Abb. 2.12, A.1)	V
danf	Unix	Programm zur Profilbestimmung aus schrägen Säulendichten	S, (R, H, F)
mfc.exe	Dos	Programm zur Spektrenaufnahme und Auswertung	I
seeall.awk	Unix/awk	Script zur Anzeige der gesamten Instrumentdaten	F
colview.awk	Unix/awk	Script zur Anzeige einzelner Instrumentdaten	F
reststr.awk	Unix/awk	Script zur Erstellung von Zeitreihen für .std Spektren	F
todanf.awk	Unix/awk	Skript zur Konvertierung von mfc (.evl) Ausgabedateien und Flugdaten zu danf Eingangsdateien	F
*.awk	diverse	awk Skripte zur Konvertierung von Textdateien	F
*.gpc	diverse	gnuplot Skripte für Abbildungen	F
pspice.exe	Windows™	Programm zur Schaltungssimulation	
eagle.exe	Windows™	Schaltungsentwurf und Platinenlayout	
pdz.asm	Assembler	Assemblercode für PIC16C84 Mikrocontroller (Anhang A.3)	F
control	Unix	Shellsript zum Aufruf der Bodenstationssoftware	V
adc	Unix	Programm zum Auslesen des A/D-Wandlers	H
falt2std.exe	Dos	Programm zur Auflösungsanpassung von Spektren	O
factor2.sas	diverse	SAS-Programm zur Faktorenanalyse	F
...	diverse	GPL Software (awk, gcc, gmt, gnuplot, L <sup>A</sup> T <sub>E</sub> X, linux, octave, python, ...)	G

Kürzel	Author
F	Frieder Ferlemann
G	Free Software Foundation, General Public License
H	Hartwig Harder
I	Institut für Umweltphysik Heidelberg et. al.
O	Cornelius Otten
R	Richard Fitzenberger
S	Marcus Schulte
V	Paul Vradelis

# A.3. Assemblerlisting des Mikrocontrollers für die Auslesung der Photodiodezelle

Jan 04 1996 16:05 PDZ.asm Page 1

```

1 LIST P=16C84, R=DEC, T=ON;
2 TITLE "PIC16C84 controlling photodiode array, integrator and AD-conversion";
3 SUBTITLE "(circuit diagram PDZ.SCH with PIC16C84, ADST809, ACF2101)";
4
5 #define Version "PDZ 0.5"
6 #define Hamamatsu
7
8 #ifdef Hamamatsu
9     Messg "assembling for Hamamatsu Photodiodearray"
10 #else
11     Messg "assembling for EG&G Photodiodearray RL1024SB"
12 #endif
13
14 #define _Debug
15 #ifdef Debug
16     Messg "Debugging: without powerondelay and message"
17 #else
18     Messg "with powerondelay and message"
19 #endif
20
21
22 ;-----
23 ; Identification lxxx (EG&G) or 2xxx (Hamamatsu)
24 ;-----
25 ;
26 ; STATUS Prel
27 ;
28 ;-----
29 ;
30 ; Author: Frieder Ferlemann 05.07.95
31 ; (c) 1995 Ferlemann, Universitaet Heidelberg
32 ;
33 ;-----
34 ; functional description:
35 ;
36 ; After Reset: Controller sends its (8 Byte) identification
37 ;
38 ;
39 ; RXD static high: Controller does "idle" clocking to provide minimum clock
40 ; frequency
41 ; RXD low pulse: Controller reads array and transmits the data
42 ; Pulse duration >= 5 micros
43 ; A continuous bitstream of the array data (and
44 ; eventually the number of conversion and some leading
45 ; and trailing offset values) is clocked out
46 ; (Clocking scheme as ADST809)
47 ; Format: 1 31 1024 32 (word)
48 ; Counter Offset PDZReadout Offset
49 ; (RXD static low): Controller reads array continuously but does not
50 ; transmit the data (thus keeping array charged)
51 ; not yet implemented
52 ;-----
53 ;
54 ; Changes:
55 ; Version 0.3: 31 instead of 32 Pixel offset readout before
56 ; Version 0.4: Hamamatsu idle timing pulses don't overlap
57 ; inner loop >50us
58 ; Version 0.5: Copyright message included, documentation
59 ;
60 ;
61 ;
62 ;
63 ;
64 ; 'Beliebte' Fehler:
65 ;
66 ; CALL mit Argument ausserhalb vom Sprungbereich
67 ;
68 ; MOVF xx,W W vergessen
69 ;
70 ; MOVWF statt MOVF und umgekehrt
71 ;
72 ; ADDWF, SUBWF setzen das Carry Bit, ignorieren es aber daher M-berlauf-
73 ; verwaltung mit INCF oder DECF!

```

Jan 04 1996 16:05 PDZ.asm Page 2

```

74 ;
75 ;BTFSF STATUS,Z Skip if Clear heisst hier: Skip if Zero Flag nicht gesetzt
76 ; das bedeutet Skip if<>0 !!!
77 ;
78 ;OR mit Bitnummer statt mit der um die Bitnummer gehifteten 1
79 ;
80 ;Konstante durch Filevariable ersetzt, aber nicht ueberall MOVWF durch MOVWF
81 ; ersetzt
82 ;
83 ;Konstante und Label aehnlich benannt (und dann verwechselt!)
84 ;
85 ;Carry beim SUBWF ist ein N O T BORROW!
86 ;
87 ;High und LowByte verwechselt
88 ;
89 ;MPASM versteht OR und AND nicht, bringt aber u.U. KEINE Meldung!
90 ;
91 ;LIST P=16C84 R=DEC, T=ON; Komma vergessen, dann wird R=DEC ignoriert!!
92 ;
93 ;File 7 gibts beim 16C84 nicht!!
94 ;
95
96 -----
97 Files Assignment
98 -----
99
100 ;
101 ;
102 ; EQU 0 ;
103 ; RTCC EQU 1 ;
104 ; PC EQU 2 ; Program counter
105 ; STATUS EQU 3 ;
106 ; FSR EQU 4 ; File Select Register
107 ; RA EQU 5 ; Port A
108 ; RB EQU 6 ;
109 ; Reserved7 EQU 7 ;
110 ;
111 ;
112 ; EDATA EQU 8 ;
113 ; BRADR EQU 9 ;
114 ; PCLATH EQU 10 ;
115 ; INTCON EQU 11 ;
116 ;
117 ; SaveStatus EQU 15 ;
118 ; SaveWReg EQU 16 ;
119 ;
120 ;
121 ; Temp0 EQU 17 ; Temporaer, jede Subroutine darfs veraendern
122 ; Temp1 EQU 18 ; Temporaer, jede Subroutine darfs veraendern
123 ; Temp2 EQU 19 ; Temporaer, jede Subroutine darfs veraendern
124 ; PixHi EQU 20 ; Pixelnummer
125 ; PixLo EQU 21 ;
126 ; ReadHi EQU 22 ;
127 ; ReadLo EQU 23 ; wird bei jedem Auslesen incrementiert
128 ;
129 ;
130 ;-----
131 ; Bit Assignments
132 ;-----
133 ;
134 ;
135 ; Port A
136 ; Phil EQU 0
137 ; Phi2 EQU 1
138 ; Clear_C EQU 2
139 ; StartConv EQU 3
140 ;
141 ; Port B
142 ; PBDiR EQU 00010000B ; Default Port B Direktion (0-Ausgang)
143 ; SerCLK EQU 0
144 ; SerDATA EQU 1
145 ; SerCS1 EQU 2
146 ; RXD EQU 4

```

Jan 04 1996 16:05 PDZ.asm Page 3

```

147 Start EQU 5 ;
148 Red EQU 6 ;
149 Green EQU 7 ;
150
151 ; CPU Intern
152 C EQU 0 ; Carry Bit
153 CARRY EQU 0 ;
154 Z EQU 2 ; Zero Bit
155 Z_bit EQU 2 ; Zero Bit
156
157 ; Bits im INTCON register:
158 GIE EQU 7 ; Global interrupt enable
159 INTE EQU 4 ; INTF interrupt enable (Port B, 0)
160 RBIF EQU 3 ; RTIF interrupt enable (Port B change)
161 RTIF EQU 2 ; RTCC overflow flag
162 INTF EQU 1 ; INT Flag
163 RBIF EQU 0 ; RTIF Port B change Flag
164 ;
165 ;
166 ;
167 ;
168 ;
169 NOP2 MACRO ; Wie NOP aber braucht 2 Zyklen
170 GOTO $+1,
171 ENDM
172
173 ;-----
174 ;
175 ; ORG 0x000 ; Reset Vektor PIC16C84
176 ;
177 ;
178 ; Reset:
179 GOTO KaltStart
180 GOTO KaltStart
181 GOTO KaltStart
182 GOTO KaltStart
183 ;
184 ;-----
185 ;
186 ; ORG 0x004 ; Interrupt vector (5# Delay fuer Aufruf)
187 ;
188 ;
189 ; Interrupts:
190 movwf SaveWReg ; affects no STATUS bits: Only way OUT
191 swapf STATUS,W ; to save STATUS Reg?
192 movwf SaveStatus
193 ;
194 BTFSC RB,RXD ; Auslesen nur bei fallender Flanke!
195 GOTO IntEnde
196 ;
197 BSF RB,Red ; Beim Auslesen wirds rot
198 BCF RB,Green ; Beim Auslesen wirds rot
199 ;
200 INCF ReadLo ; Ausleseszähler erhoehen
201 BTFSC STATUS,Z
202 INCF ReadHi
203 ;
204 MOVWF ReadLo ; send number of conversion (for debugging)
205 MOVWF Temp1
206 MOVWF ReadHi
207 MOVWF Temp0
208 CALL SchiebeOut
209 ;
210 ;
211 ;
212 ; Allow the ADConverter to control RS422 lines:
213 MOVWF PBDiR |1<<SerDATA|1<<SerCLK| ; Port B Dir (0-Ausgang)
214 TRIS RB
215 ;
216 ;
217 MOVWF 11111010B ; Phil /Phi2
218 ; 00000001b Phil Video Output nach Phil High
219 ; (Start nur bei Phil low)

```

Jan 04 1996 16:05 PDZ.asm Page 4

```

220 ; 00000010b Phi2 immer invers zu Phil
221 ; 00000100b Clear_C ACF2101: low closes switch
222 ; 00001000b StartConv ADST809: low starts conversion
223 MOVWF RA
224 ;
225 movlw 01
226 movwf PixHi
227 movlw 31 ; xx Pixel Offset auslesen
228 movwf PixLo
229 ;
230 #ifdef Hamamatsu
231 Call ReadPixelsHamamatsu ; Array Readout
232 BCF RA,Phil
233 BSF RA,Phi2
234 BSF RB,Start ; Start Signal for PDZ
235 NOP ; Neu ab V0.4
236 BCF RA,Phi2
237 BSF RA,Phil
238 BCF RB,Start
239 ;
240 else
241 Call ReadPixelsEG ; Offset Readout
242 BSF RB,Start ; Start Signal for PDZ
243 BCF RB,Start
244 ;
245 movlw 04
246 movwf PixHi
247 movlw 00
248 movwf PixLo
249 ;
250 #endif
251 #ifdef Hamamatsu
252 Call ReadPixelsHamamatsu ; Array Readout
253 else
254 Call ReadPixelsEG ; Array Readout
255 #endif
256 ;
257 movlw 01
258 movwf PixHi
259 movlw 32
260 movwf PixLo
261 #ifdef Hamamatsu
262 Call ReadPixelsHamamatsu ; Offset Readout
263 else
264 Call ReadPixelsEG ; Offset Readout
265 #endif
266 ;
267 MOVWF PBDiR ; Port B Dir (0-Ausgang)
268 TRIS RB
269 ;
270 IntEnde:
271 BCF INTCON,RBIF ; Interruptflag zuruecksetzen
272 swapf SaveStatus,W ; restore STATUS Reg
273 movwf STATUS ; save WREG
274 swapf SaveWReg ; restore WREG
275 swapf SaveWReg,W ; und wieder zurueck
276 RETFIE
277 ;
278 ;
279 GOTO KaltStart
280 ;
281 DE Version
282 #ifdef Hamamatsu
283 DE "H"
284 else
285 DE "E"
286 #endif
287 ;
288 ;
289 ReadPixelsHamamatsu: ; Converts pixels (count in PixHi PixLo)
290 ; (if Start was not given or was given more
291 ; then 1024 pixels ago it reads Offset only)

```

### A.3. Mikrocontroller für die Auslesung der Photodiodenzeile

```

Jan 04 1996 16:05      PDZ.asm      Page 5
293 ; (if IOPort B overrides ADOutput the array
294 ; is reset without data being send via RS422)
295 ; Timing:
296 ; Phil
297 ; Phi2
298 ; Convert
299 ; Clear_C
300 ; SerCS1(*)
301 ;
302 ;
303 ; (*) for debugging purposes only
304
305 LoopE1H: NOP2 ; 1st loop entry point compensating time lag
306 ; nop ??
307
308 LoopE2H:
309
310 MOVWL 1111100B ; Phi1,Phi2 low, integrating now
311 ; (integrating over both clock transitions)
312 MOVWF RA
313 MOVWL 1111110B ; Phi2 high, integrating
314 ; this is defined as OM-5s, video Output starts
315 CLRWDT
316 MOVWL 8
317 CALL Waitus
318 MOVWL 1111100B ; Phi2 low again, still integrating
319 RA
320 NOP2 ; Allow the clocking glitch to be integrated
321
322 MOVWL 1110100B ; Phi1,Phi2 low, conversion puls low
323 ;
324 MOVWL 1111101B ; Phi1 high, conversion puls high
325 MOVWF RA
326 MOVWL 3
327 CALL Waitus ; wait until conversion is done
328 MOVWL 1111001B ; decharging integration capacitor now
329
330 MOVWL 8
331 CALL Waitus
332 NOP2
333
334 ;
335 BCF RB,SerCS1 ; Load Pulse
336 BSF RB,SerCS1 ;
337 ;
338 DECFSZ PixLo;
339 GOTO LoopE1H ;
340 DECFSZ PixHi; ;
341 GOTO LoopE2H ;
342 RETLW 0;
343 GOTO KaltStart ;
344 ;
345
346 -----
347
348 ReadPixelsEG: ; Converts pixels (count in PixHi PixLo)
349 ; (if Start was not given or was given more
350 ; then 1024 pixels ago it reads Offset only)
351 ;
352 ; (if IOPort B overrides ADOutput the array
353 ; is reset without data being send via RS422)
354 ; Timing:
355 ; Phil
356 ; Phi2
357 ; Convert
358 ; Clear_C
359 ; SerCS1(*)
360 ;
361 ;
362 ; (*) for debugging purposes only
363
364 LoopE1: NOP2 ; 1st loop entry point compensating time lag
365 ; nop ??

```

```

Jan 04 1996 16:05      PDZ.asm      Page 6
366 LoopE2:
367
368 MOVWL 1111110B ; Clock low, integrating now
369 ; (integrating over both clock transitions)
370 MOVWF RA
371 MOVWL 1111101B ; Clock high, integrating
372 MOVWF RA ; this is defined as OM-5s, video Output starts
373 CLRWDT
374 MOVWL 8
375 CALL Waitus
376 MOVWL 1111101B ; Clock low, still integrating
377 MOVWF RA
378 NOP2 ; Allow the clocking glitch to be integrated
379
380
381 MOVWL 1110101B ; Clock low, conversion puls low
382 MOVWF RA
383 MOVWL 1111110B ; conversion puls high
384 MOVWF RA
385 CALL Waitus ; wait until conversion is done
386 MOVWL 1111010B ; decharging integration capacitor now
387 MOVWF RA
388 MOVWL 8
389 CALL Waitus
390
391 NOP2
392
393 BCF RB,SerCS1 ; Load Pulse
394 BSF RB,SerCS1 ;
395 ;
396 DECFSZ PixLo;
397 GOTO LoopE1 ;
398 DECFSZ PixHi; ;
399 GOTO LoopE2 ;
400
401 RETLW 0;
402
403 GOTO KaltStart
404
405 -----
406
407 ;
408 ; (>=3M-5s) Wartet die Anzahl M-5s, die im
409 ; W Register uebergeben wurde
410 ; bei 20MHz clock!
411 ; Aufruf z.B.: MOVWL 10, CALL Waitus
412
413 MOVWF Temp0 ;
414 DECF Temp0 ;
415 DECF Temp0 ;
416 NOP2 ;
417 NOP ;
418 WaitusLoop
419 NOP2 ;10 + n*5
420 DECFSZ Temp0 ;12
421 GOTO WaitusLoop; ;14
422 RETLW 0; ;15+n*5
423 ;
424
425 GOTO KaltStart
426
427 -----
428
429 WaitX: ; Wartet
430 ; Aufruf z.B.: MOVWL 10, CALL Waitus
431
432 ADDLW 0xFF
433 BTFSZ STATUS,2
434 GOTO WaitXLoop
435 RETLW 0;
436 ;
437
438 GOTO KaltStart

```

```

Jan 04 1996 16:05      PDZ.asm      Page 7
439 ;
440 ;
441 SchiebeOut ; Interface zu zwei kaskadierten 74HC595 o.a.e.
442 ; verwendet Temp0,1 als 16 Bit input
443 ; Data
444 ; Clk
445 ; load
446 ; MSB first
447 ; DnCs werden parallel zu den kaskadierten '595ern angeschl.
448 ; 16 Bit
449
450 MOVWL Temp2 ;
451 BCF RB,SerCLK ; CLK Low
452 Bitschleife ; Bitschieben
453 BCF STATUS,C ;
454 RLF Temp1 ;
455 RLF Temp0 ; Nun ist jetziges MSB Bit im Carry
456 BTFSZ STATUS,C ;
457 BSF Temp1,0 ; Macht ein ROL, damit Temp0,1 nach 16xSchieben
458 ; die gleichen Werte wie vorher haben
459
460 BTFSZ STATUS,C ;
461 BSF RB,SerDATA ;
462 BTFSZ STATUS,C ;
463 BSF RB,SerDATA ;
464 BCF RB,SerCLK ; Clk Pulse
465 DECFSZ Temp2 ;
466 GOTO Bitschleife ; So gibts immer nen Puls mit Up & Down Flanke
467 BSF RB,SerCS1 ; Load Pulse
468 BCF RB,SerCS1 ;
469 BSF RB,SerCS1 ;
470 BCF RB,SerDATA ; mit definiertem Pegel verlassen
471 RETLW 0;
472 ;
473 ;
474 -----
475 ;
476 ; programmstart
477 ;
478
479
480
481 KaltStart:
482
483
484 MOVWL 11111010B ; Port A Phil low
485 MOVWF RA
486 MOVWL 11011100B ; Port B (Data&ClocksStart low)
487 MOVWF RB
488 ;
489 MOVWL 00000000B ; Port A Dir (0-Ausgang)
490 TRIS RA
491 MOVWL PBDIR ; Port B Dir (0-Ausgang)
492 TRIS RB
493 ;
494 CLRF ReadLo
495 CLRF ReadHi
496 ;
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584

```

```

Jan 04 1996 16:05      PDZ.asm      Page 8
512 DECFSZ Temp2;
513 GOTO BLO ;
514 CLRWDT ; Calm Watchdog
515 DECFSZ Temp1;
516 GOTO BLO ;
517 ;
518 BCF RB,Red ; LED blinkt
519 BTFSZ Temp0,1
520 BSF RB,Red
521
522 DECFSZ Temp0;
523 GOTO BLO ;
524 ;
525 BCF RB,Red ; LED aus
526 BSF RB,Green
527
528 Melde MOVWL 'P' ; send identifikation
529 MOVWF Temp0
530 MOVWL 'D'
531 MOVWF Temp1
532 CALL SchiebeOut
533 MOVWL 'Z'
534 MOVWF Temp0
535 MOVWF Temp1
536 CALL SchiebeOut
537 MOVWL 'O'
538 MOVWF Temp0
539 MOVWF Temp1
540 MOVWF Temp1
541 MOVWF Temp1
542 CALL SchiebeOut
543 MOVWL 'S'
544 MOVWF Temp0
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584

```

# A. Anhang

Jan 04 1996 16:05	PDZ.asm	Page 9	Jan 04 1996 16:05	PDZ.asm	Page 10
585	MOVLW 'e'		658	ifdef Hamamatsu	
586	MOVWF Temp0		659	BCF RA,Phi2	
587	MOVLW 'l'		660	else	
588	MOVWF Temp1		661	NOP	
589	CALL SchiebeOut		662	endif	
590	MOVLW 'e'		663	MOVLW 11111001B	; Phi1 /Phi2
591	MOVWF Temp0		664	MOVWF RA	
592	MOVLW 'm'		665	; NOP2	
593	MOVWF Temp1		666	MOVLW 20	; 20
594	CALL SchiebeOut		667	CALL Waitus	
595	MOVLW 'a'		668	NOP2	
596	MOVWF Temp0		669	NOP2	
597	MOVLW 'e'		670		
598	MOVWF Temp1		671	GOTO WarmStart	
599	CALL SchiebeOut		672		
600	MOVLW 'n'		673		
601	MOVWF Temp0		674	FILL (GOTO KaltStart),(0x0400-5) ; safety first!	
602	MOVLW 'r'		675		
603	MOVWF Temp1		676		
604	CALL SchiebeOut		677		
605	; BCF INTCON,RBIF ; Interruptflag zuruecksetzen		678	;	
606	; BCF INTCON,RBIF ; Interruptflag zuruecksetzen		679	;	
607			680	ORG 0x2000 ; ID-Lokations set upper 7 Bit to '0's	
608			681	ifdef Hamamatsu	
609	;		682	DATA 0x0002	
610	WarmStart		683	else	
611	; Radiation/ESD harded software: device will reinitialize each used bit!		684	DATA 0x0001	
612	; So no matter, which bit may have been altered, device works fine later.		685	endif	
613			686	DATA 0x0000	
614	WarmStart: CLRWDT ; WarmStart Calm Watchdog		687	DATA 0x0000	
615	MOVLW 10000000B		688	DATA 0x0005	
616	; X0000000B /RBP (changes maximum input low level!)		689	;	
617	; X0000000B IntEdg (device might miss interrupts!!)		690	Fuses	
618	; 00000000B RTS (RTCC Sourcer: 0 intern, 1 extern)		691		
619	; 00000000B RTE (RTCC Edge: 0 rising, 1 falling)		692	ORG 0x2007	
620	; 00000000B PSA (Prescaler: 0 RTCC, 1 WDT)		693	DATA 0xFEE	
621	; 00000000B PSD..2 Prescaler Value		694		
622	OPTION		695	END	
623			696	;	
624	MOVLW 00000000B ; Port A Dir (0-Ausgang)				
625	TRIS RA				
626	MOVLW F8Dir ; Port B Dir (0-Ausgang)				
627	TRIS RB				
628	; BCF RB,SerDATA ; This is the default of ADS7809				
629	BCF RB,SerCLK ; "				
630					
631	; BTFSC RB,RXD ; Red LED follows /RXD Input				
632	BCF RB,Red ; test if cable broken/unconnected				
633	BTFSS RB,RXD				
634	BSF RB,Red				
635					
636	; BSF RB,Green ; Green on				
637					
638	; MOVLW (1<<GIE) (1<<RBIE); ??				
639	MOVWF INTCON				
640					
641					
642	ifdef Hamamatsu				
643	BCF RA,Phi1 ; No overlapping pulses, Phi1 is right here!				
644	else				
645	NOP				
646	endif				
647	MOVLW 11111010B ; Phi1 /Phi2				
648	; 00000010B Phi1 ; Video Output nach Phi1 high				
649	; ; (Start nur bei Phi1 low)				
650	; 00000010B Phi2 ; Invers zu Phi1				
651	; 00001000B Clear_C ACF2101: low closes switch				
652	; 00001000B StartConv ADS7809: low starts conversion				
653	MOVWF RA				
654	NOP2				
655	MOVLW 24 ; 23				
656	CALL Waitus ; 23				
657					

Assemblerlisting für das Programm des im Integrator (Abbildung A.4) eingesetzten Mikrocontrollers PIC 16C84 [Microchip 1994a; Microchip 1994b]. Der Mikrocontroller erzeugt die Start- und Taktimpulse  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$  und  $\Phi_{st}$  für die Photodiodenzeile (Abb. 2.5) auf der Vorverstärkerplatine (Abb. A.2, Abb. 2.7), setzt den Integrationskondensator zurück, bestimmt das Integrationsfenster und startet die Analog-/Digitalwandlung. Bei einer Taktfrequenz von 10 MHz arbeitet der Mikrocontroller das Programm mit  $2.5 \times 10^6$  Instruktionen pro Sekunde ab, Ausnahmen hierfür bilden lediglich Sprunganweisungen und bedingte Sprunganweisungen, die jeweils 800 ns Ausführungszeit benötigen. Anschlußkompatibel zum PIC 16C84 stehen Mikrocontroller mit bis zu  $50 \times 10^6$  Instruktionen pro Sekunde [Scenix Semiconductor Inc. 1998] zur Verfügung, so daß eine Verkürzung der Auslesungszeit mit nur geringen Änderungen am Assemblerquellcode möglich ist. Für die entwickelte Elektronik begrenzend ist hier nicht das durch eine erweiterte Bandbreite eingeführte größere Rauschen (vgl. Tab. 2.2), sondern die Wandlungsfrequenz von 100 kHz des eingesetzten 16 Bit Analog-/Digitalwandlers mit niedriger Verlustleistung.

Da zum Zeitpunkt des Entwurfes die peltiergekühlte Hamamatsu Photodiodenzeile noch nicht verfügbar war, wurde das Programm des Mikrocontrollers und Schaltplan des Integrators auch für den Betrieb mit der EG&G Photodiodenzeile RL1024SB ausgelegt. Durch Rücksetzen des *conditional defines* in Zeile 6 des Assemblerlistings kann der Mikrocontroller zur Ansteuerung einer EG&G Photodiodenzeile [EG&G Reticon 1991] mit einer Vorverstärkerplatine nach Stutz [1991] programmiert werden. Dieser Betriebsmodus ist bisher nicht getestet.

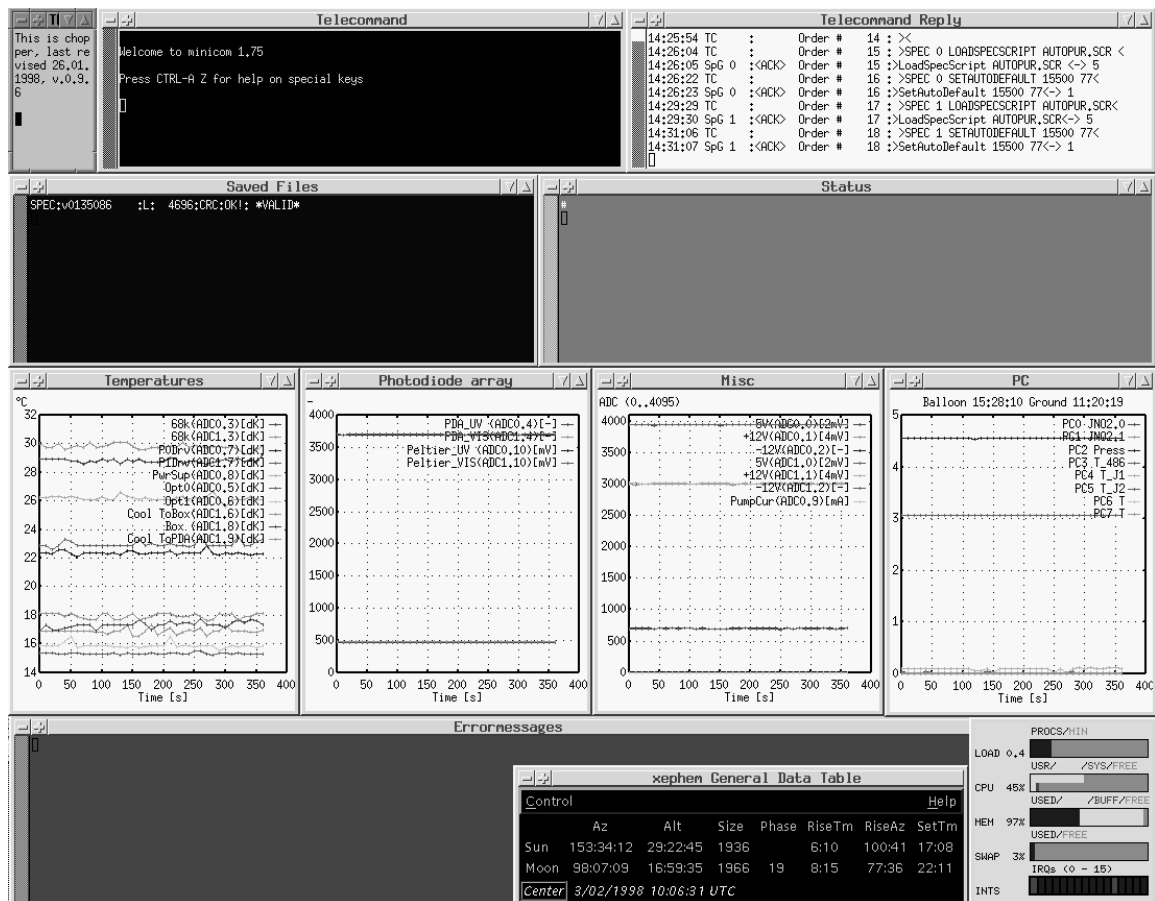


Abbildung A.1.: Bildschirmdarstellung des Kontrollrechners mit dem Programm Chopper [Vradelis 1998]

Erste Reihe (von links): Fenster für den Aufruf von Chopper, Fenster für den Telecommandkanal, Fenster für die Bestätigung des Telecommandkanals.

Zweite Reihe: Fenster für die abgespeicherten Dateien, Statusfenster.

Dritte Reihe: Fenster mit Temperaturdaten, Fenster mit Daten für die Regelung der Photodiodenzeittemperatur, Fenster zur Überwachung der Versorgungsspannungen und des Pumpenstroms, Fenster mit den Daten des Analog-/Digitalwandlers des Instrument-PC.

Vierte Reihe: Fenster für Fehlermeldungen, Fenster mit Programm xephem zur Berechnung von Sonnenzenitwinkeln, Statusfenster des Kontrollrechners (Prozessorlast, Hauptspeicherbelegung, Interrupts)

## A.4. Schaltbilder

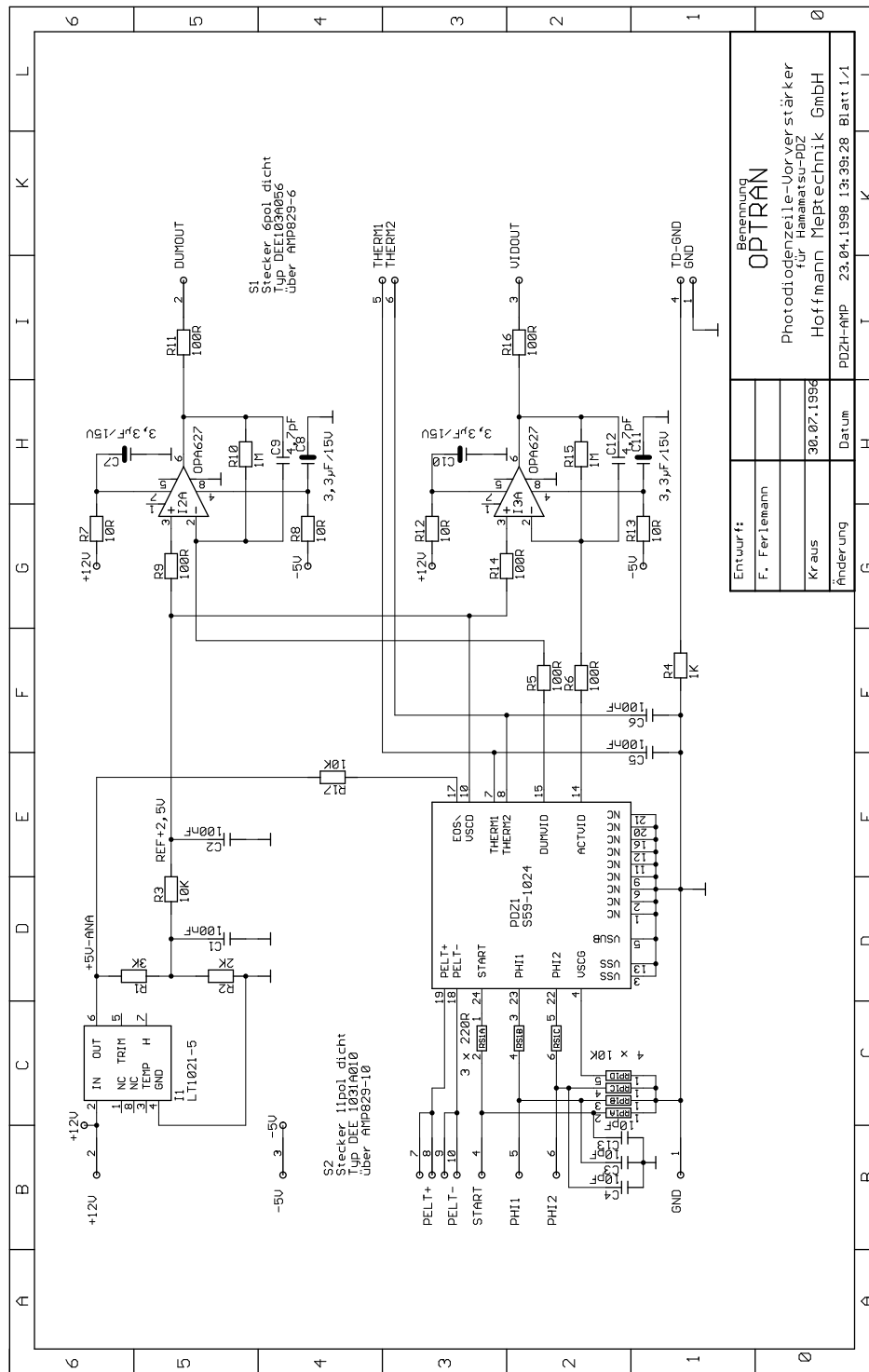
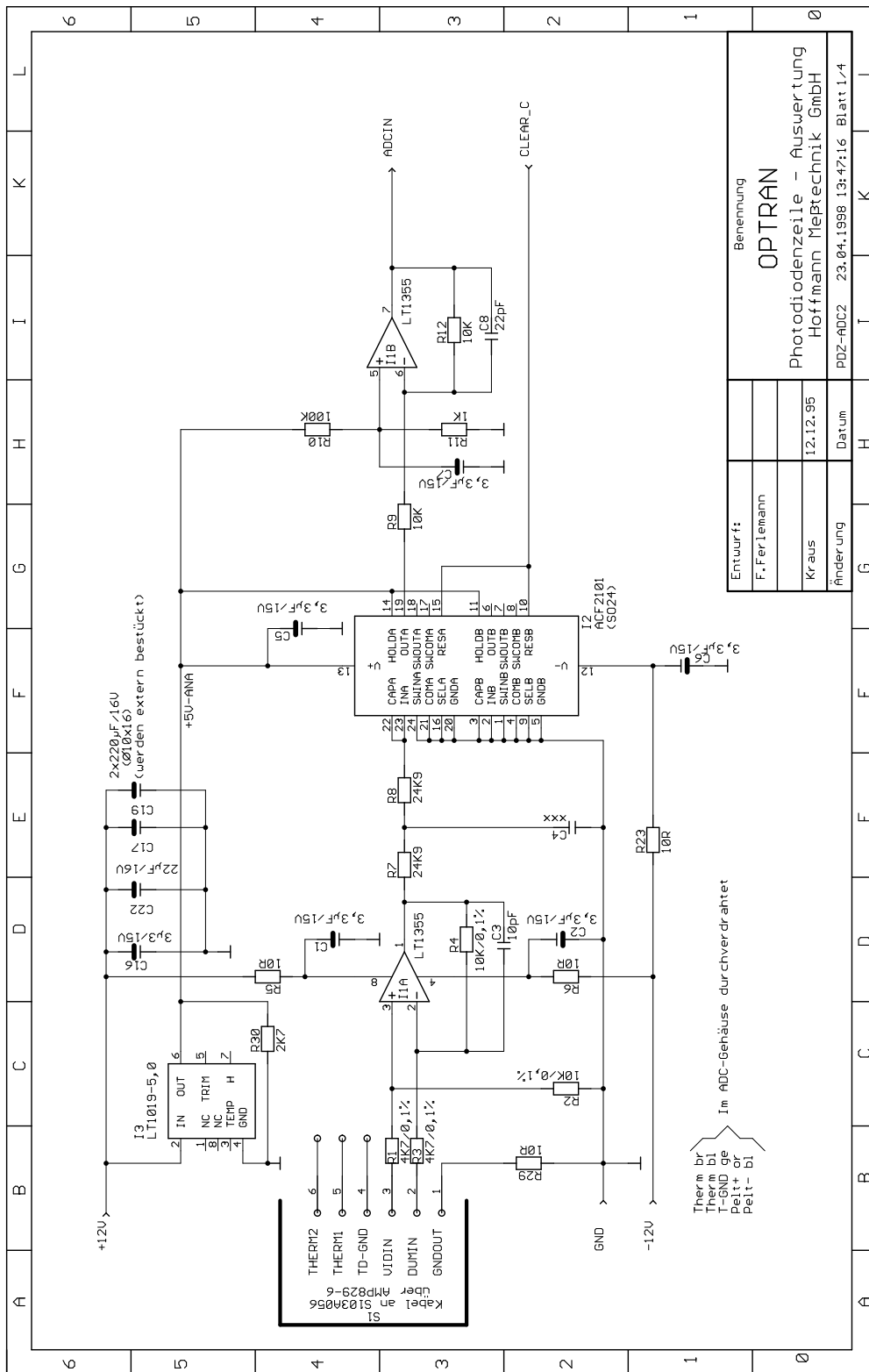


Abbildung A.2.: Schaltbild Vorverstärker der Photodiodezelle

IC 11 erzeugt die Referenzspannung für die Photodiodenresetspannung (hier mit REF +2.5V statt REF +2V ausgewiesen), die Pufferung durch (bei Schwingneigung zweifach ausgeführten) Kondensators C2 muß in der Nähe der Operationsverstärker erfolgen. Der für die Dämpfung des niederfrequenten Rauschens der Referenzspannung eingesetzte Kondensator C1 von 100 nF sollte durch einen Tantalkondensator von 10 µF ersetzt werden. Widerstandsnetzwerke RS 1 und RP 1 und die Kondensatoren C 3, C 4, C 13 bilden einen Eingangsschutz für die Photodiodezelle PDZ1 (Abb. 2.5) und begrenzen (mit R 15, R 16, R 26 von Anhang A.4) die Steilheit der Takte  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$  und  $\Phi_{st}$ . R 5 und R 6 begrenzen die für die Auslesung notwendige Anstiegsgeschwindigkeit der Operationsverstärker (=Steilheit der steigenden Flanke der Ausleseimpulse). R 9 und R 14 passen die Eingangsimpedanzen für die invertierenden und nichtinvertierenden Eingänge der Operationsverstärker 12 und 13 an. Die Kondensatoren C 9 und C 12, die die Ladung der Photodioden übernehmen, sind als Glaskondensatoren ausgeführt, R 10 und R 15 legen die Zeitkonstante für die fallende Flanke des Ausleseimpulses fest. R 7, C 7, R 8, C 8, R 12, C 10, R 13 und C 11 bilden eine separate Entkoppelung der Spannungsversorgungen für die Operationsverstärker. R11 und R16 entkoppeln die Operationsverstärker von der kapazitiven Last der Ausgangsleitungen, verringern Einkoppelungen durch elektromagnetische Interferenz und schützen die Operationsverstärker vor elektrostatischen Entladungen. Eine Simulation des Auslesevorgangs anhand eines vereinfachten Modells (Abb. 2.7) zeigt Abbildung 2.8.

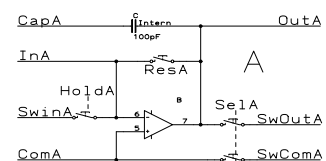




Entwurf:	F. Ferlemann	Benennung:	OPTRAN
Änderung:	Kraus	Photodiodezeile - Auswertung	Hoffmann Messtechnik GmbH
Datum:	12.12.95	PDZ-ADC2	23.01.1998 13:47:16 Blatt 1/4

Abbildung A.3.: Schaltbild Integrator Teil 1

Die Beschaltung um I1A bildet einen Differenzverstärker für das Video- und Dummysignal, I2 ist der Integrator (Prinzipschaltbild von Kanal A rechts), I3 der Spannungsregler für die analoge Versorgungsspannung, I1B invertiert das integrierte Signal und addiert einen Offset für die Auslesung (Abb. 2.9 und 2.10), damit die Ausgangsspannung (ADCIN) für den nachfolgenden Analog-/Digitalwandler stets positiv bleibt.



ACF 2101 Prinzipschaltbild

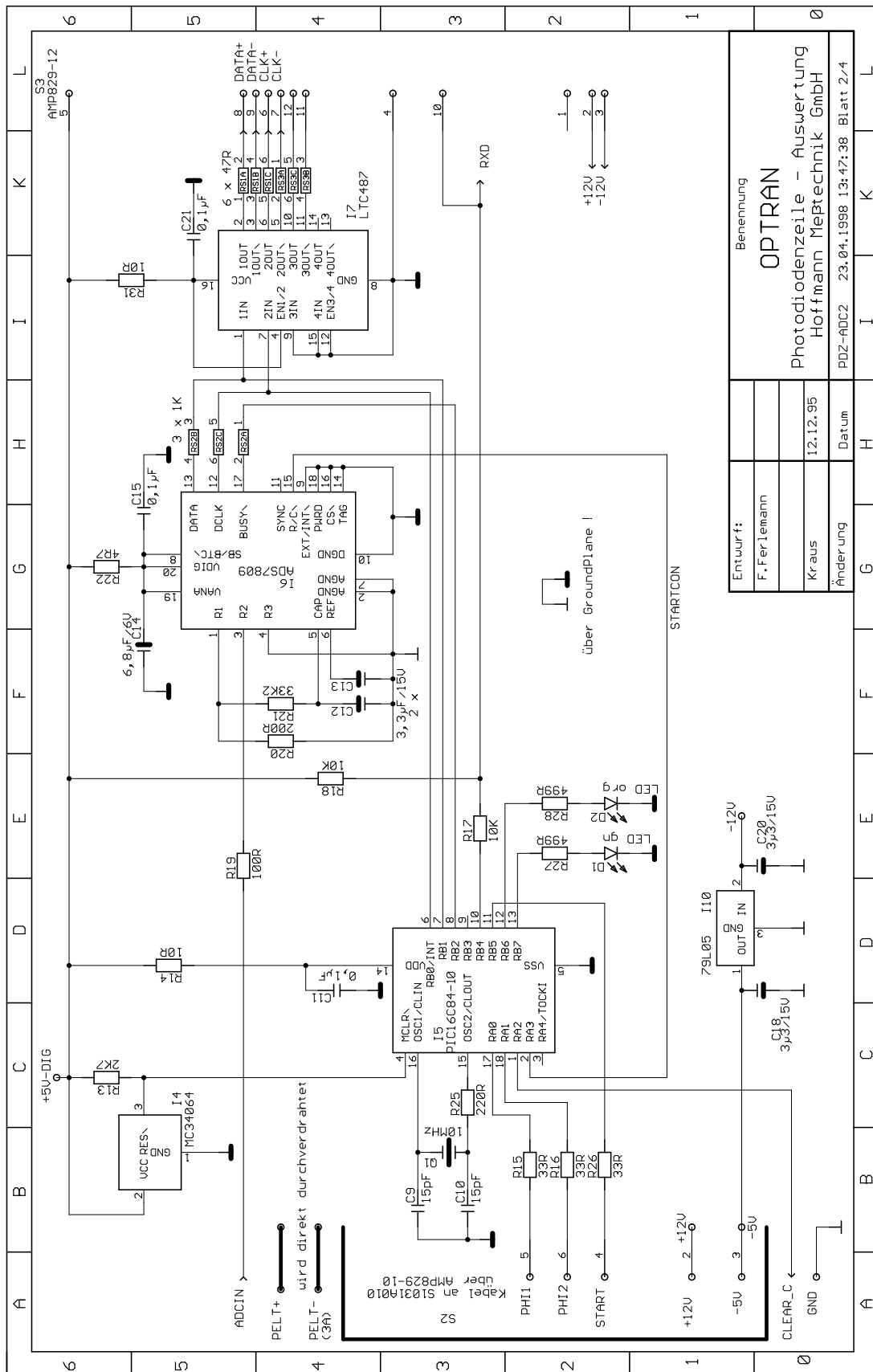


Abbildung A.4.: Schaltbild Integrator Teil 2

IC I4 ist für den Reset nach Einschalten oder zu geringer Versorgungsspannung zuständig, der Mikrocontroller I5 (Programm in Anhang A.3) übernimmt den Ablauf des Auslesevorgangs, das IC I6 ist ein 16 Bit Analog-/Digitalwandler, das IC I7 ist ein differentieller Ausgangstreiber für RS 422 Pegel und der Spannungsregler I10 vermindert die Verlustleistung auf der Vorverstärkerplatine.

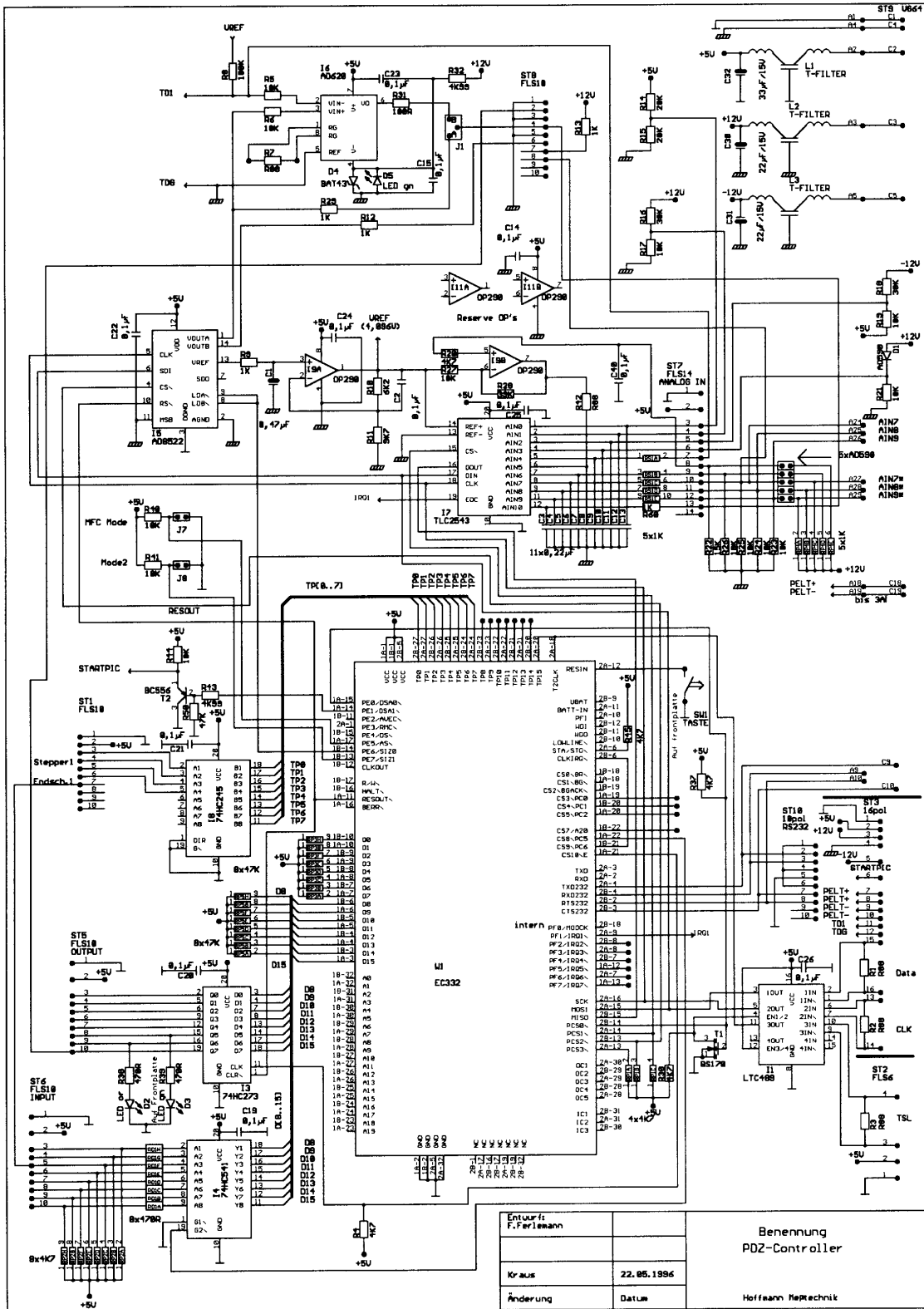


Abbildung A.5.: Schaltbild PDZ-Controller (MC 68332 Einplatinenrechner)

Stecker ST1 stellt die Multifunktionsports TP 0..3 des MC 68332 Controllers gepuffert zur Verfügung, ST2 ist ein Anschluß für Timer 2 des MC 68332 zu Frequenz- oder Zeitmessungen (z. B. für Lichtsensor Abb. A.14), ST3 ist der Stecker zum Integrator (Abb. A.3 und A.4) mit Ausgängen für das Startsignal der Auslesung und für den Peltierstrom sowie Eingängen für den getakteten Datenstrom und den NTC-Widerstand der Photodiodenzelle, ST5/I3 ist ein 8-Bit Ausgangsport (z. B. für Relaisplatinen nach Abb. A.6), ST6/I4 ist ein 8-Bit Eingangsport, ST7/I7 ist der Anschluß für den 11-Kanal 12 Bit Analog-/Digitalwandler (Belegung nach Tabelle 2.3), ST8 ist die rückseitige Steckerleiste (vgl. Abb. A.16), ST9/I5 führt einen 2-Kanal 12Bit Digital-/Analogwandler zum Peltierstromtreiber (Abb. A.9), ST10 ist der Anschluß für die RS 232 Schnittstelle zum Instrument-PC, W1 ist ein scheckkartengroßes Modul mit 16/32 Bit Controller MC 68332. Ram und Eprom des Moduls (Fa. Würz) sind jeweils 16-Bit weit ausgeführt. Durch die Steckbrücken J7/J8 wird der Betriebsmodus nach dem Einschalten festgelegt.

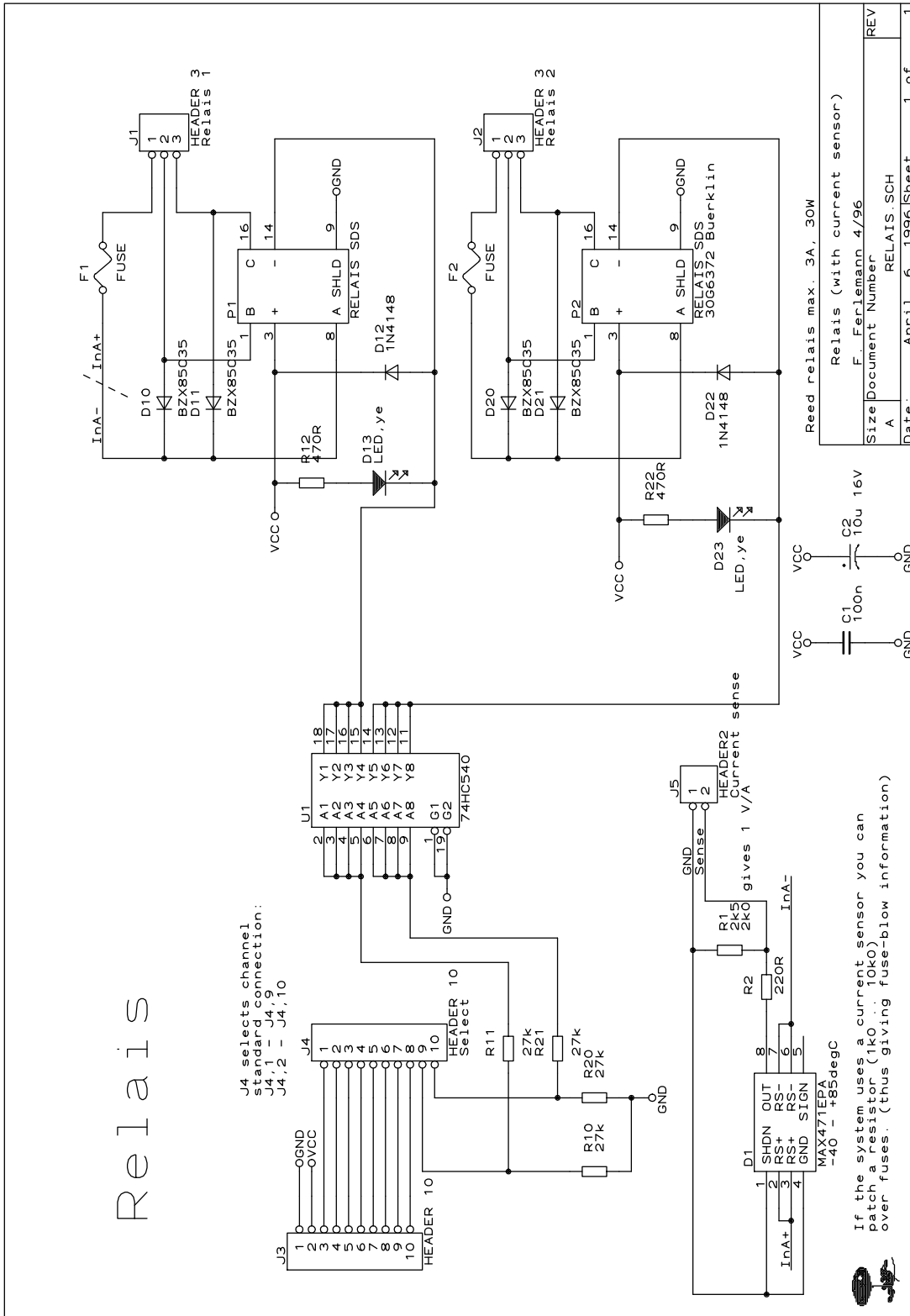
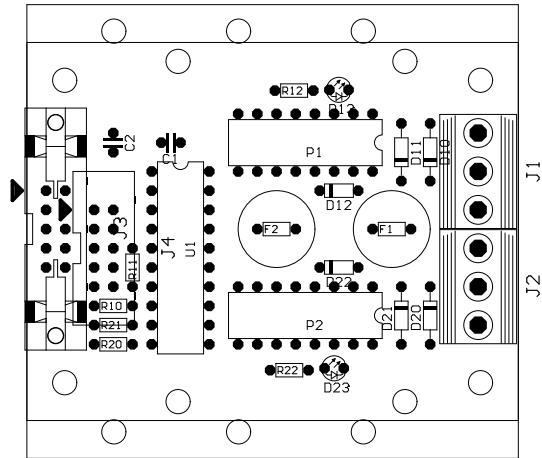


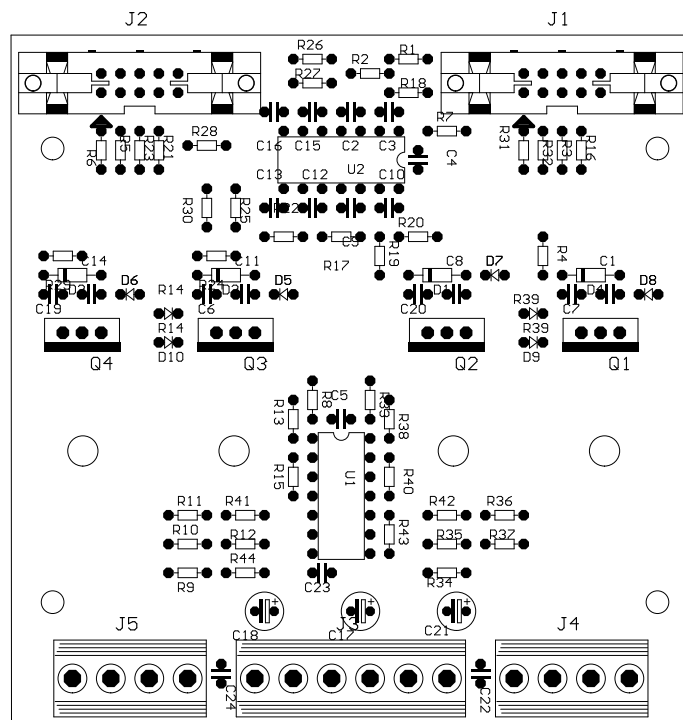
Abbildung A.6.: Schaltbild Relais

Die Schaltung ist für den Anschluß an nach dem Einschalten (bzw. Reset) auf Massepotential liegenden Ausgängen mit CMOS Ausgangspegeln ausgelegt (z. B. 74HC273). Für den Betrieb an einem Standard Druckeranschluß eines PC oder ähnlicher Hardware und einen (relativ) definierten Zustand nach Einschalten sollte die Verwendung eines 74HCT541 (nicht invertierender Achtfachtreiber mit TTL Eingangspegeln) statt des 74HC540 (invertierender Achtfachtreiber mit CMOS Eingangspegeln) geprüft werden. Gleichzeitig sollte dann der Defaulteingangspegel durch Anbindung von R10 und R20 an VCC statt an Masse auf „High“ gelegt werden. Über J4 wird die Zuordnung der Portbits zu den jeweiligen Relais festgelegt, dadurch ist der Anschluß von bis zu vier Relaisplatinen an ein gemeinsames Flachbandkabel möglich. Die (Reed-)Relais sind für einen Ein-/Dauer-/Abschaltstrom von max. 8.0/3.0/3.0 A spezifiziert und durch eine Schutzgasatmosphäre für die Schaltkontakte für den Betrieb unter niedrigem Druck geeignet. Die Schaltung um IC MAX471 dient im Balloninstrument zur Strommessung der Kühlmittelpumpe, ist jedoch nur als nachträglicher Patch ausgeführt, hier sollte ein Dauerstrom von 1A nicht überschritten werden, (höhere Ströme sind mit IC MAX470 über einen externen Shunt Widerstand möglich). Wird bei dem nachträglichen Patch ein Widerstand von 1..10kΩ parallel zur Sicherung geschaltet, ergibt sich eine „Fuse-blow information“ ohne die Sicherungsfunktion zu beeinträchtigen.



14.02.1996 17:42:48  
 Dual relais  
 Circuit diagram: RELAIS.SCH  
 Printed circuit board: RELAIS.BRD

Abbildung A.7.: Bauteilplatzierung der Relaisplatine



Circuit diagram: PDRIVER.SCH  
 Printed circuit board: PDRIVER.BRD  
 Quad powerdriver

Abbildung A.8.: Bauteilplatzierung der Leistungstreiberplatine für die Peltierelemente. Die Markierungen für die negative Seite der Dioden sind in dieser Abbildung vertauscht.

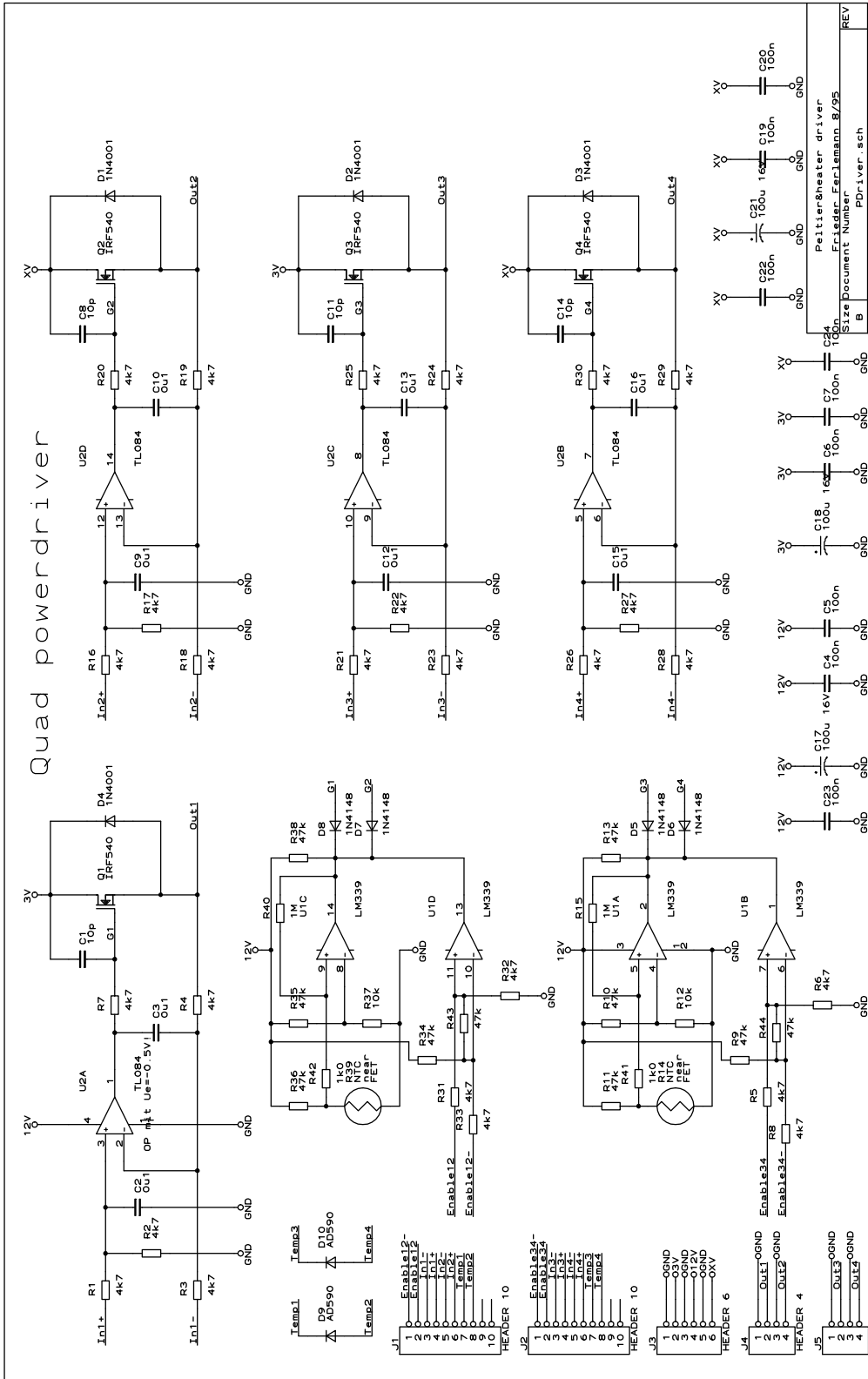


Abbildung A.9.: Schaltbild Leistungstreiber für die Peltierelemente

Für die Ansteuerung der Peltierelemente für die Photodiodenzeilen werden nur zwei der vier Kanäle benötigt, zwei weitere stehen zur Temperaturstabilisierung der Spektrographen zur Verfügung. Die differentielle Eingangsbeschaltung vermeidet Probleme mit Masseschleifen. Über den Vierfachkomparator LM339 sind die Ausgangstreiber jeweils paarweise mit einer Temperatursicherung und einer Freigabeschaltung abgesichert. Über D9 und D10 wird die Temperatur der Leistungstreiber gemessen. Die lineare Regelung des Peltierstroms führt zu einer erhöhten Leistungsaufnahme des Temperaturregelungssystems, die nur zum Teil durch den 3V Zweig der Stromversorgung (Abb. A.10) kompensiert wird. Dies wird jedoch bewußt in Kauf genommen, um mögliche Störungen durch getaktete Peltierströme in unmittelbarer Nähe der Photodiodenzeile (Abb. A.2 Pelt+, Pelt-) zu vermeiden.

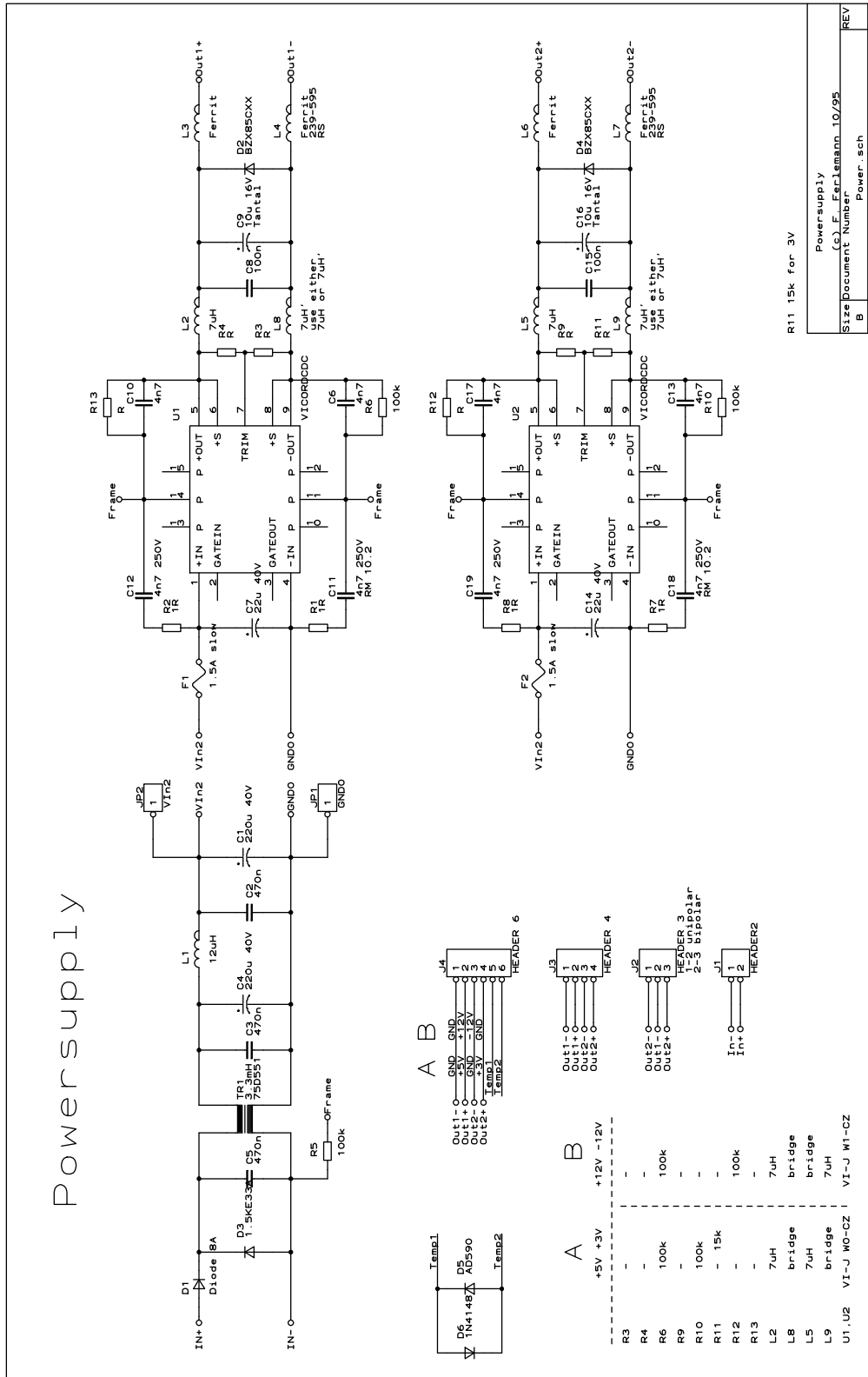


Abbildung A.10.: Schaltbild Spannungsversorgung des Balloninstrumentes

Diese Schaltung befindet sich in doppelter Ausführung mit unterschiedlicher Bestückung der spannungsbestimmenden Widerstände und der Wandlermodule auf der Spannungsversorgungsplatine. Sie stellt die Versorgungsspannungen +12V, -12V für die Analogspannungen, Pumpe und Heizwiderstand, +5V für (vorwiegend) digitale Spannungen und +3V für die Peltierströme der Photodiodenzeilen zur Verfügung. Für einen sicheren Betrieb des Instrument-PC wurde die Versorgungsspannung  $VCC$  auf  $5V \pm 2\%$  getrimmt. Über D5 wird die Temperatur der Spannungsversorgung gemessen. Die Spannungswandler (Vicor Corp.) sind einzeln abgesichert und die Eingangsfilter entsprechen der von der DLR (Deutsche Gesellschaft für Luft- und Raumfahrttechnik) vorgeschlagenen Beschaltung für das Stratosphärenflugzeug Strato 2c. Diode D1 bildet einen Verpolungsschutz. Um im Schadensfall die Verlustleistung zu begrenzen, werden 25W Spannungswandler verwendet, 50W Wandler gleicher Bauform sind erhältlich. Die MTBF (Mean Time Between Failure - mittlere Zeit zwischen Fehlern) der Spannungswandler ist mit  $> 10^6$  h angegeben. Die passiven Bauteile (ohne Sicherungen, Steckverbindungen und Lötstellen) reduzieren die MTBF auf geschätzt  $> 10^5$  h.

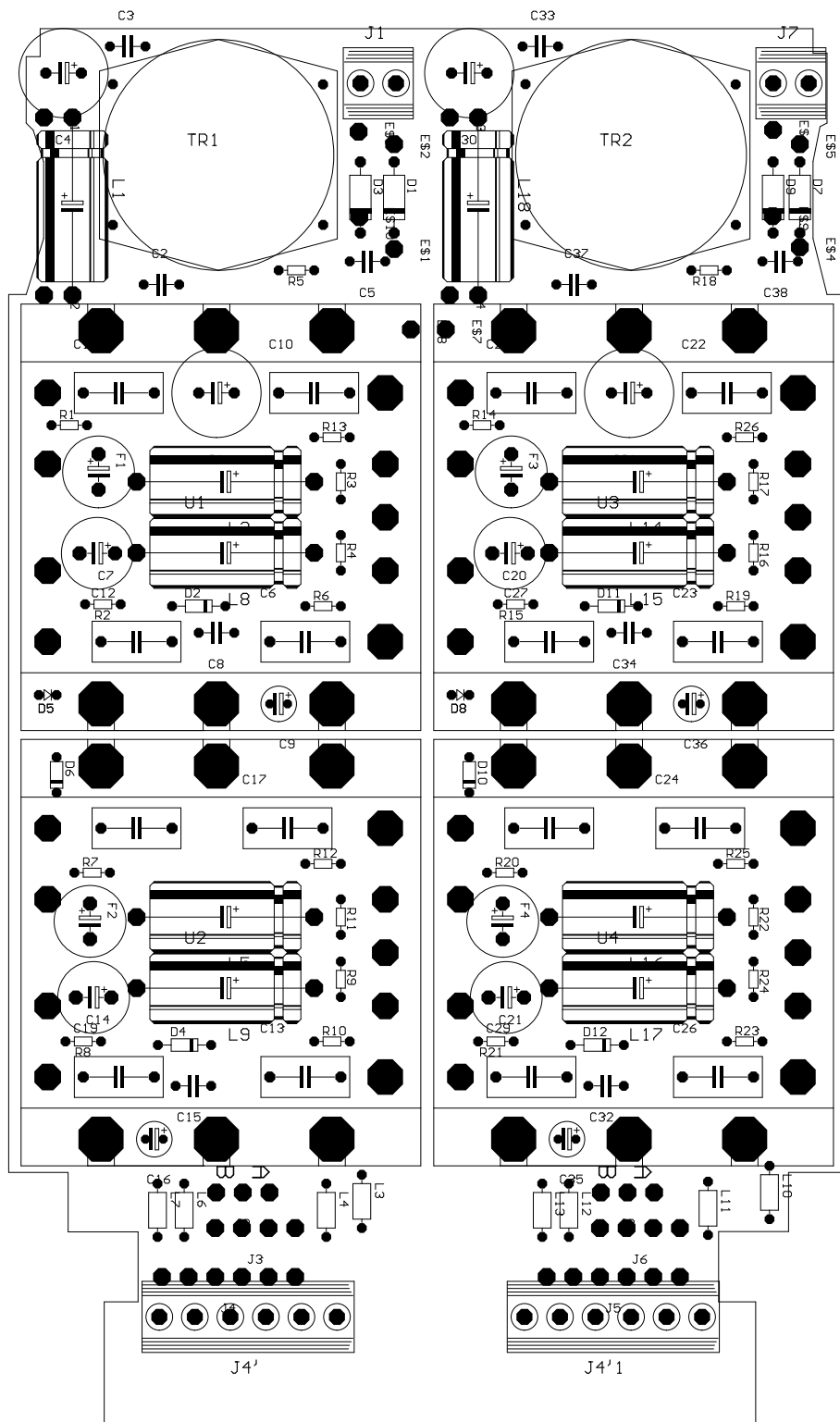


Abbildung A.11.: Bauteilplatzierung der Spannungsversorgungsplatine des Balloninstrumentes

Die Induktivitäten L 1,2,5,8,9,14-18 sind hier durch Symbole für Kondensatoren dargestellt, da die Bauteilbibliothek des Programmes zum Platinenlayout keine passenden Bauformen für diese Induktivitäten enthielt. Die auf dieser Platine eingesetzten Bauteile haben eine zulässige Betriebstemperatur von mindestens 100°C. Die Spannungsversorgungsplatine ist zur Montage auf die Seitenwand eines 19-Zoll Einschubes ausgelegt.



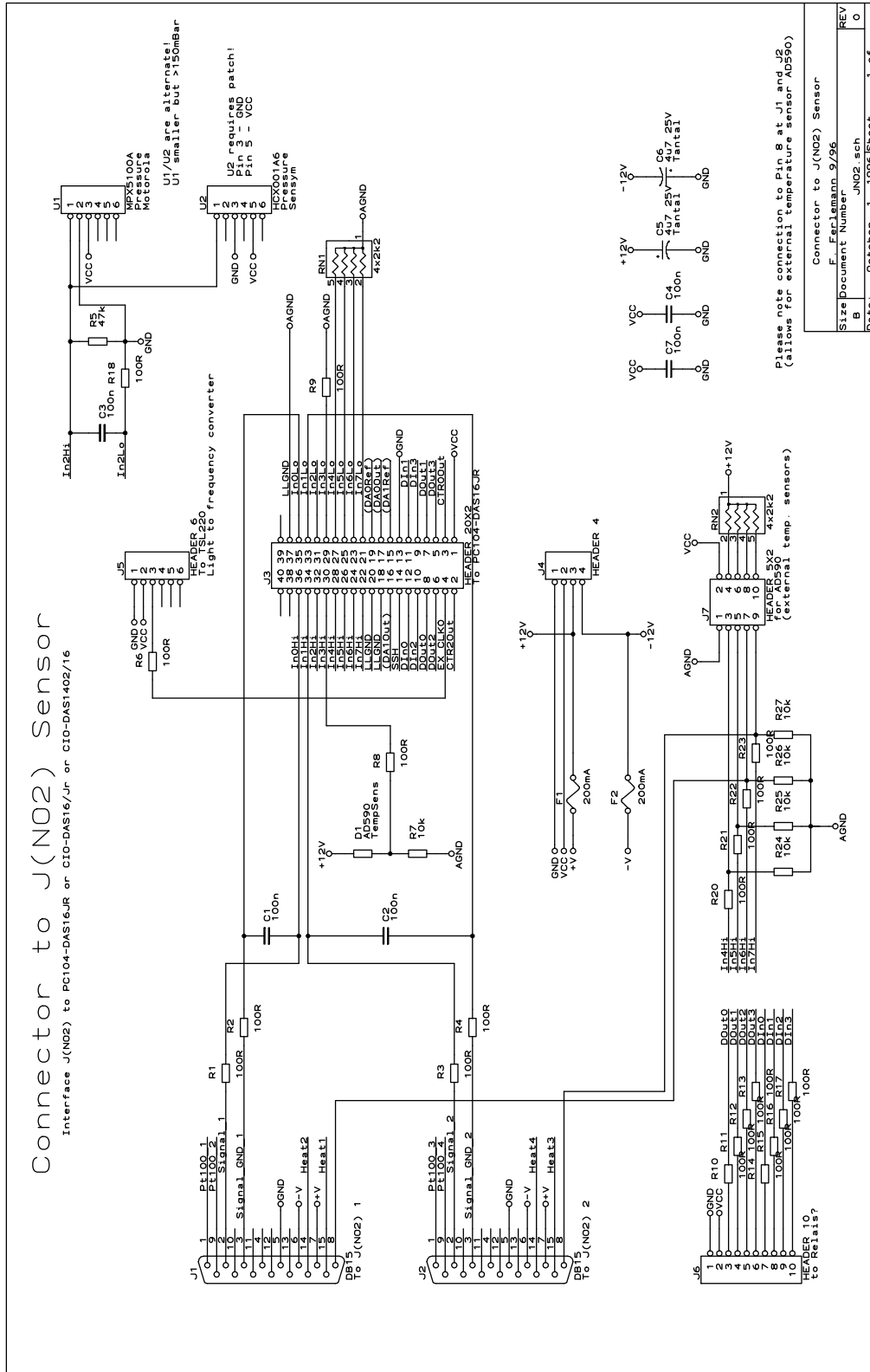


Abbildung A.12.: Schaltbild des Adapters zum J(NO<sub>2</sub>)-Sensor

Die Schaltung bildet ein Interface von der Analog/Digitalwandlerkarte [Computer Boards Inc. 1995] des PC zu zwei J(NO<sub>2</sub>)-Sensoren [Schiller et al. 1994], einem Druck- und mehreren Temperatursensoren, darüberhinaus können über Stecker J6 zwei Relaisplatinen (Abb. A.6) mit je zwei Relais angeschlossen werden. Auf der Platine ist wahlweise ein Halbleiterdrucksensor der Firma Sensym oder Motorola bestückt. Beide Sensoren eignen sich gut zur atmosphärischen Luftdruckmessung, wegen ihrer relativ hohen Temperaturdrift jedoch nicht zur Druckbestimmung in Ballongipfelhöhe (P ≈ 3 – 10 mBar). Die Spannungsversorgung für die J(NO<sub>2</sub>)-Sensoren (oder anderer externer Sensoren mit einer Betriebsspannung von ±12 V) ist hier abgesichert. Der Schaltplan des auf den Betrieb am Balloninstrument angepaßten J(NO<sub>2</sub>) Sensors findet sich in der Diplomarbeit von Schneider [1997].

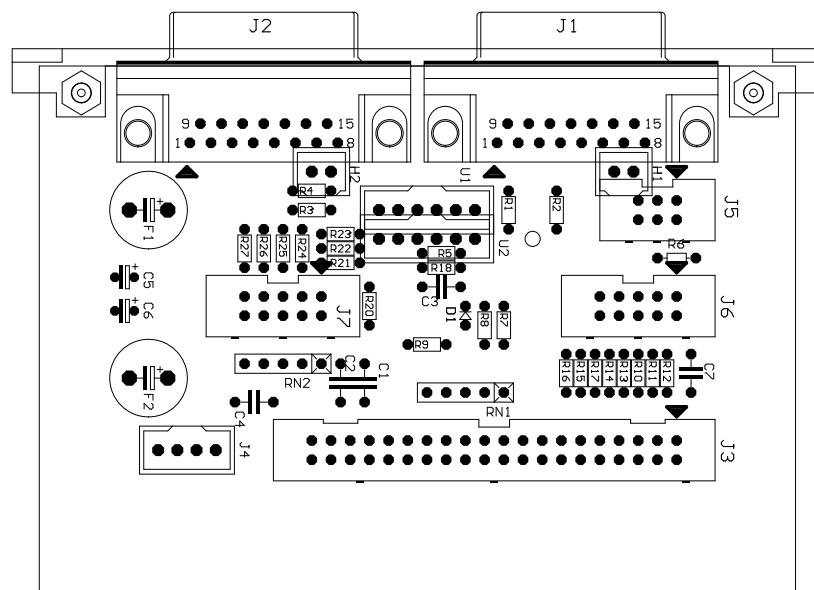


Abbildung A.13.: Bauteilplatzierung der J(NO<sub>2</sub>)-Adapter Platine

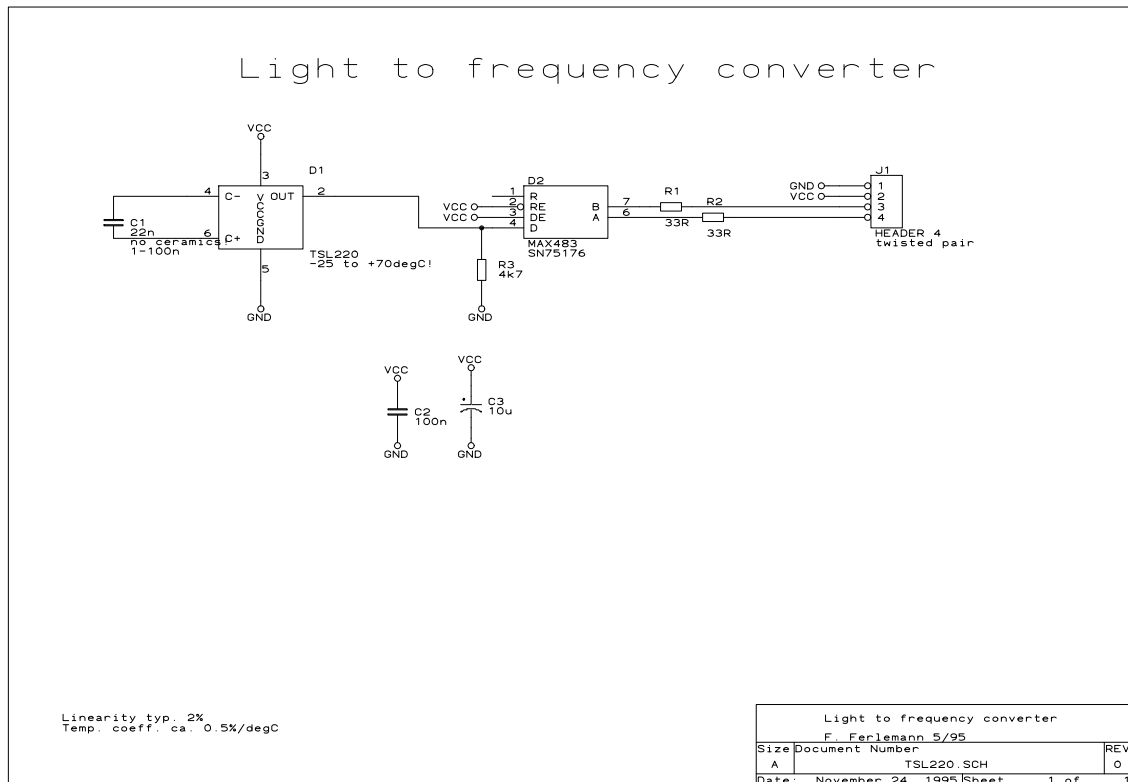


Abbildung A.14.: Schaltbild Lichtsensor (Intensität/Frequenzwandler)

IC1 gibt eine zur Lichtintensität proportionale Frequenz aus. Bei geeigneter Wahl des frequenzbestimmenden Kondensators C1 und Anschluß eines Multimeters mit Frequenzzähler oder eines Lautspechers an J1-3, J1-4 läßt sich der Lichtsensor TSL220 [Texas Instruments 1990] gut zur Justage oder innerhalb eines Regelstrecke verwenden, hohen Anforderungen an Genauigkeit genügt er jedoch nicht. Stecker J1 ist für die direkte Verbindung mit Stecker ST 2 der MC 68332 Einplatinenrechner (Anhang A.5) oder den Betrieb an einer Versorgungsspannung von  $VCC = 5\text{ V}$  vorgesehen.

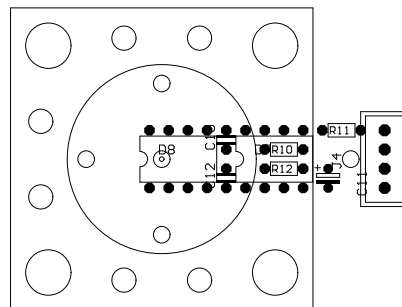
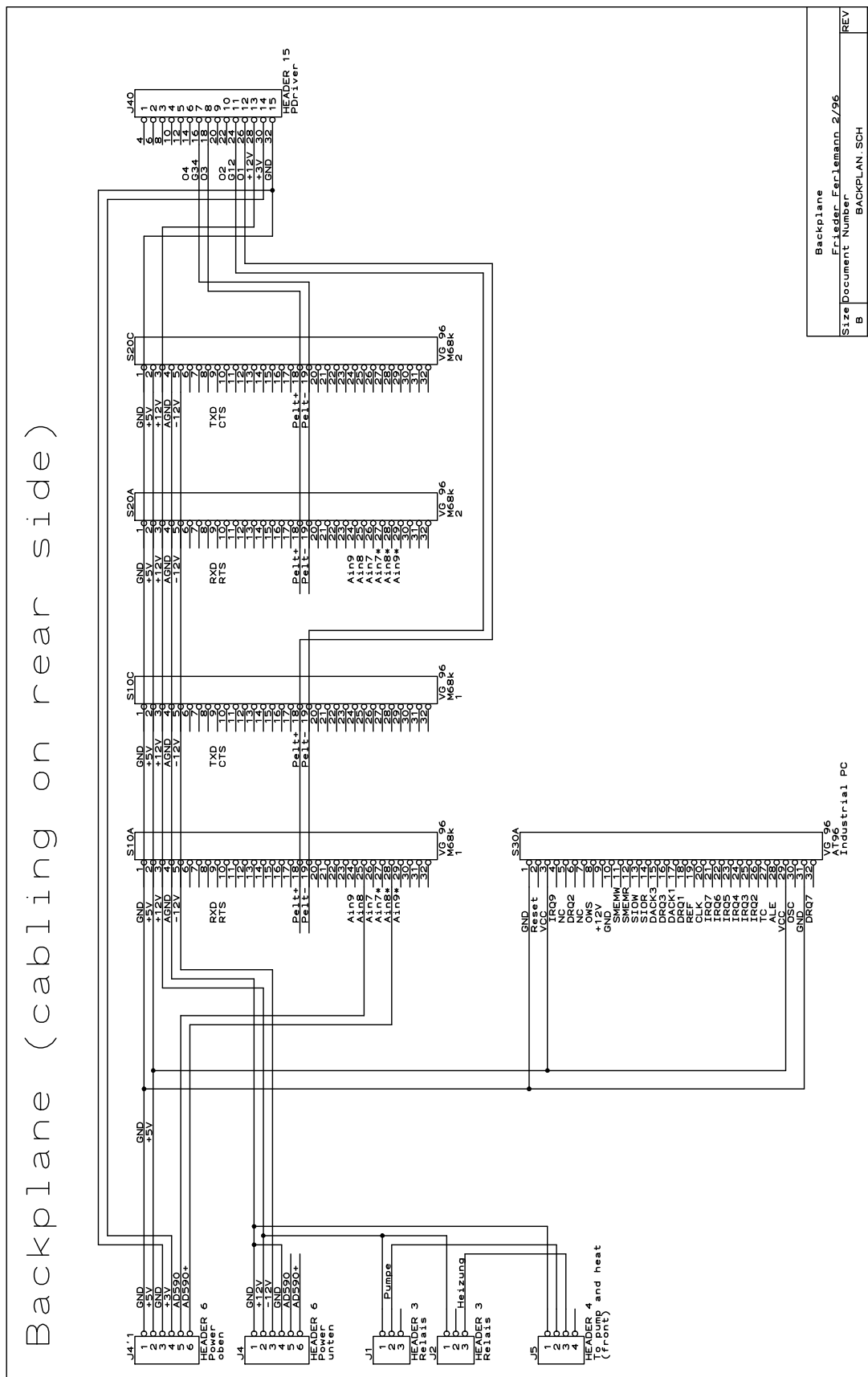


Abbildung A.15.: Bauteilplatzierung der Lichtsensorplatine

Die Platine des Lichtsensors ist passend für Teil Nr. 061041 der Firma Spindler&Hoyer ausgelegt. Sie kann so innerhalb des Spindler&Hoyer Mikrobanksystems eingesetzt werden. Bei Bedarf kann die Platine auf eine Fläche von  $10 \times 35\text{ mm}^2$  reduziert werden.



Backplane
Frieder Eschmann 2/96
Size Document Number
B BACKPLAN.SCH
Date: September 18, 1996 Sheet
of 1

Abbildung A.16.: Rückwandverdrahtung

## A.5. Ozonsonden

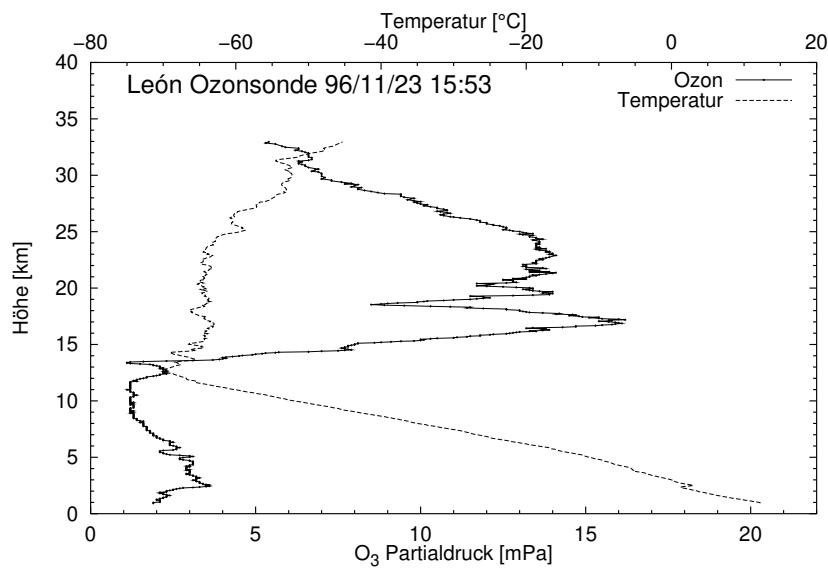


Abbildung A.17.: León Ozonsonde 96/11/23

Abbildung A.17 zeigt die Daten einer während des Ballonfluges von León gestarteten Ozonsonde. Mit zunehmender Höhe nimmt die gemessene Temperatur gleichmäßig von etwa  $20^{\circ}\text{C}$  bis auf  $-70^{\circ}\text{C}$  bei Erreichen der Tropopause in etwa 12.8 km Höhe ab. Oberhalb der Tropopause steigt die Temperatur erneut auf  $-45^{\circ}\text{C}$  in 33 km Höhe an.

Die Ozonkonzentration zeigt in einen deutlichen Anstieg oberhalb der Tropopause, in etwa 18.5 km Höhe wird erneut eine um etwa 40% geringere Ozonkonzentration beobachtet. Dies ist vermutlich auf Mischung mit ozonärmerer Luft aus niedrigerer Höhe zurückzuführen. Oberhalb von etwa 25 km nimmt die Ozonkonzentration einen glatten Verlauf.

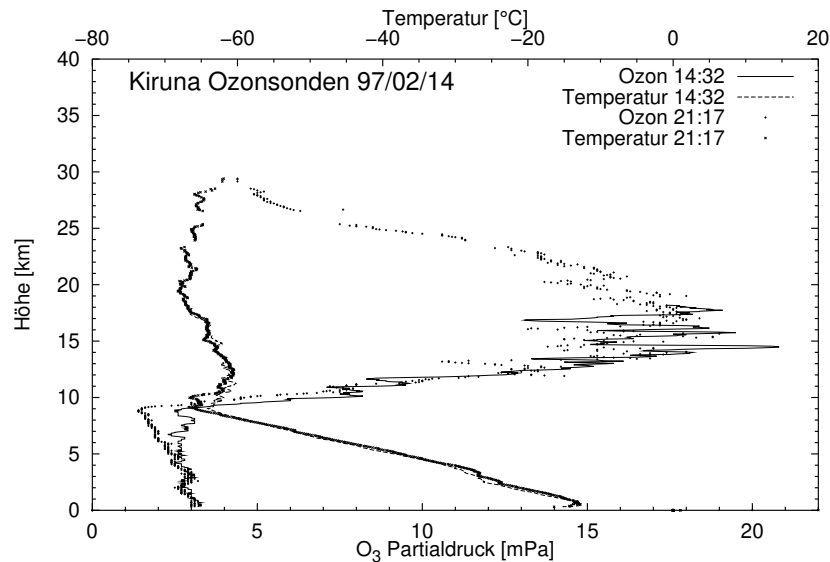


Abbildung A.18.: Kiruna (Esrange) Ozonsonden 97/02/14 um 14:32 UT und 21:17 UT

Die kurz nach dem Balloninstrument gestartete Ozonsonde (Abbildung A.18, durchgezogene Linie) erreichte mit lediglich 18.2 km nur eine relativ geringe Höhe. Da der Ballonflug während des European Arctic Stratospheric Ozone Experiment (EASOE) stattfand, stehen für diesen Flug Ozonsondendaten einer zweiten Ozonsonde zur Verfügung. Die Temperaturen oberhalb der Tropopausenhöhe von etwa 9.2 km bis zu einer Höhe von 30 km liegen in einem engen Temperaturbereich von  $-61^{\circ}\text{C}$  bis auf  $-68^{\circ}\text{C}$ . Die geringe Abweichung der durch beide Sonden bestimmten Ozonkonzentration trotz einer zeitlichen Differenz von mehr als 6 Stunden deutet auf eine stabile Ozonverteilung in der unteren Stratosphäre.

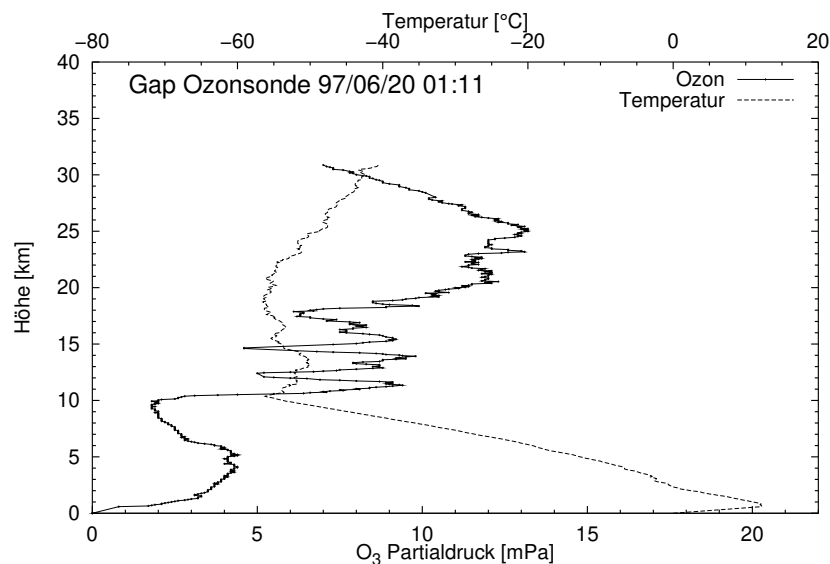


Abbildung A.19.: Gap Ozonsonde 97/06/20 01:11

Die Ozonkonzentration in Abbildung A.19 zeigt für den Hochsommer typische starke Schwankungen in der unteren Stratosphäre, oberhalb von etwa 25 km nimmt die Ozonkonzentration gleichmäßig ab.

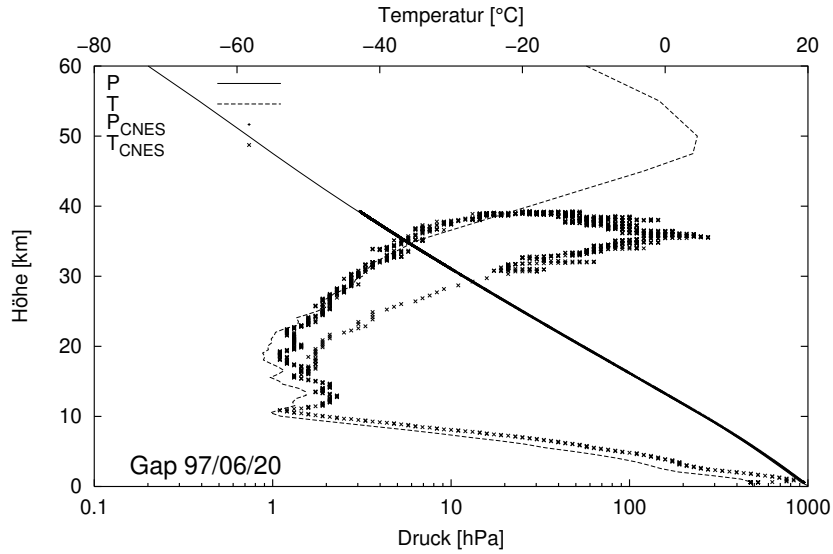


Abbildung A.20.: Gap 97/06/20 Druck- und Temperaturprofil

Abbildung A.20 zeigt den Druck  $P$  und die Temperatur  $T$  des UKMO (United Kingdom Meteorological Office) Klimamodells für den Flug Gap 97/06/20. Zusätzlich eingezeichnet sind die mit den balloneigenen Sensoren aufgenommenen Temperaturen  $T_{\text{CNES}}$  und Drücke  $P_{\text{CNES}}$ . Die starke Temperaturhysterese von  $T_{\text{CNES}}$  zwischen Aufstieg und Abstieg des Ballons ist offensichtlich durch direkte Sonneneinstrahlung auf den Sensor bedingt. Die Erwärmung der Stratosphäre selbst führt mit Heizungs- und Kühlungsraten von etwa 4 K/Tag in 40 km Höhe (vgl. Abb. A.21) bei einer Flugdauer von etwa 8 h zu einem wesentlich geringeren Temperaturgang.

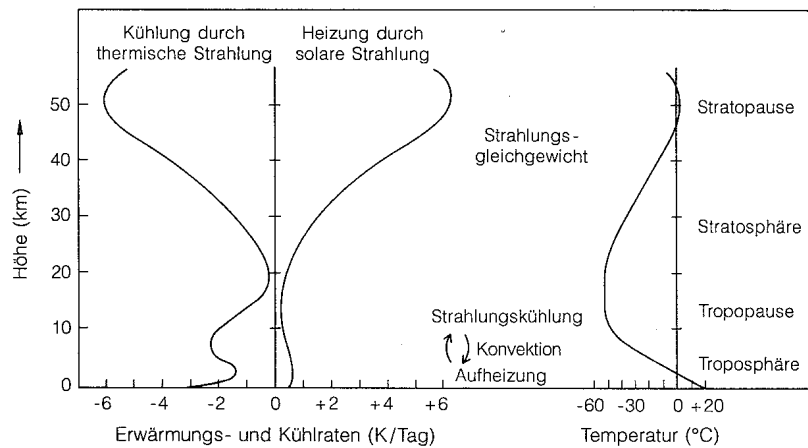


Abbildung A.21.: Typische Temperaturen und Erwärmungs- und Kühlungsraten der Atmosphäre [Roedel 1992]

## A.6. Nachweisgrenze für die BrO Bestimmung über Resonanzfluoreszenz

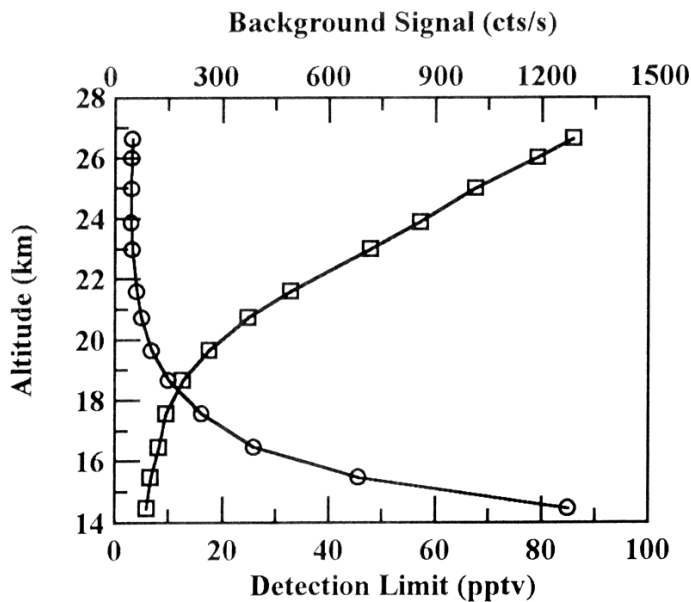


Abbildung A.22.: Untergrundsignal (offene Quadrate) und  $1\sigma$  Nachweisgrenze (offene Kreise) bei einem 20 Sekunden Meßzyklus als Funktion der Höhe [McKinney *et al.*, 1997]

Die Daten von *Brune et al.* [1989], *Toohey et al.* [1990] *Avallone et al.* [1995] und *McKinney et al.* [1997] in Abbildung 4.44 beruhen auf in-situ Messungen über die Resonanzfluoreszenz von atomarem Brom. Hierzu wird das BrO zunächst über die Zugabe von NO in Bromatome überführt, die Bromkonzentration wird dann über die Streuung von Licht auf der Wellenlänge einer Resonanzfluoreszenz von Br (131.7 nm) nachgewiesen. Diese Meßmethode erreicht ihre größte Genauigkeit von etwa  $\pm 30\%$  ( $2\sigma$ ) oberhalb von etwa 20 km Flughöhe. In niedrigeren Höhen führt die Rayleighstreuung an Luftmolekülen innerhalb der Meßkammer zu einem erhöhten Untergrundsignal. Bei den bisher eingesetzten Resonanzfluoreszenzinstrumenten liegt (auch unter Ausnutzung mehrerer Meßzyklen) die Nachweisgrenze unterhalb von etwa 16 km oberhalb des BrO Mischungsverhältnisses (Abbildung A.22).



# Abbildungsverzeichnis

1.1.	Grundprinzip der DOAS (Aus [Stutz 1996]) . . . . .	5
1.2.	Brom Ozonabbauzyklen in der Gasphase (Nach [Lary 1996a]) . . . . .	7
1.3.	Atmosphärische Bromphotochemie (Nach [Lary 1996a]) . . . . .	7
1.4.	Tagesverlauf der Brom Partitionierung [Lary et al. 1996b] . . . . .	8
1.5.	Berechnete über 24 h gemittelte $O_x$ Verlustraten [Garcia und Solomon 1994] .	9
1.6.	Berechnete über 24 h gemittelte Vertikalverteilung der Effektivität von Brom für den Ozonverlust relativ zu Chlor für 38°N im März [Garcia und Solomon 1994] . . . . .	9
1.7.	Hemisphärische und globale zweimonatliche Mittel der troposphärischen Mischungsverhältnisse von a) H-1301, b) H-1211 and c) H-2402 [Butler and Montzka 1998] . . . . .	10
2.1.	Lichteinkoppelung des UV-Spektrographen . . . . .	11
2.2.	Schema optischen und mechanischen Aufbaus des Ballonspektrographen . . .	12
2.3.	Schema der elektronischen Komponenten des Balloninstrumentes . . . . .	13
2.4.	Abmessung der Photodioden auf der Photodiodenzeile Hamamatsu S-3901 bzw. S-3904 (Aus [Hamamatsu 1994]) (Nicht maßstabsgetreu) . . . . .	14
2.5.	Internes Schaltbild der Photodiodenzeile Hamamatsu S-5931 N (Aus [Hamamatsu 1995]) . . . . .	15
2.6.	Photodiodenzeilentemperatur und Peltierspannung . . . . .	16
2.7.	Vereinfachtes Modell der Photodiodenzeile mit Vorverstärker . . . . .	17
2.8.	Simulation der Photodiodenzeilenauslesung . . . . .	18
2.9.	Offset der Meßspektren des UV-Spektrographen während dreier Flüge . . . . .	21
2.10.	Offset der Meßspektren des Vis-Spektrographen während dreier Flüge . . . . .	21
2.11.	Diagramm zur Bestimmung der Detektorlinearität [Vradelis 1998] . . . . .	22
2.12.	Blockdiagramm der Bodenstation . . . . .	27
3.1.	Schema der Schritte bei der Auswertung der Meßspektren . . . . .	29
3.2.	Auswertung eines Kiruna Spektrums . . . . .	30
3.3.	Intensität des sichtbaren und infraroten Streulichts innerhalb des UV-Spektrographen . . . . .	34
3.4.	Fitkoeffizienten während des Fluges León 96/11/23 . . . . .	38
3.5.	Fitkoeffizienten während des Fluges Kiruna 97/02/14 . . . . .	40
3.6.	Fitkoeffizienten während des Fluges Gap 97/06/20 . . . . .	41
3.7.	Dehnung der optischen Abbildung des UV-Spektrographen . . . . .	42
3.8.	Wellenlängenverschiebung des UV-Spektrographen . . . . .	43
3.9.	Änderung des BrO Fitkoeffizienten bei Verschiebung der Referenzspektren . .	44
3.10.	BrO Fitkoeffizient bei zyklischer Verschiebung der Reststruktur . . . . .	45
3.11.	Statistisches Rauschen des BrO Fitkoeffizienten während des Fluges León 96/11/23 . . . . .	46
3.12.	Optische Dichten ausgewählter Reststrukturen während des Fluges León 96/11/23 . . . . .	48

3.13. Optische Dichten ausgewählter Reststrukturen während des Fluges Kiruna 97/02/14 . . . . .	49
3.14. Optische Dichten ausgewählter Reststrukturen während des Fluges Gap 97/06/20 . . . . .	50
3.15. Größe des Residuums während des Fluges León 96/11/23 . . . . .	51
3.16. Korrelation der Auswertungen mit troposphärischer Reststruktur und stratosphärischer Reststruktur mit der Auswertung ohne zusätzliche Reststruktur . . . . .	52
3.17. Schematische Vorgehensweise bei der Analyse der Reststruktur . . . . .	53
3.18. Mittelwert und Standardabweichung über die Reststrukturen . . . . .	55
3.19. Faktormuster der Reststrukturen der Flüge León 96/11/23, Kiruna 97/02/14 und Gap 97/06/20 . . . . .	56
3.20. Erklärter Varianzanteil der Faktoren . . . . .	57
3.21. Typische Form von Reststrukturen bei Unterschieden in der Auflösung zwischen den Referenzspektren und der Auflösung des Spektrographen . . . . .	58
3.22. Typische Form von Reststrukturen bei gegenüber den atmosphärischen Spektren verschobenen Referenzspektren . . . . .	58
4.1. Sichtgeometrie während des Ballonaufstieges [ <i>Osterkamp</i> 1997] . . . . .	67
4.2. Sichtgeometrie während des Sonnenuntergangs [ <i>Osterkamp</i> 1997] . . . . .	67
4.3. León 96/11/23 Karte mit Flugtrajektorie und Lichtwegen [ <i>Harder</i> 1998] . . . . .	69
4.4. León: Sonnenzenitwinkel und Längengrad über der Zeit . . . . .	69
4.5. León: Flughöhe und Luftsäulendichte im Lichtweg über dem Sonnenzenitwinkel . . . . .	70
4.6. Kiruna 97/02/14 Karte mit Flugtrajektorie, Lichtwegen und potentieller Vortizität [ <i>Harder</i> 1998] . . . . .	71
4.7. Kiruna: Sonnenzenitwinkel und Längengrad über der Zeit . . . . .	72
4.8. Kiruna: Flughöhe und Luftsäulendichte im Lichtweg über dem Sonnenzenitwinkel . . . . .	72
4.9. Gap 97/06/20 Karte mit Flugtrajektorie und Lichtwegen [ <i>Harder</i> 1998] . . . . .	73
4.10. Gap: Sonnenzenitwinkel und Längengrad über der Zeit . . . . .	74
4.11. Gap: Flughöhe und Luftsäulendichte im Lichtweg über dem Sonnenzenitwinkel . . . . .	75
4.12. BrO Säulendichten und Flughöhe über dem Sonnenzenitwinkel während des Ballonaufstieges von León . . . . .	77
4.13. BrO Säulendichten und Flughöhe über dem Sonnenzenitwinkel während des Sonnenuntergangs von León . . . . .	77
4.14. BrO Säulendichten und Flughöhe über dem Sonnenzenitwinkel während des Ballonaufstieges von Kiruna . . . . .	77
4.15. BrO Säulendichten und Flughöhe über dem Sonnenzenitwinkel während des Sonnenuntergangs von Kiruna . . . . .	77
4.16. BrO Säulendichten und Flughöhe über dem Sonnenzenitwinkel während des gesamten Fluges von Gap . . . . .	77
4.17. BrO Säulendichten und Flughöhe über dem Sonnenzenitwinkel während des Sinkfluges von Gap . . . . .	77
4.18. Schema der Schritte zur Profilbestimmung . . . . .	79
4.19. León Bromoxid Säulendichte über der Luftsäulendichte . . . . .	80
4.20. Regression zur Bestimmung der Differenz der BrO Säulendichten zwischen dem Fraunhoferreferenzspektrum von León und Kiruna . . . . .	80
4.21. Kiruna Bromoxid Säulendichte über der Luftsäulendichte nahe der Referenz . . . . .	81
4.22. Kiruna Bromoxid Säulendichte über der Luftsäulendichte . . . . .	82
4.23. Gap Bromoxid Säulendichte über der Luftsäulendichte nahe der Referenz . . . . .	82
4.24. Gap Bromoxid Säulendichte über der Luftsäulendichte . . . . .	83
4.25. Mittleres BrO Mischungsverhältnis im Lichtweg . . . . .	83

4.26. Luftmassenfaktormatrix des Fluges León 96/11/23 . . . . .	84
4.27. Luftmassenfaktormatrix des Fluges Kiruna 97/02/14 . . . . .	85
4.28. Luftmassenfaktormatrix des Fluges Gap 97/06/20 . . . . .	85
4.29. Invertierte Luftmassenfaktormatrix für den Aufstieg des Fluges León 96/11/23	88
4.30. Invertierte Luftmassenfaktormatrix für den Sonnenuntergang des Fluges León 96/11/23 . . . . .	89
4.31. Invertierte Luftmassenfaktormatrix für den Aufstieg des Fluges Kiruna 97/02/14	89
4.32. Invertierte Luftmassenfaktormatrix für den Sonnenuntergang des Fluges Kiruna 97/02/14 . . . . .	90
4.33. Invertierte Luftmassenfaktormatrix für den Sonnenaufgang des Fluges Gap 97/06/20 . . . . .	90
4.34. BrO Konzentrationsprofil León Ballonaufstieg . . . . .	93
4.35. BrO Konzentrationsprofil León Sonnenuntergang . . . . .	94
4.36. BrO Mischungsverhältnisprofil León Ballonaufstieg . . . . .	95
4.37. BrO Mischungsverhältnisprofil León Sonnenuntergang . . . . .	95
4.38. BrO Konzentrationsprofil Kiruna Ballonaufstieg . . . . .	96
4.39. BrO Konzentrationsprofil Kiruna Sonnenuntergang . . . . .	96
4.40. BrO Mischungsverhältnisprofil Kiruna Ballonaufstieg . . . . .	97
4.41. BrO Mischungsverhältnisprofil Kiruna Sonnenuntergang . . . . .	97
4.42. BrO Konzentrationsprofil Gap Sonnenaufgang . . . . .	98
4.43. BrO Mischungsverhältnisprofil Gap Sonnenaufgang . . . . .	99
4.44. Vergleich bisher publizierter stratosphärischer BrO Messungen . . . . .	101
A.1. Bildschirmdarstellung des Kontrollrechners [ <i>Vradelis</i> 1998] . . . . .	v
A.2. Schaltbild Vorverstärker der Photodiodenzeile . . . . .	vi
A.3. Schaltbild Integrator Teil 1 . . . . .	vii
A.4. Schaltbild Integrator Teil 2 . . . . .	viii
A.5. Schaltbild PDZ-Controler (MC 68332 Einplatinenrechner) . . . . .	ix
A.6. Schaltbild Relais . . . . .	x
A.7. Bauteilplatzierung der Relaisplatine . . . . .	xi
A.8. Bauteilplatzierung der Leistungstreiberplatine für die Peltierelemente . . . . .	xi
A.9. Schaltbild Leistungstreiber für die Peltierelemente . . . . .	xii
A.10. Schaltbild Spannungsversorgung des Balloninstrumentes . . . . .	xiii
A.11. Bauteilplatzierung der Spannungsversorgungsplatine des Balloninstrumentes .	xiv
A.12. Schaltbild des Adapters zum J(NO <sub>2</sub> )-Sensor . . . . .	xv
A.13. Bauteilplatzierung der J(NO <sub>2</sub> )-Adapter Platine . . . . .	xvi
A.14. Schaltbild Lichtsensor (Intensität/Frequenzwandler) . . . . .	xvii
A.15. Bauteilplatzierung der Lichtsensorplatine . . . . .	xvii
A.16. Rückwandverdrahtung . . . . .	xviii
A.17. León Ozonsonde . . . . .	xix
A.18. Kiruna (Esrange) Ozonsonden . . . . .	xx
A.19. Gap Ozonsonde . . . . .	xx
A.20. Gap 97/06/20 Druck- und Temperaturprofil . . . . .	xxi
A.21. Typische Temperaturen und Erwärmungs- und Kühlungsraten der Atmosphäre [ <i>Roedel</i> 1992] . . . . .	xxi
A.22. Nachweisgrenze für die BrO Bestimmung über Resonanzfluoreszenz [ <i>McKinney</i> <i>et al.</i> , 1997] . . . . .	xxii

Übersetzung zitiert Bildunterschriften durch Ferlemann

# Tabellenverzeichnis

2.1. Datenformat des seriellen RS 422 Datenstromes . . . . .	20
2.2. Abschätzung der Beiträge der Detektorrauschquellen . . . . .	23
2.3. Belegung der Analog-/Digitalwandlerkanäle der MC 68332 Einplatinenrechner	25
2.4. Belegung der Analog-/Digitalwandlerkanäle des Instrument-PC . . . . .	26
3.1. Prädiktoren für die Regression . . . . .	61
3.2. Regression der Flugparameter und Fitkoeffizienten auf die Faktorwerte . . . . .	63
4.1. Überblick und Vergleich der Ballon BrO Messungen mit bodengestützten Messungen [ <i>Enell et. al.</i> 1998] und ERS-2 (GOME) Satellitendaten [ <i>Wagner</i> 1998; <i>Hegels</i> 1998] . . . . .	100

# Literaturverzeichnis

- Avallone, L. M., D. W. Toohey, S. M. Schauffler, L. E. H. W. H. Pollock und E. L. Atlas (1995), In-situ measurements of BrO during AASE II. *Geophys. Res. Lett.* 22, 831–834.
- Bauer, N. (1997), Charakterisierung des DOAS-Ballon-Spektrographen zur Bestimmung stratosphärischer Spurenstoffe. Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- Bronštein, I. N. und K. A. Semendjajew (1979), *Taschenbuch der Mathematik*, Leipzig, Moskau: BSB B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig und Verlag Nauka, Moskau.
- Brune, W., J. Anderson und K. Chan (1989), In Situ Observations of BrO Over Antarctica: ER-2 Aircraft Results From 54 S to 72 S Latitude. *J. Geophys. Res.* 94 (D14), 16639–16647.
- Burr-Brown Corp. (1994b), *Burr-Brown IC data book, Data conversion products*.
- Burr-Brown Corp. (1994a), *Burr-Brown IC data book, Linear products*.
- Bussemer, M. (1993), Der Ring-Effekt: Ursachen und Einfluß auf die spektroskopische Messung stratosphärischer Spurenstoffe. Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- Butler, J. H., S. A. Montzka, A. D. Clarke, J. M. Lobert und J. W. Elkins (1998), Growth and distribution of halons in the atmosphere. *J. Geophys. Res.* 103 (D1), 1503–1511.
- Camy-Peyret, C., P. Jeseck, T. Hawat, G. Durrý, G. Berubeé, L. Rochette und D. Huguenin (1995), The LPMA ballon-borne FTIR Spectrometer for remote sensing of atmospheric constituents. In: *Proceedings 12th ESA Symposium on Rocket and Balloon Programmes and Related Research*, 323–328.
- Carlotti, M. (1988), Global-fit approach to the analysis of limb-scanning atmospheric measurements. *Appl. Opt.* 27, 3205–3254.
- Carroll, M., R. Sanders, S. Solomon und A. Schmeltekopf (1989), Visible and Near-Ultraviolet Spectroscopy at McMurdo Station, Antarctica: 6. Observation of BrO. *J. Geophys. Res.* 94 (D14), 16633–16638.
- Chapman, S. (1930), On ozone and atomic oxygen in the upper atmosphere. *Phil. Mag.* 10, 369.
- Chatfield, C. und A. J. Collins (1980), *Introduction to multivariate analysis*, London, Glasgow, Weinheim, New York, Tokyo, Melbourne, Madras: Chapman & Hall.
- CNES (1994), *New generation of telecommunications equipment for balloons (1.5 GHz/"L"-Band)* (CNES-CT/ED/BA/CL N° 94-0 ed.), AIRE sur l'ADOUR, France: CNES centre national d'études spatiales.
- Computer Boards Inc. (1995), *PC104-DAS16/JR User's manual*.
- Dalsa (1993), *CCD image sensors and cameras*, Waterloo, Ontario: Dalsa inc.
- Danilin, M. Y., N.-D. Sze, M. K. W. Ko und J. M. Rodriguez (1998), Stratospheric cooling and Arctic ozone recovery. *Geophys. Res. Lett.* 25 (12), 2141–2144.

- Delbrück, M. (1992), Berechnung von stratosphärischen Spurenstoffen aus der Spektroskopie von im Zenit gestreutem Sonnenlicht. Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- DeMore, W. B., S. P. Sander, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, C. E. Colb und M. J. Molina (1997), Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. Technical Report Evaluation number 12, NASA/JPL publication 97-4.
- EG&G Reticon (1991), *RL 1024 RS Data Sheet*, Reticon, Sunnyvale, California.
- Enell, C.-F., Å. Steen, K. Pfeilsticker, C. Otten, T. Wagner und U. Platt (1998), UV/visible O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, OClO, and BrO stratospheric column amount measurements at Kiruna/Sweden in the Arctic winter 1996/97. In: *Air pollution research report 66, Polar stratospheric ozone 1997, Proc. of the fourth European symposium, 22 to 26 September 1997, Schliersee, Bavaria, Germany*, 431–434.
- ESA Publications Division (1995), *Gome users manual SP-1182*. European space research and technologie centre.
- Farman, J. C., G. Gardiner und J. D. Shanklin (1985), Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> interaction. *Nature* 315, 207–210.
- Ferlemann, F., C. Camy-Peyret, R. Fitzenberger, H. Harder, T. Hawat, H. Osterkamp, M. Schneider, D. Perner, U. Platt, P. Vradelis und K. Pfeilsticker (1998), Stratospheric BrO profiles measured at different latitudes and seasons: Instrument description, spectral analysis and profile retrieval. *Geophys. Res. Lett.* 25 (20), 3847–3850.
- Ferlemann, F., H. Harder, N. Bauer, H. Osterkamp, D. Perner, U. Platt, M. Schneider, P. Vradelis und K. Pfeilsticker (1998), A new DOAS-instrument for stratospheric balloon-borne trace gas studies. In: *Air pollution research report 66, Polar stratospheric ozone 1997, Proc. of the fourth European symposium, 22 to 26 September 1997, Schliersee, Bavaria, Germany*, 653–656.
- Ferlemann, F., H. Harder, N. Bauer, H. Osterkamp, D. Perner, U. Platt, P. Vradelis und K. Pfeilsticker (in Vorbereitung 1998), A new DOAS-instrument for stratospheric balloon-borne trace gas studies. *Appl. Opt.*
- Fish, D. J., S. R. Aliwell und R. L. Jones (1998), Mid-latitude observations of the seasonal variation of BrO: 2. Interpretation and modelling study. *Geophys. Res. Lett.* 24 (10), 1199–1202.
- Fish, D. J. und R. L. Jones (1995), Rotational Raman scattering and the ring effect in Zenit-sky spectra. *Geophys. Res. Lett.* 22 (7), 811–814.
- Frieß, U. (1997). Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- Garcia, R. R. und S. Solomon (1994), A new numerical model of the middle atmosphere: 2. Ozone and related species. *J. Geophys. Res.* 99 (D6), 12937–12951.
- Gilles, M., A. T., J. Burkholder und A. Ravishankara (1997), A study of the Br+IO → I+BrO and the reverse reaction. *Chem. Phys. Lett.* 272, 75–82.
- Goetz, P. F. W., A. R. Meetham und D. G. M. B. (1934), The vertical distribution of ozone in the atmosphere. *Roy. Soc. Prog.* 155, 416–446.
- Gomer, T., T. Brauers, F. Heintz, J. Stutz und U. Platt (1993), *MFC User Manual, Vers. 1.98*. Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- Grainger, J. F. und J. Ring (1962), Anomalous Fraunhofer line profiles. *Nature* 193, 762.

- Greenblatt, G., J. Orlando, J. Burkholder und A. Ravishankara (1990), Absorption measurements of oxygen between 330 and 1140 nm. *J. Geophys. Res.* 95 (D11), 18577–18582.
- Hamamatsu Photonics (1994), *Current output type MOS linear image sensors S3901, S3904 series.*
- Hamamatsu Photonics (1995), *Thermoelectrically-cooled N-MOS linear image sensors S5930, S5931 series.*
- Harder, H. (1999), Messung und Modellierung stratosphärischer Spurenstoffprofile zur Abschätzung des anorganischen Gesamt-Brom-Budgets. Dissertation, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- Harder, H., C. Camy-Peyret, F. Ferlemann, R. Fitzenberger, T. Hawat, H. Osterkamp, M. Schneider, D. Perner, U. Platt, P. Vradelis und K. Pfeilsticker (1998), Stratospheric BrO profiles measured at different latitudes and seasons: Atmospheric observations. *Geophys. Res. Lett.* 25 (20), 3843–3846.
- Harder, H., F. Ferlemann, N. Bauer, H. Osterkamp, D. Perner, U. Platt, M. Schneider, P. Vradelis und K. Pfeilsticker (1998), Stratospheric profile measurements of BrO at different latitudes and seasons. In: *Air pollution research report 66, Polar stratospheric ozone 1997, Proc. of the fourth European symposium, 22 to 26 September 1997, Schliersee, Bavaria, Germany*, 339–342.
- Harder, J., J. Brault, P. Johnston und G. Mount (1997), Temperature dependent NO<sub>2</sub> cross sections at high spectral resolution. *J. Geophys. Res.* 102, 3861ff.
- Hartung, J. und B. Elpelt (1992), *Multivariate Statistik: Lehr- und Handbuch der angewandten Statistik*, München, Wien: R. Oldenbourg Verlag.
- Hausmann, M., U. Brandenburger, T. Brauers und H.-P. Dorn (1997), Detection of tropospheric OH radicals by long-path differential-optical-absorption spectroscopy: Experimental setup, accuracy, and precision. *J. Geophys. Res.* 102 (D13), 16011–16022.
- Hawat, T., C. Camy-Peyret, P. Jeseck und R. Torguet (1995), Description and performances of a balloon-borne heliostat for solar absorption measurements. In: *Proceedings 12th ESA Symposium on Rocket and Balloon Programmes and Related Research.*
- Hegels, E., H. Harder, T. Kluepfel, P. C. Crutzen und D. Perner (1998), On the global distribution of the halogen oxides from observations by GOME (Global ozone monitoring experiment) on ERS-2. In: *Air pollution research report 66, Polar stratospheric ozone 1997, Proc. of the fourth European symposium, 22 to 26 September 1997, Schliersee, Bavaria, Germany*, 343–346.
- Herman, J. R., P. K. Bhartia, J. Ziemke, Z. Ahmad und D. Larko (1996), UV-B increases (1979-92) from decreases in total ozone. *Geophys. Res. Lett.* 23 (16), 2117–2121.
- Hotelling, H. (1933), Analysis of a complex of statistical variables into principal components. *J. of Educational Psychology* 24, 417–441, 498–520.
- Hotelling, H. (1936), Relations between two sets of variables. *Biometrika* 28, 321–327.
- Johnston, P. V. (1997), Making UV/Vis cross sections, reference fraunhofer and synthetic spectra, priv. comm.
- Kanzawa, H., Y. Condo, C. Camy-Peyret und Y. Sasano (1995), Balloon campaigns at Kiruna-Esrange planned in ILAS correlative measurements program. In: *Proceedings 12th ESA Symposium on Rocket and Balloon Programmes and Related Research.*

- Kreher, K., P. V. Johnston, S. W. Wood, B. Nardi und U. Platt (1997), Ground-based measurements of tropospheric and stratospheric BrO at Arrival Heights, Antarctica. *Geophys. Res. Lett.* *24* (23), 3021–3024.
- Ladstätter, A. (1989), Referenzspektren von Spurengasen der Atmosphäre im UV- und sichtbaren Bereich. Diplomarbeit, Universität Mainz.
- Langley, S. P. (1890). *Mem. Natl. Acad. Sci.* *4*, 193.
- Lary, D. (1996a), Gas phase atmospheric bromine photochemistry. *J. Geophys. Res.* *101* (D1), 1505–1516.
- Lary, D., M. Chipperfield, R. Toumi und T. Lenton (1996b), Heterogeneous atmospheric bromine chemistry. *J. Geophys. Res.* *101* (D1), 1489–1504.
- Laszlo, B., R. E. Huie und M. J. Kurylo (1997), Kinetic studies of the reactions of BrO and IO radicals. *J. Geophys. Res.* *102* (D1), 1523–1532.
- Lax, E. (1967), *D'Ans Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, Bd. I: Makroskopische physikalisch-chemische Eigenschaften, Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag.
- Lefevre, F., G. P. Brasseur, I. Folkins, A. K. Smith und P. Simon (1994), Chemistry of the 1991-1992 stratospheric winter: three-dimensional model simulations. *J. Geophys. Res.* *99*, 8183–8195.
- Levenberg, K. (1944), A method for the solution of certain non-linear problems in least squares. *Quart. Appl. Math.* *2*, 164–168.
- Lobert, M., J. H. Butler, S. A. Montzka, L. S. Geller, R. C. Myers und J. W. Elkins (1995), A net sink for atmospheric  $CH_3Br$  in the East Pacific Ocean. *Science* *267*, 1002–1005.
- Marquardt, D. W. (1963), An algorithm for least-squares estimation of non-linear parameters. *J. Soc. Indust. Appl. Math.* *11*, 431–441.
- McElroy, M. B., R. J. Salawitch, S. C. Wofsy und J. A. Logan (1986), Reductions of Antarctic ozone due to synergistic interactions of chlorine and bromine. *Nature* *321*, 759–762.
- McKinney, K. A., J. M. Pierson und D. W. Toohey (1997), A wintertime in situ profile of BrO between 17 and 27 km in the Arctic vortex. *Geophys. Res. Lett.* *24*, 853–856.
- Microchip (1994a), DS00018G, DS30081C, PIC16C84 8-Bit CMOS EEPROM Microcontroller, preliminary datasheet. In: *Microchip Databook*, 534–602.
- Microchip (1994b), *MPASM Assembler*.
- Microchip (1994c), *MPSIM Simulator*.
- Microsim Corporation (1994), PSpice A/D, Analog Digital simulator evaluation version 6.0 for DOS, <http://www.microsim.com>.
- Molina, L. T. und F. S. Rowland (1974), Stratospheric sink for chlorofluoromethans: Chlorine atoms catalysed destruction of ozone. *Nature* *315*, 45–47.
- Montzka, S. A., J. H. Butler, R. C. Myers, T. M. Thompson, T. H. Swanson, A. D. Clarke, L. T. Lock und J. W. Elkins (1996), Decline in the tropospheric abundance of halogen from halocarbons: Implications for stratospheric ozone depletion. *Science* *272*, 1318–1322.
- Nolt, I. G., P. A. R. Ade, F. Alboni, B. Carli, M. Carlotti, U. Cortesi, M. Epifani, M. J. Griffin, P. A. Hamilton, C. Lee, G. Lepri, F. Mencaraglia, A. G. Murray, J. H. Park,



- K. Park, P. Raspollini, M. Ridolfi und M. D. Vanek (1997), Stratospheric HBr concentration profile obtained from far-infrared emission spectroscopy. *Geophys. Res. Lett.* *24* (3), 281–284.
- Osterkamp, H. (1997), Messung von atmosphärischen O<sub>4</sub>-Profilen. Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- Osterkamp, H., F. Ferlemann, H. Harder, D. Perner, U. Platt, M. Schneider und K. Pfeilsticker (1998), First measurement of the atmospheric O<sub>4</sub> profile. In: *Air pollution research report 66, Polar stratospheric ozone 1997, Proc. of the fourth European symposium, 22 to 26 September 1997, Schliersee, Bavaria, Germany*, 478–481.
- Otten, C. (1997), Messung stratosphärischer Spurenstoffe in den Wintern 1992/93 bis 1994/95 über Kiruna in Nordschweden. Dissertation, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- Otten, C., F. Ferlemann, U. Platt, T. Wagner und K. Pfeilsticker (1998), Groundbased DOAS UV/visible measurements at Kiruna (Sweden) during the SESAME winters 1993/94 and 1994/95. *J. Atm. Chem.* *30*, 141–162.
- Otten, C., F. Ferlemann, T. Wagner und U. Platt (1996), Results of the ground based DOAS UV/visible measurements at Kiruna (Sweden) during the SESAME campaign. In: *Proc. of the Third European Symposium on Polar Stratospheric Ozone, Air Pollution Research Report*, Bd. 56, 344–347.
- Parson, R. (1997), Ozone Depletion FAQ Part I: Introduction to the Ozone Layer, Part II: Stratospheric Chlorine and Bromine, Part III: The Antarctic Ozone Hole, Part IV: UV Radiation and its Effects, Newsgroup sci.environment and <http://www.faqs.org/faqs/ozone-depletion>.
- Pearson, K. (1901), On lines and planes of closest fit to systems of points in space. *Philosophical Magazine* *6*, 559–572.
- Platt, U. (1994), Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS). In: M. W. Sigrist (Hrsg.), *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques*, Bd. 127. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Platt, U., L. Marquard und T. Wagner (1997), Corrections for zenith scattered light DOAS. *Geophys. Res. Lett.* *24* (14), 1759–1762.
- Platt, U., D. Perner und H. Pätz (1979), Simultaneous Measurement of Atmospheric CH<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub>, and NO<sub>2</sub> by Differential Optical Absorption. *J. Geophys. Res.* *84*, 6329–6335.
- Pommereau, J.-P. und et al. (1997), La Sonde SAOZ: Bilan scientifique.
- Pundt, I. (1997), Étude de la distribution verticale des oxydes d'iode et de brom dans la basse stratosphère à l'aide de la sonde SAOZ-ballon. Dissertation, Université Paris VI.
- Pundt, I., J.-P. Pommereau, C. Phillips und E. Lateltin (1998), Upper limit of iodine oxide in the lower stratosphere. *J. Atmos. Chem.* *30*, 173–185.
- Renard, J.-P., M. Pirre, C. Robert, F. Lefevre, E. Lateltin, B. Nozière und D. Huguenin (1997), Vertical distribution of nighttime stratospheric NO<sub>2</sub> from balloon measurements: comparison with models. *Geophys. Res. Lett.* *24* (1), 73–76.
- Roedel, W. (1992), *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre*, Berlin Heidelberg: Springer Verlag.
- Roscoe, H. K. und J. A. Pyle (1987), Measurements of Solar Occultation: the Error in a Naive Retrieval if the Constituent's Concentration Changes. *J. Atmos. Chem.* *5*, 323–341.

- SAS Institute Inc. (1988a), *SAS/BASE User's Guide, Release 6.03 Edition*, Cary, NC: SAS Institute Inc.
- SAS Institute Inc. (1988b), *SAS/STAT User's Guide, Release 6.03 Edition*, Cary, NC: SAS Institute Inc.
- Scenix Semiconductor Inc. (1998), *SX18AC/SX28AC 8-Bit In-system programmable micro-controller with 2048x12 bits ee/flash program memory*.
- Schauffler, S. M., E. L. Atlas, F. Flocke, R. A. Lueb, V. Stroud und W. Travnicek (1998), Measurement of bromine-containing organic compounds at the tropical tropopause. *Geophys. Res. Lett.* 25 (3), 317–320.
- Schiller, C., A. Hofzumahaus, M. Müller, E. Klein, E.-P. Röth und U. Schmidt (1994), Ultraviolet actinic flux in the stratosphere: An overview of ballon-borne measurements during EASOE 1991/92. *Geophys. Res. Lett.* 21, 1239–1242.
- Schneider, M. (1997), Gleichzeitige, ballongestützte Messungen von O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> der Photolysefrequenz von NO<sub>2</sub> in der Stratosphäre. Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- Schneider, M., C. Camy-Peyret, F. Ferlemann, H. Harder, T. Hawat, P. Jeseck, H. Osterkamp, S. Payan, D. Perner, U. Platt, E.-P. Röth, C. Schiller und K. Pfeilsticker (1998), Simultaneous measurements of stratospheric O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> and J<sub>NO<sub>2</sub></sub>. In: *Air pollution research report 66, Polar stratospheric ozone 1997, Proc. of the fourth European symposium, 22 to 26 September 1997, Schliersee, Bavaria, Germany*, 502–505.
- Schuemer, R., G. Ströhlein und J. Gogolok (1990), *Datenverarbeitung und statistische Auswertung mit SAS*, Bd. 2: Komplexe statistische Analyseverfahren, Stuttgart, New York: Fischer Verlag.
- Schulte, M. (1996), Damf V1.22 Direct light air mass factors, Wissenschaftliche Auftragsarbeit, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- Shindel, 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.
- Simpson, R. W. (1979), Noise in large-aperture self scanned diode array. *Rev. Sci. Instr.* 50, 730.
- Solomon, S., R. Garcia und A. Ravishankara (1994), On the role of iodine in ozone depletion. *J. Geophys. Res.* 99 (D10), 20491–20499.
- Stroh, F., T. Woyke, D. Toohey, A. Engel und T. Deshler (1998), In-situ measurements of halogen oxides in the mid-latitude and Arctic stratosphere in 1996/97. In: *Air pollution research report 66, Polar stratospheric ozone 1997, Proc. of the fourth European symposium, 22 to 26 September 1997, Schliersee, Bavaria, Germany*, 389–392.
- Stutz, J. (1991), Charakterisierung von Photodiodenzeilen zur Messung stratosphärischer Spurenstoffe. Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- Stutz, J. (1996), Messung der Konzentration troposphärischer Spurenstoffe mittels Differentieller Optischer Absorptionsspektroskopie: Eine neue Generation von Geräten und Algorithmen. Dissertation, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- Stutz, J. und U. Platt (1996), Numerical analysis and estimation of the statistical error of differential optical absorption spectroscopy measurements with least-squares methods. *Applied Optics* 35 (30), 6041–6053.

- Swedish space corporation (1993), *Esrange users handbook*, Kiruna: Mediafolket AB.
- Texas Instruments (1990), *TSL220 Light-to-frequency converter, August 1990 - Revised June 1991*.
- Toohey, D. W., J. G. Anderson, W. H. Brune und K. R. Chan (1990), In-situ measurements of BrO in the arctic stratosphere. *Geophys. Res. Lett.* 17xx, 513–516.
- UNEP (1992), *Report of the Fourth Meeting of the parties to the Montreal protocol on substances that deplete the ozone layer (Copenhagen)*, New York: United nations environmental programme.
- Volkamer, R. (1996), Absorption von Sauerstoff im Herzberg I System und Anwendung auf Aromatenmessungen am EUropean PHOto REactor. Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- Vradelis, P. (1998), Verbesserung der Ballon-DOAS-Messungen durch Streulichtunterdrückung und numerische Untersuchungen des Auswerteprozesses. Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- Wagner, T., K. Pfeilsticker und U. Platt (1998), GOME global BrO observations, validation with ground based and balloon measurements. In: *Air pollution research report 66, Polar stratospheric ozone 1997, Proc. of the fourth European symposium, 22 to 26 September 1997, Schliersee, Bavaria, Germany*, 397–400.
- Wahner, A., A. Ravishankara, S. Sander und R. Friedl (1988), Absorption cross section of BrO between 312 and 385 nm at 298 and 223 K. *Chem. Phys. Lett.* 152 (6), 507–512.
- Wamsley, P. R., J. W. Elkins, D. W. Fahey, G. S. Dutton, C. M. Volk, R. C. Myers, S. A. Montzka, J. H. Butler, A. D. Clarke, P. J. Fraser, L. P. Steele, M. P. Lucarelli, E. L. Atlas, S. M. Schauffler, D. R. Blake, F. S. Rowland, W. T. Sturges, J. M. Lee, S. A. Penkett, A. Engel, R. M. Stimpfle, K. R. Chan, D. K. Weisenstein, M. K. W. Ko und R. J. Salawitch (1998), Distribution of halon-1211 in the upper troposphere and lower stratosphere and the 1994 total bromine budget. *J. Geophys Res.* 103 (D1), 1513–1526.
- Wayne, R. P., G. Poulet, P. Biggs, J. P. Burrows, R. A. Cox, P. J. Crutzen, G. D. Hayman, M. E. Jenkin, G. L. Bras, G. K. Moortgat, U. Platt und R. N. Schindler (1995), Halogen oxides: Radicals, sources and reservoirs in the laboratory and in the atmosphere. *Atmos. Env.* 29 (20), 2677–2881.
- Wilkinson, J. H. und C. Reinsch (1971), *Linear Algebra, Handbook for Automatic Computation*, New York: Springer Verlag.
- Wofsy, S., M. McElroy und Y. Yung (1975), The chemistry of atmospheric bromine. *Geophys. Res. Lett.* 2, 215–218.
- Zahn, A. (1995), Der Tracertransport in der Tropopausenregion. Dissertation, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.



# Danksagung

Besonders herzlich möchte ich mich bei Hartwig Harder bedanken, in enger und produktiver Zusammenarbeit mit ihm ist das Balloninstrument mit inzwischen fünf erfolgreichen Meßflügen möglich geworden. Auch unter Zeitdruck hat mir die Zusammenarbeit mit ihm immer viel Freude bereitet.

Meinen lieben Eltern danke ich für vieles und dafür, daß sie mir die innere Einstellung zum Studium vermittelt haben.

Herzlichen Dank geht auch an

Klaus Pfeilsticker,  
Ulrich Platt,  
Nadine Bauer,  
Hartmut Bösch,  
Claude Camy-Peyret,  
Frank Erle,  
Richard Fitzenberger,  
Toufic Hawat,  
Pascal Jeseck,  
Hartmut Osterkamp,  
Cornelius Otten,  
Dieter Perner,  
Marcus Schulte,  
Jochen Stutz,  
Paul Vradelis,  
Thomas Wagner,

das CNES Ballon Team, das Observatoire de Genève und natürlich an die Besetzung des „Kinderzimmers“ und die gesamte Arbeitsgruppe.

Der Firma Hoffmann Meßtechnik GmbH danke ich für die Überlassung zahlreicher Testversionen der Software für die MC 68332 Einplatinenrechner.

Diese Arbeit wurde gefördert durch das Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF Projektnummer 01LO9316/5) und die Europäische Union (EU Projektnummer ENV4-CT-95-0178).

