

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen  
Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität  
Heidelberg

vorgelegt von

**Dipl.-Chem. Carsten Giesemann**

aus Hagen in Westfalen

Tag der mündlichen Prüfung: 31.01.2003



**Entwicklung und Einsatz eines Diodenlaserspektrometers zum  
quantitativen In-situ-Nachweis von Methan und Wasser in der  
Stratosphäre**

Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Wolfrum  
Prof. Dr. Gerhard K. Wolf



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Die Bedeutung von Wasser und Methan für die Atmosphäre</b>	<b>5</b>
2.1	Der Einfluss von Methan und Wasser auf den Strahlungshaushalt der Erde . . . . .	7
2.2	Bedeutung von Wasser und Methan für die Chemie der Tropo- und Stratosphäre . . . . .	8
<b>3</b>	<b>Messtechniken und -geräte zur Messung von stratosphärischem Wasser und Methan</b>	<b>13</b>
3.1	Lyman- $\alpha$ -Spektrometer . . . . .	13
3.2	Frostpunkthygrometer . . . . .	14
3.3	Kryogene Probensammler . . . . .	15
3.4	TDL-Spektrometer . . . . .	16
<b>4</b>	<b>TDL-Absorptionsspektroskopie</b>	<b>19</b>
4.1	Spektroskopische Grundlagen . . . . .	19
4.1.1	Spektrale Position molekularer Übergänge . . . . .	19
4.1.2	Übergangsstärke molekularer Übergänge . . . . .	22
4.1.3	Linienprofile und Verbreiterungsmechanismen . . . . .	23
4.2	Messgrößen . . . . .	24
4.3	Absorptionsspektren von Methan und Wasser . . . . .	26
4.4	Diodenlaserabsorptionsspektrometer . . . . .	27
4.4.1	Diodenlaser . . . . .	28
4.4.2	Abstimmung der Laserwellenlänge . . . . .	31
4.4.3	Messprinzip . . . . .	32
4.4.4	Rechnergestützte Datenaufnahme und -auswertung . . . . .	33
4.4.5	Auswertung der aufgenommenen Daten . . . . .	33
<b>5</b>	<b>Lasercharakterisierung</b>	<b>37</b>
5.1	Statisches Abstimmverhalten . . . . .	37
5.2	Dynamisches Abstimmverhalten . . . . .	40

---

<b>6</b>	<b>Entwicklung eines TDL-Ballonspektrometers</b>	<b>43</b>
6.1	Anforderungen . . . . .	43
6.2	Spektrometerbaugruppen . . . . .	44
6.3	Auslegung der Messstrecke . . . . .	44
6.3.1	Berechnung der zu erwartenden Absorptionen . . . . .	45
6.3.2	Vergleich verschiedener Multireflexzellenkonzepte . . . . .	46
6.3.3	Berechnung der Herriott-Zelle . . . . .	48
6.4	Layout der optischen Peripherie . . . . .	58
6.5	Konstruktion der feinmechanischen Komponenten . . . . .	58
6.5.1	Optischer Kopf . . . . .	59
6.5.2	Herriottzelle . . . . .	66
6.5.3	Thermische Kompensation . . . . .	67
6.6	Spektrometersteuerung . . . . .	72
6.6.1	Elektronik zur Signalerzeugung und-verarbeitung . . . . .	72
6.6.2	Bordrechner . . . . .	73
6.7	Technische Daten des entwickelten TDL-Spektrometers . . . . .	75
<b>7</b>	<b>Messkampagne</b>	<b>77</b>
7.1	Spektrometerintegration und Messflug . . . . .	77
7.2	Flugdaten . . . . .	80
7.3	Messergebnisse . . . . .	83
<b>8</b>	<b>Wassermessungen in der Aerosolkammer <i>AIDA</i></b>	<b>89</b>
8.1	Die Aerosolkammer <i>AIDA</i> . . . . .	89
8.1.1	Aufbau der <i>AIDA</i> . . . . .	89
8.1.2	Versuchsablauf und Motivation . . . . .	90
8.2	Entwicklung eines TDL-H <sub>2</sub> O-Spektrometers . . . . .	92
8.2.1	Aufbau eines TDL-H <sub>2</sub> O-Spektrometers . . . . .	93
8.2.2	Ergebnisse der <i>AIDA</i> -Messungen . . . . .	98
8.2.3	Zusammenfassung der Kenndaten des entwickelten TDL-Spektrometers . . . . .	102
8.2.4	Vergleich der TDL-Messungen mit den Ergebnissen anderer Instrumenten . . . . .	102
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>105</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>107</b>

---

**11 Danksagung**

**111**





# 1. Einleitung

Die beiden Spurengase Wasserdampf und Methan haben sowohl einen großen Einfluss auf den Strahlungshaushalt als auch auf die Chemie der Atmosphäre und damit auf das Klima der Erde. Die sich mit der Höhe ändernden physikalischen Bedingungen, wie z.B. Druck, Temperatur und vorherrschende Strahlungsintensität, führen zu einer differenzierten Chemie in verschiedenen Zonen der Atmosphäre. Zur Aufklärung der zahlreichen mit Wasser und Methan verknüpften physikalisch-chemischen Vorgänge sowie derer Dynamik ist daher die regelmäßige Messung der vertikalen Konzentrationsprofile notwendig.

Mit 62 % trägt Wasser einen Hauptanteil zum natürlichen Treibhauseffekt bei und verhindert damit, dass die Temperaturen auf der Erdoberfläche um lebensfeindliche 21 °C tiefer liegen [1]. Das Wassermolekül spielt außerdem sowohl als Partner in homogenen als auch in heterogenen atmosphärischen Reaktionen eine entscheidende Rolle. In Gasphasenreaktionen trägt es zur Bildung des Hydroxylradikals bei, das eine wichtige Rolle bei der Selbstreinigung der Atmosphäre spielt und daher auch als atmosphärisches „Waschmittel“ bezeichnet wird. Unter Bildung von Tröpfchen oder Eiskristallen nimmt Wasser weiter an einer Reihe heterogener Reaktionen teil. Das bekannteste Beispiel sind Reaktionen chlorhaltiger Gase auf der Oberfläche gefrorener Partikel, die sich aus Wasser und Salpetersäure zusammensetzen und so genannte polare stratosphärischen Wolken (engl.: polar stratospheric clouds, PSCs) bilden. Diese haben dabei die Funktion eines heterogenen Katalysators und beschleunigen den in der Gasphase kinetisch gehemmten Ozonabbau, was zur Ausbildung des sogenannten *Ozonlochs* führt.

Obwohl die Bedeutung von Wasser für die Atmosphäre recht früh erkannt wurde, ist insbesondere der stratosphärische Wasserhaushalt noch nicht ausreichend verstanden. Beispielsweise kann das Entstehen eines Wasserdampfpartialdruck-Minimums (*Hygropause*) oberhalb des Temperaturminimums in der Tropopause nicht vollständig erklärt werden. Ein weiterer Prozess, der Fragen offen lässt, ist der erneute Anstieg der Wasserkonzentration der Stratosphäre, der ca. 50 % über den theoretisch begründeten Erwartungen liegt.

In der Stratosphäre ist Wasser direkt mit dem Vorkommen von Methan verbunden. Durch Photolyse und anschließende Wechselwirkung mit verschiedenen Spezies wird stratosphärisches Methan abgebaut und liefert über mehrere Zwischenprodukte pro Methanmolekül zwei Moleküle Wasser. Da sich die Methankonzentration durch anthropogene Einflüsse in den letzten Jahrhunderten mehr als verdoppelt hat, wird auch ein bisher nicht zu quantifizierender Anstieg der stratosphärischen Wasserkonzentration erwartet. Dazu kommt, dass Methan im Vergleich zu Kohlendioxid ein um den Faktor 21 höheres Treibhauspotential besitzt. Es wird daher auch diskutiert, ob die dadurch bedingte Zunahme des anthropogenen Treibhauseffektes neben den anderen erwähnten Faktoren mitverantwortlich für die zunehmende Bildung von PSCs ist [2].

Die simultane, räumlich und zeitlich aufgelöste Messung von Wasser- und Methankonzentrationen ist daher die Grundlage für ein verbessertes Verständnis der bisher nicht vollständig geklärten Prozesse. Durch möglichst häufige Messungen der vertikalen Konzentrationsprofile bis in Höhen von 35 km können Transportprozesse zwischen verschiedenen atmosphärischen Zonen aufgeklärt werden. Bisher wurden dazu entweder Satellitenmessungen oder Messungen von Flugzeugen oder Ballonen aus durchgeführt. Satelliten können aufgrund der großen Entfernung zum Messvolumen flächendeckende Messungen durchführen. Sie haben jedoch abgesehen von

den immens hohen Kosten für die Entwicklung und den Betrieb den Nachteil, dass die räumliche vertikale und horizontale Auflösung sehr begrenzt ist. Im Vergleich dazu sind Messungen, die mit Hilfe von Flugzeugen oder Ballonen durchgeführt werden, weniger aufwändig. Da diese Messungen direkt im Messvolumen stattfinden, wird zudem eine deutlich höhere Ortsauflösung erreicht.

Zur Messung von Wasserkonzentrationen werden z.B. Frostpunkthygrometer oder Lyman- $\alpha$ -Spektrometer (vgl. Kap. 3) verwendet. Frostpunkthygrometer besitzen jedoch aufgrund des Messprinzips bei kleinen Konzentrationen eine Ansprechzeit von mehreren Minuten und sind daher nicht zur Messung hoch dynamischer Prozesse geeignet. Lyman- $\alpha$ -Spektrometer hingegen besitzen eine hohe Zeitauflösung und zählen zu den genauesten Instrumente zur Messung kleiner Wasserkonzentrationen. Es bedarf jedoch mit zunehmender Höhe einer Korrektur von Störungen durch andere Gase. Beide genannten Verfahren arbeiten extraktiv, d.h. sie sind auf eine Probenahme angewiesen. Durch Adsorptionsprozesse sowie ggf. dabei auftretenden Temperaturänderungen können Messwerte im Vergleich zu einer In-situ-Messung verfälscht werden. Da die genommenen Proben eine gewisse Strecke bis zur Messung zurücklegen müssen, spiegelt diese zudem nicht die exakten zeitlichen Änderungen im Probenvolumen wider.

Einen Kompromiss stellen sog. Probensammler dar. Diese Geräte nehmen in unterschiedlichen Höhen Proben, die nach der Landung am Boden z.B. durch gaschromatographische Verfahren untersucht werden können. Neben dem Vorteil, alle in einem Labor zur Verfügung stehenden Analysetechniken einsetzen zu können, bestehen die Nachteile in einer durch die Anzahl von Probenkammern limitierten Höhengauflösung und teilweise recht hohen Kosten für Kältemittel (z.B. flüssigem Neon).

Mit der zunehmenden Verfügbarkeit von Halbleiterlasern und aufgrund von deren spektroskopischen Vorteilen (vgl. Kap. 4) haben in den letzten 30 Jahren Diodenlaserspektrometer auch Einzug in die atmosphärische Messtechnik gehalten. Die ersten Geräte waren mit sog. Bleisalzlasern ausgestattet, die bei geringen Temperaturen (20-77 K) betrieben werden mussten [3]. Zur Steigerung der Nachweisgrenzen wurde die Absorptionsstrecke mit Hilfe von extraktiv betriebenen Langwegzellen vergrößert. Aufgrund der mit der Probenahme verbundenen Schwierigkeiten wurden später auch offene Absorptionszellen benutzt [6]. Durch den zur Kühlung der Laser mitgeführten flüssigen Stickstoff (bzw. flüssiges Helium) war jedoch zum einen die Betriebsdauer auf wenige Stunden begrenzt und zum anderen die Masse der Instrumente sehr hoch. Aus diesem Grund erforderten diese Instrumente wie auch kryogene Probensammler fast immer eine eigene Ballongondel, was zu hohen Betriebskosten und damit zu größeren zeitlichen Abständen zwischen den Messungen führte.

Durch den sich rasch entwickelnden Kommunikationssektor sind zunehmend Nahinfrarot-Diodenlaser (NIR-DL) unterschiedlicher Wellenlängen verfügbar, die bei Raumtemperatur betrieben werden können. Daher arbeitet man seit einiger Zeit anstelle von Bleisalzlaserspektrometern hauptsächlich an der Entwicklung von NIR-DL-Spektrometern, die auf Ballongondeln und Flugzeugen eingesetzt werden können. Zu Beginn dieser Arbeit waren jedoch nur Flugzeug-gestützte Spektrometer zur Messung atmosphärischer Wasserkonzentrationen verfügbar. Die erreichten Flughöhen lagen zwischen 8 und 15 km, nur in Ausnahmefällen konnten umgebaute, ehemalige Spionageflugzeuge in Höhen von bis zu 20 km Messungen durchführen [4]. Durch die eingeschränkte Flughöhe und die bis dahin fehlende Methanmessung sind diese Instrumente zur Beantwortung der offenen Fragen zum atmosphärischen Wasserhaushalt nur begrenzt geeignet.

Aus den genannten Einschränkungen bestehender Systeme folgt die Forderung nach einem

kompakten, leichten und damit auch kostengünstig einsetzbaren Sensor zur simultanen In-situ-Messung atmosphärischer Wasser- und Methankonzentrationen. Als Transportmittel bieten sich Stratosphärenballone an. Aufgrund ihrer geringen Fluggeschwindigkeit kann eine hohe vertikale und horizontale Auflösung erreicht werden. Durch eine geringe Masse kann ein solcher Sensor zusammen mit anderen Instrumenten an Bord bestehender Ballongondelsysteme fliegen, ohne dass Kosten für die zusätzliche Nutzlast entstehen. Da für ein kleines und leichtes Instrument keine eigene Ballongondel notwendig ist, kann dieses an den regelmäßig weltweit stattfindenden Messkampagnen verschiedener Arbeitsgruppen teilnehmen. Dadurch können in kurzen zeitlichen Intervallen Messdaten mit einer hohen räumlichen Auflösung gewonnen werden.

Atmosphärische Prozesse, die zur Bildung von Partikeln führen, lassen sich mit Hilfe von In-situ-Messungen nur unzureichend untersuchen. Aufgrund der Dynamik können einzelne Volumina nicht über einen längeren Zeitraum beobachtet werden. Für Untersuchungen unter definierten Bedingungen ist man daher auf Labormessungen angewiesen. Die dabei bisher zur Messung von Wasserkonzentrationen eingesetzten extraktiven Techniken können nur den *Gesamtwassergehalt* im Probenvolumen bestimmen. Insbesondere bei Untersuchungen zu Partikelentstehung und -wachstum und den dazu beitragenden Transportprozessen zwischen fester, flüssiger und gasförmiger Phase ist jedoch die Kenntnis der Aufteilung des Gesamtwassers in den einzelnen Phasen unbedingt erforderlich.

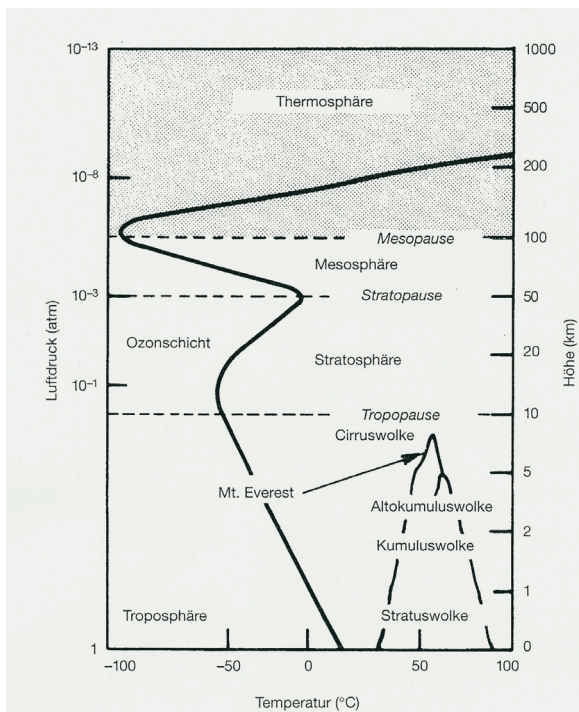
Das Ziel dieser Arbeit gliedert sich daher in zwei Teile. Zum einen soll ein Instrument zur simultanen, probennahmefreien Messung von atmosphärischen Methan- und Wasserkonzentrationen entwickelt werden. Um das bisherige Hindernis für häufige und regelmäßige Messungen zu beseitigen, soll das Instrument möglichst kompakt und mit einer Masse von weniger als 40 kg auch sehr leicht sein. Im Rahmen einer Messkampagne soll das entwickelte Instrument erste atmosphärische Methan- und Wassermessungen durchführen.

Zur Durchführung von ergänzenden Messungen zur Partikelentstehung und deren Wachstum soll weiterhin ein Messinstrument entwickelt und getestet werden, das unter simulierten atmosphärischen Bedingungen die hoch aufgelöste Messung von Wasserdampfspuren ermöglicht.



## 2. Die Bedeutung von Wasser und Methan für die Atmosphäre

Während der Luftdruck mit steigender Höhe kontinuierlich abnimmt, wird der Verlauf der Temperatur durch komplexere Zusammenhänge bestimmt. Betrachtet man das vertikale Temperaturprofil, so findet man mehrere Wendepunkte. Anhand dieser Wendepunkte wird die Atmosphäre von der Erdoberfläche ausgehend in folgende Zonen aufgeteilt: die *Troposphäre*, die *Stratosphäre*, die *Mesosphäre* und die *Thermosphäre*, sowie die zugehörigen Grenzen: die *Tropopause*, die *Stratopause* und die *Mesopause* [7]. Während die Tropo- und Stratosphäre die wichtigsten Schichten für die Entwicklung des Lebens und des Klimas sind und durch natürliche und anthropogene Emissionen der Erdoberfläche sowie von Einträgen durch Vulkanausbrüche oder Flugzeugemissionen beeinflusst werden, ist die obere Atmosphäre diesen Einflüssen weniger ausgesetzt.



**Abb. 2.1:** Anhand des Temperaturprofils kann man die Atmosphäre in verschiedene Zonen aufteilen [7].

In der Troposphäre nimmt die Temperatur mit steigender Höhe ab. Durch trocken- und feuchtadiabatische Expansion sowie Strahlungsabkühlung sinkt die Temperatur über den mittleren und hohen Breiten auf ca.  $-50\text{ °C}$  in 10 km Höhe, sowie auf ca.  $-80\text{ °C}$  in 17 km Höhe über den Tropen. An der Tropopause beginnt die Temperaturzunahme der Stratosphäre, die durch Absorption von UV-Sonnenstrahlung und von der Erdoberfläche ausgehender IR-Strahlung durch Ozon in einer Höhe von ca. 50 km in einem Maximum endet. Mit steigender Höhe nimmt das Ozonmischungsverhältnis wieder ab, so dass die Temperatur in der Mesosphäre wieder auf  $-100\text{ °C}$  in einer Höhe von ca. 90 km abfällt. Aufgrund von UV-Absorption durch molekularen Sauerstoff und in noch größeren Höhen durch atomaren Sauerstoff sowie molekularen und atomaren Stickstoff steigt die Temperatur mit weiter steigender Höhe erneut an (*Thermosphäre*).

Durch das Auftreffen unterschiedlicher Strahlungsmengen auf verschiedene Bereiche der Erdoberfläche und der Atmosphäre findet man neben vertikalen Temperaturänderungen auch eine Änderung mit der geographischen Breite. Zum einen treffen bezogen auf eine Einheitsfläche unter-

schiedliche Strahlungsmengen auf die Erde, zum anderen wird die Sonnenstrahlung auf ihrem unterschiedlich langen Weg durch die Atmosphäre durch Streuung und Absorption verschieden stark abgeschwächt. Aufgrund der Neigung der Erdoberfläche ist dieser Einfluss zudem jahreszeitabhängig; im Nordsommer erhöht sich der solare Fluss pro Flächeneinheit in den nördlichen Breiten, im Südsommer ist das Gegenteil der Fall.

Durch das parallele Vorkommen großer Mengen Wassers in allen drei Aggregatzuständen unterscheidet sich die Erde von allen anderen Planeten unseres Sonnensystems. Der ständige, durch Temperaturschwankungen verursachte Wechsel der Aggregatzustände sorgt für eine Verteilung des Wassers und macht damit wesentliche Merkmale des Klimas aus. Das Verdunsten von Oberflächenwasser bildet die Hauptquelle für atmosphärisches Wasser. Der größte Anteil wird durch Ozeane, Seen und Flüsse sowie durch feuchte Vegetation beigesteuert. In der Atmosphäre befindet sich nur ein Hunderttausendstel des verfügbaren Wassers. Während die Konzentration in den tieferen Regionen der Tropen einige Volumenprozent erreicht, beträgt sie in der unteren Stratosphäre nur wenige ppmv. Wasserdampf bleibt etwa 10 Tage in der Atmosphäre, während derer er mehrere Tausend Kilometer weit transportiert werden kann, bevor Kondensation eintritt.

Unter den chemisch reaktiven Spurengasen der Atmosphäre weist Methan die höchste Konzentration auf. Derzeitig beträgt sie ca.  $1750 \pm 100$  ppbv auf der Nordhalbkugel und  $1650 \pm 100$  ppbv auf der Südhalbkugel [1], während die vorindustrielle Konzentration im Jahr 1800 bei etwa 800 ppbv lag. Wie Messungen an Eisbohrkernen gezeigt haben, findet ein ständiger Anstieg der Methankonzentration von ca. 0,6 bis 1,0 % pro Jahr statt, der sich seit 1960 nochmals beschleunigt hat.

Quelle	Methan [Tg]
natürliche Quellen	
Feuchtgebiete	110
Termiten	20
geologische Quellen	10
Ozeane	4
Waldbrände	2
anthropogene Quellen	
Viehzucht	79
Reisanbau	65
Biomassenverbrennung	50
Bergbau	46
Erdgas	30
Abwasserreinigung	25
Deponien	22
Düngemittel	15

**Tab. 2.1:** Abschätzung der jährlich emittierten Methanmengen aus verschiedenen natürlichen und anthropogenen Quellen [9].

Es gibt eine Reihe von natürlichen und anthropogenen Methanquellen (vgl. Tab. 2.1). Methan ist das Endprodukt der anaerobischen Atmung, daher zählt die anaerobe bakterielle Produktion von Methan in Feuchtgebieten zu den wichtigsten natürlichen Quellen. Eine weitere Quelle stellen

Termiten dar, deren geschätzter Beitrag zur Methanemission jedoch um den Faktor 10 zwischen 10 Tg und 100 Tg pro Jahr schwankt. Zu den anthropogenen Quellen zählen neben der Kohleförderung und den Verlusten bei der Verteilung von Erdgas insbesondere der Reisanbau und die Fermentierung im Verdauungstrakt von Wiederkäuern. Besonders deutlich wird die Bedeutung der Rinderhaltung durch die Tatsache, dass der Anstieg der Methanemission der Bestandszunahme proportional folgt.

Die wichtigste Senke des Methans stellt die Troposphäre dar, in der es chemisch abgebaut wird. Ein geringer Teil wird jedoch auch in die Stratosphäre transportiert und trägt dort nach einem Abbau durch verschiedene Spezies wahrscheinlich zur Hälfte des Wasserdampfgehalts bei.

## 2.1 Der Einfluss von Methan und Wasser auf den Strahlungshaushalt der Erde

Die Erde emittiert wie jeder Körper Strahlung, deren Maximum im Wellenlängenbereich zwischen 8 und 20  $\mu\text{m}$  liegt. Diese Infrarotstrahlung wird durch atmosphärische Gase, insbesondere durch Wasserdampf und Kohlendioxid, absorbiert. Betrachtet man die Stärke der atmosphärische Infrarotabsorption als Funktion der Wellenlänge, so fällt auf, dass im sogenannten *infraroten Fenster* zwischen 8 und 13  $\mu\text{m}$  vergleichsweise wenig Strahlung absorbiert wird und daher ins All entweichen kann. Jedes Gas, das in diesem Wellenlängenbereich absorbiert, besitzt folglich ein relativ starkes Erwärmungspotential, da das Verhältnis von Abstrahlung ins All zur Rückstrahlung beeinflusst wird. Da diese Gase Wärme zurückhalten, werden sie auch als *Treibhausgas* bezeichnet. Um als Treibhausgas klimawirksam zu sein, müssen Gase den Strahlungshaushalt weltweit beeinflussen können. Daher sind nur weltweit produzierte Gase, die eine im Vergleich zur atmosphärischen Mischungszeit (Wochen – Monate) hinreichend große Lebensdauer haben, relevant. Beispiele hierfür sind Methan, Ozon, Stickstoffoxid, sowie die Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe (FCKWs)  $\text{CFCl}_3$  und  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ . Aufgrund ihrer Absorption gelangen nur ca. 5 % der terrestrischen Rückstrahlung ins All.

Gas	GWP pro kg	Emission 1990 [Tg]	Verteilung über 100 Jahre [%]	Stabilisierungsreduktion [%]
$\text{CO}_2$	1	26000	61	60
$\text{CH}_4$	21	300	15	15-20
$\text{N}_2\text{O}$	290	6	4	70-80
FCKWs	3000-8000	0,9	11	70-85

**Tab. 2.2:** Globale Erwärmungspotentiale (GWP) und andere relevante Daten für strahlungsmäßig bedeutende Gase [7].

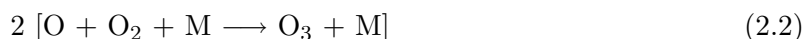
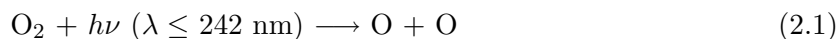
Um das Erwärmungspotential verschiedener Gase vergleichen zu können, wird die Verringerung der Infrarotstrahlung abgeschätzt, die pro Einheitszunahme im atmosphärischem Überschuss ins All abgegeben wird. Unter Berücksichtigung der atmosphärischen Lebensdauer erhält man die sogenannten globalen Erwärmungspotentiale (GWP) als Vergleichsgröße. Tabelle 2.2 gibt einen Überblick über die globalen Erwärmungspotentiale von relevanten Treibhausgasen relativ zu  $\text{CO}_2$  und über deren Emissionen in Tg. Sie zeigt auch die relative Verteilung unter Berücksichtigung der Emissionen, sowie der Prozentverringerung der Raten anthropogener

Emissionen, die notwendig wäre, um die Konzentration auf dem heutigen Stand zu stabilisieren.

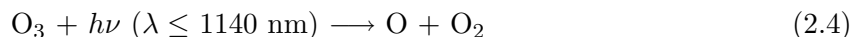
## 2.2 Bedeutung von Wasser und Methan für die Chemie der Tropo- und Stratosphäre

Sowohl Wasser als auch Methan spielen in der Chemie der Atmosphäre eine entscheidende Rolle. Die Reaktionsmöglichkeiten und Einflüsse sind entsprechend den komplexen Reaktionsmechanismen und Abhängigkeiten vielfältig. Um die verschiedenen Schlüsselpositionen innerhalb der Atmosphärenchemie verstehen zu können, ist ein Überblick über die wichtigsten Reaktionsabläufe, an denen Wasser oder Methan direkt oder indirekt beteiligt ist, sowie deren gegenseitige Beeinflussung unabdingbar.

In der Atmosphärenchemie spielt Ozon ( $O_3$ ) eine zentrale Rolle. Neben dem Schutz der Erdoberfläche vor biologisch schädlicher UV-Strahlung durch Absorption ist es für eine Reihe wichtiger chemischer Reaktionen, wie z.B. der Bildung des Hydroxylradikals, relevant. In der Stratosphäre entsteht Ozon durch Photodissoziation von molekularem Sauerstoff ( $O_2$ ) durch UV-Strahlung:



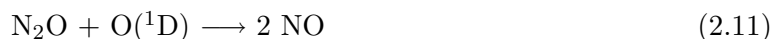
Lange Zeit wurde angenommen, dass die Photodissoziation von Ozon die einzige Abbaureaktion ist:



Genauere Untersuchungen sind jedoch zu dem entscheidenden Ergebnis gekommen, dass Spurengase bei der Zerstörung von Ozon eine entscheidende Rolle spielen [7]. Man kann den Abbaumechanismus nach folgendem Schema formulieren:



Die beiden Radikale  $X\bullet$  und  $XO\bullet$  katalysieren dabei die Umwandlung von Ozon zu molekularem Sauerstoff. Die wichtigsten Katalysatoren sind die Stickoxide  $NO$  und  $NO_2$ , die in der Stratosphäre aus Lachgas,  $N_2O$ , gebildet werden. Die größten Mengen Lachgas werden durch biologische Prozesse in Böden und Gewässern produziert. Da die durchschnittliche troposphärische Lebensdauer mit 150 Jahren sehr lang ist, kann es in die Stratosphäre diffundieren, wo es z.B. durch Reaktionen mit elektronisch angeregtem Sauerstoffatomen zersetzt wird :





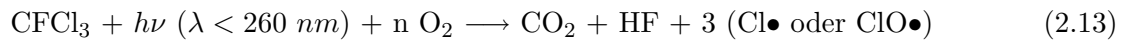
Als anthropogene Quellen für stratosphärisches NO kommen Flugzeugemissionen und nukleare Explosionen in Betracht. Das durch Verbrennung von fossilen Brennstoffen und Biomassen am Boden entstehende NO wird bereits in der Troposphäre zu stark wasserlöslicher Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) oxidiert und so durch Niederschläge entfernt. Daher ist es unwahrscheinlich, dass es in die Stratosphäre überführt wird.

Reagiert in der Stratosphäre **Wasserdampf** mit angeregten Sauerstoffatomen, so entsteht das Hydroxylradikal  $\text{OH}\bullet$ , das als  $\text{X}\bullet$  in Reaktion 2.7 fungieren kann:

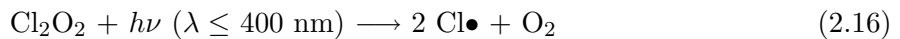


Unter anderem ist es aufgrund dieser Reaktion wichtig, die stratosphärische Wasserdampfkonzentration zu kennen.

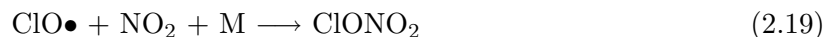
Ein weiterer wichtiger Mechanismus, in dessen späterem Verlauf auch Wasser in Form von festen Partikeln eine Rolle spielt, ist der katalytische Ozonabbau unter Beteiligung von Chlor. Durch den früheren massenhaften Einsatz von chemisch stabilen Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffen als Treibgas oder Löschmittel konnten große Mengen der besonders relevanten Verbindungen  $\text{CFCl}_3$  und  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  in die Stratosphäre gelangen [8]. Ab einer Höhe von 20-25 km werden diese Gase durch UV-Strahlung gespalten:



und beginnen den ab Reaktion 2.7 beschriebenen Ozonabbauzyklus ( $\text{Cl}\bullet$  bzw.  $\text{ClO}\bullet$  entsprechen den Radiaklen  $\text{X}\bullet$  und  $\text{XO}\bullet$ ). Eine zusätzliche Ozonzerstörung durch Chlor folgt dem Mechanismus:



Natürlich können sich auch zwei katalytisch wirksame Radikale gegenseitig neutralisieren, was zu einer natürlichen Beschränkung des Ozonabbaus führt:

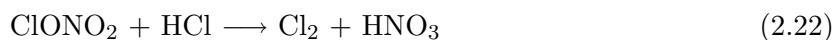


Doch auch diese Senke ist nicht endgültig, da die gebildeten Moleküle photodissoziieren können:



Einer der wichtigsten Prozesse der atmosphärischen Chemie, der erst vor relativ kurzer Zeit aufgeklärt wurde, ist die Entstehung des antarktischen „Ozonlochs“ in jedem September und Oktober. Obwohl hohe  $\text{ClO}\bullet$ -Mischungsverhältnisse in den kalten Regionen südlich von  $070^\circ\text{S}$  schon Ende August vorhanden sind, beginnt der photochemische Ozonabbau erst einige Wochen

später. Die Ursache dafür ist das Entstehen von gefrorenen Partikeln aus **Wasser** und Salpetersäure, den so genannten polaren stratosphärischen Wolken (PSCs). Die Reaktion



läuft in der Gasphase vernachlässigbar langsam ab. Auf Eisoberflächen jedoch läuft diese Reaktion sehr viel schneller ab und das gebildete Chlor löst sich in der Umgebungsluft auf, während die gebildete Salpetersäure in der Eismatrix verbleibt. Daher kann kein  $\text{NO}_2$  durch photolytische Zersetzung von  $\text{HNO}_3$  nach



gebildet werden und als Radikalfänger den Ozonabbau durch Chlorradiakle verhindern. Aufgrund der tiefen Temperaturen von mitunter weniger als  $-80^\circ\text{C}$  kondensieren die sich auf den Eispartikeln absondernden Partikel. Wenn Ende September die Temperaturen wieder steigen, beginnt die Photodissoziatiomn von Chlor:



und es setzt eine Ozonersetzung gemäß Reaktion 2.14 ein. Verstärkend kommt hinzu, dass die chloroxidreiche Luft durch den polaren Wirbel (Vortex) über der Antarktis gehalten wird.

Ozon wird jedoch nicht nur in der Stratosphäre produziert. Da UV-Strahlung mit einer Wellenlänge unter 242 nm, die für eine Entstehung von Ozon durch Photodissoziation von molekularem Sauerstoff nach Reaktion 2.1 notwendig ist, nicht bis in die Troposphäre vordringt, muss ein anderer Mechanismus dafür zuständig sein. In Abhängigkeit vom Verschmutzungsgrad der Luft durch industrielle Prozesse können dabei verschiedene Mechanismen ablaufen. Sind hohe Konzentrationen von Stickoxiden und Kohlenwasserstoffen vorhanden, findet folgende Reaktion statt:



Dabei steht *NMHC* für verschiedene Nichtmethankohlenwasserstoffe, wie z.B. Ethen und Butan. Sonnenlicht mit einer Wellenlänge kleiner 410 nm kann in die Troposphäre durchdringen und dort vorhandenes  $\text{NO}_2$  photodissoziieren:



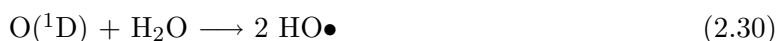
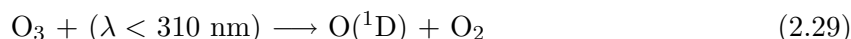
Die folgende Reaktion des atomaren Sauerstoffs mit molekularem Sauerstoff bildet anschließend Ozon



das über die Reaktion



wieder abgebaut wird, so dass keine Netto-Ozonproduktion stattfindet. Die Photolyse von Ozon kann zur Produktion des Hydroxylradikals führen:

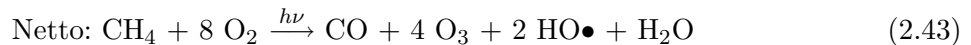
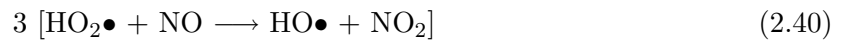
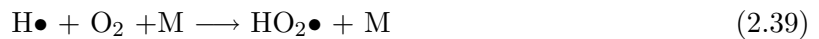
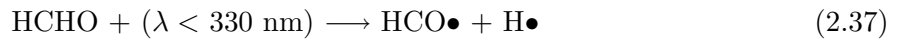
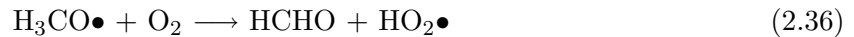


das nach einer Reaktion mit vorhandenen Kohlenwasserstoffen zur Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub> führt:

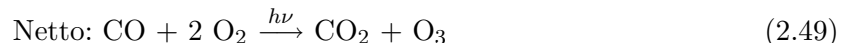
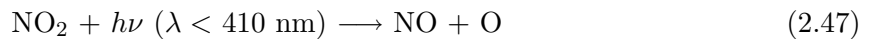
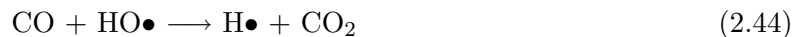


Entscheidend hierbei ist, dass durch diesen Reaktionsweg NO zu NO<sub>2</sub> oxidiert wird, ohne dass dabei nach Reaktion 2.28 ein Ozonabbau stattfindet. Folglich steigt die Konzentration des Ozons an.

Im Jahr 1973 konnte Paul Crutzen zeigen, dass Ozon durch Methan- und/oder Kohlenmonoxid-Oxidationszyklen auch außerhalb industriell belasteter Gebiete entstehen kann. Dieser Zyklus startet mit dem Angriff eines Hydroxylradikals auf ein **Methanmolekül**:

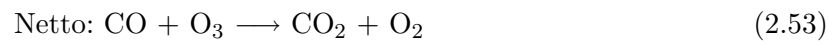


Es entstehen also pro Methanmolekül vier Ozonmoleküle und ein Kohlenmonoxidmolekül, das nach



unter Bildung von Ozon oxidiert werden kann. Dasselbe gilt auch für durch Verbrennung fossiler Brennstoffe entstandene Kohlenmonoxid. Falls die NO<sub>x</sub>-Konzentration gering ist, kann die Oxidation auch nach





erfolgen.

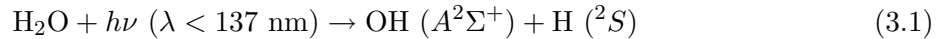
Anhand der gezeigten Beispiele wird deutlich, dass es keine zentrale Reaktion gibt, in der Wasser oder Methan die Schlüsselrolle spielen. Die Atmosphärenchemie besteht vielmehr aus einem komplex verzahnten Netzwerk von Einzelreaktionen, innerhalb dessen ein kleiner Eingriff eine große Auswirkung haben kann.

### 3. Messtechniken und -geräte zur Messung von stratosphärischem Wasser und Methan

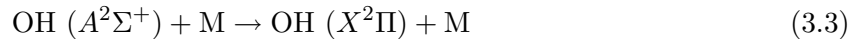
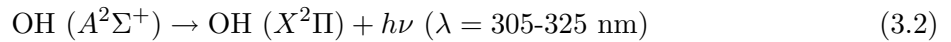
Im Laufe der letzten Jahrzehnte ist eine Vielzahl von unterschiedlichen Techniken zur Messung von stratosphärischen Bestandteilen entwickelt worden. Aufgrund verschiedener Anforderungen besitzen diese Geräte unterschiedliche Konzentrations-, Orts- und Zeitaufösungen und werden stationär oder an Bord von Satelliten, Flugzeugen, Ballonen oder auch Kraftfahrzeugen betrieben [10]. Im folgenden Kapitel wird eine Übersicht über die verwendeten Verfahren zur Messung von atmosphärischen Wasser und Methan gegeben und Beispiele für diese Instrumente angeführt.

#### 3.1 Lyman- $\alpha$ -Spektrometer

Im Jahr 1978 wurde zum ersten Mal von *Kley* und *Stone* [11] sowie von *Bertaux* und *Dellanoy* [12] ein auf Fluoreszenz basierendes Verfahren zur Messung von Wasserkonzentrationen beschrieben. Durch Photodissoziation von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen durch kurzwellige Strahlung ( $\lambda < 137 \text{ nm}$ ) entstehen elektronisch angeregte OH-Radikale:



Die elektronisch angeregten OH-Radikale relaxieren dann durch Fluoreszenz oder Kollision mit Stoßpartnern M in den Grundzustand:



Durch Messung der Fluoreszenzintensität kann auf die  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration geschlossen werden. Die Anzahl der emittierten Fluoreszenzphotonen  $N_f$  ist gegeben durch

$$N_f = \frac{[\text{H}_2\text{O}] \cdot J \cdot \Phi}{[\text{Luft}] \cdot k_q/A_0 + 1} \quad (3.4)$$

Hierbei geben  $[\text{H}_2\text{O}]$  und  $[\text{Luft}]$  die Konzentration von Wasser- und Luftmolekülen,  $J$  die Photodissoziationsrate der Reaktion 3.2,  $\Phi$  die Quanteneffizienz der OH-Anregung nach Gleichung 3.2,  $A_0$  den Einsteinkoeffizienten der Gleichung 3.2, und  $k_q$  den Stoßlöschungskoeffizienten von OH in Luft (Reaktion 3.3) an. In der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre (in Höhen  $< 20 \text{ km}$ ) ist  $[\text{Luft}] \cdot k_q/A_0 \gg 1$  und Gleichung 3.4 kann durch

$$N_f = C \cdot \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Luft}]} \quad (3.5)$$

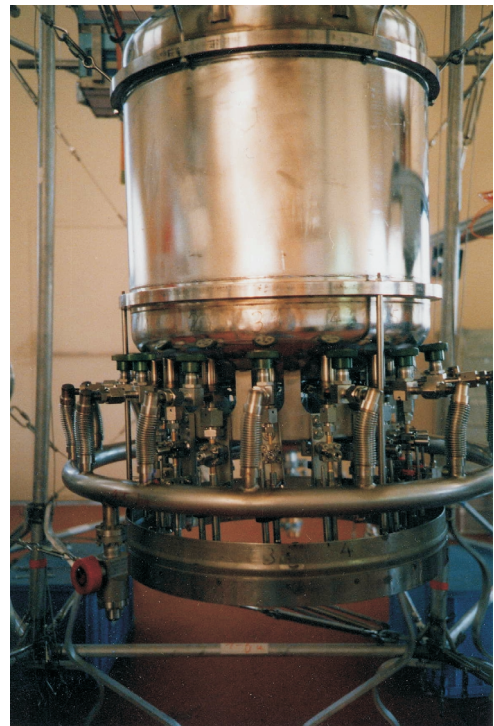
näherungsweise ausgedrückt werden. Der Faktor  $C$  beinhaltet dabei sowohl die aus der Literatur bekannten Koeffizienten, als auch gerätespezifischen Parameter. Unter der Voraussetzung dass  $C$  konstant ist, ist die Anzahl der gemessenen Fluoreszenzphotonen proportional zum  $\text{H}_2\text{O}$ -Mischungsverhältnis  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Luft}]$ . Für Messungen in größeren Höhen muss Gleichung 3.2 angewandt werden, um richtige Wassermischungsverhältnisse zu erhalten.

In der Praxis ist  $C$  eine Funktion der Photodissoziationsrate  $J$  und hängt folglich vom Photonenfluss im Fluoreszenzvolumen ab. Dieser wiederum wird von Änderungen der Lichtintensität (Qualität der Lampe) und Absorption durch atmosphärische Gase beeinflusst. Im Spektralbereich des Vacuum-UV (VUV) muss insbesondere die Absorption durch Sauerstoff und Wasserdampf berücksichtigt werden. Die Lyman- $\alpha$ -Linie bei  $\lambda=121,6$  nm fällt mit einem schmalen Minimum des Sauerstoff Absorptionsquerschnittes zusammen und ermöglicht daher Messungen bis in den Bereich der mittleren Troposphäre.

Eines der am weitesten entwickelten Lyman- $\alpha$ -Spektrometer für atmosphärische Messungen ist das *Fast In Situ Stratospheric Hygrometer* (im Folgenden „der FISH“ genannt) [13], das vom Forschungszentrum Jülich in verschiedenen Versionen für Ballon und Flugzeug gestützte Messungen sowie für den Laboreinsatz betrieben wird. Der FISH besteht aus einer geschlossenen Fluoreszenzzelle, einer Lyman- $\alpha$ -Lichtquelle, einem schmalbandig gefilterten Photomultiplier, Detektoren zur Überwachung der von der Lyman- $\alpha$ -Lampe emittierten VUV-Strahlung sowie einem steuerbaren Spiegel, der den Messzyklus zwischen Messung der Fluoreszenz- und Hintergrundstrahlung, sowie der Lampenstrahlungsintensität umschaltet. Bei einer Zeitauflösung von 1 Hz liegt das Detektionslimit in Abhängigkeit von der Lampenqualität bei 0,18-0,13 ppmv. Bei Ballon gestützten Messungen wird die Umgebungsluft während der Abstiegsphase durch einen geheizten Einlass angesaugt und der Messzelle zugeführt. Daher ist das Verfahren im Prinzip wie auch andere extraktive Methoden anfällig für Probennahmeartefakte. Durch das Ansaugen von festen und flüssigen Wasserpartikeln, die während der Probennahme in die Gasphase gebracht werden, erfolgt eine Messung des in allen drei Phasen zusammen vorkommenden *Gesamtwassers* (total water). Zwischen den Messkampagnen wird das Lyman- $\alpha$ -Spektrometer unter realistischen Bedingungen im Labor kalibriert, wobei ein Frostpunkthygrometer als Referenz herangezogen wird. Das Ballon-Lyman- $\alpha$ -Spektrometer des Forschungszentrum Jülich wiegt incl. Batterien ca. 110 kg, was ungefähr ein Drittel einer Ballonnutzlast ausmacht.

### 3.2 Frostpunkthygrometer

Die meisten Frostpunkthygrometer arbeiten nach dem Prinzip des „gekühlten Spiegels“. Bei dieser Technik wird eine dünne Schicht aus kondensiertem Wasser (Frost oder Tau) auf der Oberfläche eines kleinen Spiegels gebildet. Diese Schicht wird mit optische Methoden detektiert und durch periodisches Kühlen/Heizen des Spiegels konstant gehalten. Unter diesen Bedingungen kann die Wasserdampfkonzentration durch Messung der Spiegeltemperatur mit Hilfe der Zustandsgleichung von Wasser bestimmt werden, die die Frost- oder Taupunkttemperatur der über die Spiegeloberfläche geleiteten Luft darstellt. Die Spiegeltemperatur wird entweder durch eine Widerstandsheizung, die gegen ein Kältereservoir arbeitet, oder durch ein Peltierelement geregelt, die Temperaturmessung erfolgt durch Thermistoren oder Platin-Temperatur Sensoren. Das Wassermischungsverhältnis und die relative Luftfeuchtigkeit werden durch Messung von Umgebungstemperatur und -druck erhalten. Der große Vorteil des Verfahrens liegt darin, dass keine chemische, sondern eine relativ einfach zu messende physikalische Größe bestimmt werden muss. Frostpunktmessungen des Ballon-Frostpunkthygrometers des *Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory* der *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA/CMDL) [14] weisen eine Temperaturmessgenauigkeit von  $\pm 0,5$  °C auf, was einer Genauigkeit des Mischungsverhältnisses von 10 % entspricht. Dieses Verfahren weist jedoch auch eine Reihe von Nachteilen auf: Mit sinkenden H<sub>2</sub>O-Konzentrationen steigt die Antwortzeit, da es immer länger dauert, bis



**Abb. 3.1:** Das Fast In Situ Stratospheric Hygrometer (*FISH*) des Forschungszentrums Jülich (links) und der kryogene Probensammler *BOBON* (rechts) der Universität Frankfurt eingebaut in der *TRIPLE*-Ballongondel. Die Geräte wiegen inklusive Stromversorgung ca. 110 kg bzw. ca. 100 kg incl. Neonfüllung.

sich ausreichenden Mengen Wasser auf dem Spiegel abgeschieden haben. Daher kann ein Frostpunkthygrometer bei niedrigen Temperaturen dynamischen Änderungen nicht mehr folgen.

### 3.3 Kryogene Probensammler

Kryogene Probensammler sind im eigentlichen Sinn keine Messinstrumente sondern Probenentnahmegerate. Sie nehmen in verschiedenen Höhenabschnitten Luftproben durch Auskondensieren der Umgebungsluft in z.B. flüssigem Neon und frieren damit quasi die Chemie der unterschiedlichen atmosphärischen Schichten ein. Die genommenen Proben werden nach der Landung im Labor analysiert. Der Vorteil besteht darin, dass bei der eigentlichen Messung alle in einem Labor etablierten Techniken verwendet werden können. Damit stehen Methoden zur Verfügung, die nicht oder nur unter Kompromissen in ein mobiles, flugtaugliches Gerät integriert werden können. Bedingt durch die relativ lange Probennahmedauer weisen kryogene Probensammler im Vergleich zu anderen Messgeräten prinzipiell eine geringere Höhenauflösung auf. Von Nachteil sind auch die hohen Kosten der Neon-Füllung, die Komplexität der Probennahme (die Einlassöffnungen werden durch Sprengladungen geschlossen), sowie die konstruktiv bedingte hohe Masse. Die erste simultane Messung der vertikalen Konzentrationsverteilung der Hauptwasserstoffkomponenten  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  und  $\text{H}_2$  in der Stratosphäre wurde mit einem Probensammler durchgeführt [15].

Während der beiden Ballonmesskampagnen, an denen das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Spektrometer bereits teilgenommen hat, war der kryogene Probensammler *BONBON* der Universität Frankfurt [16] eines der Hauptinstrumente der *TRIPLE*-Gondel (vgl. Abb. 3.1). Die Masse des Instrumentes beträgt ca. 100 kg incl. Neonfüllung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die mit einem der entwickelten TDL-Spektrometern aufgenommenen Daten mit Messungen des Lyman- $\alpha$ -Spektrometers *FISH* (Forschungszentrum Jülich) und eines Taupunkthygrometers verglichen.

### 3.4 TDL-Spektrometer

In den letzten Jahrzehnten wurden auch für atmosphärische Messungen verschiedene Spektrometer auf der Basis von Diodenlasern entwickelt, da sie verschiedene Vorteile in sich vereinen. Neben einer auf der geringen Laserlinienbreite basierenden hohen Selektivität waren die Skalierbarkeit der Nachweisgrenzen durch die Anpassung der Absorptionsstrecke und die Entwicklung von verschiedenen Rauschunterdrückungstechniken dafür ausschlaggebend. Die ersten Geräte zur Messung von Methan- **oder** von Wasserkonzentrationen arbeiteten in Kombination mit extraktiven Langwegzellen auf der Basis so genannter Bleisalzlaser [17, 18]. Die mit der Probennahme verbundene Problematik (Adsorptionseffekte, geringere Zeitauflösung) konnte gelöst werden, indem später offene Multireflexzellen eingesetzt wurden [6]. Eine alternative Lösung zur Realisierung langer Absorptionsstrecken bestand in der Verwendung eines Retroreflektors, der in einem Abstand von 250-350 m unter einem Ballon hing. Der von der Gondel ausgehende Laserstrahl wurde von dort zurück reflektiert [3].

Der gemeinsame Nachteil aller Bleisalzlasersysteme besteht jedoch darin, dass die Laser mit flüssigem Stickstoff oder sogar Helium gekühlt werden müssen. Zum einen erhöhte dies den apparativen Aufwand und die Masse der Instrumente erheblich, da geeignete Dewargefäße mitgeführt werden mussten. Durch den begrenzten Kühlmittelvorrat war zudem die Betriebsdauer auf wenige Stunden limitiert. Massen von teilweise über 100 kg machten zudem oft auch eine eigene Ballongondel erforderlich, was die Betriebskosten zusätzlich erhöhte. Ein häufiger Einsatz dieser Instrumente, der für ein besseres Verständnis des Wasserhaushaltes notwendig ist, wurde durch diese Eigenschaften verhindert.

Mit der Entwicklung der Raumtemperatur-tauglichen Nahinfrarot-Diodenlaser (NIR-Diodenlaser) für den Telekommunikationsmarkt in den letzten Jahren bestand auch bald die Möglichkeit zur Entwicklung kompakter und leichter Spektrometer. Zu Beginn dieser Arbeit waren nur flugzeuggestützte Messgeräte zur Messung von Wasser verfügbar. Die Flughöhen lagen zwischen 8 km [4] und 15 km [5], nur in Ausnahmefällen konnte mit Spezialflugzeugen in einer Höhe von bis zu 20 km gemessen werden [19]. Die meisten Messungen waren daher auf die Troposphäre bzw. die angrenzende Tropopause beschränkt.

Die bisher genannten Instrumente sind jedoch zur Lösung der offenen Fragen zum Wasserhaushalt aus einem oder mehreren der folgenden Gründe nicht geeignet:

- kein Instrument kann simultan die Konzentration von Wasser und Methan mit hoher zeitlicher und räumlicher Auflösung bestimmen,
- die meisten Flugzeuge können nicht bis in die Stratosphäre vordringen,
- die Nachweisempfindlichkeit vieler Instrumente ist zu gering für stratosphärische Messungen,
- hohe Kosten verhindern einen häufigen Einsatz.



Um die offenen Fragen bzgl. des Wasserhaushaltes beantworten zu können, bedarf es für eine hohe Ortsauflösung einer langsam und hoch fliegenden Instrumentenplattform. Stratosphärenballons sind mit Flughöhen<sup>1</sup> von 30-40 km und geringen Vertikalgeschwindigkeiten daher ideale Transportmittel. Ein großer Vorteil besteht außerdem in der Möglichkeit, die Ballongröße einfach an die Nutzlast anpassen zu können.

Aus diesen grundsätzlichen Vorteilen des Einsatzes eines Ballons als Träger resultieren die folgenden konkreten Überlegungen: Mit Hilfe eines ballongestützten Diodenlaserspektrometers wären hochempfindliche, simultane Zweispeziesmessungen möglich. Bei der Verwendung einer offenen Langwegzelle entfiel die Notwendigkeit der Probennahme und die Messung fände *in situ*, d.h. direkt im Probenvolumen statt. Einschränkungen durch Wandeffekte und begrenzte Flussraten, die bei extraktiven Systemen eine Rolle spielen, entfielen hierbei vollständig.

Würde es gelingen, die Masse eines solchen Spektrometers klein zu halten, so bestände die Möglichkeit dieses Instrument zusammen mit anderen Geräten an Bord bestehender Gondelsysteme einzusetzen. Durch den geringen Anteil an der Ballonnutzlast müsste das Ballongondelsystem nicht erweitert werden und es entstünden keine nennenswerten zusätzlichen Kosten. Auf der anderen Seite ist die Verwendung eines sehr kleinen Ballons nur für dieses Spektrometer ebenso denkbar.

Ein Ziel dieser Arbeit bestand daher in der Entwicklung eines Diodenlaserspektrometers zur simultanen In-situ-Messung von stratosphärischen Methan- und Wasserkonzentrationen. Um einen häufigen Einsatz des Gerätes zu ermöglichen, sollte die Gesamtmasse des Instrumentes erstmalig unter 40 kg liegen. Zur einfachen Integration in bestehende Ballongondelsysteme sollten die Abmessungen  $0,3 \text{ m} \times 0,3 \text{ m} \times 0,8 \text{ m}$  nicht überschreiten.

Diese Aufgabe wurde in Zusammenarbeit mit dem Institut für Umweltphysik (IUP) in Bremen und dem Institut für Umweltphysik in Heidelberg bearbeitet. Die Aufgabenbereiche wurden so verteilt, dass das IUP Bremen die Elektronik zur Ansteuerung der Diodenlaser und zur Signalvorverarbeitung entwickelte. Die Aufgabe des IUP Heidelberg bestand in der Entwicklung der rechnergestützten Datenaufnahme und Spektrometeransteuerung sowie der Flugdatenauswertung. Im Rahmen dieser Arbeit wurde am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg die vollständige Optik und Mechanik des Spektrometers entwickelt sowie die Laser zur Bestimmung absoluter Konzentrationen ausführlich charakterisiert.

---

<sup>1</sup>Auch wenn ein Ballon aufgrund der Art der Auftriebserzeugung in der Fliegersprache *fährt*, möchte ich in dieser Arbeit aus stilistischen Gründen den Begriff *fliegen* verwenden.



## 4. TDL-Absorptionsspektroskopie

Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen des verwendeten Verfahrens zur kalibrationsfreien Absolutbestimmung von Gaskonzentrationen erläutert. Nach einer kurzen Einführung in die Praxis absorptionsspektroskopischer Messungen, werden mit den spektroskopischen Grundlagen die Zusammenhänge zwischen den makroskopisch messbaren Größen und deren mikroskopischen Ursachen, sowie deren Abhängigkeit von äußeren Bedingungen beschrieben. Abschließend wird auf die Besonderheiten der direkten Absorptionsspektroskopie mit abstimmbaren Diodenlasern (TDLAS: **T**unable **D**iode **L**aser **A**bsorption **S**pectroscopy) eingegangen.

### 4.1 Spektroskopische Grundlagen

Zum quantitativen spektroskopischen Nachweis von Molekülen in der Gasphase ist die Kenntnis der spektralen Position einer Absorptionslinie, der zugehörigen Linienstärke und -breite, sowie der Temperaturabhängigkeit notwendig. Diese Größen können mit Hilfe der Quantenmechanik beschrieben werden. Jeder Absorptionsprozess stellt einen Übergang zwischen zwei quantenmechanischen Zuständen dar. Dabei wird ein Photon der Energie  $h\nu$  absorbiert und das Absorbermolekül geht vom energetischen Zustand des Niveaus  $E_i$  in den energetisch höheren Zustand des Niveaus  $E_j$  über. Grob betrachtet weist ein Molekülspektrum bei gleichzeitiger Anregung aller Freiheitsgrade eine in drei Bandensysteme geteilte Struktur auf. Jedes dieser Bandensysteme besteht aus einer Anzahl von Banden, die sich weiter in Bandenlinien aufspalten lassen. Schon anhand dieser groben Strukturierung kann man erkennen, dass drei unterschiedliche Beiträge zur Gesamtenergie eines Moleküls beitragen, nämlich die Rotationsanregung, die Schwingungsanregung und die Elektronenanregung. Die quantenmechanische Behandlung für diese Gliederung liefert die *Born-Oppenheimer-Näherung*, die besagt, dass die Hamilton-Operatoren in drei unabhängige Terme zerlegt werden können. Aufgrund der unterschiedlichen Massen bewegen sich Atomkerne viel langsamer als Elektronen. Während Elektronen einer Kernbewegung praktisch unmittelbar folgen, ändert sich für Atomkerne bei einem elektronischen Übergang das Potential schlagartig. Die Wellenfunktionen  $\Psi$  für Kern- und Elektronenbewegung und auch die Schwingungs- und Rotationsbewegung der Kerne können daher separiert werden:

$$\Psi = \Psi_{Elektron} \Psi_{Kern} = \Psi_E \Psi_{K,vib} \Psi_{K,rot} \quad (4.1)$$

Aufgrund dieser Separation kann man den Energieeigenwert  $E$  als Summe der Teilbeiträge ausdrücken:

$$E = E_{rot} + E_{vib} + E_e \quad (4.2)$$

#### 4.1.1 Spektrale Position molekularer Übergänge

Die spektralen Positionen der zu beobachtenden Resonanzlinien ergeben sich aus den Energieeigenwerten der Hamiltonfunktion in Gleichung 4.1. Da im Allgemeinen  $E_{rot} < E_{vib} < E_e$  gilt, werden diese Übergänge auch in dieser Reihenfolge behandelt. Die reinen Rotationsübergänge liegen im fernen Infrarot (FIR,  $1-500 \text{ cm}^{-1}$ ), Schwingungsübergänge im mittleren Infrarot (MIR,  $500-4000 \text{ cm}^{-1}$ ) und elektronische Übergänge im sichtbaren bis ultravioletten Spektralbereich (VIS,  $12000-25000 \text{ cm}^{-1}$ ; UV größer  $25000 \text{ cm}^{-1}$ ). Daher ist eine reine Rotationsanregung möglich, bei

einer Schwingungsanregung erscheinen im Spektrum jedoch durch gleichzeitige Rotationsanregung Substrukturen und bei elektronischen Anregungen doppelte Substrukturen aus Vibrations- und Rotationsanregung.

### Rotationsübergänge

Die Rotationsenergie eines Moleküls berechnet sich unter Verwendung der Hauptträgheitsmomente  $\Theta_x, \Theta_y, \Theta_z$  und den Drehimpulsoperatorkomponenten  $L_x, L_y, L_z$  zu

$$E_{rot} = \frac{1}{2} \frac{L_x^2}{\Theta_x} + \frac{1}{2} \frac{L_y^2}{\Theta_y} + \frac{1}{2} \frac{L_z^2}{\Theta_z} \quad (4.3)$$

Bei einem sphärischen Kreisel, mit dem sich z.B. das Methanmolekül beschreiben läßt, besitzen alle drei Trägheitsmomente  $\Theta$  den gleichen Wert, so dass man die Rotationsenergie zu

$$E = \frac{L^2}{2\Theta} \quad (4.4)$$

zusammenfassen kann. Nach dem Ersetzen des klassischen Drehimpulses gegen die quantenmechanisch erlaubten Werte ( $J$ = Drehimpulsquantenzahl)

$$L^2 \rightarrow J(J+1)\hbar^2 \text{ mit } J = 0, 1, 2, \dots \quad (4.5)$$

erhält man für die Energie eines sphärischen Kreisels die Werte

$$E = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2\Theta} \text{ mit } J = 0, 1, 2, \dots \quad (4.6)$$

Nach Einführung von folgenden Rotationskonstanten

$$A = \frac{\hbar}{4\pi c\Theta_x}; \quad B = \frac{\hbar}{4\pi c\Theta_y}; \quad C = \frac{\hbar}{4\pi c\Theta_z} \quad (4.7)$$

wird die Rotationsenergie eines sphärischen Kreisels in der Regel als

$$E = hcBJ(J+1) \text{ mit } J = 0, 1, 2, \dots \quad (4.8)$$

geschrieben. Die Energie eines Rotationsniveaus wird nach Division durch  $hc$  als

$$F(J) = BJ(J+1) \quad (4.9)$$

angegeben. In symmetrischen Kreiseln, wie z.B. Benzol oder  $\text{CHCl}_3$ , sind zwei Trägheitsmomente gleich, unterscheiden sich aber vom dritten, d.h. für oblate (abgeplattete) Moleküle gilt  $\Theta_x = \Theta_y < \Theta_z$  und für prolate (gestreckte) Moleküle gilt  $\Theta_x < \Theta_y = \Theta_z$ . Die Lösung der Eigenwertgleichung liefert

$$F(J, K_a) = \frac{E_{rot}}{hc} = BJ(J+1) + (A-B)K_a^2 \quad (4.10)$$

bzw.

$$F(J, K_c) = BJ(J + 1) + (A - B)K_c^2 \quad (4.11)$$

Die zweifach entartete Quantenzahl  $K$  beschreibt dabei die Komponente des Drehimpulses bezüglich einer Molekülachse,  $K = 0, \pm 1, \dots, \pm J$ . Da bei einem linearen Molekül, wie z.B.  $\text{CO}_2$ , die Rotation nur um eine zur Molekülachse senkrechte Achse erfolgen kann, ist die Komponente des Drehimpulses um die Molekülachse null und in Gleichung 4.10 wird  $K=0$ . Daraus folgt, dass die Rotationsterme eines linearen Moleküls

$$F(J) = BJ(J + 1) \quad (4.12)$$

sind. Für asymmetrische Kreisel, wie z.B.  $\text{H}_2\text{O}$ , lassen sich die Zustände näherungsweise als Mischzustände eines oblaten und eines prolatsen Kreisels beschreiben, allerdings sind nur  $2J + 1$  Kombinationen der Quantenzahlen  $K_a$  und  $K_c$  erlaubt.

### Schwingungsübergänge

Der Hamiltonoperator mehratomiger Moleküle lässt sich separieren, wenn die Koordinaten der Atomkerne so zerlegt werden, dass jede eine von den anderen unabhängige Normalschwingung beschreibt. Ein  $N$ -atomiges Molekül besitzt  $3N$  Freiheitsgrade, von denen 3 Freiheitsgrade auf die Translationsbewegung entfallen. Weitere 3, bzw. bei linearen Molekülen 2, Freiheitsgrade entfallen auf die Rotation. Folglich verbleiben  $N - 6$ , bzw. für lineare Moleküle  $N - 5$  Freiheitsgrade für die Schwingung. Für ein harmonisches Potential gilt für diese Normalschwingungen

$$G(\nu) = \frac{E_{vib}}{hc} = \sum_{i=1}^n v_i \left( \nu_i + \frac{1}{2} \right) \quad (4.13)$$

mit den Schwingungsquantenzahlen  $\nu_i = 0, 1, 2, \dots$  und der in Wellenzahlen angegebenen Schwingungskonstanten  $v_i$ . Die Auswahlregel für ein harmonisches Potential lautet  $\Delta\nu = \pm 1$ . Eine Normalschwingung, die diese Bedingung erfüllt, wird als Infrarot-aktiv bezeichnet.

Weicht das Potential von der harmonischen Form ab, wird die Schwingungsenergie als Potenzreihe der Schwingungsquantenzahlen entwickelt

$$G(\nu) = \sum_{i=1}^n v_i \left( \nu_i + \frac{1}{2} \right) + \sum_{i,j=1}^n x_{ij} \left( \nu_i + \frac{1}{2} \right) \left( \nu_j + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (4.14)$$

und es sind auch Übergänge mit  $\Delta\nu = \pm 2, \pm 3, \dots$  mit abnehmender Wahrscheinlichkeit erlaubt.

### Elektronische Übergänge

Die Beschreibung der elektronischen Zustände eines Moleküls ist wesentlich komplexer. Da die Energie- und Drehimpulsbeiträge der Bahn- und Eigenbewegung ähnliche Größenordnungen haben, findet eine Wechselwirkung statt und eine Separation ist nicht möglich. Die unteren Orbitale sind nach der *Hund'schen Regel* aufgefüllt, so dass sich deren Drehimpulse gegenseitig kompensieren und nur die Wechselwirkung der oberen Orbitale betrachtet wird. Die Einzeldrehimpulse der äußeren Elektronen koppeln zu einem Gesamtdrehimpuls, der durch die Quantenzahl  $\lambda = 0, 1, 2, \dots$  beschrieben wird. Die Vorzugsrichtung wird dabei durch die Molekülachse definiert.

Analog zu den elektronischen Zuständen eines Atoms werden die Zustände mit den Termsymbolen  $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$  bezeichnet. Der  $\Sigma$ -Term ( $\Lambda = 0$ ) ist dabei einfach, die restlichen Terme zweifach entartet.

Der Gesamtspin  $S$  der Elektronen beschreibt eine weitere Quantenzahl, die Projektion  $\Sigma$  (nicht zu verwechseln mit dem Termsymbol  $\Sigma$ ) auf die Kernverbindungsline, die alle Werte von  $S$  bis  $-S$  annehmen kann. Die Quantenzahl  $S$  beschreibt die Multiplizität  $(2S + 1)$  jedes durch  $\Lambda$  beschriebenen Zustandes. Bei zwei Valenzelektronen kann  $S$  die Werte 0 und 1 annehmen, d.h. das Spektrum kann sich in Singulett- und Triplettzustände aufspalten.

Zwei weitere Bezeichnungen beschreiben die Symmetrieeigenschaften der Zustandfunktion. Bei homonuklearen Molekülen sind die Eigenfunktionen je nachdem, ob sie eine gerade oder ungerade Anzahl von Orbitalen der Elektronen haben, gerade oder ungerade ( $g, u$ ). Weiter wird die Symmetrie oder Antisymmetrie bezüglich einer Spiegelung an der senkrechten Ebene zur Kernverbindungsline mit  $+$  und  $-$  bezeichnet. Analog zu den Atomzuständen werden die Quantenzahlen einer Molekülwellenfunktion in der Form  $^{2s+1}\Lambda_{g/u}^{\pm}$  geschrieben.

#### 4.1.2 Übergangsstärke molekularer Übergänge

Der Zusammenhang zwischen der makroskopischen Linienstärke und der Übergangsstärke lässt sich mit Hilfe der Thermodynamik und der Quantenmechanik erklären. Sowohl die Wahrscheinlichkeit für die Besetzung der Ausgangs- und Endniveaus eines Überganges, als auch die Wahrscheinlichkeit für den Absorptionsvorgang selbst liefert Beiträge zur Linienstärke. Die Wahrscheinlichkeit  $p(E_i)$  ein Molekül, das sich im thermodynamischen Gleichgewicht mit einem Energiereservoir der Temperatur  $T$  befindet, in einem Zustand der Energie  $E_i$  vorzufinden, wird durch die *Boltzmann-Verteilung* beschrieben

$$p(E_i) = \frac{1}{Q(T)} \cdot g_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (4.15)$$

Dabei ist  $k$  die Boltzmann-Konstante,  $g_i$  bezeichnet die Entartung des Zustandes  $E_i$ , der temperaturabhängige Normierungsfaktor  $Q$  wird als Zustandssumme bezeichnet. Die Zustandssumme ist ein Maß für die Anzahl der bei der Temperatur  $T$  für ein Molekül zugänglichen Zustände. Sie ist durch

$$Q(T) = \sum g_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (4.16)$$

gegeben. Der zweite Faktor, der die Linienstärke beeinflusst, ist die Wahrscheinlichkeit des Absorptionsvorganges, der für einfache Moleküle mit Hilfe der Quantenmechanik berechnet werden kann. Das wichtigste Element dabei ist das Übergangsmatrixelement  $|R_{ij}|^2$ , das durch die Auswahlregeln bestimmt wird. Die temperaturabhängige Linienstärke  $S$  berechnet sich nach

$$S(T) = \frac{8\pi^3}{4\pi\epsilon_0 3hc} \nu_{ij} \frac{1}{g_i} e^{-\frac{E_i}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_{ij}}{kT}}\right) |R_{ij}|^2 \cdot \frac{1}{Q(T)} \quad (4.17)$$

Ist die Linienstärke  $S(T_{ref})$  für eine Referenztemperatur  $T_{ref}$  bekannt, kann bei Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Zustandssumme  $Q$  und der energetischen Lage der Ausgangs- und Endniveaus die Linienstärke  $S$  für beliebige Temperaturen  $T$  berechnet werden.

$$S(T) = S(T_{ref}) \frac{Q(T_{ref})}{Q(T)} e^{-\frac{E_i}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)} \cdot \frac{1 - e^{-\frac{h\nu_{ij}}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_{ij}}{kT_{ref}}}} \quad (4.18)$$

### 4.1.3 Linienprofile und Verbreiterungsmechanismen

Die vorangegangene Beschreibung der mikroskopischen Vorgänge betrachtete nur isolierte Absorber und vernachlässigte die Einflüsse von Druck und Temperatur. In der Realität findet jedoch immer eine Wechselwirkung mit einer großen Anzahl von Stoßpartnern statt, deren Eigenschaften wie z.B. die Geschwindigkeit und Anregung innerer Freiheitsgrade, einer statistischen Verteilung unterliegen. Zusätzlich findet eine Wechselwirkung durch Stöße zwischen den Absorbern oder mit Fremdmolekülen statt. Die Folge ist, dass die Frequenz  $\nu_{ij}$  elektromagnetischer Strahlung, die nach Absorption zu einem Übergang zwischen zwei Energieniveaus  $E_{i,j}$  eines Atoms oder Moleküls führt

$$\Delta E = E_i - E_j = h \cdot \nu_{ij} \quad (4.19)$$

nicht streng monochromatisch ist. Man misst vielmehr eine Frequenzverteilung der Strahlungsintensität  $g_\nu(\nu - \nu_{ij})$  um eine Mittenfrequenz  $\nu_0$ , zu deren Beschreibung die auf die Einheitsfläche normierte Formfunktion  $g(\nu)$  benutzt wird

$$g(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} g(\nu) d\nu = 1 \quad (4.20)$$

Die genaue Form von  $g(\nu)$  hängt wesentlich von der Art der Wechselwirkung ab, während ihre Breite eher von der Größe des verbreiternden Effektes bestimmt wird. Man unterscheidet dabei zwischen homogenen Effekten, die jeden Absorber gleich beeinflussen und inhomogenen Effekten, die nur Einfluss auf Absorber bestimmter Eigenschaften (z.B. bestimmter Geschwindigkeit) haben.

#### Natürliche Linienbreite

Ein angeregter Zustand eines Moleküls besitzt nur eine endliche Lebensdauer. Die Lebensdauer  $\tau$  ist mit der Energie- bzw. Frequenzunschärfe über die Heisenberg'sche Unschärferelation verknüpft

$$\Delta E \tau = h \Delta \nu \tau = \frac{\hbar}{2} \quad (4.21)$$

Dies entspricht klassisch betrachtet der exponentiellen Abnahme der Schwingungsamplitude eines elektromagnetischen Feldes. Durch Fouriertransformation und anschließender Quadratur des zeitlichen Abklingens in den Frequenzraum erhält man die *Lorentzfunktion*

$$g(\nu) = \frac{\Delta \nu}{\pi} \frac{1}{(\nu - \nu_0)^2 + \Delta \nu^2} \quad (4.22)$$

Die Unschärfe  $\Delta \nu$  gibt die halbe Linienbreite an (HWHM, Half Width Half Maximum), die auch als *natürliche* Linienbreite bezeichnet wird .

#### Dopplerverbreiterung

Moleküle bewegen sich innerhalb eines Gases mit unterschiedlichen Geschwindigkeitskomponenten  $v_x$ ,  $v_y$  und  $v_z$  relativ zum Beobachter. Die Komponente parallel zur Lichtausbreitung führt zu einem für jedes Molekül unterschiedlichem Dopplereffekt. Aus der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung der kinetischen Theorie eines idealen Gases erhält man in Abhängigkeit von der Temperatur und Molekülmasse eine normalverteilte Geschwindigkeitskomponente für jede

Raumrichtung. Durch den Dopplereffekt wirkt sich diese Geschwindigkeitsverteilung direkt auf die Form der Absorptionslinie aus, die durch ein *Gaussprofil* beschrieben werden kann

$$g(\nu) = \frac{1}{\gamma_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \exp \left[ -\frac{(\nu - \nu_0)^2 \cdot \ln 2}{\gamma_D^2} \right] \quad (4.23)$$

mit der Dopplerlinienbreite

$$\gamma_D = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{m}} \quad (4.24)$$

bei gegebener Temperatur  $T$  und Molekülmasse  $m$ .

### Stoßverbreiterung

Durch Stöße wird die Lebensdauer von Molekülzuständen verkürzt und es erfolgt eine weitere Linienverbreiterung, die sogenannte *Stoßverbreiterung*. Da dieser Effekt bei höheren Drücken mehr Bedeutung erlangt, spricht man auch von *Druckverbreiterung*. Da die Größe dieses Effektes vom Stoßpartner abhängt, unterscheidet man hierbei Stöße zwischen gleichen Molekülen (Eigenverbreiterung) und Stöße mit anderen Molekülen (Fremdverbreiterung). Die Stöße bewirken, dass das elektromagnetische Feld eine zusätzliche Dämpfung erfährt, die sich durch ein modifiziertes Lorentzprofil beschreiben lässt

$$g(\nu) = \gamma_0 \frac{p}{p_0} \left( \frac{T_0}{T} \right)^s \quad (4.25)$$

Dabei ist  $\gamma_0$  die Linienbreite unter Standardbedingungen ( $p_0, T_0$ ), der Koeffizient  $s$  kann gleich 0,5 gesetzt werden [33].

### Voigt-Profil

In der Praxis tritt keiner der beschriebenen Verbreiterungsmechanismen alleine auf. In Abhängigkeit von den Bedingungen, unter denen eine Messung stattfindet, dominiert der eine oder andere Mechanismus. Die resultierende Linienform wird durch eine Faltung der beitragenden Profile beschrieben. Die Faltung aus Lorentz- ( $g_L$ ) und Gaussprofil ( $g_G$ ) bezeichnet man als *Voigtprofil*:

$$g(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} g_L(\nu) \cdot g_G(\nu - \nu') d\nu' \quad (4.26)$$

Eine analytische Lösung ist nicht möglich, man kann jedoch auf Näherungen zurück greifen [31].

## 4.2 Messgrößen

Eines der ältesten spektroskopischen Verfahren zur berührungsfreien qualitativen und quantitativen Bestimmung von Substanzen in flüssigen und gasförmigen Proben ist die Absorptionsspektroskopie. Bei diesem Verfahren wird die speziesspezifische Absorption (Schwächung) bestimmter Wellenlängen durch Moleküle oder Atome beim Durchleuchten einer Probe genutzt. Die transmittierte Strahlung wird anschließend als Funktion der Wellenlänge detektiert. Mit Hilfe der Absorptionsspektroskopie kann die spektrale Transmission  $T$  sowie die Absorption  $A$  bestimmt werden. Diese Größen werden als Intensitätsverhältnisse definiert und sind entsprechend dimensionslos [23]:



$$T(\nu) = \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)}; \quad A(\nu) = \frac{I_0(\nu) - I(\nu)}{I_0(\nu)}; \quad A(\nu) = 1 - T(\nu) \quad (4.27)$$

$I_0(\nu)$  beschreibt die Intensität des von einer Lichtquelle emittierten Lichts vor einer Wechselwirkung mit der Probe,  $I(\nu)$  die Lichtintensität nach einer spezifischen Abschwächung durch die Probe. Die makroskopische Beschreibung des Absorptionsprozesses wird durch das *Lambert-Beer'sche Gesetz* beschrieben:

$$I(\nu, z) = I_0 \cdot \exp(-\epsilon(\nu) \cdot c \cdot l) \quad (4.28)$$

Dabei bezeichnet  $l$  die Länge des absorbierenden Mediums entlang des Lichtweges (Absorptionsstrecke),  $\epsilon(\nu)$  ist der stoffspezifische, wellenlängenabhängige Extinktionskoeffizient. Der Extinktionskoeffizient ist über den frequenzabhängigen Proportionalitätsfaktor  $\sigma(\nu)$ , der als spektraler Absorptionsquerschnitt bezeichnet wird, mit der Dichte  $n$  der absorbierenden Spezies verknüpft. Der Zusammenhang zwischen  $\sigma(\nu)$  und dem Extinktionskoeffizienten  $\epsilon(\nu)$  wird durch

$$\sigma(\nu) = \frac{\epsilon(\nu)}{n}; \quad n = \frac{\text{Anzahl der Absorber}}{\text{Volumeneinheit}} \quad (4.29)$$

beschrieben. Wird die Zahl der Absorber im Messvolumen an Stelle der Dichte  $n$  durch eine Konzentration  $c$ , z.B. in Form eines Volumenverhältnisses  $c_v = p_a/p = N_A \cdot k \cdot T/p$  ausgedrückt, gilt für die Extinktion  $E$  eines idealen Gases

$$E = \epsilon(\nu) \cdot c \cdot l = \sigma(\nu) \cdot n \cdot l = \sigma(\nu) \cdot \frac{p}{k \cdot T} \cdot c_v \cdot l \quad (4.30)$$

Dabei ist  $p$  und  $p_a$  der Gesamt- und Partialdruck,  $T$  die Temperatur und  $k$  die Boltzmann-Konstante. Unter linearer Näherung der Exponentialfunktion für kleine Absorptionen folgt, dass der Messwert einer Absorptionsmessung, die Absorption  $A$ , proportional zur Absorberdichte oder dem Mischungsverhältnis ist

$$A(\nu) = \frac{I_0(\nu) - I(\nu)}{I_0(\nu)} = 1 - \exp(-\sigma(\nu) \cdot n \cdot l) = \sigma(\nu) \cdot n \cdot l = \sigma(\nu) \cdot \frac{p}{k \cdot T} \cdot c_v \cdot l \quad (4.31)$$

Der relative Fehler dieser Näherung ist kleiner als 0,2 % bei Absorptionen bis  $5 \times 10^{-2}$ . Die Verknüpfung zwischen der mikroskopischen Betrachtung und makroskopisch messbaren Größen erfolgt durch eine Beschreibung des Verlaufs des Absorptionsquerschnittes  $\sigma(\nu)$

$$\sigma(\nu) = \sum_{ij} S_{ij} \cdot g_{ij}(\nu - (\nu_0)_{ij}) \quad (4.32)$$

Danach setzt sich der Absorptionsquerschnitt  $\sigma(\nu)$  aus der Summe aller Absorptionslinien  $i$  der betrachteten Spezies  $j$  unter der Verwendung des bei einer Temperatur und einem Druck gültigen, flächennormierten Linienprofils  $g$  mit der Breite  $\gamma$  und der Linienstärke  $S$ , zusammen. Für eine isolierte Absorptionslinie der Linienstärke  $S$  kann man das Lambert-Beer'sche Gesetz also auch als

$$I(\nu) = I_0(\nu) \cdot e^{-\sigma(\nu) \cdot n \cdot l} = I_0(\nu) \cdot e^{-S(T) \cdot g(\nu - \nu_0) \cdot n \cdot l} = I_0(\nu) \cdot e^{-S(T) \cdot g(\nu - \nu_0) \cdot \frac{p}{k \cdot T} \cdot c_v \cdot l} \quad (4.33)$$

ausdrücken. Durch diese Betrachtung wird deutlich, wie komplex die Zusammenhänge zwischen der lokalen Extinktion und den Randbedingungen, wie Temperatur, Druck und auch der spektralen Zusammensetzung des Anregungslichtes sind. Zur kalibrationsfreien Absolutbestimmung

der Absorberzahldichte müssen die Absorptionslänge  $l$ , die Temperatur  $T$ , der Druck  $p$ , sowie die Lichtleistungen  $I$  und  $I_0$  gemessen werden. Weiterhin müssen der Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  bzw. die Linienstärke  $S$ , sowie die Linienformfunktion  $g$  bekannt sein. Durch spektrale Intergration von Gl. 4.33 und Nutzung der Flächennormierung der Formfunktion  $g$  kann man nach dem gesuchten Absorbermischungsverhältnis  $c_\nu$  auflösen. Unter Berücksichtigung der Emissions-  $E(t)$  und der Transmissionseigenschaften  $Tr(t)$  der Messstrecke erhält man:

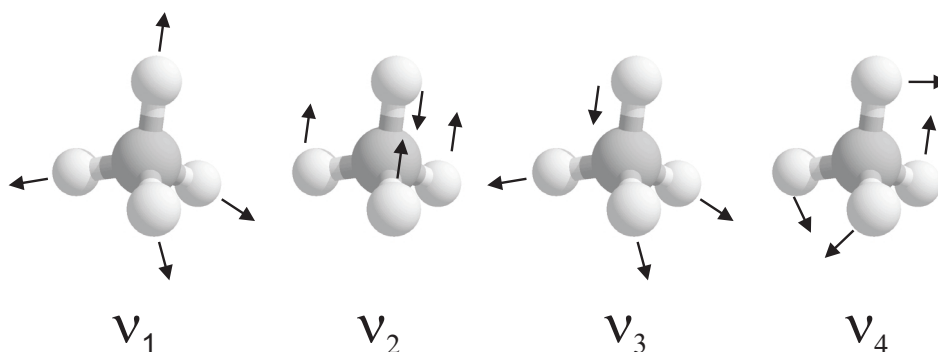
$$c_\nu = -\frac{1}{S(T) \cdot l} \cdot \int \ln \left( \frac{I(\nu) - E(t)}{I_0(\nu) \cdot Tr(t)} \right) d\nu \quad (4.34)$$

Da die Erfassung der von der Laserwellenlänge abhängigen Messsignale bei dem verwendeten Verfahren im Zeit- und nicht im Frequenzbereich erfolgt, muss Gl. 4.34 um einen Ausdruck für das zeitliche Abstimmverhalten  $d\nu/dt$  des Diodenlasers erweitert werden

$$c_\nu = -\frac{1}{S(T) \cdot l} \cdot \int \ln \left( \frac{I(\nu) - E(t)}{I_0(\nu) \cdot Tr(t)} \right) \frac{d\nu}{dt} dt \quad (4.35)$$

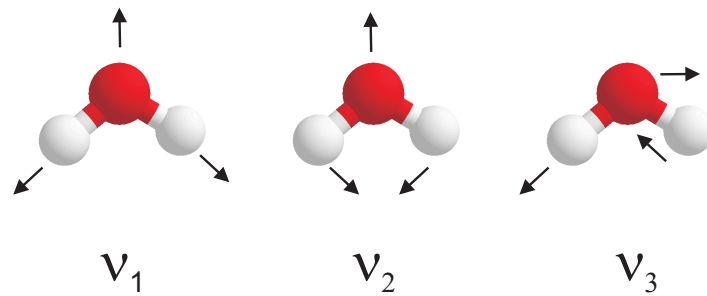
### 4.3 Absorptionsspektren von Methan und Wasser

Die Auswertung der in dieser Arbeit aufgenommenen Absorptionsspektren beruht auf spektroskopischen Daten, die der Datenbank *HITRAN* [20] entnommen wurden. Mit Hilfe eines in der Arbeitsgruppe entwickelten Programmes [21] wurden die Spektren von Methan und Wasser für die erwarteten Temperatur- und Druckbereiche simuliert. Die Berechnung der temperaturabhängigen Linienstärken erfolgt anhand der Energieniveaus des jeweiligen Ausgangszustandes. Die notwendige Berechnung der Zustandssumme erfolgt durch Näherungspolynome, die in der Datenbank für verschiedene Temperaturbereiche angegeben sind. Für diese Arbeit sind die spektrale Linienposition, die Linienstärke bei der Referenztemperatur von 296 K und die Energie des Ausgangszustandes entscheidend.

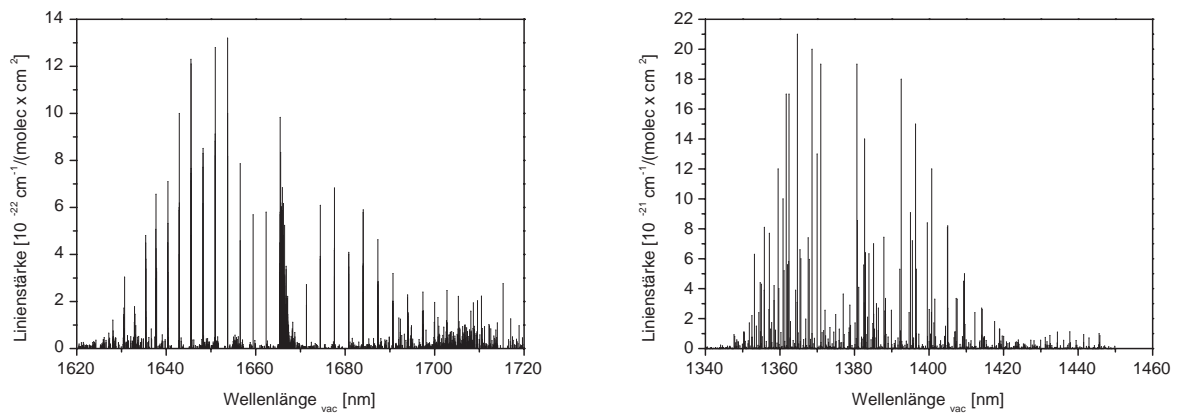


**Abb. 4.1:** Normalschwingungen des Methanmoleküls  $\text{CH}_4$ :  $\nu_1$ :  $2914 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2$ :  $1524 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3$ :  $3020 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_4$ :  $1306 \text{ cm}^{-1}$ .

Die Abbildungen 4.1 und 4.2 zeigen die Normalschwingungen der gemessenen Spezies Methan und Wasser. Bei den vermessenen Absorptionslinien handelt es sich um Vibrations-Rotationsübergänge.



**Abb. 4.2:** Normalschwingungen des Wassermoleküls  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\nu_1$ :  $3657\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2$ :  $1595\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3$ :  $3756\text{ cm}^{-1}$ .



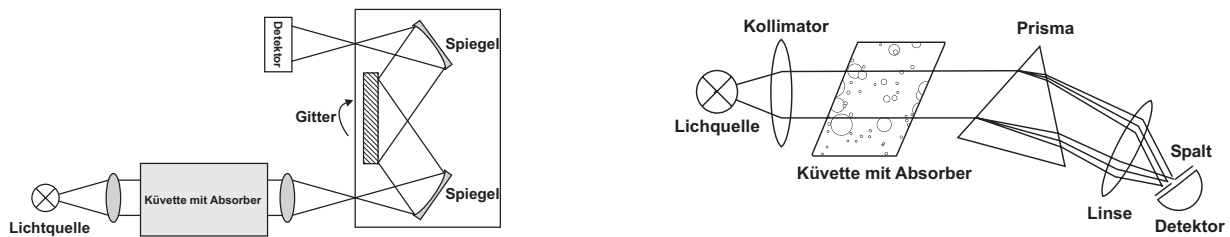
**Abb. 4.3:** Mit Hilfe der *HITRAN*-Datenbank für eine Temperatur von 296 K berechnete Linienstärken von Methan (links) und Wasser (rechts) bei den in dieser Arbeit verwendeten Wellenlängen.

#### 4.4 Diodenlaserabsorptionsspektrometer

Der Aufbau eines Absorptionsspektrometers wird wesentlich durch den vorgesehenen Einsatzzweck und die spektralen Anforderungen bestimmt. Herkömmliche Mehrzweckspektrometer bestehen in der Regel aus einer breitbandigen Lichtquelle, deren emittierte Strahlung nach einer Wechselwirkung mit der zu vermessenden Substanz von einem Detektor als Funktion der Wellenlänge gemessen wird. Zur Selektion einzelner Wellenlängen werden Dispersionselemente, wie z.B. Prismen, die die Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex ausnutzen, oder Gitter, die das winkelabhängige Interferieren reflektierter Wellen verschiedener Frequenz nutzen (vgl. Abb. 4.4), verwendet.

Die Detektion der transmittierten Strahlung erfolgt mit einzelnen Photodetektoren oder auch CCD-Zeilen, mit deren Hilfe ein ganzes Spektrum simultan aufgenommen werden kann. Die Auswahl geeigneter Lichtquellen, optischer Elemente und Detektoren wird dabei durch den gewählten Bereich des elektromagnetischen Spektrums bestimmt.

Absorptionsspektrometer, die als Lichtquelle einen abstimmbaren Diodenlaser verwenden, arbeiten prinzipiell anders. Auf die Einzelheiten soll jetzt im Detail eingegangen werden.



**Abb. 4.4:** Schema eines Gitter- (links) und eines Prismenspektrometers (rechts): Die von einer breitbandigen Lichtquelle emittierte Strahlung wird teilweise von der Probe absorbiert. Ein Gitter oder ein Prisma zerlegt die transmittierte Strahlung in verschiedene Wellenlängenbereiche, die von einem Detektor gemessen werden.

#### 4.4.1 Diodenlaser

Bereits zwei Jahre nach der Realisierung des ersten Lasers (LASER = **L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation) durch *Maiman* und *Javan*, wurde 1962 auch bei Halbleitern Lasertätigkeit beobachtet und der erste Laser auf Basis von GaAlAs realisiert [28]. Die ersten Systeme arbeiteten nur bei tiefen Temperaturen im gepulsten Betrieb. Ein Jahr später wurden Bleisalzdiolenlaser entwickelt [29], die im mittleren Infrarot emittierten. Die Entwicklung von bei Raumtemperatur kontinuierlich arbeitenden Diodenlasern dauerte bis 1970 [30] und gelang zeitgleich in den USA an den Bell Labs und in russischen Arbeitsgruppen. In den 80er Jahren kam es mit der rasanten Entwicklung der Computer- und Halbleiterindustrie zu einer starken Verbreitung von Nahinfrarot-Diodenlasern (NIR-DL). Heute werden Diodenlaser in Millionenstückzahlen in Datenspeicher und -übertragungsgeräten, wie z.B. CD/DVD-ROM und LWL-Netzwerken, eingesetzt. Die dadurch hoch entwickelten Fertigungstechnologien, die eine Verbesserung der charakteristischen Daten, wie z.B. der Ausgangsleistung und Strom-Licht-Konversionseffizienz, mit sich bringen, kommen neben der Verfügbarkeit ergänzender optischer Komponenten (z.B. Glasfasern) und sinkenden Kosten der Entwicklung optischer Messtechniken sehr entgegen.

Im Vergleich zu herkömmlichen Lasersystemen weisen Diodenlaser eine Reihe von Vorteilen auf:

- elektrischer Strom wird direkt in Laserlicht umgewandelt,
- der differentielle Wirkungsgrad (Quotient von Laserausgangsleistung und Pumpleistung) ist im Vergleich zu anderen Lasersystemen sehr hoch (ca. 50 %),
- der Laser lässt sich mit sehr hohen Frequenzen modulieren,
- Diodenlaser haben sehr kompakte Abmessungen,
- lange Lebensdauer,
- sie sind, nicht zuletzt durch die Massenproduktion, kostengünstig.

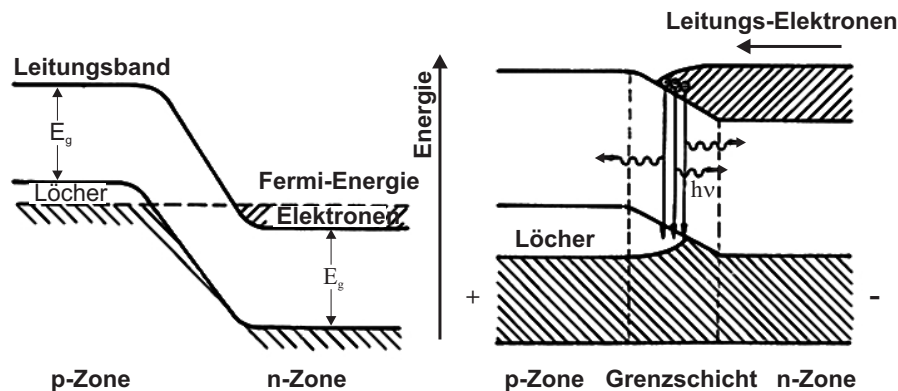
Aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften und vielfältigen Einsatzmöglichkeiten sind Diodenlaser die heute am häufigsten industriell eingesetzten Laser.

Das Funktionsprinzip eines Lasers basiert auf der stimulierten Emission von Licht eines Systems, das sich im angeregten Zustand befindet. Durch einen sogenannten Pumpvorgang, der bei unterschiedlichen Lasertypen auf verschiedene Weisen stattfindet, erfolgt eine Besetzungsinversion zweier unterschiedlicher Energieniveaus.

Beim Halbleiterlaser entstehen diese Niveaus durch die Kombination einer Vielzahl von Atomorbitalen zu bindenden und antibindenden Molekülorbitalen. Da der Abstand zwischen benachbarten Energieniveaus bei einer gegen unendlich gehenden Anzahl von Ursprungsatomorbitalen beliebig klein ist, dürfen diese Niveaus nicht als diskrete Niveaus behandelt werden, sondern müssen als kontinuierliche Energieverteilung innerhalb eines endlich breiten Bandes betrachtet werden. Folglich findet der Energieübergang nicht zwischen zwei genau definierten Energieniveaus statt, sondern zwischen zwei Zuständen, die eine Energieverteilung aufweisen [30]. Das oberste mit Elektronen besetzte Niveau wird *Fermi-Niveau* genannt. Bei einem (z.B. durch Dotierung entstandenem) Halbleiter ist die Bandlücke zwischen den mit Valenzelektronen besetzten *Valenzband* und dem energetisch höher liegendem *Leitungsband* nur sehr schmal und einige Elektronen können z.B. durch thermische Anregung in das obere Band übergehen.

Bringt man zwei p- und n-dotierte Halbleiter in engen Kontakt zueinander, kommt es durch Diffusion freier Ladungsträger in den jeweils anderen Bereich zu einer Gleichgewichtseinstellung zwischen den beiden ursprünglich unterschiedlichen Fermi-Niveaus. Elektronen aus dem Leitungsband des n-dotierten Bereichs diffundieren in den p-dotierten Bereich, Löcher aus dem Valenzband diffundieren in umgekehrter Richtung. Durch den dabei entstehenden Ladungsüberschuss entsteht ein Potentialgefälle, das den Unterschied zwischen den Fermi-Niveaus kompensiert.

Wird nun in Durchlassrichtung an eine Laserdiode eine äußere Spannung angelegt, so folgen die freien Ladungsträger der Potentialdifferenz. Es entsteht eine schmale Zone, die sowohl Elektronen als auch Löcher enthält, d.h. es wurde eine Zone mit einer Besetzungsinversion erzeugt. Durch Rekombination von freien Elektronen und Löchern wird die gewonnene Energie in Form von Licht wieder abgegeben, dessen Frequenz der Energiedifferenz des Bandabstandes entspricht.



**Abb. 4.5:** Bändermodell des p-n-Überganges einer Diode (links) und Bändermodell bei angelegter Spannung (rechts) [22].

Um die Dioden als Laser betreiben zu können, müssen zwei Bedingungen erfüllt sein:

- die Besetzung des Leitungsbandes muss größer als die des Valenzbandes sein.

Diese Inversion wird dann erreicht, wenn das Quasiferminiveau des n-dotierten Bereichs über dem des p-dotierten Bereichs liegt und die Energiedifferenz größer als die Bandlücke ist,

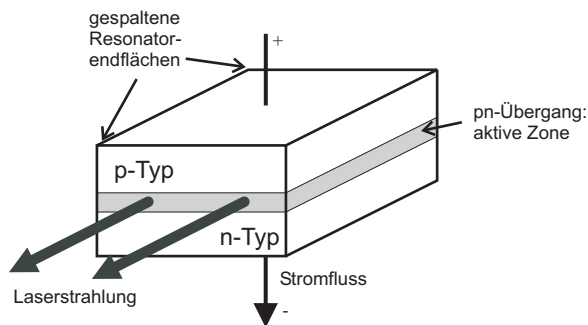
- die Besetzungsabnahme durch strahlende und nichtstrahlende Prozesse muss durch den Betriebsstrom ausgeglichen werden.

Die zweite Bedingung betrifft die Verstärkungsbilanz eines Resonatorumlaufs im optischen Resonator. Im Gleichgewicht muss der Verlust durch z.B. Streuung, die zu keiner stimulierten Emission führt, und Leistungsauskopplung aus dem Laser genau ausgeglichen sein. Nach Petermann [32] lässt sich dies zusammen mit der Resonatorbedingung für die Phase des elektrischen Feldes in einer komplexen Gleichung darstellen:

$$R_1 R_2 e^{-i2n_{eff}L + (g - \alpha)L} = 1 \quad (4.36)$$

$L$  ist die Kristall- bzw. Resonatorlänge,  $R_1$  und  $R_2$  die Endflächenreflektivitäten,  $n_{eff}$  der effektive Brechungsindex,  $g$  der gewinn- und  $\alpha$  der verlustbeschreibende Extinktionskoeffizient.

Im Laufe der Zeit wurden verschiedene Typen von Diodenlasern entwickelt, die sich hinsichtlich ihrer spektralen und elektrischen Eigenschaften voneinander unterscheiden. Der einfachste Typ ist der sogenannte *Kantenemitter*, der aus einem quaderförmigen Halbleiterkristall besteht. Durch Dotierung hat sowohl die Größe des Brechungsindex, als auch die Leitfähigkeit eine Schichtstruktur erhalten, zu deren Ebene er senkrecht elektrisch gepumpt wird. Das Licht wird wiederum senkrecht zur Pumprichtung emittiert. Durch diesen Aufbau werden die Ladungsträger und die Photonen auf eine stabförmige aktive Region mit einem Querschnitt von etwa  $1 \times 3 \mu\text{m}^2$  konzentriert, wodurch die spektralen Eigenschaften verbessert und der zum Laserbetrieb notwendige Mindeststrom reduziert werden. Die einfachste Bauform ist der *Fabry-Perot-Diodenlaser*, der die Brechungsindexänderungen an den planparallelen Endflächen des gebrochenen Halbleiterchips als Resonatorspiegel nutzt (vgl. Abb. 4.6). Eine große Einschränkung dieser Bauform für spektroskopische Anwendungen ist die mehrmodige Emission auf den Longitudinalmoden und die mit dem Auftreten von Modensprüngen einhergehende Wellenlängenänderung bei Temperaturänderungen. Die Ursache liegt in der unterschiedlichen Verlagerung dieser Moden und der spektralen Lage des Gewinnmaximums mit der Materialausdehnung.



**Abb. 4.6:** Prinzipieller Aufbau einer Fabry-Perot-Laserdiode nach [22].

Zur Vermeidung solcher Modensprünge wurde der *Distributed Feedback Laser* (DFB) entwickelt. Bei dieser Bauform lässt eine periodische Variation des Brechungsindex in der Umgebung

der aktiven Zone nur eine Resonatormode zu, deren Wellenlänge mit der Periodizität des Brechungsindex übereinstimmt. Beim *Distributed Bragg Reflektor*-Diodenlaser befindet sich dieses wellenlängenselektive Element außerhalb der aktiven Zone am Ende des Resonators und wirkt so als wellenlängenselektiver Spiegel.

Beim Austreten der Laserstrahlung treten beim Kantenemitter durch die stark begrenzten Abmessungen der aktiven Zone Beugungseffekte auf. Die Folge ist ein divergentes, elliptisches Strahlprofil, das in Abhängigkeit von den Abmessungen der aktiven Zone und der Wellenlänge einen Abstrahlwinkel von  $60^\circ$  senkrecht und  $20^\circ$  parallel (FWHM) zur Ebene des pn-Überganges aufweist.

Ein weiterer Diodenlasertyp ist der *Vertical Cavity Surface Emitting Laser* (VCSEL), bei dem die Emission im Gegensatz zu den Kantenemittern von einer großen Fläche parallel zur Pumpichtung erfolgt. Dadurch werden sehr kurze Resonatoren realisiert, die durch den großen Modenabstand auf nur einer Mode emittieren. Die erreichbaren (singlemode) Lichtleistungen sind mit Größen zwischen  $200 \mu W$  und  $1 mW$  vergleichsweise gering. Durch die im Vergleich zu Kantenemittern unterschiedliche Abstrahlung wird jedoch ein sehr geringer Öffnungswinkel von  $5 - 15^\circ$  und ein nahezu perfekt Gauss-förmiges Strahlprofil erreicht. Im Rahmen dieser Arbeit wurden nur DFB-Diodenlaser verwendet.

Das in dieser Arbeit verwendete Prinzip der direkten absorptionspektroskopischen Absolutbestimmung von Gaskonzentrationen mit Diodenlasern beruht auf der Erfassung schmalbandiger Absorptionslinien im nahen Infrarot. Durch eine schnelle Abstimmung der Laserwellenlänge über die Absorptionslinie und Messung der Intensität des transmittierten Lichts kann eine Messung mit geringer Querempfindlichkeit erfolgen. Das aufgenommene Signal wird elektronisch aufbereitet und nach einer Digitalisierung rechnergestützt ausgewertet. Die Verfahrensweise der Diodenlaser gestützten Aufnahme von Absorptionsspektren und der anschließenden Aufbereitung und Auswertung der Daten soll im folgenden Abschnitt erläutert werden.

#### 4.4.2 Abstimmung der Laserwellenlänge

Die Emissionswellenlänge eines Diodenlasers wird grob über den Bandabstand  $E_g$  des Laserkristalls bestimmt. Eine erste grobe Festlegung erfolgt bei der Herstellung durch Wahl der Materialzusammensetzung, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll. Eine nachträgliche, feinere Abstimmung der Laserwellenlänge kann über die Temperatur und den Betriebsstrom erfolgen. Beide Parameter wirken in mehrfacher Hinsicht auf die Emissionswellenlänge. Eine Änderung der Temperatur hat den größten Einfluss auf die Energielücke und damit auf die spektrale Lage des Gewinnprofils. Während sie bei Bleisalzdiodenlasern mit steigenden Temperaturen größer wird, nimmt sie bei III-V-Halbleitern ab. Eine direkte Auswirkung haben Temperaturänderungen auch auf die Resonatorbedingungen. Die Resonatorlänge nimmt aufgrund des thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_L$  mit steigender Temperatur zu und wird zusätzlich durch den effektiven Brechungsindex  $n_{eff}$  moduliert. Dieser hängt wiederum vom thermischen Brechungsindexkoeffizienten  $\alpha_n$  sowie von der Ladungsträgerdichte  $N_{el}$  und damit direkt vom Betriebsstrom  $I_{op}$  ab. Neben einer Änderung des Bandabstandes ist also die spektrale Verschiebung der Resonatoraxialmoden der zweite Haupteffekt von Temperaturänderungen.

Eine Modulation der Emissionswellenlänge durch Änderungen der Substrattemperatur kann durch eine externe Temperaturregelung z.B. mit Hilfe von Peltierelementen, erfolgen. Aufgrund der thermischen Trägheit kann das System jedoch nur sehr langsam den von außen vorgegebenen

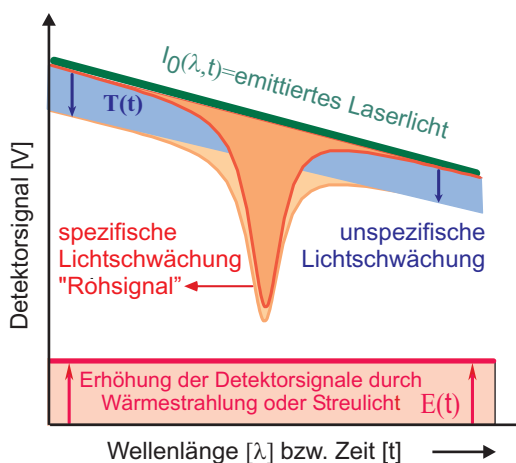
Änderungen folgen. Deutlich schneller kann der Laser jedoch durch ohmsche Verluste über den Betriebsstrom, also quasi von „innen“, geheizt werden. Eine Änderung des Betriebsstroms  $I_{op}$  wirkt sich also sowohl über die temperaturabhängigen Größen  $E_g$ ,  $\alpha_L$ ,  $\alpha_n$ , als auch über den Brechungsindex  $n_{eff}$  auf die Wellenlänge aus.

Diodenlaser besitzen genau wie herkömmliche Dioden, die zur Gleichrichtung von Wechselstrom benutzt werden, eine asymmetrische Strom-Spannungskennlinie, die in Durchlassrichtung eine exponentielle Abhängigkeit besitzt. Diese nichtlineare Beziehung ist für die Umsetzung von elektrischen Größen in optische Signale von Nachteil, so dass die in weiten Bereichen lineare Abhängigkeit der Lichtleistung  $P_{opt}$  vom Betriebsstrom  $I_{op}$  zur Ansteuerung von Diodenlasern benutzt wird.

### 4.4.3 Messprinzip

Zur Aufnahme von Absorptionsspektren mit einem Diodenlaser erfolgt eine grobe Einstellung der Laseremissionswellenlänge durch eine Variation der Temperatur bei konstantem Betriebsstrom. Typischerweise kann durch Temperaturänderungen um 30-40 K die Wellenlänge um 2-4 nm weit abgestimmt werden. Die Abtastung einer dadurch gewählten molekülspezifischen Absorptionslinie findet durch eine schnelle Strommodulation statt, die mit Frequenzen bis in den Kilohertzbereich erfolgen kann. Der Abstimmbereich, der dadurch erzielt werden kann, liegt in einer Größenordnung von 0,5 nm. In der Regel kann man damit eine, selten simultan mehrere Absorptionslinien abtasten.

Der Laserstrom wird dazu mit einer dreiecksförmigen Funktion moduliert. Aufgrund der linearen Strom-Leistungskennlinie erfolgt damit auch eine proportionale Modulation der Ausgangsleistung. Liegt eine Absorptionslinie der zu untersuchenden Spezies im Abstimmbereich des Lasers, so ist dies im detektierten Intensitätsverlauf, dem sogenannten *Scan*, sichtbar (Abb. 4.7). Eine breitbandige Absorption durch Verunreinigungen oder temporäre Dejustagen des optischen Aufbaus (Transmissionsverluste) können dabei ebenso wie breitbandiges Hintergrundlicht (Emission) zu Störungen führen. Erfolgt die Modulation des Laserstroms schnell genug, können diese Störungen jedoch über die Dauer eines Scans als nahezu konstant angesehen werden. Verbleibende Störungen werden durch phasenstarre Mittelung unterdrückt.

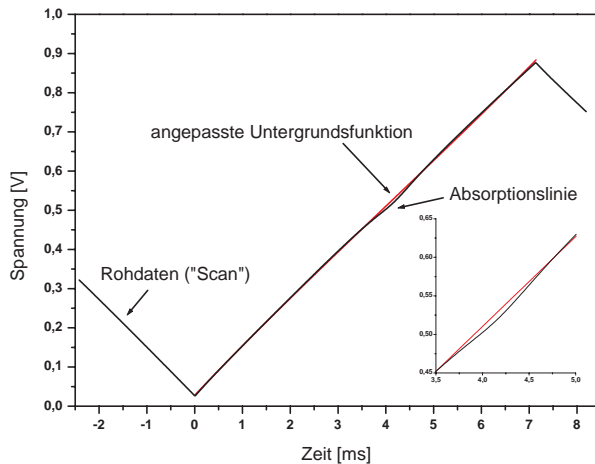


**Abb. 4.7:** Schematische Darstellung eines aufgenommenen Signals („Scan“) mit einer Absorptionslinie und Auswirkung möglicher Störgrößen



#### 4.4.4 Rechnergestützte Datenaufnahme und -auswertung

Die Intensität des durch das Messvolumen transmittierten Laserlichts wird durch einen Halbleiterdetektor erfasst. Nach einer elektronischen Verstärkung des so gewonnenen Signals erfolgt eine Digitalisierung durch einen Analog-Digital-Wandler (AD-Wandler). In dieser Arbeit wurden kommerziell verfügbare AD/DA-Wandlerkarten, die direkt in Form einer PCI- oder PC-104-Karte mit einem Rechner verbunden waren, verwendet. Die Qualität der aufgenommenen Signale hängt von dieser Stufe an von der Digitalisierungstiefe (Bit/Eingangsbereich) und der Abtastrate (Anzahl der Messpunkte pro Zeitintervall) der verwendeten AD-Wandler ab. Die Digitalisierungstiefe bestimmt dabei, wie gut eine Absorptionslinie auf einer Scanrampe aufgelöst werden kann. Zur Messung kleiner Signale ist daher eine hohe Wandlungstiefe notwendig. Die Abtastrate bestimmt bei gegebener Modulationsfrequenz die Anzahl der Messpunkte, die sich auf einem aufgenommenen Scan befinden. Um eine möglichst gute Anpassung einer gegebenen Modellfunktion an gemessene Signale zu ermöglichen, müssen möglichst viele Messpunkte auf einem Scan liegen. Bei vielen Digitalisierungskarten kommt das Prinzip des Multiplexens zum Einsatz. Da bei diesen Karten nur ein physikalischer AD-Wandler verwendet wird, muss die verfügbare Abtastrate auf die Anzahl der aufzunehmenden Kanäle verteilt werden. Daher können weniger Messwerte innerhalb eines Zeitintervalls pro Kanal aufgenommen werden. Abbildung 4.8 zeigt einen gemessenen Scan.



**Abb. 4.8:** Im Rahmen dieser Arbeit aufgenommene Rohdaten (*Scan*): Durch die dreiecksförmige Modulation des Laserstroms erfolgt auch eine Leistungsmodulation. Befindet sich im Abstimmbereich des Lasers eine Absorptionslinie, so zeigt sich diese im Scanverlauf. Da die Absorptionen insbesondere bei Spurengasmessungen sehr klein sind, ist eine Auswertung erst nach einer Datenaufbereitung möglich.

Man erkennt den dreiecksförmigen Intensitätsverlauf des Lasersignals. Zu dessen Beschreibung wird daran bei der Datenauswertung eine Untergrundfunktion angepasst.

Die Steuerung der Datenaufnahme erfolgt mit speziell dafür entwickelten Programmen, die in der Regel mit der graphischen Programmiersprache *LabView*<sup>®</sup> entwickelt worden sind. Eine Ausnahme stellt die Steuersoftware des Ballonspektrometers dar, das in der Programmiersprache C geschrieben wurde [24].

#### 4.4.5 Auswertung der aufgenommenen Daten

Die in dieser Arbeit durchgeführten quantitativen Gasbestimmungen beruhen auf der Anpassung von Modellfunktionen an die aufgenommenen Absorptionslinien. In den verwendeten Mo-

dellen müssen auftretende Effekte, die auf dem verwendeten Messverfahren beruhen, wie z.B. die Leistungsmodulation des Lasers, integriert werden. Die Bestimmung der wahrscheinlichsten Modellparameter erfolgt durch die Minimierung der Fehlerquadrate, also der Summe der Quadrate der Abweichungen zwischen Modell und Messdaten. Dabei wurde ein rekursiver Levenberg-Marquardt-Algorithmus verwendet [21, 25].

Diese Vorgehensweise ist unter der Bedingung zulässig, dass die Fehler einzelner aufgenommener Messpunkte statistisch unabhängig und gleichverteilt sind. Dies kann, wie bereits angedeutet, bei vielen der während einer Messung auftretenden Störungen als gegeben betrachtet werden, solange der Laser schnell genug abgestimmt wird. Optische Interferenzeffekte, spektral benachbarte Absorptionslinien und sehr schnelle Störungen verursachen jedoch eine Deformation der gemessenen Spektren. Um diese Einflüsse zu berücksichtigen, erfolgte teilweise deren Integration in das angepasste Modell.

Unter der Annahme, dass sich während des Zeitraums einer Scanaufzeichnung der Signaluntergrund langsam und stetig ändert, erfolgt die Beschreibung der Störung durch ein Polynom niedriger Ordnung (2. bis 3. Ordnung). Sehr schnelle Störungen können zwar durch Polynome höherer Ordnung beschrieben werden, jedoch ist dann keine Unterscheidung mehr zwischen einer spezifischen Absorption und einer auftretenden Störung möglich.

Bei dem in dieser Arbeit ausschließlich verwendeten Verfahren der direkten Absorptionsspektroskopie wird der Laser durch eine Modulation des Betriebsstromes linear über eine Absorptionslinie abgestimmt und das verstärkte Detektorsignal aufgezeichnet. An das so gewonnene Signal wird ein geeignetes Modell angepasst, das sich wie folgt zusammen setzt:

$$I(t) = P(t) \cdot e^{-\alpha(t)} \cdot Tr(t) + E(t) \quad \text{mit} \quad P(t) = \sum_{i=0}^n p_i \cdot t^i \quad (4.37)$$

Das Polynom  $P$  beschreibt dabei die durch die Modulation des Betriebsstromes zeitabhängig schwankende Laserleistung (Untergrundfunktion), die ohne molekülspezifische Absorption zu messen wäre. Der Exponentialterm beschreibt die stoffspezifische Absorption. Der Exponent setzt sich aus einer Summe von Linienfunktionen zusammen:

$$\alpha(t) = \sum_i A_i \cdot f_i(t - t_i, w_i) \quad (4.38)$$

Die Linienflächen werden durch  $A_i$  dargestellt. Die flächennormierten Formfunktionen  $f_i$  werden durch die Mittenpositionen  $t_i$  und die spektralen Breiten  $w_i$  parametrisiert. Der multiplikative Faktor  $Tr$  beschreibt die zeitabhängige Transmission der In-situ-Messstrecke, die zeitabhängige Konstante  $E$  beschreibt den zusätzlichen Signalanteil, der durch auftretendes Hintergrundlicht hervorgerufen wird.

Durch das angepasste Modell erhält man die absolute, spezifische Extinktion. Unter Einbeziehung der erhaltenen Linienflächen lässt sich mit Hilfe der temperaturabhängigen Linienstärke  $S$  aus der *HITRAN*-Datenbank sowie der Kenntnis der Absorptionslänge eine absolute Konzentration errechnen. Nach Gleichung 4.33 gilt für die Schwächung der Lichtintensität  $I(\nu, t)$  nach dem Durchgang durch ein Medium der Länge  $l$ :

$$\frac{I(\nu, t)}{I_0(\nu, t)} = e^{-\sigma(\nu) \cdot n \cdot l} = e^{-S(T) \cdot g(\nu - \nu_0) \cdot n \cdot l} \cdot Tr(t) + E(t) \quad (4.39)$$

Dabei ist  $\sigma(\nu)$  der Absorptionsquerschnitt,  $S$  die Linienstärke und  $n$  die Teilchenzahldichte. Ist die Abstimmrate  $\frac{d\lambda}{dt}$  des Lasers aus den Charakterisierungsdaten bekannt, erhält man aus der

Modellanpassung den frequenzintegrierten Exponenten

$$\int_{\nu} \left( \frac{I(\nu, t)}{I_0(\nu, t) \cdot Tr(t)} - E(t) \right) = -S(T) \cdot n \cdot l \quad (4.40)$$

der proportional zur Teilchenzahldichte  $n$  ist.

Die temperaturabhängige, molekulare Linienstärke wird mit Hilfe der *HITRAN*-Daten berechnet. Zur Berechnung des Partialdruckes des gemessenen Gases wird das ideale Gasgesetz verwendet:

$$p = n \cdot k_B \cdot T \leftrightarrow p = \frac{\int_{\nu} \left( \frac{I(\nu, t)}{I_0(\nu, t) \cdot Tr(t)} - E(t) \right) \cdot r}{S \cdot l} \cdot k_B \cdot T \quad (4.41)$$

Neben dem Molekulargewicht  $M$  gehen die Temperatur  $T$ , die Boltzmannkonstante  $k_B$ , der Laserabstimmkoeffizient  $\frac{d\lambda}{dT}$ , die Linienstärke  $S$  und die Länge der Absorptionsstrecke  $l$  in die Berechnung ein.



## 5. Lasercharakterisierung

Um einen Diodenlaser für spektroskopische Messungen nutzen zu können, muss untersucht werden, ob sich der mit diesem Laser über Temperatur- und Stromänderungen zugängliche Spektralbereich mit der Lage geeigneter Absorptionslinien deckt. Bei einer absorptionspektroskopischen Messung mit Hilfe eines Diodenlasers sollte durch Abstimmen des Lasers das vollständige Profil einer Absorptionslinie aufgenommen werden, um die gesamte spektrale Information nutzen zu können. Aus Gl. 4.40 wird ersichtlich, dass für eine Konzentrationsbestimmung das genaue Abstimmverhalten des Lasers bekannt sein muss. Bei der Charakterisierung der Abstimmereigenschaften muss zwischen dem *quasistatischen* Abstimmen und dem *dynamischen* Abstimmen unterschieden werden. Als statisch wird eine Wellenlängenänderung bezeichnet, wenn einer von außen durch Temperatur- oder Stromänderung vorgegebenen Wellenlängenänderung ohne Verzögerung im vollen Ausmaß gefolgt werden kann.

Um Absorberkonzentrationen zeitlich hochaufgelöst bestimmen zu können, werden Diodenlaser über den Betriebsstrom mit hohen Frequenzen (bis zu mehreren kHz) abgestimmt. Dies ermöglicht die Unterdrückung von Rauschen und die Korrektur von Emissions- und Transmissionsänderungen (vgl. S. 33). Eine durchgeführte phasenstarre Mittelung der Messsignale entspricht einer Filterung auf der Modulationsfrequenz und ihren Vielfachen. Da viele Rauschquellen eine  $1/f$ -artige Frequenzabhängigkeit zeigen, reduziert sich so der Signalrauschanteil mit steigender Modulationsfrequenz. Auf diese Weise läßt sich eine höhere Nachweisempfindlichkeit erzielen.

Da die bei der Wellenlängenabstimmung auftretenden Effekte (vgl. S. 31) jedoch unterschiedliche Zeitabhängigkeiten haben, folgt der Laser der Strommodulation mit steigenden Frequenzen immer weniger, d.h. die Abstimmung wird zunehmend nichtlinear. Beim sogenannten dynamischen Abstimmen weicht die Abstimmrate ( $d\nu/dI$ ) je nach Diodenlasertyp und in Abhängigkeit von den Betriebsparametern unterschiedlich stark vom statischen Wert ab. Es ist daher zwingend erforderlich, das Abstimmverhalten eines Lasers bei den geplanten Betriebsparametern (Strom, Temperatur, Modulationsfrequenz und -tiefe) zu charakterisieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei verschiedene DFB-Diodenlaser zur Messung von Methan- und Wasserkonzentrationen verwendet, deren spektroskopische Eigenschaften charakterisiert wurden. Im Einzelnen sind dies der über eine Änderung der Temperatur zugängliche Spektralbereich und der statische Temperatur- und Stromabstimmkoeffizient. Weiterhin erfolgte die Vermessung des dynamischen Abstimmverhaltens. Im Folgenden sollen einzelne Charakterisierungsdaten exemplarisch dargestellt werden.

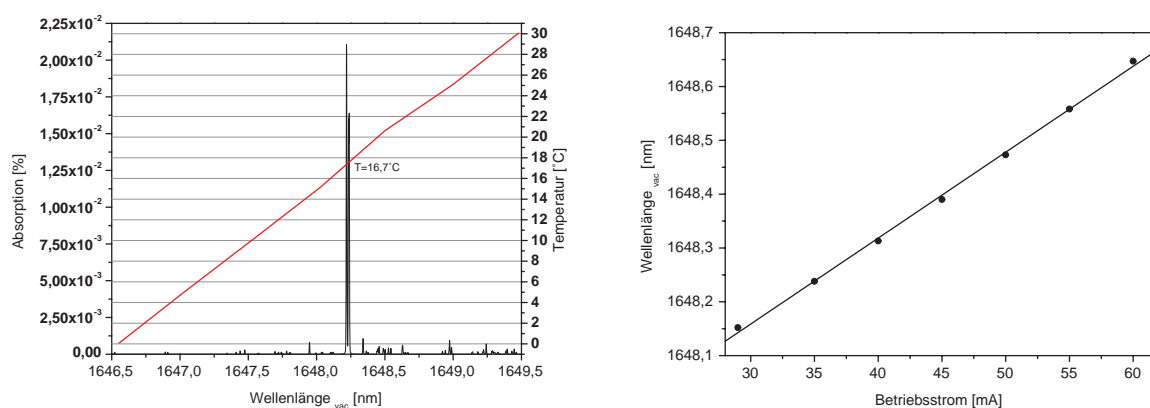
### 5.1 Statisches Abstimmverhalten

Durch eine Änderung der Betriebstemperatur in einer Größenordnung von ca. 40 K kann die Emissionswellenlänge eines DFB-Diodenlasers über einen Bereich von typischerweise 2-4 nm weit abgestimmt werden. Zur Vermessung des Abstimmbereichs wurde ein Wavemeter (Burleigh WA 1000) verwendet, das nach dem Prinzip eines Michelsoninterferometers arbeitet. Durch einen Vergleich des aufgenommenen Interferenzmusters mit dem Muster eines frequenzstabilisierten Referenz-HeNe-Lasers kann man die absolute Laserwellenlänge messen.

Zur Messung stratosphärischer Methankonzentrationen wurde ein DFB-Diodenlaser der Serie

*SPEC DILAS* (Laser Components, Ser.-Nr. STH910002Z-5) benutzt, der bei einer Wellenlänge von ca. 1650 nm emittiert. Der Schwellstrom liegt in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur zwischen 25,2 und 37,4 mA. Bei einem maximal zulässigen Betriebsstrom von 90 mA beträgt die Ausgangsleistung 9,2 mW. Während der Charakterisierungsmessungen war der Laser in einer Laserhalterung mit Peltiertemperaturstabilisierung (*Schäfter + Kirchhoff*, Typ 48 TE) und integrierter Kollimationsoptik eingebaut. Die Ansteuerung des Lasers erfolgte mit einem Treiber vom Typ *Profile LDC 8002* (heute *Tektronix* ©), die Temperatur wurde mit einem PID-Regler vom Typ *TED 8020* geregelt. Die Messungen ergaben, dass die Emissionswellenlänge bei einem konstanten Betriebsstrom  $I_{op}$  von 42 mA zwischen 1646 nm und 1650 nm durch Änderungen der Betriebstemperatur von  $-5\text{ °C}$  auf  $35\text{ °C}$  variiert werden kann. Innerhalb dieses Abstimmereiches liegen vier geeignete Methanabsorptionslinien (Abb. 5.1).

Bei konstanter Betriebstemperatur kann die Laseremissionswellenlänge auch allein durch eine Änderung des Betriebsstroms variiert werden, solange dieser über dem Schwellstrom liegt. Die Messung der statischen Stromabstimmrate wurde für diesen Laser in einem Strombereich zwischen 29 mA und 60 mA bei einer konstanten Temperatur von  $18,3\text{ °C}$  durchgeführt.

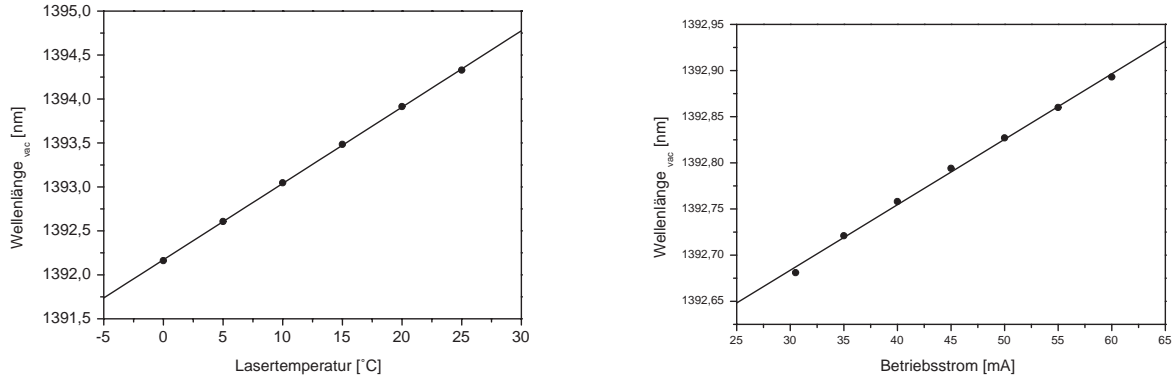


**Abb. 5.1:** Links: Temperaturabstimmverhalten des DFB-Lasers, der für stratosphärische Methanmessungen verwendet wurde, Temperaturabstimmkoeffizient  $9,72 \times 10^{-2}\text{ nm/K}$  (Betriebsstrom 42 mA). Rechts: Stromabstimmverhalten, Stromabstimmkoeffizient  $1,60 \times 10^{-2}\text{ nm/mA}$  bei einer Lasertemperatur von  $18,3\text{ °C}$ .

Unter der Annahme einer linearen Abhängigkeit der Wellenlänge von der Temperatur bzw. dem Betriebsstrom bei einer langsamen Änderung dieser Parameter wurde die Temperaturabstimmrate zu  $9,72 \times 10^{-2}\text{ nm/K}$  ( $I_{op}=42\text{ mA}$ ) bzw. die statische Stromabstimmrate zu  $1,60 \times 10^{-2}\text{ nm/mA}$  ( $T=18,3\text{ °C}$ ) bestimmt (vgl. Abb. 5.1).

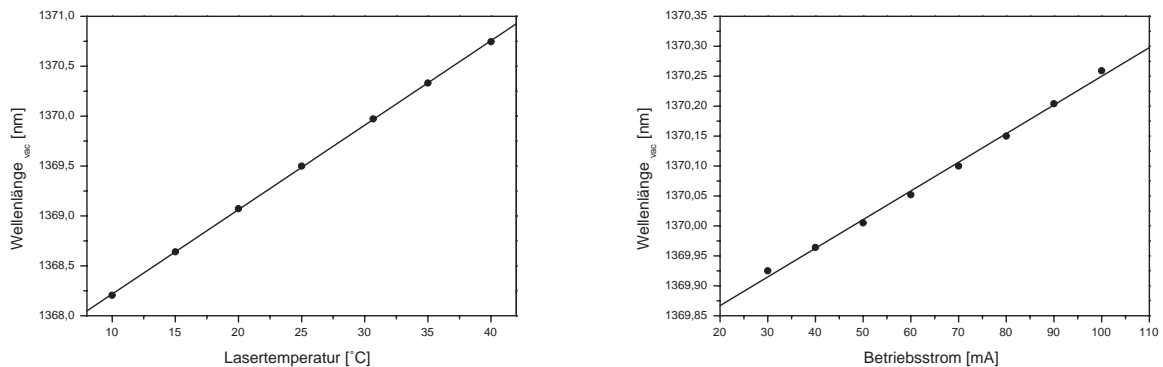
Die Messung stratosphärischer Wasserdampfkonzentrationen erfolgte mit einem DFB-Diodenlaser vom Typ SU1393-DFB-CD (Sensors Unlimited, Ser.-Nr. 2099S2696), der bei einer Wellenlänge von ca. 1393 nm emittiert. Der Schwellstrom liegt bei 32 mA ( $7,3\text{ °C}$ ), der maximale Betriebsstrom bei ca. 70 mA. Bei einem konstanten Betriebsstrom von 45 mA kann durch Änderungen der Betriebstemperatur zwischen  $-5\text{ °C}$  und  $35\text{ °C}$  die Emissionswellenlänge zwischen 1391,55 nm und 1394,55 nm variiert werden. Innerhalb dieses Abstimmereiches liegen mehrere verschieden starke Wasserabsorptionslinien. Entsprechend der Temperaturabhängigkeit der Linienstärken kann durch eine Änderung der Lasertemperatur eine Wahl einer geeigneten Absorptionslinie erfolgen. Der statische Temperaturabstimmkoeffizient liegt bei  $8,68 \times 10^{-2}\text{ nm/K}$ . Durch Änderungen des Betriebsstroms zwischen 25 mA und 55 mA bei konstanter Temperatur

von 7 °C kann die Wellenlänge zwischen 1392,65 nm und 1392,95 nm geändert werden. Der statische Stromabstimmkoeffizient liegt bei  $7,09 \times 10^{-3}$  nm/mA (vgl. Abb. 5.2).



**Abb. 5.2:** Links: Temperaturabstimmverhalten des DFB-Lasers, der für die stratosphärischen Wassermessungen verwendet wurde, Temperaturabstimmkoeffizient  $8,68 \times 10^{-2}$  nm/K (Betriebsstrom 45 mA). Rechts: Stromabstimmverhalten, Stromabstimmkoeffizient  $7,09 \times 10^{-3}$  nm/mA bei einer Lasertemperatur von 7,0 °C.

Der zur Messung von Wasserdampfkonzentrationen in der Aerosolkammer *AIDA* benutzte DFB-Laser (NTT Electronics, Typ NLK1354STB, Ser.-Nr. 110260) ist direkt an eine optische Glasfaser gekoppelt. Der Laserchip sitzt in einem sogenannten „Butterfly“-Gehäuse, in dem sich auch ein Peltierelement und ein Thermistor zur Temperaturregelung befindet. Bei einer Temperatur von 25 °C beträgt der Schwellstrom 6,7 mA, der Maximalstrom beträgt ca. 150 mA. Durch eine Änderung der Betriebstemperatur zwischen 5 °C und 45 °C ( $I_{op} = 42$  mA) sind Wellenlängen zwischen 1368 nm und 1371 nm zugänglich. Durch eine Vergrößerung des Betriebsstroms von 20 mA auf 110 mA kann die Emissionswellenlänge von 1369,93 nm bis 1370,26 nm ( $T=30,8$  °C) abgestimmt werden. Die statischen Temperatur- bzw. Stromabstimmkoeffizienten berechnen sich zu  $8,46 \times 10^{-2}$  nm/K und  $4,79 \times 10^{-3}$  nm/mA (vgl. Abb. 5.3).



**Abb. 5.3:** Links: Temperaturabstimmverhalten des DFB-Lasers, der für die Wassermessungen verwendet wurde, Temperaturabstimmkoeffizient  $8,46 \times 10^{-2}$  nm/K (Betriebsstrom 42 mA). Rechts: Stromabstimmverhalten, Stromabstimmkoeffizient  $4,79 \times 10^{-3}$  nm/mA bei einer Lasertemperatur von 18,3 °C.

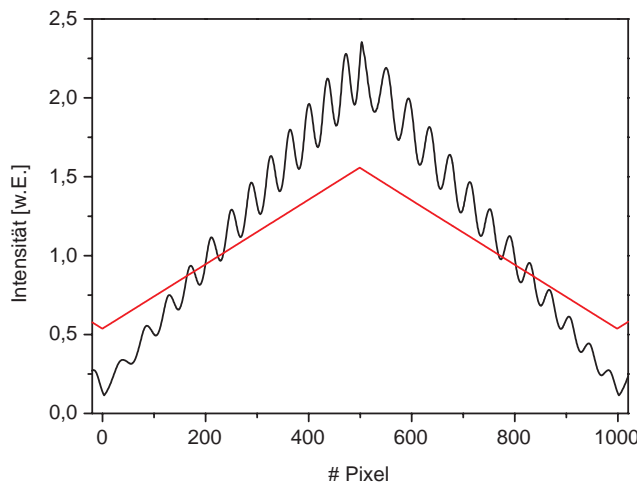
Tabelle 5.1 fasst nochmals die über eine Änderung der Betriebstemperatur zugänglichen Spektralbereiche und die statischen Abstimmkoeffizienten zusammen.

Laser	Temperaturänderung	Spektralbereich [nm]	$\frac{d\lambda}{dI}$ $\frac{\text{nm}}{\text{mA}}$	$\frac{d\lambda}{dT}$ $\frac{\text{nm}}{\text{K}}$
STH910002Z-5	-5 °C - 35 °C	1646 - 1650	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$9,7 \cdot 10^{-2}$
SU1393-DFB-CD	-5 °C - 35 °C	1391,5 - 1394,5	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-2}$
NLK1354STB	-5 °C - 45 °C	1368 - 1371	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$

**Tab. 5.1:** Zugänglicher Spektralbereich und statisches Abstimmverhalten der verwendeten Diodenlaser.

## 5.2 Dynamisches Abstimmverhalten

Um das dynamische Abstimmverhalten zu charakterisieren, wurden die Laser in ein planares Fabry-Perot-Etalon (*Tropel*, Mod. 350 Fabry-Perot) mit einer Etalonlänge von 10 cm eingekoppelt und der Betriebsstrom dreiecksförmig moduliert. Die Modulationsfrequenz und -amplitude entspricht dabei den bei der Messung zu benutzenden Werten. Beim Abstimmten des Lasers durchläuft die Emissionswellenlänge dabei mehrere Male die Resonatorbedingungen für konstruktive bzw. destruktive Interferenz und es entsteht ein sog. Etalonmuster (vgl. Abb. 5.4).



**Abb. 5.4:** Etalonmuster des für die  $\text{CH}_4$ -Messungen benutzten DFB-Diodenlasers und das zugrunde liegende Lasermodulationssignal. Die Modulationstiefe beträgt 20,17 mA bei einer Frequenz von 220 Hz, Etalonlänge 10 cm.

Den Verlauf der dabei periodisch modulierten Transmission lässt sich für senkrecht einfallende Strahlen mit Hilfe der *Airy-Formel* beschreiben:

$$T = \frac{I}{I_0} = \frac{1}{1 + F \sin^2((\delta\tilde{\nu}/2))} \quad \text{mit } F = 4R(1 - R)^{-2} \quad (5.1)$$

Der freie spektrale Abstand  $\delta\tilde{\nu}$  zweier Maximas (engl. FSR: free spectral range) ergibt sich nach

$$\delta\tilde{\nu} = \frac{1}{2 \cdot n \cdot \Delta l} = FSR \quad (5.2)$$

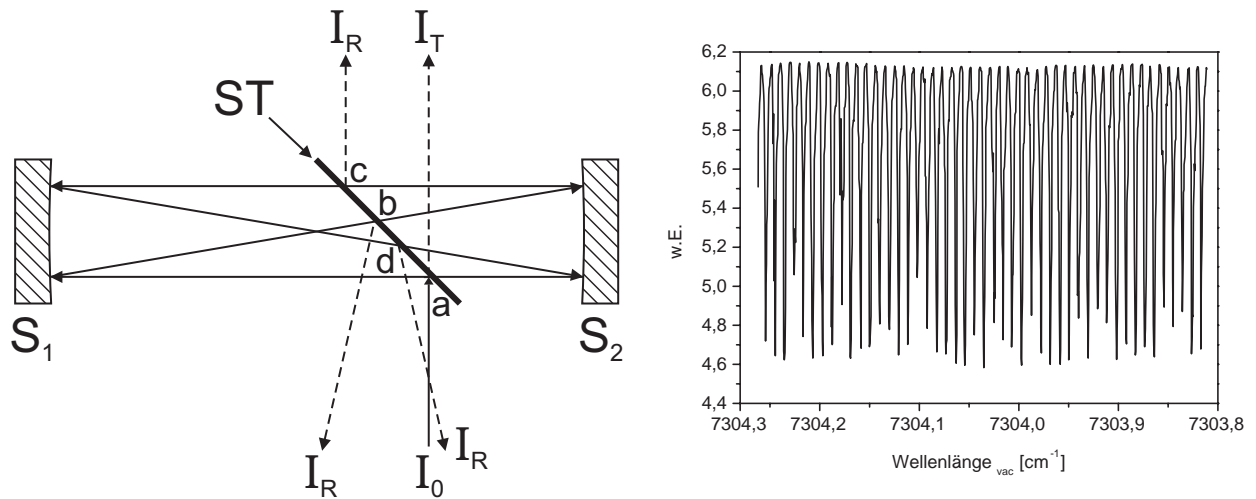
und ist umgekehrt proportional zur bekannten Dicke des Etalons.



Unter der Annahme, dass  $\lambda(t)$  durch einen der Stromänderung instantan folgenden linearen und durch einen exponentiell gedämpften Funktionsanteil beschrieben werden kann, wird an die aufgenommenen Rohdaten entsprechend Gl. 5.1 eine Modellfunktion  $P_{det}(t)$  angepasst [21]:

$$P_{det} = \frac{\alpha \cdot I_0(t)}{1 + \frac{F}{2} \cdot \left(1 - \cos\left(\frac{2\pi}{F \cdot SR} \cdot \left(\lambda_0 + k_\infty t + k_{therm}(t + \tau e^{-\frac{t}{\tau}})\right)\right)\right)} \cdot \beta \cdot I_0(t) \quad (5.3)$$

Da  $I_0(t)$  eine näherungsweise lineare Amplitudenmodulation aufweist, ist ferner zu berücksichtigen, dass zusätzlich ein Polynom 1. Grades angepasst werden muss. Der Fringecontrast nimmt mit großem Gangunterschied zu kleinen Laserleistungen hin ab, da die Linienbreite leistungsabhängig ist. Neben den Geradengleichungen für  $\beta$  und  $\alpha$  sind die Abstimmparameter  $\lambda_0$ ,  $K_\infty$ ,  $k_{therm}$ ,  $\tau$  und die Finesse  $F$  freie Parameter der Kurvenanpassung. Aus dem Ergebnis dieser Anpassung leiten sich die notwendigen Koeffizienten und auch  $\nu(t)$  ab. Über eine Differentiation von  $\nu(t)$  kann  $\frac{d\nu}{dt}$  gewonnen werden.

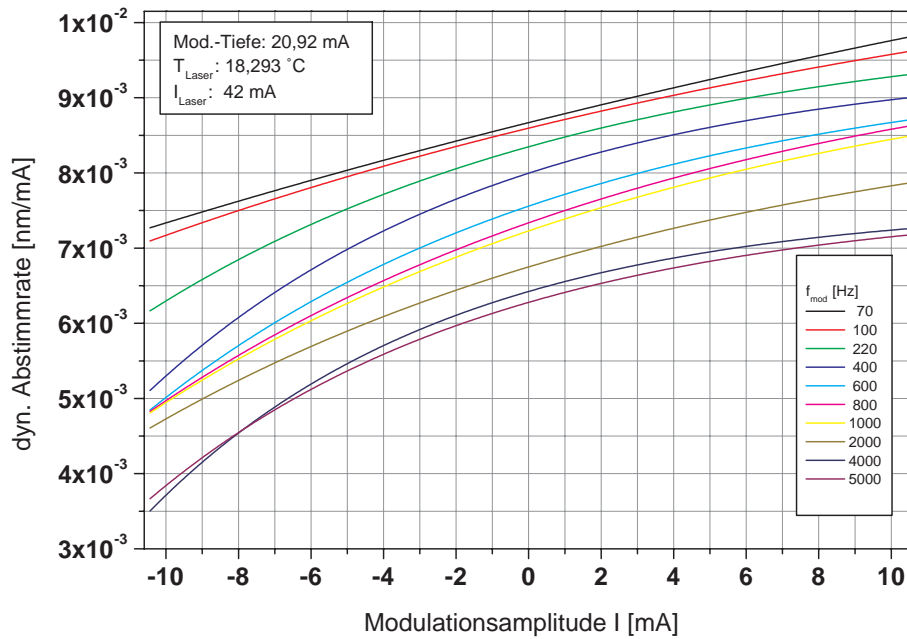


**Abb. 5.5:** Links: Strahlengang innerhalb des aufgebauten konfokalen Etalons. Der Laser wird über einen zwischen den beiden Resonatorspiegeln eingebrachten Strahlteiler (ST) eingekoppelt. Das rechts abgebildete Interferenzspektrum entstand bei der Kalibrierung des Etalons. Die Wellenlängenabstimmung erfolgte durch eine langsame Änderung der Betriebstemperatur des Lasers.

Um die spektrale Auflösung weiter zu erhöhen, wurde ein sogenanntes *intern gekoppeltes Fabry-Perot-Etalon* (icFP) aufgebaut (Abb. 5.5). Der Vorteil dieser Anordnung liegt neben der höheren Auflösung in der Vermeidung von Rückreflektionen in den Laser, die zu Wellenlängeninstabilitäten führen können.

Zur Einkoppelung des Laserstrahls wird ein interner, zwischen den Resonatorspiegeln eingebauter Strahlteiler benutzt. Da der freie Spektralbereich des Etalons über den Brechungsindex des Strahlteilers von der Wellenlänge abhängt, erfolgte die Kalibration anhand des vorher bestimmten Temperaturabstimmverhaltes des Diodenlasers.

Durch die Anpassung der beschriebenen Modellfunktion an die so gewonnenen Daten, kann das Abstimmverhalten des Lasers an jeder Stelle eines aufgenommenen Absorptionsprofils bestimmt werden. Auf diese Weise ist auch eine Linearisierung eines Scans im Frequenzraum möglich. Abbildung 5.6 zeigt die an das Abstimmverhalten des Lasers, der für atmosphärische Methanmessungen verwendet wurde, angepassten Modellfunktionen. Die Messungen erfolgten bei



**Abb. 5.6:** Mit Hilfe eines Fabry-Perot-Etalons vermessene dynamische Abstimmrate des für die Methanmessungen verwendeten Lasers. An die erhaltenen Daten wurde die beschriebene Modellfunktion angepasst. Die Messungen wurden bei einem Lasergrundstrom von 42 mA, einer Lasertemperatur von 18,3 °C und einer konstanten Modulationstiefe von 20,92 mA bei Frequenzen zwischen 70 Hz und 5 kHz durchgeführt.

einer konstanten Modulationstiefe von 20,9 mA und verschiedenen Frequenzen zwischen 70 Hz und 5 kHz. Wie man erkennen kann, wird das Abstimmverhalten mit steigenden Frequenzen zunehmend nichtlinearer. Bei einer Modulationsfrequenz von 220 Hz beträgt die dynamische Abstimmrate beim Nulldurchgang der Modulationsrampe nur noch  $8,3 \times 10^{-3}$  nm/mA. Dies entspricht fast nur der Hälfte des vorher bestimmten statischen Wertes. Anhand dieser Tatsache wird nochmals deutlich, wie wichtig eine genaue Charakterisierung des Abstimmverhaltes ist.

## 6. Entwicklung eines TDL-Ballonspektrometers

Im folgenden Kapitel wird die Entwicklung eines flugtauglichen TDL-Spektrometers für stratosphärische Methan- und Wassermessungen beschrieben. Zu Beginn werden nochmals die Anforderungen an das Instrument, die sich aus der Aufgabenstellung ergeben, kurz zusammengefasst. Basierend auf diesen Grundlagen werden die notwendigen Komponenten des Gesamtsystems zusammengestellt und anschließend deren Entwicklung im Detail beschrieben.

### 6.1 Anforderungen

Aus der Notwendigkeit (s. Seite 3), stratosphärische Methan- und Wasserkonzentrationen zum Verständnis klimatischer Vorgänge und zur Beobachtung von Langzeittrends in kurzen Intervallen in verschiedenen Regionen der Erde zu messen, entsteht der Wunsch nach einem wiederverwendbaren, robusten Instrument, das kostengünstig eingesetzt werden kann. Ballone stellen ein geeignetes Transportmittel da, um sowohl sehr kleine Instrumente (z.B. Ozonsonden) als auch sehr schwere Nutzlasten in die Stratosphäre zu bringen. Im Rahmen verschiedener Mess- und Validierungsprogramme finden weltweit regelmäßig Ballonmesskampagnen statt, die mit einem erheblichen personellen und finanziellen Aufwand verbunden sind. Es bietet sich daher an, ein Instrument zu entwickeln, das als Begleitinstrument („piggy back“) an Bord von bestehenden Ballongondelsystemen mitfliegt. Da sich die Auswahl der Ballongröße nach der Masse der Nutzlast richtet, muss das zusätzliche Gewicht eines solchen Instrumentes möglichst gering gehalten werden, um zusätzliche Kosten für den Ballonflug zu vermeiden. Die maximal vertretbaren Abmessungen des Spektrometers liegen bei  $80 \times 30 \times 30 \text{ cm}^3$ , die Gesamtmasse sollte 40 kg nicht überschreiten. Um das Spektrometer jedoch auch in Zukunft zusammen mit anderen Instrumenten bei Messkampagnen einsetzen zu können, ist es von Vorteil, ein Gerät zu entwickeln, das die vorgegebenen Grenzen nicht ausreizt – je kleiner und leichter das Spektrometer ist, umso wahrscheinlicher sind weitere Mitfluggelegenheiten.

Ein Flug an Bord einer Ballongondel stellt für ein in der Regel sehr empfindliches Messinstrument eine enorme Belastung da. Die Beschleunigungskräfte, die beim Start, während des Fluges und insbesondere bei der Landung auftreten, können bei ungünstiger Auslegung die Festigkeitsgrenzen eines Instrumentes leicht überschreiten. So wird beim Startvorgang der am Boden verankerte Ballon, der durch eine ca. 100 m lange Leine mit der Gondel verbunden ist, freigegeben und reißt die durch zwei Hilfsballone in der Schwebelage gehaltene Gondel mit sich (vgl. Abb. 7.4). Auch während der Flugphase kann sich die Gondel in turbulenten Zonen mitunter in der Luft überschlagen. Die Landung der Gondel erfolgt nach einer Trennung vom Ballon an Fallschirmen, die einige Sekunden zur Entfaltung benötigen. Die vertikale Geschwindigkeit der zuvor frei fallenden Gondel wird während der Entfaltung innerhalb weniger Sekunden von ca. 12 m/s auf ca. 6 m/s abgebremst, mit der die Gondel dann auf dem Boden auftrifft. Unter ungünstigen Umständen kann es vorkommen, dass die Ballongondel nach der Landung noch von den Fallschirmen über den Boden gezogen wird und erst durch größere Hindernisse gestoppt wird, was auch mit erheblichen Schäden verbunden sein kann.

Neben den rein mechanischen Belastungen spielen bei der Auslegung eines geeigneten Instrumentes thermische Beanspruchungen eine entscheidende Rolle. Die Umgebungstemperatur kann

beim Durchqueren der Troposphäre je nach Ort und Jahreszeit auf Temperaturen bis zu  $-90\text{ °C}$  absinken. Bei Temperaturunterschieden von bis zu 120 K zwischen Flugvorbereitung und Einsatz muss z.B. beim Einbau von optischen Gläsern und Keramiken der werkstoffabhängige Unterschied der Ausdehnungskoeffizienten berücksichtigt werden. Verschiedene Komponenten, wie z.B. Kabel und Dichtungen, müssen in speziellen, tieftemperaturfesten Ausführungen verbaut werden, um nicht an Elastizität zu verlieren und zu brechen. Auch die Auslegung der elektrischen und elektronischen Komponenten muss in Hinblick auf die speziellen Bedingungen erfolgen. Hierbei ist neben der Abkühlung die Abnahme des Druckes auf wenige hPa von Bedeutung, da entstehende Wärme durch Konvektion nicht mehr abgeführt werden kann und ggf. eine Überhitzung droht.

Bei der Auswahl der verwendeten Materialien muss nicht zuletzt darauf geachtet werden, dass nicht zuviel Wasser auf den Oberflächen des Gerätes adsorbiert wird. Unter Umständen kann dies dazu führen, dass stratosphärische Messungen durch Kontamination verfälscht werden.

## 6.2 Spektrometerbaugruppen

Diodenlaser-Absorptionsspektrometer bestehen aus einer Vielzahl von optischen, mechanischen und elektronischen Komponenten, die zu folgenden funktionellen Baugruppen zusammengefasst werden können:

**Messstrecke** Innerhalb der Messstrecke befindet sich das Probenvolumen. Die Geometrie der Messstrecke muss der zu erwartenden Absorption und den gegebenen Randbedingungen, wie z.B. den maximalen Abmessungen, angepasst werden.

**Optik** Zur Optik zählen Diodenlaser, Detektoren, Referenzküvetten zur Wellenlängenstabilisierung der Laser und alle Komponenten, die zur Strahlformung und -lenkung dienen, wie z.B. Kollimatoren, Umlenkspiegel und Strahlteiler.

**Steuerung** Die Aufgabe der Spektrometersteuerung besteht in der Ansteuerung der Diodenlaser, der Aufbereitung und anschließenden Verarbeitung von Messsignalen, der Datenspeicherung, sowie Kontrolle der Spektrometerperipherie, wie z.B. der Stromversorgung, von Heizungen, Druck- und Temperatursensoren.

**Chassis** Das Chassis nimmt die einzelnen Spektrometerbaugruppen auf und schützt das Instrument vor Schäden durch äußere Einflüsse.

## 6.3 Auslegung der Messstrecke

Die Entwicklung des Ballonspektrometers geht von der Auslegung der Messstrecke aus, da sich die Entwicklung aller weiteren optischen und mechanischen Komponenten an deren Geometrie orientiert. So bestimmen z.B. die notwendigen Winkel zum Einkoppeln eines Laserstrahls in eine zur Verlängerung der Absorptionsstrecke notwendigen Multireflexzelle den Strahlengang und damit auch die Positionen der optischen Komponenten. Durch die Festlegung des Strahlenganges wird wiederum der zu Verfügung stehende Raum und damit die maximalen Abmessungen von mechanischen Komponenten festgelegt.

### 6.3.1 Berechnung der zu erwartenden Absorptionen

Zur absorptionspektroskopischen Messung der stratosphärischen Methan- und Wasserkonzentrationen ist eine Anpassung der Messstrecke auf die zu erwartende Absorption sowie die erreichbare optische Auflösung notwendig. Nach dem *Lambert-Beer'schen Gesetz* (vgl. 4.28 auf Seite 25) ist die Absorption proportional zur Länge der Absorptionsstrecke. Bei gegebener optischer Auflösung kann die Nachweisgrenze unter Vernachlässigung anderer störender Faktoren über eine Änderung der Absorptionsstrecke skaliert werden. Die minimal messbare Absorption (engl.: minimal detectable absorption, MDA) liegt bei einem Laboraufbau mit entsprechendem Aufwand bei  $10^{-6}$  O.D. Da das Instrument jedoch für den Feldeinsatz konzipiert wird, beeinflussen verschiedene Faktoren die MDA negativ. Beispiele hierfür sind durch Staub und Feuchtigkeit verschmutzte Spiegel oder auch Rauschen der elektronischen Komponenten. Die Auslegung der Messstrecke geht von einer MDA von  $10^{-5}$  aus.

Um einen Überblick über die zu erwartenden Absorptionen zu geben und einen Vergleich zwischen Methan- und Wasserabsorptionen zu ermöglichen, wurden mit Hilfe der *HITRAN*-Datenbank [20] die zu erwartenden Absorptionen für eine Absorptionsstrecke von 100 m Länge berechnet (Tab. 6.1 und Tab. 6.2). Die in den verschiedenen Höhenbereichen zu erwartenden Drücke und Temperaturen sind der U.S. Standardatmosphäre entnommen [34].

Höhe [km]	Druck [mbar]	T [K]	[CH <sub>4</sub> ] [ppmv]	[CH <sub>4</sub> ] [cm <sup>2</sup> /molec]	O.D. 100 m
9	308	230	1,8	$1,7 \times 10^{13}$	$6,8 \times 10^{-3}$
14	142	216	1,7	$8,0 \times 10^{12}$	$5,2 \times 10^{-3}$
23	35	219	1,1	$1,2 \times 10^{12}$	$1,2 \times 10^{-3}$
30	12	226	0,7	$2,7 \times 10^{11}$	$3,0 \times 10^{-4}$

**Tab. 6.1:** Zu erwartende optische Dichten (O.D.) auf Absorptionslinien von Methan [20] in Abhängigkeit vom Druck und der Temperatur bei einer Absorptionsstrecke von 100 m Länge und einer Wellenlänge von 1653,72 nm.

Höhe [km]	Druck [mbar]	T [K]	[H <sub>2</sub> O] [ppmv]	[H <sub>2</sub> O] [cm <sup>2</sup> /molec]	O.D. 100 m
9	308	230	50	$4,8 \times 10^{14}$	$2,2 \times 10^{-1}$
14	142	216	15	$7,1 \times 10^{13}$	$6,6 \times 10^{-2}$
23	35	219	5	$5,6 \times 10^{12}$	$1,1 \times 10^{-2}$
30	12	226	5,5	$2,1 \times 10^{12}$	$5,5 \times 10^{-3}$

**Tab. 6.2:** Zu erwartende optische Dichten (O.D.) auf einer Absorptionslinie von Wasser [20] in Abhängigkeit vom Druck und der Temperatur bei einer Absorptionsstrecke von 100 m Länge und einer Wellenlänge von 1395,52 nm.

Die Konzentration von Methan in der Atmosphäre ist mit ca. 1,8 ppmv bis zur Hygropause relativ konstant. Darüber hinaus beginnt die photolytische Zersetzung zu Wasser. Die Mischungsverhältnisse von Wasser hingegen variieren über mehrere Größenordnungen. Während sie in Bodennähe im Bereich von 1-2 % liegen, sinken sie auf 3-5 ppmv in der kalten Tropopause ab. Mit zunehmender Höhe erfolgt wieder ein Anstieg in Folge der Methanoxidation.

Die erforderliche Nachweisgrenze bzw. optische Auflösung ergibt sich aus der kleinsten zu erwartenden Absorption. Für eine Wassermessung sollte die Nachweisgrenze bei 0,5 ppmv, für eine Methanmessung bei 0,07 ppmv liegen. Bei einer angenommenen Absorptionsstrecke von 100 m Länge sind daher optische Dichten von  $5 \times 10^{-4}$  bzw.  $3 \times 10^{-5}$  nachzuweisen.

### 6.3.2 Vergleich verschiedener Multireflexzellenkonzepte

Die mit Hilfe der *HITRAN*-Datenbank [20] für stratosphärische Bedingungen berechneten Absorptionen machen deutlich, dass zur Messung der Methan- und Wasserkonzentration eine relativ lange Absorptionsstrecke notwendig ist. Um diese Bedingung in einem kompakten Gerät zu erfüllen, ist eine Faltung der optischen Wegstrecke innerhalb des Probenvolumens notwendig. In der Literatur werden im Wesentlichen zwei Konzepte zum Aufbau von Multireflexzellen beschrieben, die beide nach ihren Entwicklern benannt wurden. Zum einen handelt es sich dabei um die so genannten *White-Zelle*, zum anderen um die so genannte *Herriott-Zelle*.

#### Die White-Zelle

Die von John U. White 1942 in den Esso Laboratories, New Jersey, zur Steigerung der Empfindlichkeit von Absorptionsspektrometern entwickelte Langwegzelle [37] besteht in ihrer einfachsten Konfiguration aus drei sphärischen Spiegeln gleicher Brennweite bzw. gleichen Krümmungsradiusses  $R$  (Abb. 6.1). Der Feldspiegel  $B$  befindet sich an einem Ende der Zelle, die beiden Gegenspiegel  $A$  und  $A'$  sind am anderen Ende der Zelle dicht nebeneinander angeordnet. Die White-Zelle wird so justiert, dass der Mittelpunkt der Gegenspiegelkrümmungsradien auf der Oberfläche des Feldspiegels liegt und sich der Mittelpunkt des Feldspiegelkrümmungsradiusses auf halber Strecke zwischen den beiden Gegenspiegeln befindet. Man kann zur Steigerung der Strahldurchlaufzahl die Neigung der Gegenspiegel so einstellen, dass der Strahl  $2n + 4$  mal ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) durch die Spiegelanordnung läuft, was eine Doppelreihe von Reflexen zur Folge hat. Die Absorptionslänge einer White-Zelle von  $R \times (2n + 4)$  kann über eine Justage der Gegenspiegelorientierung eingestellt werden.

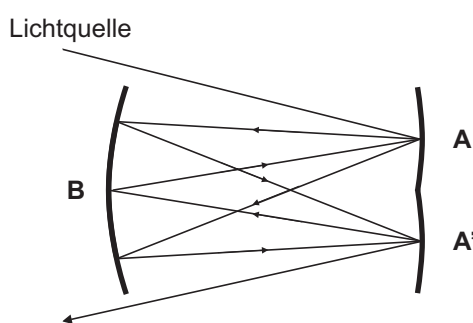


Abb. 6.1: Strahlengang einer Whitezelle.

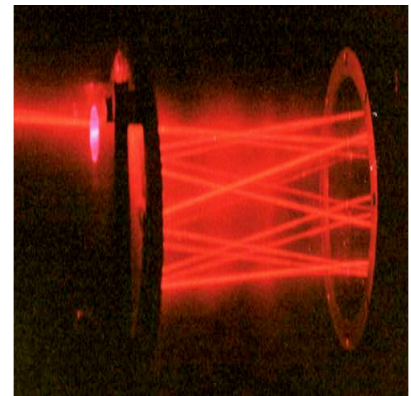
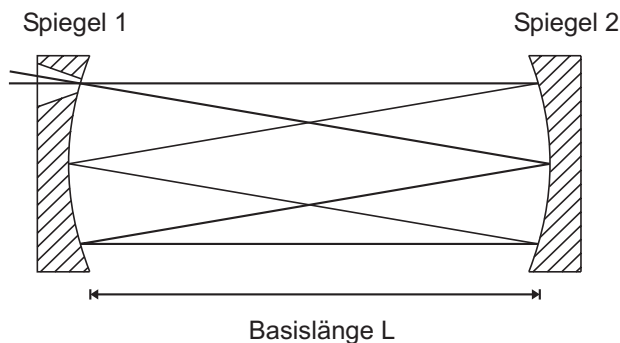
Verbesserungen hinsichtlich

- einer Verlängerung der Absorptionsstrecke bei konstanter Punktedichte;
- einer Verringerung von Abbildungsfehlern, die durch Astigmatismus auftreten;
- einer Steigerung der Stabilität

konnten durch den Einsatz von bis zu drei Umkehrprismen erreicht werden, die neben dem Feldspiegel angeordnet sind. Dadurch wird der Strahl einerseits versetzt, aber auch in sich selbst reflektiert [38, 39, 40].

### Die Herriott-Zelle

Die nach Donald R. Herriott [26] benannte und 1964 ursprünglich als *Delay Line* entwickelte Multireflexzelle [27] besteht aus zwei zueinander ausgerichteten sphärischen Spiegeln gleicher Brennweite, die sich auf einer gemeinsamen optischen Achse befinden. Durch eine Öffnung auf dem Radius eines der beiden Spiegel (Einkoppelspiegel) wird der Laserstrahl unter in x- und y-Richtung vorgegebener Steigung in die Multireflexzelle eingekoppelt. Nach einer Anpassung des Spiegelabstandes (Basislänge) tritt der Laserstrahl nach einer genau definierten Anzahl von Umläufen zwischen den beiden Spiegeln wieder durch dieselbe Öffnung des Einkoppelspiegels aus der Multireflexzelle aus (Abb. 6.2). Die Winkel zwischen dem ein- und ausgekoppelten Laserstrahl entsprechen denen einer Spiegelung an einem Planspiegel, d.h. es ist eine einfache Separation der Ein- und Auskoppelstrahlen möglich.



**Abb. 6.2:** Schematischer Strahlengang einer Herriott-Zelle (links), Aufnahme des Strahlenganges eines HeNe-Lasers, der in eine Herriott-Zelle eingekoppelt und mit Hilfe von Rauch sichtbar gemacht wurde (rechts).

Die Länge der mit einer Herriott-Zelle realisierbaren Absorptionsstrecke hängt von der Basislänge und der Brennweite der verwendeten Spiegel ab. Die Justage beschränkt sich auf das genaue Einstellen der Basislänge, um den Laserstrahl nach dem letzten Durchlauf wieder ohne Störung durch die Ein-/Auskoppelöffnung aus der Multireflexzelle austreten zu lassen, sowie auf das Einstellen des Einkoppelwinkels in x- und y-Richtung. Durch den Einkoppelwinkel des Lasers wird die Form und die Lage des Spotmusters auf den Spiegeln beeinflusst. Bei optimalen Einstellungen erhält man ein kreisförmiges Spotmuster, bei leichter Dejustage entsteht ein elliptisches Muster. Die Spotmusterform wird in gleicher Weise durch ein Verkippen eines Spiegels beeinflusst, was theoretisch einer Änderung des Lasereinkoppelwinkels entspricht.

Eine Abwandlung der sphärischen (Standard-)Herriott-Zelle ist die astigmatische Herriott-Zelle. Bei dieser Bauform werden astigmatische Spiegel eingesetzt, d.h. Spiegel, die keine axiale Symmetrie und damit unterschiedliche Brennweiten bzgl. ihrer x- und y-Achsen aufweisen. Das entstehende Spotmuster entspricht Lissajou-Figuren. Der Vorteil einer astigmatischen Herriott-Zelle besteht in einer besseren Ausnutzung der Spiegeloberfläche und des Zellenvolumens, die jedoch nur durch einen erheblich größeren Justageaufwand (zusätzlicher Freiheitsgrad) und durch

wesentlich höhere Kosten für entsprechende Spiegel erreicht wird.

Da die Absorptionszelle die zentrale optische Komponente des Spektrometers darstellt, an die sowohl mechanisch als auch optisch besonders hohe Ansprüche gestellt werden, wurde entschieden eine Multireflexionszelle vom Herriott-Typ zu verwenden. Folgende Argumente sprechen für diesen Zellentyp:

- eine Herriott-Zelle besteht nur aus wenigen, im wesentlichen identischen optischen Komponenten (kostengünstig, die einfache Ersatzteilhaltung kommt der Gefahr einer Beschädigung während einer Messkampagne entgegen);
- die Justage ist relativ einfach durchzuführen;
- der Strahlengang ist justagetolerant, d.h. auch bei einem leichtem Kippen eines Herriott-Zellenspiegels bzw. einer Änderung des Laserstrahleinkoppelwinkels kann das optische Alignment des Gesamtsystems aufrecht erhalten werden;
- das Ein- und Auskoppeln des Laserstrahls kann durch denselben optischen Zugang erfolgen, was eine kompakte Anordnung der optischen Peripherie ermöglicht;
- durch eine Änderung der Basislänge kann im einfachsten Fall die Absorptionsstrecke an die Messaufgabe angepasst werden.

Bei der Auslegung einer Herriott-Multireflexzelle müssen jedoch folgende Punkte beachtet werden:

- die zulässigen Abmessungen des Gesamtsystems bestimmen die Basislänge (Abstand zwischen den beiden Herriott-Spiegeln);
- die notwendige Absorptionsstrecke bestimmt bei vorgegebener Basislänge die Anzahl der Laserstrahldurchläufe in der Multireflexzelle und damit die Anzahl, sowie bei gegebenem Spiegeldurchmesser den Abstand von Laserreflexen (*Spots*) auf den beiden Zellenspiegeln;
- benachbarte Laserstrahlspots auf einem Spiegel sollen nicht überlappen, um ein frühzeitiges partielles Auskoppeln von der Ein-/Auskoppelöffnung benachbarter Spots, bzw. ein weiteres partielles Umlaufen des letzten Zellendurchganges zu verhindern.

Neben den beschriebenen allgemeinen Anforderungen an eine Multireflexzelle werden an eine Absorptionszelle zur simultanen Messung von zwei verschiedenen Spezies besondere Anforderungen gestellt. So muss z.B. die Lage und Geometrie der Bohrungen im Einkoppelspiegel für verschiedene Strahlengänge so gewählt werden, dass deren Separierung durch Anordnung weiterer optischer Elemente außerhalb der Herriott-Zelle möglich ist. Zudem steigt die Komplexität, da die genannten allgemeinen Anforderungen für zwei getrennte Strahlengänge in einer Zelle nicht unabhängig voneinander sind.

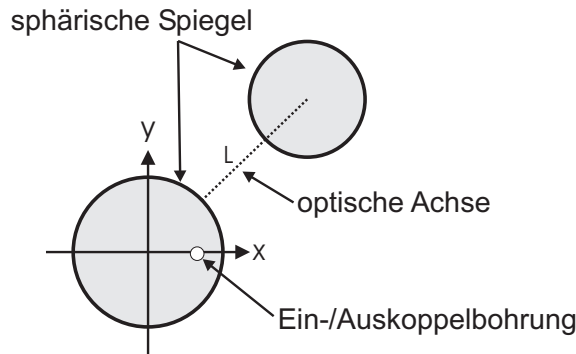
### 6.3.3 Berechnung der Herriott-Zelle

Im folgenden Abschnitt werden die mathematischen Zusammenhänge, die den Verlauf eines Laserstrahls in einer Herriott-Zelle beschreiben, erläutert. Anschließend wird die Auslegung einer entsprechenden Zelle für stratosphärische Zweispeziesmessungen beschrieben.



### Theoretische Betrachtung einer Herriott-Zelle

Eine Herriott-Zelle besteht aus zwei sich im Abstand  $L$  (Basislänge) gegenüberstehenden sphärischen Spiegeln gleicher Brennweite  $f$  (Abb. 6.2 links). Die gemeinsame optische Achse verläuft durch die beiden Spiegelmittelpunkte. Auf ihr liegt der Ursprung  $(0/0)$  des Bezugskordinatensystems. In einen der beiden Spiegel, den sog. *Einkoppelspiegel*, wird eine Bohrung eingebracht. Durch diese wird der Laserstrahl mit den Startkoordinaten  $x_0, y_0$  in die Multireflexzelle eingekoppelt und nach  $N$  Durchläufen wieder durch dieselbe Bohrung aus der Zelle ausgekoppelt (Abb. 6.2 und 6.3).



**Abb. 6.3:** Festlegung des Koordinatensystems zur Berechnung einer Herriott-Zelle

*Herriott et al.* [26] haben gezeigt, dass ein paraxialer Laserstrahl, der an der Stelle  $x_0, y_0$  unter der Steigung  $x'_0, y'_0$  in eine Herriott-Zelle eingekoppelt wird, nach  $n$  Reflexionen an der Stelle  $x_n, y_n$  auf einen Spiegel trifft:

$$x_n = x_0 \cos n\theta + \sqrt{\frac{L}{4f - L}} (x_0 + 2fx'_0) \sin n\theta \quad (6.1)$$

Derselbe Formalismus gilt für die y-Koordinate. Weiterhin gilt für den Winkel  $\theta$  zwischen zwei aufeinander folgenden Reflexen  $n$  und  $n + 1$  auf den beiden Herriott-Spiegeln:

$$\cos \theta = 1 - \frac{L}{2f} \quad (6.2)$$

Anstelle der Brennweite kann auch der Spiegelkrümmungsradius  $R$  eingesetzt werden ( $R = 2f$ ). Gleichung 6.1 kann in der Form

$$x_n = A \sin(n\theta + \alpha) \quad (6.3)$$

mit

$$\tan \alpha = \frac{\sqrt{\frac{4f}{d} - 1}}{1 + 2f \frac{x'_0}{x_0}} \quad \text{und} \quad A^2 = \frac{4f}{4f - d} (x_0^2 + Lx_0x'_0 + Lfx_0'^2) \quad (6.4)$$

ausgedrückt werden. Die Größe  $A$  beschreibt bei gegebenen Startwerten  $x_0, x'_0$  die maximale Strahlauslenkung in  $x$ -Richtung beim Durchlaufen der Herriott-Zelle. Für die  $y$ -Koordinaten gilt analog

$$y_n = B \sin(n\theta + \beta) \quad (6.5)$$

Für den speziellen Fall, dass  $A = B$  und  $\alpha = \beta \pm \pi/2$ , werden die Spots auf einem Kreis mit dem Radius  $A$  auf den Herriott-Spiegeln angeordnet. Die Steigungen, unter denen ein Laserstrahl dazu in die Zelle eingekoppelt werden muss, betragen

$$x'_0 = -\frac{x_0}{2f} \quad \text{und} \quad y'_0 = \frac{x_0}{2f} \quad (6.6)$$

Bei richtiger Wahl der Basislänge  $L$  wird die Wiedereintrittsbedingung  $N\theta = M2\pi$  ( $N, M$  ganze Zahl) erfüllt und der Laserstrahl trifft nach  $N$  Durchläufen wieder auf die Ursprungskordinaten ( $x_N = x_0$  und  $y_N = y_0$ ) und wird aus der Zelle ausgekoppelt. Die Größe  $M$  gibt an, wie viele komplette Umläufe ( $360^\circ$ ) auf einem Spiegel stattfinden, d.h. wie oft der Laserstrahl die optische Achse umläuft, bevor er wieder ausgekoppelt wird.

Entspricht die Basislänge der Spiegelbrennweite ( $L = f$ ), so beträgt nach Gleichung 6.2 der Winkel zwischen zwei aufeinander folgenden Spots  $60^\circ$  und nach  $N = 6$  Durchläufen wird der Strahl wieder ausgekoppelt. Vergrößert man die Basislänge, so dreht sich das Spotmuster um die optische Achse und der  $N$ -te Spot entfernt sich auf einer Kreisbahn von der Auskoppelbohrung, worauf neue Serien von Spotmustern entstehen. Sobald der  $(N+4)$ -te Spot die Auskoppelöffnung erreicht, schließt sich das Muster wieder und der Strahl tritt aus der Zelle aus. Auf diese Weise wird der Laserstrahl immer dann ausgekoppelt, wenn weitere vier Durchläufe dem Spotmuster hinzugefügt werden. Nähert sich die Basislänge der doppelten Brennweite, so steigt die Anzahl der Durchläufe theoretisch ins Unendliche und wird nur durch Reflexionsverluste auf den Spiegeloberflächen und in der Praxis durch die Ausdehnung der Auskoppelöffnung begrenzt. Das Muster kollabiert zu  $N = 4$ , sobald die Spiegel konfokal, d.h.  $L = 2f$ , angeordnet sind.

Da für die geplante Anwendung die Anzahl der Durchläufe zum Erzielen einer großen Absorptionsstrecke bei gleichzeitig kurzer Basislänge hoch sein soll, ist  $L \sim R$  und  $\cos\theta$  wird klein, bzw.  $\theta$  konvergiert gegen  $\pi/2$ .

Leider wird die Empfindlichkeit von absorptionsspektroskopischen Messungen mithilfe von Langwegzellen häufig durch optische Interferenzeffekte, sog. *Fringes*, limitiert, da der freie Spektralbereich (FSR) von entstehenden Etalons in einer ähnlichen Größenordnung wie die der Linienbreiten von zu messenden Spezies liegt. Es wurden verschiedene Verfahren zur Reduktion dieser Störungen entwickelt, bei denen zusätzliche bewegte optische Elemente in den Strahlengang [18] eingefügt werden oder ein Herriott-Spiegel durch Piezoelemente in Vibration versetzt wird [35]. Eine theoretische Betrachtung der Entstehung von Spotmuster in einer Herriott-Zelle ergibt jedoch, dass allein durch sorgfältige Auslegung des Strahlenganges Einfluss auf das Fringeverhalten genommen werden kann [36]. Neben der Streuung und Überlagerung von Laserlicht auf den Spiegeloberflächen ist die Einkoppelbohrung eine fast nicht zu vermeidende Quelle für Lichtstreuungen. Durch Wahl eines geeigneten Spotmusters kann der spektrale Abstand der Etalon FSR im Vergleich zur Absorptionslinie möglichst klein gehalten werden, so dass sich Interferenzeffekte leichter z.B. mit einem elektronischen Tiefpassfilter vom Signal trennen lassen. Man fasst dazu die Zahl der Durchläufe  $N$  bis zum Wiederauskipeln und die Zahl der Umläufe  $M$  zu Familien zusammen, die sich bzgl. ihres Fringeverhaltens unterscheiden, und führt eine alternative Winkelvariable  $\varphi \equiv \theta - \pi/2$  ein. Da  $\theta \sim \pi/2$  (s.o.) wird  $\varphi$  klein. Die Wiedereintrittsbedingung kann nun durch

$$\varphi = 2\pi \frac{M}{N} - \frac{1}{4} = \sin^{-1} \left( \frac{L}{R} - 1 \right) \sim \frac{d}{R} - 1 \quad (6.7)$$

ausgedrückt werden. Man kann  $\varphi$  als auf  $R$  normalisierte Abweichung der Basislänge von der konfokalen Anordnung betrachten. In der Nähe der konfokalen Anordnung ist  $\varphi$  folglich sehr

klein und aus Gleichung 6.7 folgt, dass  $N \sim 4M$ .

Die Kombinationen von  $N$  und  $M$ , die die Wiedereintrittsbedingungen erfüllen und kleine Werte von  $\varphi$  (viele Zellendurchläufe) ergeben, können zu Familien zusammengefasst werden, mit

$$N = 4M \pm K \quad (6.8)$$

Im Fall  $N = 4M - 4$  ist  $L > R$ , im Fall  $N = 4M + 4$  ist  $L < R$ . Die größte Quelle von Fringes einer Herriott-Zelle entsteht durch teilweises Überlagern von der Ein-/Auskoppelbohrung benachbarten Laserspots mit Streulicht aus der Einkoppelbohrung. Der Abstand der Laserspots zueinander bzw. zur Einkoppelbohrung kann jedoch nicht beliebig vergrößert werden, da dies bei vorgegebener Absorptionsstrecke nur durch eine kleinere Durchlaufzahl  $N$  und damit einhergehender ungewünschter Vergrößerung der Basislänge möglich ist. Zum Abschätzen der FSR der durch diese Überlagerung entstehenden Fringes wird der Gangunterschied zwischen dem Einkoppelstrahl und den der Bohrung benachbarten Spots  $n_1$  und  $n_2$  berechnet. In Tabelle 6.3 sind für verschiedene Spotmusterfamilien die Indices  $n_1$  und  $n_2$  der Spots, die der Einkoppelbohrung benachbart sind, zusammengestellt.

K	Familie ( $N, M$ )	M muss unteilbar sein durch	Spotindices $n_1, n_2$ , die der Bohrung benachbart sind
2	$N = M \pm 2$	-	$(4), (N - 4)$
4	$N = 4M \pm 4$	2	$N/2 - 2), (N/2 + 2)$
6	$N = 4M \pm 6$	3	$(N/3 \pm 4/3), (2N/3 \pm 4/3)$

**Tab. 6.3:** (N/M)-Familien, die die Wiedereintrittsbedingung erfüllen und Indices der Laserspots, die der Einkoppelbohrung benachbart sind [36].

Der Wegstreckenunterschied zwischen der Einkoppelbohrung und diesen Spots berechnet sich nach

$$\Delta L_1 = L(N - n_1) \text{ und } \Delta L_2 = L(N - n_2) \quad (6.9)$$

Bei der Spotfamilie  $N = 4M \pm 2$  haben die Nachbarspots zum eintretenden und zum ausgekoppelnden Strahl einen Gangunterschied von vier Durchläufen, bei der Spotfamilie nächst höherer Ordnung,  $N = 4M \pm 4$  beträgt der Gangunterschied fast die Hälfte der Durchlaufzahl  $(N/2 - 2)$ ,  $(N/2 + 2)$ . Alle Spotfamilien höherer Ordnung haben einen kleineren Gangunterschied, so dass die Spotfamilie  $N = 4M \pm 4$  für die Messung stratosphärischer Gaskonzentrationen am günstigsten ist.

### Berechnung einer Herriott-Zelle für stratosphärische Spurengasmessungen

Wie bereits dargestellt, muss das geplante Instrument, um als „piggy back“-Messgerät an Bord bestehender Ballongondeln eingesetzt werden zu können, möglichst kompakt, leicht und robust sein. Diese Anforderungen sind bei der Auslegung der Multireflexzelle von besonderer Bedeutung, da diese die größte und zugleich empfindlichste Komponente des Spektrometers darstellt. Aus den vom geplanten Trägersystem vorgegebenen Bedingungen ergibt sich eine maximal zulässige Gesamtlänge von ca. 80 cm. Nach Berücksichtigung des Platzbedarfs für Spiegelhalterungen und -justageeinrichtungen, sowie zur Anordnung von Diodenlasern, Detektoren und Linelock-Küvetten, verbleibt für die Multireflexzelle eine nutzbare Länge von ca. 50 cm.

Anhand dieser Bedingungen kann man berechnen, dass eine Herriott-Zelle, die bei einer Basislänge von ca. 50 cm eine Wegstrecke von 75 m erlaubt, ca. 152 Durchläufe ( $N$ ) haben muss. Aus der Bedingung, dass  $N = 4M \pm 4$ , folgt für den positiven Fall ein  $M$  von 37. Aus der Wiedereintrittsbedingung  $N\theta = 2\pi M$  lässt sich ein Winkel zwischen zwei aufeinander folgenden Laserspots von  $87,63^\circ$  berechnen. Mit Hilfe des Winkels  $\theta$  kann nach Gleichung 6.2 bei gegebener Basislänge die Brennweite  $f$  der Herriottspiegel zu ca. 26 cm berechnet werden. Diese Vorgehensweise hat in der Praxis den entscheidenden Nachteil, dass speziell für die berechnete Multireflexionszelle Spiegel mit einer vorgegebenen Brennweite hergestellt werden müssen. Die Preise dafür können, je nach Größe, Oberflächengüte und abgenommener Stückzahl, mehrere Tausend Euro betragen. Daher wurden anhand der durchgeführten Rechnungen Spiegelbrennweiten ausgesucht, zu deren Anfertigung beim Hersteller bereits entsprechende Werkzeuge vorhanden waren. Auf diese Weise konnten auf der Seite des Herstellers zusätzliche Kosten vermieden werden. Die verfügbaren Zerodur<sup>®</sup>-Spiegelsubstrate haben eine Brennweite von 262 mm ( $R=524$  mm). Das Keramikmaterial Zerodur<sup>®</sup> wurde aufgrund seines extrem geringen Ausdehnungskoeffizienten von nur  $10^{-7}/K$  ausgewählt, was sowohl optische als auch mechanische Vorteile mit sich bringt.

Um die Zahl der Laserstrahldurchläufe  $N$  festzulegen, muss der Abstand der Spots auf den Spiegeln berücksichtigt werden. Zum einen sollen sich die Spots nicht überlagern, zum anderen begrenzt der Spotabstand den Einkoppelbohrungsdurchmesser. Der Abstand hängt vom gewählten Spotmustradius  $x_0$  und damit vom Spiegeldurchmesser ab. Sowohl die gewünschte geringe Masse, als auch der Preis begrenzen den Spiegeldurchmesser, so dass mit einem Durchmesser von 5" (127 mm) und einer Substratdicke von 18 mm ein Kompromiss gefunden wurde.

Das Spotmuster einer Herriott-Zelle ist bei ideal gewählten Einkoppelwinkeln kreisförmig. Kippt man jedoch einen der beiden Multireflexzellenspiegel, so wird das Muster elliptisch. Im Grenzfall trifft der Laserstrahl nicht mehr auf den Spiegel und der Strahlengang wird unterbrochen. Um einen gewissen Toleranzbereich zu haben, wurde ein Spotmustradius von 100 mm gewählt ( $x_0 = 50$  mm).

Tabelle 6.4 zeigt die für verschiedene Durchlaufzahlen  $N$  berechneten Basislängen, den Abstand benachbarter Spots auf einem Spiegel, die einzustellenden Basislängen und die resultierenden Absorptionsstrecken.

N	M	Spotabstand [mm]	$\theta$ [°]	Basislänge $L$ [mm]	Absorptionsstrecke [m]
128	33	4,9	92,81	549,69	70,36
132	34	4,8	92,73	548,96	72,46
136	35	4,6	92,65	548,23	74,56
140	36	4,5	92,57	547,50	76,65
144	37	4,4	92,50	546,86	78,75
148	38	4,2	92,43	546,22	80,84

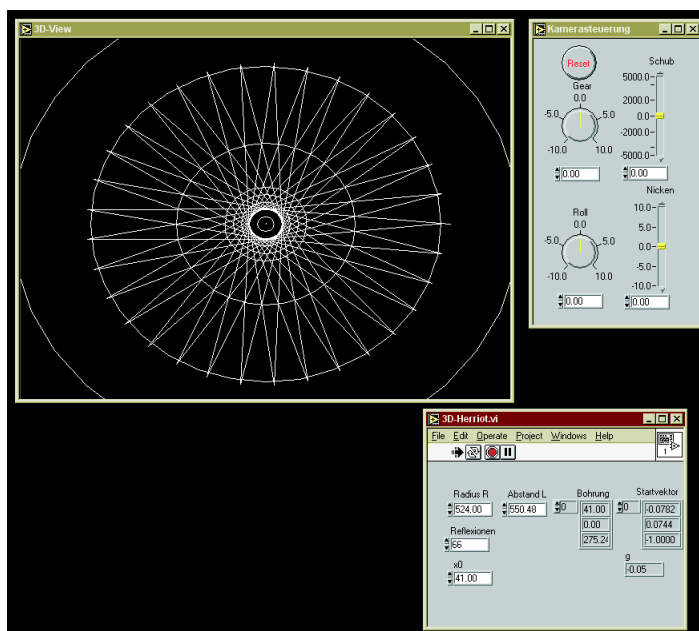
**Tab. 6.4:** Winkel  $\theta$  bei verschiedenen  $N, M$  der Spotfamilie  $N = 4M + 4$ , Spotabstand für  $x_0 = 50$  mm, Basislängen  $L$  und die sich ergebenden Absorptionsstrecken ( $f=262$  mm).

Man kann schon anhand der geringen Basislängenunterschiede erkennen, dass das Spotmuster sehr empfindlich auf eine Änderung des Spiegelabstandes reagiert. Aufgrund der angeführten Überlegungen wurde beschlossen, eine Herriott-Zelle mit  $N = 136$  Umläufen und einer Absorptionsstrecke von 75 m für die stratosphärischen Methanmessungen zu konstruieren.

Da mit Hilfe der Langwegzelle die beiden Spezies Methan und Wasser simultan gemessen werden sollten, mussten gleichzeitig zwei Laser verschiedener Wellenlänge in die Zelle ein- und ausgekoppelt werden. Da eine Trennung der beiden Wellenlängen bei Benutzung nur einer Bohrung durch optische Filter oder Multiplexverfahren aufwändig ist und die Signalqualität durch weitere optische Interferenzeffekte beeinträchtigt werden kann, wurde eine weitere Bohrung zum Einkoppeln des zweiten Laser angebracht. Wie bereits zu Beginn von Kap. 6.3.3 angeführt, gelten die angestellten Überlegungen zur Berechnung der Spotpositionen nur für paraxiale Strahlen. Sphärische Spiegel besitzen Abbildungsfehler (sphärische Aberration), die dazu führen, dass sie eine vom doppelten Krümmungsradius abweichende Brennweite besitzen, je weiter man sich auf der Spiegeloberfläche vom Mittelpunkt entfernt. Zur Berechnung der Geometrie eines zweiten Spotmisterdurchmessers wurde eine Raytracingsoftware entwickelt, die den Strahlengang in einer Herriott-Zelle bei variablen Geometrieparametern simuliert. Es wurde ein neues Spotmuster gefunden, das die gleichzeitige Einstellung einer unterschiedlich langen Absorptionsstrecke ermöglichte. Durch Variation des zweiten Spotmisterdurchmessers bzw. Änderung der Einkoppelposition  $x_0$ , mit der eine Änderung der effektiven Brennweite einhergeht, ließ sich damit der Einfluss der ursprünglich störenden sphärischen Aberration ausnutzen.

### Raytracingsoftware

Um den mit steigendem Spiegeldurchmesser zunehmenden Einfluss der sphärischen Aberration zu untersuchen, wurde mit Hilfe der graphischen Programmiersprache *LabView*<sup>®</sup> eine Raytracingsoftware entwickelt. Das Programm berechnet aus der räumlichen Orientierung der Spiegeloberfläche am Auftreffpunkt eines Laserstrahls den Richtungsvektor des reflektierten Strahls. Die Ausdehnung des Laserstrahls wird dabei vernachlässigt und das Laserprofil als punktförmig genähert. Die Reflektivität der Spiegel wird gleich 1 gesetzt, so dass keine Anpassung der Spotintensität an den Strahlengang vorgenommen wird.



**Abb. 6.4:** Bildschirmansicht der Raytracingsoftware, mit deren Hilfe die Zweispezies-Herriott-Zelle berechnet wurde: Basislänge 550,48 mm, 66 Durchläufe, Spotmisterdurchmesser 82 mm.

Um eine Herriott-Zelle und den Strahlengang vollständig zu beschreiben, muss die Spiegelbrennweite  $f$  bzw. der Spiegelkrümmungsradius  $R$ , die Basislänge  $L$ , der Spotmisterdurchmesser

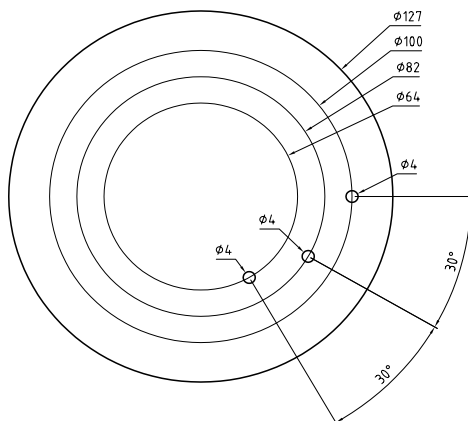
$x_0$ , sowie die Einkoppelwinkel bekannt sein. Die Software berechnet aus den vorgegebenen Werten die Einkoppelwinkel zur Erzeugung eines kreisförmigen Spotmusters. Ein graphisches Ausgabefenster (Abb. 6.4) zeigt den dreidimensionalen Strahlverlauf zwischen den beiden Herriott-Spiegeln an. Das Auskoppeln des Lasers beim Erreichen der Startkoordinaten wird nicht als reale Austrittsbedingung benutzt, sondern die Zahl  $n$  der Umläufe wird vorgegeben. Dadurch war es möglich, ein zweites Spotmuster durch alleinige Änderung des Methan-Spotmisterdurchmessers zu berechnen, indem dieser solange variiert wurde, bis sich das Spotmuster wieder schloss.

Durch dieses Verfahren konnten insgesamt drei verschiedene Spotmuster für diese Zellenkonfiguration gefunden werden, die sich in ihrem Durchmesser (und damit natürlich in ihren Einkoppelwinkeln), den Durchlauf- und Umlaufzahlen  $N$  und  $M$  und, ganz entscheidend, in der Länge ihrer Absorptionsstrecken unterschieden. In Tabelle 6.5 sind die Parameter für die möglichen Muster zusammengestellt.

Spezies	$x_0$ [mm]	L [mm]	$N$	$M$	Abs.strecke [m]	Spotmusterfamilie
Methan	50	550,48	136	35	74,86	$N = 4M \pm 4$
Wasser	41	550,46	66	17	36,33	$N = 4M \pm 2$
ungenutzt	32	550,64	128	33	70,48	$N = 4M \pm 4$

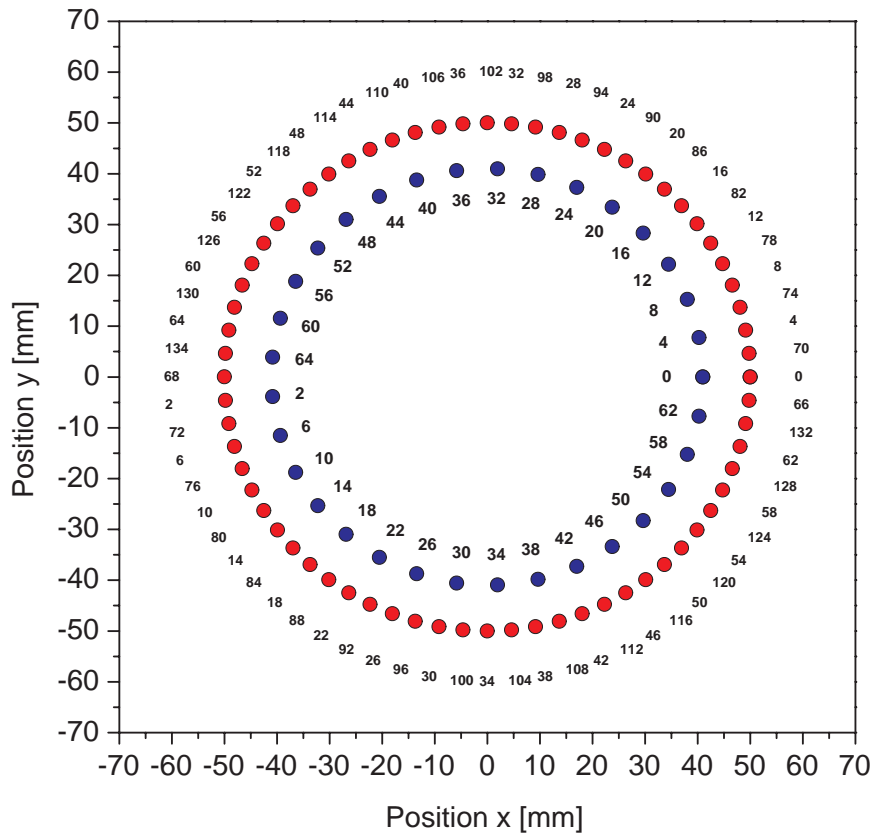
**Tab. 6.5:** Ergebnisse der Berechnung einer Herriott-Zelle zur Multispeziesmessung.

Durch Berechnung der beiden zusätzlichen Spotmuster war es nun erstmals möglich, innerhalb einer Herriott-Zelle *simultan* drei verschiedene Absorptionsstrecken einzustellen. Entsprechend den unterschiedlichen Linienstärken wurde die Absorptionsstrecke mit 75 m Länge für die Methan-Messungen und die Absorptionsstrecke mit 36 m Länge für die Wasser-Messungen verwendet. Für das berechnete Spotmuster zur Erzeugung von 128 Durchläufen und einem Durchmesser von 64 mm wurde für zukünftige Arbeiten eine dritte Bohrung in den Spiegel eingebracht, jedoch bei dem entwickelten Spektrometer (noch) nicht benutzt (Abb. 6.5).



**Abb. 6.5:** Bohrschema des Herriott-Einkoppelspiegels für die berechnete Multireflexzelle: Drei Kegelbohrungen mit einem Durchmesser von 4 mm (auf der Spiegeloberfläche) sind auf den Radien 50 mm, 41 mm und 32 mm um  $30^\circ$  gegeneinander gedreht angeordnet.

Abbildung 6.6 zeigt die Positionen der Laserspots und der zugehörigen Indices  $n$  des Methan- (außen) und Wassermusters (innen) auf dem Einkoppelspiegel.

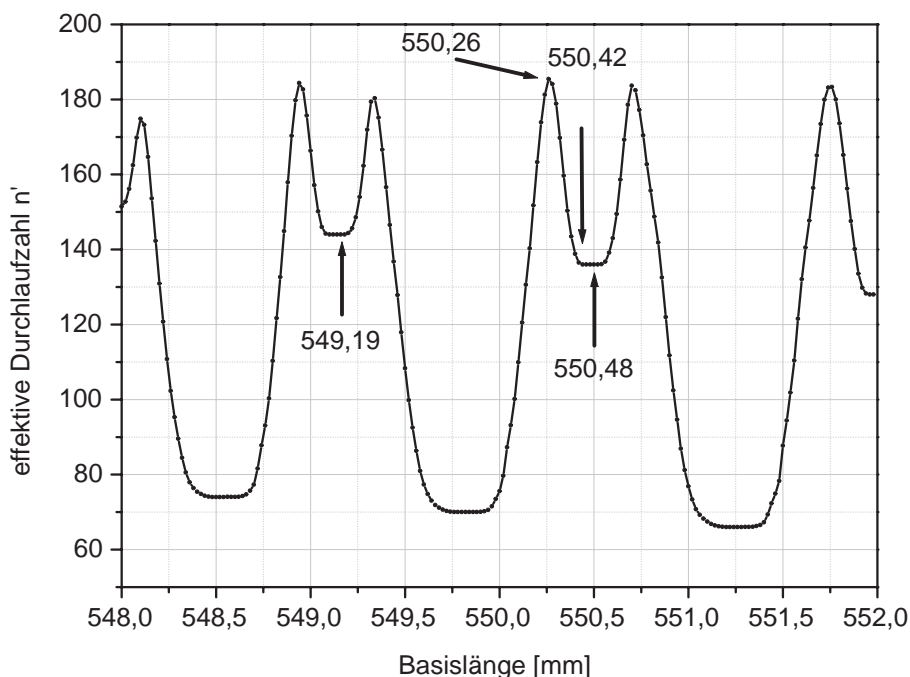


**Abb. 6.6:** Simulierte Spotmuster der Methan- (außen) und Wasserabsorptionsstrecke (innen) auf dem Herriott-Einkoppelspiegel.

### **Einfluss von Basislängenänderungen auf das Spotmuster**

Bei der Berechnung des Strahlenganges der Herriott-Zelle wurde deutlich, dass schon eine geringe Änderung der Basislänge einen großen Einfluss auf das Spotmuster hat (vgl. Tab. 6.4). Während eines Ballonfluges treten je nach Ort und Jahreszeit zwischen dem Zeitpunkt der Zellenjustage am Boden und dem Durchqueren der sehr kalten Troposphäre Temperaturunterschiede von bis zu 120 K auf. Je nach zur Separierung der Herriott-Spiegel verwendetem Material reicht die thermisch bedingte Basislängenänderung aus, um das Spotmuster entscheidend zu ändern. Ändert man die Basislänge, so „dreht“ sich das Spotmuster. Einzelne, benachbarte Reflexe auf einer Spiegeloberfläche nähern sich an, bis schließlich im konfokalen Zustand nur noch vier Durchläufe in der Multireflexzelle stattfinden und sich nur noch zwei Spots auf jedem Spiegel befinden. Zwischen jedem sich neu einstellendem Spotmuster, das eine definierte Absorptionsstrecke darstellt, gibt es jedoch Zwischenzustände, bei denen ein Teil des Laserstrahls durch die Begrenzung der Auskoppelöffnung abgeschnitten wird. Dieser Strahlenteil läuft unkontrolliert weiter in der Zelle um, so dass eine neue *effektive* Anzahl von Laserstrahlumläufen entsteht. Da nicht rückwirkend auf die während eines Fluges durch Temperatureinflüsse geänderte Zellengeometrie geschlossen werden kann, müssen die möglichen Änderungen im zu erwartenden Temperaturintervall ermittelt und entsprechende Maßnahmen zur Minimierung der Auswirkungen ergriffen werden.

In einer erweiterten Programmversion zur Simulation der Herriott-Zelle wird dazu eine gaussförmige Intensitätsverteilung des Laserstrahlprofils angenommen. Dieses Intensitätsprofil wird in eine Matrix von Teilstrahlen zerlegt, denen jeweils eine entsprechende Intensität zugeordnet wird. Jeder Teilstrahl wird entsprechend der unterschiedlichen räumlichen Orientierung der Spiegeloberfläche reflektiert, wobei durch änderbare Spiegelreflektivitäten bei jeder Reflexion Intensitätsverluste auftreten. Trifft ein Durchlauf auf die Einkoppelkoordinaten oder wird eine einstellbare Maximalzahl an Reflexionen erreicht, so wird die Abbruchbedingung erfüllt und der Intensitätsverlauf des Spotmusters auf dem Einkoppelspiegel graphisch ausgegeben.

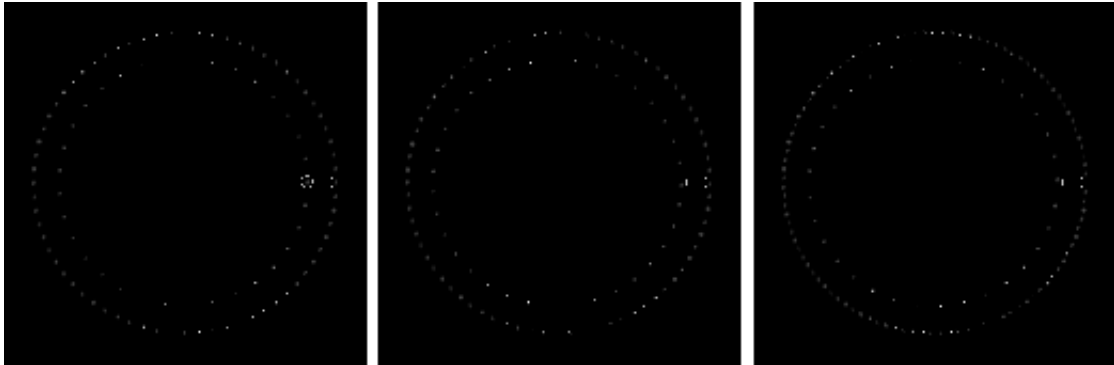


**Abb. 6.7:** Simulation der effektiven Strahldurchlaufzahl innerhalb der Herriott-Zelle. Die Durchlaufzahlen bei den Basislängen 550,42 mm, 549,19 mm und 550,26 mm stellen sich bei einer Temperaturabsenkung um 100 K in Abhängigkeit vom verwendeten Material ein.

Abbildung 6.7 zeigt die simulierte effektive Durchlaufzahl  $n'$  des Methanmesspfades für die berechnete Herriott-Zelle als Funktion der Basislänge. Bei einer präzisen Einstellung des Spiegelabstandes von 550,48 mm und einem Spotmesterdurchmesser von 100 mm durchläuft der Laserstrahl genau 136 mal die Zelle, bevor er ausgekoppelt wird. Sinkt die Temperatur nach der Justage um 100 K, so verringert sich die Basislänge je nach gewähltem Material zur Separierung der Herriott-Spiegel verschieden stark. Wird eine Aluminiumlegierung verwendet, die einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $\alpha = 23,5 \times 10^{-6}/\text{K}$  hat, so reduziert sich die Basislänge auf ca. 549,19 mm und es stellt sich eine Durchlaufzahl von  $n = 144$  ein. Bis zur Einstellung dieses Grenzwertes wird jedoch auch eine maximale effektive Durchlaufzahl von 185 sowie eine minimale Durchlaufzahl von 70 erreicht. Daher eignet sich Aluminium nicht zum Aufbau einer solch präzise zu justierenden Herriott-Zelle. Verwendet man jedoch den Werkstoff PERNIFER-36<sup>©</sup>, der einen mittleren Ausdehnungskoeffizient von  $\alpha = 1 \times 10^{-6}/\text{K}$  besitzt, reduziert sich die Basislänge während der gleichen Temperaturabsenkung nur auf 550,42 mm. Aus der Simulati-

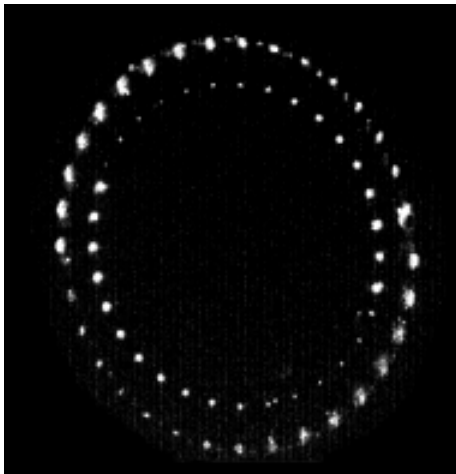


on ist ersichtlich, dass die Durchlaufzahl von  $n = 136$  erhalten bleibt. Zur Verdeutlichung der Spotmusteränderungen sind in Abb. 6.8 die simulierten Spotmuster für die drei Basislängen, die sich bei Verwendung der verschiedenen Materialien bei einer Temperaturabsenkung um 100 K einstellen, gezeigt.



**Abb. 6.8:** Raytracing-Simulation der Herriott-Spotmuster für die Methan- und Wassermessungen. Von links nach rechts: Basislänge 550.48 mm, 549.18 mm und 550.26 mm.

Anhand der simulierten Daten wird deutlich, dass der Kompromiss aus langer Absorptionsstrecke und kompakter Bauform eine absolut präzise Justage der Herriott-Zelle erfordert, die besonders im Feldeinsatz außerordentlich schwierig ist. Wird vor einem Flug der Zelle die Basislänge auf einen minimal zulässigen Grenzwert eingestellt, bei dem der Laserstrahl noch 136 mal durch die Multireflexzelle läuft (Plateau bei 550,5 mm in Abb. 6.7), so kann es trotz Verwendung von Materialien mit geringem thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu einer nachteiligen Dejustage der Zelle kommen. Um den Einfluss thermisch bedingter Materialkontraktion zusätzlich zu reduzieren, wurde ein passives Kompensationssystem entwickelt (vgl. S. 67).



**Abb. 6.9:** Abbildung der Spotmuster, die sich simultan bei der entwickelten Herriott-Zelle einstellen lassen. Das Photo wurde mit Hilfe eines HeNe-Lasers aufgenommen.

Abbildung 6.9 zeigt die realen Spotmuster der entwickelten Herriott-Zelle. Das Photo wurde mit Hilfe eines roten HeNe-Lasers aufgenommen, um möglichst auch die Spots geringerer Intensität abbilden zu können. Beim äußeren (Methan)-Spotmuster erkennt man, dass sich Spots hoher und geringer Intensität abwechseln, was durch die Simulation vorausgesagt wurde.

## 6.4 Layout der optischen Peripherie

Die Auslegung des optischen Peripherielayouts, also der Komponenten, die ergänzend zur Herriott-Zelle erforderlich sind, erfolgte nach der Festlegung der Laserein-/auskoppelpositionen und -winkel der Multireflexzelle. Um einen kompakten Aufbau der Spektrometers zu ermöglichen, wurde die durch die 5"-Herriott-Spiegel vorgegebene Fläche genutzt und der Strahlengang in diese Ebene gekippt. Da das Spektrometer optional gasdicht verschlossen werden soll, wurde eine runde Fläche gewählt, um eine Abdichtung mit O-Ringen zu ermöglichen. Unter Berücksichtigung des Platzbedarfs der unterzubringenden Komponenten entstand eine Fläche mit einem Durchmesser von 252 mm. Darauf mussten für beide zu messenden Spezies je zwei Aufnahmen für Diodenlaser mit entsprechenden Kollimationsoptiken und Temperaturstabilisierungen, je drei Photodetektoren zur Messung der Absorptionssignale, der Ausgangsintensitäten und der Signale zur Wellenlängenstabilisierung der Laser (Line-lock-Signal) untergebracht werden. Darüber hinaus mussten zwei Line-lock-Küvetten, zwei Strahlteiler und insgesamt zehn Umlenkspiegel (goldbeschichtete BK7-Substrate) zur Faltung des Strahlenganges sowie zur Fokussierung der Strahlen angeordnet werden.

Jeder der beiden Laserstrahlen durchläuft ausgehend von der Kollimationsoptik einen gekeilten Strahlteiler (Keilwinkel  $4^\circ$ ) und wird von einem Umlenkspiegel auf den Ein-/Auskoppelumlenkspiegel und von dort in die Herriott-Zelle gelenkt. Nach 136 bzw. 66 Reflexionen wird der Laserstrahl wieder aus der Zelle ausgekoppelt und erneut vom Ein-/Auskoppelumlenkspiegel auf einen sphärischen Spiegel gelenkt, der den Laserstrahl auf den I-Signaldetektor fokussiert (vgl. Abb. 6.10).

Durch den gekeilten Strahlteiler (Substratmaterial: BK7) entstehen zwei Teilreflexe mit einer Intensität von je ca. 5 %, die unter unterschiedlichen Winkeln reflektiert werden. Durch zwei weitere Umlenkspiegel werden diese zur Messung der Ausgangsintensität (*Hintergrund*) auf die  $I_0$ -Detektoren bzw. durch die Line-lock-Zellen auf die  $I_{LL}$ -Detektoren gelenkt. Die Line-lock-Zellen enthalten die zu messende Spezies in hoher Konzentration, was zur Absorption von einigen Prozent führt. Das von den  $I_{LL}$ -Detektoren aufgenommene Signal wird durch die Spektrometersteuerung ausgewertet, so dass über die Temperaturregelung der Laser eine geschlossene Regelschleife zur Wellenlängenstabilisierung entsteht. Das Signal der  $I_0$ -Detektoren wird für eine spezielle Signalvorverarbeitung benötigt, die ab Seite 72 beschrieben wird.

Durch das extrem kompakte Design des Strahlenganges entstehen naturgemäß sowohl bei der Montage als auch bei der Justage erhebliche Probleme. Durch die kurzen optischen Wegstrecken und geringen Massen der miniaturisierten Komponenten reagiert das System aber weniger anfällig auf kleine Dejustagen bzw. Beschleunigungen während des Einsatzes.

## 6.5 Konstruktion der feinmechanischen Komponenten

An ein TDL-Spektrometer, das ballon- oder auch flugzeuggestützt betrieben werden soll, werden im Vergleich zu Laborinstrumenten besondere Anforderungen gestellt (siehe Seite 16). Während des Aufbaus eines Prototypen hat sich schnell herausgestellt, dass bis auf die Halterungen der Laserdioden, die auch eine Peltiertemperaturregelung und Kollimationsoptik beinhalten, keine kommerziellen Komponenten verwendet werden konnten. Die meisten käuflichen Komponenten sind für einen universellen Einsatz ausgelegt und in der Regel auch kostenoptimiert produziert, so dass sie entweder zu groß und damit oft auch zu schwer, oder einfach nicht stabil genug sind.

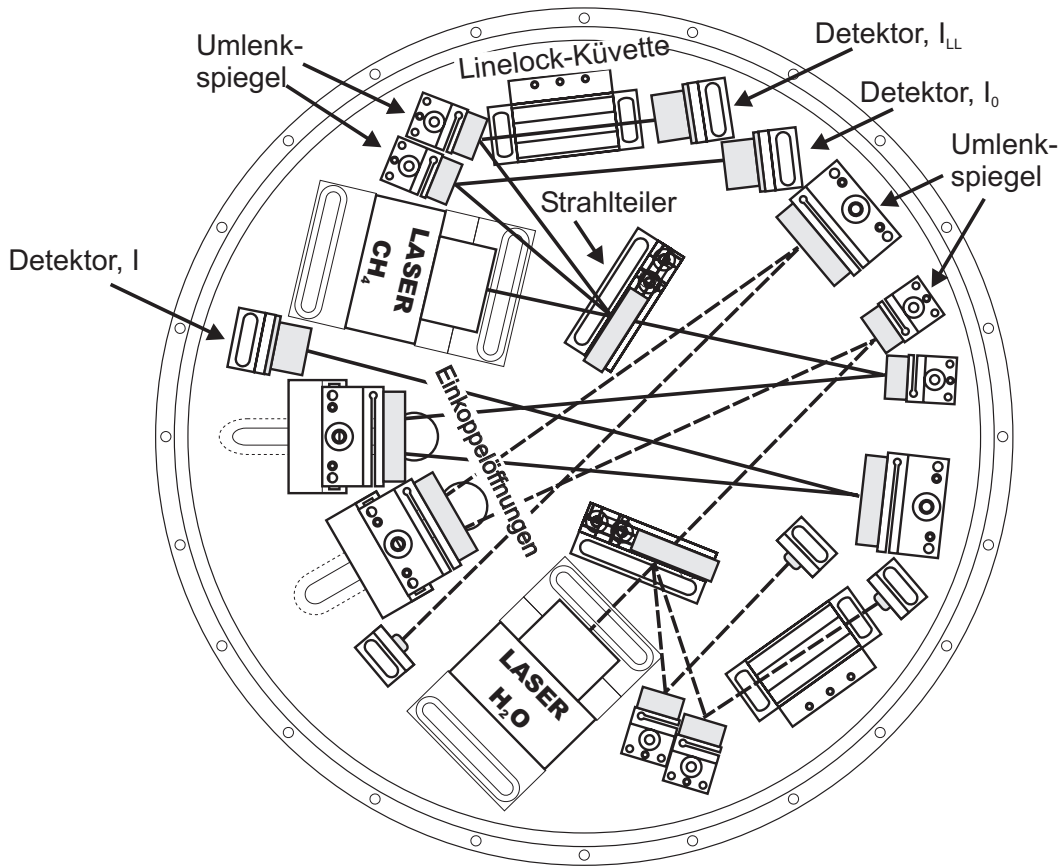


Abb. 6.10: Strahlengang innerhalb des entwickelten Spektrometers.

Aus diesem Grund wurden alle mechanischen Komponenten neu entwickelt. Im Zuge dessen war auch eine optimale Abstimmung der Bauteile zueinander möglich.

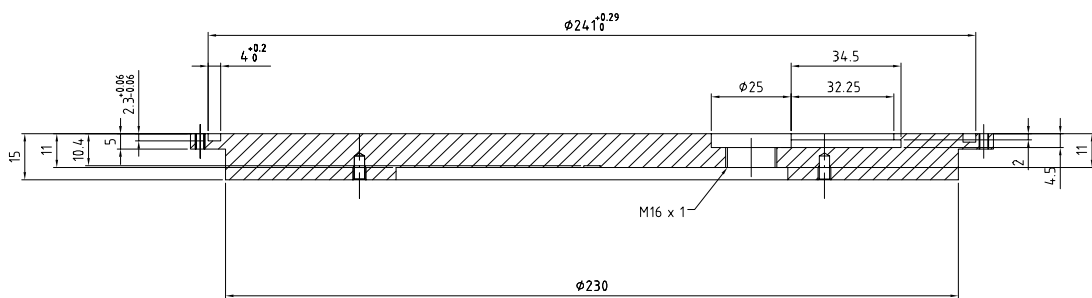
### 6.5.1 Optischer Kopf

Das Spektrometer lässt sich grob in die beiden Systembaugruppen *Optischer Kopf* und *Herriott-Multireflexionszelle* gliedern. Der Optische Kopf umfasst die beiden Diodenlaser, die Photodetektoren sowie die notwendige optische Peripherie (Umlenkspiegel, etc.). Gleichzeitig bildet er einen großen Teil des Chassis und dient zur Befestigung des Instrumentes in der Ballongondel.

### Konstruktion der Basisplatte

Die Basisplatte stellt die Grundlage des Optischen Kopfes dar und ist zugleich das größte tragende Chassisbauteil des TDL-Spektrometers. Sie besteht, wie die meisten Bauteile des TDL-Spektrometers, aus einer Aluminiumlegierung. Beide Seiten der Basisplatte werden funktionell genutzt. Im Unterschied zu anderen Ballonspektrometern, die während des Aufstiegs zur Vermeidung von Wasserkondensationen auf den Spiegeloberflächen mechanische Abdeckungen benutzen [42], werden bei dem entwickelten Instrument beide Herriott-Spiegel elektrisch beheizt. Der Vorteil liegt in der Vermeidung mechanischer Probleme, die im ungünstigsten Fall eine Messung verhindern, falls sich die Spiegelabdeckungen zu Beginn der Messungen in der Stratosphäre nicht öffnen lassen. Unter dem mit Hilfe eines speziellen Überwurfringes (s.u.) plan

auf der Basisplatte montierten Spiegel befindet sich eine eingelassene Spiegelheizung, die aus einer auf den Strahlengang der Herriott-Zelle angepassten Aluminiumplatte besteht und über ein Thermocoax<sup>®</sup>-Element (Leistung: 17 W) beheizt wird. Um zu verhindern, dass die Spiegelheizung die Basisplatte mitheizt und damit u.U. die Temperaturregelschleifen der Diodenlaser stört und nicht genug Leistung an die Spiegel abgibt, besteht nur über einen schmalen Rand ein thermischer Kontakt zwischen Spiegel und Basisplatte. Die Heizplatte wird von Federn gegen die Rückseite des Langwegzellenspiegels gedrückt. Durch eingelassene Senkungen in der Heiz- und Basisplatte werden die Druckfedern geführt und es erfolgt eine gleichzeitige Zentrierung und Fixierung der Heizplatte. Im Vergleich zu sonst üblicherweise verwendeten Heizfolien bestand dadurch die Möglichkeit das Heizelement auf den Strahlengang der Multireflexzelle anzupassen. Da die verwendete Heizung nicht mit dem Spiegel verklebt werden musste, kann sie auch mit weiteren Spiegelsätzen verwendet werden.

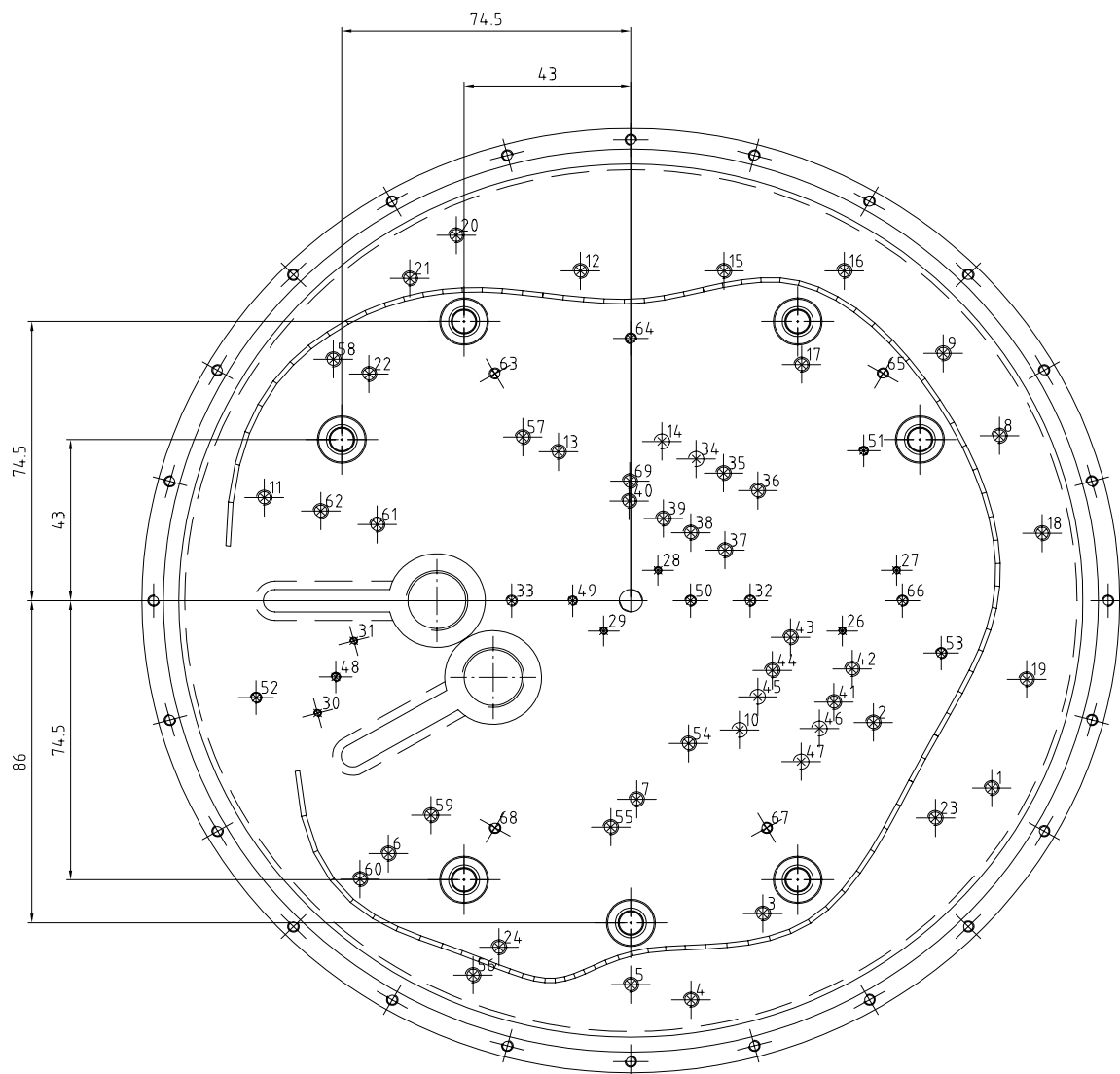


**Abb. 6.11:** Querschnitt durch die Basisplatte des entwickelten TDL-Ballonspektrometers: In die Vertiefung auf der Multireflexzellenseite (unten) wird die Spiegelheizung eingelassen, in die Durchgangsöffnung zum Ein-/Auskoppeln des Lasers können Fenster eingeschraubt werden. Die Einkoppelumlenkspiegel auf der Komponentenseite (oben) werden in einer T-Nut geführt. Um einen gasdichten Abschluss zum Buchsenflansch (s.u.) herzustellen, kann ein tieftemperaturfester O-Ring in die Platte eingelassen werden.

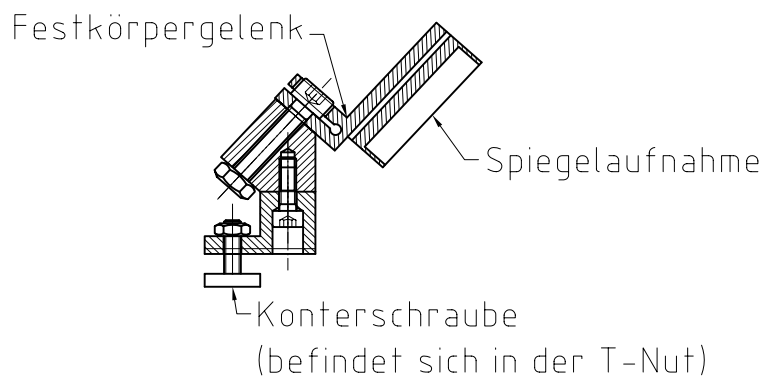
Die Spiegeltemperatur wird durch ein in den Spiegelüberwurfring integriertes Pt-1000-Element gemessen und kann während des Fluges per Telemetrie Verbindung vom Boden aus gesteuert werden. Die elektrischen Zuleitungen zur Einkoppelspiegelheizung werden von außen durch eine Senkung in der Basisplatte an das Heizelement geführt und zusammen mit allen Anschlüssen der außerhalb des Optischen Kopfes liegenden Temperaturfühler (Umgebungslufttemperatur, Chassistemperatur, Spiegeltemperatur) zu einer Buchse an der Befestigung des hinteren Herriott-Spiegels geführt. Dadurch werden zusätzliche gasdichte elektrische Durchführungen in den Optischen Kopf vermieden, falls das Instrument mit getrocknetem Gas befüllt werden soll.

Auf der Komponentenseite befinden sich neben zahlreichen Gewindeflöchern zur Befestigung der weiteren optischen Bauteile (Umlenkspiegel, Strahlteiler, etc.) zwei T-Nuten in der Nähe der beiden Laser-Ein-/Auskoppelöffnungen (vgl. Abb. 6.10 und 6.11). In diesen Nuten werden die beiden Umlenkspiegel, die zum Ein-/Auskoppeln der Laserstrahlen in die Multireflexzelle dienen, auf Schlitten geführt und durch entsprechende Gegenstücke (Vierkantschrauben), die sich innerhalb der Basisplatte in der Nut befinden, gekontert. Durch diese Vorrichtung können an dieser besonders justageanfälligen Position auch Spiegel verschiedener Dicke eingebaut werden, ohne dass das Bohrmuster auf der Basisplatte geändert werden muss. Durch den innerhalb der Platte geführten Schlitten liegt der Mittelpunkt des geeigneten Umlenkspiegels trotz aufwändiger Konstruktion der Halterung auf der Höhe der optischen Achse (20 mm) des Strahlenganges



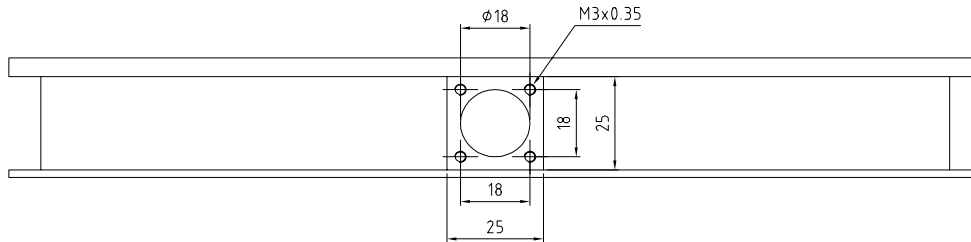


**Abb. 6.13:** Komponentenseite der Basisplatte. In der eingezeichneten Nut wird ein weiteres Thermocoax<sup>®</sup>-Element zum heizen besonders kritischer Stellen geführt.



**Abb. 6.14:** Halterung für den Einkoppelumlenkspiegel mit Festkörpergelenk auf dem beschriebenen Schlitten.

angebracht. Dieser Flansch wird mit einer O-Ring-Dichtung auf der Grundplatte verschraubt, ein zweiter O-Ring auf der anderen Seite dient als Dichtung zum Spektrometerdeckel.

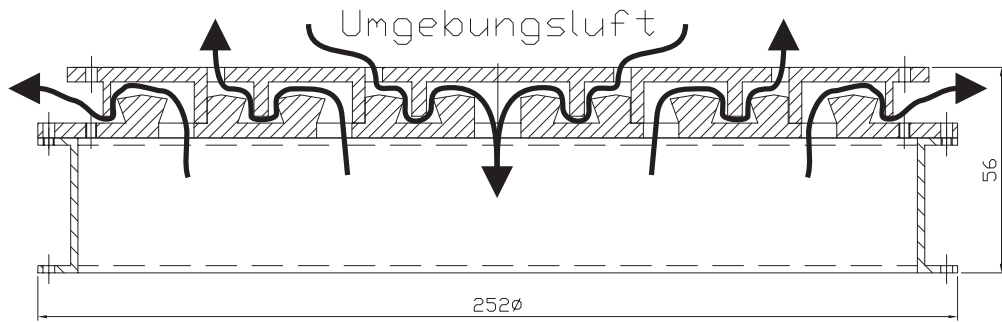


**Abb. 6.15:** Flansch, der auf der Komponentenseite der Basisplatte verschraubt wird und insgesamt sieben elektrische Mehrpolbuchsen aufnimmt.

Die Herriott-Zellenspiegelheizungen und die dazugehörigen Temperaturfühler werden über Einbaubuchsen in der hinteren Herriottspiegelhalterung kontaktiert. Alle Kabel sind mit Silikon oder Teflon isoliert.

### Spektrometerdeckel

Zum Schutz der Spektrometeroptik vor Beschädigungen und der Messsignale vor Störungen durch Sonnenlicht wird der Optische Kopf mit einem Deckel verschlossen. Da die Konzentration von Wasserdampf in der Umgebungsluft beim Ballonstart jedoch sehr viel höher ist als die zu messenden stratosphärischen Konzentrationen, besteht die Gefahr, dass am Boden zu viel Luftfeuchtigkeit im Instrument eingeschlossen wird. Dieser Wasseranteil würde kurz nach dem Start im Spektrometer ausfrieren und zu einer Kontamination des Instrumentes führen. Damit wäre eine Auswertung der stratosphärischen Daten unmöglich. Zur Lösung des Problems gibt es zwei Wege, die beide bei dem entwickelten Spektrometer umgesetzt werden können. Der erste Weg besteht in einer Füllung des Volumens innerhalb des Optischen Kopfes mit einem getrockneten Gas. Dazu müssen die Öffnungen zum Ein-/Auskoppeln der Laserstrahlen in die Multireflexzelle mit Fenstern geschlossen werden, der beschriebene Flanschring und der Deckel gasdicht montiert werden und ein geeignetes Ventil zum Evakuieren bzw. Befüllen vorhanden sein. Diese Lösung bringt jedoch eine Reihe von Problemen mit sich. Durch das Einbringen der Fenster in den Strahlengang können zusätzliche optische Interferenzeffekte (Fringes) entstehen. Um diese zu minimieren muss man keilförmige Fenster verwenden, die jedoch zu einem Strahlversatz an der empfindlichsten Stelle des Strahlenganges führen würden. Weitere Probleme entstehen durch die Notwendigkeit Druckgasflaschen und Vakuumpumpen auf Messkampagnen mit sich zu führen. Daher wurde ein anderer Weg beschritten: Die Fläche des Deckels ist aus zwei Ebenen aufgebaut, die auf verschiedenen Radien versetzte Öffnungen zur Außenluft bzw. zum Inneren des Spektrometers besitzen (Abb. 6.16). Auf der Strecke zwischen diesen Öffnungen befinden sich gegenüberstehende Keilelemente, deren Flächen nicht parallel zueinander ausgerichtet sind. Trifft Sonnenlicht durch eine der äußeren Öffnungen, so wird es so oft an den schwarz eloxierten Flächen reflektiert, dass es ausreichend an Intensität verliert, bevor es eine der Öffnungen zum Spektrometerinneren erreichen kann. Im Zentrum des Deckels befindet sich auf der Außenseite ein Axiallüfter, der das Innere des Gerätes mit (trockener) Außenluft spült. Der Lüfter kann während des Fluges vom Boden aus per Telemetrikommando gesteuert werden.

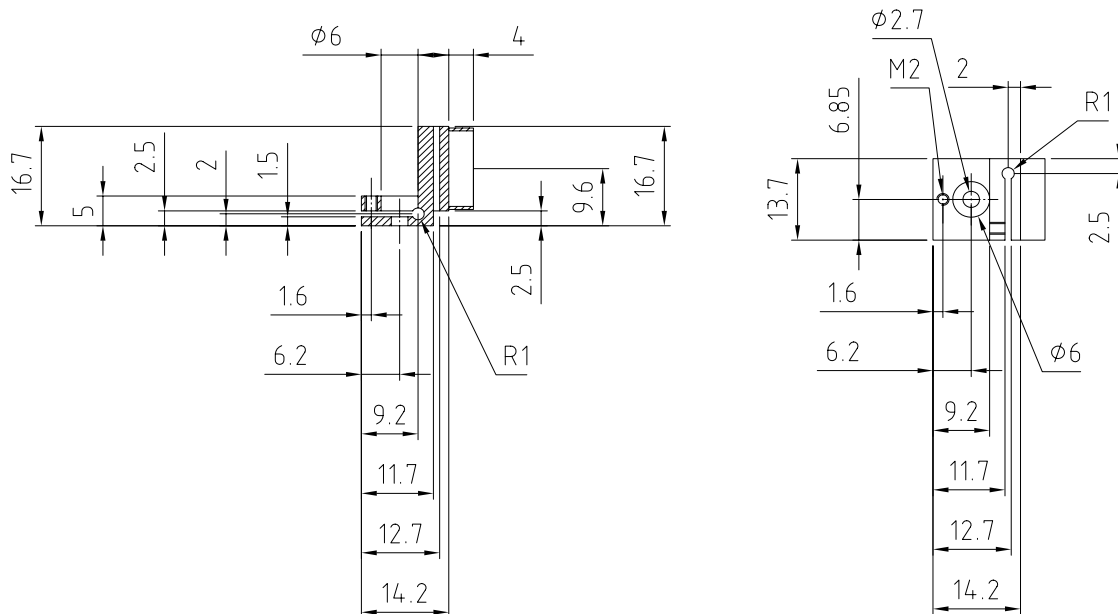


**Abb. 6.16:** Querschnitt durch den Spektrometerdeckel: Durch einen Lüfter (nicht abgebildet) im Zentrum der Außenseite wird das Innere mit Umgebungsluft gespült. Die Intensität von einfallendem Sonnenlicht wird durch eine Verlängerung des Lichtweges auf ein nicht mehr messbares Maß abgeschwächt.

Um zu testen, ob Licht in den Spektrometerkopf eindringt, wurde auftreffende Sonnenstrahlung durch Halogenlampen simuliert. Anhand der gemessenen Detektordunkelströme konnte sicher gestellt werden, dass die Lichtintensität auf ein ausreichendes Maß abgeschwächt wird.

### Spiegelhalterungen

Beim Aufbau eines Spektrometerprototypen wurden zur Aufnahme der Umlenk- und Einkoppelspiegel kommerzielle Halterungen verwendet. Leider haben sich diese jedoch als zu labil erwiesen, so dass die Gefahr einer Dejustage während des Ballonfluges bestand. Da keine anderen, geeigneten kommerziellen Optikhalterungen verfügbar waren, wurden Aufnahmen für 1"- und 0,5"-Spiegel mit integrierten Festkörpergelenken konstruiert (Abb. 6.17).



**Abb. 6.17:** Querschnitt (links) und Aufsicht (rechts) der konstruierten 0,5"-Spiegelhalterung mit integriertem Festkörpergelenk.

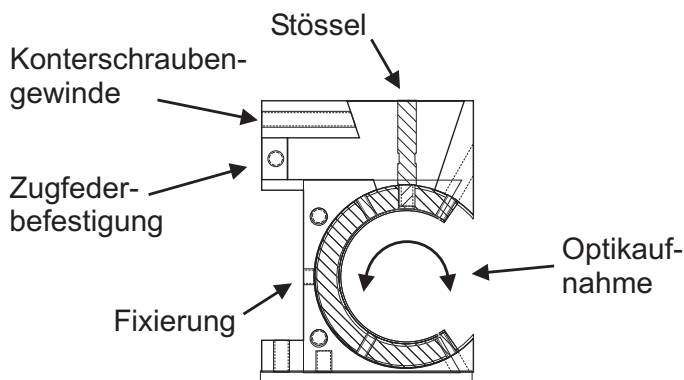
Spiegelaufnahme und Justagegelenke bilden zusammen eine Einheit und sind aus einem Stück gefertigt. Die Einstellung erfolgt durch Schrauben in Zug- bzw. Druckrichtung, so dass auch eine



Fixierung im justierten Zustand möglich ist. Die Halterung für 1"-Spiegel lässt sich um zwei Achsen feinjustieren, die Halterung für 0,5"-Optik kann aus geometrischen Gründen um eine Achse feinjustiert sowie auf ihrem Sockel um die Hochachse gedreht werden. Da die Festkörpergelenke über einen weiten Temperaturbereich möglichst elastisch sein müssen, wurde an Stelle von Aluminium Titan verwendet.

### Strahlteilerhalterung

Der Strahlteiler hat die Aufgabe den Laserstrahl vor Eintritt in die Messzelle in drei Strahlen aufzuteilen. Durch Verwendung eines keilten Fensters entstehen beim Durchgang des Laserstrahls durch nur ein optisches Element zwei Teilreflexe, die sich separieren lassen. Dadurch lässt sich ein zusätzliches optisches Element, das zu zusätzlichen optischen Störeffekten führen kann, und damit auch Platz und Gewicht einsparen. Die beiden Nebenreflexe werden zur Messung des  $I_0$ -Signals sowie zum *Line-locking* verwendet (vgl. S. 58). Da der Keilwinkel zur Verhinderung eines zu großen Versatzes des Hauptstrahles gering gehalten wurde, ist die Separation der Teilreflexe klein. Ihr Abstand hat nur die Mindestgröße um noch durch zwei getrennte 0,5"-Spiegel einzeln umgelenkt werden zu können. Der Strahlteiler besitzt aufgrund der Keilung keine Symmetrieachse. Dies hat zur Folge, dass eine Drehung des Strahlteilers um die optische Achse des Hauptstrahles die Richtung der beiden Teilreflexe, bzw. die vertikale Lage der Spots auf den folgenden Umlenkspiegeln ändert. Aus diesem Grund wurde eine extrem leichte und platzsparende Halterung konstruiert, die eine Drehung des eingebauten Strahlteilers und damit eine Justage der Teilreflexhöhe zulässt.



**Abb. 6.18:** Halterung für einen keilten Strahlteiler. Durch Drehen des Strahlteilers um die optische Achse kann die Richtung der beiden entstehenden Teilreflexe und damit deren vertikale Lage auf den folgenden Umlenkspiegeln geändert werden.

Durch Verstellen einer Feingewindeschraube, die gegen eine Edelstahlfeder wirkt, kann der Strahlteiler im eingebauten Zustand justiert werden. Um den engen Platzverhältnissen im TDL-Spektrometer gerecht zu werden, wurde die Ausdehnung der Halterung auf der Höhe des Strahlenganges auf ein Minimum reduziert, so dass die umgelenkten Laserstrahlen unter der Justagevorrichtung durch geführt werden können.

### Line-locking-Zellen

Die beiden ca. 25 mm langen Line-lock-Zellen enthalten die zu messenden Spezies Methan und Wasser in so hohen Konzentrationen, dass sie zu einer sehr leicht auswertbaren Absorption führen. Die Signale aus den Line-lock-Zellen werden über die  $I_{LL}$ -Detektoren ausgewertet und dienen zur Stabilisierung der Laserwellenlänge. Der Methanpartialdruck beträgt ca. 23 hPa, was zu einer Absorption von ca. 10 % führt. Da bei den zu erwartenden Temperaturen der Dampfdruck

von Wasser für eine Messung zu gering ist, wurde eine Line-lock-Zelle mit Temperaturkontrolle des eingeschlossenen Probevolumens konstruiert. Durch eine Heizfolie und einen integrierten Sensor wurde die Temperatur der Küvette während der Ballonflüge auf  $+5\text{ °C}$  geregelt. Bei dieser Temperatur beträgt der Wasserdampfpartialdruck ca. 5 hPa, was zu einer Absorption von 20-30 % führt. Auf die Küvettenfenster wurden Antireflexbeschichtungen aufgebracht, die den Wellenlängen zur Methan- bzw. Wassermessung entsprechen.

### **Diodenlaserhalterung**

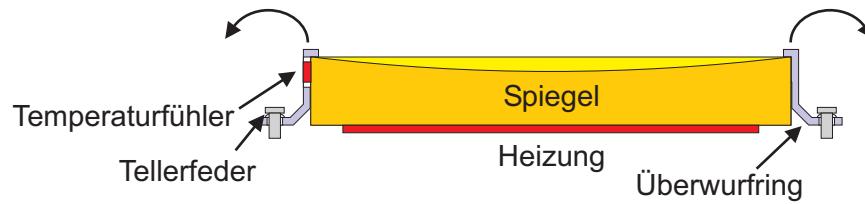
Zur Aufnahme der beiden Diodenlaser wurden kommerzielle Halterungen (Schäfer + Kirchhoff, Typ 48TE) verwendet. Durch eine integrierte, justierbare Kollimationsoptik sowie die Möglichkeit, die Lasertemperatur durch Peltierelemente zu stabilisieren, fällt das Lasersystem sehr kompakt aus. Der serienmäßige Kühlkörper wurde entfernt und an den Vorder- und Rückseiten Halterungen zur Montage auf der Basisplatte angebracht.

#### **6.5.2 Herriottzelle**

Zum Aufbau einer Herriott-Multireflexzelle sind abgesehen von den beiden Herriott-Spiegeln nur wenige Komponenten notwendig.

### **Herriottspiegelhalterung**

Die Position der beiden 5"-Herriottspiegel muss präzise festgelegt und während des gesamten Fluges gehalten werden, da die Qualität der Messungen von der exakten Justage der Multireflexzelle abhängt. Der Durchmesser der Einkoppelbohrungen im Spiegel beträgt aufgrund der hohen Umlaufzahlen nur 4 mm, d.h. eine Lageänderung des Einkoppelspiegels würde unvermeidlich zu einer Beschneidung oder Unterbrechung des Strahlenganges mit den entsprechenden Konsequenzen führen. Es musste daher eine Möglichkeit der Spiegelbefestigung gefunden werden, die über den gesamten zu erwartenden Temperaturbereich die Spiegel an der vorgegebenen Position hält. Gleichzeitig durfte das Substratmaterial, dessen Ausdehnungskoeffizient ca. 240 mal geringer als der von Aluminium ist, durch thermisch bedingte Kontraktionen nicht zu stark belastet werden. Eine Befestigung der mit 514 g recht schweren Spiegel durch Verkleben kommt nicht in Frage, da die Gefahr besteht, dass der Klebstoff bei tiefen Temperaturen versprödet und sich die Spiegel bei auftretenden Beschleunigungen lösen. Dazu kommt, dass die Spiegel sehr exponiert sind und bei der Landung der Ballongondel immer die Gefahr einer Beschädigung gegeben ist. Sie sollten daher recht einfach auszutauschen sein. Die Lösung bestand in der Entwicklung eines segmentierten Überwurfringes, der über die Spiegel geschoben und mit der Grundplatte bzw. der hinteren Spiegelaufnahme verschraubt wird (Abb. 6.19). Der Querschnitt dieses Ringes ist so geformt, dass sich die einzelnen Segmente durch eine Art Festkörpergelenk bewegen und bei Temperaturänderungen lateral nachgeben können. Zusätzlich wird der gesamte Ring durch Tellerfedern entlang der optischen Achse der Multireflexzelle gegen die Grundplatte gedrückt. Einzelne Segmente besitzen eine Öffnung um einen Pt 1000 Temperatursensor direkt auf dem Spiegelsubstrat zu befestigen.



**Abb. 6.19:** Zur Befestigung der Herriott-Spiegel wird ein Überwurfring verwendet, dessen segmentierten Auflageflächen bei Temperaturänderungen nachgeben und so die Belastung des Spiegelsubstrates minimieren.

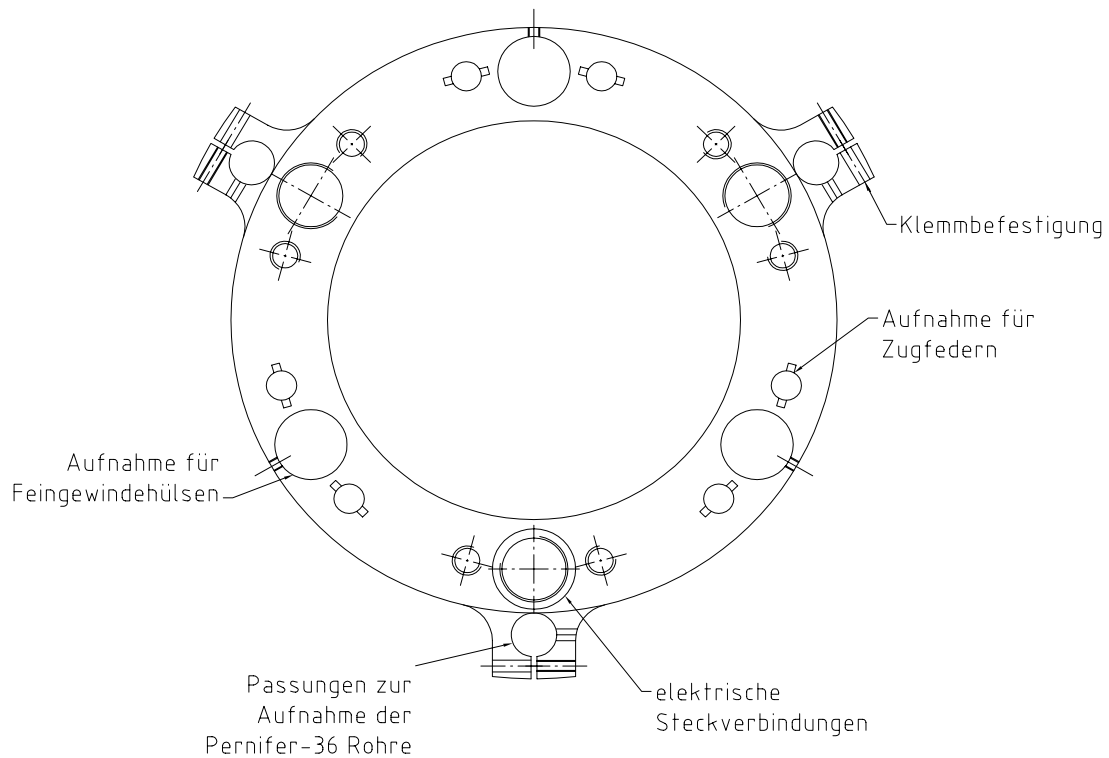
### Aufnahme des hinteren Herriottspiegels

Der Halterung des hinteren Multireflexzellenspiegels kommt eine besondere Bedeutung zu, da das Spotmuster der Herriott-Zelle und dessen Geometrie nur durch eine Änderung der Basislänge und eine Änderung der relativen Lage des hinteren Herriott-Spiegels zum Einkoppelspiegel justiert werden kann (wenn man vom Einkoppelwinkel des Lasers, der auf der Basisplatte bestimmt wird, absieht). Die Spiegelhalterung besteht aus einer gewichtsoptimierten Aluminiumaufnahme, auf der der Spiegel durch den bereits beschriebenen Überwurfring zentriert und befestigt wird. Diese Aufnahme wird durch Federn gegen Feingewindeschrauben, die in einem Winkel von  $120^\circ$  angeordnet sind, gezogen und kann so um alle Achsen justiert werden (vgl. Abb. 6.20 und Abb. 6.21). Durch ein gleichzeitiges und gleichsinniges Verstellen der Feingewindeschrauben kann die Basislänge feinjustiert werden. Die Justierschrauben werden in geschlitzten Gewindebuchsen aus Titan geführt und durch die Federn gegen einen Anschlag gezogen, wodurch eine definierte Einbaulage gewährleistet ist. Durch in der Halterung geführte Stiftschrauben, die auf die geschlitzten Gewindebuchsen wirken, kann das Spiel der Spiegeljustageschrauben eingestellt und die Justage des Herriott-Zelle fixiert werden.

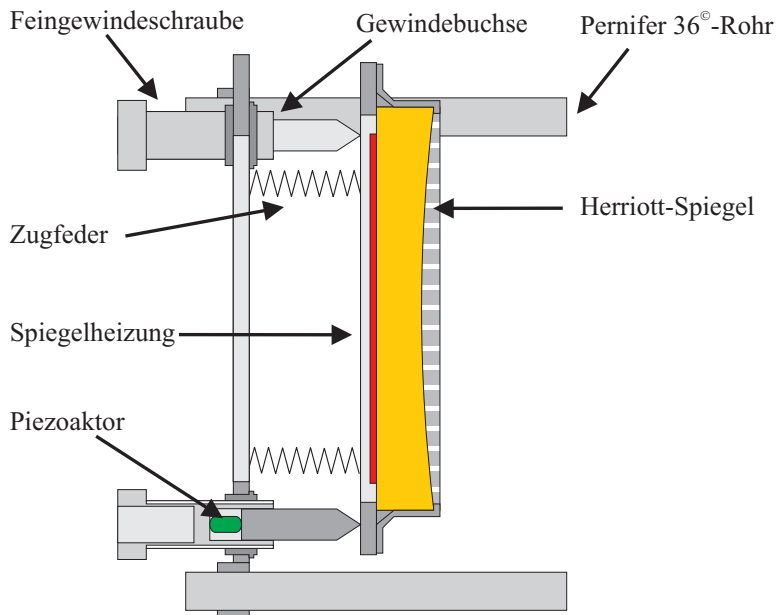
Um die beiden Spiegel der Multireflexzelle relativ zueinander zu positionieren, werden drei PERNIFER-36<sup>©</sup>-Rohre verwendet. Die Befestigung der Spiegelaufnahme an diesen Rohren erfolgt durch Klemmung, so dass bei Verwendung anderer Spiegel auch einfach größere Basislängenänderungen möglich sind. Die Spiegelheizung, die ähnlich der beim Einkoppelspiegel verwendet ist, wird durch sechs Titanfederbleche direkt gegen das Spiegelsubstrat gedrückt und dabei zentriert. Alle elektrischen Leitungen der äußeren Temperaturfühler und der Spiegelheizungen werden zu Einbaubuchsen geführt, die in die Spiegelhalterung integriert sind. Dabei sind Signal- und Stromleitungen separiert, um gegenseitige Störungen zu vermeiden.

### 6.5.3 Thermische Kompensation

Durch die Wahl des Herriott-Zellendesigns für die Multireflexionszelle konnte eine optisch stabile Zelle aufgebaut werden. Die Forderung nach einer langen Absorptionsstrecke bei einem gleichzeitig kompakten Instrumentendesign führt jedoch dazu, dass der Abstand der Laserspots auf den Spiegeln sehr gering ist (Abb. 6.21). Daraus folgt, dass die der Einkoppelbohrung benachbarten Spots sehr nah an der Bohrung liegen. Verändert sich die Basislänge der Herriottzelle durch thermisch bedingte Kontraktion, so dreht sich das Spotmuster und die Spots rücken zusammen, bis das Muster kollabiert (vgl. S. 50). Unter ungünstigen Bedingungen wird dann einer der der Auskoppelbohrung benachbarten Spots ausgekoppelt. Der letzte Zellendurchlauf hingegen wird nicht oder nur teilweise ausgekoppelt und läuft unkontrolliert weiter in der Multireflexzelle um.



**Abb. 6.20:** Zeichnung der hinteren Herriott-Spiegelaufnahme, die gleichzeitig Teil des Chassis ist. Drei PERNIFER-36<sup>®</sup> Rohre werden in Passungen geführt und durch Klemmung fixiert. Die Feingewindeschrauben zur Zellenjustage werden in eingesetzten spielfreien Gewindehülsen geführt.



**Abb. 6.21:** Schnittbild der Justageeinrichtung des hinteren Herriott-Spiegels mit integriertem Temperaturkompensationssystem.

Es musste daher dafür gesorgt werden, dass sich die Basislänge nur soweit ändert, dass der austretende Laserstrahl ungestört ausgekoppelt werden kann. Trotz Verwendung eines Materials, das einen sehr geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufweist, kann dies bei extrem tie-

fen Temperaturen nicht sicher gestellt werden. Es wurde daher ein passives Kompensationssystem entwickelt (Abb. 6.21), das in die Lagerung des hinteren Herriottspiegel integriert wurde: In die Feingewindeschrauben (PERNIFER-36<sup>©</sup>) sind Aluminiumstößel integriert, auf denen der Spiegel gelagert ist. Die Länge der Stößel wurde entsprechend dem Verhältnis der Ausdehnungskoeffizienten PERNIFER-36<sup>©</sup> / Aluminium gewählt. Ziehen sich die Rohre aufgrund von Abkühlung in x-Richtung zusammen, so ziehen sich die Aluminiumstößel um den gleichen Betrag in +x-Richtung zusammen und kompensieren damit die Basislängenänderung. Da nur die mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten der verwendeten Werkstoffe bekannt sind und daher eine gewisse Unsicherheit in der durchgeführten Berechnung besteht, wurde die Funktion des Systems in einer Kältekammer bis -27 °C getestet. Die endgültige Funktion bei noch tieferen Temperaturen konnte erst in der Praxis während des ersten Stratosphärenflugs des Spektrometers sichergestellt werden.

In Abbildung 7.7 ist der Verlauf des AGC-Verstärkersteuersignals des Methansignaldetektors während des Ballonfluges dargestellt. Der mögliche Wertebereich liegt zwischen 1,5 V und 3,6 V. Der konstante Verlauf bis zur Landung zeigt, dass sich die Lichtintensität auf dem Signaldetektor nicht geändert hat, was ein Indiz für ein funktionierendes Kompensationssystem über den gesamten Temperaturbereich ist.

### Justage

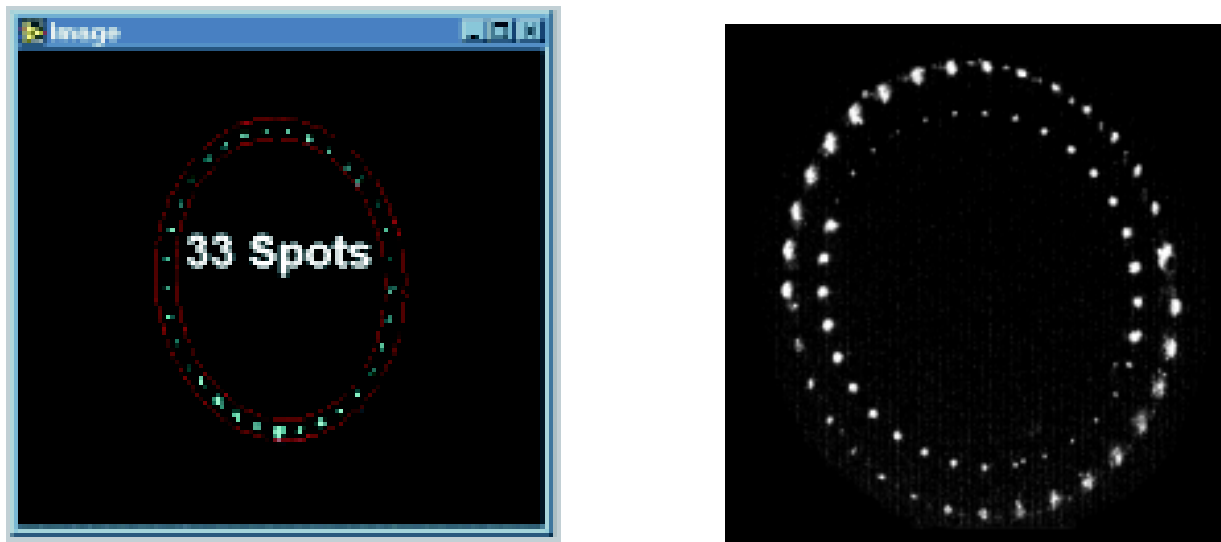
Zur korrekten Bewertung der gemessenen Absorptionssignale ist die genaue Kenntnis der Absorptionsstrecke notwendig. Die Länge der Absorptionsstrecke wird bei der entwickelten Herriott-Multireflexzelle von der Anzahl der Laserstrahldurchläufe und damit durch das eingestellte Spotmuster bestimmt. Da beide Parameter mit der eingestellten Basislänge variieren, ist eine exakte Justage des Spiegelabstandes zwingend erforderlich (vgl. S. 55). Bei jeder Reflexion des Lasers auf der Spiegeloberfläche tritt ein Verlust von Strahlungsintensität auf. Bei einer Reflektivität von 98 % verbleiben nach 136 Reflexen nur noch 6 % der Lichtintensität zur Detektion des Signals. Aufgrund dieser Abschwächung lassen sich auch die Spots höherer Durchlaufzahl von sichtbaren Justierlasern nicht mehr mit dem Auge erkennen und damit die Herriott-Zelle nicht mehr zuverlässig justieren. Aufgrund der eingeschränkten Dynamik ist auch mit Hilfe von CCD-Kameras keine Beobachtung aller Reflexe mehr möglich.

Um dennoch eine saubere Justage der Herriottzelle zu ermöglichen, wurde eine Bildverarbeitungssoftware entwickelt, die die genaue Anzahl der Laserspots und damit der Langwegzellendurchläufe des Lasers errechnet. Das Spotmuster wird mit Hilfe einer CCD-Kamera aufgenommen. Das Programm basiert darauf, dass alle Lichtreflexe bei richtiger Justage in gleichmäßigem Winkelabstand auf einem Vollkreis zu liegen kommen. Bedingt durch die schräge Abbildung mit der seitlich beobachtenden CCD-Kamera erscheint der Reflexkreis im aufgenommenen Bild als Ellipse.

Durch Auswahl der hellsten eindeutig erkennbaren Reflexe wird in einem ersten Schritt die Form der Ellipse bestimmt und eine Bildmaske errechnet, um die weitere Bildverarbeitung auf den relevanten Bereich einzuschränken und Störungen durch Staub und andere Bildteile weitgehend zu unterdrücken. Nach einer Anpassung des Kontrasts werden zusammenhängende Bildteile durch eine Konturerkennung klassifiziert und ihre Mittenpositionen bestimmt. Dabei werden neben einem Großteil tatsächlicher Reflexe auch Störungen markiert. Anhand der bestimmten Ellipsenform werden die errechneten Reflexpositionen auf einen Idealkreis transformiert und in

Winkelpositionen umgerechnet. Durch eine einfache Fourieranalyse kann dann auf den wahrscheinlichsten Winkelabstand bzw. die wahrscheinlichste Reflexzahl geschlossen werden.

Das Verfahren erwies sich in der Praxis als sehr zuverlässig. Mit Hilfe dieser Software war es möglich, die beiden errechneten Spotmuster für die Methan- und Wassermessungen und damit auch die Herriott-Zellenparameter (Spiegelbrennweite, Basislänge und Position der Ein-/Auskoppelbohrungen) zu validieren. Auf Abbildung 6.22 kann man rechts die beiden Spotmuster der Lasers erkennen. Der äußere der beiden Spotmusterkreise wird durch 68 Reflexe der Methanmesslinie, der innere Spotmusterkreis durch 33 Reflexe der Wassermesslinie gebildet.



**Abb. 6.22:** Durch die Bildverarbeitung erkannte 33 Spots der Wassermessstrecke (links). Die beiden Spotmuster wurden mit Hilfe eines HeNe-Lasers aufgenommen.

Auf der Abbildung kann man gut erkennen, dass bei dem äußeren Methanspotmuster nicht alle Spots zu sehen sind. Besonders die zum zweiten Umlauf gehörenden Spots sind nur teilweise sichtbar, was durch die ungleichmäßige Verteilung der sichtbaren Reflexe deutlich wird. Durch die entwickelte Software ist es nun erstmals möglich eine Herriottzelle auch mit großen Umlaufzahlen elegant und zuverlässig zu justieren.

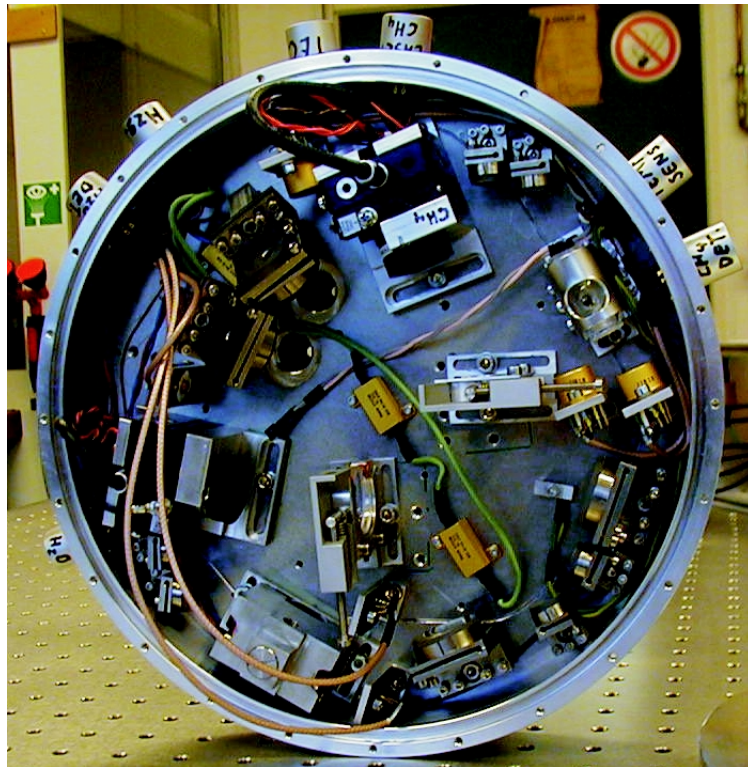


Abb. 6.23: Innenansicht des entwickelten TDL-Spektrometers. Der Durchmesser beträgt ca. 25 cm.

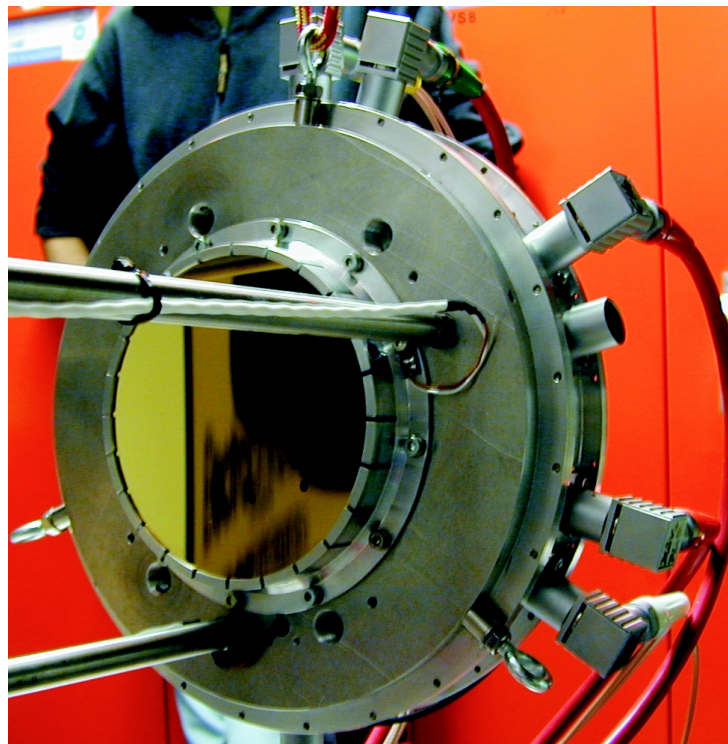


Abb. 6.24: Photo des Herriott-Einkoppelspiegels, der von einem Überwurfing gehalten und zentriert wird. Die elektrischen Zuleitungen führen zur Spiegelheizung und dem entsprechenden Temperatursensor.

## 6.6 Spektrometersteuerung

Die während der durchgeführten stratosphärischen Messungen verwendete Spektrometersteuerung wurden am Institut für Umweltphysik der Universität Bremen (IUP Bremen) [41] sowie am Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg (IUP Heidelberg) entwickelt [24].

An die Steuerung eines Spektrometers, das in der Stratosphäre In-situ-Messungen durchführen soll, werden ähnlich hohe Ansprüche wie an den optisch-mechanischen Teil gestellt. Entsprechend der Komplexität des Instrumentes kann man die Steuerung in verschiedene funktionelle Gruppen gliedern.

### 6.6.1 Elektronik zur Signalerzeugung und-verarbeitung

Die Signalerzeugungs- und verarbeitungselektronik (IUP Bremen) dient zur Ansteuerung der beiden Diodenlaser sowie zur Vorverarbeitung der aufgenommenen spektroskopischen Daten. Sie beinhaltet die zum Betrieb des Spektrometers notwendigen Lasertreiber, Ansteuerungen zur Lasertemperaturstabilisierung, einen Funktionsgenerator zur Signalmodulation sowie mehrere Verstärker zur Signalaufbereitung. Die komplette Steuerung befindet sich in einem modifizierten 19"-Rack (Abb. 6.26). Die am IUP Heidelberg entwickelte Stromversorgung bestand in einer ersten Version aus insgesamt 40 Lithium-MnO<sub>2</sub>-Zellen, die eine nominelle Gesamtkapazität von 1200 Wh hatten. Neben den guten Tieftemperatureigenschaften besitzt dieser Zellentyp eine hohe Strombelastbarkeit, was aufgrund der hohen Impulsbelastung durch die Pulsweitenmodulation der Heizungsansteuerung von Vorteil ist. Die Batteriespannung liegt in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur zwischen 20 V und 30 V. Spannungsregler erzeugen daraus unterschiedliche, stabilisierte Betriebsspannungen für die einzelnen Baugruppen. Die erste Version der Stromversorgung war auf eine Betriebszeit von 8-16 Stunden ausgelegt. Für die hohe Anzahl von Batterien wurde daher ein eigenes Gehäuse verwendet. Nach den Erfahrungen des ersten Ballonfluges konnte die Anzahl an Batterien jedoch halbiert werden und diese zusammen mit der Spektrometersteuerung in einem gemeinsamen Gehäuse untergebracht werden.

Wie bereits in Kapitel 4 erläutert, hängt die Empfindlichkeit einer Messung von der Qualität ab, mit der eine Absorptionslinie auf einem gewonnenen Rohsignal aufgelöst werden kann. Um den Dynamikbereich der AD-Wandler besser auszunutzen und damit die Empfindlichkeit des Spektrometers vergrößern zu können, wird in der Ansteuerung das Prinzip der *dynamischen Differenzverstärkung* verwendet [41]. Zum besseren Verständnis sei an dieser Stelle nochmals auf das optische Layout (S. 58) verwiesen. Die drei optischen Absorptions- ( $I$ ), Hintergrund- ( $I_0$ ) und Line-lock-Signale ( $I_{LL}$ ) werden durch Photodetektoren in elektrische Signale umgesetzt (Abb. 6.25). Nach einer ersten Vorverstärkung erhält man die in (2) schematisch dargestellten Signale, deren Intensitäten von der Qualität der Optik und der Güte der Spektrometerjustage abhängen. In der nächsten Stufe (3) werden sie einem sogenannten AGC-Verstärker (AGC: automatic gain control) zugeführt. Durch eine automatische Anpassung des Verstärkungsfaktors liegt die mittlere Signalintensität aller drei Signale unabhängig von auftretenden Signalschwankungen auf einem Spannungslevel von 1,2 V. Das während der Ballonflüge aufgezeichnete Verstärkersteuersignal wurde später auch zur Beurteilung der mechanischen Stabilität der entwickelten Herriott-Zelle herangezogen (vgl. S. 82). Nach Abzug des ebenfalls angepassten, vom  $I_0$ -Detektor aufgenommenen Hintergrundsignals erhält man das vorverarbeitete Absorptionssignal (4). Durch diese dynamische Verstärkeranpassung steht der volle Dynamikbereich der AD-Wandler zur Aufnahme der Absorptionslinie zur Verfügung, da der ursprünglich große, konstante Signalhinter-



grund gegen Null geht.

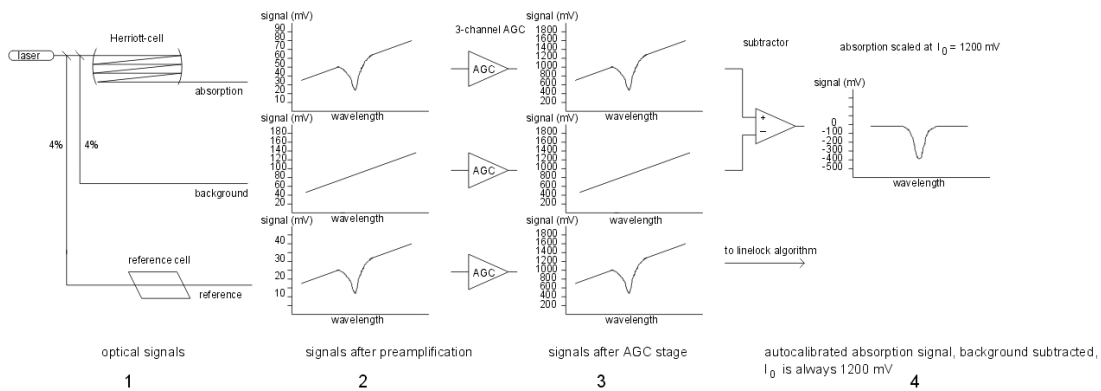


Abb. 6.25: Signalverlauf der dynamischen Differenzverstärkung [43].

### 6.6.2 Bordrechner

Der Bordrechner (IUP Heidelberg [24]) nimmt die vorverarbeiteten analogen Daten auf und wertet diese nach einer AD-Wandlung aus. Die aufgenommenen Rohdaten werden für eine spätere Auswertung im Rechner aufgezeichnet. Aufgrund der begrenzten Datenübertragungsrate (9600 bps) werden die Daten in reduzierter Form auch per Telemetrie zum Boden übertragen und können dort bewertet werden. Im Falle eines Totalverlustes besteht so zumindest die Möglichkeit, einen Teil der Daten auszuwerten.

Aufgrund der bereits erwähnten Anforderungen an das Instrument wurden zum Aufbau des Rechners kompakte Industrierechnerkomponenten im PC-104-Format verwendet. Der Rechner setzt sich aus folgenden Komponenten zusammen:

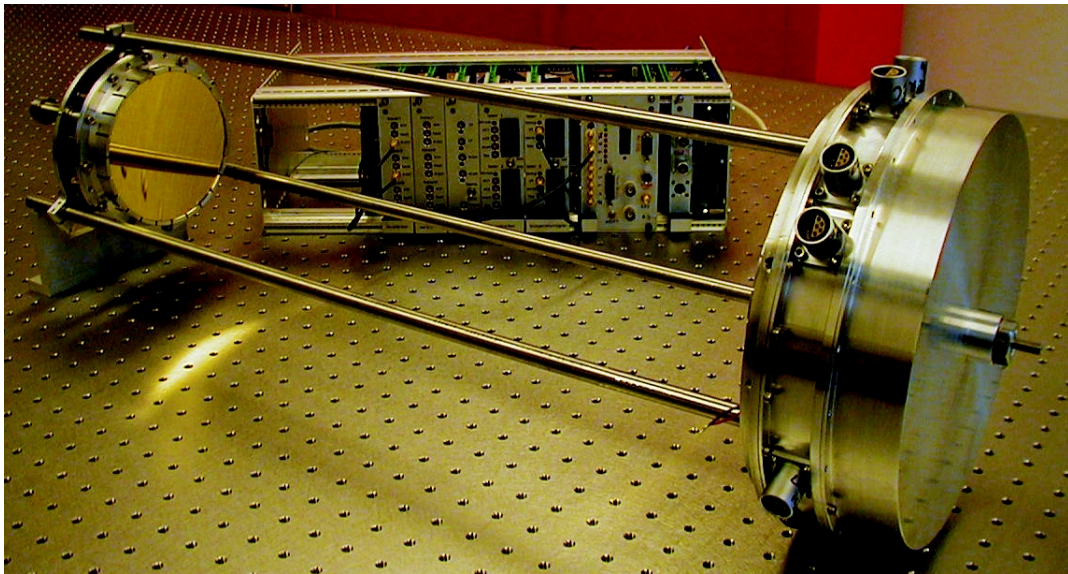
- Mainboard: Typ Seco M411 im PC-104-Format, CPU AMD 5x86 mit einer maximalen Taktfrequenz von 133 MHz, 8 MB RAM,
- Massenspeicher: aus Stabilitätsgründen wurde auf eine mechanische Festplatte verzichtet. Zur Speicherung der Messdaten wird eine IDE-Flashdisk im 2,5"-Format mit einer Kapazität von 224 MB verwendet (Typ Silicon Tech SLFLD-224),
- Analog-Digital-Wandler: Zur Aufzeichnung der spektroskopischen Daten wird ein 16 BIT AD-Wandler im PC-104-Format mit 16 Eingangskanälen verwendet. Die Summenabtastrate beträgt 100 kHz,
- ein weiterer 16 Bit-AD-Wandler im PC-104-Format mit einer Abtastrate von 40 kHz wird zur Aufnahme weiterer Sensordaten, wie z.B. von Druck- und Temperaturdaten verwendet (Typ Diamond DMM-32),
- ein 12-Bit-Digital-Analog-Wandler wird zur Ansteuerung der verschiedenen Spektrometerfunktionen benutzt.

Der Laserstrom wurde mit einer Frequenz von 220 Hz moduliert. Die Aufnahme der insgesamt sechs Photodetektorsignale erfolgte mit ca. 95 kSamples/s. Die Signale wurden je nach Flugphase 5 bis 100 mal gemittelt, die resultierende Zeitauflösung lag zwischen 0,2 und 1,5 s. Zur Abtastung eines Scans wurden 216 Messpunkte aufgenommen.

Der Bordcomputer läuft aufgrund der hohen Zuverlässigkeit unter dem Betriebssystem *Real Time Linux* (RTLinux) mit der Kernelversion 2.0.37.RT.1.1 [44]. Die Spektrometersteuersoftware besteht aus zwei Modulen. Die Ausführung zeitkritischer Aufgaben, wie z.B. die Aufnahme der spektroskopischen Messdaten und deren Mittelung, die Stabilisierung der Laserwellenlängen und die Aufnahme von Druck- und Temperaturdaten erfolgt in einem so genannten *Real-Time-Module*. Dieses Softwaremodul erlaubt ein paralleles Auslesen der AD-Wandler und dadurch die exakte zeitliche Zuordnung der Messdaten. Nicht zeitkritische Aufgaben werden von einem so genannten *Host-Programm* ausgeführt. Dazu gehört z.B. die Ansteuerung der verschiedenen Heizungen.

Die aufgenommenen spektroskopischen Daten werden in reduzierter Form zusammen mit allen Betriebsparametern über eine Telemetrieverbinding zum Boden gesendet. Mit Hilfe eines entsprechenden Kontrollprogramms erfolgt dort eine erste Auswertung der Daten während des Fluges.

## 6.7 Technische Daten des entwickelten TDL-Spektrometers



**Abb. 6.26:** Photo des entwickelten TDL-Ballonspektrometers. Die komplette Steuerelektronik inkl. Datenaufzeichnungsrechner befindet sich in dem gezeigten 19"-Rack. Die Abbildung zeigt das Instrument mit dem Deckel, der eine optionale Gasfüllung ermöglicht. Die Länge des Spektrometers beträgt ca. 75 cm.

Da das Spektrometer von Grund auf neu entwickelt wurde, konnten alle konstruierten Komponenten optimal auf die Aufgabenstellung hin angepasst werden. Die Länge des Spektrometers beträgt inkl. Langwegzelle, aller weiteren optischen Komponenten, der Laser und Detektoren nur 75 cm. Der Durchmesser des Spektrometerkopfes beträgt nur 25 cm, die Herriott-Zelle hat einen Durchmesser von ca. 15 cm.

Mit Hilfe der neu entwickelten Herriott-Zelle ist es erstmalig möglich, gleichzeitig zwei verschiedene Absorptionsstrecken für unterschiedlich starke Absorber einzustellen. Bei einer Basislänge von 55 cm betragen die Längen der Absorptionsstrecken 75 m bzw. 36 m.

Dank der konsequenten Leichtbauweise konnte trotz der erforderlichen Stabilität eine Masse von nur 6,6 kg für den optischen Teil realisiert werden. Damit macht die Masse dieser Baugruppe nur 35 % der Gesamtmasse des Spektrometers aus, die inkl. Steuerung und Stromversorgung knapp unter 20 kg liegt. Dies bedeutet eine Verbesserung gegenüber den Mindestanforderungen um 50 % (vgl. S. 43). Trotz des beachtlichen Resultats sind noch kleinere Verbesserungen denkbar. Zusätzliche Gewichtseinsparungen sind insbesondere auf der Seite der Elektronik möglich. Durch eine höher integrierte Bauweise sowie durch die Verwendung von leichteren Verbindungskabeln zwischen der Spektrometeroptik und der Ansteuerung ließen sich wahrscheinlich weitere 2 kg einsparen.

Auch die Entwicklung von Diodenlasern ist während der Konstruktion des beschriebenen Spektrometers weiter fortgeschritten. Mittlerweile sind z.B. fasergekoppelte Diodenlaser, die sich auch für absorptionspektroskopische Messungen von Methan eignen ( $1,6 \mu\text{m}$ ), relativ günstig verfügbar. Diese Laser können in einem Gehäuse zusammen mit der restlichen Elektronik untergebracht werden, ohne dass zur Stabilisierung der Wellenlänge eine zusätzliche Heizung des Spektrometerchassis notwendig ist. Zudem ist es möglich, fasergekoppelte Strahlteiler zu verwenden, wodurch ein Teil der Umlenkspiegel entfallen kann. Aufgrund des unterschiedlichen optischen

Layouts kommt eine Umstellung auf fasergekoppelte Laser aber einer Neukonstruktion gleich.

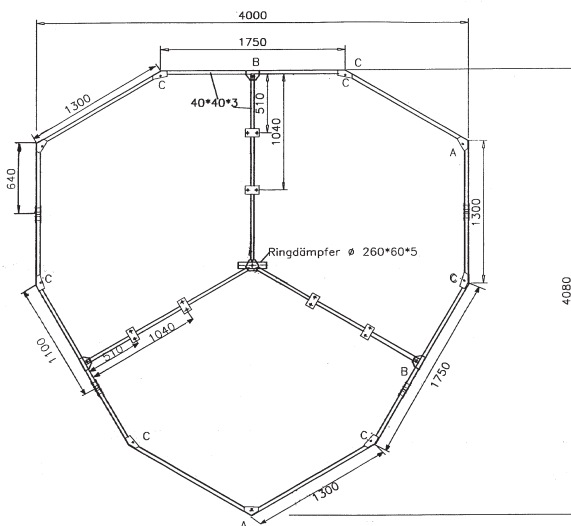
Die Ergebnisse der ersten Messkampagnen mit den erzielten Nachweisgrenzen werden im folgenden Kapitel erläutert.

## 7. Messkampagne

Die ersten Tests des neu entwickelten TDL-Spektrometers zur Messung atmosphärischer Methan- und Wasserkonzentrationen erfolgten in Kooperation mit dem Forschungszentrum Jülich (FZJ). Zusammen mit dem vom FZJ betriebenen *Fast In Situ Stratospheric Hygrometer* (*FISH*, [13]) und dem kryogenen Probensammler *BONBON* [16] der Universität Frankfurt fanden Messungen an Bord der *TRIPLE*-Ballongondel statt. Die Organisation und Durchführung des Ballonfluges erfolgte durch die CNES (Centre National d'Etudes Spatiales), die u.a. in Aire sur l'Adour (Südwestfrankreich) einen Ballonstartplatz unterhält.

### 7.1 Spektrometerintegration und Messflug

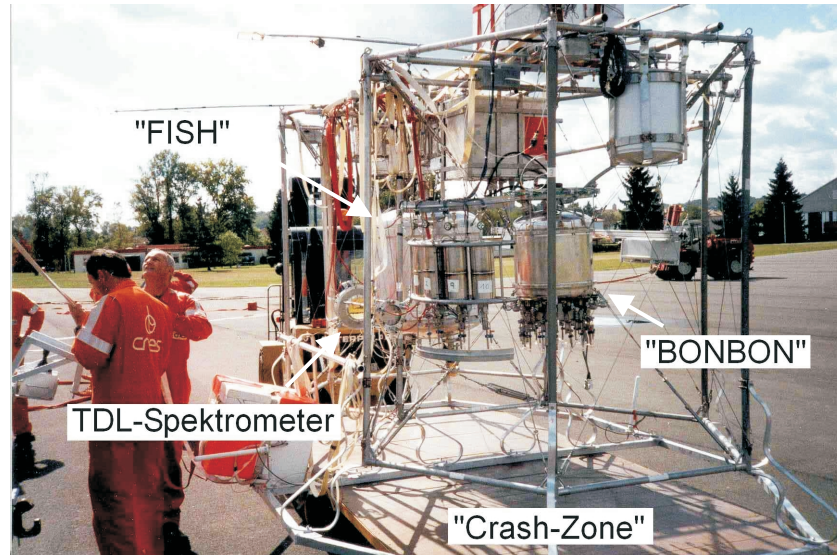
Die *TRIPLE*-Ballongondel besteht aus einem Aluminiumrahmen mit einer Grundfläche von ca.  $4 \times 4 \text{ m}^2$  und einer Höhe von ca. 2,30 m (Abb. 7.1). Der Rahmen setzt sich aus drei teilbaren Segmenten zusammen ( $\Rightarrow$  *TRIPLE*), so dass eine Anpassung der Gondelgröße an die Anzahl und Abmessungen der verwendeten Messinstrumente möglich ist. Die Masse der Gondel beträgt je nach Konfiguration zwischen 400 kg und 600 kg. Zum Schutz der Instrumente vor zu großen mechanischen Belastungen bei der Landung ist der untere Teil der Gondel als „Crash-Zone“ ausgelegt. Spezielle Aluminiumprofile nehmen dabei durch Verformung einen Teil der kinetischen Energie auf.



**Abb. 7.1:** Aufsicht der *TRIPLE*-Ballongondel. Der Rahmen hat eine Höhe von ca. 2,30 m. Während des ersten TDL-Fluges wurden nur zwei der drei Segmente verwendet. (Quelle: FZJ)

Die Wahl der Einbauposition des TDL-Spektrometers in der Ballongondel erfolgte unter Berücksichtigung der Hauptinstrumente. Während das eigentliche Spektrometer (die Langwegzelle mit den weiteren optischen Komponenten) auf mittlerer Höhe in der Gondel befestigt wurde, wurden die Spektrometersteuerung und die Stromversorgung davon getrennt im oberen Teil der Gondel untergebracht (Abb. 7.2). Dadurch ist gewährleistet, dass eventuell auftretende Ausgasungen dieser Baugruppen während des Sinkfluges der Gondel nicht durch die Luftströmung an den Instrumenten vorbei geführt werden und es zu einer Verfälschung der Messergebnisse kommt. Das Spektrometer wurde am Rand der Gondel montiert, um die Probennahme der zentral ange-

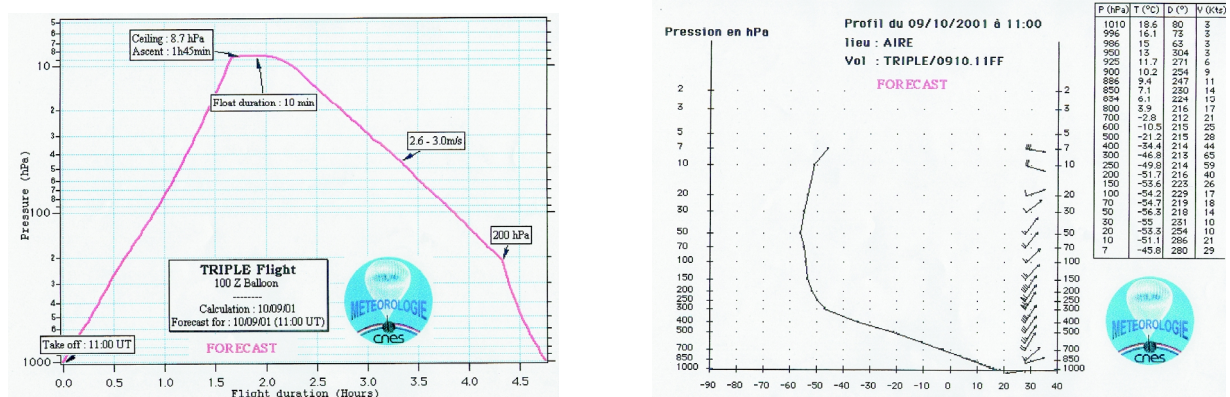
brachten anderen Instrumente nicht zu stören. Die Befestigung erfolgte mit Hilfe von zusätzlichen Dämpfungselementen in horizontaler Lage, um eine gute Durchströmung der Multireflexzelle zu gewährleisten.



**Abb. 7.2:** Position des entwickelten TDL-Spektrometers, des Lyman- $\alpha$ -Spektrometers *FISH* und des kryogenen Probensammlers *BONBON* in der *TRIPLE*-Gondel kurz vor dem Start bei einer Messkampagne im September 2001. Anhand der Abbildung kann man sehr gut die Größenverhältnisse der verschiedenen Instrumente abschätzen.

### Vorbereitung und Durchführung eines Ballonfluges

Vor dem Ballonstart erfolgte eine ausführliche Wetterberatung durch einen Meteorologen der CNES. Neben den zu erwartenden Temperaturen wurden auch die Höhenwinde berechnet, so dass eine voraussichtliche Flugtrajektorie erstellt werden konnte. Abbildung 7.3 zeigt das vorausgesagte Flugprofil und die Höhenwinde der Messkampagne 2001. Die Windgeschwindigkeit sollte an diesem Tag bis zu 65 Knoten erreichen.



**Abb. 7.3:** Vorausgesagtes Flugprofil (links) und Windgeschwindigkeiten für den Flug 2001 (rechts).

Nach den letzten Startvorbereitungen und Tests wurden alle Instrumente von den externen

Stromversorgungen und Datenleitungen getrennt und die Telemetrie in Betrieb genommen. Die Ballonhülle, die sich in der Stratosphäre aufgrund der Druckabnahme auf ein Volumen von bis zu  $150.000 \text{ m}^3$  ausdehnen kann, wurde in voller Länge auf dem Boden ausgelegt und ein kleiner Teil davon mit Hilfe einer arretierbaren Umlenkrolle abgetrennt. Dieser kleine Teil wurde anschließend über fest mit der Hülle verbundene Zuleitungen mit Helium befüllt (nach einem Unfall mit dem wesentlich günstigerem Wasserstoff wird auch bei wissenschaftlichen Ballonen Helium verwendet). Die Ballongondel war durch ein ca. 100 m langes Seil, an dem sich auch ein Transponder und ein Radarreflektor für die Luftfahrtüberwachung sowie drei Fallschirme befanden, mit der Hülle verbunden. Um zu verhindern, dass die Gondel während des Starts über den Boden gezogen wird und dabei Schaden nimmt, wurde sie mit Hilfe von zwei kleinen Hilfsballonen in der Schwebelage gehalten (Abb. 7.4). Durch Entfernen der Umlenkrolle erfolgte die Freigabe der teilweise gefüllten Hauptballonhülle. Gleichzeitig wurde die Gondel freigegeben und damit der Start eingeleitet. In einer Höhe von ca. 100 m fand die Trennung der beiden Hilfsballons von der Gondel statt. Um zu verhindern, dass sie weiter unkontrolliert aufsteigen, wurden sie in der Luft geöffnet.

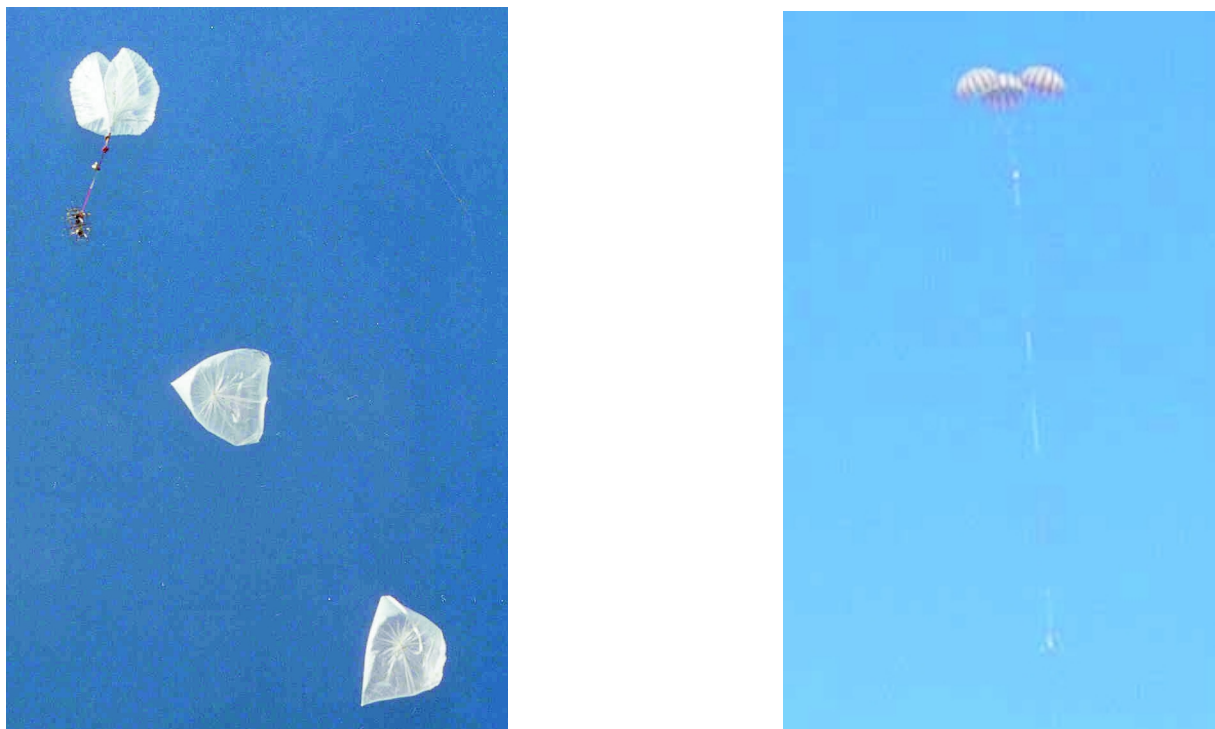


**Abb. 7.4:** Während des Füllvorganges wird die Ballonhülle durch eine entfernbare Umlenkrolle am Boden gehalten. Die Gondel wird durch zwei Hilfsballone in der Schwebelage gehalten, um zu verhindern, dass sie beim Start über das Gelände gezogen wird.

Der gesamte Ballonflug wurde per Telemetrie von einem Kontrollraum aus verfolgt. Durch die Möglichkeit, ferngesteuert Gas oder Ballast abzulassen, konnte die vertikale Geschwindigkeit des Ballons in Grenzen gesteuert werden. Bei einem zuvor gewählten Druck stellte sich ein Gleichgewicht zwischen Auf- und Abtrieb ein, so dass der Ballon nicht mehr weiter stieg. Um ein Ausgasen der Ballonhülle zu ermöglichen, wurde diese Höhe für 10-15 Minuten gehalten („Float“). Im Anschluss daran wurde per Telemetriebefehl Gas abgelassen und ein kontrollierter Sinkflug eingeleitet. In einer Höhe von ca. 12 km wurde die Ballonhülle von der Gondel getrennt

(„Separation“) und das Gas abgelassen um einen weiteren Aufenthalt im kontrollierten Luftraum der Zivilluftfahrt zu verhindern. Aus geometrischen Gründen bestand während der letzten Phase der Landung kein Funkkontakt zur Gondel, so dass sie nicht verfolgt werden konnte.

In Abhängigkeit von den Windverhältnissen kann die Gondel während eines vier- bis fünfstündigen Fluges mehrere Hundert Kilometer weit abgetrieben werden. Die Ballongondel landete unkontrolliert mit Hilfe von drei Fallschirmen. Die Ortung der Gondel erfolgte mit Hilfe eines GPS-Systems durch ein *Recovery-Team*, wobei auch ein Hubschrauber hinzugezogen wurde.



**Abb. 7.5:** Links: Der Ballon mit der TRIPLE-Gondel kurz nach dem Start. Die beiden Hilfsballone sanken nach der Trennung zu Boden. Rechts: Die Landung erfolgte mit Hilfe von drei Fallschirmen.

Nach dem ersten durchgeführten Testflug nahm die Gondel bei der Landung keinen größeren Schaden. Allerdings landete die Ballonhülle wenige Kilometer entfernt in einer Starkstromleitung, was den totalen Stromausfall einer nahe liegenden Stadt zur Folge hatte. Nach dem zweiten Ballonflug im September 2002 wurde die Gondel nach der Landung von den Fallschirmen noch mehrere Hundert Meter über den Boden gezogen. Neben einer weiteren Stromleitung wurden dabei auch fast alle Instrumente der Gondel beschädigt. An dem TDL-Spektrometer war ein Austausch der drei Multireflexzellenrohre notwendig. Die Optik innerhalb des Spektrometerkopfes war jedoch noch justiert.

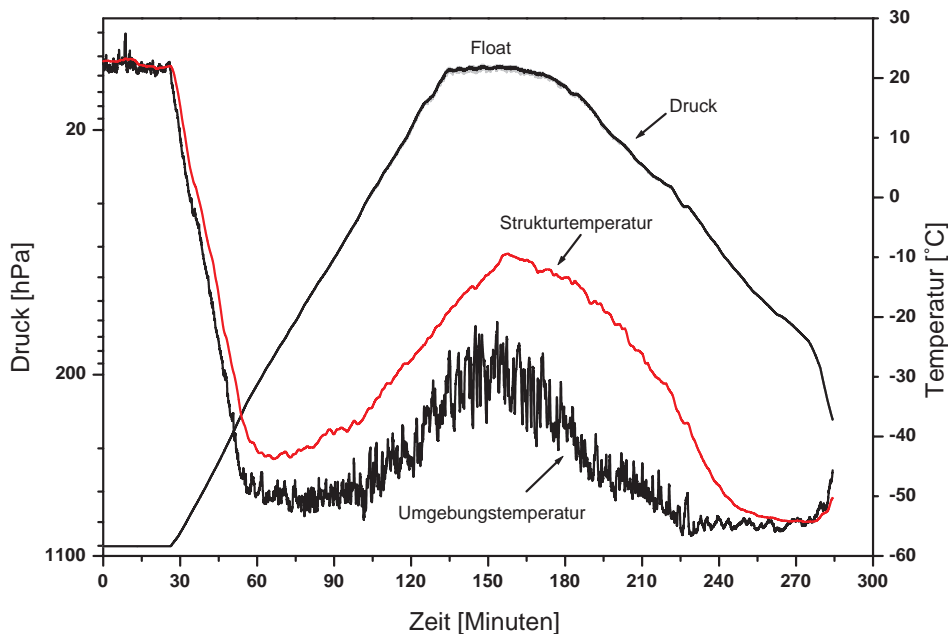
## 7.2 Flugdaten

Während des Aufstieges stellt das auf der Ballonhülle adsorbierte Wasser ein großes Problem dar. Aufgrund der hohen Luftfeuchtigkeit am Boden und der großen Oberfläche zieht der Ballon eine Wasserschlepp hinter sich her, die durch die Anströmung der Luft den Instrumenten zugeführt wird. Aus diesem Grund fand nach Erreichen der Zielhöhe ein sog. „Float“ statt. Der Ballon wurde für einen Zeitraum von ca. zehn Minuten in einer konstanten Höhe gehalten, während



der er ausgasen konnte. Die Messungen fanden während des kontrollierten Abstiegs statt. Dabei wurde der Ballon von unten angeströmt und mitgeführtes Wasser so von den Instrumenten weg geleitet.

Während der beiden ersten Testflüge wurden neben den eigentlichen spektroskopischen Daten eine Reihe von Instrumentenparametern aufgenommen. Dazu gehören z.B. die Temperaturen an verschiedenen Stellen des Spektrometers und der Elektronik sowie die Steuersignale der verwendeten AGC-Verstärker. Anhand dieser Daten konnte überprüft werden, ob die Auslegung des Spektrometers korrekt war. Insbesondere der während eines Fluges auftretende Temperaturverlauf an den verschiedenen kritischen Stellen, wie z.B. der Langwegzelle oder im Inneren des Spektrometerkopfes, ließen sich bei der Entwicklung nur schwer abschätzen. Ein weiterer kritischer Punkt war die mechanische Belastung bzw. die auftretenden Beschleunigungsänderungen während des Starts und der Landung.



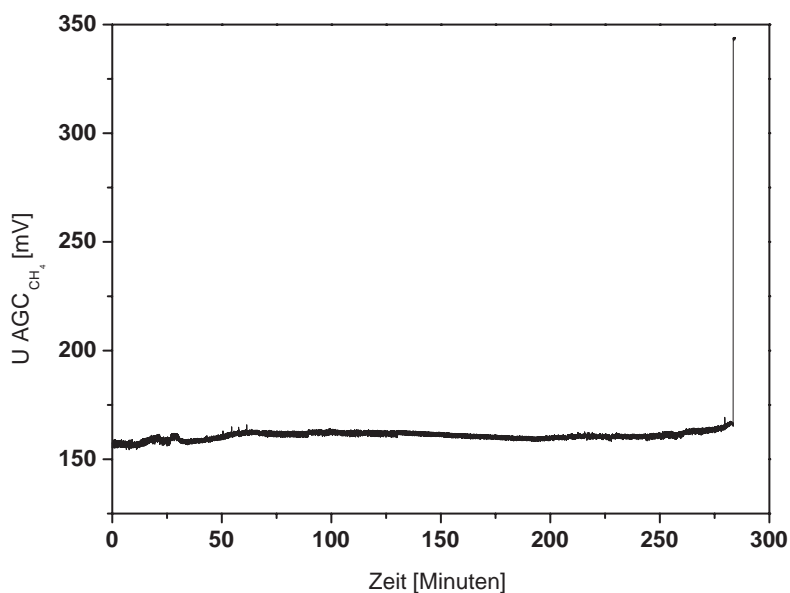
**Abb. 7.6:** Verlauf des ersten Testfluges des TDL-Spektrometers: Während des ca. fünfstündigen Fluges wurde eine Druckfläche von 11 hPa erreicht, was einer Flughöhe von 31,5 km entspricht. Während die Umgebungstemperatur auf bis zu  $-56\text{ °C}$  absank, kühlte sich die Struktur während des Durchquerens der Tropopause nur auf  $-43\text{ °C}$  ab.

Abbildung 7.6 zeigt die während des ersten Fluges aufgenommenen Temperaturen der Umgebungsluft und des Chassis. Der Lufttemperaturfühler sitzt zwischen den beiden Herriott-Spiegeln und befindet sich nicht in direktem thermischen Kontakt mit der Struktur der Zelle. An den Daten kann man erkennen, dass sich die Gondel während des Fluges wahrscheinlich sehr schnell (1 Hz) um die eigene Achse gedreht hat, so dass der Sensor in Intervallen dem Sonnenlicht ausgesetzt war. Die Lufttemperatur sank während des Durchquerens der kalten Tropopause auf  $-56\text{ °C}$  ab und stieg in der Stratosphäre in einer Höhe von 31,5 km wieder auf ungefähr  $-30\text{ °C}$  an.

Der Sensor zur Messung der Chassistemperatur sitzt auf der hinteren Herriott-Spiegelhalte-

rung. Aufgrund der thermischen Masse konnte deren Temperatur der der Umgebungsluft nicht vollständig und nur zeitlich versetzt folgen. Mit steigender Höhe vergrößerte sich die Differenz zwischen den beiden Temperaturen, da die aufgenommene Wärme durch den reduzierten Druck nicht mehr so gut abgeführt werden konnte.

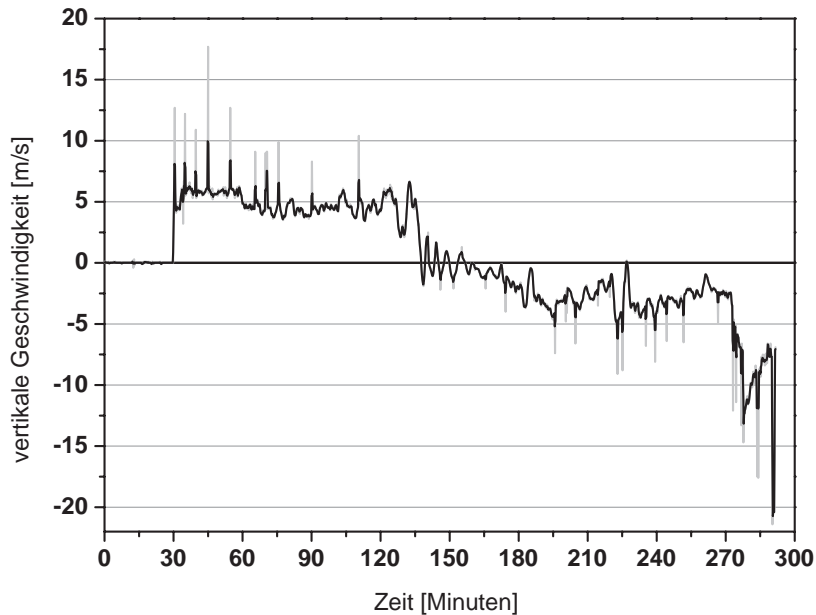
Das Verhalten der Langwegzelle kann durch das aufgezeichnete Steuersignal des AGC-Verstärkers beurteilt werden (vgl. S. 72). Durch eine automatische Anpassung des Verstärkungsfaktors werden die aufgenommenen Signale auf einem konstanten Pegel gehalten. Ändert sich die Basislänge der Multireflexzelle über den berechneten Bereich hinaus, so wird der auszukoppelnde Strahl an der Öffnung des Spiegels begrenzt, woraufhin die Transmission sinkt. In diesem Fall vergrößert der AGC-Verstärker seinen Verstärkungsfaktor, um die Signalintensität wieder dem ursprünglichen Niveau anzupassen. Auf Abbildung 7.7 ist das Steuersignal des AGC-Verstärkers zu sehen, der das Signal des Methan-I-Detektors verstärkt. Anhand des konstanten Verlaufs über die gesamte Flugdauer kann man erkennen, dass sich die Justage der Herriott-Zelle nicht verändert hat. Der Signalausschlag am Ende des Fluges erfolgte aufgrund der recht harten Landung, die natürlich auch eine kurze Dejustage der Optik mit sich brachte.



**Abb. 7.7:** Steuersignal des AGV-Verstärkers während des Ballonfluges: Hätte sich die entwickelte Herriott-Zelle dejustiert, würden aufgrund von Transmissionsabweichungen Änderungen im AGC-Steuersignal auftreten. Der Ausschlag gegen Ende tritt bei der (harten) Landung auf.

Auf Abbildung 7.8 ist der vertikale Geschwindigkeitsverlauf während des ersten Ballonfluges gezeigt. Man erkennt, dass nach einem relativ schnellen Aufstieg mit einer Geschwindigkeit von ca. 5 m/s der so genannte *Float* folgte. Nach ca. zehn weiteren Minuten erfolgte der langsame, kontrollierte Abstieg mit einer Geschwindigkeit von 2-3 m/s. Anhand der Änderungen der Vertikalgeschwindigkeit kann man sehen, dass die aufgetretenden Beschleunigungen nicht nur bei der Gondelseparation und Landung enorm sind. Schon beim Ballonstart wirken starke Kräfte auf das Spektrometer ein, so dass direkt zu Beginn eines Fluges die Gefahr eines Totalausfalls besteht.

Die Tatsache, dass das Spektrometer bis jetzt zwei Flüge annähernd unbeschädigt überstanden hat und sogar die Langwegzelle noch nach der ersten Landung justiert war, kann als Zeichen für eine korrekte mechanische Auslegung des Instrumentes gewertet werden.



**Abb. 7.8:** Vertikale Gondelgeschwindigkeit während der ersten Ballonmesskampagne (schwarze Linie: gleitendes Mittel über 30 s). Insbesondere nach der Ballonseparation gegen Ende des Fluges treten starke Beschleunigungen auf.

### 7.3 Messergebnisse

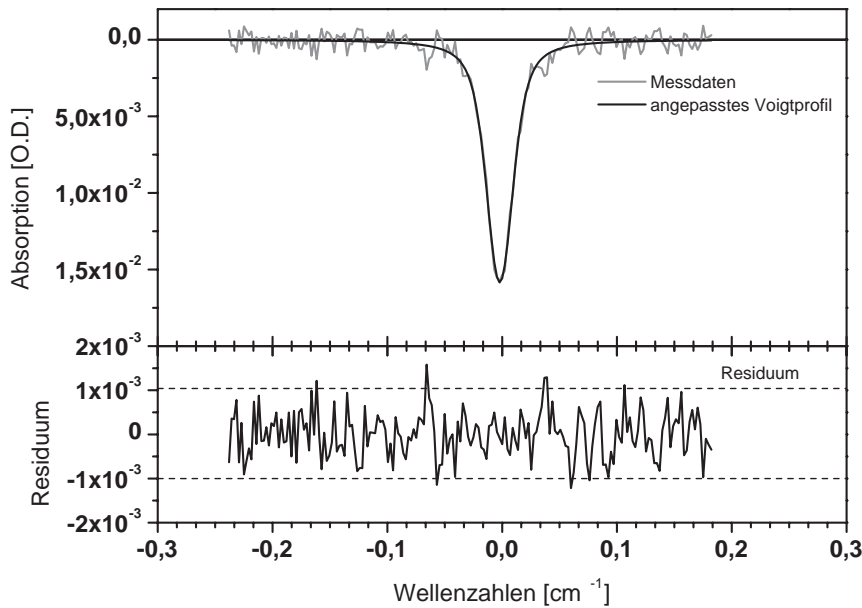
Im folgenden Abschnitt werden die spektroskopischen Messdaten des zweiten Testfluges, der im September 2002 in Aire sur l'Adour stattfand, erläutert [24].

Die beiden Abbildungen 7.9 und 7.10 zeigen exemplarisch zwei aufgenommene Absorptionsprofile sowie die daran angepassten Modellfunktionen von Wasser und Methan bei einem Druck von 50 mbar (entspricht einer Höhe von ca. 20 km). Anhand der Residuen zwischen den Messdaten und der angepassten Voigtfunktion lässt sich eine minimal nachweisbare Absorption (MDA) von  $1 \times 10^{-3}$  O.D. für Wasser und von  $2 \times 10^{-4}$  O.D. für Methan ermitteln.

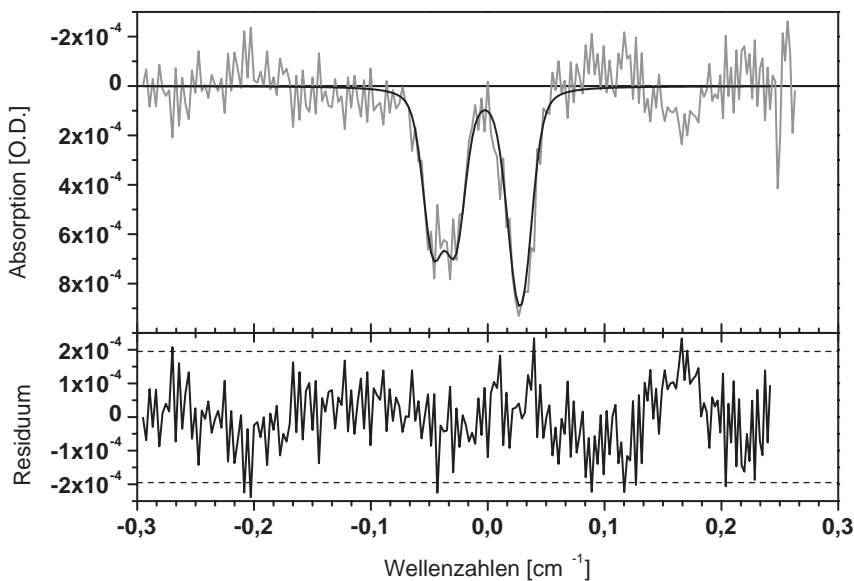
Der deutliche Unterschied ist nicht erstaunlich, da bei der Auslegung der Herriott-Zelle das Spotmuster für die Methanmessung hinsichtlich auftretender Interferenzeffekte optimiert wurde (vgl. S. 50). Dies spiegelt sich auch in dem höherfrequenten Rauschen des Methanresiduums wider. Aufgrund der Entscheidung, zwei unterschiedlich lange Absorptionsstrecken innerhalb einer Zelle zu ermöglichen, konnte das Spotmuster jedoch nur für einen Strahlengang optimiert werden. Auf der anderen Seite konnte durch die kürzere Wasserabsorptionsstrecke die optische Dichte so weit reduziert werden, dass Messungen auch noch deutlich unter der Hygropause möglich waren.

Aus den Residuen der während des Fluges aufgenommenen Scans berechnen sich in Abhängigkeit von der Höhe unterschiedliche Nachweisgrenzen. Sie liegen bei hohen bis mittleren Drücken bei 300 ppbv und bei kleinen Drücken unter 20 hPa bei 1 ppmv ( $2 \sigma$ ). Die Methannachweisgrenzen liegen je nach Druck zwischen 100 ppbv und 1,2 ppmv. Da das Absorptionssignal bei steigender Flughöhe kleiner wird, steigen die Nachweisgrenzen mit sinkendem Druck an. Aufgrund der Aufspaltung der Methanlinie in drei Einzellinien (vgl. Abb. 7.10) wirkt sich dieser Effekt besonders deutlich bei der Methanmessung aus.

Die Zeitaufösung der Messungen wurde durch Änderungen der Mittelungen dynamisch der



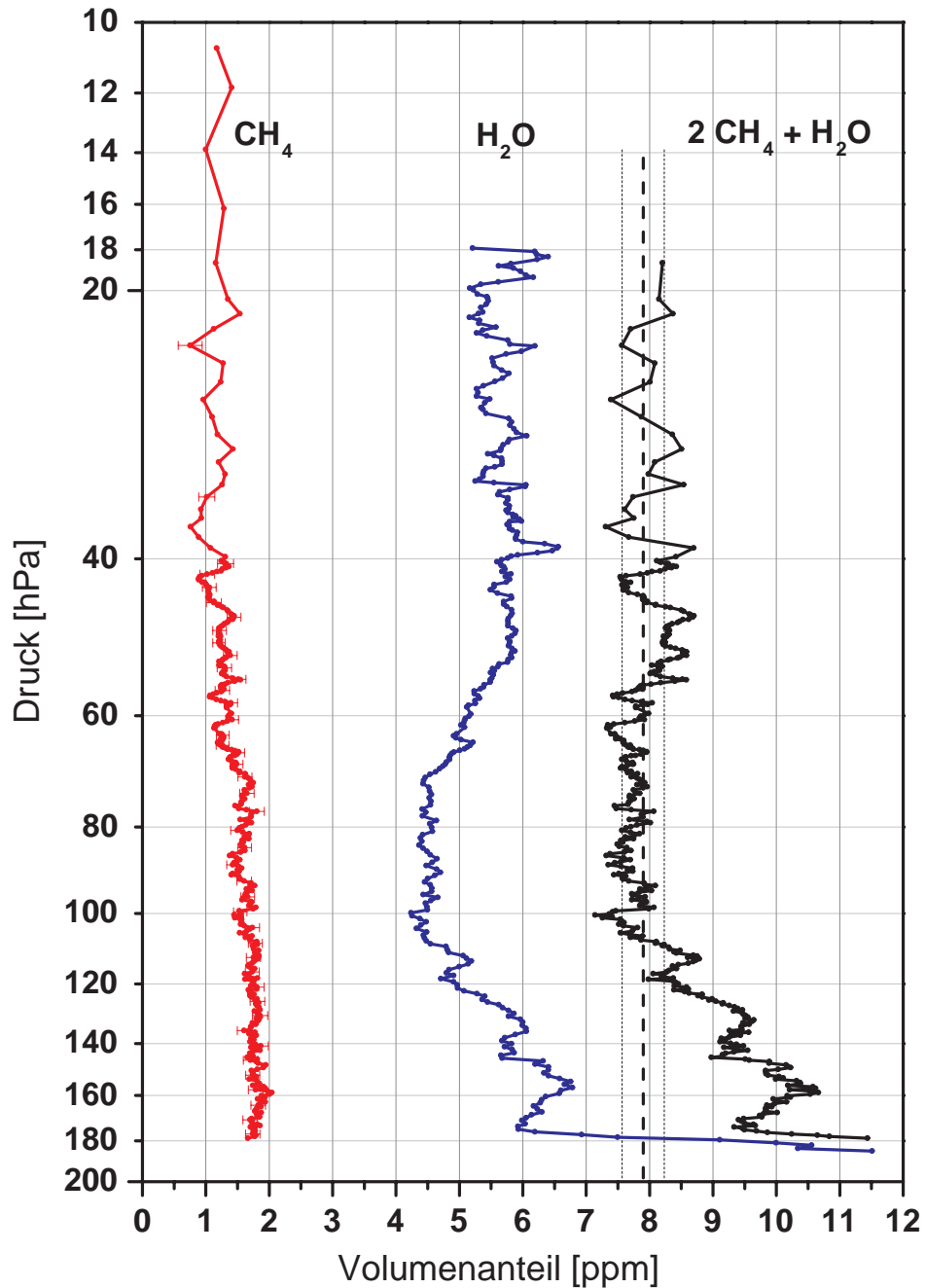
**Abb. 7.9:** Aufgenommenes Wasserabsorptionsprofil bei einem Luftdruck von 50 hPa. Die aus der Standardabweichung ( $2\sigma$ ) berechnete Auflösung des Spektrometers liegt bei  $1 \times 10^{-3}$  O.D.



**Abb. 7.10:** Aufgenommenes Methanabsorptionsprofil bei einem Luftdruck von 50 hPa. Die aus der Standardabweichung ( $2\sigma$ ) berechnete Auflösung des Spektrometers liegt bei  $2 \times 10^{-4}$  O.D.

Flugtrajektorie angepasst. In geringen Höhen (große Drücke) lag die Zeitauflösung bei 0,2 s und reduzierte sich auf 1,5-10 s in mittleren Höhen. Die Daten, die bei Drücken kleiner 20 hPa aufgenommen wurden, mussten zusätzlich gemittelt werden, um keinen zu großen statistischen Fehler zu erhalten. Die Zeitauflösung reduzierte sich dadurch auf 52 s bzw. 200 s.

Das aus den aufgenommenen Daten erhaltene vertikale Konzentrationsprofil von Wasser und Methan zeigt Abbildung 7.11.

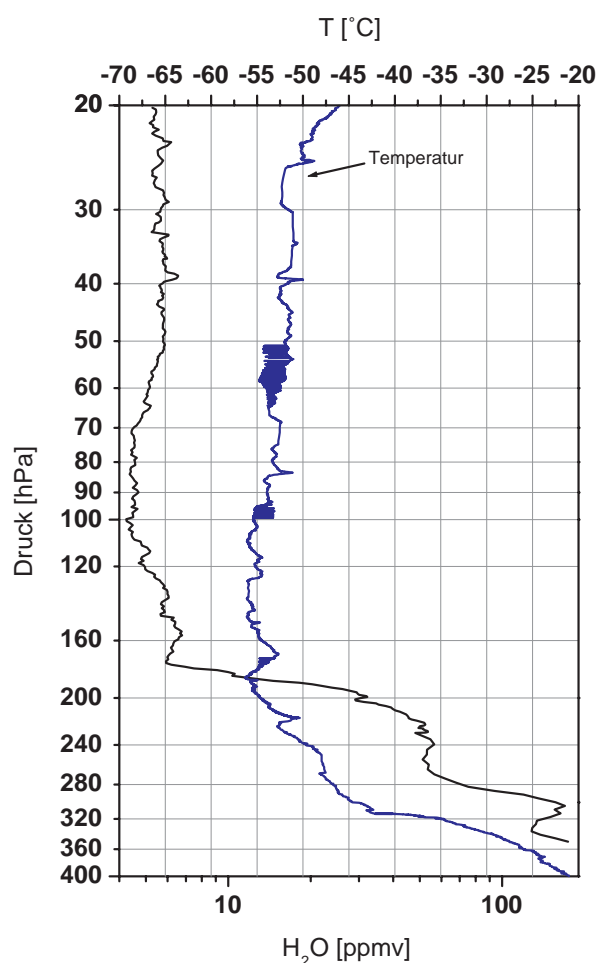


**Abb. 7.11:** Volumenmischungsverhältnisse von Methan und Wasserdampf, die im September 2003 in Frankreich gemessen wurden.

Oberhalb der Tropopause ab einem Druck von ca. 180 hPa nimmt das Mischungsverhältnis von Methan wie erwartet von  $1,8 \pm 0,22$  ppm auf  $1,2 \pm 0,36$  ppm stetig ab. Im vertikalen Konzentrationsprofil von Wasser hingegen erkennt man die Ausbildung der Hygropause in einem Druckbereich zwischen 100 hPa und 70 hPa. Der anschließende Anstieg der Wasserkonzentra-

tion mit der Höhe auf  $5,5 \pm 0,64$  ppm ist auf die Oxidation von Methan zurückzuführen und entspricht phänomenologisch den Erwartungen. Abbildung 7.12 zeigt die gemessenen Wassermischungsverhältnisse unterhalb der Tropopause und die zugehörigen Temperaturen.

Der Erhalt des Gesamtwasserstoffs (*engl.: total hydrogen*), der gemäß  $\Sigma H_2 = 2 CH_4 + H_2O$  definiert ist, lässt sich durch Summierung der gemessenen Wasser- und Methanmischungsverhältnisse überprüfen. Streng genommen muss dabei auch der Anteil von  $H_2$ -Molekülen berücksichtigt werden. Da jedoch auf der einen Seite nur sehr wenige  $H_2$ -Messungen verfügbar sind und sich das Mischungsverhältnis als annähernd konstant herausgestellt hat ( $[H_2] \sim 0,5$  ppmv), wird häufig das Gesamtwasser angegeben. Die Messungen ergaben oberhalb der Hygropause wie erwartet einen relativ konstanten Wert von 7,9 ppmv mit einer Standardabweichung ( $2\sigma$ ) von  $\pm 0,66$  ppmv.



**Abb. 7.12:** Gemessene Wassermischungsverhältnisse und zugehörige Temperaturdaten.

Unter der Annahme, dass stratosphärisches Methan vollständig zu Wasser oxidiert wird und dass darüber hinaus gemessenes Wasser aus der Troposphäre stammt, erhält man aus der Auftragung der Methan- gegen die Wasserkonzentration eine Gerade mit einer Steigung von -2. Der Schnittpunkt dieser Geraden mit dem Wert der troposphärischen Methankonzentration bestimmt den troposphärischen Wassereintrag in die Stratosphäre.

Beim Auftrag der während der zweiten Ballonmesskampagne im September 2002 gemessenen

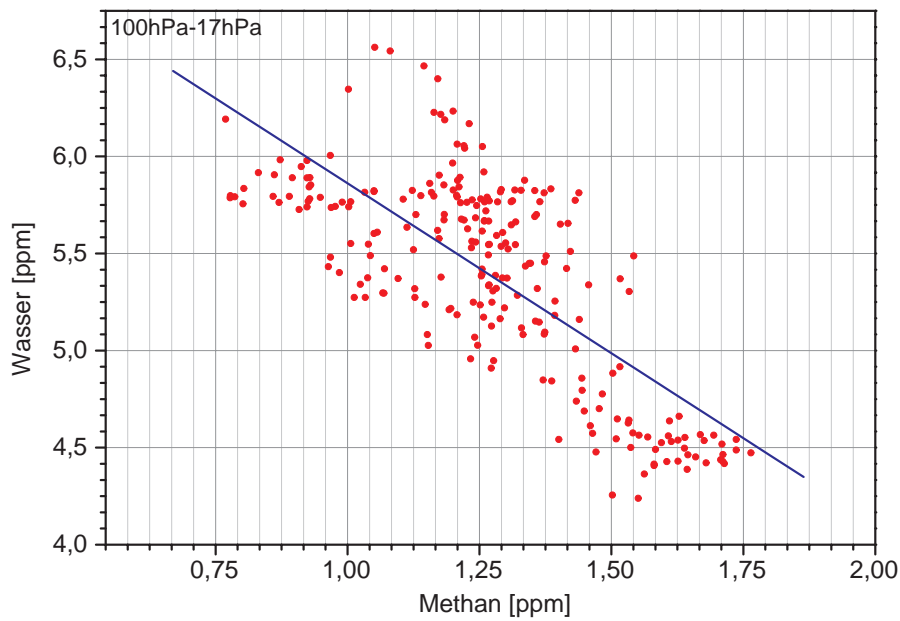


Abb. 7.13:

Werte ergibt sich oberhalb der Hygropause im Druckbereich von 100 hPa bis 17 hPa ein differentiell Konzentrationverhältnis Wasser/Methan von  $1,75 \pm 0,1$ . Im Vergleich zu Messungen, die im Jahr 1993 zur gleichen Jahreszeit durchgeführt wurden ( $2,1 \pm 0,83$ ) [45], ist dieser Wert kleiner, liegt aber noch innerhalb der in der Literatur angegebenen Fehlergrenzen. Der durch die TDL-Messungen ermittelte Wert des troposphärischen Wassereintrages liegt bei  $4,65 \pm 0,1$  ppmv, was sich ebenfalls mit den Literaturdaten von  $3,9 \pm 1,0$  ppmv [45] deckt.





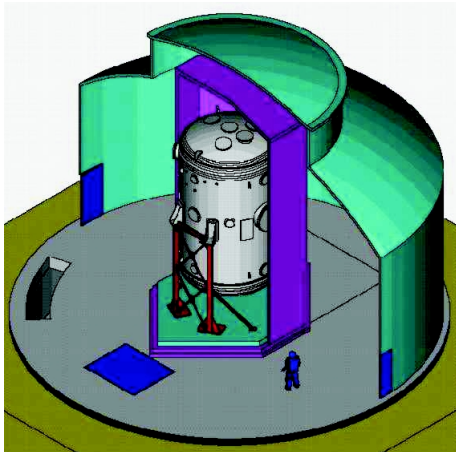
## 8. Wassermessungen in der Aerosolkammer *AIDA*

### 8.1 Die Aerosolkammer *AIDA*

Am Institut für Meteorologie und Klimaforschung (IMK) des Forschungszentrums Karlsruhe (FZK) werden in der weltweit einmaligen Aerosolkammer *AIDA* (Aerosol Interactions and Dynamics in the Atmosphere) Untersuchungen zur Bildung von Aerosolpartikeln und deren Einfluss auf das Klimageschehen durchgeführt. Zur Untersuchung von homogenen und heterogenen partikelinduzierten Prozessen die zur Bildung von Wolken führen, können die atmosphärischen Randbedingungen in dem dortigen Aerosolreaktor simuliert und untersucht werden. Messungen an freien Wolken scheiterten bisher an relativ großen Fehlern bei In-situ-Messungen, da sich einzelne Wolkenelemente nicht über einen längeren Zeitraum verfolgen lassen und daher nur statistische Aussagen über größere Volumina und Zeiträume möglich sind. Da die Partikelentstehung und das Partikelwachstum dynamische, mit Temperatur- und Druckänderungen verknüpfte Prozesse sind, können während des Experiments auch die physikalischen Parameter entsprechend variiert werden.

#### 8.1.1 Aufbau der *AIDA*

Die Aerosolkammer *AIDA* ist in einem eigenen runden Gebäude des FZK, das einen Durchmesser von 17 m und eine Höhe von 13 m hat, untergebracht. Der eigentliche Aerosolreaktor besteht aus einem Aluminiumzylinder mit einem Innendurchmesser von 4 m, einer Höhe von ca. 7 m und einem Volumen von  $83,4 \text{ m}^3$  (Abb. 8.1).



**Abb. 8.1:** Schematischer Aufbau der Aerosolkammer *AIDA* des Forschungszentrums Karlsruhe. Der Aerosolreaktor ist von einer thermischen Isolierung umgeben, deren Innenvolumen temperiert wird. (Quelle: FZK)

Der Zylinder, dessen Innendruck zwischen 1 bar und  $10^{-2}$  mbar geregelt werden kann, befindet sich in einer thermisch isolierten Kammer. Die Luft im Inneren dieser Kammer kann durch Wärmetauscher auf Temperaturen zwischen  $-90 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $+60 \text{ }^\circ\text{C}$  geregelt werden. Durch Ventilation wird auf diese Weise die Wandtemperatur des Reaktors auf  $\pm 0,3 \text{ K}$  und die Temperatur des Gasinnenvolumens auf  $\pm 0,1 \text{ K}$  genau stabilisiert [47]. Um den Reaktor herum sind auf drei Arbeitsebenen L1 - L3 verschiedene Messinstrumente angebracht, zu denen auch eine auf der Höhe der Ebene L2 im Inneren des Reaktors angebrachte *White*-Multireflexzelle (vgl. Kap. 6.3.2) zur Durchführung optischer In-situ-Messungen gehört.

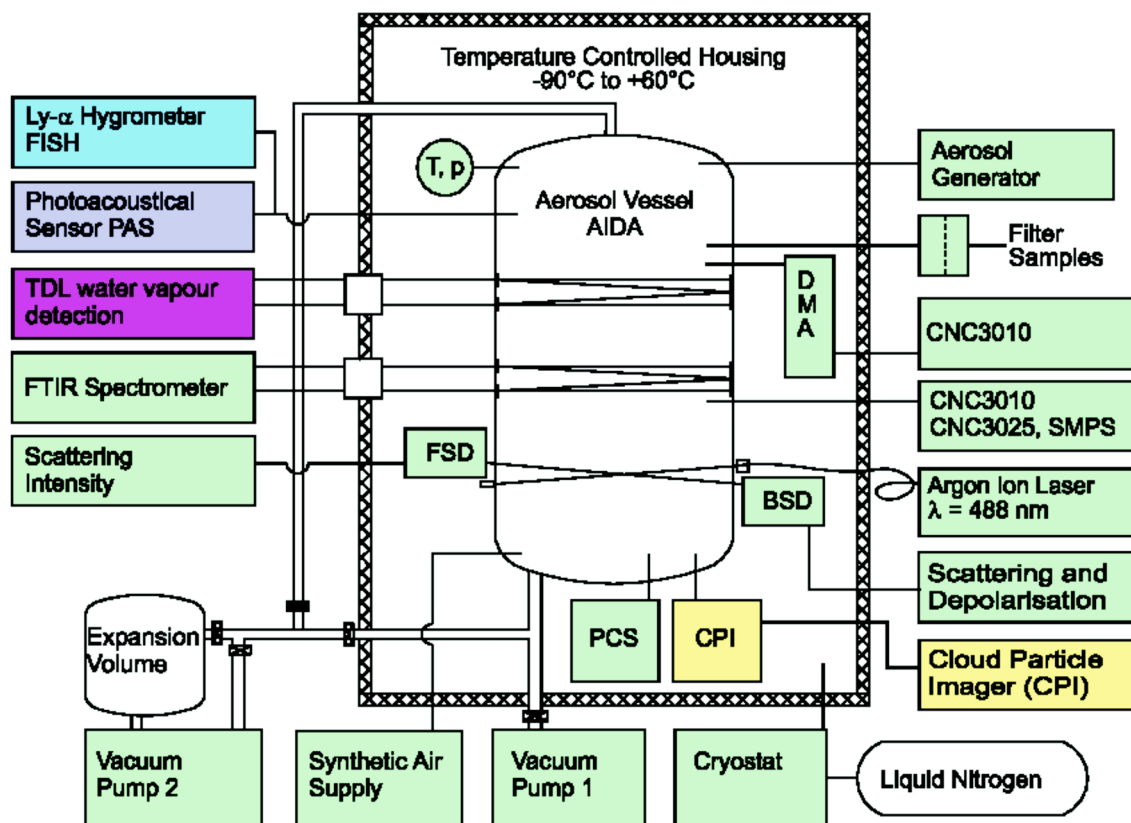


Abb. 8.2: Querschnitt durch die AIDA mit einer Darstellung der Instrumentenanordnung. Das entwickelte TDL-Spektrometer verwendet eine White-Multirefektionzelle auf der Ebene L2 als Absorptionsstrecke. (Quelle: FZK)

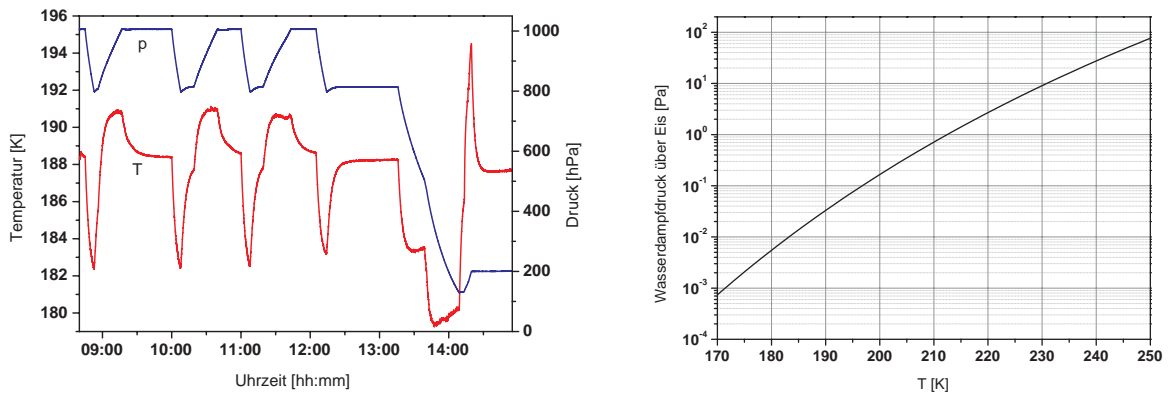
### 8.1.2 Versuchsablauf und Motivation

Der Ablauf eines Experimentes orientiert sich an den Verhältnissen, die auch zur Entstehung von stratosphärischen Wolken führen. Durch schnelle adiabatische Expansion kann analog zu den Verhältnissen in Lee-Wellen die Temperatur in wenigen Minuten abgesenkt werden. Dazu wird der Druck im Inneren des Aerosolreaktors um mehrere 100 mbar mit Hilfe von starken Pumpen oder durch Expansion in ein evakuiertes Volumen reduziert. Die Kühlrate wird dabei durch die Geschwindigkeit der Druckänderung bestimmt und beträgt bis zu 200 K pro Stunde. Zur Untersuchung heterogener Gefrierprozesse werden mit Hilfe verschiedener Teilchengeneratoren Kondensations- bzw. Kristallisationskeime erzeugt.

Ein Messzyklus beginnt mit der adiabatischen Expansion durch kontrollierte Druckabsenkung. Simultan mit dem Druck sinkt die Gastemperatur (Abb. 8.3). Die Änderungsgeschwindigkeit wird bei konstanter Druckabnahme schließlich durch den Wärmezufluss von den Wänden begrenzt, die infolge der hohen Wärmekapazität ihre Temperatur über den kurzen Zeitraum der Druckabsenkung von wenigen Minuten nicht ändern. Beim Beenden des Abpumpvorganges gleicht sich die Temperaturdifferenz zur Wand bei annähernd konstantem Druck wieder aus und die Gastem-

peratur nähert sich asymptotisch der Wandtemperatur an. Beim anschließenden Wiederbefüllen des Aerosolreaktors wird der Vorgang umgekehrt, d.h. die Temperatur steigt beim Druckanstieg über die Wandtemperatur und gleicht sich nach Erreichen des Endpunktes wieder der Wandtemperatur an.

Um die Wolkenentstehung zu untersuchen, wird die Atmosphäre im Aerosolreaktor zunächst mit Wasserdampf gesättigt. Dazu wird eine definierte Menge Wasser verdampft und der Reaktor anschließend langsam soweit abgekühlt, bis sich auf der Wand eine dünne Eisschicht gebildet hat. Diese steht mit der Gasphase im Gleichgewicht, d.h. die relative Luftfeuchtigkeit liegt knapp unter 100 %. Die absolute Wasserdampfkonzentration ist im reinen Wassersystem über die Wandtemperatur präzise definiert und kann aus den entsprechenden Literaturdaten berechnet werden [52].



**Abb. 8.3:** Druck- und Temperaturverlauf während eines Experiments (links), Wasserdampfpartialdruck über Eis zwischen 170 K und 250 K nach [52] (rechts).

Der bei der Leewellensimulation stattfindende Druckabfall reduziert nun zwar die Dichte der Wassermoleküle im Messvolumen, da der Dampfdruck aufgrund der Temperaturabsenkung jedoch schneller fällt, wird die Atmosphäre beim Abkühlen sehr schnell mit Wasser übersättigt, d.h. die relative Luftfeuchtigkeit übersteigt 100 %. Dies führt dazu, dass entweder spontan oder an den eingebrachten, als Kondensationskeim wirkenden Aerosolpartikeln die Bildung von Tröpfchen bzw. Eiskristallen einsetzt [48]. Die Partikelbildung und das folgende Partikelwachstum erfolgen zunächst vollständig auf Kosten des Gasphasenanteils. Dadurch sinkt unmittelbar nach dem Beginn der Partikelbildung sowohl die H<sub>2</sub>O-Konzentration in der Gasphase als auch die relative Feuchte. Fällt die Luftfeuchte unter den Grenzwert  $R_{nuc}$  für eine homogene Nukleation, stoppt die Bildung neuer Partikel, während das Wachstum bestehender Partikel mit reduzierter Geschwindigkeit andauert. Nähert sich die Gastemperatur durch Wärmetausch wieder der Wandtemperatur an, so sinkt damit auch gleichzeitig die relative Luftfeuchtigkeit, bis schließlich auch das Partikelwachstum zum Stillstand kommt, wenn die relative Feuchte unter 100 % sinkt. Die anschließende Druckerhöhung erfolgt durch das Einlassen von trockener synthetischer Luft. Der daraus resultierende Temperaturanstieg führt zum Schmelzen und Verdampfen der Partikel bis schließlich im thermodynamischen Gleichgewicht die ursprünglichen Bedingungen wieder hergestellt sind und ein neuer Zyklus beginnen kann.

An der AIDA wird nun versucht, möglichst simultan Daten für das genaue Verständnis der in diesen dynamischen Nicht-Gleichgewichts-Vorgängen ablaufenden Prozessen zu messen. Dabei

sind sowohl die thermodynamischen Daten als auch die zeitliche Entwicklung der Partikeldichte, der physikalisch-chemischen und optischen Eigenschaften der flüssigen bzw. festen Wolkenpartikel von Interesse. Seitens der Dynamik interessiert besonders, wann genau die Partikel zu gefrieren beginnen, von welchen Parametern dieser Zeitpunkt abhängt und auf welche Art und wie schnell die Partikel wachsen. Zur zeitaufgelösten Charakterisierung wird eine Vielzahl unterschiedlicher optischer und physikalisch-chemischer Analyseverfahren eingesetzt, zu denen z.B. ein FT-IR/NIR/VIS-Spektrometer, optische Partikelzähler, Aerosolmassenspektrometer und Streulicht- bzw. Depolarisationsmethoden gehören [47, 49, 50, 51].

Für ein Verständnis der Wachstumsprozesse von Wolkenpartikeln ist es jedoch besonders wichtig auch die chemischen Eigenschaften der Partikel und der sie umgebenden Atmosphäre zu ermitteln. Neben anderen Aerosolbildnern wie z.B.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Ruß spielt insbesondere Wasser eine entscheidende Rolle in der atmosphärischen Chemie.

Die Verteilung des Wassergehaltes auf die verschiedenen Phasen (fest, flüssig, gasförmig) lässt sich jedoch nur schwer bestimmen. Speziell zur Untersuchung der zwischen den Phasen auftretenden Transportprozesse während des Partikelwachstums wäre aber die genaue Kenntnis der Aufteilung des Gesamtwassergehalts in die verschiedenen Phasen wichtig.

Zu den Geräten, die zusammen mit dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten TDL-Spektrometer an einer gemeinsamen mehrwöchigen Messkampagne im Sommer 2002 beteiligt waren, gehören unter anderem ein kommerzielles Taupunktspektrometer (TPS, vgl. S. 14), ein Lyman- $\alpha$ -Spektrometer (FISH, vgl. S. 13) des Forschungszentrums Jülich sowie ein Photoakustikspektrometer (PAS). Der gemeinsame Nachteil aller drei Verfahren ist, dass sie auf eine Probennahme angewiesen sind, da das Gas in einer (streu-)lichtdichten (*FISH*, TPS) bzw. schalldichten (PAS) Zelle analysiert werden muss. Neben den sonst von extraktiven Verfahren bekannten Problemen wie Adsorption, geringer Antwortzeit etc. kommen speziell in diesem Fall bei der Untersuchung zwei- oder mehrphasiger Gasmischungen (mit wasserhaltigen Aerosolen und/oder Eispartikeln) Probleme hinzu, die auf Störungen des Phasengleichgewichts zurückzuführen sind. Wasser aus der Gasphase kann sich bei der Probennahme anlagern oder aus Partikeln freigesetzt werden. Eine präzise, dynamische Bestimmung des reinen Gasphasenanteils, wie er für die Bestimmung der Eisübersättigung erforderlich wäre, ist mit den vorhandenen Geräten daher nicht möglich. Zur Schaffung definierter Bedingungen wurden bisher bei der Probennahme alle Tröpfchen und Partikel verdampft, so dass alle Geräte das in allen drei Phasen zusammen enthaltene *Gesamtwasser* (total water) messen. Während des Zeitraums, in dem noch keine festen Eispartikel im Gasraum vorliegen, kann die Eisübersättigung bestimmt werden, wenn ein alternatives Messverfahren den Wassergehalt der Aerosolpartikel bestimmen kann.

Um diesen Mangel zu beheben, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Diodenlaserspektrometer für den hochempfindlichen *in situ* Nachweis von Wasserdampf in der Aerosolkammer *AIDA* entwickelt und in Zusammenarbeit mit dem Institut für Meteorologie und Klimaforschung des Forschungszentrums Karlsruhe während mehrwöchiger Experimente erfolgreich eingesetzt.

## 8.2 Entwicklung eines TDL- $\text{H}_2\text{O}$ -Spektrometers

Die Entwicklung eines geeigneten Spektrometers muss sich an den gegebenen Randbedingungen orientieren. Da während eines Experimentes im Aerosolreaktor Temperaturen zwischen 180 K und 300 K sowie Drücke zwischen 1000 hPa und 100 hPa auftreten, ist ein  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationsbereich von 5-6 Größenordnungen abzudecken. Gleichzeitig ist bei tiefen Temperaturen eine Nach-

weisgrenze von deutlich unter 1 ppmv H<sub>2</sub>O (besser wären 100 ppbv) anzustreben, während die Dynamik der Vorgänge eine Zeitaufösung im Bereich von unter 10 s diktiert. Im Gegensatz zu dem bereits beschriebenen Ballonspektrometer, das von Grund auf neu entwickelt werden konnte, mussten bei der Entwicklung des TDL-Spektrometers für die *AIDA* Rücksicht auf die bereits bestehende Instrumentierung genommen werden bzw. Teile davon in das Spektrometerkonzept integriert werden. Im Vergleich zur der Entwicklung des Ballonspektrometers besteht ein weiterer Unterschied darin, dass zwar im Messvolumen atmosphärische Bedingungen herrschen, das Messinstrument jedoch nicht in dieses Volumen eingebracht werden kann. Daher existiert eine Schnittstelle zwischen verschiedenen Teilen des experimentellen Aufbaus, die unter stark unterschiedlichen Bedingungen arbeiten müssen. Ein Punkt, der z.B. berücksichtigt werden musste, war die Tatsache, dass Messungen in einem sehr großer Temperaturbereich (Raumtemperatur bis -90 °C) stattfinden und daher die zu messende Spezies Wasser in höheren Konzentrationen in der Umgebungsluft als im Messvolumen vorhanden ist. Der Aerosolreaktor wird mit Hilfe von getrockneter, kalter Luft, die durch Ventilatoren innerhalb der begehbaren, thermisch isolierten Kammer umgewälzt wird, temperiert (Abb. 8.2). Ein Teil des aufgebauten Spektrometers befindet sich innerhalb dieser Zone, so dass die Ausdehnungskoeffizienten verschiedener Materialien und die temperaturabhängigen Elastizitäten von Kleb- und Dichtstoffen berücksichtigt werden mussten. Elektronische Komponenten, die temperaturabhängige Kennlinien haben, wie z.B. Diodenlaser, Detektoren, Verstärker und AD-Wandler, müssen gegen Temperatureinflüsse geschützt werden. Während schneller Evakuierungen des Reaktorgefäßes treten zudem starke Schwingungen auf, durch die die Justage von optischen Bauelementen beeinflusst werden kann. Zusätzlich entstehen in Abhängigkeit vom durchgeführten Messprogramm zeitweise Turbulenzen oder Eiskristalle innerhalb des Aerosolreaktors, wodurch die Transmissionseigenschaften negativ beeinflusst werden. Diese Faktoren spiegeln sich in der Signalqualität wieder und sie müssen bei der Datenauswertung berücksichtigt werden.

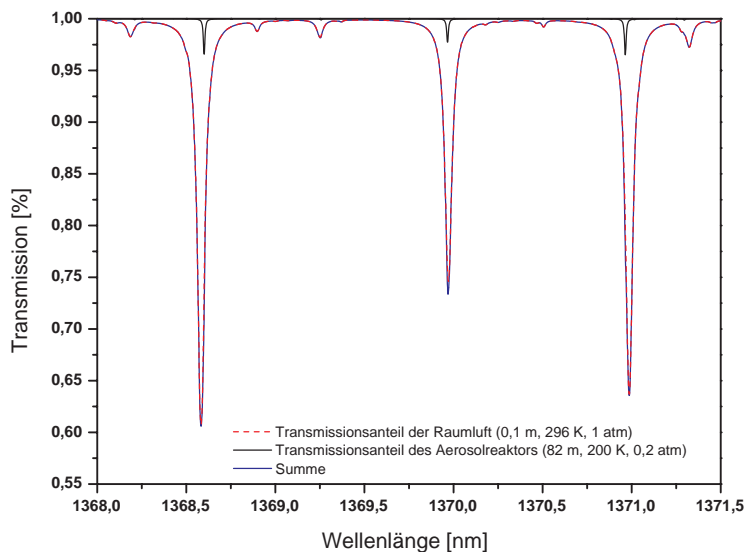
### 8.2.1 Aufbau eines TDL-H<sub>2</sub>O-Spektrometers

Im folgenden Kapitel wird der Aufbau des ersten an der *AIDA* eingesetzten TDL-Spektrometers zur Messung von Wasserdampf beschrieben. Ausgehend von der Lichtquelle werden alle verwendeten Komponenten beschrieben. Es wird weiter diskutiert, welche Faktoren Einfluss auf die Auslegung der einzelnen Baugruppen hatten.

#### Diodenlaser

Diodenlaser werden in der Regel in der Nähe der Raumtemperatur betrieben (vgl. S. 37). Wie bereits angeführt, treten während einer *AIDA*-Messkampagne im Probenvolumen Temperaturen bis zu -90 °C auf, die sich zudem während einer simulierten Leewelle noch dynamisch um ca. 8 K ändern. Daher beträgt die Differenz zwischen Laser- und Proben temperatur bis zu 110 K. Die bei Diodenlasern üblicherweise zur Stabilisierung der Wellenlänge verwendeten einstufigen Peltier-elemente (vgl. S. 31) können Temperaturdifferenzen in einer Größenordnung von 30 K abdecken. Daher ändert sich bei einer darüber hinaus gehenden Temperaturänderung die Emissionswellenlänge. Die entsprechend der Lasercharakterisierung zur Konzentrationsbestimmung gewählte Absorptionslinie kann deshalb nicht mehr vermessen werden. Ein Diodenlaser kann folglich nicht ohne zusätzliche Heizelemente über einen solch großen Temperaturbereich betrieben werden. Eine mögliche Lösung bestände darin, den Laser außerhalb der Kammer bei Raumtemperatur

zu betreiben und durch Fenster durch die thermische Isolierung hindurch in den Aerosolreaktor einzukoppeln. Bei Raumtemperatur absorbiert der hohe Wasseranteil in der Umgebungsluft (ca. 1,5 Volumenprozent bei 50 % rel. Feuchte) selbst auf wenigen Zentimetern freier Strecke jedoch so stark, dass der Signalanteil der Umgebungsluft für eine Messung der extrem kleinen Wasserkonzentrationen innerhalb des Reaktors zu groß ist. Erschwerend kommt hinzu, dass sich die Linienbreiten des Außenanteils und des Messvolumens bei Unterdruckmessungen unterscheiden und so eine Auswertung erschweren (Abb. 8.4).



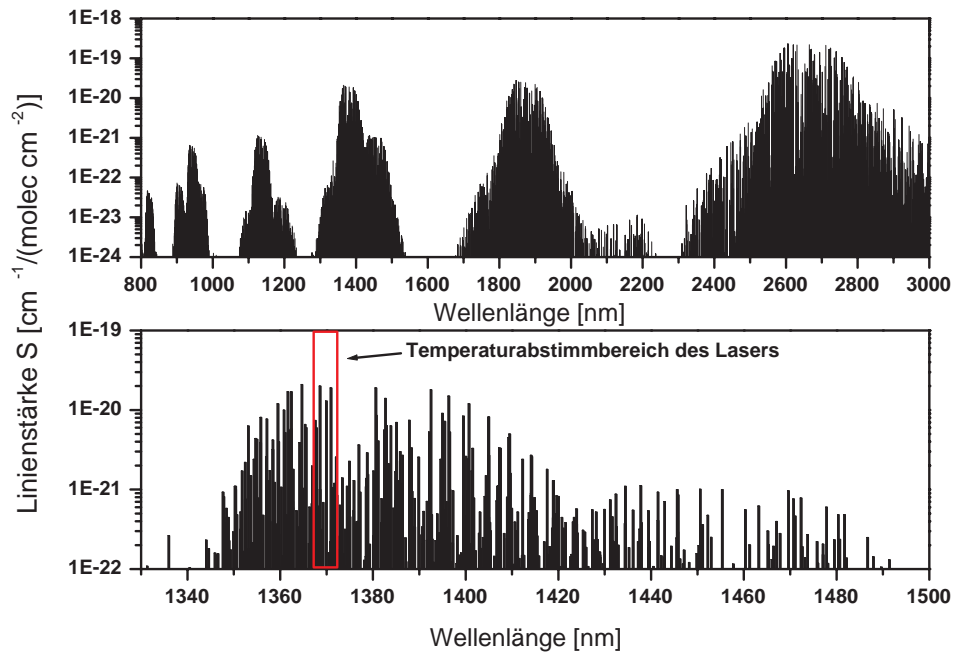
**Abb. 8.4:** Berechnete Transmissionsanteile für eine freie Strecke von 10 cm Länge in Raumluft bei 296 K und 1 atm sowie einer Strecke von 82 m Länge bei 200 K und 0,2 atm.

Ein eleganter Ausweg wurde durch die Verwendung eines fasergekoppelten Lasers (sog. „Butterflymodul“) gefunden. Diese Lasermodule sind durch die rasante Entwicklung des Telekommunikationsmarktes mit zunehmend verschiedenen Emissionswellenlängen erhältlich. Der Laser befindet sich während der Messungen außerhalb der kalten Zone und kann daher bei Raumtemperatur betrieben werden. Die Glasfaser wird durch die Isolationswandung hindurch in den kalten, mit trockener Luft gespülten Bereich geführt und der Laserstrahl in das Messvolumen eingekoppelt.

Zur Sicherstellung der geforderten Nachweisgrenze wurde die stärkste innerhalb des mit Kommunikationslasern zugänglichen Spektralbereichs liegende  $\text{H}_2\text{O}$ -Absorptionsbande bei  $1,37 \mu\text{m}$  herangezogen. Hierbei handelt es sich um die Überlagerung des  $\nu_1 + \nu_3$  Kombinationsbandes mit den  $2 \nu_1$  und  $2 \nu_3$  Oberbändern (symmetrische und asymmetrische Streckschwingungen).

Diese Absorptionsbanden sind zwar um den Faktor zwei schwächer als die Kombinationsbande bei  $1,8 \mu\text{m}$  und um eine Größenordnung schwächer als die Grundschwingungsbande bei  $2,8 \mu\text{m}$  (Abb. 8.5), aber es gibt für diesen Wellenlängenbereich sowohl leistungsstarke und günstige Laser als auch gute Detektoren und Glasfasern. Neben der Faserkopplung mit optischem Isolator ist ein Peltierelement und ein Thermistor zur Temperaturregelung sowie eine Monitordiode zur Leistungskontrolle in das Gehäuse der Lasers integriert.

Zur Auswahl von geeigneten Absorptionslinien wurde der Temperaturabstimmbereich des Lasers (NTT Electronics, Typ NLK1354STB, Ser.-Nr. 110260) mit Hilfe eines Wavemeters vermessen. Im Temperaturbereich zwischen  $5 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  konnte der Laser bei einem Betriebsstrom



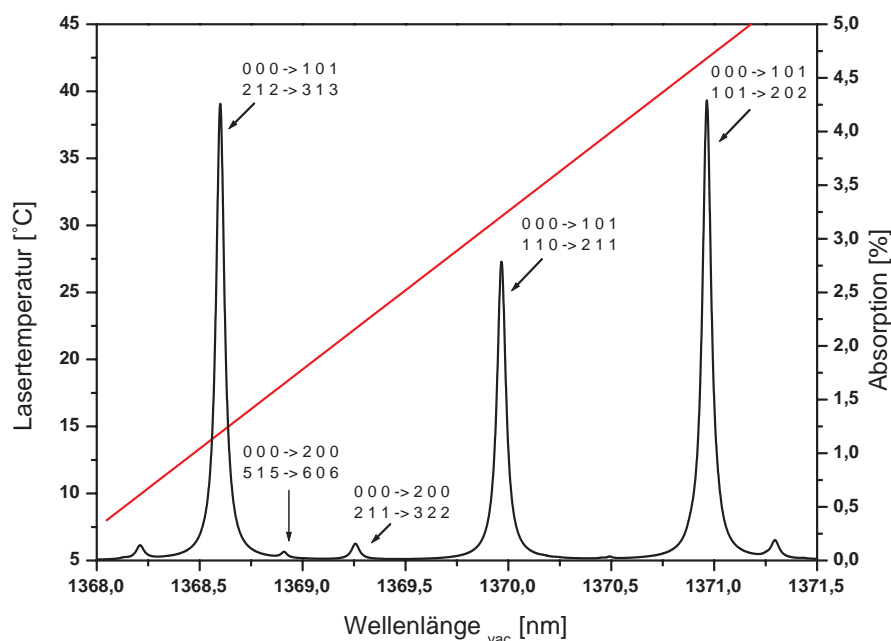
**Abb. 8.5:** Absorptionsbanden von Wasser im Bereich von 800 nm bis 3000 nm (oben). Dargestellt sind die Linienstärken  $S$  in Einheiten von  $[\text{cm}^{-1}/(\text{molec cm}^{-2})]$ . Unten sind die Linienstärken im Bereich des  $\nu_1 + \nu_3$  Kombinationsbandes bzw. der  $2\nu_1$  und  $2\nu_3$  Oberbänder aufgetragen. Die ausgewählten Linien für die *AIDA*-Messungen liegen bei 1370 nm.

von 44,9 mA zwischen 1368 nm und 1371,5 nm abgestimmt werden. Der Temperaturabstimmkoeffizient beträgt  $8,5 \times 10^{-2}$  nm/K.

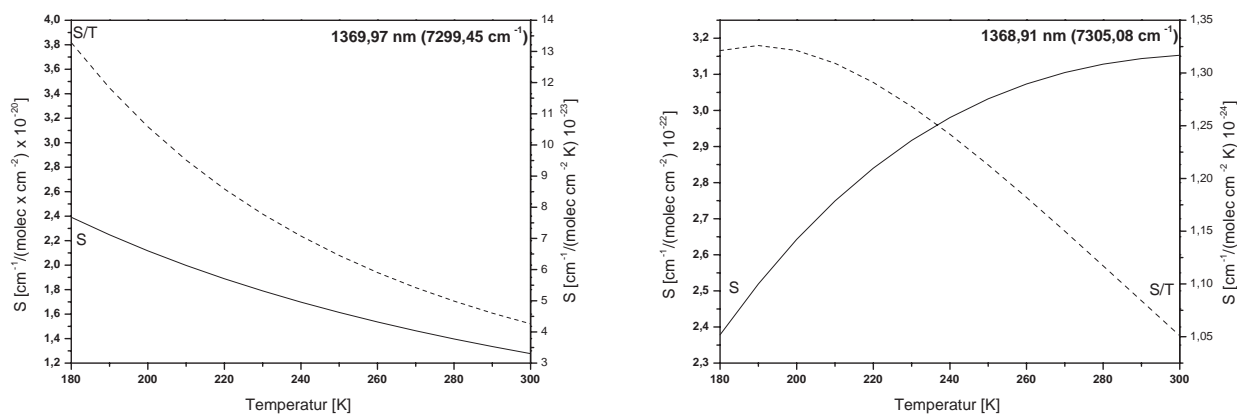
Innerhalb dieses Abstimmereiches sind mehrere Wasserabsorptionslinien verschiedener Stärke zugänglich. Abbildung 8.6 zeigt das für den zugänglichen Wellenlängenbereich mit Hilfe der HITRAN-Datenbank berechnete Linienstärkenspektrum mit den zugehörigen Übergängen. Durch Änderung der Betriebstemperatur des Lasers besteht daher die Möglichkeit, zur Messung kleiner Konzentrationen starke Absorptionslinien und zur Messung großer Konzentrationen schwache Absorptionslinien heranzuziehen und dadurch den Dynamikbereich des Spektrometers zu erhöhen. Für die Messungen an der *AIDA* wurden die Linien des  $\nu_1 + \nu_3$  Bandes ( $1, 1, 0 \rightarrow 2, 1, 1$ ) und des  $2\nu_1$  Bandes ( $5, 1, 5 \rightarrow 6, 0, 6$ ) benutzt (Abb. 8.6).

### Optisch-mechanischer Aufbau und Strahlengang

Die Lasersinglemodefaser (LWL) endet nach der Führung durch die Isolationswand in einem optische Stecker (APC/FC), so dass diese direkt mit einer entsprechenden Kollimationsoptik verbunden werden kann. Da der Stecker einen Schrägschliff von  $8^\circ$  hat, ist die LWL-Koppelachse schrägorientiert um das Strahlprofil des Lasers nicht zu beschneiden. Als Absorptionsstrecke wird die im Aerosolreaktor aufgebaute White-Multireflexionszelle verwendet, die eine Basislänge von 3,8 m hat. Die Brennweite der Laserkollimationsoptik wurde mit  $f = 25,7$  mm so gewählt, dass ein Zwischenfokus in der Ebene des vorderen White-Spiegels liegt und der Feldspiegel der Whitezelle möglichst großflächig ausgeleuchtet wird. Da dazu eine Optik mit relativ großer Brennweite notwendig ist, wurde eine Gradientenindexlinse (Schäfter + Kirchhoff GmbH, modifiziert) ver-



**Abb. 8.6:** Gegenüberstellung eines mit Hilfe der HITRAN-Datenbank berechneten Wasserabsorptionsspektrum ( $T=201$  K,  $p=1$  atm,  $l=82,28$  m) und des Temperaturabstimmbereiches des verwendeten DFB-Diodenlasers



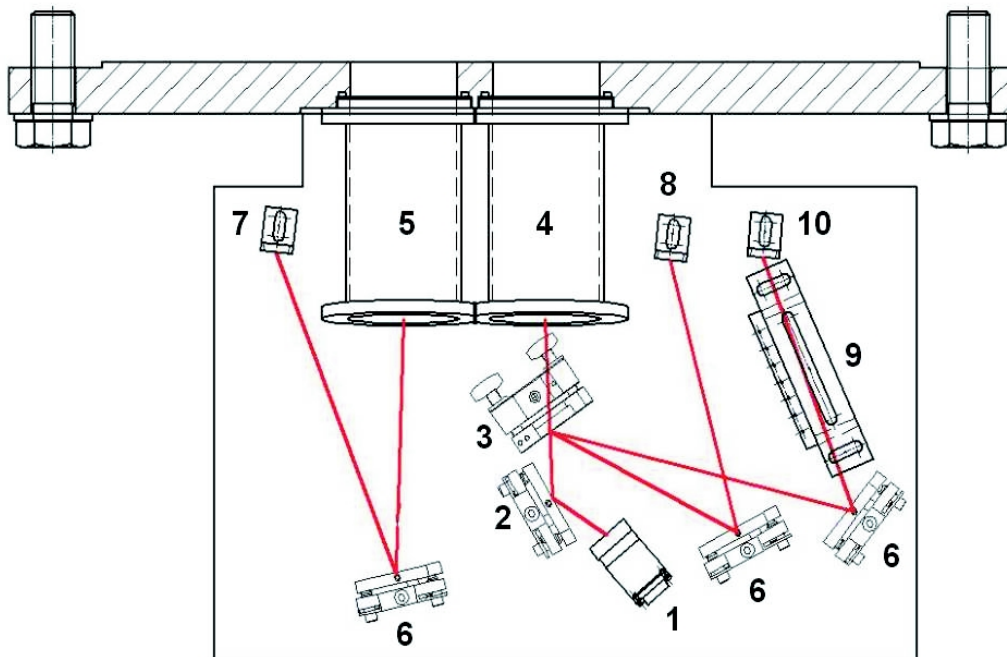
**Abb. 8.7:** Temperaturabhängigkeit der Linienstärken  $S$  der beiden benutzten Absorptionslinien (links:  $1369,97$  nm ( $7299$   $\text{cm}^{-1}$ ), rechts:  $1368,91$  nm ( $7305$   $\text{cm}^{-1}$ )).

wendet. Dadurch konnten zusätzliche optische Interferenzeffekte, die bei der Verwendung einer Anordnung mehrerer Linsen zum Erzielen dieser Brennweite entstehen können, vermieden werden. Die Optik wurde zur Unterdrückung von Reflexen mit einer Breitbandantireflexbeschichtung (980 - 1550 nm) versehen. Der Durchmesser des Laserspots auf dem Feldspiegel der White-Zelle beträgt ca. 50 mm.

In Zukunft sollen mit dem entwickelten Spektrometer auch andere Spezies gemessen werden, für die es möglicherweise keine geeigneten fasergekoppelten Diodenlasermodule gibt. Um den



Lichtweg außerhalb des Probenvolumens gering zu halten, wird es sich dann nicht vermeiden lassen, den Laser mit Hilfe einer zusätzlichen Temperaturstabilisierung innerhalb des kalten Raumes zwischen Aerosolreaktor und Isolationswand zu betreiben. Um die Laserwellenlänge durch Regelung der Betriebstemperatur zu stabilisieren, ist in einem Teilstrahlengang eine sog. *Linelock*-Küvette vorgesehen, deren Temperatur auch elektrisch geregelt werden kann. Durch die Messung der Absorptionslinie mit Hilfe eines separaten Detektors kann die Laseremissionswellenlänge auf die Absorptionslinie stabilisiert werden. Um diese Linelock-Küvette in den Strahlengang zu integrieren, muss dieser daher nach der Kollimationsoptik mit Hilfe eines Strahlteilers aufgespalten werden. Um den Aufbau sowohl möglichst flexibel als auch kompakt gestalten zu können, wurde nach den vor Ort gegebenen geometrischen Bedingungen eine optische Basisplatte (Edelstahl) entworfen und entsprechend der optischen Achse der White-Zelle an dem Aerosolreaktor befestigt. Die Auslegung der Basisplatte erlaubt durch eine Vielzahl von Befestigungsmöglichkeiten eine schnelle und trotzdem stabile Änderung der Strahlführung. Durch angebrachte elektrische Heizelemente und Pt-100-Temperaturfühler ist eine optionale Stabilisierung der Plattentemperatur möglich. Abbildung 8.8 zeigt den Strahlengang auf der Basisplatte.



**Abb. 8.8:** Strahlengang auf der Basisplatte des *AIDA*-TDL-Spektrometers, die direkt am *AIDA*-Druckgefäß befestigt wird

Die Laserglasfaser endet in der Kollimationsoptik (1). Der Laserstrahl wird durch einen Umlenkspiegel (2) durch einen keilförmigen Strahlteiler (3) in einen Hauptstrahl und in zwei Teilstrahlen mit einer Intensität von je 5 % aufgeteilt. Der Hauptstrahl wird durch ein im Winkel angebrachtes beheiztes Fenster in die White-Zelle eingekoppelt. Der Hauptstrahl wird nach dem Durchlaufen der White-Zelle durch ein zweites beheiztes Fenster (5) von einem Spiegel (6) auf den Signal-Detektor, der eine aktive Fläche mit einem Durchmesser von 3 mm hat, fokussiert.

Die beiden vom Strahlteiler ausgehenden Teilstrahlen werden über zwei Umlenkspiegel (6) auf

den  $I_0$ -Detektor sowie durch eine beheizte Line-lock-Küvette (9) auf den  $I_{LL}$ -Detektor gelenkt. Dieser Teilstrahlengang ist während der Messkampagne nicht genutzt worden.

Die Absorptionsstrecke kann durch Justage der White-Zelle auf eine maximale Länge von 254 m eingestellt werden. Da sich die White-Spiegel innerhalb des Aerosolreaktors befinden und der Raum zwischen Reaktor und Isolationswand für längere Justagetätigkeiten zu kalt ist, erfolgt die Justage der Absorptionsstrecke ferngesteuert über Schrittmotoren. Die Kontrolle der Langwegzellenjustage erfolgt mit Hilfe zweier CCD-Kameras, mit denen das Spotmuster auf den Spiegeloberflächen beobachtet werden kann. Da deren Empfindlichkeit bei der Messwellenlänge von 1369 nm zu gering ist, wird zur Justage der Zelle der NIR-Laser gegen einen anderen fasergekoppelten Laser, der im sichtbaren Bereich bei 660 nm emittiert, ausgetauscht.

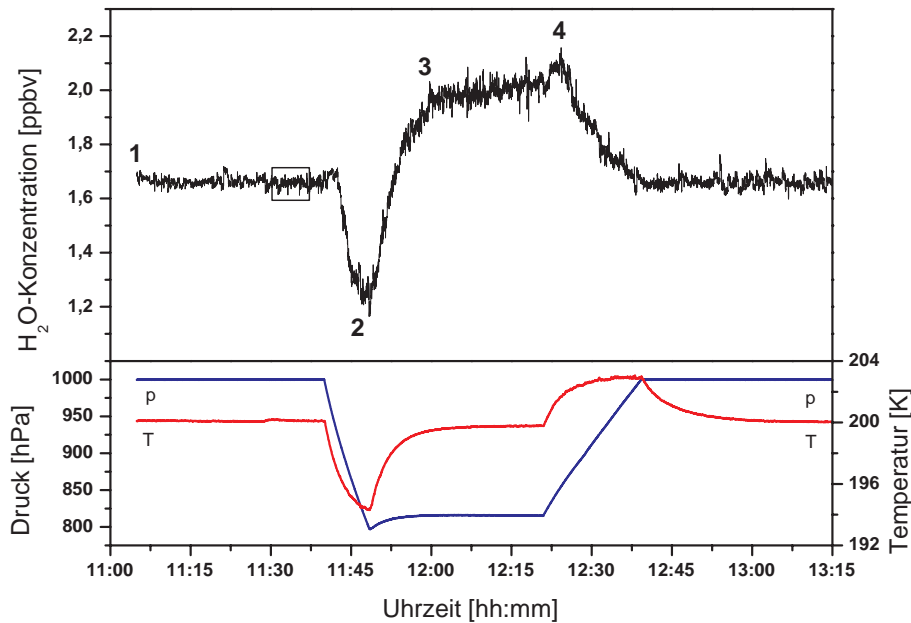
### Elektronische Komponenten

Die Ansteuerung des Diodenlasers sowie dessen Temperaturregelung erfolgt mit einem kommerziellen Lasertreiber und PID-Regler (*Profile* (heute *Tektronix*), Typ Pro 8000 mit LDC 8002 und TED 8020). Durch die eingebauten Kommunikationsschnittstellen vom Typ RS 232 und GPIB kann eine schnelle rechnergesteuerte Änderung der Betriebsparameter und auch eine externe Regelung durch einen Personalcomputer vorgenommen werden, was u.a. zur Aufnahme von Spektren über eine Änderung der Lasertemperatur bei konstantem Strom genutzt wurde. Die Signalmodulation erfolgt durch einen Funktionsgenerator (Stanford Research Systems, Typ DS345), der ebenfalls über eine GPIB-Schnittstelle angesteuert wird.

Zur Detektion der Laserintensität werden Photodetektoren auf Basis von InGaAs (Hamamatsu, Typ G5832-23) verwendet, deren cut-off Wellenlänge bei ca.  $1,7 \mu\text{m}$  liegt. Die Signale der Detektoren, Temperatursensoren und verschiedenen Heizelemente werden über Teflon-Koaxkabel zu einem BNC-Patchpanel geführt und von dort über weitere Koax-Kabel zu den entsprechenden Instrumenten geleitet. Durch diese Anordnung können alle Leitungen des Spektrometers, das sich direkt über einer Treppe an dem Aerosolreaktor befindet, einfach getrennt werden, falls das Gerät nicht in Betrieb ist. Die Signale der Photodetektoren werden durch separate Stromverstärker (*FEMTO*, Typ DLPCA-200) verstärkt und einem AD-Wandler zugeführt. Da keine zu schnellen Störungen erwartet werden, wird ein langsam abtastender (330 kS/s) 16-bit-Wandler (*National Instruments*) anstelle eines schnelleren 12-bit-Wandlers verwendet.

#### 8.2.2 Ergebnisse der *AIDA*-Messungen

Während der Messungen wurden Absorptionsprofile mit einer Frequenz von 140 Hz aufgenommen, 100-fach gemittelt und in Hinblick auf Transmissionschwankungen und Variationen des Gleichstromanteils korrigiert. Anschließend erfolgte die Bestimmung der Linienfläche über eine nichtlineare Kurvenanpassung mit einem Levenberg-Marquart Algorithmus. Als Linienmodell wurde ein Voigtprofil verwendet. Die Berechnung der Konzentrationen aus den Werten der Linienflächen erfolgte unter Berücksichtigung des idealen Gasgesetzes und des durch die Lasercharakterisierung erhaltenen lokalen Abstimmkoeffizienten. Unter diesen Bedingungen lag die Zeitauflösung zwischen zwei gemessenen Konzentrationswerten bei 1,5 s und damit deutlich unter dem verlangten Wert von 10 s. Abbildung 8.9 zeigt exemplarisch den während eines Leewellenexperiments gemessenen Wasserkonzentrationsverlauf (oben), sowie den zugehörigen Druck- und Temperaturverlauf (unten).



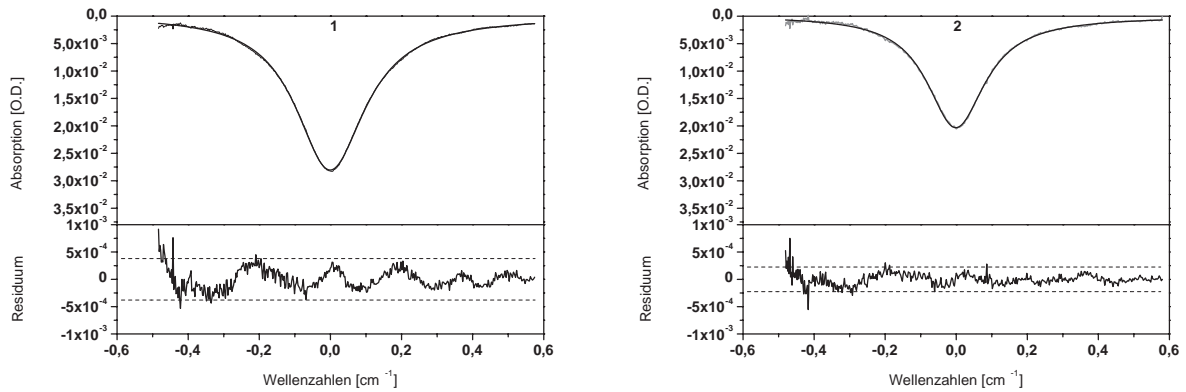
**Abb. 8.9:** Gemessener Konzentrationsverlauf bei einer Anfangstemperatur von 201 K (oben) und die zugehörigen Druck- und Temperaturverläufe (unten). Die Standardabweichung der Konzentration ( $2\sigma$ ) beträgt im markierten Bereich, in dem ein konstanter Druck und eine konstante Temperatur herrscht, nur 29 ppbv.

An dem Druckverlauf kann man das Einleiten einer Leewelle und das Wiederherstellen der ursprünglichen Bedingungen durch Auffüllen mit trockener synthetischer Luft erkennen. Der Druck ändert sich während des Experiments zwischen 1000 hPa und 797 hPa, was eine Temperaturänderung von 201 K auf 194 K zur Folge hat. Beim Befüllen führt adiabatische Kompression zu einem Temperaturanstieg über die Ursprungstemperatur hinaus, der durch Wärmeabtransport durch die Gefäßwand innerhalb von ca. 30 Minuten wieder ausgeglichen wird. Zur Messung wurde die Absorptionslinie mit einer Mittenwellenlänge von 1369,97 nm (vgl. Abb. 8.6) benutzt.

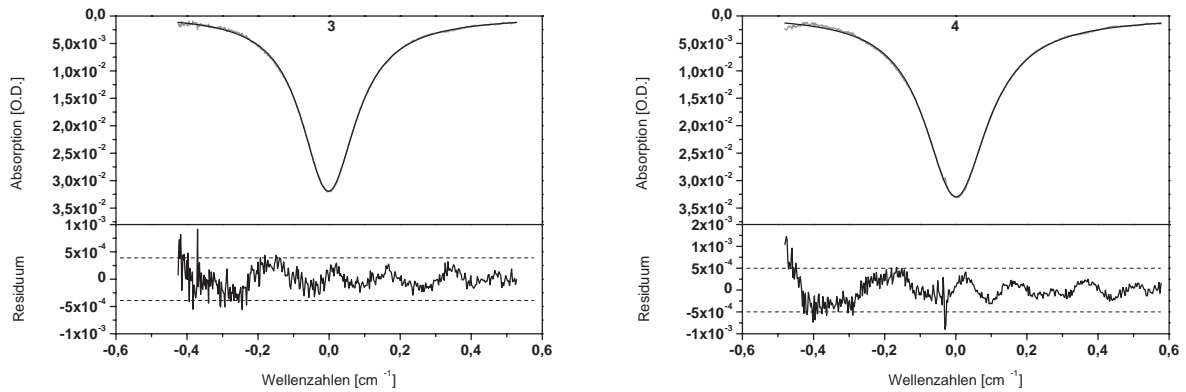
Zur Überprüfung des gemessenen Konzentrationsverlaufs wurden 100-fach gemittelte Scans an vier markanten Punkten untersucht und die Residuen von Kurvenanpassung und Messwerten gebildet (Abb. 8.10, 8.11).

Die Absorptionstiefe änderte sich während des Experiments zwischen  $2 \times 10^{-2}$  % O.D. und  $3,3 \times 10^{-2}$  % O.D. Die Standardabweichung der Residuen ( $2\sigma$ ) liegt mit  $3,8 \times 10^{-4}$  bis  $5 \times 10^{-4}$  O.D. bei allen untersuchten Einzelscans in einer gleichen Größenordnung, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Modellanpassung über den gesamten Druck- und Temperaturbereich mit gleicher Güte funktioniert. Die Standardabweichung des Konzentrationssignals ( $2\sigma$ ) über den in Abb. 8.9 gekennzeichneten Bereich, in dem vor Einleitung einer Leewelle annähernd konstante Druck- und Temperaturbedingungen herrschen, beträgt 29 ppbv. Die relative Auflösung liegt damit bei sehr kleinen Konzentrationen von 1,7 ppmv immerhin bei 1,7 %.

Abbildung 8.12 zeigt den gemessenen Konzentrationsverlauf bei einer höheren Ausgangstemperatur von 254 K über den Zeitraum mehrerer Leewellen. Wegen der höheren Konzentrationen wurde eine schwächere Absorptionslinie bei einer Mittenwellenlänge von 1368,91 nm verwendet (vgl. Abb. 8.6). Während dieser Messungen erreichte der Wasseranteil in der Gasphase nie



**Abb. 8.10:** Einzelscan und Residuum, aufgenommen um 11:06 Uhr, Druck: 1000,16 hPa, Temperatur 200,1 K, Residuum ( $2\sigma$ ):  $3,8 \times 10^{-4}$  (links), Einzelscan und Residuum, aufgenommen um 11:48 Uhr, Druck: 802,52 hPa, Temperatur 194,4 K, Residuum ( $2\sigma$ ):  $4,5 \times 10^{-4}$  (rechts).

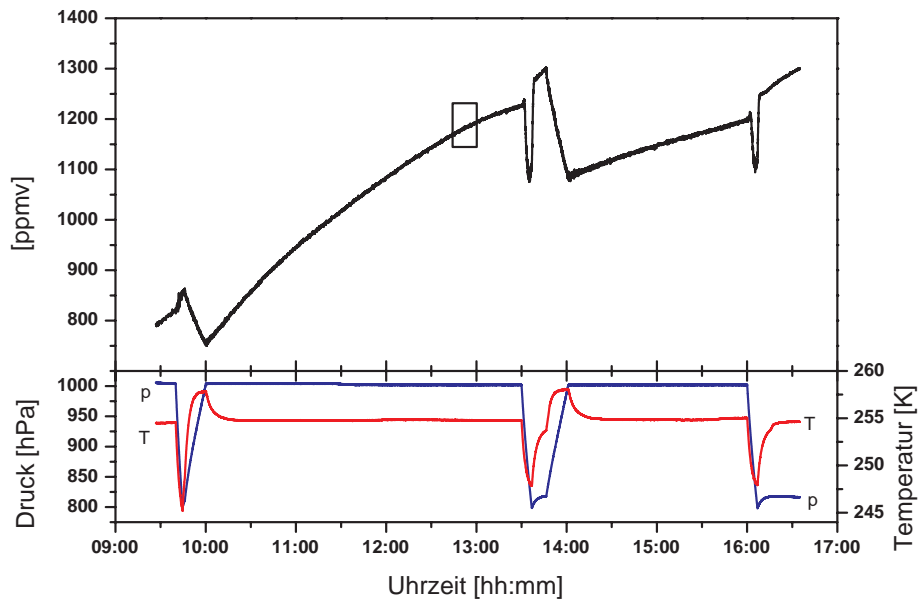


**Abb. 8.11:** Einzelscan und Residuum, aufgenommen um 12:04 Uhr, Druck: 816,05 hPa, Temperatur 199,7 K, Residuum ( $2\sigma$ ):  $3,9 \times 10^{-4}$  (links), Einzelscan und Residuum, aufgenommen um 12:25 Uhr, Druck: 887,48 hPa, Temperatur 202 K, Residuum ( $2\sigma$ ):  $5 \times 10^{-4}$  (rechts).

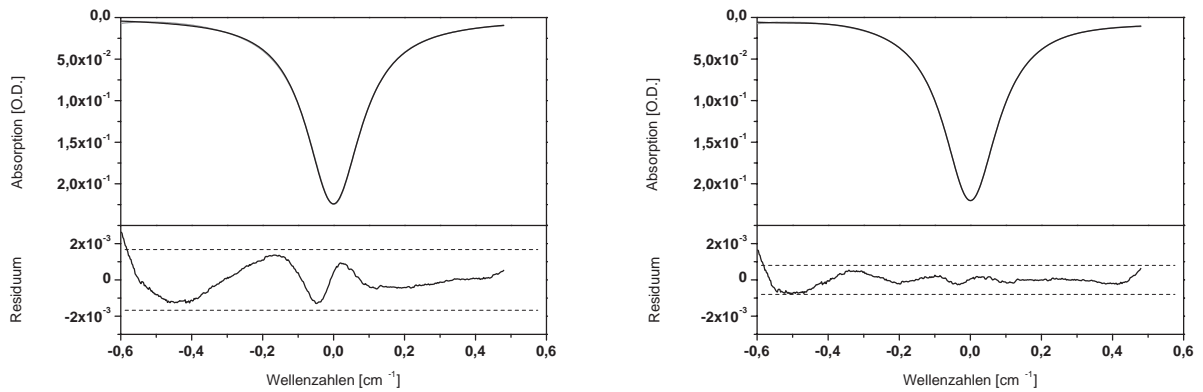
einen Gleichgewichtswert, da sich vermutlich aufgrund einer vorherigen Temperaturänderung der Gefäßwand noch kein thermodynamisches Gleichgewicht einstellen konnte. Ein Indiz dafür ist die Tatsache, dass bei niedrigen Konzentrationen (gegen 10:00 Uhr) kein typischer Einbruch der Wasserkonzentration im Bereich der abfallenden Druckflanke vorhanden ist. Dieser entsteht dann, wenn aufgrund von übersättigtem Wasserdampf bei Abkühlung Partikel generiert werden und der Anteil von Wasser in der Gasphase reduziert wird.

Auch in diesem Fall wurde die Qualität der Modellanpassung durch Bildung der Residuen zwischen Fit und Messwerten untersucht (Abb. 8.13).

Im Vergleich zu den Messungen bei kleinen Wasserkonzentrationen fällt auf, dass die doppelte Standardabweichung ( $2\sigma$ ) des Residuums mit  $1,7 \times 10^{-3}$  O.D. um mehr als den Faktor 4 schlechter ist. Eine Ursache hierfür liegt in der Limitierung durch Etalons, die durch optische Grenzflächen im Strahlengang gebildet werden. Um diesen Einfluss zu berücksichtigen, wurde bei einer zweiten Auswertung eine simulierte Interferenz (Fringe) mit in die Modellfunktion integriert (Abb. 8.13 rechts). Das Residuum verbesserte sich um den Faktor 2 auf  $8 \times 10^{-4}$  O.D.,



**Abb. 8.12:** Gemessener Wasserdampfkonzentrationsverlauf bei einer Ausgangstemperatur von 254 K (oben) und die zugehörigen Druck- und Temperaturverläufe (unten). Die Standardabweichung der Konzentration ( $2\sigma$ ) beträgt im markierten Bereich 2,4 ppmv.



**Abb. 8.13:** Gegenüberstellung eines analysierten Einzelscans. Durch Anpassung eines Interferenzringes (rechts) während der Auswertung kann das Residuum zwischen Kurvenanpassung und Messdaten um den Faktor 2 auf  $8 \times 10^{-4}$  verbessert werden.

bleibt jedoch weiterhin um einen Faktor 2 schlechter als bei der Messung kleiner Konzentrationen bei tieferen Temperaturen. Die Ursache liegt im Einfluss der spektral benachbarten, starken Absorptionslinie (Mittwellenlänge von 1368,60 nm), auf deren Flanke sich die vermessene Absorptionslinie befindet. Das bei der Anpassung der durch die Modulation des Lasers entstehenden dreiecksförmigen Untergrundfunktion benutzte Modell eines Polynoms dritter Ordnung ist nicht in der Lage, den Einfluss der benachbarten Absorptionslinie exakt genug zu beschreiben. Trotz der Dynamik des Wassersignals kann eine (konservative) Bestimmung der Auflösung durchgeführt werden, indem sehr schnelle Änderungen als Fehler des Instrumentes interpretiert werden. Nach

dem Abzug langfristiger Trends erhält man für den in Abbildung 8.12 mit einem kleinen Rechteck markierten Bereich eine Standardabweichung ( $2\sigma$ ) von 2,4 ppmv Wasser. Dies entspricht einer exzellenten relativen Auflösung von 0,2 % (S/N: 480:1), was der Auflösung des Drucksensors entspricht. Da der Druck multiplikativ in die Auswertung eingeht, ist die Druckmessung der limitierende Faktor. Dieser Wert deckt sich mit der aus dem Absorptionsprofil ermittelten Nachweisgrenze von etwa 3 ppmv ( $8 \times 10^{-4}$  O.D., vgl. Abb. 8.13).

### 8.2.3 Zusammenfassung der Kenndaten des entwickelten TDL-Spektrometers

Wie oben dargestellt, liegt die mit dem entwickelten Spektrometer erzielte Zeitauflösung von 1,5 s deutlich unter den durch die Prozessdynamik vorgegebenen Anforderungen von 10 s. Trotzdem wäre eine Verringerung der Antwortzeit durch den Einsatz eines weiteren AD-Wandlers zur Aufnahme der Druck- und Temperaturdaten denkbar. Durch Aufteilung der AD-Wandler-samplingrate auf eine kleinere Anzahl an Sensoren ist dadurch eine Vergrößerung der Scanfrequenz möglich. Die gemessenen Absorptionstiefen variieren je nach Wasserkonzentration und Absorptionslänge zwischen  $10^{-2}$  % und 0,2 % O.D.. Die optische Auflösung des Spektrometers wurde aus den schwächeren Absorptionssignalen anhand des Residuums zwischen Modellanpassung und Messdaten ermittelt. Bei kleinen Absorptionen ist die Auflösung durch das Auftreten von Fringes limitiert. Die Standardabweichung ( $2\sigma$ ) der Residuen liegt während fast aller Messungen in einer Größenordnung von  $4 \times 10^{-4}$  O.D. oder besser. Unter der Berücksichtigung der Linienstärken lässt sich bei 200 K und 1000 hPa eine Nachweisgrenze ( $2\sigma$ ) von 23 ppb bzw.  $2,3 \text{ ppmv} \cdot \text{m} \cdot \sqrt{s}$  ermitteln. Dies liegt wiederum deutlich unter der Vorgabe von 100 ppb. Unter der Voraussetzung, dass limitierende Etalons beseitigt werden können, lässt sich aus dem Residuum Raum für eine Verbesserung der Nachweisgrenze bis zu etwa 6 ppbv (dies entspricht einer O.D. von  $10^{-4}$ ) abschätzen.

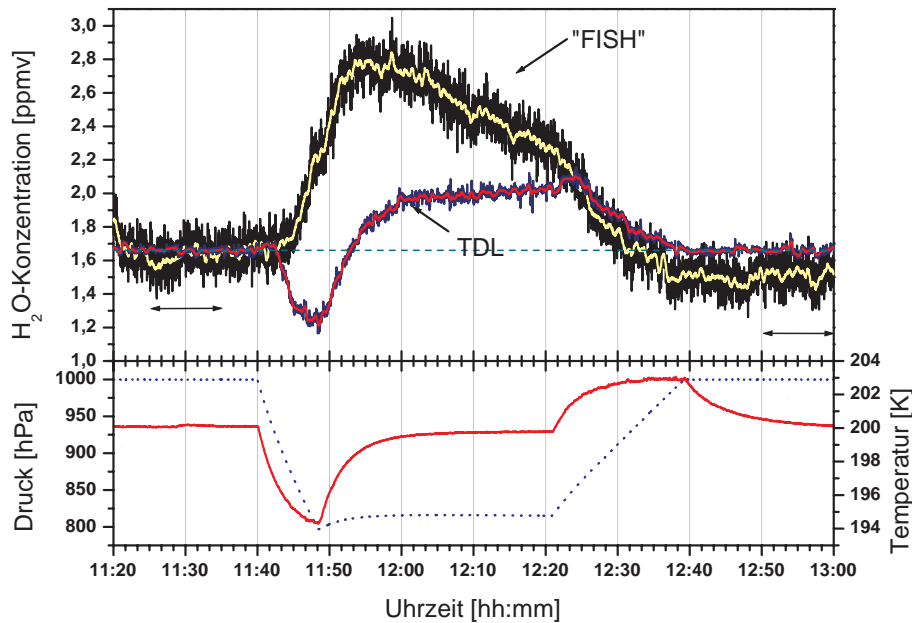
Die Absolutgenauigkeit der ermittelten Werte lässt sich mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes zu ca. 10 % abschätzen. Sie wird durch die absoluten Fehler der Druck- und Temperaturmessungen und insbesondere durch die Unsicherheit der aus der HITRAN-Datenbank erhaltenen Linienstärke  $S$  bestimmt. Nicht zuletzt spielt auch die Genauigkeit der Vermessung des Laserabstimmkoeffizienten  $d\nu/dt$  eine limitierende Rolle.

### 8.2.4 Vergleich der TDL-Messungen mit den Ergebnissen anderer Instrumenten

Um die Leistungsfähigkeit und die Bedeutung des entwickelten TDL-Spektrometers beurteilen zu können, ist ein Vergleich mit den Ergebnissen eines anderen, während der Messung zeitgleich verwendeten Wassermessgerätes notwendig. Abbildung 8.14 zeigt die Ergebnisse des Lyman- $\alpha$ -Spektrometers *FISH* zusammen mit den Daten der TDL-Spektrometermessungen<sup>1</sup>.

Wie man an der Gegenüberstellung erkennt, dauert es eine gewisse Zeit, bis nach der Einleitung der Leewelle (11:40 Uhr) infolge der Drucksenkung und zunehmender Übersättigung die Nukleationsgrenze überschritten wird (11:44 Uhr) und sich danach neue Partikel bilden. Sobald dies geschieht, wird von Modellen eine schnelle Abnahme der H<sub>2</sub>O-Konzentration in der Gasphase vorausgesagt. Sobald die dynamische Expansion und damit die adiabatische Abkühlung stoppt (11:48 Uhr), wird die Partikelbildung beendet und das aus der Gasphase entfernte Wasser kann

<sup>1</sup>Es handelt sich bei der dargestellten Gegenüberstellung um vorläufige Daten des Lyman- $\alpha$ -Spektrometers, die nach einer endgültigen Auswertung noch um  $\pm 10$  % variieren können. Die Daten wurden freundlicherweise von A. Mangold, Forschungszentrum Jülich, zur Verfügung gestellt.



**Abb. 8.14:** Vergleich der mit dem entwickelten TDL-Spektrometer gemessenen Wasserkonzentrationen mit den Ergebnissen des Lyman- $\alpha$ -Spektrometers *FISH*. Das TDL-Spektrometer misst nur den Wasseranteil der Gasphase, während der *FISH* den Wassergehalt aller drei Phasen zusammen bestimmt. Die Auflösung des TDL-Spektrometers beträgt über den markierten Bereich, in dem annähernd konstante Bedingungen herrschen, 29 ppbv.

durch Diffusion von der vereisten Wand ersetzt werden (11:50 Uhr bis 12:20 Uhr). Der Anstieg des Gasphasenwassers dauert so lange an, bis sich ein Gleichgewicht mit der Eisschicht auf der Wand eingestellt hat. Aufgrund der hohen Wärmekapazität bleibt die Temperatur der Wand jedoch annähernd konstant und es stellt sich daher der gleiche absolute Wasserpartialdruck wie vor der Leewelle ein. Aufgrund der Druckreduktion von 20 % wird jedoch das auf den Nominaldruck bezogene Mischungsverhältnis um ca. 20 % über dem vorherigen Gleichgewichtswert liegen. Wird der Druck durch Auffüllen wieder erhöht, so stellt sich bei konstanter Wandtemperatur nach etwa 30 Minuten wieder das ursprüngliche Mischungsverhältnis ein. Durch den erstmaligen Einsatz des Laserspektrometers an der *AIDA* konnte dieser Zusammenhang nun direkt überprüft und verifiziert werden. Anhand der eingezeichneten horizontalen Linie in Abb. 8.14 erkennt man, dass der Mittelwert des Wassermischungsverhältnisses vor und nach der Leewelle nahezu perfekt übereinstimmen (vorher:  $1,66 \pm 0,029$  ppmv, danach:  $1,66 \pm 0,044$  ppmv). Die Messungen des *FISH* werden nach der Leewelle möglicherweise von Probenahmeartefakten durch zu große Teilchen beeinflusst. Einen weiteren Einfluss können angewachsene Partikel haben, die aufgrund ihrer Masse zu Boden sinken und so einer Messung des Gesamtwassers nicht mehr zur Verfügung stehen.

Während der *FISH* den Gesamtwassergehalt in allen drei Phasen bestimmt, misst das entwickelte TDL-Spektrometer nur die Gasphase und ist daher in der Lage während des gesamten Messzyklusses die Wasserdampfkonzentration zu liefern. Dadurch konnte eine Lücke geschlossen werden, die bisher die genaue und durchgehende Bestimmung der Wasseranteile in den verschie-

denen Phasen während der Partikelbildung und des Partikelwachstums verhinderte.

Beim Vergleich der beiden Verfahren muss erneut betont werden, dass das entwickelte Di-odenlaserspektrometer nicht kalibriert wurde, sondern der während der Entwicklung bestimmte Abstimmkoeffizient des Lasers, die Länge der Absorptionsstrecke, der Druck und die Temperatur sowie die Spektraldaten der Linien aus der HITRAN-Datenbank in die Auswertung eingingen.



## 9. Zusammenfassung

Die beiden Spurengase Wasserdampf und Methan sind sowohl für den Strahlungshaushalt der Erde als auch für die Chemie der Atmosphäre von großer Bedeutung. Die Treibhauswirkung von Methan ist im Vergleich zu Kohlendioxid um den Faktor 21 größer. Seit der Industrialisierung hat sich die Konzentration in der Atmosphäre von 0,8 ppmv im Jahr 1800 auf heute 1,75 ppmv mehr als verdoppelt. Durch Photolyse wird Methan in der Stratosphäre über mehrere Stufen zu Wasser abgebaut, das mit 62 % zum natürlichen Treibhauseffekt beiträgt. Durch heterogene Reaktionen in polaren stratosphärischen Wolken (PSCs) findet ein jahreszeitlich abhängiger beschleunigter Abbau von Ozon statt. Bisher sind insbesondere der stratosphärische Wasserhaushalt und die Prozesse, die zur Bildung von Partikeln führen, nicht vollständig verstanden. Bisherige Instrumente können keine simultane Messung der Wasser- und Methankonzentrationen durchführen oder sind durch extraktive Messverfahren limitiert. Darüber hinaus können sie nicht selektiv zwischen den Wasseranteilen in fester, flüssiger und gasförmiger Phase unterscheiden.

In dieser Arbeit wurde ein sehr leichtes, besonders kompaktes und trotzdem robustes Diodenlaserspektrometer zum quantitativen In-situ-Nachweis von Wasser und Methan in der Stratosphäre entwickelt. Das Instrument besteht aus dem Spektrometerkopf, der alle optischen Komponenten einschließlich der beiden Diodenlaser aufnimmt, sowie einer offenen Langwegzelle zur Vergrößerung der Absorptionsstrecke. Durch die Eigenkonstruktion aller optisch-mechanischen Komponenten konnte ein sehr kompakter Aufbau des Spektrometers realisiert werden. Alle zur Zweispeziesmessung notwendigen Komponenten innerhalb des Spektrometerkopfes benötigen zusammen nur eine Fläche von wenig mehr als 400 cm<sup>2</sup>. Bei einer Gesamtlänge von ca. 75 cm beträgt die Masse lediglich 6,6 kg. Die Gesamtmasse inkl. Spektrometersteuerung und Stromversorgung liegt unter 20 kg. Dies entspricht einer Verbesserung von 50 % gegenüber den Vorgaben. Aufgrund der kleinen Abmessungen und der geringen Masse ist eine leichte Integration des Instruments in bestehende Ballongondelsysteme möglich. Die Absorptionsstrecke wird mit Hilfe einer neu entwickelten Herriott-Multireflexzelle verlängert. Durch Ausnutzung der sphärischen Aberration konnten innerhalb einer Herriott-Zelle simultan zwei verschiedenen lange Absorptionsstrecken eingestellt werden. Bei einer Basislänge von 55 cm betragen die Längen der Absorptionsstrecken 75 m bzw. 36 m. Aufgrund der kompakten Bauweise werden die beiden Laserstrahlen 136 mal bzw. 66 mal zwischen den beiden Spiegeln reflektiert. Durch das dabei entstehende enge Spotmuster auf den beiden Spiegeloberflächen reagiert die Justage empfindlich auf eine Änderung der Basislänge. Zur Minimierung von thermisch bedingten Längenänderungen wurden verschiedene Legierungen zum Aufbau der Langwegzelle verwendet. Zusätzlich wurde ein passives Kompensationssystem entwickelt, das durch gegenseitigen Ausgleich der thermischen Ausdehnungen verschiedener Materialien für eine weitere thermische Längenstabilisierung sorgt. Erste Tests des entwickelten Ballonspektrometers erfolgten im Rahmen zweier Messkampagnen in Südwestfrankreich. An Bord einer Stratosphärenballongondel wurden bei Temperaturen bis -56 °C bis in eine Höhe von 32 km erfolgreich atmosphärische Wasser- und Methankonzentrationen gemessen. Die Zeitauflösung lag dabei, je nach Flughöhe, zwischen 1,5 s und 200 s. Die Nachweisgrenzen der Methan- bzw. Wassermessung liegen bei 100 ppb bzw. 300 ppb. Anhand der aufgezeichneten Spektrometerdaten konnte die außergewöhnliche thermische Stabilität der entwickelten Langwegzelle validiert werden.

Prozesse, die zur Bildung von atmosphärischen Partikeln führen, können mit Hilfe von In-situ-Messungen nur unzureichend untersucht werden. Eine Schwierigkeit besteht z.B. darin, dass sich ein bestimmtes Volumenelement nicht über einen längeren Zeitraum beobachten lässt. Deshalb führt man in der Aerosolkammer *AIDA* (Aerosol Interactions and Dynamics in the Atmosphere) u.a. Laboruntersuchungen zur Dynamik von Gefrierprozessen durch. Bisher war dabei die Bestimmung der Partitionierung des Wassers in die feste, flüssige und gasförmige Phase nicht möglich, da bestehende Hygrometer nur den Gesamtwassergehalt aller drei Phasen bestimmen können. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Diodenlaserspektrometer zur In-situ-Bestimmung von Wasserdampfspuren in der *AIDA* entwickelt. Während der Messungen treten im Probenvolumen Temperaturen bis zu  $-90\text{ °C}$  auf. Um die Emissionswellenlänge des Diodenlasers stabil halten zu können und gleichzeitig den hohen Wassergehalt der Umgebungsluft außerhalb der Probenvolumens zu unterdrücken, wurde ein Glasfaser-gekoppeltes Spektrometer aufgebaut. Der Laser wird bei Raumtemperatur betrieben und der Laserstrahl mit einer Faser durch die feuchte Umgebungsluft an das kalte Probenvolumen herangeführt. Als Absorptionsstrecke wurde eine White-Multireflexzelle mit einer Weglänge von 82 m verwendet. Bei einer Zeitauflösung von 1,5 s liegt die erreichte Nachweisgrenze von 23 ppbv bzw.  $2,3\text{ ppmv} \cdot \text{m} \cdot \sqrt{s}$  deutlich unter den Vorgaben von 100 ppbv. Ein Vergleich der Messergebnisse unter definierten Bedingungen mit einem Lyman- $\alpha$ -Spektrometer zeigt für kleine Konzentrationen (1,6 ppmv) nur relative Unterschiede von 2,4 %. Bei der Durchführung von Experimenten hat sich gezeigt, dass mit dem entwickelten TDL-Spektrometer in Kombination mit den bestehenden Hygrometern nun erstmalig eine genaue Bestimmung der Wasseranteile in der kondensierten und in der Gasphase möglich ist.

## Literaturverzeichnis

- [1] Roedel, W.: *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1994
- [2] Peter, T.: *Increase in PSC formation probability caused by high-flying aircraft*, Geophys. Res. Lett., 18, 1465-1468, 1991
- [3] Webster, C. R.; May, R. D.: *Simultaneous in situ measurements and diurnal variations of NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, and CO<sub>2</sub> in the 40 to 26 km region using an open path tunable diode laser spectrometer*, J. Geophys. Res., 92, 11931-11950, 1987
- [4] Silver, J. A.; Hovde, D. C.: *Near-infrared diode laser airborne hygrometer*, Rev. Sci. Instrum., 65 (5), 1691-1694, 1994
- [5] Sonnenfroh, D. M.; Kessler, W. J.; Magill, J. C.; Upschulte, B. L.; Allen, M. G.; Barrick, J. D. W.: *In-situ sensing of tropospheric water vapor using an airborne near-IR diode laser hygrometer*, Appl. Opt., 36, 3298-3300, 1997
- [6] Scott, D. C.; Hermann, R. L.; Webster, C. R.; May, R.D.; Flesch, G. J.; Moyer, E. J.: *Airborne laser infrared absorption spectrometer (ALIAS-II) for in situ atmospheric measurement of N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, CO, HCl, and NO<sub>2</sub> from balloon or remotely piloted aircraft platforms*, Appl. Opt., 38, 4609-4622, 1994
- [7] Graedel, T. E.; Crutzen, P. J.: *Chemie der Atmosphäre*, Spektrum, Akad. Verl., Heidelberg, Berlin, Oxford, 1994
- [8] Molina, L. T.; Rowland, F. S.: *Stratospheric sink for chlorofluoromethans: Chlorine atom catalyzed destruction of ozone*, Nature, 249, 810-812, 1974
- [9] Khalil, M. A. K. (ed.): *Atmospheric methane: sources, sinks, and role in global change*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1991
- [10] *SPARC Assesment of upper tropospheric and stratospheric water vapor*, WCRP-113, WMO/TD Mo. 1043, SPARC Report No. 2, 2000
- [11] Kley, D.; Stone, E.J.: *Measurement of water vapor in the stratosphere by photodissociation with Ly- $\alpha$  light*, Rev. Sci. Instrum., 49, 691-697, 1978
- [12] Bertaux, J. L.; Delannoy, A.: *Vertical distribution of H<sub>2</sub>O in the stratosphere as determined by UV fluorescence in situ measurements*, Geophys. Res. Lett., 5, 1017-1020, 1978
- [13] Zöger, M., *et al.*, *Fast in situ stratospheric hygrometer: A new family of balloon-borne and airborne Lyman-alpha photofragment fluorescence hygrometers*, J. Geophys. Res., 104, 1801-1816, 1999
- [14] Oltmans, S. J.: *Measurements of water vapor in the stratosphere with a frost point hygrometer*, in: *Measurement and Control in Science and Industry, Proc. 1985 International*

- Symposium on Moisture and Humidity, Washington, D.C.*, pp. 251-258, *Instrument Society of America*, 1985
- [15] Pollock, W.; L. E. Heidt; R. Lueb; and D. H. Ehhalt, Measurement of stratospheric water vapor by cryogenic collection, *J. Geophys. Res.*, 85, 5555-5568, 1980
- [16] Schmidt, U.; Kulesa, G.; Klein, E.; Röth, E.-P.; Fabian, P.; Borchers, R.: *Intercomparison of balloon-borne cryogenic whole air samplers during the Map/Globus 1983 campaign*, *Planet. Space Sci.*, 35, 647-656, 1987
- [17] Silver, J. A.; Stanton, A. C.; *Airborne measurements of humidity using a single-mode Pb-salt laser*, *Appl. Opt.*, 26, 2558, 1987
- [18] Webster, C. R.; May, R. D.; Trimble, C. A.; Chave, R. G.; Kendall, J.: *Aircraft (ER-2) laser infrared absorption spectrometer (ALIAS) for in-situ stratospheric measurements of HCL, N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, NO<sub>2</sub>, and HNO<sub>3</sub>*, *Appl. Opt.*, 33, No. 3, 1994
- [19] May, R. D.; *Open-path-near-infrared tunable diode-laser spectrometer for atmospheric measurements of H<sub>2</sub>O*, *J. Geophys. Res.*, 103, 16161-16172, 1998
- [20] Rothmann, L. S.; Gamache, R. R.; Tipping, R. H.; Rinsland, C. D.; Smith, M. A. H.; Benner, D. C.; Malathy-Dev, V.; Flaud, J.-M.; Camy-Perret, C.; Perrin, A.; Goldmann, A.; Massie, S. T.; Brown, L. T.: *The HITRAN Molecular Database. Edition of 1991 and 1992*, *J. Quant. Radiat. Trans.*, 48 (5/6), 469-507, 1992
- [21] Fernholz, T.: *Entwicklung und Aufbau eines DSP-gestützten Diodenlaserspektrometers zum In-situ-Gasnachweis in industriellen Feuerungsanlagen*, Dissertation, Universität Heidelberg, Wissenschaft-Verlag Mosbach, 2002, ISBN: 3-934765-20-3
- [22] Demtröder, W.: *Laserspektroskopie*, Springer-Verlag, Berlin, 1993
- [23] Wolfrum, J.; Ebert, V.: *Absorption*, in *Optical Measurements - Techniques and Applications*, Mayinger, F., ed., Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1994
- [24] Zimmermann, R., *Entwicklung eines miniaturisierten ballongetragenen Diodenlaser-Spektrometers zur Messung von stratosphärischen Methan- und Wasserdampfkonzentrationen*, Dissertation Universität Heidelberg, 2003
- [25] Marquardt, D. W., *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, Vol. 11, pp. 431-441, 1963
- [26] Herriott, D.; Kogelnik, H.; Kompfner, R.: *Off-Axis Paths in Spherical Mirror Interferometers*, *Appl. Opt.*, 3, 523, 1964
- [27] Altmann, J.; Baumgart, R.; Weitkamp, C.: *Two-mirror multipass absorption cell*, *Appl. Opt.*, 20, 995, 1981
- [28] Hall, R. N.; Fenner, G. E.; Kingsley, J. D.; Soltys, T. G.; Carlson, R. O.; *Phys. Rev. Lett.*, 9, 366, 1962
- [29] Butler, J. F.; Calawa, A. R.; Phelan, R. J.; Harmann, T. C.; Strauss, A. J.; Rediker, R. H.; *Appl. Phys. Lett.*, 5, 75, 1964

- 
- [30] Kneubühl, F. K.; Sigist, M. W.: *Laser*, B. G. Teubner, Stuttgart, 1989
- [31] Puerta, J.; Martin, P.: *Three and four generalized Lorentzian approximations for the Voigt line shape*, Appl. Opt., 20 (22), 3923-3928, 1981
- [32] Petermann, K.: *Laser diode modulation and noise*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Niederlande, 1989
- [33] Measures, R. M.: *Laser remote chemical sensing*, Wiley, Chichester, 1988
- [34] US Standard Atmosphere 1987, in CRC handbook of chemistry and physics, 73rd edition 1992-1993; CRC Press, 1992
- [35] Silver, J. A.; Stanton, A. C.: *Optical interference fringe reduction in laser absorption experiments*, Appl. Opt., 27 (10), 1988
- [36] McManus, J. B.; Keabian, P. L.: *Narrow optical interference fringes for certain setup conditions in multipass absorption cells of the Herriott type*, Appl. Opt., 29 (7), 1990
- [37] White, J. U.: *Long optical paths of large aperture*, J. Opt. Soc. Am., 32, 285, 1942
- [38] Kohn, W. H.: *Astigmatism and White cells: theoretical considerations on the construction of an anastigmatic White cell*, Appl. Opt., 31 (31), 1992
- [39] Horn, D.; Pimentel, G. C.: *2,5 km low temperature multiple reflection cell*, Appl. Opt., Vol. 10, No. 8, 1971
- [40] Rayl, G. J.: *Multi traversal absorption cell of minimum volume: design*, Appl. Opt., 15 (4), 1976
- [41] Gurlit, W.: *Diodenlaser für spektroskopische Anwendungen: Neue Aspekte für die Konstruktion hochempfindlicher Feldinstrumente*, Dissertation Universität Bremen, 1996
- [42] Durry, G.; Megie, G.: *In situ measurements of H<sub>2</sub>O from a stratospheric balloon by diode laser direct-differential absorption spectroscopy at 1.39  $\mu$ m*, Appl. Opt., 39 (30), 5601-5608, 2000
- [43] Gurlit, W.; Giesemann, C.; Ebert, V.; Zimmermann, R.; Platt, U.; Wolfrum, J.; Burrows, J. P.: *Lightweight diode laser spectrometer CHILD for balloonborne measurements of water and methane*, in Vorbereitung
- [44] Barabanov, M.: *A Linux-based real time operating system*, Master Thesis, New Mexiko Institute of Mining and Technology, 1997
- [45] Zöger, M.; Engel, A.; McKenna, D. S.; Schiller, C.; Schmidt, U.; Woyke, T.: *Balloon borne in-situ measurements of stratospheric H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> at mid-latitudes*, J. Geophys. Res., 104, 1817-1825, 1999
- [46] Remsberg, E. E.; Bhatt, P. P.; Russel, J. M. III: *Estimates of the water vapor budget of the stratosphere from UARS HALOE data*, J. Geophys. Res., 101 (D3), 6749-6766, 1996

- [47] Möhler, O.; Stetzer, O.; Schaefers, S.; Linke, C.; Schnaiter, M.; Tiede, R.; Saathoff, H.; Krämer, M.; Mangold, A.; Budz, P.; Zink, P.; Schreiner, J.; Mauersberger, K.; Haag, W.; Kärcher, B.; Schurath, U.: *Experimental investigation of homogeneous freezing of sulphuric acid particles in the aerosol chamber AIDA*, Atmos. Chem. Phys. Discuss., 2, 1429-1465, 2002
- [48] Haag, W.; Kärcher, B.; Schaefers, S.; Stetzer, O.; Möhler, O.; Schurath, U.; Krämer, M.; Schiller, C.: *Numeical simulations of homogeneous freezing processes in the aerosol chamber AIDA*, Atmos. Chem. Phys. Discuss., 2, 1467-1508, 2002
- [49] Saathoff, H.; Möhler, O.; Schurath, U.; Kamm, S.; Dippel, B.; Mihelcic, D.: *The AIDA soot aerosol charaterisation campaign 1999*, J. Aerosol Sci., eingereicht
- [50] Saathoff, H.; Naumann, K.-H.; Schnaiter, M.; Schöck, W.; Möhler, O.; Schurath, U.; Weingartner, E.; Baltensperger, U.: *Coating of soot and  $(NH_4)_2SO_4$  particles by ozonolysisproducts of alpha-pinene*, J. Aerosol Sci., eingereicht
- [51] Ebert, V.: *Laserabsorptionsspektroskopische Verfahren zur In-situ-Bestimmung von Konzentration, Temperaturen und der Verweilzeit für die Überwachung und Kontrolle chemischer Prozesse und Anwendungen in der Atmosphärenchemie*, Habilitationsschrift, Universität Heidelberg, 2003
- [52] Marti, J. M.; Mauersberger, K., Geophysical Research Letters, Vol. 20, No. 5, 363-366, March 5, 1993

## 11. Danksagung

Bei der Anfertigung dieser Arbeit haben mich mehrere Personen unterstützt, denen ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte:

Ich danke Herrn Prof. Dr. J. Wolfrum für Möglichkeit der Bearbeitung dieses interessanten und interdisziplinären Themas in seiner Arbeitsgruppe. Herrn Prof. Dr. G. Wolf danke ich für seine Bereitschaft, als Gutachter zur Verfügung zu stehen. Herrn Dr. V. Ebert danke ich für seine kreativen Ratschläge und hingebungsvolle Betreuung, die entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe, Herrn Dr. T. Fernholz, Herrn Dr. H. Pitz, Herrn Dr. E. Schlosser, Herrn P. Strauch und Herrn H. Teichert, danke ich für das jederzeit sehr angenehme Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit.

Weiterhin möchte ich mich bei den Projektpartnern bedanken, die zu der Entwicklung des Ballonspektrometers und der Durchführung der Messkampagnen beigetragen haben. Im Einzelnen sind Herr Prof. Dr. J. P. Burrows, Herr Dr. W. Gurlit (IUP Bremen) und Herr Prof. Dr. U. Platt sowie Herr R. Zimmermann (IUP Heidelberg) zu nennen. Frau Dr. S. Rohs und Herrn Dr. C. Schiller (FZ Jülich) sowie Herrn Dr. A. Engel (Universität Frankfurt) danke ich für die Möglichkeit die ersten beiden Testflüge des entwickelten TDL-Spektrometers mit an Bord der *TRIPLE*-Ballongondel durchführen zu können, sowie für die Beratung und Unterstützung bei der Durchführung der Messkampagnen.

Den Herren Prof. Dr. U. Schurath, Dr. H. Saathoff und Dr. R. Wagner danke ich für die Gelegenheit Messungen an der Aerosolkammer *AIDA* durchführen zu können und für die Unterstützung bei deren Ausführung. Herrn A. Mangold (FZ Jülich) danke ich für die Bereitstellung von Vergleichsdaten seines Lyman- $\alpha$ -spektrometers.

Mein ganz besonderer Dank gilt stellvertretend für alle Mitarbeiter der feinmechanischen Werkstatt den Herren W. Weis und K. Schmitt sowie den Herren G. Schodt und U. Branczyk aus der elektronischen Werkstatt und den Herren H. Wolfbeisz und K. Ehrhardt aus der glastechnischen Werkstatt. Ohne ihren Einsatz wäre das Ballonspektrometer sicher nicht in dieser Zeit und Qualität fertiggestellt gewesen.

Weiterhin möchte ich mich bei Frau S. Boganski und Frau M. Lemcke für ihre Unterstützung und ihr jederzeit „offenes Ohr“ bedanken.

Abschließend gilt mein größter Dank meinen Eltern, die mir diese Arbeit ermöglicht haben, sowie meiner Freundin Silke für ihre Toleranz während der Entstehung dieser Arbeit.