

# Optimierung und Anwendung eines abbildenden Spektrometers zur räumlich aufgelösten Messung atmosphärischer Spurengase vom Flugzeug

Frank Bernhardt

Diplomarbeit im Studiengang Physik

Erstellt am Institut für Umweltphysik (IUP)



Januar 2010



**Erklärung**

Hiermit bestätige ich, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Bremen, Januar 2010

Frank Bernhardt



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretischer Hintergrund</b>	<b>5</b>
2.1	Stickoxide . . . . .	5
2.2	Die DOAS-Methode . . . . .	7
2.3	Optik . . . . .	11
2.3.1	Die optische Abbildung . . . . .	11
2.3.2	Öffnungsverhältnis . . . . .	12
2.3.3	Übertragungsfunktion . . . . .	13
2.3.4	Feldlinse . . . . .	14
2.4	Spektroskopie . . . . .	16
2.4.1	Aufbau eines Gitterspektrometers . . . . .	16
2.4.2	Beugung und Auflösungsvermögen . . . . .	16
2.4.3	Abbildende Spektroskopie . . . . .	17
<b>3</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>23</b>
3.1	Das Gerät . . . . .	23
3.1.1	Eingangsoptik . . . . .	24
3.1.2	Spalt . . . . .	24
3.1.3	Gitterspektrometer . . . . .	24
3.1.4	Detektor . . . . .	25
3.1.5	Heizung . . . . .	26
3.2	Praktische Arbeiten zur Vorbereitung . . . . .	26
3.2.1	Fokussieren der CCD-Kamera . . . . .	26
3.2.2	Fokussieren des Objektivs . . . . .	27
3.2.3	Thermische Stabilisierung . . . . .	29
<b>4</b>	<b>Optimierung und Charakterisierung des Instrumentes</b>	<b>31</b>
4.1	Feldlinse . . . . .	31
4.1.1	Prinzip . . . . .	31
4.1.2	Verwendung mit Objektiv . . . . .	35
4.2	Spektrale Eigenschaften . . . . .	37
4.2.1	Definitionen . . . . .	38

4.2.2	Spaltfunktion des Spektrometers . . . . .	39
4.2.3	Positionsabhängigkeit der Spaltfunktion über den Chip . . . . .	44
4.2.4	Spektrales Auflösungsvermögen . . . . .	46
4.2.5	Einfluss der Spaltbreite auf die Spaltfunktion . . . . .	46
4.2.6	Smile-Effekt . . . . .	51
4.2.7	Wellenlängenkalibration . . . . .	55
4.3	Räumliche Abbildungseigenschaften . . . . .	56
4.3.1	Blickwinkel . . . . .	56
4.3.2	Räumliches Auflösungsvermögen . . . . .	58
4.4	Simulation (ZEMAX) . . . . .	61
<b>5</b>	<b>Anwendung des Spektrometers zu Messungen von troposphärischem NO<sub>2</sub></b>	<b>69</b>
5.1	Einleitung . . . . .	69
5.2	Messungen . . . . .	69
5.2.1	Messaufbau und -bedingungen . . . . .	69
5.2.2	Datenanalyse . . . . .	72
5.2.2.1	Einteilung der räumlichen Abbildung . . . . .	72
5.2.2.2	Prozessierung der Daten . . . . .	74
5.2.2.3	Berechnung von vertikalen Säulen . . . . .	76
5.2.3	Spektren von atmosphärischem Streulicht . . . . .	77
5.2.4	Spektrale Fit-Ergebnisse . . . . .	78
5.2.5	Ergebnisse der schrägen Säulen . . . . .	83
5.2.6	Vergleich mit MAX-DOAS Daten . . . . .	85
5.2.7	Nachweisgrenze . . . . .	87
5.3	Potentielle Flugzeugapplikation . . . . .	88
5.3.1	Belichtungszeit . . . . .	88
5.3.2	Größe der Bodenpixel . . . . .	89
5.3.3	Berechnung von vertikalen Säulen . . . . .	89
5.3.4	Detektierbare NO <sub>2</sub> -Mengen . . . . .	90
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>93</b>
<b>7</b>	<b>Ausblick</b>	<b>97</b>
	<b>Literatur</b>	<b>99</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>105</b>

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Übersicht zur $\text{NO}_x$ Chemie . . . . .	7
2.2	Lambert-Beersches Gesetz . . . . .	8
2.3	Wahl der Referenzmessung . . . . .	10
2.4	Reelle Abbildung an einer Sammellinse . . . . .	11
2.5	Kenngößen eines Objektivs . . . . .	12
2.6	Geometrische Abbildung . . . . .	13
2.7	Intensitätsprofil der Abbildung . . . . .	13
2.8	Mehrstufige Abbildung . . . . .	15
2.9	Czerny-Turner Bauweise . . . . .	16
2.10	Pushbroom-Methode . . . . .	17
2.11	Geometrisches IFOV . . . . .	19
2.12	Abmessungen der Bodenpixel . . . . .	21
3.1	Darstellung des experimentellen Aufbau . . . . .	23
3.2	Frame-Transfer-Technik . . . . .	26
3.3	Simulierter Strahlengang durch das Objektiv . . . . .	27
3.4	Fokussierung des Objektivs . . . . .	29
3.5	Isolierung des Gerätes . . . . .	30
4.1	Aufbau zur Untersuchung des Prinzips des Feldlinseneffektes . . . . .	32
4.2	Intensitätsverteilung mit/ohne Feldlinse . . . . .	33
4.3	Unterschiede mit/ohne Feldlinse . . . . .	33
4.4	Intensitätszuwachs mit/ohne Feldlinse . . . . .	34
4.5	Skizze des Aufbaus zur Überprüfung des Feldlinseneffektes mit Objektiv als Eingangsoptik . . . . .	35
4.6	Objektiv: Intensitätsverteilung mit/ohne Feldlinse . . . . .	36
4.7	Objektiv: Unterschied mit/ohne Feldlinse . . . . .	36
4.8	Objektiv: Intensitätszuwachs mit/ohne Feldlinse . . . . .	37
4.9	Beispiele von Profilen denkbarer Spaltfunktionen . . . . .	38
4.10	Diskrete Darstellung der Spaltfunktion . . . . .	39
4.11	Spaltfunktion originaler Spalt . . . . .	40
4.12	FWHM originaler Spalt . . . . .	41
4.13	Mikroskopaufnahme Originalspalt . . . . .	42

4.14	Mikroskopaufnahme Rasierklingspalt . . . . .	42
4.15	Spaltfotos . . . . .	43
4.16	Spaltfunktion Rasierklingspalt . . . . .	44
4.17	FWHM Rasierklingspalt . . . . .	44
4.18	Halbwertsbreite der Spaltfunktion über Chip . . . . .	45
4.19	Gesamtintensität gegen Spaltbreite . . . . .	47
4.20	Maximalintensität gegen Spaltbreite . . . . .	47
4.21	Maximalintensität gegen Spaltbreite räumlich . . . . .	48
4.22	Halbwertsbreite der Spaltfunktion gegen räumliche Achse . . . . .	49
4.23	Halbwertsbreite der Spaltfunktion gegen Spaltbreite $b$ . . . . .	50
4.24	Spektrallinien bei verschiedenen Gitterstellungen . . . . .	51
4.25	Intensitätsschwerpunkt der Spaltfunktion . . . . .	52
4.26	Relativer Intensitätsschwerpunkt der Spaltfunktion . . . . .	52
4.27	Intensitätsschwerpunkt der Spaltfunktion . . . . .	53
4.28	Relative Position des Intensitätsschwerpunktes . . . . .	54
4.29	Wellenlängenkalibration . . . . .	55
4.30	Skizze zur Messung des Blickwinkels (Draufsicht) . . . . .	57
4.31	Blickwinkel horizontal . . . . .	57
4.32	Blickwinkel vertikal . . . . .	58
4.33	Beispiel einer RTF . . . . .	59
4.34	Halbwertsbreite RTF . . . . .	60
4.35	Diskussion eines Mischspektrums . . . . .	61
4.36	Simulation: Bildfeldwölbung und Defokus . . . . .	62
4.37	Zemax Muster . . . . .	63
4.38	Simulation: Intensitätsverteilung . . . . .	64
4.39	Simulation: Spaltfunktion und RTF . . . . .	65
4.40	Simulation: Relative Intensität . . . . .	66
5.1	Luftbild Uni Bremen . . . . .	70
5.2	Sichtfeld des Instruments . . . . .	71
5.3	Intensität gegen Zeit . . . . .	71
5.4	Intensitätsverteilung der Testmessung . . . . .	72
5.5	Darstellung der Blickrichtungen . . . . .	73
5.6	Strukturdiagramm der Datenaufnahme und -prozessierung . . . . .	75
5.7	Lichtwege Dachmessung . . . . .	76
5.8	Spektren für alle Blickrichtungen . . . . .	78
5.9	$\text{NO}_2$ Fit und DOD . . . . .	79
5.10	$\text{NO}_2$ Fit . . . . .	80
5.11	$\text{NO}_2$ Residuen . . . . .	81
5.12	SC $\text{NO}_2$ vs. $t$ . . . . .	83
5.13	RMS vs. $t$ . . . . .	84
5.14	Lichtwege MAX-DOAS . . . . .	86
5.15	Vergleich mit MAX-DOAS . . . . .	87



---

5.16	Lichtwege Flugzeugmessung . . . . .	90
5.17	NO <sub>2</sub> Verteilung über Europa . . . . .	92



# Kapitel 1

## Einführung

Die Erforschung der Atmosphäre ist ein wichtiger Baustein zum Verständnis des Systems Erde und zur Erklärung von Phänomenen wie Wetter und Klima. Dabei bildet die Bestimmung und Messung von Spurengasen in der untersten Atmosphärenschicht, der Troposphäre, einen wichtigen Aspekt, da sie in direktem Zusammenhang mit den chemischen Prozessen der Biosphäre und anthropogenen Emissionen steht. Geraten die natürlichen Verhältnisse aus dem Gleichgewicht, kann das schädliche Auswirkungen haben: Smog oder saurer Regen sind Beispiele für Effekte regionaler Größenordnung; der Abbau des Ozons in der Stratosphäre (*Ozonloch*) oder der anthropogene Treibhauseffekt sind dagegen Phänomene von globaler Tragweite.

Die Messung von Spurengasen kann neben vielen anderen Methoden auch per Fernerkundung mit optischen Methoden erfolgen. Dazu werden am Institut für Umweltphysik (IUP) der Universität Bremen DOAS-Messungen<sup>1</sup> von verschiedenen Plattformen aus durchgeführt. Dazu zählen satellitengestützte Systeme (z.B. SCIAMACHY<sup>2</sup>, GOME<sup>3</sup>), flugzeuggestützte Systeme (z.B. AMAX-DOAS<sup>4</sup>, MAMap<sup>5</sup>) und ein Netzwerk von Bodenstationen (BREDOM<sup>6</sup>).

Der Vorteil von Satellitenmessungen liegt in der hohen räumlichen Abdeckung, der Nachteil in ihrer geringen räumlichen wie zeitlichen Auflösung. Bei den Bodenstationen ist der Vorteil dagegen die hohe zeitliche Auflösung, wohingegen räumlich jeweils nur an einem Ort der Erdoberfläche gemessen wird. Die Lücke zwischen Boden- und Satellitenmessungen füllen flugzeuggebundene Systeme; sie weisen eine bessere räumliche Auflösung als Satellitenbilder auf verbunden mit einer höheren zeitlichen Auflösung. Darüber hinaus haben sie eine hohe Flexibilität im Hinblick auf Einsatzort und -zeit.

---

<sup>1</sup>Differential Optical Absorption Spectroscopy

<sup>2</sup>Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric Chartography (Bovensmann et al., 1999)

<sup>3</sup>Global Ozone Monitoring Experiment (Burrows et al., 1999a)

<sup>4</sup>Airborne Multi-Axes Differential Optical Absorption Spectroscopy (Wagner et al., 2001; Wang et al., 2005)

<sup>5</sup>Methane Airborne Mapper (Tretner et al., 2006)

<sup>6</sup>Bremian DOAS Network for Atmospheric Measurements

Die anfänglichen Flugzeugexperimente mit DOAS beschränkten sich dabei vornehmlich auf die Zenit-Blickrichtung (Wahner et al., 1989; Schiller et al., 1990; Brandtjen et al., 1994; Pfeilsticker and Platt, 1994), oder Nadir- und Zenitrichtung (Melamed et al., 2003). Zur Validation von SCIAMACHY wurde das AMAX-DOAS-Instrument entwickelt (Wagner et al., 2001, Wang et al., 2005), welches in Flugrichtung unter verschiedenen Elevationswinkeln misst. Auf diese Weise wird ähnlich wie beim bodengestützten MAX-DOAS<sup>7</sup> zusätzliche Information über die vertikale Verteilung der Absorber gewonnen.

In jüngerer Vergangenheit wurden durch Tretnner et al. mit MAMap und Heue et al. mit iDOAS<sup>8</sup> neue Spektrometersysteme entwickelt, welche im abbildenden Nadir-Betrieb die lokale Verteilung eines Absorbers räumlich aufgelöst erfassen können. Ein ähnliches Gerät wird mit IDOTT<sup>9</sup> derzeit am IUP Bremen entwickelt. Dieses soll durch einen hohen Anteil an Eigenkonstruktion und den Einsatz eines konkaven holografischen Gitters insbesondere eine kompaktere Bauart und einen höheren Lichtdurchsatz erreichen als vergleichbare Spektrometersysteme. Das Gerät soll vornehmlich in der Lage sein, die lokale Verteilung von Stickstoffdioxid NO<sub>2</sub>, Schwefeldioxid SO<sub>2</sub> und Iodmonoxid IO zu messen; insbesondere im Fall von IO gibt es derzeit noch große Unklarheiten über die räumliche und zeitliche Verteilung und damit zusammenhängend über die Quellen, bzw. die Vorläufersubstanzen und die jeweiligen Quellstärken, sowie die chemische Umwandlung zu höheren Iodoxiden. SO<sub>2</sub> wird unter anderem durch vulkanische Aktivität in so großen, lokal begrenzten Mengen freigesetzt, dass es für den Luftverkehr eine Gefahr darstellt. Außerdem ist es ein Verbrennungsrückstand aus schwefelhaltigen Brennstoffen, welche heute überwiegend im Schiffverkehr eingesetzt werden, und macht einen großen Anteil an der Luftverschmutzung auf See und in Hafengebieten aus. Wird es zu Schwefelsäure H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oxidiert, trägt es zu saurem Regen bei und schädigt unter anderem Böden und Vegetation. Ebenfalls wird saurer Regen durch NO<sub>2</sub> verursacht, indem es zu Salpetersäure HNO<sub>3</sub> oxidiert wird. NO<sub>2</sub> entsteht als indirektes Nebenprodukt bei fast allen Verbrennungsprozessen, und trägt erheblich zur Luftverschmutzung besonders in der Nähe von Industriestandorten und Verkehrswegen bei, deren Stärke und räumliche Verteilung durch das neue Instrument erfasst werden sollen.

## Ziel der Arbeit

Um wertvolle Erkenntnisse für die Konstruktion und den Betrieb von IDOTT zu sammeln und für spätere Vergleichsmessungen mit IDOTT, wird ein vorläufiges Testgerät aufgesetzt. Dieses besteht aus einem DOAS-Spektrometersystem, welches mit einer abbildenden Eingangsoptik versehen wurde.

Ein Aspekt dieser Arbeit ist die Optimierung des Testinstrumentes. Dazu soll unter An-

<sup>7</sup>Multi-Axes Differential Optical Absorption Spectroscopy (Wittrock et al., 2004)

<sup>8</sup>Imaging Differential Optical Absorption Spectrometer (Heue et al., 2008)

<sup>9</sup>Imaging DOAS Measurements of Tropospheric Trace Gases

---

derem geprüft werden, ob durch den Einsatz einer Feldlinse ein höherer Lichtdurchsatz erreicht werden kann. Anschließend werden seine spektralen und räumlichen Abbildungseigenschaften unter Laborbedingungen ermittelt, um einen Überblick über seine Leistungsfähigkeit zu bekommen.

Da eine fluggestützte Erprobung des Geräts im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war, sollen abschließend vom Boden aus troposphärische Streulichtspektren unter Außenbedingungen gemessen werden. Die Messungen werden zur Bestimmung des troposphärischen  $\text{NO}_2$ -Gehalts ausgewertet. Dieser wird mit den Ergebnissen eines MAX-DOAS-Instruments verglichen, um die Qualität der gemessenen Daten und daraus erhaltenen Ergebnisse beurteilen zu können.

## Gliederung

In Kapitel 2 werden die notwendigen theoretischen Grundlagen dargestellt, auf denen diese Arbeit basiert. Kapitel 3 beschreibt den Aufbau des Instrumentes und die notwendige Justage zum Messbetrieb. In Kapitel 4 wird die Optimierung und Charakterisierung des Gerätes beschrieben. Dazu werden Experimente zur Feldlinse und der Austausch des Eingangspaltes durch eine Eigenkonstruktion beschrieben. Weiterhin werden auf Grundlage von Labormessungen die Abbildungseigenschaften des Gerätes in spektraler und räumlicher Hinsicht bestimmt. Zusätzlich wird anhand einer Strahlverfolgungssimulation überprüft, ob die gemessenen Eigenschaften den theoretisch erwarteten entsprechen. In Kapitel 5 werden zu Testzwecken Messungen von atmosphärischem Streulicht benutzt, um erste räumlich aufgelöste DOAS-Fits auszuwerten. Diese werden mit MAX-DOAS Ergebnissen verglichen. Kapitel 6 schließt die Arbeit mit einer Zusammenfassung ab und Kapitel 7 zeigt einen kurzen Ausblick für zukünftige Messungen.



## Kapitel 2

# Theoretischer Hintergrund

### 2.1 Stickoxide

Dieser Abschnitt erläutert die chemischen Prozesse von Stickoxiden und basiert in Teilen auf Brasseur et al., 1999.

Als abschließenden Test für die Einsatzfähigkeit des Gerätes sollen vom Boden aus  $\text{NO}_2$ -Messungen der Troposphäre durchgeführt werden.  $\text{NO}_2$  eignet sich gut für die Test, da es erstens überall dort vorhanden ist, wo Abgase und Verbrennungsrückstände in der Luft vorhanden sind. Dies ist in Bremen der Fall, da es als Großstadt viel Verkehr hat und sich in der Nähe des Messplatzes ein Kraftwerk und ein Stahlwerk befinden. Zweitens hat  $\text{NO}_2$  sehr ausgeprägte Absorptionsstrukturen und lässt sich selbst in geringen Konzentrationen gut nachweisen, was es ebenfalls für den Test auszeichnet. Drittens ist die quantitative Messung und Lokalisierung von  $\text{NO}_2$  eine der späteren Aufgaben des Instruments, was nahe legt, diese Messung im Vorfeld zu testen.

$\text{NO}_2$  gehört zu den Stickstoffverbindungen. Diese spielen eine wichtige Rolle in der Atmosphäre, die zu 78% aus molekularem Stickstoff  $\text{N}_2$  besteht. Dieser ist jedoch überwiegend inert, d.h. er reagiert kaum oder nur langsam mit potentiellen Reaktionspartnern. Bei hohen Temperaturen jedoch, z.B. bei Verbrennungsprozessen oder Blitzen, bildet sich aus Stickstoff  $\text{N}_2$  und Sauerstoff  $\text{O}_2$  Stickstoffmonoxid  $\text{NO}$ :



Dieses reagiert wiederum mit Ozon  $\text{O}_3$ , welches üblicherweise in der gesamten Atmosphäre vorhanden ist, zu Stickstoffdioxid  $\text{NO}_2$  und Sauerstoff  $\text{O}_2$  (Gl. 2.2). Die Rückreaktion (Gl. 2.3) findet nur unter Einfluss von UV-Strahlung statt, wobei ein freies Sauerstoffatom entsteht, welches über (Gl. 2.4) mit Sauerstoff Ozon bildet.



NO und NO<sub>2</sub> sind im Gegensatz zu N<sub>2</sub> sehr reaktiv und wandeln sich über den dargestellten Mechanismus permanent ineinander um, so dass sie stets in einem dynamischen Gleichgewicht  $\frac{[NO]}{[NO_2]}$  vorliegen, welches von Strahlung, Druck, Temperatur und der Konzentration von möglichen Reaktionspartnern abhängt. Das Verhältnis beträgt üblicherweise etwa  $\frac{1}{3}$  in Bodennähe und  $\frac{4}{1}$  in der oberen Troposphäre (Ehhalt et al, 1992). Da NO und NO<sub>2</sub> stets gemeinsam vorliegen, fasst man sie üblicherweise als Stickoxide NO<sub>x</sub> zusammen. In Tabelle 2.1 sind die wichtigsten Quellen für NO<sub>x</sub>-Emissionen in der Atmosphäre genannt. Die Verbrennung von fossilen Rohstoffen macht dabei den größten Anteil aus. Die wichtigsten Senken im Stickoxidkreislauf stellen die Bildung von Aerosolen und die Bindung durch Wasser dar (siehe auch Abbildung 2.1).

Man sieht, dass NO über die Reaktion 2.2 Ozon abbauen kann. Dies ist beispielsweise in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre (UTLS-Region) sehr problematisch, da NO aus Flugzeugabgasen die natürliche Ozonschicht angreift (Johnston, 1971). Andererseits kann unter UV-Licht die Photolyse von NO<sub>2</sub> ein freies Sauerstoffradikal zur Bildung von Ozon zur Verfügung stellen (Gl. 2.3 und 2.4). Dies führt beispielsweise bei starker Sonneneinstrahlung an Sommertagen und hohen NO<sub>2</sub> Konzentrationen zu einer starken Ozonproduktion in Bodennähe. Sind zusätzlich Kohlenwasserstoffe vorhanden, unterdrücken diese den Ozonabbau über Gleichung 2.2, indem sie das NO zu NO<sub>2</sub> oxidieren. In der Folge kommt es zu einem starken Anstieg der bodennahen Ozonkonzentration, dem sogenannten *Sommersmog*. Durch die wechselseitige Relation ist die Stickoxidkonzentration einer der Haupteinflüsse des Ozongehalts der Troposphäre.

Die typische Lebenszeit von NO in der Troposphäre ist aufgrund der hohen Umwandlungsrate in NO<sub>2</sub> auf wenige Minuten beschränkt. Daher ist es vor allem in direkter Umgebung seines Ursprunges (d.h. Industriestandorte, Verkehrswege) zu finden und hat eine hohe räumliche und zeitliche Variabilität. NO<sub>2</sub> hat eine längere Lebensdauer von einigen Stunden in der Bodengrenzschicht bis zu mehreren Tagen in der Troposphäre, was einen Transport über weitere Strecken ermöglicht. Die wichtigste Senke für NO<sub>2</sub> stellt Salpetersäure HNO<sub>3</sub> dar. Bei Tageslicht, wenn durch die Photolyse von H<sub>2</sub>O Hydroxylradikale OH vorhanden sind, können diese mit NO<sub>2</sub> zu HNO<sub>3</sub> reagieren (Formel 2.5),

Ursprung	Menge [Tg N / a]
Verbrennung fossiler Rohstoffe	33,0
Verbrennung von Biomasse	7,1
Bodenemission	5,6
Blitze	5,0
Luftverkehr	0,7
Stratosphäre	< 0,5

**Tabelle 2.1:** NO<sub>x</sub>-Emissionen nach Herkunft aufgelistet (IPCC, 2001). Die größte Quelle für atmosphärische Stickoxide stellt die Verbrennung von fossilen Rohstoffen dar.



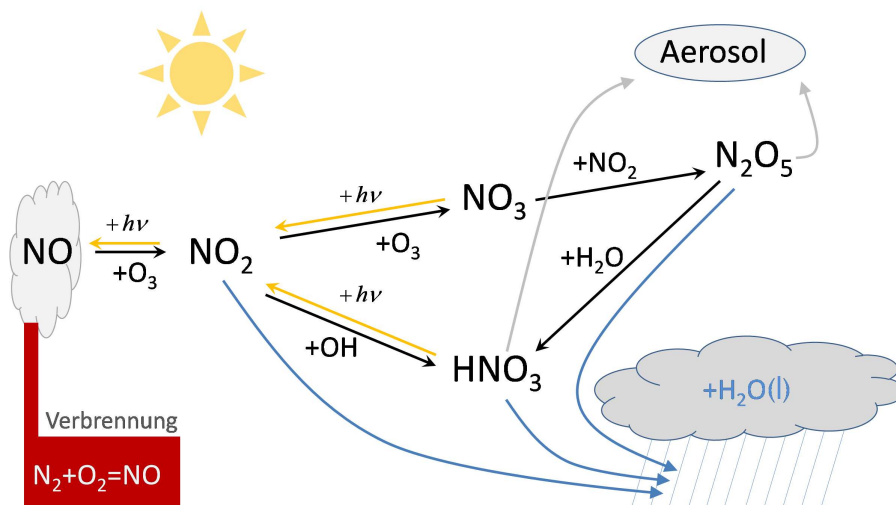
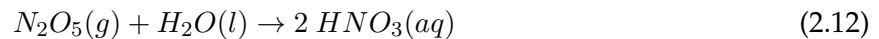
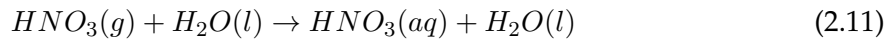
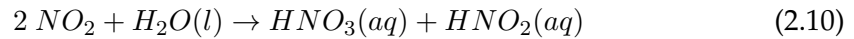
welches durch Licht jedoch selbst wieder photolysieren kann (Formel 2.6).



Steht kein OH zur Verfügung, zum Beispiel nachts, kann  $\text{HNO}_3$  über die Reaktion mit  $\text{O}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  entstehen:



Die wichtigste Senke für den atmosphärischen Stickstoffkreislauf stellt Regen dar: Viele der genannten Verbindungen reagieren mit flüssigem Wasser, so dass Regentropfen die Luft von Stickstoffverbindungen reinigen:



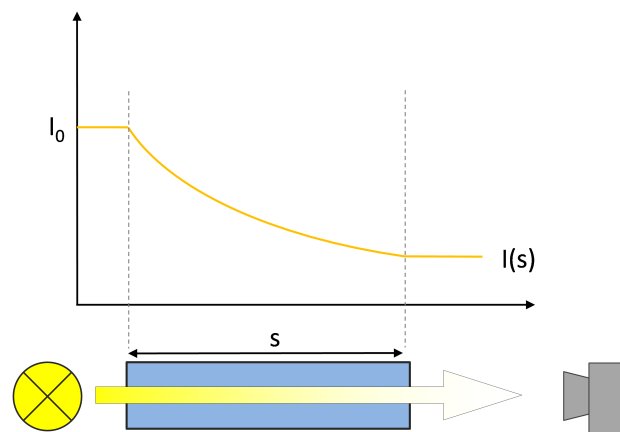
**Abbildung 2.1:** Einige wichtige Reaktionen zur Entstehung und Abbau von Stickoxiden. Zur besseren Übersicht beschränkt sich die Grafik auf die wichtigsten Vorgänge.

## 2.2 Die DOAS-Methode

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen des Gerätes und der angewendeten DOAS-Methode in einem kurzen Überblick beschrieben. Es stützt sich dabei inhaltlich auf die Ausführungen in (Richter, 1997). Für eine umfassende Abhandlung sei

auf das Buch von U. Platt und J. Stutz verwiesen (Platt und Stutz, 2008).

Die DOAS-Methode wurde entwickelt, um Spurengaskonzentrationen in der Atmosphäre vom Boden aus messen zu können (Brewer et al., 1973; Noxon 1975; Perner und Platt 1997). Mit einigen Anpassungen werden seit vielen Jahren auch vom Weltraum aus räumlich aufgelöste Messungen erfolgreich durchgeführt (Burrows et al., 1999a). Die Lücke zwischen großskaligen Satellitenmessungen und lokalen Bodenmessungen wird in den letzten Jahren durch fluggestützte DOAS-Geräte abgedeckt (Wang et al, 2005; Bruns, 2005; Heue et al, 2008).



**Abbildung 2.2:** Exponentielle Abnahme der Intensität beim Durchgang durch ein absorbierendes Medium.

Die DOAS-Methode basiert auf dem Lambert-Beerschen Gesetz. Danach nimmt in einem optisch absorbierenden Medium wie der Atmosphäre die Intensität  $I$  eines Lichtstrahles exponentiell ab:

$$I(\lambda, s) = I_0(\lambda)e^{-\sigma(\lambda)\rho s} \quad (2.13)$$

mit  $I_0$  als Eingangsintensität,  $\sigma$  als Absorptionsquerschnitt,  $\rho$  als Dichte des Absorbers,  $\lambda$  als Wellenlänge und  $s$  als Wegstrecke. Den Term  $\sigma(\lambda)\rho s$  nennt man auch **optische Dichte**  $OD(\lambda)$  des Mediums.

Da die Absorption wellenlängenabhängig ist, prägt das vorhandene Gas dem transmittierten Licht seinen „spektralen Fingerabdruck“ ein. Diesen kann man experimentell vermessen, indem man das Licht  $I(\lambda, s)$  mit einem Spektrometer analysiert. Sind der Absorptionsquerschnitt  $\sigma(\lambda)$  und die Weglänge  $s$  bekannt, kann man bei bekannter Eingangsintensität  $I_0(\lambda)$  aus dem gemessenen Spektrum  $I(\lambda, s)$  Aussagen über die Dichte  $\rho$  des Absorbers treffen. Bei mehreren Absorbern gelingt dies, indem man die Gesamtaborption als Linearkombination der Absorption der einzelnen Gase berechnet.

Die DOAS-Gleichung (Gleichung 2.14) folgt nun im Prinzip als eine Erweiterung des

Lambert-Beerschen Gesetzes mit den Annahmen:

- es gibt mehrere Absorber entlang des Lichtpfades
- die Absorberdichte variiert entlang des Lichtpfades
- das Licht wird ebenfalls durch Mie- und Rayleighstreuung abgeschwächt

$$I(\lambda, \theta) = \alpha(\lambda, \theta) I_0(\lambda) e^{-\int (\sum_i \sigma_i(\lambda) \rho_i(s) + \sigma_{Mie}(\lambda) \rho_{Mie}(s) + \sigma_{Ray}(\lambda) \rho_{Ray}(s)) ds} \quad (2.14)$$

Dabei ist  $\theta$  nun der Polarwinkel, unter dem die Messung  $I$  vorgenommen wurde, und  $\alpha$  ein konstanter Faktor, hier im Wesentlichen gegeben durch die Streueffizienz, die mit der Messgeometrie zusammenhängt. Für Flugzeugmessungen würde hier zum Beispiel auch die spektrale Reflektivität des Bodens mit einfließen.

Man sieht, dass Mie- und Rayleighstreuung ähnlich wie die Absorption behandelt werden, nämlich als Produkt von Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{Mie, Ray}$  und Teilchendichte  $\rho_{Mie, Ray}$ .

Als **schräge Säule** (engl. *slant column*) bezeichnet man die Gesamtmenge eines Absorbers entlang des Lichtweges pro Einheitsfläche:  $SC_j = \int \rho_j(s) ds$

Damit folgt:

$$I(\lambda, \theta) = \alpha(\lambda, \theta) I_0(\lambda) e^{-(\sum_i \sigma_i(\lambda) SC_i + \sigma_{Mie}(\lambda) SC_{Mie}(s) + \sigma_{Ray}(\lambda) SC_{Ray}(s))} \quad (2.15)$$

Teilt man durch  $I_0$  und logarithmiert, erhält man die optische Dichte:

$$OD(\lambda) = \ln \frac{I(\lambda, \theta)}{I_0(\lambda)} = \ln(\alpha) - \left( \sum_i \sigma_i(\lambda) SC_i + \sigma_{Mie}(\lambda) SC_{Mie}(s) + \sigma_{Ray}(\lambda) SC_{Ray}(s) \right) \quad (2.16)$$

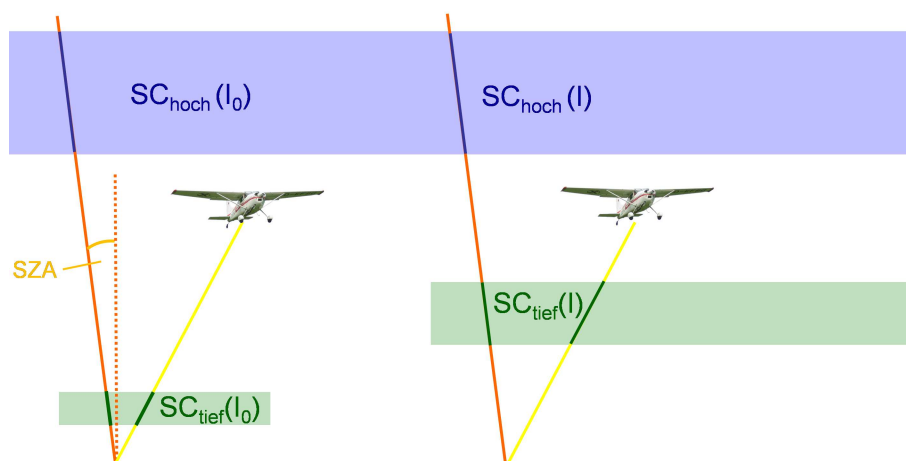
Der Wirkungsquerschnitt  $\sigma_i = \sigma_i^0 + \sigma_i'$  weist einen Anteil  $\sigma_i^0$  auf, der nur schwach mit der Wellenlänge variiert, und einen Anteil  $\sigma_i'$ , der stark mit der Wellenlänge variiert. Letzteren nennt man den **differentiellen Wirkungsquerschnitt**  $\sigma_i'$ . Die langsam mit der Wellenlänge variierenden Terme  $\sigma_i^0$ , sowie Mie- und Rayleighstreuung können daher zusammen mit  $\ln(\alpha)$  durch ein Polynom  $\sum_p b_p \lambda^p$  ersetzt werden. Man erhält die für die Auswertung verwendete Form der **DOAS-Gleichung**:

$$OD(\lambda) = \ln \frac{I(\lambda, \theta)}{I_0(\lambda)} = - \sum_i \sigma_i'(\lambda) SC_i + \sum_p b_p \lambda^p \quad (2.17)$$

Hierbei sind nun  $I$  und  $I_0$  die Messgrößen,  $\sigma_i$  die durch Labormessungen bestimmen Wirkungsquerschnitte und die schrägen Säulen  $SC_i$  sind die gewünschten Ergebnisse. Das Polynom wird bei der Auswertung mit der **Methode der kleinsten Quadrate** (engl. *least squares method*) durch die Datenpunkte gefittet. Mit dieser Methode wird auch ein geeigneter Satz  $SC_i$  berechnet, welcher die gemessene optische Dichte  $OD(\lambda)$  am besten repräsentiert.

Um die Absorbermenge über einer bestimmten Fläche zu erhalten, muss man die schrägen Säulen  $SC$  in vertikale Säulen  $VC$  überführen. Dazu muss man den sogenannten **Air-Mass-Factor**  $AMF = \frac{SC}{VC}$  kennen. Im einfachsten Fall liefert bei einer homogenen Verteilung des Absorbers in der Atmosphäre und unter bestimmten Annahmen über den Lichtweg eine rein geometrische Umrechnung hinreichend genaue Werte. Dies wird für die Testmessungen in dieser Arbeit verwendet und ist in Kapitel 5.2.2.3 beschrieben. In komplexeren Fällen wird dagegen ein Strahlungstransfermodell wie SCIATRAN (Rozanov et al, 2002) verwendet, was unter anderem Profilinformatoren von Gasen und Aerosolen mit einbezieht.

Die Wahl der Referenzmessung ist ein sehr entscheidender Punkt der DOAS-Auswertung. Beim fluggestützten DOAS wird diese Referenzmessung  $I_0$  über einem „sauberen“ Gebiet genommen, in welchem der gesuchte Absorber im Idealfall nicht vorhanden ist. Bei der Quotientenbildung  $\frac{I}{I_0}$  werden spektrale Effekte z.B. durch die Bodenreflexion entfernt, wenn sie in beiden Messungen vorkommen. Auch die spektrale Absorption von höher gelegenen Absorberschichten  $SC_{hoch}$  (im Bild blau), wie zum Beispiel stratosphärische Anteile, fallen so weg. Voraussetzung ist, dass die Albedo  $a(\lambda)$  des Bodens, bzw. seine schmalbandigen Teile, sich für die unterschiedlichen Messungen nicht zu sehr ändern. Ebenfalls wichtig ist, dass möglichst keine Wolken zwischen Flugzeug und Boden sein sollten. Auch die Flughöhe  $h$  und der Sonnenzenitwinkel  $SZA$  bei der Messungen sollten möglichst gleich sein, damit der Lichtweg durch die Atmosphäre



**Abbildung 2.3:** Das Referenzspektrum  $I_0$  wird in einem Gebiet genommen, in welchem der gesuchte Absorber nicht vorhanden ist ( $SC_{tief}(I_0) \stackrel{!}{=} 0$ ). Bei der Quotientenbildung  $\frac{I}{I_0}$  fallen im Idealfall alle spektralen Anteile von Bodenreflexion oder höher gelegenen Absorberschichten  $SC_{hoch}$  (blau) weg. Damit  $SC_{hoch}(I_0)$  und  $SC_{hoch}(I)$  möglichst ähnlich sind, sollten beide Messungen in engem räumlichen und zeitlichen Abstand durchgeführt werden. Ist in der Referenzregion eine nicht verschwindende Menge des Absorbers vorhanden ( $SC_{tief}(I_0) \neq 0$ ), verringert dessen schräge Säule das Ergebnis  $SC_{tief}(I)$  der Messung  $I$ , da das Filterergebnis die Differenz der schrägen Säulen darstellt.

vergleichbar ist. Die Referenzmessung  $I_0$  sollte daher möglichst zeitnah zur Messung  $I$  stattfinden.

Ist die Konzentration des gesuchten Absorbers in der Referenzregion nicht null, und daher auch die schräge Säule  $SC_{tie f}(I_0) \neq 0$ , so wird dieser Wert das gemessene Ergebnis für  $SC_{tie f}$  verringern, da das Fitergebnis die Differenz der schrägen Säulen  $SC_{tie f}(I) - SC_{tie f}(I_0)$  ist. Streng genommen stellen die erhaltenden schrägen Säulen daher keine Absolutwerte dar, sondern sind nur *differentielle* schräge Säulen. Diese Tatsache ist auch bei den atmosphärischen Streulichtmessungen in Kapitel 5 von Bedeutung.

Die Hintergrundkonzentration des Absorbers in der Referenzregion und in der Messregion kann zum Beispiel durch Satellitenmessungen kontrolliert werden.

Zu den Gasen, die sich mit der DOAS-Methode bisher am besten nachweisen lassen, gehören unter anderem:  $O_3$ ,  $NO_2$ ,  $BrO$ ,  $IO$ ,  $OCIO$ ,  $SO_2$ ,  $H_2O$ ,  $HCHO$ ,  $O_4$ ,  $O_2$ . Aufgrund der spezifischen Absorptionsspektren der Spurengase wird dabei meist im ultravioletten und sichtbaren Wellenlängenbereich gemessen. Weitere Gase lassen sich im IR-Bereich des Lichts detektieren. Das hier verwendete Gerät soll vor allem  $NO_2$  und später  $IO$  detektieren, weshalb der Wellenlängenbereich von etwa 413 - 452 nm benutzt wird, da beide Gase dort ausgeprägte Absorbtiionsstrukturen haben.  $SO_2$  lässt sich besser im UV-Bereich detektieren, wofür das Spektrometer auf einen anderen Spektralbereich eingestellt werden kann.

## 2.3 Optik

### 2.3.1 Die optische Abbildung

Bei der optischen Abbildung an einer Sammellinse werden von einem Objektpunkt kommende Lichtstrahlen auf einen Bildpunkt fokussiert. Die Lage des Bildpunktes ergibt sich

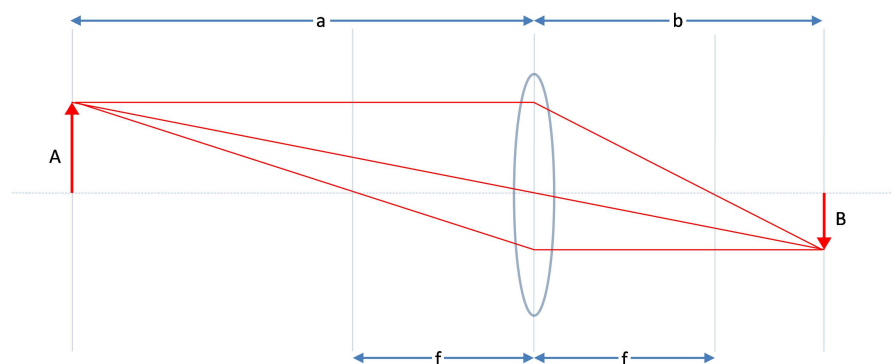


Abbildung 2.4: Reelle Abbildung an einer Sammellinse

nach der Gaußschen Abbildungsgleichung aus der Lage des Objektpunktes relativ zur Linse:

$$\frac{1}{a} + \frac{1}{b} = \frac{1}{f} \quad (2.18)$$

Dabei bezeichnet man  $a$  als **Objekt-** oder **Gegenstandsweite**,  $b$  als **Bildweite** und  $f$  als **Brennweite** der Linse. Das Verhältnis

$$V = \frac{b}{a} = \frac{B}{A} \quad (2.19)$$

nennt man die **Vergrößerung** der Abbildung mit  $A$  als **Objekt-** oder **Gegenstandshöhe** und  $B$  als **Bildhöhe**. Befinden sich Objekt und Bild in einem Abstand von  $2f$  zur Linse spricht man von einer größenhaltenden Abbildung.

### 2.3.2 Öffnungsverhältnis

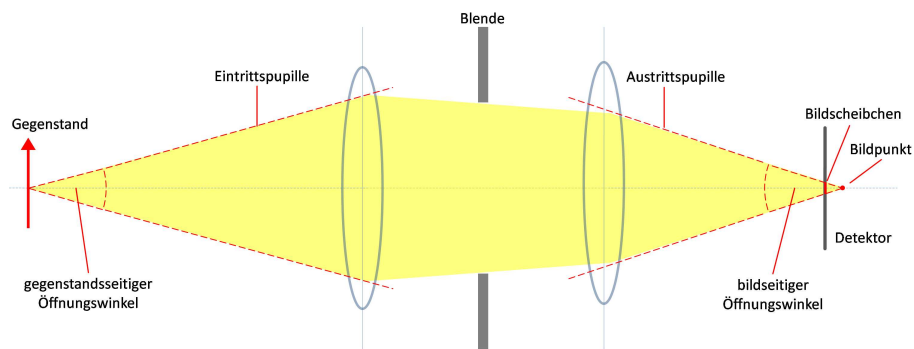


Abbildung 2.5: Kenngrößen eines optischen Systems

In der angewandten Optik werden anstelle von einfachen Linsen häufig mehrere unterschiedliche Linsen zu einem Objektiv kombiniert. Dadurch wird die Abbildungsqualität erhöht, ein Teil der Abbildungsfehler korrigiert, sowie die Handhabung erleichtert. Auch für das vorliegende Spektrometer wird als Eingangsoptik ein Objektiv verwendet.

Einige wichtige Kenngrößen eines Objektivs, aber auch anderer optischer Bauteile, sind in Abbildung 2.5 dargestellt. Die **Eintrittspupille** begrenzt das einfallende Strahlenbündel (gegenstandsseitiger Öffnungswinkel). Analog begrenzt die **Austrittspupille** im rückwärtigen Raum das auslaufende Strahlenbündel (bildseitiger Öffnungswinkel). Ein Bildpunkt ist umso heller, je mehr Lichtstrahlen des Gegenstandspunktes das Objektiv einfängt und auf den Bildpunkt abbildet. Dies hängt vom gegenstandsseitigen Öffnungswinkel ab. Die Maßzahl hierfür bezeichnet man als **Blendenzahl**  $\kappa$  oder auch F-Zahl (geschrieben:  $f/\#$ ), welche der Kehrwert des **Öffnungsverhältnisses**  $D/f$  ist.  $D$  ist hier der Durchmesser der Eintrittspupille, da alle Strahlen innerhalb dieser auf den Bildpunkt abgebildet werden.

Durch fehlerhafte Fokussierung kann der Brennpunkt eines Strahlenbündels vor oder

hinter der Detektionsebene liegen. In diesem Fall wird der Bildpunkt als *Bildscheibchen* abgebildet, was einen Auflösungs- und damit Informationsverlust zur Folge hat.

### 2.3.3 Übertragungsfunktion

Betrachtet man nur die geometrische Optik, so wird eine Blendenöffnung, wie beispielsweise ein Spalt, bei parallelem Lichteinfall eins zu eins auf einen dahinter stehenden Schirm abgebildet (Abbildung 2.6). Nach der Wellenoptik wird das Licht jedoch an den Kanten der Öffnung gebeugt, wodurch das Bild verschmiert. Dabei nimmt die Auswirkung der Beugung umso mehr zu, je kleiner die Öffnung ist.

Dies ist in Abbildung 2.7 illustriert: Teil a) Zeigt das Intensitätsprofil  $I(x)$  des Bildes einer Blende, wie es nach geometrischem Strahlenverlauf aussehen müsste. Die Rechteckfunktion behält ihre Form bei. Dies trifft jedoch näherungsweise nur auf sehr große Öffnungen zu. Teil b) berücksichtigt die Beugung an den Kanten, wodurch die Kanten des Bildes *verschmieren*. Teil c) ist für den Extremfall, dass der Öffnungsdurchmesser in der Größenordnung der Wellenlänge  $\lambda$  des Lichtes liegt; das Bild entspricht dann der bekannten Beugung am Einzelspalt und das Intensitätsprofil entspricht einer  $\text{sinc}^2$ -Funktion.

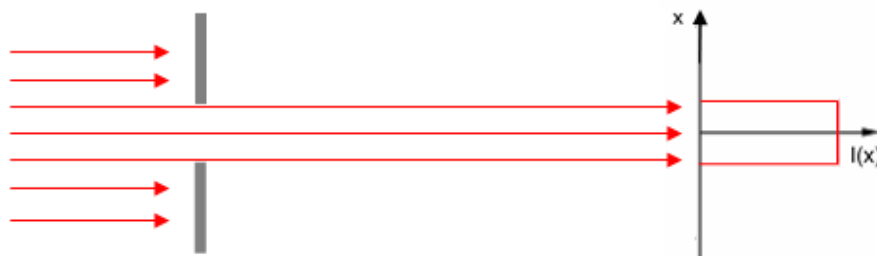


Abbildung 2.6: Abbildung einer Blende nach geometrischer Optik

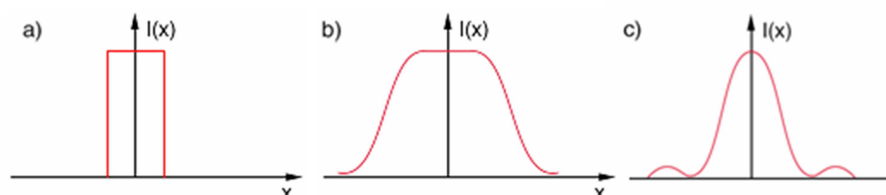


Abbildung 2.7: Intensitätsprofil  $I(x)$  der Abbildung eines Spaltes a) ohne Beugung b) mit Beugung c) mit Beugung bei sehr kleiner Öffnung

Da die im Spektrometer vorkommenden Öffnungen in der Regel deutlich größer als die verwendeten Wellenlängen sind, ist hier eine Verwaschung der Kanten wie in Abbildung 2.7 b) zu beobachten. Diese Aufweitung der Bildfunktion  $I(x)$  beschreibt man als eine Faltung der Objektfunktion  $I_{Obj}(x)$  mit der **Instrumententransferfunktion**  $ITF(x)$  (oft

auch Punktspreizfunktion  $PSF$  genannt):

$$I(x) = ITF(x) \otimes I_{Obj}(x)$$

Die Form der Instrumententransferfunktion gibt an, wie ein Punkt abgebildet würde. Für den idealen Fall wäre die Instrumententransferfunktion also eine  $\delta$ -Funktion; jeder Punkt würden dann genau auf einen anderen Punkt abgebildet werden, so dass Bild- und Objektfunktion identisch wären. In der Realität hat die Instrumententransferfunktion dagegen stets eine breitere Form. Genau genommen ist sie analog zur Beugung am Einzelspalt ein sehr breite  $sinc^2$ -Funktion. Als einfach zu handhabende Näherung wird die Instrumententransferfunktion in der Regel jedoch als eine Gausskurve beschrieben.

Für eine zweidimensionale Abbildung  $I(x,y)$  wird auch die Instrumententransferfunktion  $ITF(x,y)$  zweidimensional. Man kann diese dann in zwei orthogonale Komponenten  $ITF(x)$ ,  $ITF(y)$  aufteilen, entsprechend der vertikalen und horizontalen Achse.

Der hier betrachtete Spektrometereaufbau hat einen Eingangsspalt in vertikaler Ausrichtung. Daher wird die horizontale Komponente  $ITF(y)$  **Spaltfunktion**  $SF$  genannt, da hier die Spaltbreite  $b$  die schmalste Stelle im Strahlengang ist und somit den Haupteinfluss auf die  $ITF$  entlang dieser Achse ausmacht. Die Spaltfunktion beschreibt also die Abbildung einer Spektrallinie auf die spektrale Achse des Detektors.

Zur Unterscheidung von der Spaltfunktion wird die vertikale Komponente  $ITF(x)$  hier im Weiteren **räumliche Transferfunktion**  $RTF$  genannt. Sie beschreibt die Abbildung der räumlichen Information des Sichtfeldes auf die räumliche Achse des Detektors.

In der Spektroskopie ist die Kenntnis der Spaltfunktion unter anderem dazu wichtig, um Messungen verschiedener Instrumente vergleichen zu können. Ihre Breite und Form ist außerdem maßgebend für die Auflösbarkeit von benachbarten Linien des Spektrums und die Genauigkeit der späteren DOAS-Analyse. Analog bestimmt die  $RTF$ , wie der Name schon andeutet, die räumliche Auflösung.

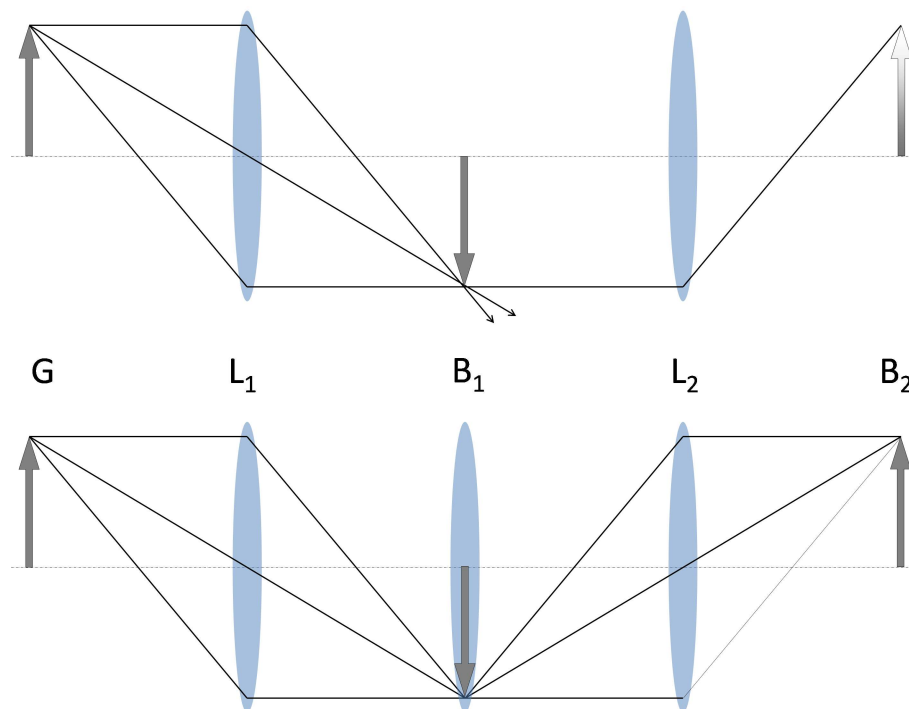
### 2.3.4 Feldlinse

Eine Überlegung zur Verbesserung des Lichtdurchsatzes ist die Verwendung einer Feldlinse im optischen Aufbau. Eine Feldlinse wird üblicherweise verwendet, um bei mehrstufigen Abbildungen eine *Vignettierung* in der hinteren Bildebene  $B_2$  zu korrigieren (Abbildung 2.8). Bei einer Vignettierung laufen Teile der Strahlenbündel, welche die erste Abbildung  $B_1$  bilden, so schräg zur optischen Achse, dass sie nicht von der zweiten Linse  $L_2$  aufgefangen werden. Der Verlust ist umso größer, je weiter der Bildpunkt von der optischen Achse entfernt liegt. Das hintere Bild  $B_2$  hat daher einen Intensitätsverlust zum Rand hin.

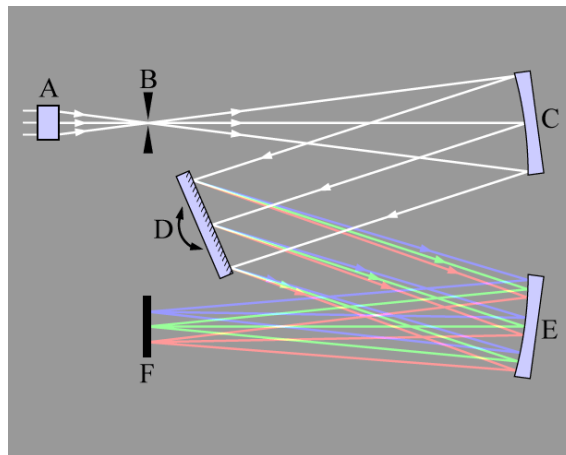


Fügt man in der Ebene  $B_1$  des Zwischenbildes eine geeignete Feldlinse ein, lenkt diese die Randstrahlen so, dass sie die zweite Linse  $L_2$  erreichen und zum hinteren Bild  $B_2$  beitragen. Da hierbei sämtliche Lichtbündel, welche die Eintrittspupille von  $L_1$  passieren, auch in der Austrittspupille von  $L_2$  enthalten sein sollen, wird gewissermaßen  $L_1$  auf  $L_2$  abgebildet. Daraus ergibt sich nach der Abbildungsgleichung (2.18) die Brennweite der Feldlinse. Der Durchmesser muss verständlicherweise mindestens der Höhe des Zwischenbildes  $B_1$  entsprechen.

Den in Abbildung 2.8 gezeigte Fall nennt man *Anpassung*. Die Öffnungsverhältnisse beider Linsen stimmen hier überein. Sind sie dagegen nicht angepasst, fällt die Vignettierung schwächer aus bzw. tritt gar nicht auf. Dies kann man sich klar machen, indem man in Abbildung 2.8 Linse  $L_1$  gedanklich so groß werden lässt, dass das in der Ebene von  $L_2$  einfallende Strahlenbündel stets größer ist als die Linse  $L_2$  selbst. Die Linse wird also überstrahlt und es tragen für jede Blickrichtung gleich viele Strahlen zur Abbildung  $B_2$  bei. Alternativ kann man die Anpassung auch aufheben, indem man gedanklich die zweite Linse  $L_2$  größer werden lässt, bis das gesamte Strahlenbündel, welches von  $L_1$  ausgeht, eingefangen wird und so zur Abbildung beiträgt.



**Abbildung 2.8:** Oben: Mehrstufige Abbildung ohne Feldlinse. Ein Teil der Strahlen, welche das Zwischenbild  $B_1$  bilden, tragen nicht zur zweiten Abbildung  $B_2$  bei. Unten: Die Feldlinse am Ort des Zwischenbildes sammelt alle Strahlen für die zweite Abbildung.



**Abbildung 2.9:** Typischer Strahlengang des Lichts in Czerny-Turner-Spektrometern  
 Quelle: <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Czerny-turner.png>, 21.1.2010

## 2.4 Spektroskopie

### 2.4.1 Aufbau eines Gitterspektrometers

Die Aufgabe eines Spektrometers ist es, einfallendes Licht in seine spektralen Anteile zu zerlegen. Das für diese Arbeit benutzte Gitterspektrometer ist in Czerny-Turner-Konfiguration aufgebaut (Abbildung 2.9). Das Objektiv A sammelt Licht und fokussiert es auf den Spalt B. Dort entsteht eine reale Abbildung des Sichtfeldes. Der Spalt befindet sich genau in der Brennweite  $f_{HS}$  des Hohlspiegels C, welcher die von B kommenden Lichtstrahlen kollimiert (d.h. parallelisiert) und auf das Beugungsgitter D lenkt. Dieses ist so ausgerichtet, dass die erste Beugungsordnung des spektral aufgespaltenen Lichts auf den zweiten Hohlspiegel E fällt, welcher es auf den Detektor F fokussiert. Dort entsteht wieder eine reale Abbildung des Sichtfeldes, die nun entlang einer Detektorachse spektral aufgespalten ist.

### 2.4.2 Beugung und Auflösungsvermögen eines Gitters

Kernbestandteil eines optischen Gitterspektrometers ist ein Beugungsgitter. Dabei wird das einfallende Licht in Reflexion oder Transmission an einem Strichgitter in seine spektralen Anteile zerlegt, beschrieben durch

$$\alpha(\lambda) = \arcsin\left(\frac{m \cdot \lambda}{d}\right) \quad (2.20)$$

mit  $\alpha$  als Beugungswinkel relativ zum Hauptstrahl,  $m$  als Beugungsordnung,  $\lambda$  als Wellenlänge und  $d$  als Gitterlinienabstand, welcher dem Kehrwert der Gitterkonstante  $g$  entspricht. Formel (2.20) beinhaltet damit auch, dass die spektrale Aufspaltung umso stärker ist, je größer die Gitterkonstante  $g = \frac{1}{d}$  ist, d.h. je mehr Gitterlinien pro Einheitslänge untergebracht sind. Die Anzahl  $N$  der verwendeten Gitterlinien ist auch bedeutend für das

### Auflösungsvermögen

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = m \cdot N \quad (2.21)$$

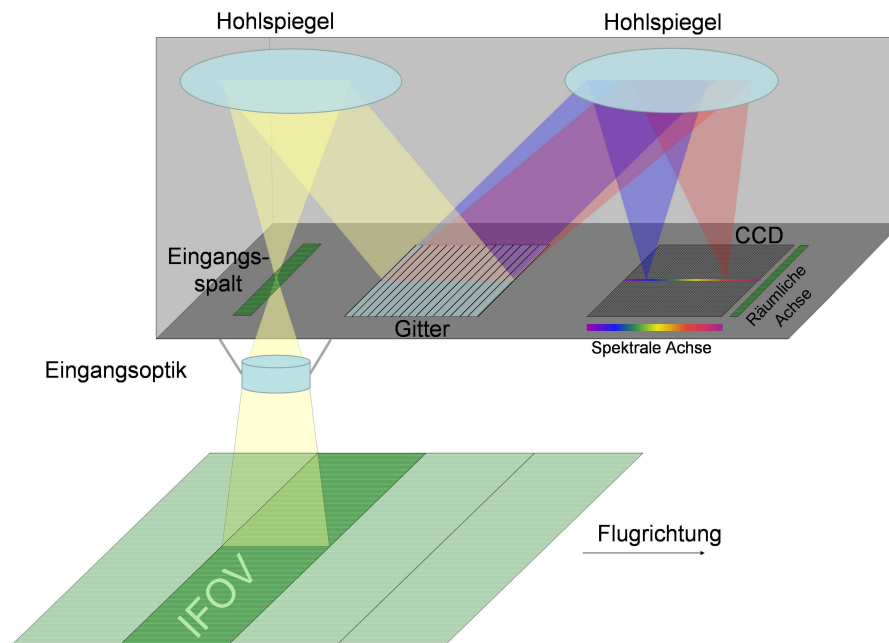
des Gitters. Die Gleichung besagt ebenfalls, dass die Auflösung mit zunehmender Beugungsordnung  $m$  steigt. Detektiert wird jedoch meist die erste Beugungsordnung  $m = 1$ , da diese die höchste Intensität im Vergleich zu nachfolgenden Ordnungen hat.

Wird der Wellenlängenbereich  $d\lambda$  auf den Winkelbereich  $d\alpha$  aufgespreizt, nennt man die Größe  $D_\alpha = \frac{d\alpha}{d\lambda}$  die **Winkeldispersion** des Gitters. Aus den geometrischen Verhältnissen von Gitter und Detektor ergibt sich die **Lineardispersion**

$$D_x = \frac{dx}{d\lambda} \quad (2.22)$$

welche beschreibt, auf welche Länge  $dx$  der Spektralbereich  $d\lambda$  abgebildet wird.

### 2.4.3 Abbildende Spektroskopie



**Abbildung 2.10:** Funktionsweise der verwendeten Pushbroom-Methode. Das momentane Sichtfeld IFOV (Instantaneous Field Of View, im Bild dunkelgrün) wird durch die Eingangsoptik auf den Eingangsspalt abgebildet. Es ist in mehrere nebeneinanderliegende Bodenpixel eingeteilt; das Licht eines Bodenpixels (gelb) ergibt dabei einen Bildpunkt. Die Anzahl der maximal auflösbaren Bildpunkte ist durch die Anzahl der Detektorpixel gegeben. Das entstandene eindimensionale Bild des IFOVs wird dann durch ein Beugungsgitter spektral aufgespalten, so dass der Detektor ein zweidimensionales Bild misst mit der spektralen Information entlang einer Achse und der räumlichen Information senkrecht dazu.

Für abbildende Spektroskopie muss zusätzlich zur spektralen noch die räumliche Information gewonnen werden. Zu diesem Zweck kann vor die Eingangsoptik eines nicht-

abbildenden Systems ein beweglicher Spiegel gesetzt werden, welcher durch Schwenkbewegung den zu untersuchenden Raum abscannt (*Whiskbroom*-Methode). Hier wird die räumliche Information in sequentiellen Messungen gespeichert.

Alternativ kann man als Detektor ein zweidimensionales Array oder eine CCD-Matrix verwenden. Hier wird eine komplette (eindimensionale) Raumlinie im Sichtfeld durch den Eingangsspalt auf eine Achse des Detektors abgebildet und die spektrale Zerlegung senkrecht dazu aufgenommen (*Pushbroom*-Methode). Diese Methode misst über die komplette Raumlinie gleichzeitig und ermöglicht bei einem geeigneten Detektor eine lückenlose zeitliche Abdeckung.

Das hier verwendete Instrument arbeitet nach der zuletzt beschriebenen Pushbroom-Methode. In Abbildung 2.10 ist das Prinzip skizziert, wie es zum Beispiel bei einer Messung vom Flugzeug aus angewandt würde. Das unmittelbare Sichtfeld **IFOV** (Instantaneous Field Of View, im Bild dunkelgrün) ist in mehrere nebeneinanderliegende Bodenpixel eingeteilt. Die räumliche Auflösung, d.h. die Anzahl der Bodenpixel ergibt sich zunächst aus der Anzahl der Detektorpixel der räumlichen Achse. Für den benutzten Detektor sind das 512 Pixel. Ist die räumliche Transferfunktion RTF des Instruments jedoch breiter, bildet sie einen Bildpunkt auf mehrere Pixel ab und es lassen sich effektiv weniger Bodenpixel getrennt auflösen.

In der Grafik 2.10 wird das Licht (im Bild gelb) aus einem Bodenpixel durch die Eingangsoptik auf einen Bildpunkt im Eingangsspalt fokussiert. Dies geschieht selbstverständlich für alle Bodenpixel gleichzeitig; auf diese Weise entsteht im Spalt eine eindimensionale Abbildung des IFOV. Diese wird auf das Beugungsgitter gelenkt und spektral aufgespalten (im Bild blau und rot dargestellt), so dass in der Detektorebene ein zweidimensionales Spektralbild des IFOVs entsteht. Dieses wird von der CCD aufgefangen, auf deren einer Achse nun die spektrale Information vorliegt, und auf der anderen Achse die räumliche Information.

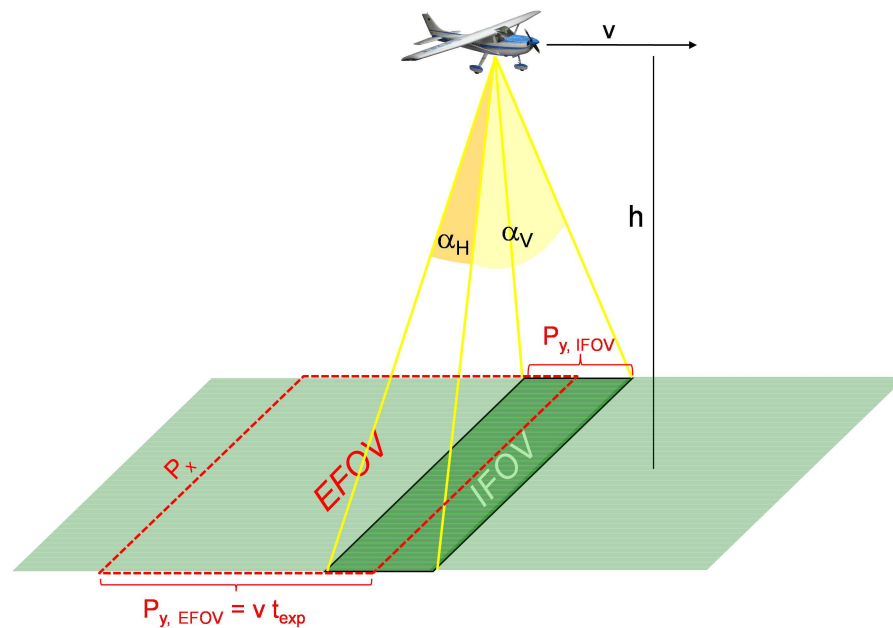
Die Abmessung des IFOVs ergibt geometrisch sich aus den Öffnungswinkeln  $\alpha_H$  und  $\alpha_V$  des Sichtfeldes und der Flughöhe  $h$  (siehe Abb. 2.11). Die Öffnungswinkel sind wiederum geometrisch durch die Brennweite  $f$  der Eingangsoptik und die Größe (Höhe  $a$ , Breite  $b$ ) des verwendeten Spalts gegeben:

$$P_x = 2 h \tan\left(\frac{\alpha_V}{2}\right) = 2 h \frac{a}{2f} \quad (2.23)$$

$$P_y = 2 h \tan\left(\frac{\alpha_H}{2}\right) = 2 h \frac{b}{2f} \quad (2.24)$$

Wie man anhand der Gleichungen sieht, übertragen sich die Abmessungen des Eingangspaltes über den Strahlensatz auf die Größe des IFOVs. Dies kann man sich auch anhand Abbildung 2.10 klarmachen.

Eine experimentelle Bestimmung der Öffnungswinkel des Instrumentes wird in Kapitel 4.3.1 durchgeführt.



**Abbildung 2.11:** Das IFOV (Instantaneous Field Of View) ergibt sich aus den Öffnungswinkeln des Blickfeldes und der Flughöhe  $h$ . Die Größe des EFOVs (Effective Field Of View) hängt zudem noch von der Fluggeschwindigkeit  $v$  und der Belichtungszeit  $t_{exp}$  ab.

Durch die Eigenbewegung des Flugzeuges erfasst das Instrument bei konstantem Messbetrieb einen Streifen (engl. *swath*) unterhalb seines Flugwegs (Abbildung 2.11). Da jede Messung eine definierte Zeit  $t_{exp}$  dauert, wird der Streifen in Flugrichtung in aufeinander folgende Teilstücke eingeteilt. Ein solches, zu einer Messung zugehöriges Teilstück nennt man das effektive Sichtfeld **EFOV** (*Effective Field Of View*) der Messung. Seine Länge  $P_{y,EFOV}$  entspricht der Strecke, die das Flugzeug während der Belichtungszeit  $t_{exp}$  zurückgelegt hat. Seine Breite  $P_{x,EFOV}$  ist identisch mit der Breite des IFOV.

$$P_{x,EFOV} = P_x \quad (2.25)$$

$$P_{y,EFOV} = v \cdot t_{exp} \quad (2.26)$$

Da der benutzte Detektor unter Verwendung der Frame-Transfer-Technik (siehe Kapitel 3) zwei aufeinander folgende Messungen nahezu ohne zeitliche Unterbrechung messen kann, überlappen sich zwei aufeinander folgende EFOVs in Flugrichtung um ihr gemeinsames IFOV zum Zeitpunkt des Übergangs. In der Regel ist  $\alpha_H$  jedoch relativ klein und die Geschwindigkeit  $v$  des Flugzeuges so hoch, so dass das EFOV deutlich größer ist als das IFOV.

Die Einteilung des EFOVs in nebeneinander liegende Bodenpixel ergibt sich wie bereits erwähnt aus der räumlichen Auflösung des Instrumentes. In Abbildung 2.12 wird ersichtlich, dass die Auflösung am Boden mit der Auflösung am Eingangsspalt und damit am Detektor zusammen hängt<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Zwischen Eingangsspalt und Detektor findet bei dem verwendeten Spektrometer eine größenerhaltende

Die Breite  $p_x$  eines Bodenpixels ergibt sich aus dem Strahlensatz analog zu Gleichung 2.23 zu:

$$p_x = \frac{h}{f} d_x \quad (2.27)$$

mit  $h$  als Flughöhe,  $f$  als Brennweite der Eingangsoptik und  $d_x$  der Auflösung in der Spaltebene (entspricht letztlich auch dem Detektorbinning<sup>2</sup>).

Für die geplanten Streulichtmessungen gegen den Himmel kann keine definierte Fläche angegeben werden auf die das Instrument blickt. Hier werden statt Bodenpixeln  $p_x$  Blickrichtungen  $\alpha_p$  verwendet, deren Winkel und Abstände aufgrund der geometrischen Tangensabhängigkeit nicht äquidistant ist. Dies wird in Abbildung 2.12 dargestellt. Der Öffnungswinkel  $\alpha_p$  beträgt

$$\alpha_p = \alpha_2 - \alpha_1 = \operatorname{atan}\left(\frac{P_x}{2h}\right) - \operatorname{atan}\left(\frac{P_x/2 - p_x}{h}\right) = \operatorname{atan}\left(\frac{a}{2f}\right) - \operatorname{atan}\left(\frac{a/2 - d_x}{f}\right) \quad (2.28)$$

mit  $a$  als Größe des Eingangsspalt es bzw. Detektors und  $d_x$  als Größe eines Bin-Sektors.

### Beispielrechnung für die Blickrichtungen:

Für das vorliegende Instrument ist im Rahmen dieser Arbeit vorgesehen, die 512 Pixel der räumlichen Achse des Detektors in 10 Sektoren mit je 51 Pixeln aufzuteilen, so dass 10 Bodenpixel bzw. 10 Blickrichtungen entstehen. Der Hauptgrund hierfür ist, dass mit 10 verschiedenen Richtungen die vorhandenen Auswerteprogramme weiterbenutzt werden können, ohne dass umfangreiche Änderungen in der Software nötig werden. Weiterhin erhält man so mehr Intensität pro Richtung, was das Signal-zu-Rausch-Verhältnis SNR verbessert.<sup>3</sup>

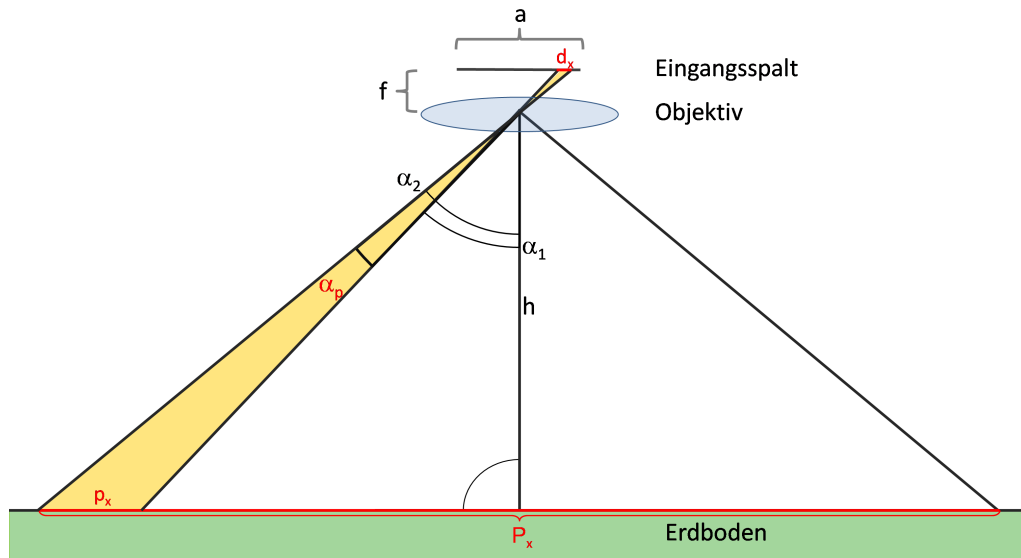
Der verwendete Detektor (siehe Kapitel 3.1.4) hat eine Größe von  $D_{Chip} = 8,2$  mm. Da zwischen Detektor und Eingangsspalt eine gröößenerhaltende Abbildung gegeben ist, entspricht die benutzte Spalthöhe  $a$  der Abmessung  $D_{Chip}$  des Sensors entlang seiner räumlichen Achse. Bei einer Aufteilung in 10 Blickrichtungen ergeben je 51 Pixel einen zu einer Richtung zugehörigen Bin-Sektor von  $d_x = 0,82$  mm Länge auf dem Chip, wobei das erste und letzte Pixel des Detektors nicht benutzt werden. Das verwendete Objektiv hat eine Brennweite von  $f = 8$  mm. Damit ergeben sich nach Gleichung 2.28 die in Tabelle 2.2 aufgeführten Blickrichtungen.

---

Abbildung statt.

<sup>2</sup>Binning = Zusammenfassen der Pixel zu Sektoren (*Bins*), siehe Kapitel 3.1.4

<sup>3</sup>Dadurch könnte man wiederum die Belichtungszeit  $t_{exp}$  kleiner machen, was die Bodenpixel kürzer macht (Gl. 2.26). Auf diese Weise hängt die Länge der Bodenpixel unter Anderem von ihrer Breite ab.



**Abbildung 2.12:** Der Eingangsspalt der Höhe  $a$  wird größenhaltend auf den Detektor abgebildet (hier nicht dargestellt). Daher überträgt sich ein Binning (Pixelgruppierung) des Detektors direkt auf die räumliche Auflösung  $d_x$  in der Spaltebene und weiter auf die Auflösung  $p_x$  der Bodenpixel am Erdboden. Das Gesamtsichtfeld am Boden  $P_x$  ergibt sich geometrisch aus der Höhe  $a$  des Eingangsspaltes, der Brennweite  $f$  des Objektivs und der Flughöhe  $h$ . Die Winkel  $\alpha_p$  der verschiedenen Blickrichtungen sind nicht gleich groß (siehe auch Gleichung 2.28).

Richtung	Pixelbereich	$\alpha_p$ [°]	$\alpha_2$ [°]	$\alpha_1$ [°]
1	2 - 52	4,83	22,2	27,0
2	53 - 103	5,18	17,0	22,2
3	104 - 154	5,48	11,5	17,0
4	155 - 205	5,71	5,8	11,5
5	206 - 256	5,82	0	5,8
6	257 - 307	-5,82	-5,8	0,0
7	308 - 358	-5,71	-11,5	-5,8
8	359 - 409	-5,48	-17,0	-11,5
9	410 - 460	-5,18	-22,2	-17,0
10	461 - 511	-4,83	-27,0	-22,2
1-10	2 - 511	54,0	27,0	-27,0

**Tabelle 2.2:** Berechnung der theoretischen Blickrichtungen nach Formel 2.28 anhand der Abmessungen des Detektors (siehe Kapitel 3.1.4) bei einem Binning auf zehn Richtungen. Die optische Achse liegt zwischen Richtung 5 und 6. Aufgrund der Tangensabhängigkeit haben die inneren Blickrichtungen einen größeren Öffnungswinkel  $\alpha_p$  als die äußeren. Das Gesamtblickfeld umfasst theoretisch  $\alpha_V = 54,4^\circ$ .

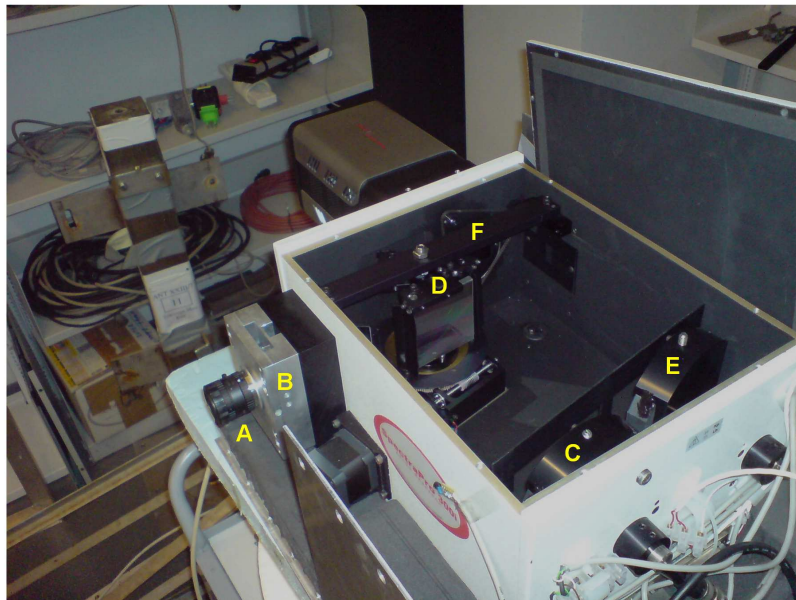




## Kapitel 3

# Experimenteller Aufbau

### 3.1 Das Gerät



**Abbildung 3.1:** Geöffnetes Instrument: A - Eingangsoptik, B - Eingangsspalt, C - erster Hohlspiegel, D - Beugungsgitter, E - zweiter Hohlspiegel, F - Detektor

Das in dieser Arbeit verwendete Instrument ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Das eigentliche Spektrometer (weiße Box im Bild) wurde in der Vergangenheit für AMAX-DOAS-Messungen (Wang et al., 2005) benutzt. Es entspricht der Czerny-Turner-Bauweise, welche in Kapitel 2.4.1 erklärt ist. Es ist mit einem Weitwinkelobjektiv (A) als Eingangsoptik für den abbildenden Betrieb angepasst worden. Als Detektor (F) wird eine Kamera mit einem CCD-Sensor benutzt.

Der in dem Spektrometer verwendete Eingangsspalt (B) ist im Laufe dieser Arbeit ersetzt

worden, da er einige Qualitätsansprüche nicht erfüllte. Statt dessen wird nun ein neu gebauter Spalt aus Rasierklingen benutzt.

Auf die wesentlichen Bauteile soll nun im Einzelnen näher eingegangen werden.

### 3.1.1 Eingangsoptik

Die Eingangsoptik hat die Aufgabe, die einfallenden Lichtstrahlen auf den Spalt zu fokussieren. Dort entsteht eine reelle Abbildung des beobachteten Sichtfeldes. Das Instrument ist mit dem Weitwinkelobjektiv M0814-MP der Firma Computar mit  $f = 8$  mm Brennweite ausgestattet. Der maximale gegenstandsseitige Öffnungswinkel beträgt  $\alpha_{Obj} = 56,3^\circ$ . Dieser wird hier nicht ausgenutzt, da der Detektor eine kleinere Sensorfläche hat, als die maximal mögliche Sensorfläche von Digitalkameras, für die das Objektiv konzipiert ist. Experimentelle Messungen des effektiven Sichtfeldes sind in Kapitel 4.3.1 gezeigt. Die F-Zahl  $\kappa_{Obj}$  ist über die Blende von 1,4 - 16 einstellbar. Da ein hohes SNR gewünscht ist, wird die Blende stets bei maximaler Öffnung benutzt.

### 3.1.2 Spalt

Wie eingangs erwähnt, wurde der vormals verwendete Spalt ausgetauscht. Der neu gebaute Spalt verwendet Rasierklingen als Spaltkanten, welche wesentlich gleichmäßiger und glatter sind als die Ränder des alten Spaltes. Die Rasierklingen sind mittels Schrauben auf dem Spaltrahmen angebracht, so dass sie Spaltbreite  $b$  variabel ist. Für die verwendete Konfiguration ist sie auf etwa  $b = 100 \mu\text{m}$  eingestellt. Die effektiv genutzte Spalthöhe beträgt etwa  $a \approx 7,5$  mm (siehe nächster Abschnitt). Die Gründe für den Bau des neuen Spaltes werden in Kapitel 4.2.2 diskutiert.

abkleben

### 3.1.3 Gitterspektrometer

Das Gitterspektrometer stammt aus der Serie SpectraPro 2300i der Acton Research Corporation. Es bildet den Eingangsspalt mittel zweier Hohlspiegel als größenerhaltende Abbildung auf den Detektor ab. Die Spiegel haben eine Brennweite von je  $f_{1,2} = 300$  mm und eine F-Zahl von  $\kappa_{Spe} = 4$ .

Wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben wird, ist statt einer Größenerhaltung offenbar eine Vergrößerung von etwa  $V = 10\%$  vorhanden. Der Grund dafür ist wahrscheinlich eine leichte Verstellung der Spiegel gegenüber ihrer Idealposition. Da der Hersteller ausdrücklich davor warnt, die Spiegelstellung zu variieren und die Vergrößerung den Messbetrieb nicht stört, wird sie in Kauf genommen.

Durch die Detektorhöhe von 8,2 mm und die Vergrößerung von 10% werden nur die zentralen 7,45 mm der gesamten Spalthöhe von etwa 3 cm auf den Detektor abgebildet. Dadurch gelangt mehr Licht in das Spektrometer als benötigt, und durch Reflexionen im

Gerät könnte es die Messung verfälschen. Daher wird in der Auswertung eine Steulichtkorrektur durchgeführt.

Die Abbildung des Spaltes auf den Detektor wird durch ein Beugungsgitter zwischen den Hohlspiegeln spektral aufgespalten. Das Gitter hat eine Gitterkonstante von  $g = 600 \text{ nm}^{-1}$  und eine Lineardispersion von  $D_x = 5 \text{ nm/mm}$  auf dem Chip. Durch Drehen des Gitters lassen sich Detektionsbereiche von 0 nm bis 1800 nm einstellen. Das theoretisch erreichbare Auflösungsvermögen ist mit  $\Delta\lambda_{min} = 0,1 \text{ nm}$  bei  $\lambda = 435,9 \text{ nm}$  angegeben.

### 3.1.4 Detektor

Als Detektor wird die Kamera PhotonMAX:512B der Firma Princeton Instruments verwendet. Auf dem CCD-Sensor befinden sich  $512 \times 512$  quadratische Pixel mit jeweils  $16 \text{ }\mu\text{m}$  Seitenlänge. Dadurch ergibt sich eine Sensorgröße von  $8,2 \text{ mm} \times 8,2 \text{ mm}$ . Mit der Dispersion von  $D_x = 5 \frac{\text{nm}}{\text{mm}}$  folgt, dass der Chip über seine Breite einen Bereich von  $\Delta\lambda = 41 \text{ nm}$  des Spektrums detektieren kann.

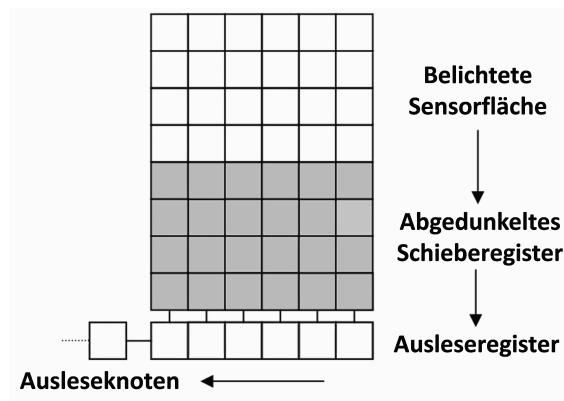
CCDs haben die Eigenschaft, durch thermische Effekte in den Pixeln spontan Ladungsträger zu generieren (Rauschen), welche das Intensitätssignal verändern. Da dieses Rauschen nur von der Detektortemperatur und nicht von der Intensität abhängig ist, nennt man es *Dunkelstrom*. Durch Senken der Sensortemperatur kann es jedoch reduziert werden, typischerweise um die Hälfte pro Kühlung um 5 - 10 K. Der verwendete Sensor lässt sich durch ein Peltier-Element auf bis zu  $T_{min} = -80 \text{ K}$  kühlen. Frühere Messungen haben jedoch gezeigt, dass die Kamera auch bei  $T = -30 \text{ K}$  einen hinreichend niedrigen Dunkelstrom hat.

Der Dunkelstrom wird außerdem berücksichtigt, indem man von jeder belichteten Messung eine unbelichtete Messung von gleicher Dauer und Detektortemperatur abzieht (Dunkelstromkorrektur).

Ein zweiter, intensitätsabhängiger Effekt entsteht aus der Kombination verschiedener Arten von Rauschen (Auslese-, Schrot- und Quantenrauschen). Hier ist das Gesamtrauschen  $\Delta I \propto \sqrt{I}$ . Es folgt, dass das relative Rauschen  $\frac{\Delta I}{I} \propto \frac{1}{\sqrt{I}}$  ist, so dass das SNR (*Signal-zu-Rausch-Verhältnis*) mit höherer Intensität zunimmt.

Um das SNR zu erhöhen, kann man mehrere Pixel zu einem neuen, größeren Bildelement zusammenfassen (*Binning*), welches einen höheren Intensitätswert hat. Hier muss ein Kompromiss zwischen SNR und Bildauflösung gefunden werden. Man unterscheidet Hardware-Binning, das direkte elektrische Zusammenfassen auf dem Chip, und Software-Binning, bei dem erst beim zwischengespeicherten Bild auf dem Computer die Pixel per Software gebinnt werden. Erstere Methode hat den Vorteil, dass man unter Umständen die Auslesefrequenz und so die Bildwiederholrate erhöhen kann. Dies ist beim vorliegenden Instrument nicht notwendig, weshalb letztgenannte Methode benutzt wird, die dem Nutzer eine flexible Wahl der Binning-Parameter im Zuge der Datenauswertung erlaubt.

Die Ausleserate der Kamera beträgt bis zu 5 MHz, unter besonderen Einstellung bis 10 MHz. Eine Besonderheit liegt in der verwendeten Frame-Transfer-Technik. Die eigentliche CCD ist doppelt so groß wie die belichtete Sensorfläche ( $512 \times 512$  Pixel), da die untere Hälfte mit einem lichtundurchlässigen Material abgedunkelt ist. Nach der Belichtung wird das komplette Bild (Frame) sehr rasch ( $t_{shift} = 1$  ms) in den abgedunkelten Bereich, das sogenannte Schieberegister, verschoben. Dort werden dann die Pixel nach der klassischen Methode sukzessive ausgelesen, während im belichteten Bereich schon wieder Licht gesammelt wird. Dies ermöglicht eine sequentielle Aufnahme von Bildern ohne zeitliche Lücken in der Folge.



**Abbildung 3.2:** Frame-Transfer-Technik: Nach der Belichtungszeit  $t_{exp}$  wird das aufgenommene Bild sofort in das Schieberegister verschoben und auf der belichteten Sensorfläche wird das nächste Bild aufgenommen. Das Verschieben geschieht sehr schnell ( $t_{shift} = 1$  ms) so dass eine nahezu lückenlose zeitliche Abdeckung gewährleistet ist. Das Auslesen kann dann relativ langsam während der Zeit  $t_{exp}$  geschehen, was eine höhere Genauigkeit ergibt als schnelles Auslesen.

### 3.1.5 Heizung

Die Box des Spektrometers kann mit Heizdrähten auf bis zu  $T_{Box} = 39,2$  °C geheizt werden. Eine konstante Temperatur im Spektrometer ist wichtig, da sich die Lage der Komponenten sonst durch thermische Ausdehnung ändern kann, so dass die Abbildung auf dem Detektor wandert. Die thermische Stabilität während der Messung ist ein wesentlicher Punkt für die Qualität der Daten.

## 3.2 Praktische Arbeiten zur Vorbereitung

### 3.2.1 Fokussieren der CCD-Kamera

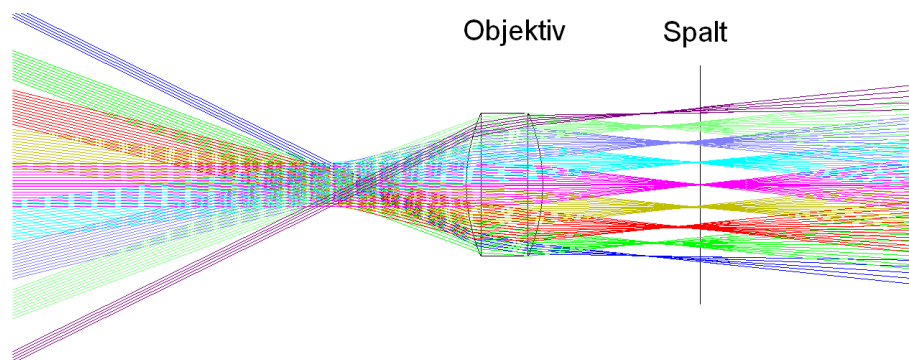
Um den CCD-Detektor in die Brennebene des zweiten Hohlspiegels zu bringen, beleuchtet man den Eingangsspalt des Spektrometers direkt mit einer Spektrallampe, beispielsweise einer Quecksilberdampfampe. Das Objektiv wird dabei entfernt, ob eine eventu-

elle Vorfokussierung zu vermeiden. Bei passender Gitterstellung wird der Eingangsspalt nun in Form einer einzelnen Spektrallinie auf den Detektor abgebildet. Schiebt man die CCD-Kamera auf der optischen Achse vor und zurück, verändern sich Breite und Schärfe der Linie. Auf diese Weise schiebt man den Chip in die Brennebene, so dass die Linie möglichst schmal und scharf abgebildet wird.

Die Kamera muss nun noch durch Rotieren um die optische Achse so ausgerichtet werden, dass der Spalt auf dem Chip möglichst senkrecht abgebildet wird.

### 3.2.2 Fokussieren des Objektivs

Um eine scharfe Abbildung des Sichtfeldes auf den Eingangsspalt zu erhalten, muss das Objektiv richtig fokussiert sein. In Abbildung 3.3 ist der Strahlengang durch ein Objektiv auf den Eingangsspalt dargestellt. Das Bild wurde mit der Optiksoftware ZEMAX erstellt. Da der innere Aufbau des vor dem Spektrometer verwendeten Objektivs nicht bekannt ist, wurde statt dessen eine einfache Linse mit entsprechender Brennweite und Öffnungsverhältnis eingefügt. Die verschiedenen Farben der Strahlen stehen stellvertretend für Licht aus verschiedenen Blickwinkeln des Objektivs. Strahlen die nicht den Detektor treffen werden von vornherein nicht dargestellt. Aus diesem Grund ist auch sofort zu sehen, dass am Rand des Sichtfeldes weniger Licht aufgefangen wird (*Vignettierung*, siehe Kapitel 2.3.4).



**Abbildung 3.3:** Simulation des Strahlengangs durch eine dem verwendeten Objektiv entsprechende Linse. Das Licht aus verschiedenen Richtungen (farbig codiert) fällt auf die Linse und soll auf den Spalt fokussiert werden. Durch die sog. Bildfeldwölbung entsteht jedoch eine gekrümmte Brennebene. Nur im Zentrum des Bildes liegt der Focus auf dem Spalt, am Rand liegt er etwas vor der Spaltebene. In der Spaltebene sind die Bildpunkte der Randrichtungen dann auf Bildscheibchen aufgeweitet.

Die Simulation wurde mit dem Strahlverfolgungsprogramm ZEMAX durchgeführt (siehe Kapitel 4.4). Strahlen, die den Detektor nicht erreichen, sind hier ausgeblendet. Man sieht daher auch, dass am Rand des Sichtfeldes weniger Strahlen den Detektor erreichen, da hier die Bildpunkte in der Spaltebene zu Bildscheibchen aufweiten und nicht mehr alle Strahlen den Spalt passieren.

Als Hauptaspekt verdeutlicht Abbildung 3.3 das Problem der Bildfeldwölbung bei der Fokussierung: Die Brennebene der Linse ist keine flache Ebene, sondern gekrümmt. Daher wird für die dargestellte Konfiguration nur das Zentrum der Abbildung scharf auf den Spalt abgebildet, während zum Rand hin der Brennpunkt vor dem Spalt liegt und somit jeder Bildpunkt in der Spaltebene zu einer Scheibe aufweitet. Damit sinkt die bestmögliche räumliche Auflösung gezwungenermaßen auf den Durchmesser der jeweiligen Bildpunkt-Scheibe.

Um den Effekt abzumildern kann man am Spalt statt der Bildmitte den Bereich zwischen Bildmitte und -rand scharf stellen. Auf diese Weise liegt der Brennpunkt in der Mitte der Abbildung hinter dem Spalt und am Rand davor. Die Bildpunkt-Scheiben sind nun jedoch in beiden Bereichen etwa gleich groß, allerdings kleiner als sie es bei Fokussierung auf die Spaltmitte am Rand waren.

Da im eigentlichen Aufbau ein professionelles, fehlerkorrigiertes Kameraobjektiv (bestehend aus einer Kombination verschiedener Linsen) eingebaut ist, fällt die Bildfeldwölbung erheblich schwächer aus als in Abbildung 3.3 zu sehen. Der Intensitätsverlust zum Rand hin wird beispielsweise nicht gesehen. (Dennoch tritt der selbe Effekt ein zweites Mal auf, wenn der Spalt durch das Spektrometer auf den Detektor abgebildet wird.) Da das Kameraobjektiv die Bildfeldwölbung offenbar korrigiert, ist es umso wichtiger, die Brennebene des Objektivs mit der Spaltebene überein zu bringen. Dazu wird das Objektiv zunächst auf unendlich gemäß Objektivskala fokussiert; die Spaltebene liegt jedoch in einem geringfügig anderen Abstand als die übliche Detektorebene bei einer Kamera. Daher muss noch eine Feineinstellung vorgenommen werden. Diese wird mit Hilfe der kollimierten Lichtquelle vorgenommen. Diese emittiert parallele Lichtstrahlung und simuliert so ein Objekt in unendlicher Entfernung. Die Lichtquelle muss dabei möglichst gerade in das Objektiv leuchten, da bei schrägem Lichteinfall Abbildungsfehler entstehen, welche das Bild unabhängig von der Fokussierung unschärfer werden lassen. Anschließend wird wieder der Fokus des Objektivs verschoben, bis ein möglichst scharfes und schmales Bild der Lichtquelle zu erkennen ist.

In Abbildung 3.4 sind Bilder einer solchen kollimierten Weißlichtquelle zu sehen bei drei verschiedenen Objektivfokussierungen. Wie man sieht, verschiebt sich der Punkt der schärfsten Abbildung entlang der spektralen Achse, wenn man den Fokus verschiebt. Dies liegt daran, dass die Brennebene durch die Bildfeldwölbung keine flache Ebene ist, sondern eine gekrümmte. Verschiebt man die Brennebene, verschiebt man somit naturgemäß die Schnittlinie zwischen der Detektorebene und der Brennebene. Daher wandert der Punkt der schärfsten Abbildung auf dem Detektor.

Der Fokus wird nun so eingestellt, dass die schärfste Abbildung in der Chipmitte entsteht. Auf diese Weise sind zwar die Bildscheibchen am Rand der Abbildung relativ groß. Im Gegenzug hat man aber so wenigstens im Zentrum des Detektors ein Optimum der Abbildung, so dass man die Leistungsfähigkeit des Gerätes besser einschätzen kann.



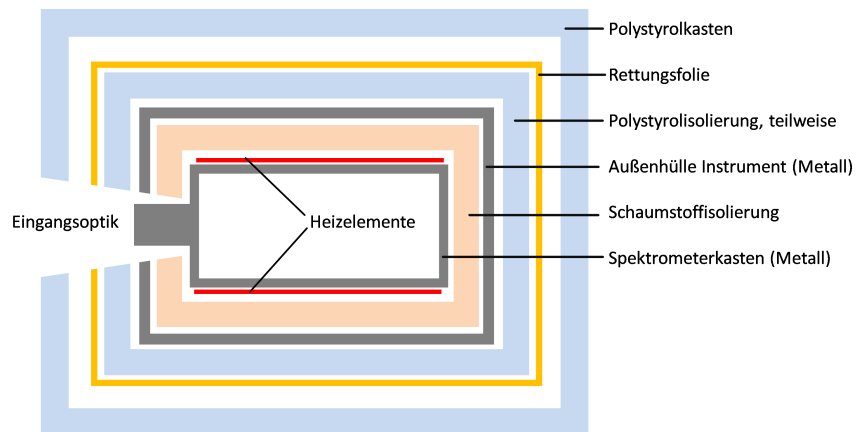
**Abbildung 3.4:** Abbildung einer Weisslichtquelle auf dem Chip. Auf der Abszisse ist die spektrale Achse aufgetragen, auf der Ordinate die räumliche Achse. Der Grauwert stellt die Intensität dar. Die drei Streifen zeigen drei unterschiedliche Fokuseinstellungen: a) Objektiv auf „fern“ fokussiert; b) Objektiv auf „mittel“ fokussiert; c) Objektiv auf „nah“ fokussiert. Wie man sieht, verschiebt sich durch Fokussieren der Punkt der schärfsten Abbildung entlang der spektralen Achse.

Die Bedeutung der unterschiedlich scharfen Abbildung entlang der spektralen Achse wird in Kapitel 4.3.2 genauer diskutiert.

### 3.2.3 Thermische Stabilisierung

Wie bereits oben erwähnt, ist thermische Stabilität eine wichtige Anforderung an das Instrument. Üblicherweise werden Spektrometer für DOAS-Anwendung daher in klimatisierten Räumen aufgebaut. Das Licht wird außerhalb von einem Teleskop gesammelt und per Lichtleiter in Spektrometer eingespeist. Bei dem abbildenden Instrument sind jedoch aufgrund der kompakten Bauweise für die zukünftige Flugzeuganwendung Eingangsoptik, Spektrometer und Detektor zwingend am gleichen Ort. Für die Streulichtmessungen in Kapitel 5 ist es daher notwendig, das Gerät komplett auf dem Dach des Instituts zu betreiben, wo es wechselhaften Temperaturen ausgesetzt ist. Zur thermischen Stabilisierung wird die Spektrometerbox mit Heizdrähten auf  $T_{max} = 39,2\text{ °C}$  geheizt. Die Temperatur wird von einem Steuerungsmodul überwacht, welches auch die Heizdrähte reguliert.

Die ersten Testmessungen im Außenbereich haben jedoch gezeigt, dass das Gerät die Wärme nicht zufriedenstellend halten kann. Je nach Windverhältnissen schwankte die Temperaturanzeige zwischen 32 - 36 °C. Daher wurde das Gerät bei folgenden Messungen mit einer Lage Rettungsfolie winddicht eingepackt, um Wärmeverlust durch Konvektion zu unterbinden. Zusätzlich wurde ein Kasten aus 5 cm starken Polystyrolplatten gebaut und als Außenhülle über das Gerät gesetzt, um eine weitere Wärmedämmung zu bieten. Mit den getroffenen Verbesserungen konnte die Temperatur bei Folgemessungen auch bei starkem und kaltem Wind stets stabil auf  $T_{max} = 39,2\text{ °C}$  gehalten werden, wobei sogar zeitweise die äußere Polystyrolhülle entfernt wurde.



**Abbildung 3.5:** Darstellung der Isolierungsschichten des Gerätes. Die äußeren drei Schichten wurden zusätzlich angebracht, da das Gerät in der ursprünglichen Konfiguration seine Soll-Temperatur nicht halten konnte. Bei den finalen Testmessungen konnte die Temperatur durch die zusätzliche Isolierung stabil gehalten werden, wobei sogar zeitweise der äußere Polystyrolkasten entfernt wurde.



## Kapitel 4

# Optimierung und Charakterisierung des Instrumentes

### 4.1 Feldlinse

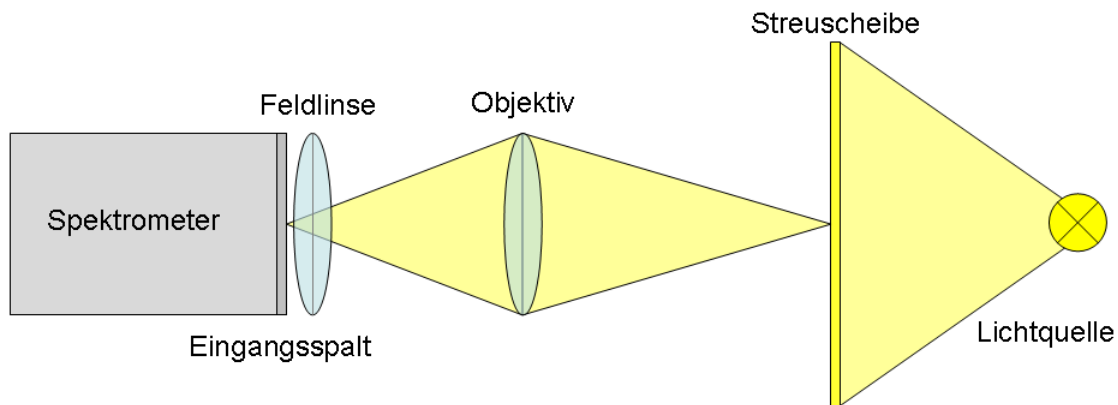
Eine Überlegung zur möglichen Verbesserung des Instrumentes ist der Einsatz einer Feldlinse. Wie in Kapitel (2.3.4) beschrieben, platziert man diese in der Ebene des Zwischenbildes. Dadurch soll der Lichtdurchsatz verbessert und ein Intensitätszuwachs besonders an den Rändern der Abbildung erzielt werden.

Die Öffnungsverhältnisse von Spektrometer und verwendetem Objektiv sind beim vorliegenden Gerät nicht angepasst. Die F-Zahl des Spektrometers beträgt  $f/\#_{Spek} = 4$ . Die F-Zahl des Objektivs beträgt  $f/\#_{Obj} = 1,4$ . Daher müsste das Licht des Objektivs einen größeren Öffnungswinkel einnehmen und das Spektrometer überstrahlen, so dass keine oder nur wenig Vingettierung stattfindet. Insofern soll untersucht werden, inwiefern der Einbau eine Verbesserung oder durch das Einfügen eines zusätzlichen optischen Bauteils eine Verschlechterung bewirkt.

#### 4.1.1 Prinzip

Zunächst soll mit einem Vorversuch geklärt werden, ob durch Einfügen einer Feldlinse bei einem Spektrometer mit angepassten F-Zahlen experimentell eine Verbesserung der Ausleuchtung des Detektors festzustellen ist. Dazu wurde das Objektiv entfernt und durch eine einfache Sammellinse mit  $f = 60$  mm Brennweite ersetzt. Der Durchmesser wurde mit einer Blende auf etwa 13 mm eingestellt, so dass die F-Zahl mit  $f/\#_{Linse} = 4,6$  etwa dem des Spektrometers entspricht.

Der erste Hohlspiegel des Spektrometers steht vom Eingangsspalt  $f_{HS} = 300$  mm entfernt, somit ergibt sich laut Abbildungsgleichung (Gl. 2.18) für die Feldlinse eine geforderte Brennweite von  $f_{FL} = 50$  mm. Da eine solche Linse nicht verfügbar war, wurde eine Linse mit  $f_{FL} = 60$  mm benutzt. Idealerweise sollte die Feldlinse genau am Ort des Zwischenbildes stehen, welches hier jedoch im Spalt entsteht. Daher wird die Feldlinse möglichst dicht vor diesem positioniert (siehe Abbildung 4.1). Als Lichtquelle dient eine



**Abbildung 4.1:** Aufbau zur Untersuchung des Prinzips des Feldlinseneffektes

homogen mit Weißlicht beleuchtete Streuscheibe aus Teflonpapier. Diese muss mit 15 cm Abstand recht nah vor die Linse gestellt werden, um das volle Blickfeld auszufüllen, da der Blickwinkel relativ groß ist. Die Streuscheibe wird von hinten so mit einer Weißlichtquelle beleuchtet, dass sie möglichst gleichmäßig ausgeleuchtet ist.

Um den Effekt der Feldlinse zu bestimmen, werden zwei Aufnahmen der Intensitätsverteilung auf dem Chip gemacht, eine ohne Feldlinse (I0) und eine mit (I1). Beide Bilder sind in Abbildung 4.2 zu sehen. Die diagonalen Streifen im Bild sind auf sämtlichen Weißlichtaufnahmen zu sehen und resultieren wahrscheinlich aus Dünnschichtinterferenz an sogenannten *Etalons*, d.h. einer dünnen Beschichtung eines optischen Bauteils, die zum Schutz auf der Oberfläche aufgetragen ist. Da die Strukturen relativ schwach sind, beeinflussen sie nicht die qualitative Untersuchung des Feldlinseneffektes und werden im Weiteren ignoriert. In der DOAS-Methode kürzen sich solche gleichbleibenden Instrumenteneffekte schließlich durch die Quotientenbildern zweier Intensitäten am Ende heraus.

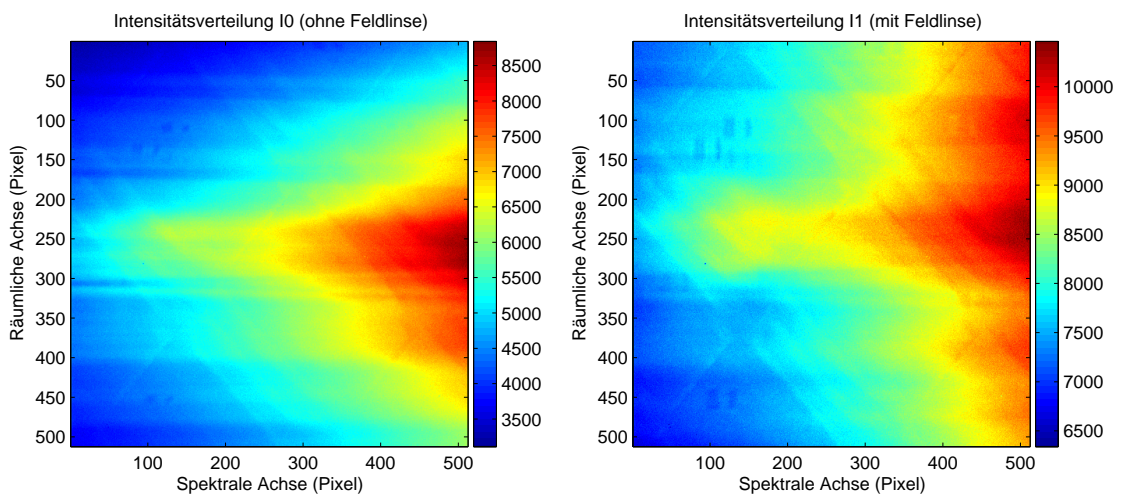
Die horizontalen Streifen in der Abbildung entstehen durch das Teflonpapier der Streuscheibe; diese wellt sich trotz der festen Einspannung in einen Rahmen leicht, so dass die Intensitätsunterschiede auf der Oberfläche ein leicht variierendes Muster entlang der räumlichen Abbildungsachse erzeugen.

Da die verwendete Weißlichtquelle ihr Intensitätsmaximum im infraroten Wellenlängenbereich hat und das Spektrometer den blauen Bereich des Lichtes erfasst, ist die Intensität bei höheren Wellenlängen am rechten Bildrand (ca. 457 nm) erwartungsgemäß höher als am linken Bildrand (ca. 416 nm).

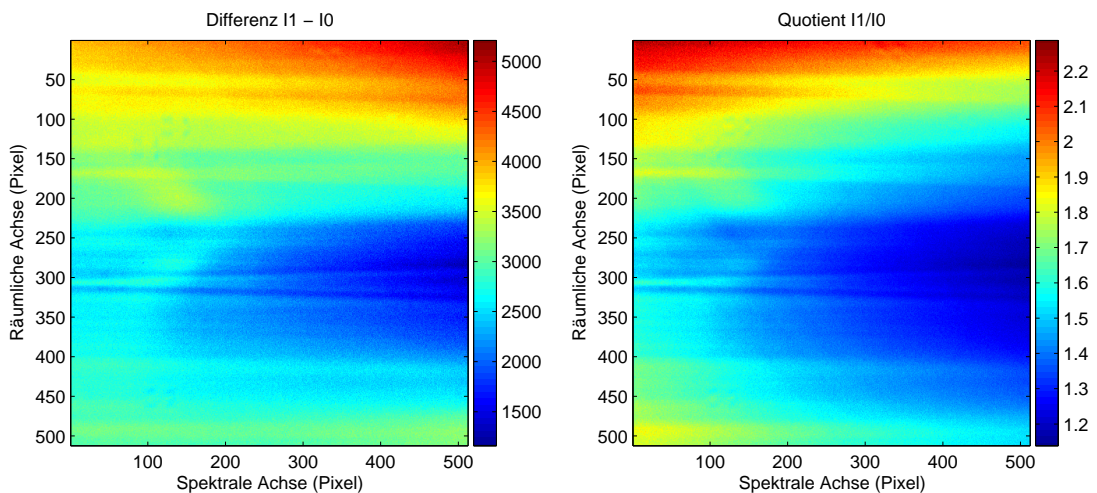
Ebenfalls zu erkennen ist, dass die Intensität in der Mitte der räumlichen Achse jeweils höher ist als am oberen/unteren Rand. Dies könnte mit einer eventuellen Vignettierung zusammenhängen oder aber vom natürlichen *Randlichtabfall* herrühren. Dieser besagt, dass die Abbildung einer gleichmäßig ausgeleuchteten Fläche zum Rand hin nach dem  $\text{Cos}^4$ -Gesetz an Helligkeit verliert (siehe Kerr, 2009). Da dies aus dem Lambertschen Gesetz und geometrischen Überlegungen folgt, kann der natürliche Randlichtabfall nicht

wie Vignettierung durch eine Feldlinse korrigiert werden.

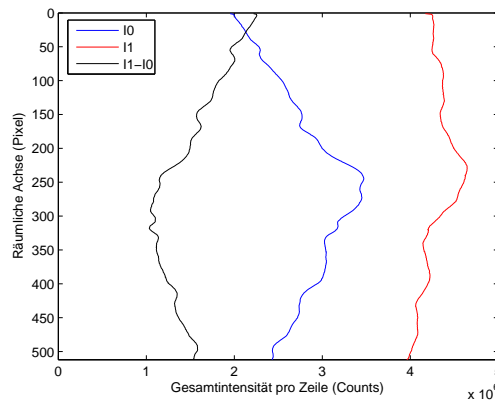
Zur weiteren Analyse werden die Intensitäten der ersten Aufnahme von der zweiten abgezogen, sowie der Quotient beider Aufnahmen gebildet, um die absolute und relative Verbesserung zu begutachten. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Zur besseren Ansicht wurden außerdem in Abbildung 4.4 die Intensitätswerte der Originalaufnahmen zeilenweise summiert. Blau ist die Intensität  $I_0$  pro Zeile der Aufnahme ohne Feldlinse, rot die Intensität  $I_1$  mit Feldlinse. Der Intensitätszuwachs (Differenz  $I_1 - I_0$ ) ist



**Abbildung 4.2:** Intensitätsverteilung auf dem Chip bei homogener Weißlichtbeleuchtung ohne Feldlinse (links) und mit Feldlinse (rechts). Die Intensitätswerte in Counts sind farbcodiert dargestellt. Man beachte die deutlich höhere Farbskala bei der Messung mit Feldlinse.



**Abbildung 4.3:** Differenz (links) und Quotient (rechts) zweier Weißlichtaufnahmen mit und ohne Feldlinse. Man sieht, dass mit Feldlinse mehr Licht auf den Detektor gelangt. Der Zuwachs ist am oberen Rand am stärksten, in der Mitte der räumlichen Achse am geringsten.



**Abbildung 4.4:** Gesamtintensität pro Pixelzeile für das Bild ohne Feldlinse ( $I_0$ ) und mit Feldlinse ( $I_1$ ). Mit Feldlinse ist die Intensität deutlich gleichmäßiger entlang der räumlichen Achse verteilt.

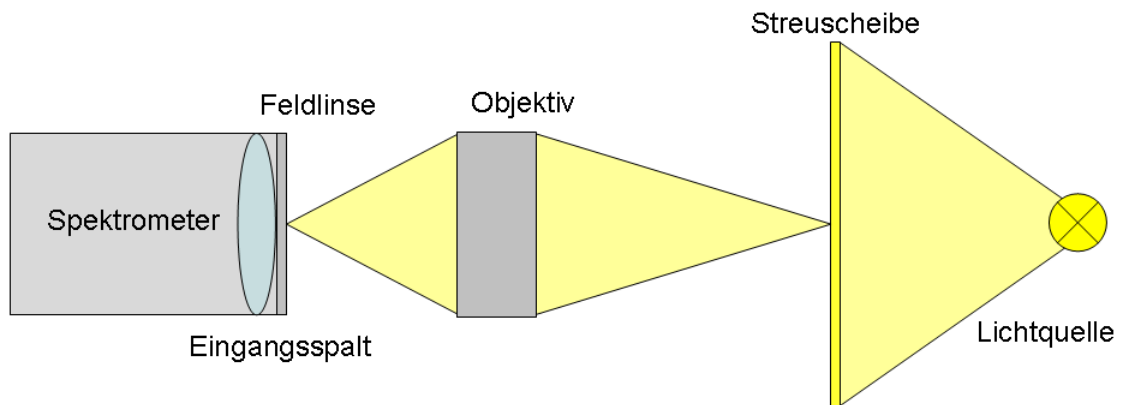
schwarz dargestellt. Man sieht, dass sich mit Feldlinse die Intensität eindeutig erhöht. Dies kann natürlich dadurch kommen, dass die Feldlinse als Sammellinse *vor* dem Spalt realisiert ist und so einfach mehr Licht auf den Spalt bündelt.

Die Verstärkung ist jedoch unterschiedlich stark entlang der räumlichen Achse des Detektors. Sie beträgt am oberen Rand 113 % und am unteren Rand 65 % der ursprünglichen Intensität  $I_0$ . Das Minimum liegt mit 31 % Verstärkung etwas unter der Mitte der Raumachse. An den Rändern wird durch die Feldlinse also viel mehr Intensität auf den Detektor geführt als in der Mitte, ganz wie man es aus der Theorie erwartet. Der Intensitätsabfall an den Chiprändern wird somit erfolgreich reduziert.

Dadurch sind die Intensitätswerte auf der räumlichen Achse mit Feldlinse homogener. In der Konfiguration ohne Feldlinse nimmt die Intensität am oberen Rand um 44 % und am unteren Rand um 30 % des Maximalwertes ab. Mit Feldlinse verringert sich hier der Intensitätsverlust auf 10 % oben und 15 % unten.

Der Grund für die Asymmetrie der Verstärkung liegt wahrscheinlich in der Ausrichtung der optischen Komponenten. Hier können schon leichte Verschiebungen oder Verkip-pungen gegenüber der idealen Positionierung relativ starke Änderungen des Bildes auf dem Detektor bewirken.

Da die Feldlinse in diesem Experiment eine deutliche Verbesserung bewirkt, rührt der in Abbildung 4.4 zu sehende Intensitätsabfall zu den Rändern hin also zu einem großen Teil aus einer Vignettierung der Strahlen im optischen Aufbau. Die leichte Krümmung, die in der roten Linie  $I_1$  (überlagert vom räumlichen Muster der Streuscheibe) noch vorhanden ist, rührt vom natürlichen Randlichtabfall oder ist ein Überbleibsel der Vignettierung, welches nicht korrigiert wurde, da die Feldlinse aus technischer Sicht nicht in der idealen Position stehen konnte.



**Abbildung 4.5:** Skizze des Aufbaus zur Überprüfung des Feldlinseneffektes mit Objektiv als Eingangsoptik

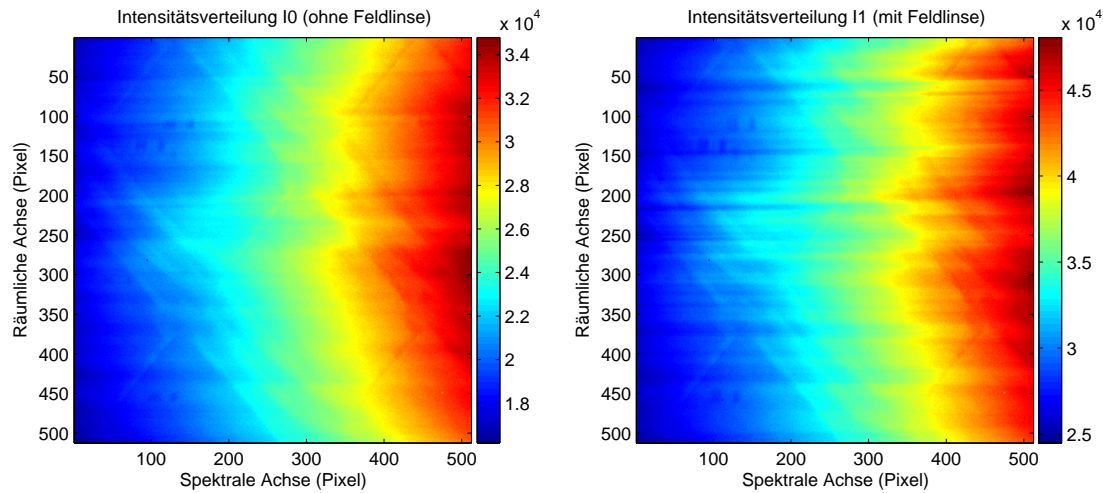
#### 4.1.2 Verwendung mit Objektiv

Die Verwendung einer Feldlinse wird nun in Kombination mit dem eigentlich verwendeten Objektiv getestet. Aus technischen Gründen muss sie dabei *hinter* dem Spalt platziert werden (Abbildung 4.5). Nach der Abbildungsgleichung (Gl. 2.18) sollte bei einer Objektivbrennweite von  $f_{Obj} = 8 \text{ mm}$  und einer Spektrometereffektivbrennweite von  $f_{HS} = 30 \text{ mm}$  die Brennweite der Feldlinse  $f_{FL} = 6,3 \text{ mm}$  betragen. Eine solche Linse war jedoch nicht verfügbar. Statt dessen wurde eine Linse mit  $f_{FL} = 25 \text{ mm}$  verwendet. Dies ist zwar größer als gewünscht, sollte aber trotzdem einen positiven Effekt haben.

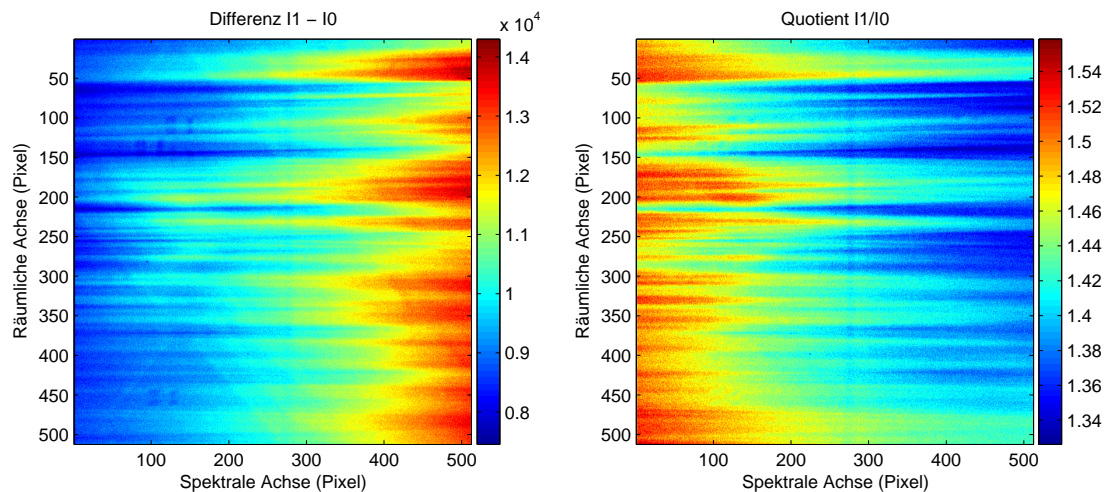
Die Messung wird analog zum oben beschriebenen Vorexperiment als je eine Aufnahme mit und ohne Feldlinse durchgeführt (siehe Abbildung 4.6). Auch hier sieht man zunächst den Anstieg der Intensität zu höheren Wellenlängen (rechter Bildrand) hin. Ein Intensitätsabfall zum Rand der räumlichen Achse hin ist jedoch kaum vorhanden, wie man auch in Abbildung 4.8 gut sieht. Der vorhandene, leichte Effekt ist weit schwächer als beim Vorexperiment mit Linsen (Abbildung 4.4) und daher auch durch die Feldlinse kaum verbesserbar. Daher ist hier die leichte Krümmung dem natürlichen Randlichtabfall zuzuschreiben, welcher auch im Vorexperiment nach Feldlinsenkorrektur schwach zu sehen war.

Offenbar findet mit dem Objektiv in der gewählten Konfiguration eine Vignettierung der Randstrahlen nicht statt. Dies liegt maßgeblich daran, dass die Öffnungsverhältnisse von Objektiv  $f/\#_{Obj} = 1,4$  und Spektrometer  $f/\#_{Spek} = 4$  nicht angepasst sind. Das Licht des Objektivs überstrahlt also das Spektrometergitter derart, dass Bildpunkte am Rand des Sichtfeldes keinen Intensitätsverlust erleiden, sondern genauso gut ausgeleuchtet sind wie die Bildpunkte im Detektorzentrum.

Dennoch führt die Feldlinse auch hier zu einem Zugewinn an Intensität von 30-42%. Man sieht jedoch, dass der Zugewinn auf der räumlichen Achse stark fluktuiert. In Abbildung 4.7 ist dies als horizontale Streifen zu sehen. In Abbildung 4.6 und 4.8 erkennt man, dass die Streifen erst durch die Feldlinse entstehen, da die ursprüngliche Intensitäts-



**Abbildung 4.6:** Intensitätsverteilung auf dem Chip bei homogener Weißlichtbeleuchtung ohne Feldlinse (links) und mit Feldlinse (rechts). Die Intensitätswerte in Counts sind farbcodiert dargestellt.

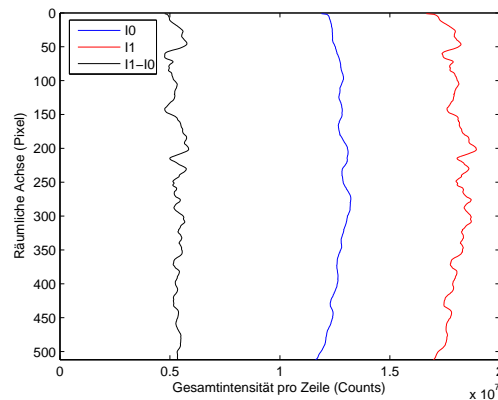


**Abbildung 4.7:** Differenz (links) und Quotient (rechts) der Weißlichtaufnahmen mit und ohne Feldlinse. Man sieht einen generellen Zuwachs an Intensität, dieser verteilt sich jedoch sehr ungleichmäßig entlang der Raumachse.

verteilung  $I_0$  noch deutlich homogener erscheint.

Daher sind vermutlich Kratzer auf der Linse die Ursache der räumlichen Struktur. Anders als bei einer normalen abbildenden Linse werden Kratzer oder Schmutz bei einer Feldlinse sofort sichtbar, da sie direkt am Ort eines realen Zwischenbildes steht. Sie überlagern daher direkt die räumliche Struktur des Bildes.

Weil bei der Verwendung des Objektivs keine Vignettierung auftritt, wird bei den weiteren Messungen auf eine Feldlinse verzichtet. Ein Zugewinn an Intensität würde sonst mit einer Beeinträchtigung der räumlichen Information erkaufte. Dennoch bleibt die Ver-



**Abbildung 4.8:** Gesamtintensität pro Pixelzeile für das Bild ohne Feldlinse ( $I_0$ ) und mit Feldlinse ( $I_1$ ), sowie die Differenz beider.

wendung einer Feldlinse eine Option für zukünftige Messungen, wenn hohe Intensität nötig ist, die räumliche Information zweitrangig, oder aber eine bessere Feldlinse benutzt wird, so dass keine Streifen mehr entstehen.

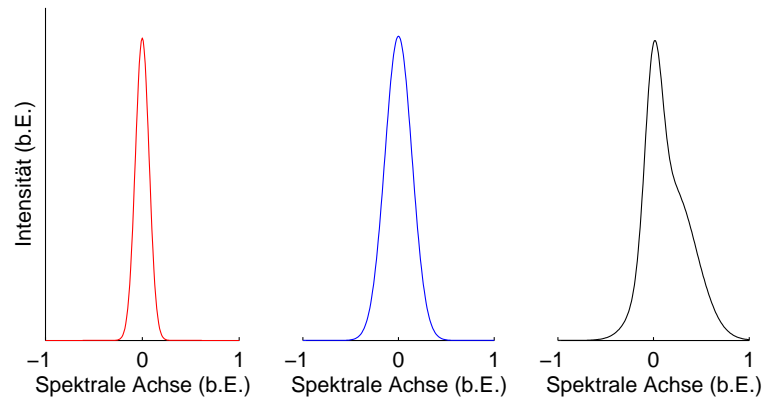
Insbesondere beim Bau eines neuen Gerätes, bei dem die Öffnungsverhältnisse von Eingangsoptik und Spektrometer aneinander angepasst sind, könnte durch eine eintretende Vignettierung eine Feldlinse zweckdienlich sein. So ist für das neu konzipierte Spektrometersystem IDOTT ein holografisches Gitter mit einer F-Zahl von  $f/\#_{IDOTT} = 2$  vorgesehen, was beispielsweise viel näher an der F-Zahl  $f/\#_{Obj} = 1,4$  des vorhandenen Objektivs liegt und daher eine stärkere Vignettierung erwarten lässt.

## 4.2 Spektrale Eigenschaften

Die Kenntnis der spektralen Eigenschaften des Instrumentes ist wichtig für die Analyse-methode. Zu den spektralen Eigenschaften gehört die Spaltfunktion des Spektrometers. Die Spaltfunktion bestimmt, welche Linien des Spektrums aufgelöst werden können. Außerdem müssen die im Labor vermessenen, hochaufgelösten Referenzspektren der Absorptionsquerschnitte der Spurengase mit der Spaltfunktion des Gerätes gefaltet werden, um sie vergleichbar zu machen. Die Wellenlängenkalibration ist wichtig, um zu wissen, welchen Bereich des Spektrums man betrachtet und das Fenster für den DOAS-Fit richtig zu wählen.

Im folgenden Abschnitt wird die Spaltfunktion des Instrumentes in der ursprünglichen Konfiguration bestimmt. Der Einbau eines neu gefertigten Spaltes mit verbesserten Eigenschaften wird beschrieben, sowie die dadurch veränderte Spaltfunktion für verschiedene Positionen der Detektormatrix vermessen. Weiter wurde der *Smile*-Effekt des Gerätes untersucht, eine optische Verzerrung, welche bei abbildenden Spektrometersystemen oftmals eine positionsabhängige Wellenlängenverschiebung auf dem Detektorchip bewirkt (siehe Mouroulis, 1999), sowie die Wellenlängenkalibration durchgeführt.

### 4.2.1 Definitionen



**Abbildung 4.9:** Beispiele von Profilen denkbarer Spaltfunktionen: Schmal gaussförmig (links), breiter gaussförmig (mitte), asymmetrisch (rechts)

Die Beschreibung von Position oder Breite einer Spektrallinie auf dem Detektorchip ist nicht trivial. Durch die nicht perfekte optische Abbildung weitet sich die Linie zu einer endlichen Breite auf. Dies ist mathematisch durch die Spaltfunktion beschrieben (Kapitel 2.3.3). Diese Abbildung der Spektrallinie ist jedoch nicht scharf begrenzt, sondern läuft zu den Seiten aus, so dass keine klare Grenze definiert ist (siehe Abbildung 4.9). Durch eine eventuelle Asymmetrie in der Intensitätsverteilung ist auch die Mitte der Linie nicht eindeutig festgelegt. Hier werden üblicherweise zwei unterschiedliche Kriterien verwendet:

- 1) Die Position, an welcher der **maximale Intensitätswert** erreicht wird, wird als Liniennmitte festgelegt. Dies ist bei symmetrischen Intensitätsverteilungen sinnvoll und sehr schnell bestimmbar.

- 2) Man bildet den **Schwerpunkt der Intensität** gemäß Gleichung 4.1. Dabei sind  $x_i$  die Pixel der Spektralachse und  $I_i$  der jeweilige Intensitätswert des Pixels.  $\hat{x}$  ist dann die Position des Intensitätsschwerpunktes auf der Spektralachse. Diese Methode benötigt mehr Rechenaufwand, ist aber auch bei asymmetrischen Intensitätsverteilungen gut anwendbar und wird daher im Weiteren verwendet. Hierbei ist es besonders wichtig, zuvor eine Dunkelmessung abzuziehen, da ansonsten die Dunkelintensitäten den berechneten Schwerpunkt verschieben.

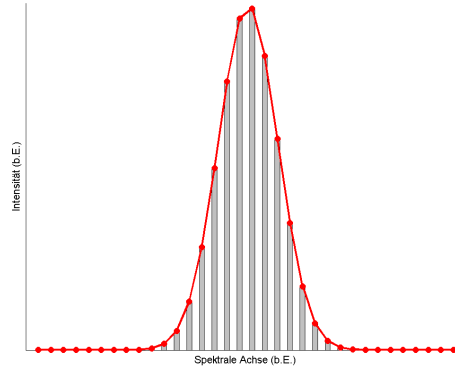
$$\hat{x} = \frac{\sum_i x_i \cdot I_i}{\sum_i I_i} \quad (4.1)$$

Als Meßgröße für die Breite der Linie wird die Halbwertsbreite ( $FWHM = \text{full width at half maximum}$ ) verwendet. Dies kommt aus der Theorie der Optik (Kapitel 2.3.3), wonach die Spaltfunktion in der Regel als Gausskurve angenähert wird, deren Breite oft durch die Halbwertsbreite angegeben wird. Da hier eine durch die CCD-Matrix vorgegebene Diskretisierung der Intensitätsverteilung vorliegt (Abbildung 4.10), definieren wir die Halbwertsbreite als die Anzahl der Pixel, deren Intensitätswert höher ist als die Hälfte der Intensitätsmaximums.



$$\text{FWHM} = |\{x_i\}| \text{ mit } \left[ I(x_i) \geq \frac{I_{max}}{2} \right] \quad (4.2)$$

mit  $x_i$  als Pixel der spektralen Achse,  $I(x_i)$  als Intensitätswert des Pixels  $x_i$  und  $I_{max}$  als maximalen Intensitätswert der Linie.



**Abbildung 4.10:** Diskrete Darstellung der Spaltfunktion wie sie bei der Messung mit einer CCD-Matrix erfasst wird

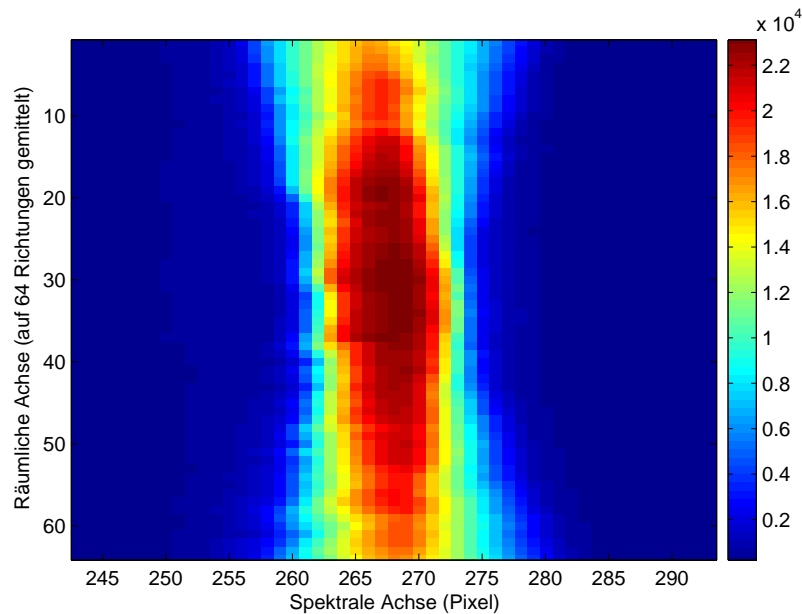
Durch die diskrete Zählung der Breite in Pixeln ist der Fehler bei der Bestimmung unmittelbar  $\Delta\text{FWHM} = \pm 1$  Pixel. Dies wird insbesondere deutlich, wenn ein Intensitätswert an der Flanke der Verteilung nah am halben Maximalwert liegt. Hier kann schon das statistische Rauschen der Intensität zur Über- oder Unterschreitung des Kriteriums führen, so dass dadurch das Pixel mitgezählt wird oder nicht.

### 4.2.2 Spaltfunktion des Spektrometers

In Abbildung 4.11 ist exemplarisch die Spaltfunktion des ursprünglich verwendeten Spaltes der Firma Bentham zu sehen. Für diese Messung wurde das Objektiv entfernt, der Spalt an der Außenseite mit Teflonpapier abgeklebt und mit einer Quecksilberdampflampe beleuchtet. Der Spektralbereich wurde so eingestellt, dass nur eine Spektrallinie der Wellenlänge  $\lambda = 435,8$  nm auf den Detektor trifft.<sup>1</sup>

Die gezeigte Darstellung entspricht einer Draufsicht auf den CCD-Chip mit einer farbcoodierten Ausgabe der Intensitätswerte in Counts. Dementsprechend liefert das aufgenommene Bild eine gute Darstellung der Spaltfunktion des Instrumentes. Dabei wurde auf der räumlichen Achse über je acht Pixel gemittelt, so dass aus den 512 Pixel 64 Blickrichtungen entstehen, und auf der spektralen Achse wurde der relevante Bereich vergrößert. Auffallend ist der sanduhrförmige Verlauf der Spaltfunktion; in der Mitte ist sie am schmalsten, die Intensität ist hier also stärker zentriert als am oberen und unteren Rand,

<sup>1</sup>Durch das spätere Anschrauben des Objektivs ändert sich die Spaltfunktion nur geringfügig. Trotzdem ist für eine korrekte Auswertung von Messungen mit Objektiv dann eine nochmalige Messung der Spaltfunktion notwendig.



**Abbildung 4.11:** Spektrale Abbildung des mit einer diskreten Wellenlänge ( $\lambda = 435,8 \text{ nm}$ ) beleuchteten Originalspalts der Firma Bentham. Die Intensität in Counts ist farbcodiert.

wo die Spaltfunktion breiter ist. Dieser Effekt lässt sich durch Justage nicht beheben und wird in Kapitel 4.2.5 genauer diskutiert. Auch bei computergestützten Strahlverfolgungssimulationen des Aufbaus wird der Effekt beobachtet (Kapitel 4.4).

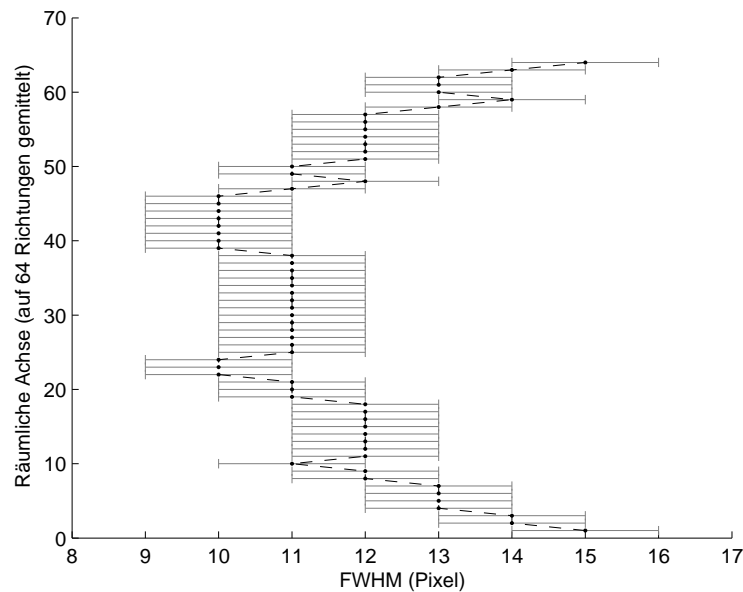
Die Halbwertsbreite der Spaltfunktion wird wie in Kapitel 4.2.1 erläutert für jede Blickrichtung bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.12 dargestellt. An den schmalsten Stellen beträgt die Halbwertsbreite  $\text{FWHM}_{\min} = 10 \text{ Pixel}$ , was mit der Dispersion<sup>2</sup> des Spektrometers  $\text{FWHM}_{\min} \hat{=} 0,81 \text{ nm}$  entspricht. Zum oberen und unteren Rand des Chips hin weitet sich die Spaltfunktion dagegen merklich auf. Ihre Halbwertsbreite beträgt hier  $\text{FWHM}_{\max} = 15 \text{ Pixel} \hat{=} 1,22 \text{ nm}$ .

Dabei ist anzumerken, dass die Genauigkeit der Halbwertsbreite wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben  $\Delta\text{FWHM} = \pm 1 \text{ Pixel} \hat{=} \pm 0,08 \text{ nm}$  beträgt. Dementsprechend können sich die Darstellungen der Halbwertsbreiten von Messung zu Messung um diesen Wert variieren, was in Abbildung 4.12 an einigen Außereißern gegenüber der Kurve zu sehen ist, und sind mit Rücksicht auf den Fehler zu betrachten.

Die Analyse der Spaltfunktion zeigt, dass der verwendete Originalspalt drei nachteilige Eigenschaften aufweist:

1) Er ist nicht perfekt vertikal, sondern um etwa ein Pixel verkippt. Dies ist in Abbildung 4.11 schon sichtbar und wird noch deutlicher, wenn man den Intensitätsschwerpunkt bildet. Allerdings ist die Schräge nicht sehr schwerwiegend und kann auch durch Stell-

<sup>2</sup>Auf der gesamten Breite des Chips mit 512 Pixeln wird ein Ausschnitt des Spektrums von  $\Delta\lambda_{\text{Chip}} = 41,7 \text{ nm}$  Breite aufgefangen. Damit entspricht ein Pixel einem Wellenlängenintervall von  $\Delta\lambda_{\text{Pixel}} = 0,0814 \text{ nm}$  (siehe Kapitel 4.2.7).



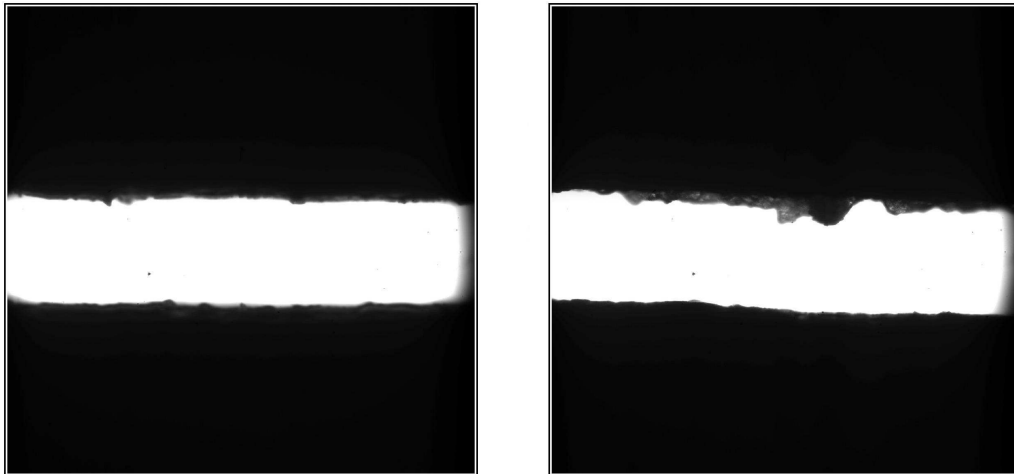
**Abbildung 4.12:** Halbwertsbreite der Spaltfunktion des originalen Spaltes in Abhängigkeit von der räumlichen Position

schrauben zur Spaltjustage korrigiert werden.

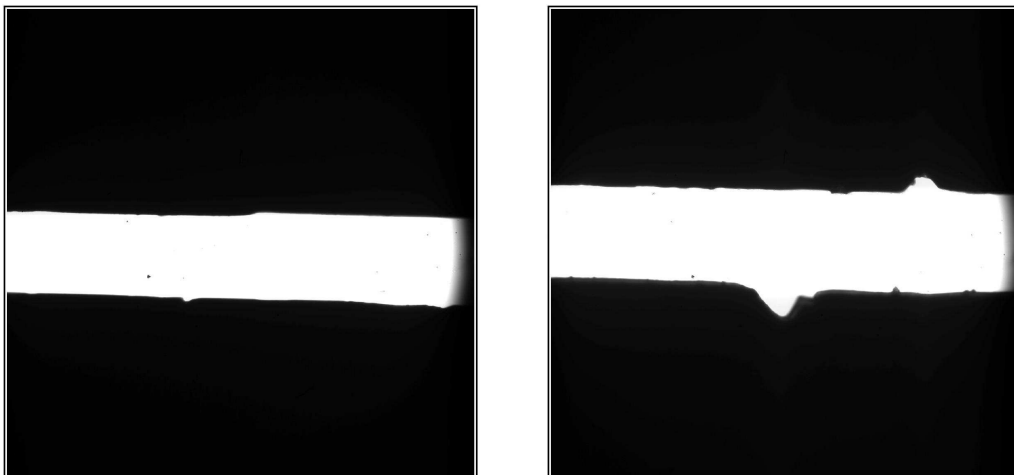
2) Die Ränder des Spaltes scheinen sehr schartig zu sein, wie man trotz der Mittelung über acht Pixel an dem unruhigen Verlauf der Spaltfunktion entlang der Raumachse erkennen kann. Zur Überprüfung wurde der Spalt unter einem Durchlichtmikroskop fotografiert, was in Abbildung 4.13 zu sehen ist. Man sieht, dass neben einigermaßen guten, glatten Bereichen (linkes Bild) auch deutlich schlechte, schartige Stellen (rechtes Bild) vorhanden sind. An diesen Stellen ändert sich die Spaltbreite und der Spaltmittelpunkt verschiebt sich, weshalb sich hier auch die Spaltfunktion verändert.

3) Die feste Spaltbreite lässt keine Flexibilität zu. Mit einem verstellbaren Spalt könnte z.B. bei Bedarf eine kleinere Spaltbreite eingestellt werden, so dass schmalbandige Merkmale im Spektrum besser aufgelöst werden, was die Möglichkeiten der Analyse verbessert. Alternativ könnte die Spaltbreite vergrößert werden, wodurch man zwar die spektrale Auflösung verringert, aber mehr Lichtdurchsatz gewinnt, so dass sich das SNR verbessert.

Aufgrund dieser Aspekte wurde ein neuer Spalt konstruiert, der verbesserte Eigenschaften gegenüber dem Originalspalt haben soll. Um eine geringere Schartigkeit zu erreichen, wird der Spalt durch zwei parallele Rasierklingen gebildet, da diese sehr glatte Schneidkanten besitzen (siehe Abbildung 4.14). Um eine gute vertikale Ausrichtung zu erreichen und eine flexible Spaltbreite zu ermöglichen, werden die Rasierklingen mit Schrauben auf einem dafür angefertigten Spalthalter fixiert (Abbildung 4.15). Die Ausrichtung und Spaltbreite werden per Augenmaß durchgeführt und durch Überprüfung im Spektrometer inkrementell verbessert. (Falls notwendig, kann die Spaltbreite im Mikroskop ausgemessen werden. Allerdings ist man weniger an der absoluten Spaltbreite interessiert,

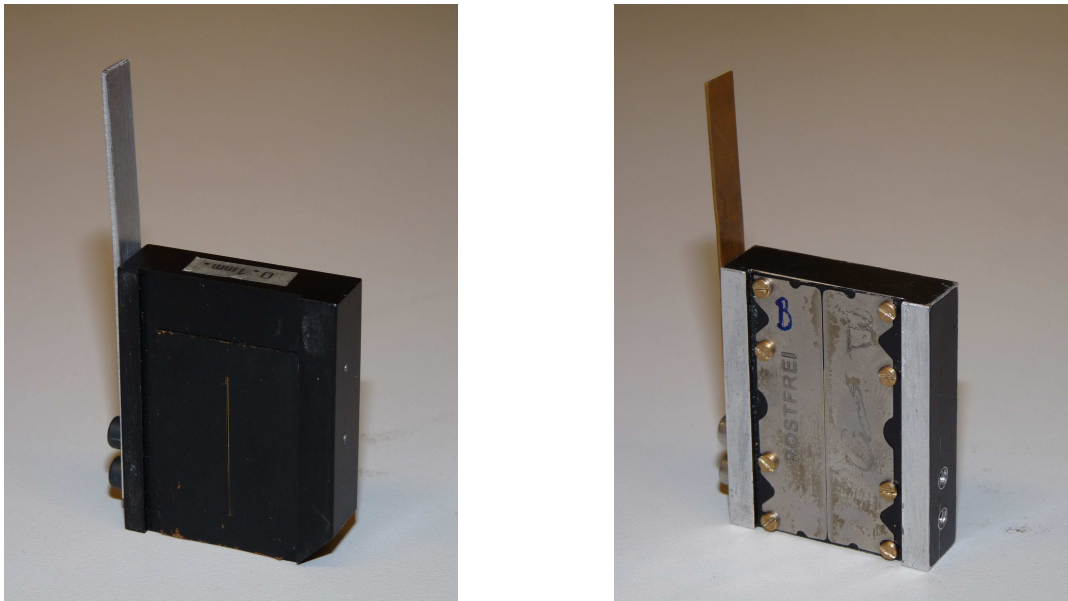


**Abbildung 4.13:** Mikroskopaufnahmen des Originalspaltes: Links ein relativ glatter Bereich des Spaltes, rechts ein rauer Bereich mit Scharten. Diese bewirken eine lokale Änderung der Spaltbreite und -mitte und somit auch der Spaltfunktion.



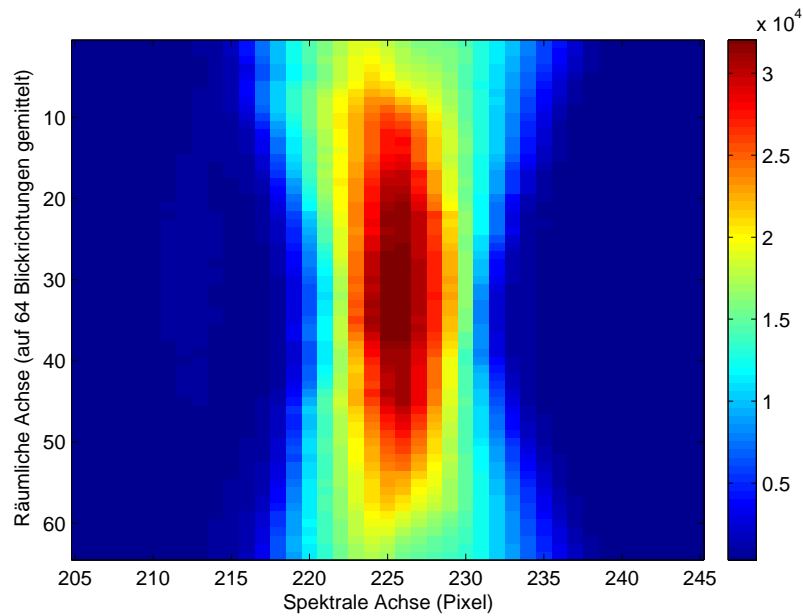
**Abbildung 4.14:** Mikroskopaufnahmen des Rasierklingspaltes: Links ein relativ glatter Bereich, im rechten Bild ist ein für den Rasierklingspalt recht rauer Bereich mit zwei Scharten zu sehen. (Diese sind wahrscheinlich beim Einstellen der Spaltbreite mittels Flitterblech entstanden. Diese Methode ist daher ungeeignet und wird nicht mehr benutzt.) Abgesehen von den wenigen Scharten sind die Kanten des Spaltes jedoch deutlich glatter als beim Originalspalt.

als vielmehr an der Breite der Spaltfunktion.) In der Praxis hat sich dieses Vorgehen als relativ zügig und unproblematisch erwiesen und muss nur durchgeführt werden, wenn die Spaltbreite geändert werden soll. Das Einstellen der Spaltbreite ist auch mittels eines 100  $\mu\text{m}$  starken Flitterbleches möglich, welches zwischen die losgeschraubten Rasierklingen gesteckt wird, die man anschließend mit den Schrauben fixiert. Diese Methode ist jedoch ungeeignet, da beim Herausziehen des Blechs anscheinend Scharten in der Schneidkante der Rasierklinge entstehen können (siehe Abbildung 4.14).

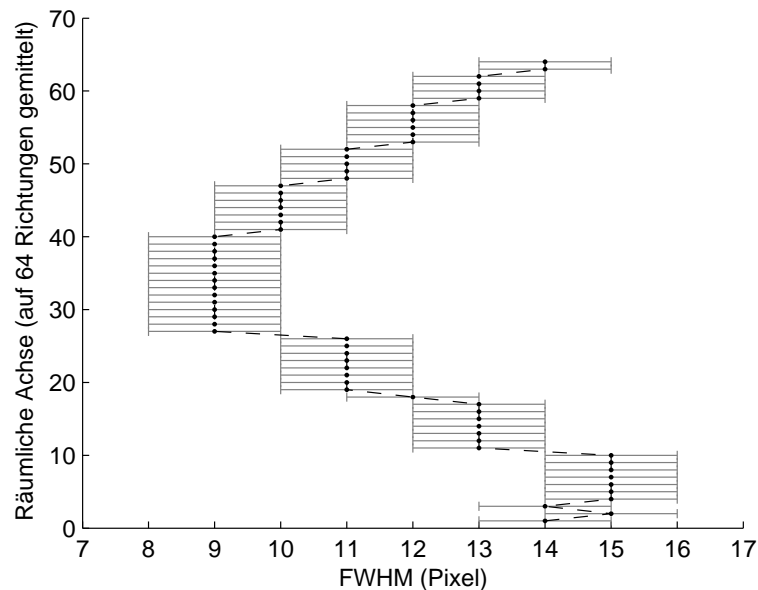


**Abbildung 4.15:** Links der Originalspalt, rechts der neu gebaute Rasierklingenspalt. Die Rasierklingen sind mit jeweils vier Schrauben arretiert und werden iterativ nach Augenmaß eingestellt. Dieses Verfahren hat sich in der Anwendung als relativ unproblematisch erwiesen. Die Rasierklingen wurden nicht schwarz lackiert, um die glatten Spaltkanten nicht durch Lackpartikel zu verschlechtern. Dies könnte zu Reflexen im Gerät führen. Der im Bild links angebrachte Metallstreifen dient bei beiden Spalten zum Entfernen des Spaltes aus dem Spalthalter.

In der letztlich gewählten Konfiguration des Rasierklingenspaltes sieht die Spaltfunktion wie in Abbildung 4.16 dargestellt aus. Verglichen mit dem Originalspalt (Abbildung 4.11) sind die Intensitätsverläufe an den Seiten viel homogener. Das bestätigt, dass die Kanten der Rasierklingen glatter sind als die des Originalspaltes. Ebenso wie dieser weist die Spaltfunktion des Rasierklingenspaltes eine sanduhrartige Form auf. In der Mitte beträgt die Halbwertsbreite  $FWHM_{min} = 9$  Pixel, am oberen und unteren Rand  $FWHM_{max} = 14 - 15$  Pixel (siehe dazu auch Abbildung 4.17 in Analogie zu Abbildung 4.12). Im Vergleich zu dem Originalspalt bedeutet das einen leicht stärkeren Unterschied der Halbwertsbreite zwischen Mitte und Rändern. Ursachen dafür werden in Kapitel 4.2.5 genannt. Desweiteren fällt auf, dass in Abbildung 4.17 sich die hohen Intensitätswerte relativ gesehen in der Mitte der Spaltfunktion nicht so sehr wie beim Originalspalt bis zum oberen/unteren Rand fortsetzen. Auch das hängt mit der effektiveren Fokussierung im Zentrum und der Aufweitung der Spaltfunktion an den Rändern der räumlichen Achse zusammen und wird später diskutiert.



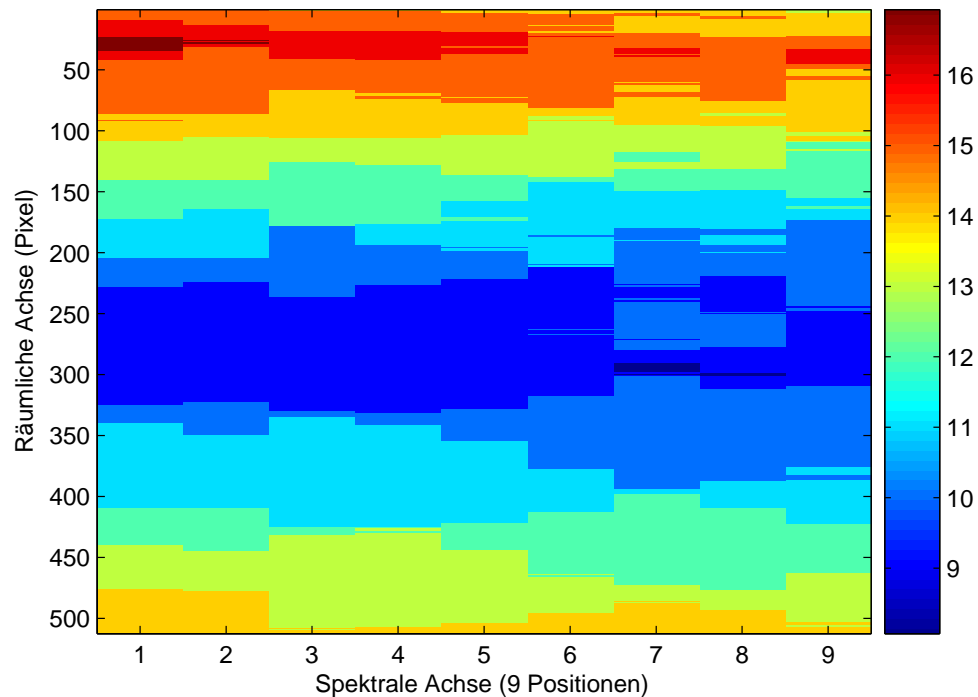
**Abbildung 4.16:** Spektrale Abbildung des mit einer diskreten Wellenlänge ( $\lambda = 435,8 \text{ nm}$ ) beleuchteten Rasierklingspaltes. Die Intensität in Counts ist farbcodiert dargestellt.



**Abbildung 4.17:** Halbwertsbreite der Spaltfunktion des Rasierklingspaltes in Abhängigkeit von der räumlichen Position. Im Vergleich zu Abbildung 4.12 auf Seite 41 fällt hier der stetigere Verlauf und die stärkere Krümmung der Halbwertsbreite entlang der Raumachse auf.

### 4.2.3 Positionsabhängigkeit der Spaltfunktion über den Chip

Wie der vorige Abschnitt zeigt, variiert die Halbwertsbreite der Spaltfunktion mit der Position entlang der räumlichen Achse des Detektors. Daher stellt sich die Frage, ob auch



**Abbildung 4.18:** Halbwertsbreite der Spaltfunktion (farbcodiert, in Einheiten von Detektorpixeln) an verschiedenen Positionen des Detektors

eine Änderung entlang der spektralen Achse stattfindet. Um dies zu untersuchen, wird wiederum die 435,8 nm-Linie des HgCd-Spektrums auf den Detektor abgebildet und das Gitter des Spektrometers so gedreht, dass die Linie an verschiedenen Positionen auf der Spektralachse gemessen werden kann. Da der abgebildete Spektralbereich etwa 41 nm umfasst, wurden neun Positionen im Abstand von je 5 nm untersucht. Für jede Position wird dann die Halbwertsbreite der Spaltfunktion für alle Zeilen der Raumachse ermittelt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.18 als Quasi-Draufsicht auf den Chip mit der Halbwertsbreite farbcodiert zu sehen. Für alle Wellenlängen ist die Halbwertsbreite in der Mitte der Raumachse etwa  $FWHM_{min} = 9$  Pixel. Zu den Rändern der räumlichen Achse wird die Spaltfunktion dann breiter, ebenfalls recht gleichmäßig für alle Wellenlängen, wenn man die Unsicherheit von  $\Delta FWHM = \pm 1$  Pixel bedenkt. In dieser Abbildung scheint die Halbwertsbreite am oberen Rand der Abbildung jedoch auf der linken Seite tendenziell ein Pixel breiter zu sein als auf der rechten. In anderen Messungen wurde dies jedoch nicht bestätigt.

Sehr gut, weil für die Auswertung dringend erforderlich, ist die Tatsache, dass die Breite der Spaltfunktion anscheinend nicht von der Position auf der spektralen Achse abhängt. Anderenfalls würde beim Messen von Spurengasabsorptionsspektren die Linien des Spektrums an verschiedenen spektralen Positionen bei der Abbildung verschieden stark aufgeweitet werden. Dies würde das Anpassen der im Labor gemessenen Referenz-

spektren und die Atmosphärenmessung erheblich erschweren, da man die Laborreferenzspektren mit einer wellenlängenabhängigen Spaltfunktion falten müsste.

Da hier jedoch nur eine schwache Variation der Halbwertsbreite entlang der Spektralachse festzustellen ist, sollten die gewonnenen Spektren gut auswertbar sein.

Die Variation der Halbwertsbreite entlang der räumlichen Achse bewirkt jedoch, dass beispielsweise in der Mitte der Raumachse eine andere Spaltfunktion zur Faltung mit den Referenzspektren verwendet werden muss, als an den Rändern. Daher muss jede Blickrichtung mit einer eigenen Spaltfunktion ausgewertet werden. Dies ist jedoch kein großes Problem, da die Messung der Spaltfunktion, die bei DOAS-Messungen stets durchgeführt werden sollte, bei einem abbildenden Instrument zwangsläufig immer für alle Richtungen geschieht. Insofern gestaltet sich die Auswertung lediglich etwas zeitaufwändiger, da man die Referenzabsorptionsspektren für jede Blickrichtung neu mit einer Spaltfunktion falten muss.

#### 4.2.4 Spektrales Auflösungsvermögen

Die Halbwertsbreite der Spaltfunktion bedingt, bei welchem Wellenlängenunterschied zwei Linien als getrennt aufgelöst werden können, woraus sich wiederum direkt das spektrale Auflösungsvermögen ergibt. Nach dem Sparrow-Kriterium werden zwei Linien  $I_1(\lambda)$ ,  $I_2(\lambda)$  dann getrennt aufgelöst, wenn ihre gemeinsame Intensitätskurve  $I_{1+2}(\lambda) = I_1(\lambda) + I_2(\lambda)$  entlang ihrer Verbindungslinie ein Minimum aufweist. Demnach muss ihr Abstand  $\Delta\lambda = |\lambda(I_{1,max}) - \lambda(I_{2,max})|$  bei gleicher Form mindestens eine Halbwertsbreite betragen.

Das Auflösungsvermögen des Instrumentes ist also abhängig von der Blickrichtung. Am höchsten ist es im zentralen Sichtfeld mit  $\Delta\lambda_{Mitte} = 9 \text{ Pixel} \hat{=} 0,73 \text{ nm}$ , am geringsten dagegen am Rand des Sichtfeldes mit bis zu  $\Delta\lambda_{Oben} = 16 \text{ Pixel} \hat{=} 1,30 \text{ nm}$  bzw.  $\Delta\lambda_{unten} = 14 \text{ Pixel} \hat{=} 1,13 \text{ nm}$  (Abbildung 4.18).

Der Unterschied der Breite der Spaltfunktion zwischen oberem und unterem Rand der Raumachse könnte dadurch zustande kommen, dass die Rasierklingen nicht komplett parallel stehen sondern leicht gespreizt. Dies wird überlagert von dem Effekt, dass die Spaltfunktion in der Mitte der Raumachse allgemein schmaler ist als zu den Rändern hin. Diese Beobachtung soll im folgenden Abschnitt genauer diskutiert werden.

#### 4.2.5 Einfluss der Spaltbreite auf die Spaltfunktion

Wie bereits mehrfach erwähnt ist die Spaltfunktion in der Mitte der räumlichen Achse in der Regel am schmalsten und wird ober- und unterhalb breiter. In verschiedenen Messungen hat sich gezeigt, dass dieser Unterschied zwischen Mitte und Rand umso stärker wird, je schmaler die Spaltbreite  $b$  ist. Dies soll mit einem stufenlos verstellbaren Spalt genauer untersucht werden. Aufgrund der Halterung dieses Spaltes kann er jedoch aus technischen Gründen nicht in Kombination mit dem Objektiv verwendet werden. Etwa 10 cm vor dem Spalt wird eine Streuscheibe platziert, welche durch eine Leuchtstoffröhre



beleuchtet wird. Durch das diskrete Spektrum ist auf dem Detektor nur eine Spektrallinie ( $\lambda = 435,8 \text{ nm}$ ) abgebildet. Die Spaltbreite  $b$  wird nun zwischen  $10 \text{ }\mu\text{m}$  und  $1000 \text{ }\mu\text{m}$  in Schritten von  $10 \text{ }\mu\text{m}$  variiert.

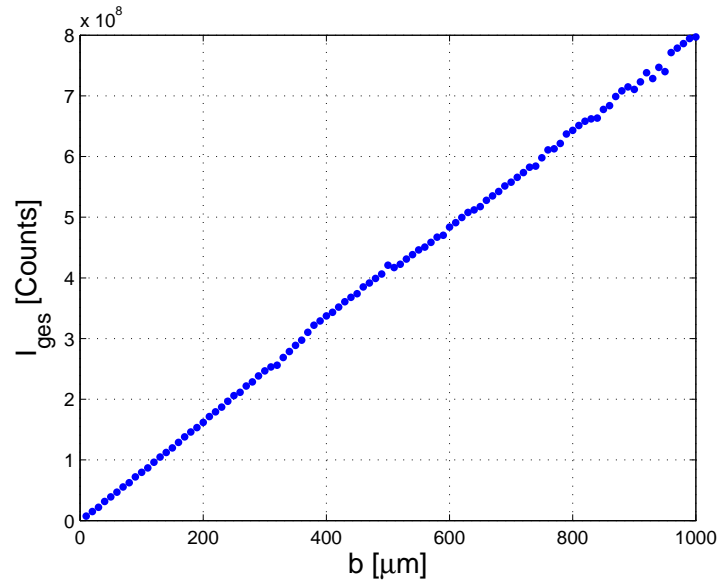


Abbildung 4.19: Gesamtintensität  $I_{\text{ges}}$  auf dem Detektor in Abhängigkeit von der Spaltbreite  $b$

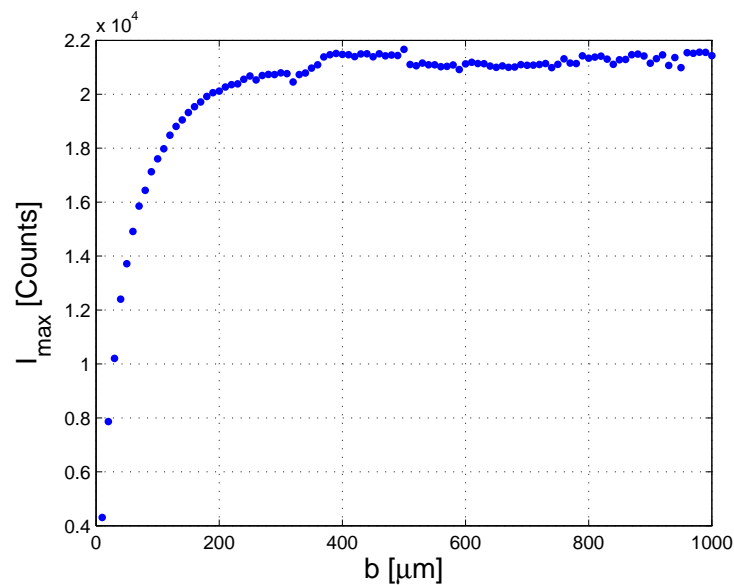


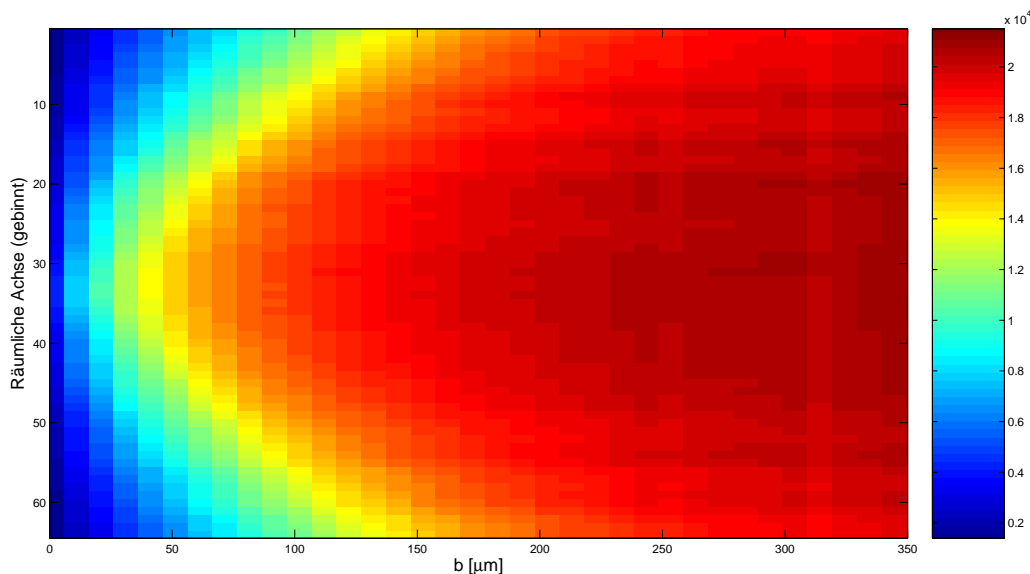
Abbildung 4.20: Höchster Intensitätswert  $I_{\text{max}}$  auf dem Detektor in Abhängigkeit von der Spaltbreite  $b$

Für die Grafik 4.19 wurden für jede Messung die Intensitätswerte aller Pixel nach einer Dunkelstromkorrektur zur Gesamtintensität  $I_{\text{ges}}$  des Chips summiert und gegen die Spaltbreite  $b$  aufgetragen. Man sieht, dass die Gesamtintensität wie erwartet linear mit

der Spaltbreite ansteigt, da mit der Spaltbreite die beleuchtete Fläche linear wächst. Die Frage ist nun, wie sich die Intensität (insbesondere bei kleinen Spaltbreiten) über den Chip verteilt und wie sich die Abbildung des Spaltes ändert.

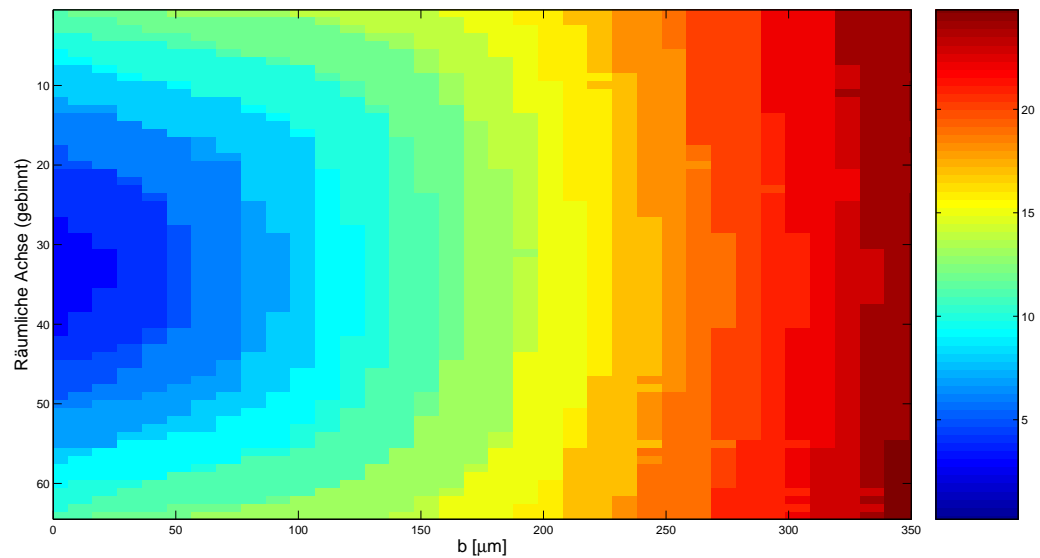
Betrachtet man den Intensitätswert des hellsten Pixels auf dem Chip bei den verschiedenen Spaltbreiten (Abbildung 4.20), wird bei großen Spaltbreiten etwa stets der gleiche Maximalwert erreicht, der im Wesentlichen von der Lichtstärke der Lichtquelle und dem Durchsatz des Gerätes abhängt. Bei kleineren Spaltbreiten von etwa  $b = 250 \mu\text{m}$  und darunter nimmt dieser Wert jedoch rapide ab. In Abbildung 4.21 ist dies nochmal für den Ausschnitt von  $b = 0 - 350 \mu\text{m}$  und alle 64 Richtungen farbcodiert dargestellt. Bei größeren Spaltbreiten wird für alle Richtungen etwa die gleiche Maximalintensität erreicht. Wird die Spaltbreite kleiner, wird in der Mitte der Raumachse ein deutlich höheres Intensitätsmaximum gemessen als am Rand.

Da die Gesamtintensität linear abnimmt, wie in Abbildung 4.19 gezeigt, bedeutet die Abnahme des Maximalintensitätswertes, dass die Intensität bei kleinen  $b$  weniger scharf fokussiert wird und über einen breiteren Bereich „verschmiert“. Interessanterweise tritt der Effekt bei kleiner werdender Spaltbreite an den Rändern der räumlichen Achse viel stärker auf als im Zentrum. Dies sieht man besonders, wenn man die Halbwertsbreite der Spaltfunktion in Abhängigkeit von der Spaltbreite  $b$  betrachtet.



**Abbildung 4.21:** Höchster Intensitätswert (in Counts, farbcodiert) für alle Richtungen für Spaltbreiten von  $b = 0 - 350 \mu\text{m}$ . Bei großen  $b$  ist die Maximalintensität für alle Richtungen etwa gleich hoch. Wird  $b$  dagegen kleiner, werden im Zentrum der Raumachse deutlich höhere Intensitätswerte als am Rand erreicht.

Diese ist in Abbildung 4.22 farbcodiert für alle Richtungen im Bereich  $b = 0 - 350 \mu\text{m}$  dargestellt, und in Abbildung 4.23 von Pixeln in  $\mu\text{m}$  Breite auf den Chip umgerechnet als direkte Auftragung von Halbwertsbreite gegen Spaltbreite gezeigt. Dabei stehen hier

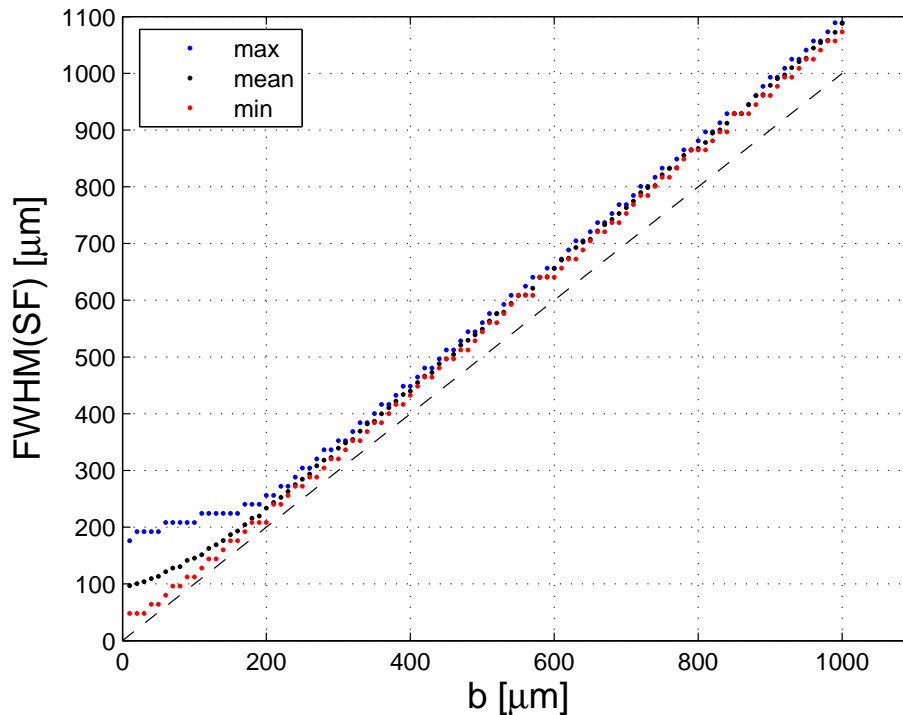


**Abbildung 4.22:** Halbwertsbreite der Spaltfunktion (in Pixeln, farbcodiert) entlang der räumlichen Achse für Spaltbreiten von  $b = 0 - 350 \mu\text{m}$ . Bei großen  $b$  ist die Spaltfunktion überall gleich breit. Wird  $b$  kleiner, nimmt die Breite im Zentrum linear ab, während sie am Rand nur unverhältnismäßig kleiner wird.

blaue Punkte für die Richtung, in der die höchste Halbwertsbreite gemessen wurde; wie man in Abbildung 4.22 sieht, ist dies meist am oberen/unteren Rand. Die roten Punkte geben die Halbwertsbreite in der Richtung an, wo sie am schmalsten war, also in der Mitte der räumlichen Achse. Die schwarzen Punkte stellen den Mittelwert über alle Richtungen dar. Wie man sieht, nimmt die Breite der Spaltfunktion oberhalb von  $b = 200 \mu\text{m}$  linear mit der Spaltbreite zu.

Wird die Spaltbreite kleiner als  $b = 200 \mu\text{m}$ , ist ein interessantes Phänomen zu beobachten. In der Mitte der räumlichen Achse nimmt die Breite der Spaltfunktion weiter proportional mit  $b$  ab, bis zu einer Spaltbreite von etwa  $b = 30 \mu\text{m}$  (rote Punkte in Abb. 4.23). Bei kleineren  $b$  kann aufgrund der diskreten Bestimmung der Halbwertsbreite keine eindeutige Aussage mehr gemacht werden. Die Breite der Spaltfunktion am Rand der räumlichen Achse (blaue Punkte) nimmt in diesem Bereich jedoch nicht mehr linear mit  $b$  ab, sondern wird nur noch geringfügig schmaler. Der schmalste Wert, der hier überhaupt erreicht wird, beträgt bei  $b = 10 \mu\text{m}$   $\text{FWHM}_{\text{Rand}} = 176,2 \mu\text{m}$ , was 11 Pixeln entspricht. Das wirft natürlich die Frage auf, warum die Halbwertsbreite an verschiedenen Orten der räumlichen Achse derart unterschiedlich ist.

Numerische Strahlverfolgungssimulationen (Kapitel 4.4) haben gezeigt, dass diese Unterschiede nicht von experimentellen Unzulänglichkeiten wie Defokussierung herrühren, sondern auch unter der vom Hersteller angegebenen Optimalkonfiguration auftreten. Offenbar ist die Abbildungsqualität auf ein Optimum entlang der optischen Achse, d.h. im Zentrum des Detektors ausgelegt, was die guten Werte in der Mitte der räumlichen



**Abbildung 4.23:** Halbwertsbreite der Spaltfunktion aufgetragen gegen die Spaltbreite  $b$ . Blau: Richtung mit der größten Breite (unterer/oberer Rand der räumlichen Achse); rot: Richtung mit der kleinsten Breite (Mitte der räumlichen Achse); schwarz: Durchschnittswert über alle Richtungen; Die Breite der Spaltfunktion ist in Einheiten von  $\mu\text{m}$  auf dem Chip angegeben und folgt aus einer Umrechnung der Breite in Pixeln wie in Abb. 4.22 bestimmt. Daher ist sie diskretisiert. Der Fehler der Halbwertsbreite beträgt somit  $\Delta\text{FWHM} = \pm 16 \mu\text{m} \hat{=} \pm 1 \text{ Pixel}$ . Als gestrichelte Linie ist die Winkelhalbierende als Sollgerade der Steigung eingezeichnet.

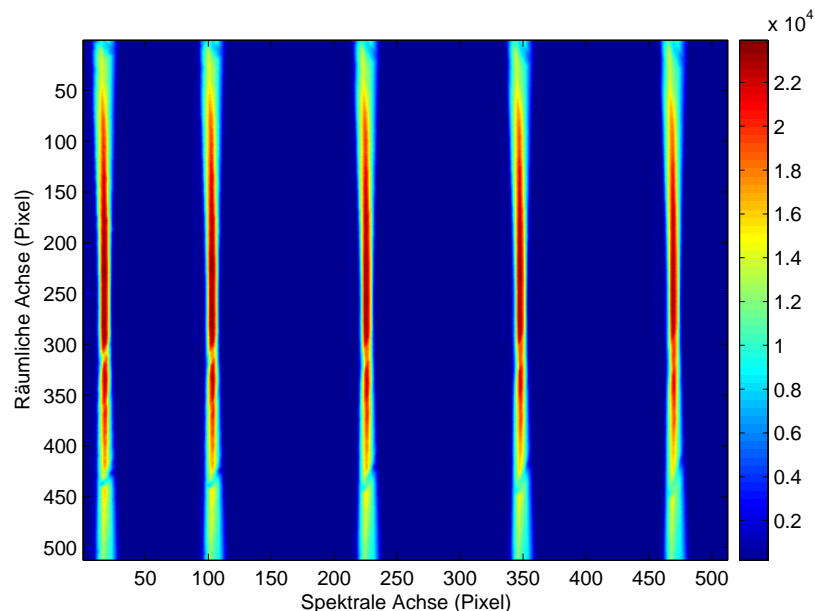
Achse erklärt. Abseits davon, also zum Rand des Detektors hin, nimmt die Abbildungsqualität durch optische Verzeichnungen ab, so dass Spaltbreiten unter einer bestimmten Größe nicht mehr adäquat abgebildet werden können. Dieser Schwellwert scheint für das vorliegende Instrument für den Rand des Detektors bei  $b_{\text{Grenz}} \approx 200 \mu\text{m}$ . Der verwendete Spalt liegt mit einer Breite von  $b_{\text{Spalt}} \approx 100 \mu\text{m}$  deutlich darunter, weshalb die breitere Spaltfunktion am Rand des Sichtfeldes nicht vermieden werden kann. In der Mitte des Sichtfeldes kann jedoch aufgrund der besseren Abbildungsqualität eine höhere spektrale Auflösung erreicht werden (Kapitel 4.2.4).

Ein positiver Aspekt ist, dass die Abbildungsqualität an den Rändern der spektralen Achse nicht nachlässt, sondern nahezu gleichbleibend für alle Wellenlängen ist. Somit ist eine Auswertung der Spektren nach der DOAS-Methode durchaus möglich, wenn auch mit unterschiedlicher Auflösung für verschiedene Blickrichtungen.

Dass die Steigung in Abbildung 4.23 größer als eins ist, deutet darauf hin, dass anders

als angenommen keine gröößenerhaltende Abbildung vom Eingangsspalt auf den Detektor gegeben ist, sondern eine leichte Vergrößerung von etwa 10 % stattfindet. Diese kann entstehen, wenn die Abstände zwischen Spalt, Hohlspiegeln und Detektor nicht genau stimmen, z.B. der erste Hohlspiegel zu dicht hinter dem Eingangsspalt steht. Da der Hersteller jedoch ausdrücklich davor warnt, die Spiegelstellung zu verstellen, und die Vergrößerung die Messung nicht negativ beeinträchtigt, wird sie in Kauf genommen. Aufgrund der Vergrößerung der Abbildung auf dem Detektor verringert sich allerdings die effektiv benutzte Spalthöhe  $a$ , woraus folgt, dass sich der Blickwinkel  $\alpha_V$  des Instruments verkleinert. Dies wird in Kapitel 4.3.1 experimentell überprüft.

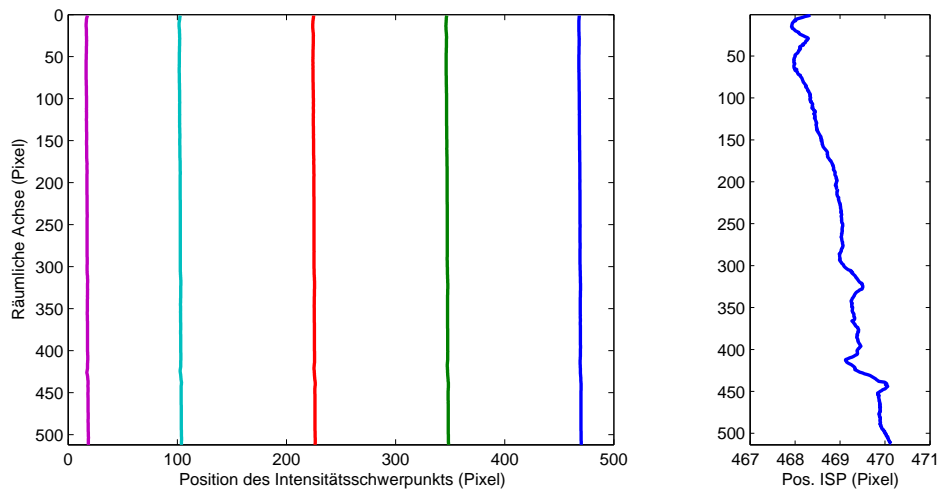
#### 4.2.6 Smile-Effekt



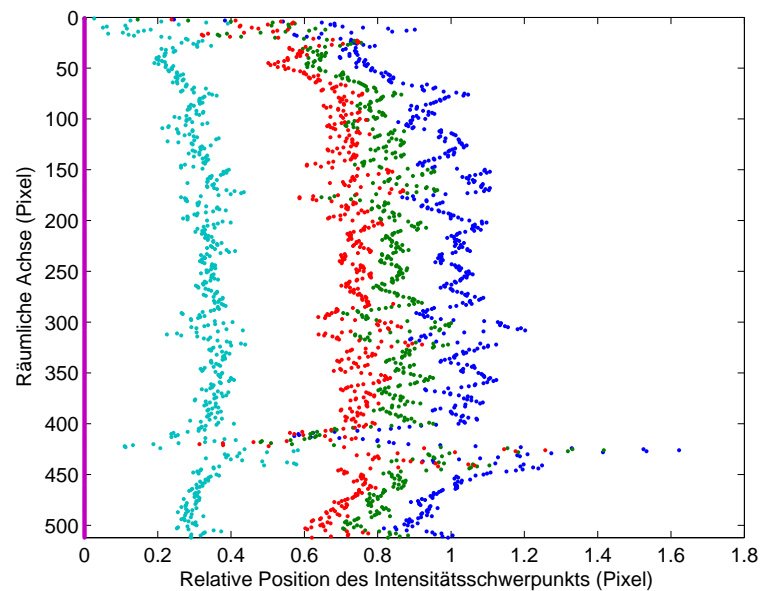
**Abbildung 4.24:** Die selbe Spektralline (Intensität in Counts, farbcodiert) wurde durch verschiedene Gitterstellungen auf die fünf zu sehenden Positionen der Spektralachse abgebildet. Bei etwa 310 und 435 Pixel auf der räumlichen Achse wird die Intensität bei allen Wellenlängen geringer. Hier hatten sich Partikel im Spalt abgesetzt. Die Auswertung des Bildes wird davon nur geringfügig beeinflusst.

Der sogenannte *Smile-Effekt* kann bei abbildenden Spektrometern oft Probleme durch eine blickrichtungsabhängige Wellenlängenverschiebung verursachen (Kay and Shepherd, 1983). Er entsteht dadurch, dass die optischen Komponenten nicht alle linear entlang einer definierten optischen Achse stehen, sondern durch die Czerny-Turner-Anordnung mehrfach Reflexionen an schrägen (Gitter) und gekrümmten (Hohlspiegel) Oberflächen stattfinden. Der Grad dieser Verzeichnung muss daher auch für das vorliegende Instrument bestimmt werden.

Dazu wird das Gitter des Spektrometers so gedreht, dass die 435,8 nm-Linie des HgCd-



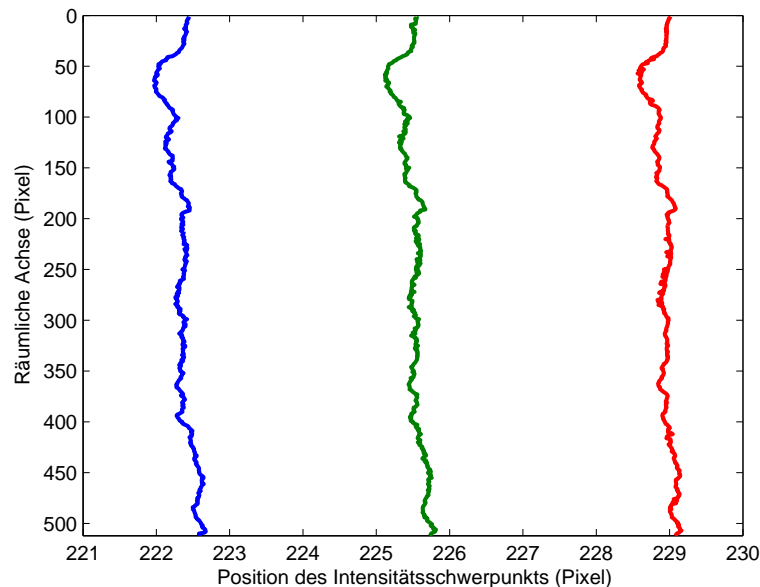
**Abbildung 4.25:** Position des Intensitätsschwerpunkts der Spaltfunktion auf der Spektralachse für die 435,8 nm-Linie bei verschiedenen Gitterstellungen (vgl. Abb. 4.24). Rechts ist eine Detailaufnahme der blauen Linie zu sehen. Die anderen Linien weisen einen ähnlichen Verlauf auf. Man sieht, dass der Spalt zum Zeitpunkt der Messung leicht schräg stand. Dies wurde zu einem späteren Zeitpunkt korrigiert. Man sieht auch die Verunreinigungen im Spalt bei Pixel 310 und 435 auf der räumlichen Achse. Diese verschieben den Schwerpunkt der Intensitätsverteilung.



**Abbildung 4.26:** Relative Position des Intensitätsschwerpunktes in Bezug zur Linie am linken Chiprand (violett). Ein konstanter Offset wurde abgezogen, um die Linien mit einer höheren Auflösung auf der x-Achse darzustellen.

Spektrums an verschiedenen Positionen des Chips liegt, und jeweils ein Bild aufgenommen. Eine Überlagerung der Einzelbilder ist in Abbildung 4.24 gezeigt. Für jedes Bild wird dann der geometrische Verlauf der Linie mittels der in Kapitel 4.2.1 erläuterten Schwerpunktsbestimmung dargestellt (Abbildung 4.25). Der Theorie nach bewirkt der Smile-Effekt eine wellenlängenabhängige Krümmung für die fünf Linien.

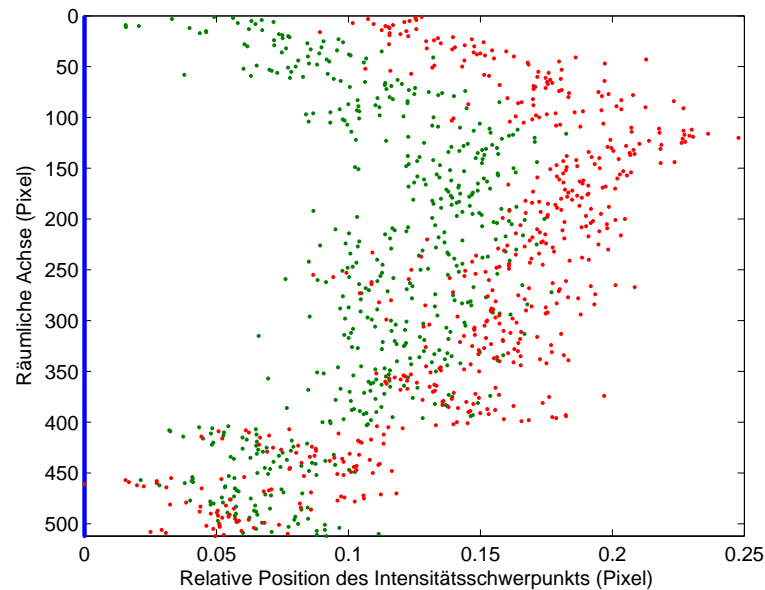
Um die relative Krümmung der Linien besser zu untersuchen, wird die Linie am linken Rand der Spektralachse als Referenzlinie genommen und von allen anderen subtrahiert. Anschließend wurde ein individueller Offset abgezogen, um alle Kurven in einer Grafik mit höherer Auflösung der x-Achse darstellen zu können (Abbildung 4.26). Zu sehen ist nun, dass die Linien relativ zur Linie am linken Rand gekrümmt sind, und zwar um so stärker, je weiter sie von dieser entfernt sind. Die relative Krümmung ist jedoch kaum stärker als einige Zehntel Pixel und stellt somit kein großes Problem dar, da die Wellenlängenverschiebung gering bleibt (1 Pixel der spektralen Achse entspricht 0,08 nm im Spektrum).



**Abbildung 4.27:** Intensitätsschwerpunkt der Spaltfunktion für drei verschiedene Wellenlängen: 404,7 nm (blau), 435,8 nm (grün), 480,0 nm (rot). Das Gitter wurde jeweils so gedreht, dass die drei unterschiedlichen Spektrallinien etwa auf der gleichen Stelle des Chips lagen, so dass das Licht den gleichen Weg durch das Instrument nimmt. Die Verschiebung auf der x-Achse ist hier ohne Belang und resultiert aus der jeweiligen Gitterdrehung.

Zu beachten ist, dass für die Einzelaufnahmen das Gitter gedreht werden musste, so dass sich keine sichere Aussage treffen lässt, wie sich die Krümmung verhält, wenn die Gitterstellung fest bleibt und man zwei verschiedene Wellenlängen rechts und links auf dem Chip vergleicht.

Um den Einfluss des Smile-Effekts nicht nur bei verschiedenen Gitterdrehungen, sondern auch bei verschiedenen Wellenlängen zu überprüfen, wurden drei verschiedene

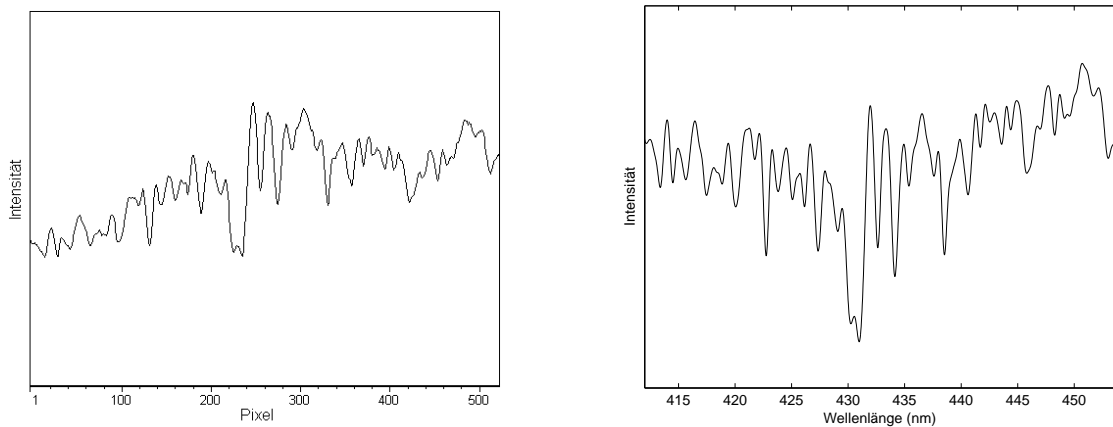


**Abbildung 4.28:** Relative Position des Intensitätsschwerpunktes der 435,8 nm-Linie (grün) und der 480,0 nm-Linie (rot) in Bezug auf die 404,7 nm-Linie (blau). Ein konstanter Offset wurde abgezogen, um die Linien besser skaliert darzustellen. (Ausdruck!)

Spektrallinien (404,7 nm, 435,8 nm und 480,0 nm) durch Gitterdrehung auf eine ungefähr gleiche Position gebracht, so dass das Licht (abgesehen vom unterschiedlichen Einfallswinkel auf das Beugungsgitter) jeweils den gleichen Pfad durch das Instrument nimmt. Auch hier wurde jeweils eine Aufnahme gemacht und mittels Schwerpunktbestimmung analysiert. Der Verlauf des Intensitätsschwerpunktes entlang der räumlichen Achse ist in Abbildung 4.27 gezeigt. Dass die Linien nicht genau aufeinander liegen, sondern um ein paar Pixel verschoben sind, wird im nächsten Schritt durch den Abzug des individuellen Offset ausgeglichen. Analog zu Abbildung 4.26 wird auch hier die linke Linie (blau) als Referenz gewählt und zusammen mit dem Offset von den anderen Linien subtrahiert (Abbildung 4.28). Man sieht wieder eine relative Krümmung der Linie, deren Grad von der Wellenlänge abhängig ist. Im Vergleich zum vorigen Experiment fällt die Krümmung mit maximal 0,2 Pixel aber schwächer aus, obwohl die Wellenlängenunterschiede und damit auch die Unterschiede in der Gitterstellung größer sind. Daher ist der Smile-Effekt offenbar weniger von der absoluten Wellenlänge des Lichtes oder von der Gitterstellung abhängig, als vielmehr von der Position auf der spektralen Achse des Detektors. Die durch die Krümmung verursachte Wellenlängenverschiebung zwischen Mitte und oberem/unterem Rand beträgt aber selbst im stärksten Fall (d.h. beim maximal beobachtbarer Wellenlängendifferenz von etwa 40 nm) weniger als  $\Delta\lambda_{shift} = 0,25 \text{ Pixel} \hat{=} 0,02 \text{ nm}$ . Außerdem wird wie im vorherigen Kapitel bereits diskutiert jede Blickrichtung des Instruments mit einer unterschiedlichen Spaltfunktion ausgewertet, was auch eine unterschiedliche Wellenlängenkalibration für jede Richtung erfordert. Bei diesem Schritt wird dann die Wellenlängenverschiebung durch den Smile-Effekt automatisch korrigiert.



### 4.2.7 Wellenlängenkalibration



**Abbildung 4.29:** Links: Mit dem Testgerät aufgenommenes Sonnenspektrum; Rechts: Referenzspektrum von Kurucz et al., 1984, gefaltet mit passender Spaltfunktion von 0,5 nm Breite

Um den einzelnen Pixeln der spektralen Achse eine Wellenlänge zuweisen zu können, muss das Spektrometer spektral kalibriert werden. Wie in den vorhergehenden Kapiteln diskutiert, sollte aufgrund der unterschiedlichen Spaltfunktionen jeder Blickrichtung und des kleinen, aber vorhandenen Smile-Effektes auch eine individuelle Wellenlängenkalibration für jede Blickrichtung gemacht werden.

Üblicherweise wird eine Wellenlängenkalibration mit Spektrallampen durchgeführt, deren Linienpositionen im Spektrum durch Labormessungen sehr genau bekannt sind. Das vorliegende Instrument erfasst aufgrund der hohen Dispersion und des verhältnismäßig kleinen CCD-Chips jedoch nur einen kleinen Spektralbereich (etwa 41 nm), so dass hier oft nur eine oder zwei Spektrallinien zu finden sind, was keine zufriedenstellende Kalibration erlaubt. Daher wird statt dessen ein Sonnenspektrum als Referenz verwendet. Die charakteristischen Absorptionslinien sind auch hier sehr genau bekannt, zudem steht es bei jeder Messung im Freien einfach zur Verfügung.

Als Referenz dient hier ein Sonnenspektrum (Kurucz et al., 1984) welches von der Erdoberfläche vermessen wurde, so dass die Absorptionslinien vergleichbar sind. Dieses wird mit einer passenden Spaltfunktion gefaltet, so dass die spektrale Auflösung vergleichbar mit dem Instrument ist (Abbildung 4.29). Die Spektren in der Abbildung sehen leicht unterschiedlich aus, da bei der Referenzmessung direktes Sonnenlicht gemessen wurde, während bei der Kalibrationsmessung Streulicht (blauer Himmel) benutzt wird, um eine Beschädigung des Detektors durch direkte Sonneneinstrahlung zu vermeiden. Die Lage der Extrema des Spektrums sollte sich dadurch aber nur geringfügig ändern. Das mit dem Instrument gemessene, räumlich aufgelöste Spektrum wird auf 10 verschiedene Blickrichtungen zusammengefasst (siehe auch Kapitel 4.3.2). Da wie in Kapitel 4.2.6 beschrieben eine blickfeldabhängige Wellenlängenverschiebung auftreten kann, wird zu-

nächst zur Überprüfung dessen für je eine Richtung in der Mitte und am oberen/unteren Rand eine Wellenlängenkalibration durchgeführt. Dazu identifiziert man gleiche Absorptionslinien in Mess- und Referenzspektrum und passt diese durch einen linearen Zusammenhang an (Methode der kleinsten Quadrate). Die verwendeten Kalibrationspunkte für die drei Richtungen sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Man sieht, dass die Positionen für die beiden äußeren Blickrichtungen meistens übereinstimmen, bei der mittleren Richtung dagegen oft um 1-2 Pixel abweichen. Das ist eine relativ geringe Abweichung, welche durch die letztendliche Kalibrationsroutine (siehe Kapitel 5.2.2.2) berücksichtigt wird. Daher werden die Kalibrationspunkte aller drei Richtungen zusammengefasst und eine Ausgleichsgerade angepasst. Es ergibt sich die Umrechnungsvorschrift:

$$\lambda = (0,0817 \cdot \text{Pixelnummer} + 412,38) \text{nm}$$

Der Korrelationskoeffizient zwischen Ausgleichsgerade und Kalibrationspunkten beträgt im Rahmen der numerischen Genauigkeit  $R^2 = 1,0000 \pm 0,0001$ ; das bedeutet, dass die gefundene Umrechnungsvorschrift sehr gut zu den gewählten Kalibrationspunkten passt. Die gefundenen Koeffizienten werden an das Kalibrationsprogramm weitergegeben, welches vor dem entgültigen Fitten das Spektrum nochmals durch Strecken/Stauchen und Verschieben genauer an das Sonnenspektrum anpasst. Weiterhin ergibt sich aus der Kalibration, dass mit den 512 Pixeln des Detektors ein Spektralbereich von  $\lambda_{min} = 412,3 \text{ nm}$  bis  $\lambda_{max} = 453,8 \text{ nm}$ , d.h. ein Intervall von  $\lambda_{max} - \lambda_{min} = 41,5 \text{ nm}$  abgedeckt wird.

$\lambda$ (nm)	Richtung 1	Richtung 6	Richtung 10
413,300	11	12	10
422,750	128	127	128
430,775	225	226	224
438,575	320	322	320
445,925	410	411	410
453,125	499	499	499

**Tabelle 4.1:** Verwendete Wellenlängen und zugehörige Positionen auf der Spektralachse in Pixel für drei verschiedene Blickrichtungen

## 4.3 Räumliche Abbildungseigenschaften

### 4.3.1 Blickwinkel

Der Blickwinkel eines Instruments gibt den Raumwinkel an, aus welchem das Licht auf den Detektor gelangt. Der maximale Blickwinkel des verwendeten Objektivs beträgt laut Herstellerangabe  $\alpha_{max} = 67,1^\circ$ . Der effektive Winkel hängt jedoch vom verwendeten Detektor und Spalt ab. Da der Spalt die endliche Breite  $b$  hat, fällt Licht nur aus einem gewissen Raumwinkel  $\alpha_H$  auf den Detektor. Um diesen zu vermessen, wird eine 1 cm

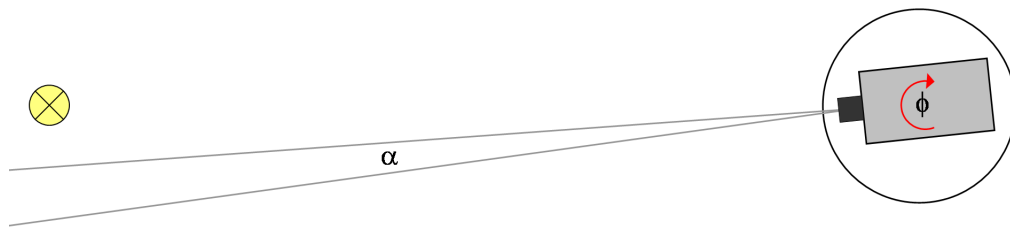


Abbildung 4.30: Skizze zur Messung des Blickwinkels (Draufsicht)

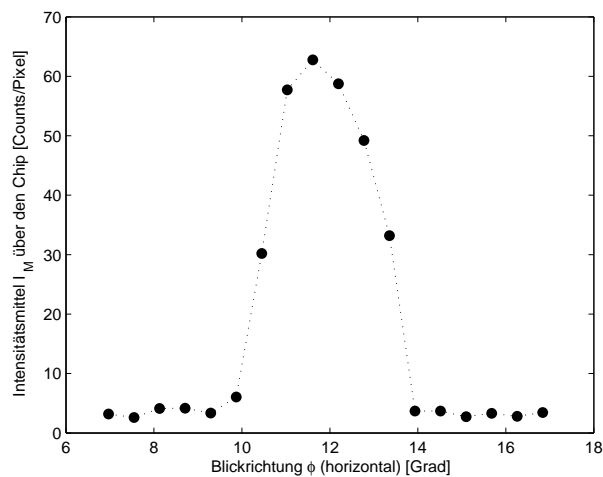


Abbildung 4.31: Messung des Sichtfeldes als Intensitätsmittel  $I_M$  gegen die Blickrichtung  $\phi$ .

breite Lichtquelle in einem Abstand von sechs Metern vor dem Objektiv platziert (Abbildung 4.30). Vom Spektrometer aus gesehen nimmt die Lichtquelle einen Raumwinkel von  $\phi_{\text{Licht}} = 0,001^\circ$  ein, was im folgenden gegenüber dem Drehwinkel  $\phi$  vernachlässigt wird. Das Spektrometer wird in Schritten von  $d\phi = 0,58^\circ$  um die Hochachse gedreht und es wird für jede Blickrichtung eine Aufnahme gemacht. In Abbildung 4.31 ist die um den Dunkelstrom korrigierte mittlere Intensität  $I_M$  des gesamten Chips gemittelt über alle Pixel gegen die Blickrichtung  $\phi$  aufgetragen. Die Winkelachse ist hier willkürlich festgelegt und als relative Achse zu anzusehen. Verwendet man die Halbwertsbreite der Flanke als Grenze der Sichtbarkeit, ist die Lichtquelle im Winkelbereich von etwa  $10,5^\circ$  bis  $13,5^\circ$  zu sehen. Der horizontale Blickwinkel beträgt somit unter der gegebenen Winkelgenauigkeit  $\alpha_H = 3,0^\circ \pm 1,2^\circ$  von Seite zu Seite.

In der Vertikalen erfasst das Instrument Licht aus dem Blickwinkel  $\alpha_V$ . Die Messung erfolgt analog zum horizontalen Blickfeld indem das Gerät auf die Seite gekippt wird. Aufgrund des größeren Blickwinkels sind die Abstände zwischen den einzelnen Richtungen im Allgemeinen größer gewählt; um den Übergang genauer darzustellen, wurde an den Flanken eine kleinere Schrittweite benutzt.

Es ergibt sich ein Blickfeld von  $\alpha_{V,exp} = 48,0^\circ \pm 1,2^\circ$  (Abbildung 4.32). Dies ist kleiner als

der in Kapitel 2.4.3 berechnete Winkel  $\alpha_{V,theo} = 54,0^\circ$  (siehe Tabelle 2.2). Der Grund liegt in der in Kapitel 4.2.5 beschriebenen leichten Vergrößerung der Abbildung des Spaltes auf dem Detektor, wodurch sich die effektiv verwendete Spalthöhe  $a$  ändert, was nach Gleichung 2.23 zwangsläufig auch den Blickwinkel verkleinert.

Der Fehler  $\Delta\alpha = 1,2^\circ$  ergibt sich aus dem langsamen Anstieg der Intensität über ein Intervall von  $1,2^\circ$  bei beiden Winkeln. Da der Übergang Hell/Dunkel der Lichtquelle scharf begrenzt war, muss die Unschärfe der Intensitätskante eine aufgrund der optischen Abbildung entstehen. Daher wird  $\Delta\alpha = 1,2^\circ$  als Unschärfe für alle Winkel angenommen.

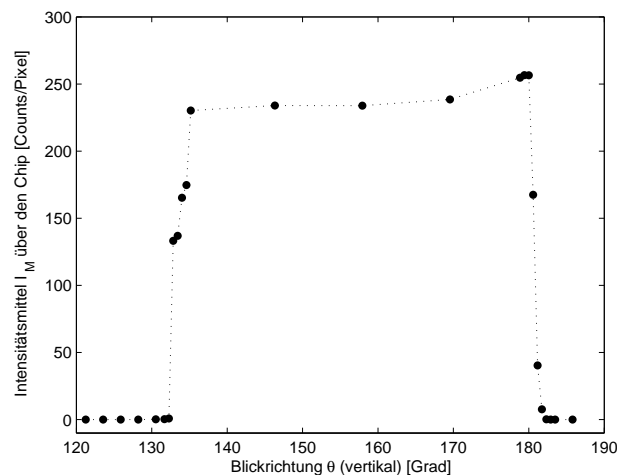


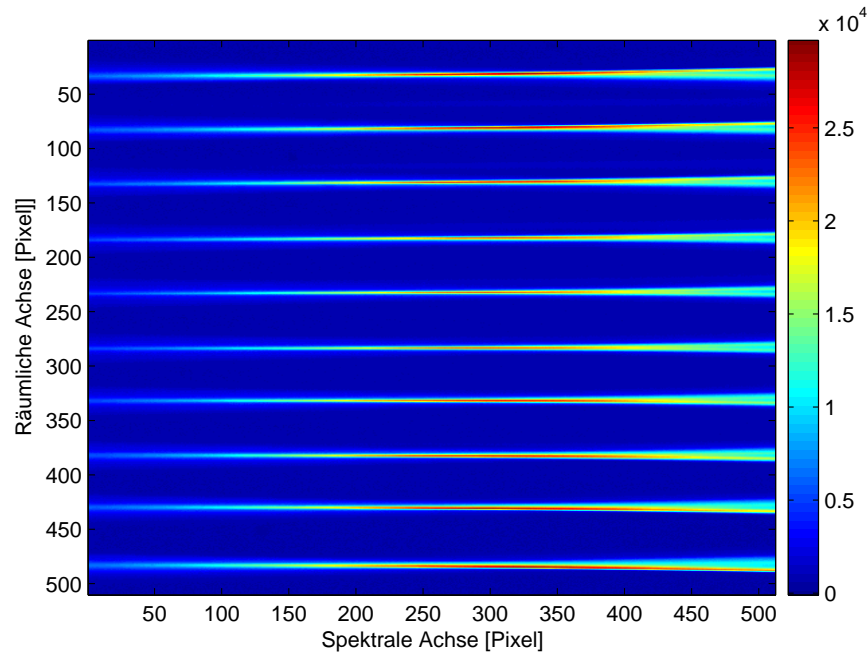
Abbildung 4.32: Messung des Sichtfeldes als Intensitätsmittel  $I_M$  gegen die Blickrichtung  $\theta$ .

### 4.3.2 Räumliches Auflösungsvermögen

Wie in Kapitel 2.3.3 beschrieben, hängt das räumliche Auflösungsvermögen mit der räumlichen Transferfunktion RTF zusammen. Die RTF beschreibt die Verteilung der räumlichen Information eines Gegenstandspunktes auf der räumlichen Achse des Detektors. Zur experimentellen Bestimmung der RTF wurde eine Weisslichtquelle mit dem Instrument betrachtet. Die Größe der Lichtquelle entlang der räumlich aufgelösten Achse beträgt  $h = 1$  cm. Die Distanz zum Instrument wurde auf  $s = 6$  m festgelegt. Die Abbildung der Lichtquelle auf dem Spalt hat gemäß der Abbildungsgleichung (Gl. 2.18) eine Größe von  $h' = 13,3 \mu\text{m}$ . Selbst mit einer Vergrößerung von 10 % (siehe Kapitel 4.2.5) ist die Abbildungshöhe auf der Raumachse kleiner als die Pixelhöhe von  $h_{\text{Pixel}} = 16,0 \mu\text{m}$ . Da die Abbildung sich aber auch über die Grenze zweier Pixelzeilen erstrecken kann, sind im gemessenen Bild - selbst bei einer perfekten Abbildung - Bildgrößen von 2 Pixeln zu erwarten.

Da im Spektrum der Weißlichtquelle alle Wellenlängen des sichtbaren Lichts vorhanden sind, ist also die Erwartung, entlang der spektralen Achse einen zwei Pixel breiten Streifen zu messen. Da das Spektrum der Weisslichtquelle dem eines schwarzen Strahlers mit Maximum im infraroten Wellenlängenbereich gleicht, und das Instrument im

blauen Bereich des Lichtes misst, sollten die Intensitätswerte von niedrigeren zu höheren Wellenlängen hin zunehmen.



**Abbildung 4.33:** Für dieses Bild wurde eine Weisslichtquelle in zehn verschiedenen Richtungen aufgenommen und die Aufnahmen grafisch zusammengefasst. Die Intensität in Counts ist farbskaliert. Man sieht wie die scharfe Fokussierung in der Mitte der Wellenlängenachse zu beiden Seiten breiter wird.

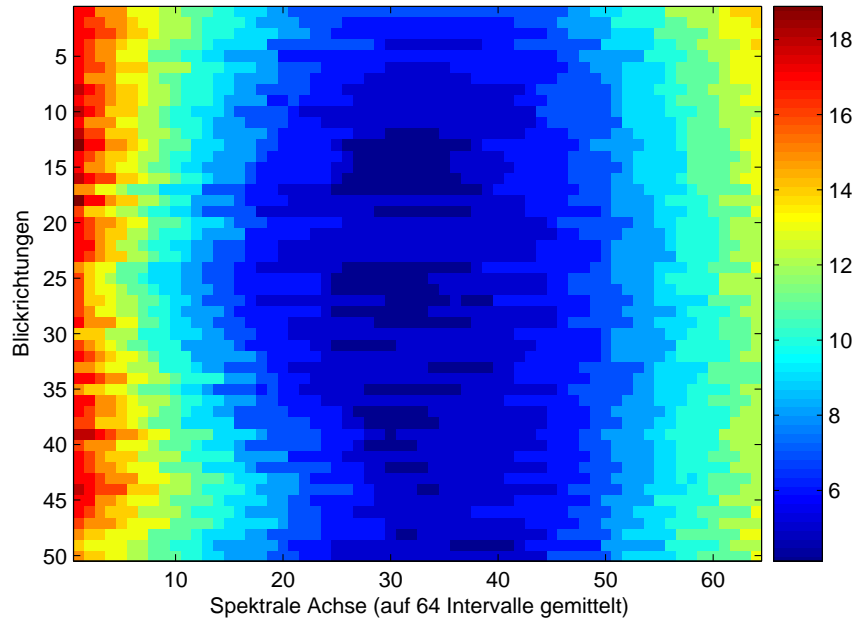
In Abbildung 4.33 sind als Beispiel zehn solcher Aufnahmen in einer Grafik zusammengefasst. Um die RTF für verschiedene Blickrichtungen - und damit auch für verschiedene Bereiche auf dem Detektor - zu bestimmen, wird das Instrument relativ zur Lichtquelle in regelmäßigen Schritten gedreht (analog zu Abbildung 4.30) und Aufnahmen gemacht. Insgesamt wurden 50 verschiedene Blickrichtungen vermessen, wobei prinzipiell bedingt durch die Anzahl der Detektorpixel maximal 512 Richtungen unterscheidbar sind.

In der Abbildung sieht man, dass die Intensität der Linie erwartungsgemäß von niedrigen Wellenlängen (links) zu höheren (rechts) zunimmt. Am rechten Rand werden jedoch geringere Intensitätswerte pro Pixel gemessen, da hier die Fokussierung der Linie schlechter ist, als in der Mitte der spektralen Achse.

Als Maß für die RTF wird bei jeder einzelnen Messung für alle Wellenlängenkanäle das Intensitätsprofil entlang der räumlichen Achse ausgewertet und die Halbwertsbreite bestimmt. Zur Verbesserung des SNR wurden hier je acht Pixel der spektralen Achse zu einem Kanal zusammengefasst. In Abbildung 4.34 ist die Halbwertsbreite für alle 50 gemessenen Richtungen farbcodiert dargestellt. Hier ist wie schon in Abbildung 4.33 zu sehen, dass die Intensität in der Mitte der spektralen Achse schärfer fokussiert ist. Die Halbwertsbreite beträgt hier  $RTF_{FWHM} = 4 \text{ Pixel} \pm 1 \text{ Pixel}^3$ , was doppelt so groß ist wie

<sup>3</sup>Der Fehler ergibt sich hier analog zur Bestimmung der Halbwertsbreite der Spaltfunktion (Kapitel 4.2.1)

der theoretisch erreichbare Wert, der sich unter Annahme einer perfekten Abbildung ergeben hat. Zu den Rändern hin nimmt die Schärfe der Abbildung dann deutlich ab und erreicht am rechten Rand eine Breite von maximal  $RTF_{FWHM} = 14 \text{ Pixel} \pm 1$  und am linken Rand in Einzelfällen bis zu  $RTF_{FWHM} = 19 \text{ Pixel} \pm 1$ .

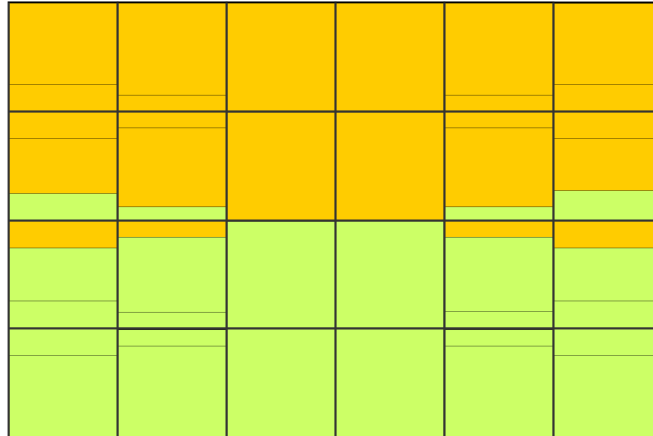


**Abbildung 4.34:** Halbwertsbreite der RTF in Pixeln (farbskaliert) für 50 verschiedene Blickrichtungen

Man sieht, dass die RTF bei gegebener Wellenlänge räumlich relativ homogen ist, die Schwankungen entlang der räumlichen Achse betragen nur einige wenige Pixel. Das bedeutet, dass die Abbildungsqualität für alle Blickrichtungen gleich bleibend ist.

Entlang der spektralen Achse sind jedoch drastischere Unterschiede zu finden, die aus der starken Taillierung der Linie (siehe Abbildung 4.33) resultieren. So ist die Intensität eines Bildpunktes in der Mitte der spektralen Achse relativ scharf gebündelt, während sie an den Rändern sehr weit über benachbarte Zeilen des Detektors verteilt ist. Dies liegt daran, dass sich die Qualität der optischen Abbildung zunehmend verschlechtert, je weiter man sich der optischen Achse, d.h. vom Zentrum des Chips entfernt. Das Aufweiten der Linien zum Rand der spektralen Achse hin scheint eine inhärente Spektrometereigenschaft zu sein und konnte auch mit einer Optiks simulation gefunden werden (Kapitel 4.4), auch wenn die simulierten Ergebnisse generell nur mäßig mit den experimentellen Sachverhalten vergleichbar sind.

Durch das Aufweiten der Bildpunkte ergibt sich das Problem von „Mischspektren“ (Abbildung 4.35), die in der Mitte des Spektrums die Signatur der betrachteten Richtung haben, am Rand jedoch Anteile des Spektrums der benachbarten Blickrichtungen zuge-



**Abbildung 4.35:** Beispiel einer 4 x 6 Detektormatrix mit zwei verschiedenen Spektren (gelb und grün). Durch die Aufweitung der RTF am Rand gelangt spektrale Information aus einer Detektorzeile in benachbarte Detektorzeilen. Haben zwei benachbarte Zeilen ähnliche Spektren (Zeile 1 und 2, Zeile 3 und 4), ist die Mischung gering. Bei stark unterschiedlichen Spektren (Zeile 2 und 3) entstehen jedoch Mischspektren, deren Mischungsgrad mit der Wellenlänge variiert.

mischt bekommen und im Gegenzug ihre Signatur auch auf benachbarte Richtungen ausweiten. Sind die Spektren beider Richtungen, bzw. beider Zeilen, relativ ähnlich, ist der Effekt nicht sehr stark, da die zugefügten Anteile sich nur wenig von den abgegebenen Anteilen unterscheiden. Wenn sich beide Spektren jedoch stark unterscheiden ergibt sich in der betrachteten Zeile ein Gesamtspektrum, dessen Mischungsgrad wellenlängenabhängig variiert. Dieses Mischspektrum kann dann schlechter als Linearkombination von Referenzspektren gefittet werden. Daher wird bei starken räumlichen Konzentrationsunterschieden eine geringere Fitqualität erwartet.

Die relative Mischung zweier Spektren wird geringer, wenn mehrere Pixelzeilen zu einer neuen, breiteren Zeile gruppiert werden, wodurch auch das SNR verbessert wird. Damit einher geht jedoch ein Verlust an räumlicher Auflösung, so dass hier ein Kompromiss gefunden werden muss.

Für die Auswertung der Testmessungen (Kapitel 5) wird eine 51 Zeilen Gruppierung verwendet, so dass zehn Blickrichtungen übrig bleiben. Dadurch kann ein hohes SNR erzielt werden und die relative Vermischung der Spektren bleibt gering. Für zukünftige Messungen mit einer höheren räumlichen Auflösung (d.h. einer geringeren Gruppierung von Pixelzeilen) könnten Mischspektren jedoch ein Problem darstellen, insbesondere bei starken räumlichen Gradienten in der Absorberdichte.

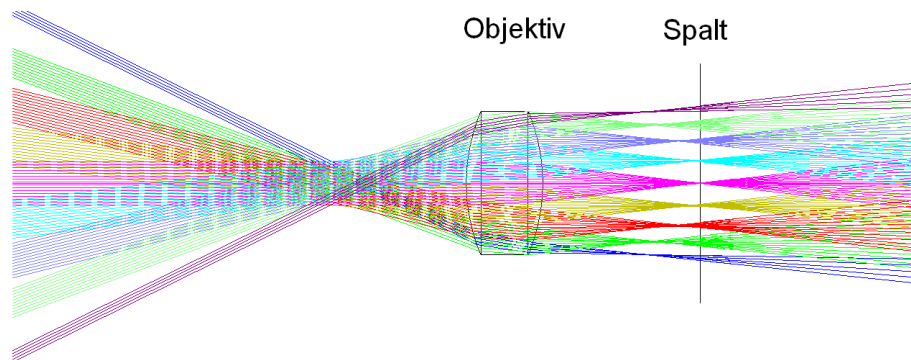
## 4.4 Simulation (ZEMAX)

Die Lichtwege innerhalb des Spektrometers wurden mit der Strahlverfolgungssimulation ZEMAX simuliert und überprüft. Die Fragestellung war, ob die in den vorigen Ka-

pitel experimentell gemessenen Abbildungseigenschaften charakteristisch für das Spektrometersystem sind, oder sie einer weiteren Optimierung bedürfen.

ZEMAX ist eine kommerzielle Software zur Analyse optischer Systeme. Zu diesem Zweck kann es die Ausbreitung des Lichtes in einem räumlichen Modell optischer Komponenten nach strahlen- oder wellenoptischen Grundlagen berechnen. Für diesen Fall wurde sequentielle Strahlenoptik verwendet, das heisst der Strahl passiert die optischen Komponenten nacheinander und es finden keine Mehrfachreflexionen statt.

Die genauen Daten des eigentlichen Spektrometers wurden vom Hersteller zur Verfügung gestellt. Die Eingangsoptik und Detektorgröße wurden gemäß dem Aufbau des Instruments (Kapitel 3) hinzugefügt. Das verwendete Objektiv ist jedoch nicht in der ZEMAX Datenbank vorhanden und der innere Aufbau des Objektivs ist nicht bekannt. Daher wurde als Eingangsoptik eine einfache Linse mit gleicher Brennweite und F-Zahl verwendet.



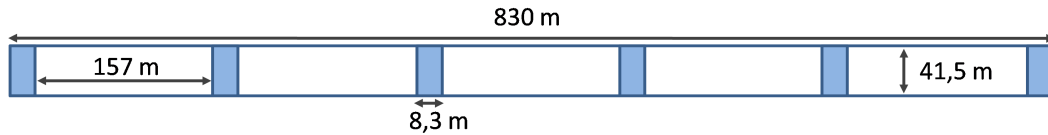
**Abbildung 4.36:** Licht aus verschiedenen Blickrichtungen (farbig codiert) wird durch die Linse auf den Spalt abgebildet. Die bildseitige Brennebene stark gekrümmt (Bildfeldwölbung). Daher wird nur die zentrale Richtung scharf in die Spaltebene fokussiert. Die äußeren Strahlenbündel treffen aufgefächert auf den Spalt. In dieser Abbildung sind nur die Strahlen eingezeichnet, die auch am Ende den Detektor treffen. Daher entsteht schon vor dem Objektiv ein ungewohnt differenziertes Strahlenmuster. Zudem sind außen weniger Strahlen als bei den mittleren Richtungen vorhanden, da hier ein Teil der Strahlen links und rechts des Spalts auftrifft und nicht in das Spektrometer gelangt (vergleiche Abbildung 4.40). Anmerkung: Diese Grafik wurde bereits in Abbildung 3.3 gezeigt.

Durch die Verwendung einer Linse statt eines Objektivs ergeben sich gewisse Unterschiede: Das Objektiv verwendet im Inneren eine Kombination verschiedener Linsen, um dadurch Abbildungsfehler zu reduzieren. Als Beispiel ist in Abbildung 4.36 die simulierte Fokussierung der verwendeten Linse auf den Spalt gezeigt. Man sieht hier deutlich die starke Bildfeldwölbung in der Abbildungsebene. Der Fokus der Linse stimmt nur in der Mitte der Abbildung mit dem Spalt überein. Ober- und unterhalb der Mitte liegt der Fokus deutlich vor der Spaltebene. In der Spaltebene sind die Bildpunkte dann zu



Spektrallinie	$\lambda$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$\lambda_4$	$\lambda_5$	$\lambda_6$	$\lambda_7$	$\lambda_8$	$\lambda_9$
Wellenlänge (nm)	388	393	398	403	408	413	418	423	428

**Tabelle 4.2:** Für die Simulation verwendete Wellenlängen



**Abbildung 4.37:** Dieses räumliche Muster wird für die Simulation als Eingabe definiert und in einer Distanz von 1000 m vor dem Objektiv platziert. Es wird im Vergleich zur hier gezeigten Darstellung um  $90^\circ$  auf eine vertikale Ausrichtung gedreht, damit es parallel zum Eingangspalt platziert ist. Die blau eingefärbten Bereiche emittieren das in Tabelle 4.2 angegebene Spektrum.

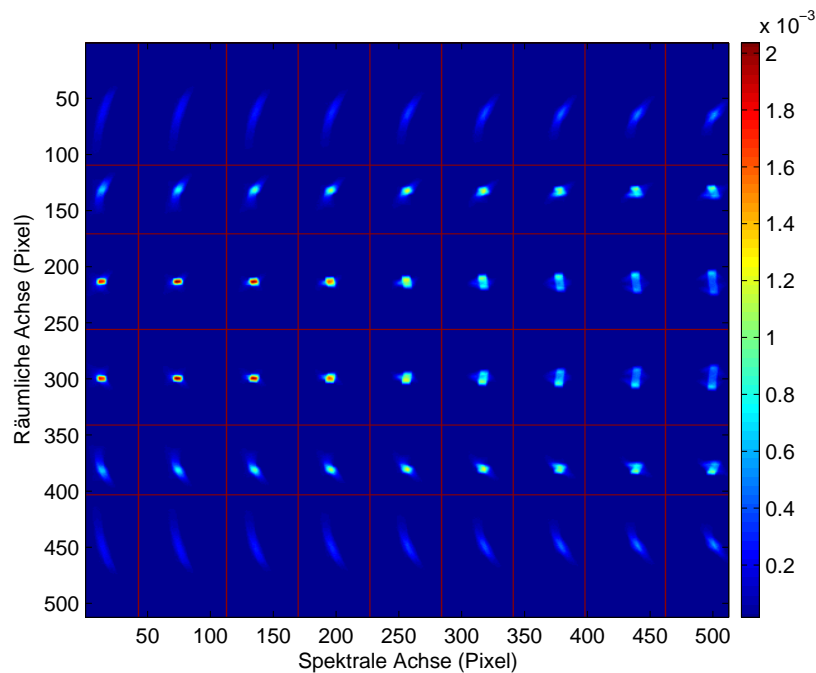
Bildscheibchen (vgl. Abb. 2.5) aufgeweitet. Dadurch sinkt hier erstens die räumliche Auflösung, zweitens gelangt nicht alles Licht *durch* den Spalt, da ein Teil des Bildscheibchens links und rechts des Spaltes auftrifft. Die betroffenen Bildpunkte erscheinen in der Simulation dann dunkler, wie später in Abbildung 4.40 zu sehen ist.

Weitere Unterschiede zwischen Simulation und Realität bestehen darin, dass die Parameter der Simulation theoretische Sollwerte darstellen, welche mit dem experimentellen Aufbau nur zu einer bestimmten Genauigkeit übereinstimmen können. Tests zur Sensibilität der Simulation haben gezeigt, dass bereits Änderungen um wenige hundertstel Millimeter an kritischen Stellen erhebliche Auswirkungen auf die detektierte Abbildung haben.

Trotz der genannten Unterschiede kann die Simulation Einsichten ermöglichen, welche Abbildungsqualität und -eigenschaften für das Spektrometersystem zu erwarten sind.

Als diskretes Spektrum werden für die Simulation die in Tabelle 4.2 angegebenen Wellenlängen verwendet. Als räumliches Muster (siehe auch Abbildung 4.37) wird eine räumlich leuchtende Fläche definiert, welche in einer Distanz von 1000 m vor dem Objektiv platziert ist. Die Fläche steht parallel zum Eingangsspalt (d.h. gegenüber Abbildung 4.37 um  $90^\circ$  gedreht) und hat eine Länge von 830 m und eine Breite von 41,5 m. Die Größe wurde so gewählt, dass die Abbildung gut auf den Detektor des Spektrometers passt. Auf der Fläche sind in regelmäßigen Abständen sechs „leuchtende“ Bereiche von 8,3 m Länge, welche das in Tabelle 4.2 angegebene Spektrum emittieren.

Für die Simulation wurden  $10^{10}$  Strahlen in die Eingangspupille des Spektrometers geschickt, wovon  $2 \cdot 10^6$  den Detektor erreichen. Der geringe Anteil liegt hauptsächlich an der kleinen Fläche des Eingangspaltes im Verhältnis zur Eingangspupille des Objektivs. Auf dem Detektor ergibt sich die in Abbildung 4.38 gezeigte Intensitätsverteilung. Man sieht die separierte Lage der neun verwendeten, diskreten Wellenlängen auf der spektralen Achse und die Positionen der sechs verwendeten Bodenpixel bzw. Richtungen entlang der räumlichen Achse. Als rote Linien sind die Sektorengrenzen des Auswertalgorithmus eingezeichnet. Die genaue Lage der Sektorgrenzen ist nicht relevant, da die Intensität zwischen den einzelnen Bildpunkten überwiegend null ist. Jeder Sektor



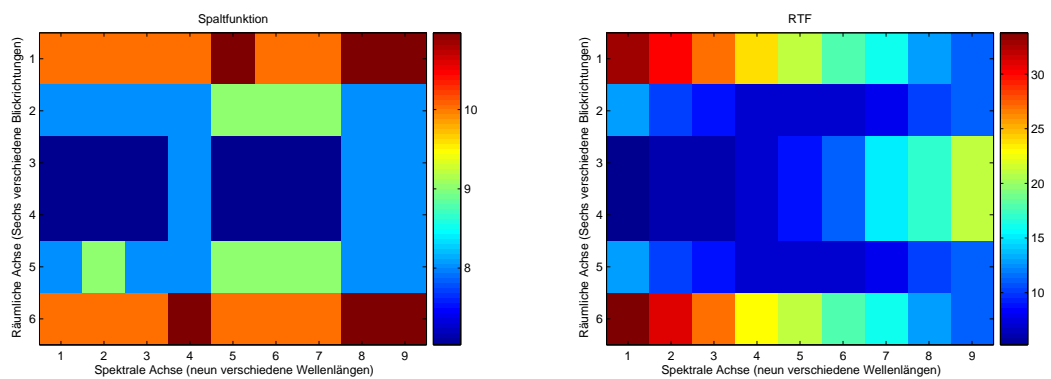
**Abbildung 4.38:** Verteilung der Intensität auf dem Chip für sechs Blickrichtungen und neun Wellenlängen. Die dunkelroten Linien zeigen die Sektorgrenzen des Auswertalgorithmus an.

enthält also genau einen Bildpunkt, das heißt die Abbildung einer speziellen Raumrichtung und einer diskreten Wellenlänge. Daher kann man die einzelnen zu sehenden Intensitätsverteilungen als zweidimensionales Abbild der Instrumententransferfunktion ITF betrachten.<sup>4</sup> Da die ITF wie in Kapitel 2.3.3 erläutert aus den zueinander senkrecht stehenden Komponenten Spaltfunktion SF und räumliche Transferfunktion RTF besteht, kann man in den Sektoren wie schon in Kapitel 4.2.2 die Spaltfunktion bestimmen, und wie in Kapitel 4.3.2 beschrieben die räumliche Transferfunktion. Wird dabei ein Intensitätsprofil entlang der x-Achse genommen, wird über die Pixel der y-Achse summiert, und vice versa. Dies ist möglich unter der Annahme, dass sich die PSF innerhalb des Sektors nicht ändert.

Die erhaltenen Intensitätsprofile der Sektoren werden analog zu den Methoden der oben genannten Kapitel ausgewertet. Man erhält eine zweidimensionale Verteilung der Halbwertsbreiten von Spaltfunktion und RTF über den Detektor (Abbildung 4.39).

Betrachtet man Abbildung 4.38, wird die beste Abbildungsqualität im linken zentralen Bereich des Chips erreicht. Hier sind die Intensitätsverteilungen sehr kompakt und am geringsten ausgedehnt. Zum rechten Bereich hin weiten die Punkte entlang der räumli-

<sup>4</sup>Dies ist nicht ganz korrekt, da das Intensitätsmuster entlang der räumlichen Achse keine Punktquellen darstellt, sondern wie in Abb. 4.37 gezeigt ausgedehnte Strukturen hat. Da ein leuchtendes „Bodenpixel“ eine Länge von 1% der Gesamtlänge des Musters hat, hat der Bildpunkt auf dem Detektor die gleiche relative Ausdehnung, d.h.  $512 \text{ Pixel} \times 1\% = 5 \text{ Pixel}$ .



**Abbildung 4.39:** Links: Halbwertsbreite der Spaltfunktion in Einheiten von Pixel; Rechts: Halbwertsbreite der RTF in Einheiten von Pixel

chen Achse auf und man kann eine Tendenz zur Ausbildung von zwei Punkten erkennen. Dies lässt sich auch in experimentellen Ergebnissen wiederfinden, wo die Abbildungslinien eines Bildpunktes zum rechten Rand des Detektors aufspalten (vergleiche Abbildung 4.33).

Geht man von den zentralen Raumrichtungen in der linken Hälfte des Detektors zu den äußeren Richtungen am unteren/oberen Detektorrand, weiten die Punkte immer weiter auf. Die Intensitätsverteilung ist weniger scharf begrenzt und dehnt sich über einen größeren, unsymmetrischen Bereich aus. In der rechten Hälfte des Detektors verhält es sich jedoch genau umgekehrt. Hier wird die beste räumliche Abbildung in den äußeren Blickrichtungen erzielt. In der Mitte der Raumachse ist die Breite der RTF dagegen größer. Dieses unterschiedliche Verhalten ist ein wenig rätselhaft. Betrachtet man die Verteilung der Intensitäten in Abbildung 4.38, sieht man, dass sich hier mehrere verschiedene Effekte überlagern. Der uneinheitliche Verlauf der RTF in verschiedenen Bereichen des Detektors könnte also als eine Kombination unterschiedlicher Abbildungsfehler entstehen. Es scheint sich dabei aber um eine inhärente Eigenschaft der Abbildung des Spektrometers zu handeln, da es auch bei Optimalkonfiguration, wie in der Simulation verwendet, auftritt.

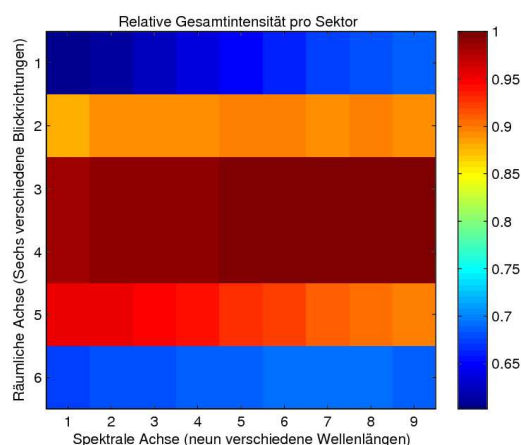
Dieses Verhalten der RTF lässt sich experimentell nur zum Teil finden (vergleiche Abbildung 4.34). Vermutlich ist der Grund, dass im realen Aufbau ein Weitwinkelobjektiv statt einer Linse benutzt wird, welches, wie am Anfang dieses Abschnittes beschrieben wurde, bereits in der Spaltebene eine höhere Abbildungsqualität aufweist als die einfache Linse in der Simulation, da das Objektiv eine geringere Bildfeldwölbung hat.

Vergleicht man die Werte der Halbwertsbreiten der RTF, liegen die Breiten der simulierten RTF in den guten Bereichen der Abbildung bei 5 Pixeln, was der kleinsten möglichen Breite entspricht, da die eingegebenen „Bodenpixel“ keine infinitesimal kleine, sondern eine endliche Ausdehnung haben. In den Bereichen der schlechteren räumlichen Abbildung weitet die Breite der RTF auf bis zu 35 Pixel auf. Experimentell erhalten wir mit 4-19 Pixel Breite kleinere Werte.

Betrachtet man die Spaltfunktion, d.h. die Ausdehnung der Bildpunkte entlang der spektralen Achse, so ist in der Intensitätsverteilung (Abb. 4.38) mit bloßem Auge kein deutlicher Trend zu erkennen, anders als bei der RTF. Anhand der numerischen Auswertung (Abb. 4.39, links) lässt sich jedoch der gleiche Effekt erkennen wie bei den experimentellen Ergebnissen in Abbildung 4.18: In der Mitte der räumlichen Achse ist die Spaltfunktion am schmalsten, nach oben oder unten gehend nimmt ihre Breite dagegen zu. Die experimentellen Breiten reichen dabei von 8 Pixel in der Mitte bis 17 Pixel am Rand. Die simulierten Werte liegen mit 7 Pixel in der Mitte und 11 Pixel am Rand niedriger als die experimentellen Werte. Hier ist der Grund möglicherweise, dass die Stellung der optischen Komponenten im experimentellen Aufbau nicht genau dem Optimalaufbau entspricht, wie er für die Simulation verwendet wurde. Die stärkere Taillierung der experimentellen Spaltbreiten, d.h. der Unterschied zwischen der Breite in der Mitte und am Rand, könnte möglicherweise daher rühren, dass der Spalt in der Simulation eine leicht andere Breite hat als der reale Spalt mit den Rasierklingen. Wie in Kapitel 4.2.5 gezeigt wurde, wirkt sich eine Änderung der Spaltbreite vor allem in der Mitte der Spaltfunktion aus, während sie an den Rändern einen schwächeren Effekt hat.

Zuletzt wird noch ein Blick auf die Gesamtintensität pro Sektor geworfen. Diese ist in Abbildung 4.40 auf einer relativen Skala dargestellt, normiert auf den Sektor mit der größten Gesamtintensität. Man sieht, dass in der Mitte der Raumachse, also bei den zentralen Blickrichtungen, die meiste Intensität ankommt. In den äußeren Blickrichtungen ist dagegen nur etwa 60 - 70 % der Intensität in der Mitte vorhanden. Dies deckt sich mit der Beschreibung am Anfang dieses Kapitels, dass die Linse aufgrund der starken Bildfeldwölbung an den Rändern des Sichtfeldes schlechter auf den Eingangsspalt fokussiert und daher weniger Licht in der Spektrometer gelangt.

Experimentelle Messungen haben jedoch gezeigt, dass der Detektor bei Verwendung des Weitwinkelobjektivs als Eingangsoptik und homogener räumlicher Ausleuchtung des



**Abbildung 4.40:** Relative Intensität pro Sektor. Zu sehen ist ein Intensitätsabfall zu den Rändern des Blickfeldes, da dort die Linse das Licht aufgrund der Bildfeldwölbung weniger effektiv auf den Spalt fokussiert.

Sichtfeldes auch eine relative gleichmäßige Intensität für alle Blickrichtungen aufweist (vergleiche dazu Abbildung 4.6 und 4.8).

Der Vergleich mit den experimentellen Werten ist nur zum Teil aussagekräftig. Die experimentellen Werte der Spaltfunktion liegen etwas über den aus der Simulation erhaltenen Werten. Der Grund dafür kann eine schlechtere experimentelle Spaltfunktion durch eine nicht ideale Stellung der optischen Bauteile zueinander sein. Möglicherweise ist der Unterschied aber auch in dem verwendeten Rasierklingspalt begründet, welcher höchstwahrscheinlich abweichende Eigenschaften zu dem in der Simulation verwendeten Originalspalt hat. Bezüglich der räumlichen Abbildungseigenschaften sind Simulation und Experiment nicht unmittelbar zu vergleichen, da das verwendete Objektiv in der Simulation durch eine Linse ersetzt werden musste. Die daraus resultierende schlechtere, und in Teilen uneinheitlich verlaufende räumliche Abbildungsqualität entspricht nicht den experimentellen Befunden. Dennoch konnte die Simulation zeigen, dass Variationen der Abbildungsqualität zwischen dem Zentrum des Chips und den Randbereichen auch von der Theorie beschrieben werden. Die Größe der Unterschiede zwischen bester Qualität in der Mitte und schlechtester Qualität am Rand sind zum Teil vergleichbar; verbleibende Unterschiede zwischen Experiment und Theorie sind plausibel. Die Ergebnisse der Simulation haben keinen Hinweis darauf gegeben, dass der experimentelle Aufbau noch weiter optimiert werden müsste, um eine Optimalkonfiguration zu erreichen. Daher wird der Aufbau in seinem derzeit soweit optimierten Zustand zu tatsächlichen Atmosphärenmessungen von  $\text{NO}_2$  verwendet.



## Kapitel 5

# Anwendung des Spektrometers zu Messungen von troposphärischem NO<sub>2</sub>

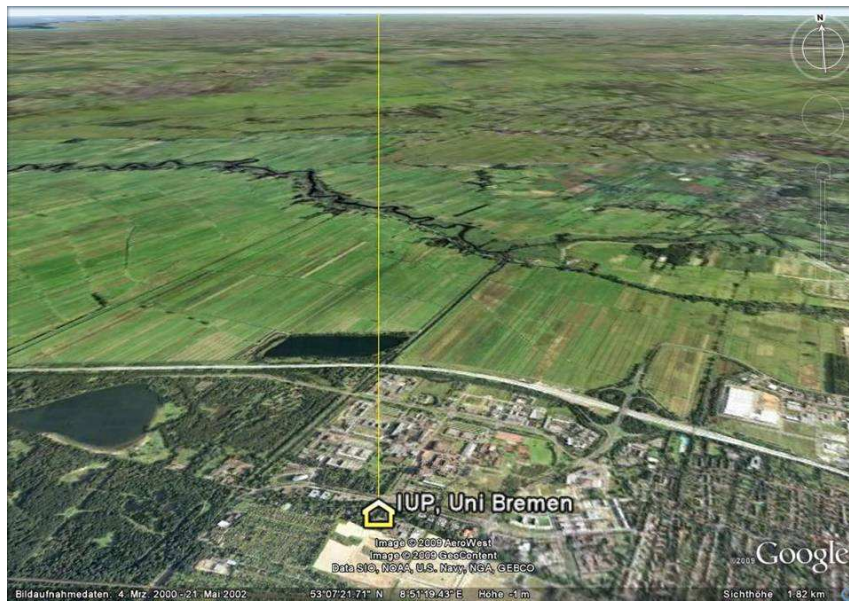
### 5.1 Einleitung

Um die Funktionsweise des Instrumentes abschließend zu beurteilen, wurden zu Testzwecken Streulichtspektren über Bremen gemessen und hinsichtlich des troposphärischen NO<sub>2</sub>-Gehaltes analysiert. Die gewonnenen Ergebnisse, sowie ein Vergleich mit den Ergebnissen eines anderen DOAS-Instruments, sind Gegenstand dieses Kapitels. Zuvor werden hier ergänzend zu den theoretischen Betrachtungen der DOAS-Methode in Kapitel 2.2 die durchgeführten Schritte von der Messung zum Ergebnis skizziert. Für eine ausführliche Behandlung der DOAS-Auswertung sei auf die Dissertation von Andreas Richter verwiesen (Richter 1997).

### 5.2 Messungen

#### 5.2.1 Messaufbau und -bedingungen

Zu Testmessungen wurde das Instrument auf dem Dach des Gebäude NW1 der Universität aufgebaut (Abbildungen 5.1 und 5.2). Dort befindet sich ebenfalls ein MAX-DOAS-Gerät, dessen Daten später zum Vergleich der hier gemessenen Ergebnisse dienen. Das Gerät wurde daher in einem Azimuthwinkel von  $\phi = 5^\circ$  von Norden Richtung Osten parallel zur Blickrichtung des MAX-DOAS-Gerätes ausgerichtet. Das MAX-DOAS-Gerät misst mithilfe eines Spiegels in  $1^\circ$ -Schritten eine Sequenz von Elevationswinkeln im Bereich von  $0^\circ$ - $15^\circ$  zur Horizontalen, sowie in  $30^\circ$ - und Zenit-Richtung. Da das abbildende Instrument ein vertikales Blickfeld von  $\alpha_{\text{vertikal}} = 48, 0^\circ \pm 1, 2^\circ$  hat, wurde es durch einen geeigneten Unterbau um etwa  $15^\circ$  nach oben geneigt, damit ein größerer Teil des Sichtfeldes den Himmel erfasst. Zusätzlich fand jedoch eine Verschiebung des Sichtfeldes nach unten statt, da die innere Metallbox mit dem eigentlichen Spektrometer zur thermischen



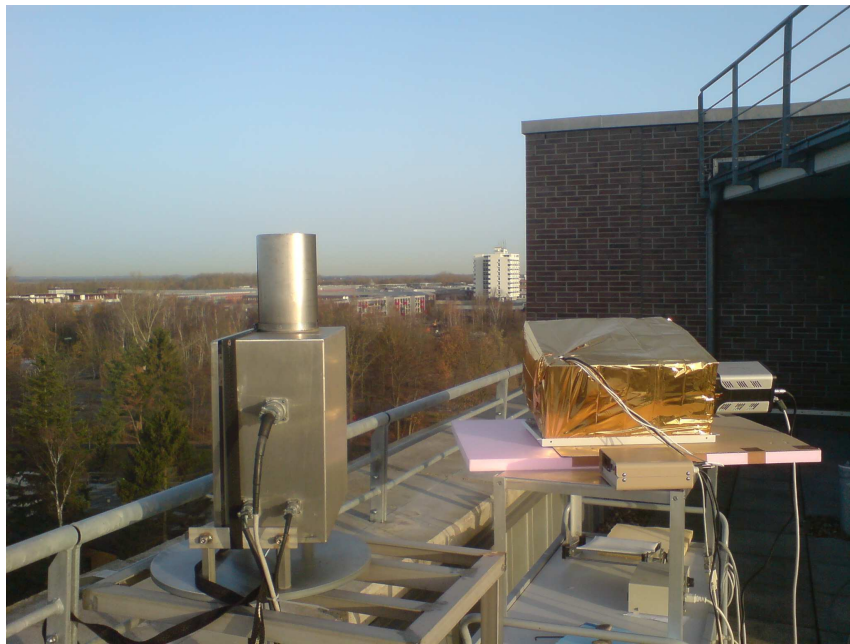
**Abbildung 5.1:** Die Testmessungen werden auf dem Dach des Instituts für Umweltphysik an der Universität Bremen durchgeführt. Die Blickrichtung beträgt  $\phi = 5^\circ$  (gelbe Linie). Wenige hundert Meter in Blickrichtung verlaufen die Autobahn A27 (weiß im Bild) sowie zwei stark frequentierte Straßen (Universitätsallee, Hochschulring). Etwa 1 km westlich des Sees im Bild befindet sich eine Müllverbrennungsanlage, deren Abgasfahne von süd-westlichem Wind möglicherweise in das Sichtfeld des Instrumentes geweht wird. Einige Kilometer weiter in der gleichen Richtung sind die Stahlwerke Bremen angesiedelt. Das Stadtgebiet Bremens liegt ebenfalls süd- und westlich der Universität.

Isolation mit einer mehreren Zentimeter dicken Schaumstoffschicht umschlossen ist (siehe auch Abbildung 3.5), welche sich innerhalb einer äußeren Metallbox befindet. Durch die Neigung des Gerätes wurde der Schaumstoff vermutlich nicht mehr gleichmäßig belastet und unterschiedlich stark komprimiert, wodurch die innere Box gegenüber der äußeren verkippete. Spätere Labormessungen haben ergeben, dass die innere Box und damit das Sichtfeld gegenüber dem äußeren Gehäuse um etwa  $8^\circ$  nach unten geneigt war.

Die optische Achse ist somit um etwa  $\alpha_{OA} = 7^\circ$  nach oben geneigt und das Blickfeld reicht von  $\alpha_{min} = -15,5^\circ$  bis  $\alpha_{max} = +32,5^\circ$  mit Bezug zur Horizontalen. Die genaue Richtung wird später berechnet, indem man in den gemessenen Daten den Horizont im Bild ermittelt und daraus die reale Blickrichtung berechnet.

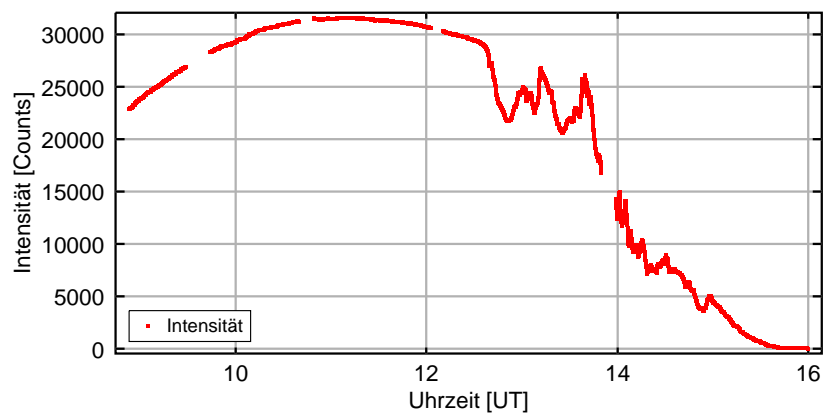
Die unten gezeigten Messungen wurden am 20.11.2009 von etwa 8 Uhr bis 16 Uhr UT durchgeführt. Während der Messung war der Himmel vormittags überwiegend klar und sonnig, am Nachmittag zogen dann einige Wolken auf, was Schwankungen in der Intensität des Streulichtes hervorgerufen hat (Abbildung 5.3). Der Sonnenhöchststand war um 11.10 Uhr UT mit einem Sonnenzenitwinkel von  $\text{SZA} = 72,9^\circ$ ; Sonnenuntergang mit  $\text{SZA} = 90^\circ$  war um 15.26 Uhr UT. Als Sonnenzenitwinkel bezeichnet man die Winkel zwischen Zenit und aktuellem Sonnenstand. Der Wind wehte mit 3-4 Bft. aus süd- bis südwestlicher Richtung. Dadurch könnten Abgase aus dem Stadtgebiet Bremens, den Stahlwerken





**Abbildung 5.2:** Zum Vergleich der gemessenen Werte misst das abbildende Instrument (rechts) parallel zu einem bestehenden MAX-DOAS-Instrument (links).

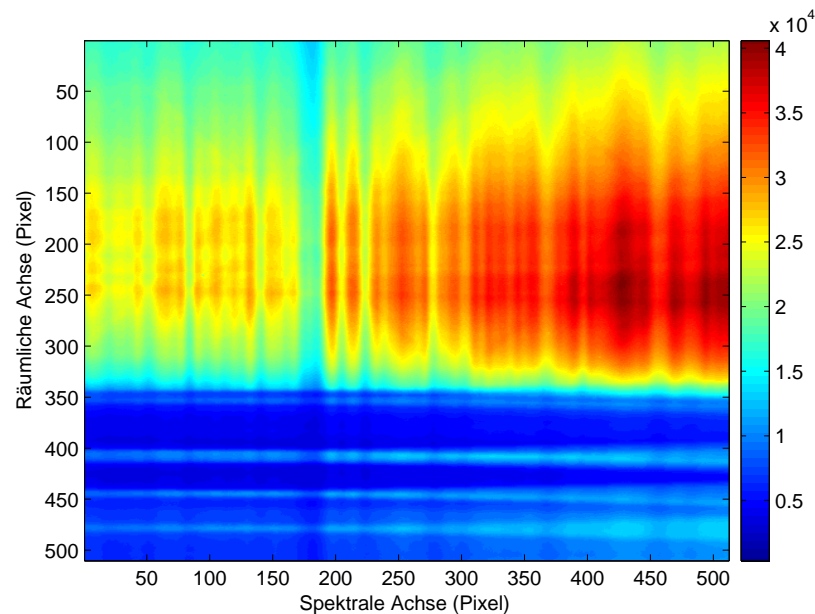
oder der nahegelegenen Müllverbrennungsanlage in das Sichtfeld des Instruments transportiert werden.



**Abbildung 5.3:** Intensität gegen Zeit für die höchste Richtung des Blickfeldes ( $\alpha_1 = 30,5^\circ$ ) über die gesamte Messzeit. Am Vormittag war der Himmel sehr klar, am Nachmittag zogen einige Wolken vorüber (Sprünge in der Intensität). Während der Lücken in der Messreihe wurden Referenzmessungen gemacht.

## 5.2.2 Datenanalyse

### 5.2.2.1 Einteilung der räumlichen Abbildung



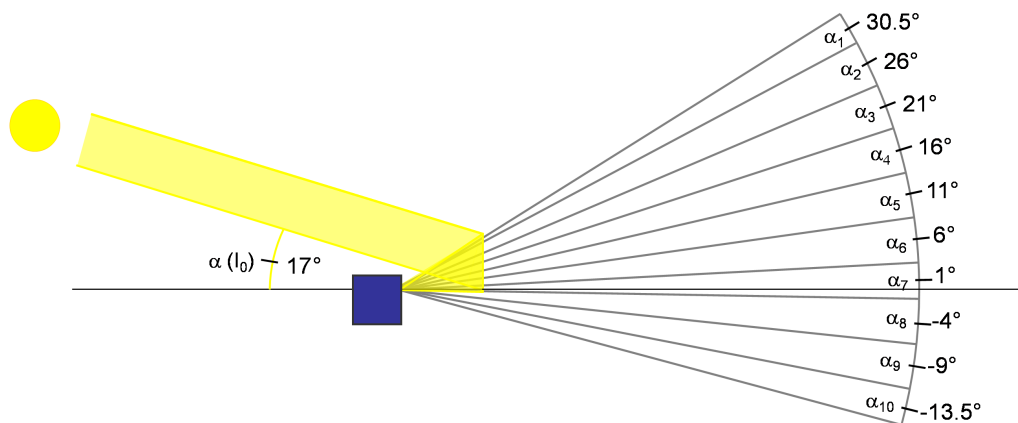
**Abbildung 5.4:** Beispielhafte Intensitätsverteilung (in Counts, farbcodiert) über den gesamten Chip. Die räumliche Achse entspricht einer gedachten vertikalen Linie in der Mitte von Abbildung 5.2. Der Horizont ist bei Pixelzeile 342 zu erkennen. Die drei hellen Streifen im unteren Bildteil stammen von den Geländerstreben der Brüstung.

Über den gesamten Blickwinkel werden kontinuierlich richtungsaufgelöste Spektren des in der Atmosphäre gestreuten Lichtes gemessen (siehe auch Abbildung 5.4). Die Belichtungsdauer  $t_{exp}$  wird während des Messbetriebs vom Messprogramm automatisch gewählt, so dass die Intensität möglichst hoch ist, aber unter dem oberen Sättigungslimit des Detektors bleibt. Anschließend werden die Messungen über  $t_{int} = 2\text{ s}$  aufintegriert und als eine Messung abgespeichert.

Zusätzlich werden während der Messdauer mehrmals Referenzmessungen aufgenommen. Dazu wird eine Styroporscheibe vor das Instrument gehalten, welche direkt von der Sonne beleuchtet ist. Das aufgenommene Spektrum entspricht also in guter Näherung einer Messung auf dem direkten Lichtweg Sonne - Instrument. Von den Referenzmessungen wird später jedoch nur die Messung mit dem höchsten Sonnenzenitwinkel  $SZA(I_0) = 73,0^\circ$  als Bezugsspektrum für alle Messungen verwendet.

Des Weiteren werden Dunkelmessungen gemacht, indem die Eingangsoptik mit einer lichtdichten Kappe verdunkelt wird und für alle verwendeten Belichtungszeiten eine Messung angenommen wird. Zuletzt wird noch eine Spektrallinie einer HgCd-Lampe gemessen, um die Spaltfunktion bestimmen zu können.

Als Beispiel für ein typisches, richtungsaufgelöstes Spektralbild dient Abbildung 5.4. Hier sind 512 räumlich aufgelöste Spektren enthalten, die Intensität ist farbcodiert. Die räumliche Achse entspricht im Prinzip einer vertikalen Achse in der Mitte von Bild 5.2. Der Horizont ist bei Linie 343 der räumlichen Achse zu sehen. Hier ist der Intensitätsgradient entlang der vertikalen Achse am größten. Diese Linie wird nun als  $0^\circ$ -Elevationswinkel festgesetzt. Da bei einem waagrecht stehendem Instrument die Pixel-line 256 (Mitte des Detektors) den Elevationswinkel  $0^\circ$  hätte, und ein Elevationswinkel von  $5^\circ$  etwa 51 Pixeln entspricht (s.u.), kann man daraus die Neigung des Gerätes zu  $\alpha_{tilt} = 8,5^\circ$  bestimmen. Dabei wurde die Kleinwinkelnäherung  $\sin(\alpha) = \alpha$  benutzt, welche hier einen Fehler von 0,33 % verursacht. Dies ist gegenüber anderen Ungenauigkeiten der Winkelbestimmung vernachlässigbar. So haben beispielsweise die Blickfeldmessungen (Kapitel 4.3.1) ergeben, dass der Blickwinkel  $\alpha$  eine Unschärfe von  $\Delta\alpha = 1,2^\circ$  aufweist. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird diese Unschärfe bei folgenden Winkelangaben nicht mehr angegeben. Man muss jedoch im Hinterkopf behalten, dass die Grenzen eines Blickwinkels nicht scharf definiert sind.



**Abbildung 5.5:** Elevationswinkel der zehn Blickrichtungen nach Tabelle 5.1. Die Referenzmessung  $I_0$  wurde bei einem Sonnenzenitwinkel von  $SZA(I_0) = 73,0^\circ$  vorgenommen. Zur besseren Übersicht sind die Werte auf halbe Grad gerundet.

Das Blickfeld wird in zehn Blickrichtungen  $\alpha_R$  eingeteilt; die in Tabelle 2.2 in Kapitel 2.4.3 berechneten Winkel weichen hier jedoch leicht ab, da das Blickfeld wie in Kapitel 4.3.1 beschrieben mit  $\alpha_{V,exp} = 48,0^\circ$  statt  $\alpha_{V,theo} = 54,0^\circ$  kleiner ist als erwartet, da die Abbildung zwischen Spalt und Detektor eine leichte Vergrößerung von 10% aufweist. Die Winkel verkleinern sich entsprechend um den Faktor  $54/48$ <sup>1</sup>. Zudem ist die optische Achse wie oben beschrieben um  $\alpha_{tilt}$  geneigt. Daraus ergeben sich letztendlich die in Tabelle 5.1 angegebenen Blickrichtungen. Zur besseren Übersicht wurden die Winkelangaben dabei auf halbe Grad gerundet. Eine anschauliche Grafik ist in Abbildung 5.5 gezeigt.

<sup>1</sup>Die lineare Skalierung ist hier wiederum im Rahmen der Kleinwinkelnäherung  $\sin(\alpha) = \alpha$  gerechtfertigt. Für die hier maximal auftretenden Winkel von maximal  $27^\circ$  zur optischen Achse ergibt die Kleinwinkelnäherung einen relativen Fehler von 3,8%.

Richtung	Pixelbereich	Hauptblickrichtung $\alpha_R$	Winkelbereich $\alpha_{\Delta R}$
1	2 - 52	30,5°	± 2,0°
2	53 - 103	26,0°	± 2,5°
3	104 - 154	21,0°	± 2,5°
4	155 - 205	16,0°	± 2,5°
5	206 - 256	11,0°	± 2,5°
6	257 - 307	6,0°	± 2,5°
7	308 - 358	1,0°	± 2,5°
8	359 - 409	-4,0°	± 2,5°
9	410 - 460	-9,0°	± 2,5°
10	461 - 511	-13,5°	± 2,0°
1-10	2 - 511	8,5°	± 48°

**Tabelle 5.1:** Einteilung des Blickfeldes in zehn Richtungen. Diese sind äquidistant in Bezug auf die Pixel, die Winkel sind dagegen wie in Kapitel 2.4.3 bereits beschrieben aufgrund der Tangensabhängigkeit nur in erster Näherung gleich groß und werden nach außen hin etwas schmaler. Zur Übersichtlichkeit wurden die Werte auf halbe Grad gerundet.

### 5.2.2.2 Prozessierung der Daten

Nach dem Binning werden die aufgenommenen Spektren zunächst um den Dunkelstrom korrigiert und anhand der in Kapitel 4.2.7 bestimmten Koeffizienten auf eine Wellenlängenskala gebracht.

Aus den HgCd-Messungen bestimmt man die Spaltfunktion, welche zur Faltung der Absorptionsquerschnitte dient. Diese werden dafür verwendet, das gemessene Spektrum möglichst gut als eine Linearkombination darzustellen, was man als eigentlichen *Fit* bezeichnet. Die Spektren werden dabei nochmals mit einem hochaufgelösten Sonnenspektrum (Kurucz et al, 1984) verglichen und können gestreckt, gestaucht oder verschoben werden, um eine höchstmögliche Genauigkeit zu erreichen.

Die für die DOAS-Auswertung hier verwendeten Fit-Parameter sind:

- Verwendetes Wellenlängenfenster: **423 - 450 nm**  
Dieser Bereich ist für NO<sub>2</sub> aufgrund der ausgeprägten Absorptionslinien gut geeignet.
- Fitten eines Polynoms **4. Grades**.
- Zur **Streulichtkorrektur** wird ein aus dem gemessenen Sonnenspektrum gewonnenes Pseudospektrum gefittet, welches eventuelles Streulicht konstanter Intensität auf dem Detektor berücksichtigt.
- Es wird eine **Fraunhoferkorrektur** durchgeführt, indem das aufgenommene Spektrum nochmals mit einem Referenzsonnenspektrum (Kurucz et al., 1984) verglichen und nach Notwendigkeit verschoben, gestaucht oder gestreckt wird.

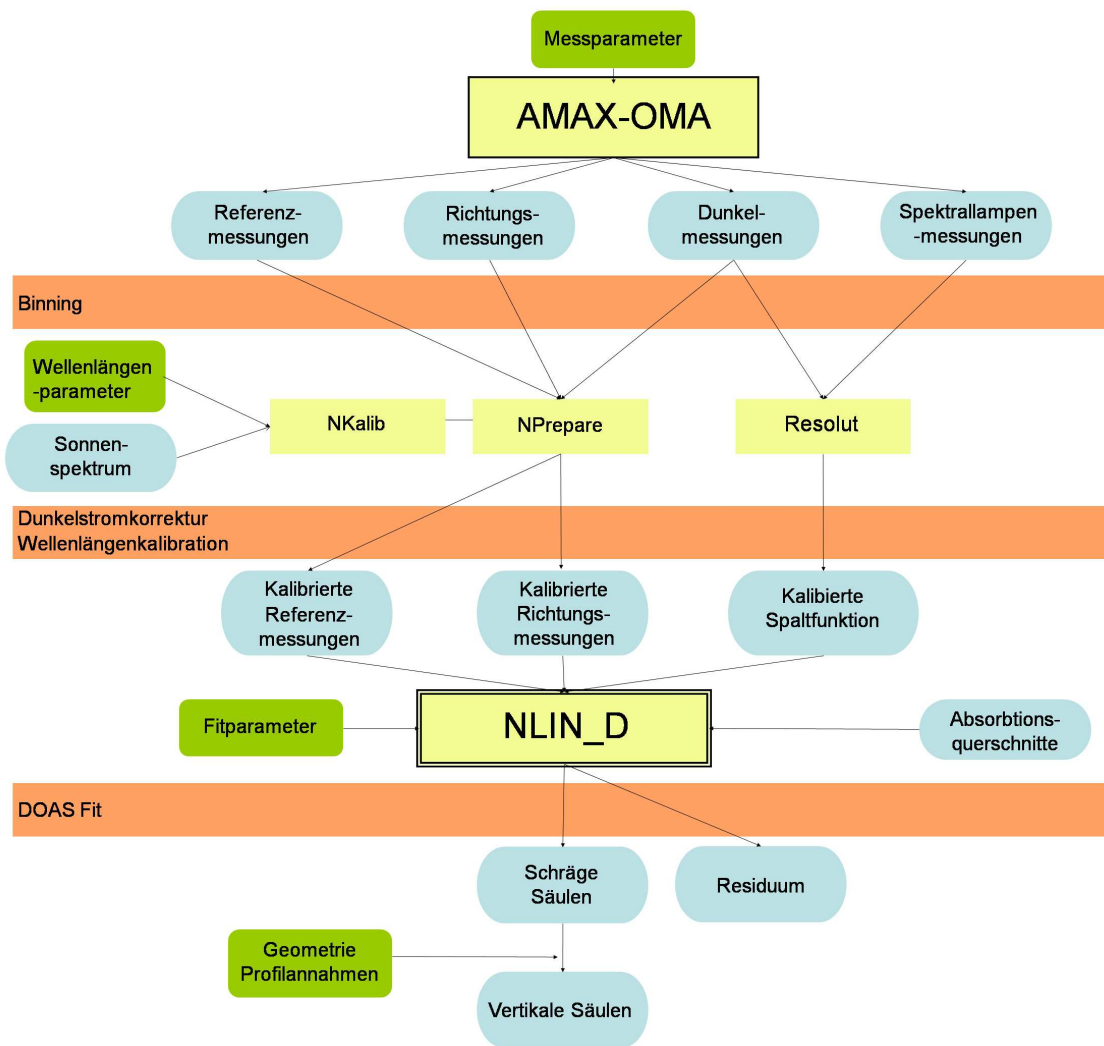


Abbildung 5.6: Strukturdiagramm der Datenaufnahme und -prozessierung

Weiterhin werden die folgenden Gase gefittet, welche für atmosphärische Spurengasmessung bedeutend sind:

- $O_3$  Absorptionsquerschnitt bei  $T = 241\text{ K}$  nach Burrows et al., 1999b
- $O_4$  Absorptionsquerschnitt bei  $T = 296\text{ K}$  nach Greenblatt et al, 1990
- $NO_2$  Absorptionsquerschnitt bei  $T = 273\text{ K}$  nach Burrows et al., 1998
- $H_2O$  Absorptionsquerschnitt aus HITRAN 92 (siehe Rothman et al., 1992)
- Ring Pseudoabsorptionsquerschnitt aus SCIATRAN (siehe Vountas et al., 1998)

Das erhaltene Ergebnis besteht dann aus den schrägen Säulen der gefitteten Gase und dem Residuum. Das Residuum ist ein Spektrum  $r(\lambda)$ , welches alle schmalbandigen Anteile der gemessenen Spektren enthält, die nicht durch die gefitteten Absorptionsquerschnitte erklärt werden. Im Wesentlichen gehen hier Rauschen, systematische Fehler, Fehler in den Referenzabsorptionspektren, sowie Absorption durch andere, nicht ge-

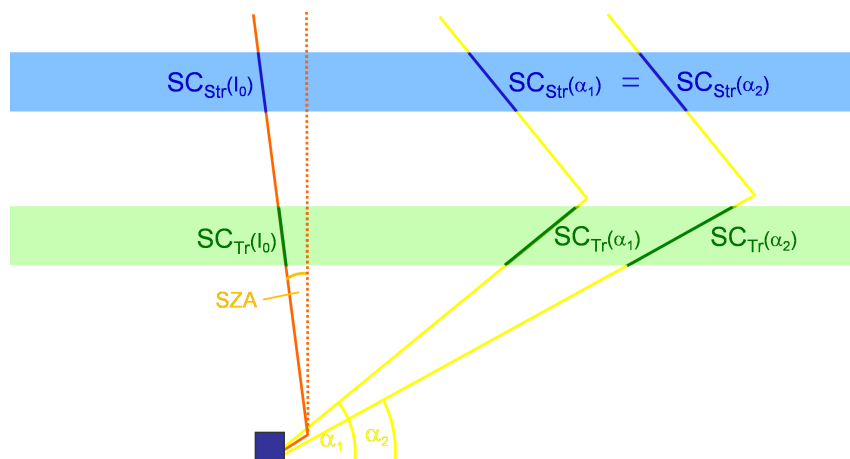
fittete Spurengase ein. Sind in Residuum noch Strukturen durch Absorptionslinien zu erkennen, hat man möglicherweise nicht alle nachweisbaren Gase gefittet. Ist dagegen keine Struktur erkennbar, kommt das Residuum einzig durch Rauschen zustande. Generell gilt, je kleiner das Residuum ist, desto besser ist der Fit. Die Standardabweichung RMS (von engl. *root-mean-square*) des Residuums dient daher als Maßzahl für die Qualität eines Fits.

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i r^2(\lambda_i)} \quad (5.1)$$

mit  $r(\lambda_i)$  als Wert des Residuums bei Wellenlänge  $\lambda_i$  und N als Zahl aller verwendeten Wellenlängen  $\lambda_i$ .

Aus den schrägen Säulen lassen sich dann mittels Annahmen über die Geometrie des Lichtweges und das Höhenprofil des Absorbers vertikale Säulen berechnen. Dies ist im folgenden Abschnitt beschrieben.

### 5.2.2.3 Berechnung von vertikalen Säulen



**Abbildung 5.7:** Lichtwege und schräge Säulen für die verwendete Messgeometrie. Links die Referenzmessung  $I_0$ , rechts zwei von sieben zeitgleich aufgenommenen Blickfeldmessungen. Aus trigonometrischen Umrechnungen kann die vertikale Säule  $VC_{Tr}$  der Troposphäre bestimmt werden.

Die aus dem Fit erhaltenen schrägen Säulen SC können mit bestimmten Annahmen über den Lichtweg und das vertikale Profil der Absorber in vertikale Säulen VC überführt werden. Dadurch erhält man einen von der Messgeometrie unabhängigen Wert und Messungen verschiedener Instrumente werden vergleichbar.

Zur Berechnung werden Stratosphäre und Troposphäre als voneinander getrennte Schichten angenommen, in denen die Absorber jeweils in einer homogenen Schicht verteilt sind. In Abbildung 5.7 sind die geometrischen Lichtwege dargestellt. Bei der Referenzmessung  $I_0$  läuft das Licht auf direktem Weg unter dem Sonnenzenitwinkel SZA

durch die Atmosphäre und wird dann in das Spektrometer gelenkt. Für die Blickfeldmessungen nimmt man an, dass das Licht für alle Blickrichtungen  $\alpha$  die Stratosphäre im gleichen Winkel durchläuft und anschließend an einem Streupunkt zwischen Stratosphäre und der Absorberschicht in der Troposphäre in Richtung des Instrumentes gestreut wird.

Die vom Spektrometer gemessenen und aus dem Fit erhaltenen Werte  $SC_{Fit}$  für die schrägen Säulen enthalten die schräge Säule der Troposphäre  $SC_{Tr}$  und Stratosphäre  $SC_{Str}$ , plus der schrägen Säule  $SC(I_0)$  der Referenzmessung, die dem Fit zugrunde liegt.

$$SC_{Fit}(\alpha_1) = SC_{Tr}(\alpha_1) + SC_{Str}(\alpha_1) + SC(I_0) \quad (5.2)$$

$$SC_{Fit}(\alpha_2) = SC_{Tr}(\alpha_2) + SC_{Str}(\alpha_2) + SC(I_0) \quad (5.3)$$

$$\text{mit } SC_{Str}(\alpha_1) = SC_{Str}(\alpha_2) \quad (5.4)$$

$$\text{und } SC(I_0) = SC_{Tr}(I_0) + SC_{Str}(I_0) \quad (5.5)$$

Die schrägen Säulen  $SC(I_0)$  der Referenzmessung sind streng genommen als Hintergrund in den erhaltenen schrägen Säulen  $SC_{Fit}$  der Blickrichtungen vorhanden. Unter den gegebenen Annahmen kürzen sie sich jedoch bei den weiteren Umformungen vollständig raus, so dass sie hier nicht explizit aufgeführt sind.

Für die vertikale Säule der Troposphäre folgt aus trigonometrischen Beziehungen

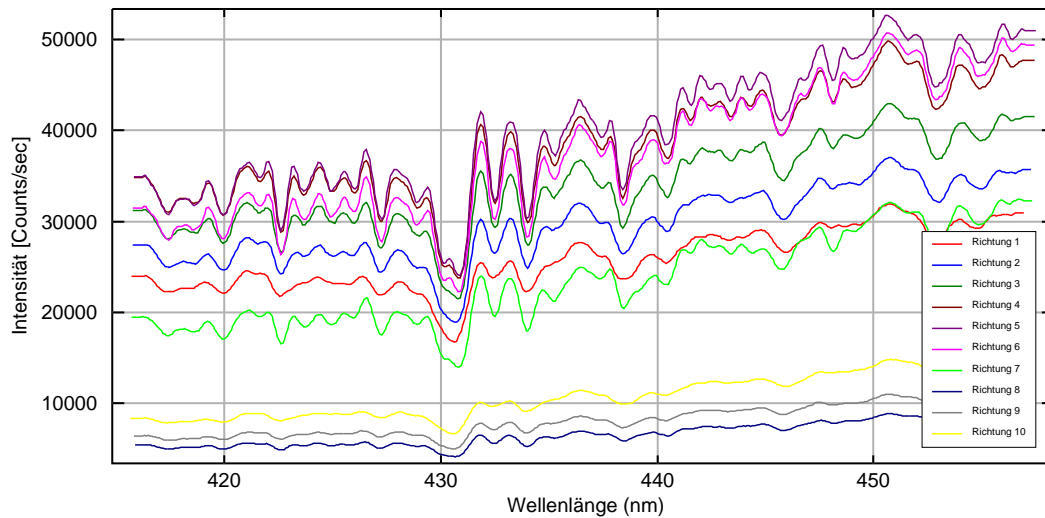
$$VC_{Tr} = SC_{Tr}(\alpha_1) \sin(\alpha_1) = SC_{Tr}(\alpha_2) \sin(\alpha_2) \quad (5.6)$$

Durch Einsetzen von (5.2) und (5.3) erhält man als Formel für die vertikale Säule der Troposphäre

$$VC_{Tr} = \frac{(SC_{Fit}(\alpha_1) - SC_{Fit}(\alpha_2)) \sin(\alpha_1)}{1 - \frac{\sin(\alpha_1)}{\sin(\alpha_2)}} \quad (5.7)$$

### 5.2.3 Spektren von atmosphärischem Streulicht

In Abbildung 5.8 ist als Beispiel ein Spektrum aus jeder Blickrichtung gezeigt. Die Spektren wurden gleichzeitig um 9.15 Uhr UT bei einem Sonnenzenitwinkel von  $SZA = 77,0^\circ$  aufgenommen. Die unteren drei Linien entsprechen den unteren drei Richtungen (Richtung 8, 9, 10). Sie haben eine deutliche geringere Intensität, da sie in Richtung des Bodens messen (vgl. Tabelle 5.1), welcher dunkler ist als der Himmel (siehe auch Abbildung 5.2). Die oberen sieben Richtungen schauen in den Himmel, weswegen sich die weitere Auswertung auf diese beschränkt. Die höchste Intensität wird in den Richtungen 5 und 6 erzielt, da der Himmel mit sinkendem Elevationswinkel heller erscheint. Die höheren Richtungen weisen erwartungsgemäß geringere Intensitätswerte auf. Die Richtung 7 ist eine Misch-Richtung; sie schaut knapp über den Horizont, weshalb man die höchste Intensität hier erwarten würde. Jedoch streift ihr Blickfeld in der unteren Hälfte ebenfalls den Boden (vgl. Abbildung 5.5), weshalb sie weniger hell ist als die anderen Himmelsblickrichtungen.



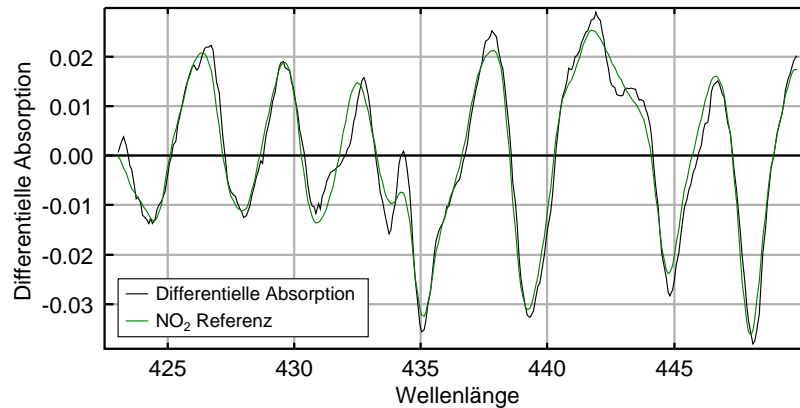
**Abbildung 5.8:** Spektren aller zehn Blickrichtungen. Die hellsten Richtungen (4, 5, 6) liegen in der Mitte des Sichtfeldes. Zum Rand des Sichtfeldes (Richtung 1 und 7) nimmt die Intensität ab. Die Richtungen 8, 9, 10 schauen auf den Boden. Die mittleren Blickrichtungen (4-7) können aufgrund ihrer schmalen Spaltfunktion die doppelte Absorptionslinie des Fraunhoferspektrums um 431 nm getrennt auflösen, bei den äußeren Richtungen ist das hingegen nicht der Fall.

Des weiteren sieht man den in Kapitel 4.2.3 beschriebenen Effekt, dass das spektrale Auflösungsvermögen entlang der räumlichen Achse variiert. In den mittleren Blickrichtungen ist die Spaltfunktion schmäler, so dass beispielsweise das doppelte Minimum durch die Fraunhofer-G-Linie bei 430,8 nm getrennt aufgelöst wird (Richtung 4-7). Die äußeren Blickrichtungen haben dagegen eine breiter werdende Spaltfunktion, so dass sie nur ein einfaches Minimum auflösen können. Bei den Fit-Ergebnissen im folgenden Abschnitt wird jedoch gezeigt werden, dass die breitere Spaltfunktion der oberen Richtungen keinen negativen Einfluss auf die Fit-Qualität hat.

## 5.2.4 Spektrale Fit-Ergebnisse

In Abbildung 5.9 ist ein Beispiel der differentiellen Absorption über das verwendete Fit-Fenster zu sehen (schwarz). Sie entspricht der Absorption minus dem niederfrequenten Polynom, und enthält also die hochfrequenten Anteile der Absorption. In grün sieht man das Fit-Ergebnis für die Absorption durch NO<sub>2</sub>. Diese stimmt weitgehend mit der differentiellen Absorption überein (Korrelationskoeffizient zwischen beiden:  $R = 0.9931$ ), andere Spurgengase spielen somit nur eine untergeordnete Rolle für die gesamte differentielle Absorption. Die weitere Auswertung konzentriert sich im Wesentlichen auf NO<sub>2</sub> als Absorber, welches auch einer der Hauptinteressenspunkte für die Entwicklung des Instrumentes ist, und diskutiert nicht die schrägen Säulen der weiteren gefitteten





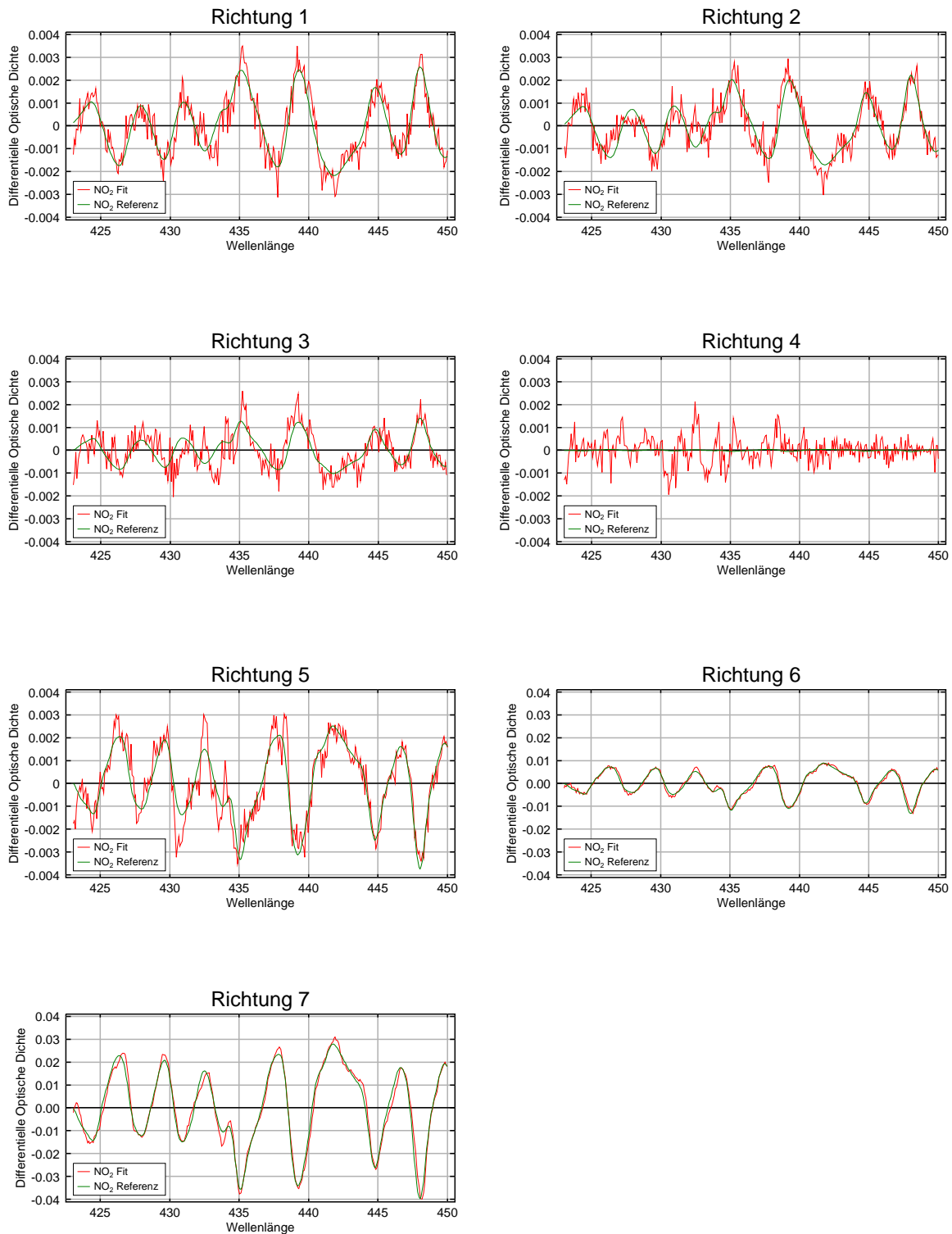
**Abbildung 5.9:** Fit für eine Messung aus Richtung 7 ( $\alpha_7 = 0,5^\circ$ ) um 11.09 Uhr UT ( $SZA = 72,9^\circ$ ). Die schwarze Linie stellt die gesamte differentielle Absorption dar, die grüne Linie die gefittete  $\text{NO}_2$ -Absorption. Da die Spektren sehr dicht aufeinander liegen, ist der Hauptteil der hier gemessenen differentiellen Absorption auf  $\text{NO}_2$  zurückzuführen. Noch verbleibende Unterschiede werden im Fit den weiteren Absorbern und Effekten zugeordnet.

Gase.

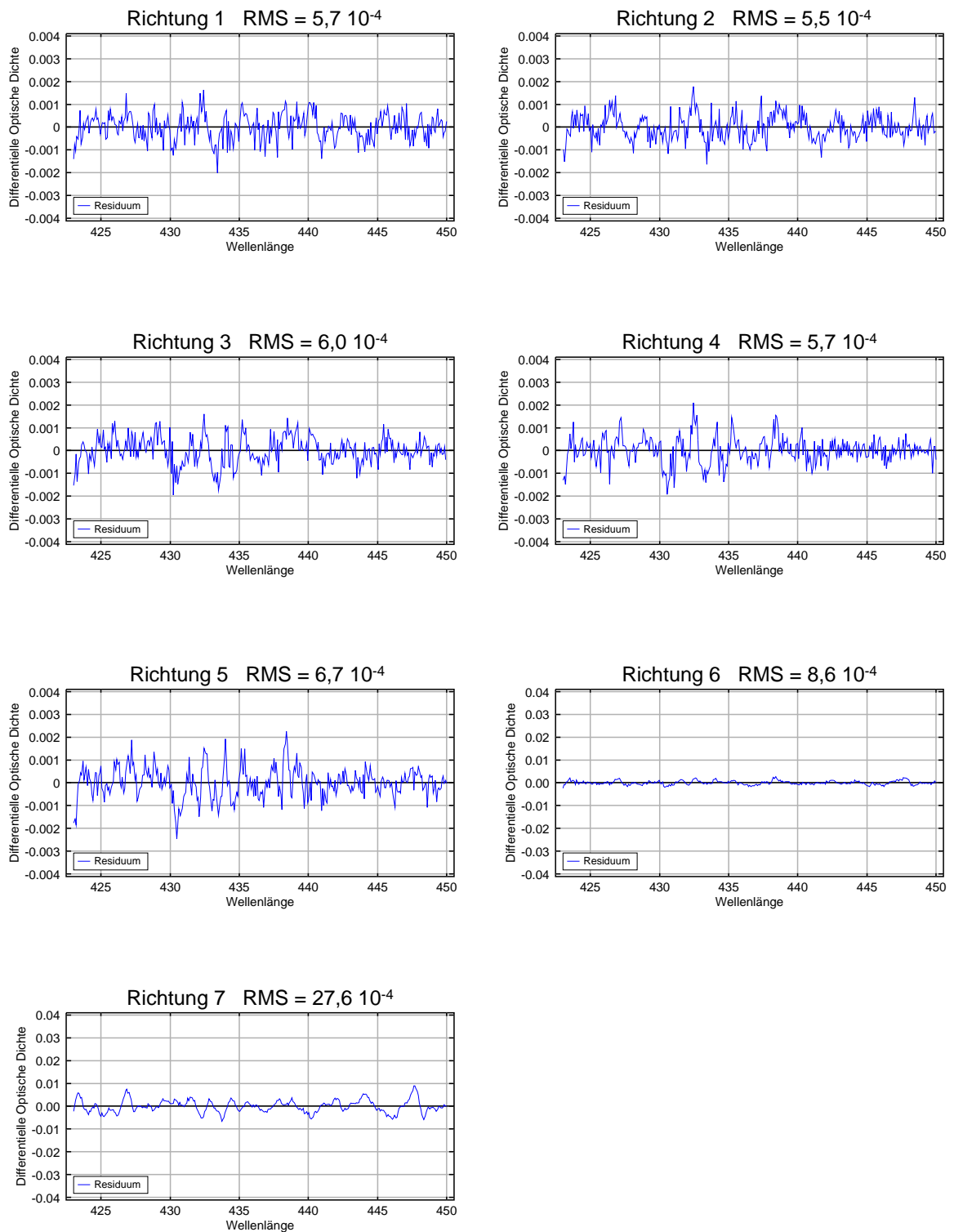
In Abbildung 5.10 sind  $\text{NO}_2$ -Fits für alle Richtungen gezeigt. Die zugehörigen Messungen wurden um 11.09 Uhr UT bei  $SZA = 72,9^\circ$  gemacht. Die Residuen zu den jeweiligen Fits sind in Abbildung 5.11 zu sehen. Für die zugehörigen schrägen Säulen und die Fitqualität sei auf Tabelle 5.2 verwiesen.

Die grüne Linie in Abbildung 5.9 zeigt das verwendete Referenzabsorptionsspektrum von  $\text{NO}_2$ , die rote Linie den gemessenen  $\text{NO}_2$ -Anteil im absorptionsspektrum. Für die verschiedenen Richtungen stimmen beide unterschiedlich gut überein. Dies wird durch den Fit-Fehler (Tabelle 5.2) ausgedrückt. Dieser ist am geringsten für die unteren beiden Richtungen. Hier nimmt das Licht auf dem Weg zum Streupunkt zum Detektor den längsten Weg durch die Troposphäre. Dadurch ist das  $\text{NO}_2$ -Signal im Spektrum sehr ausgeprägt. Der Größte Fit-Fehler tritt bei Richtung 4 ( $\alpha_4 = 16^\circ$ ) auf. Diese Richtung misst fast unter dem gleichen Elevationswinkel wie die Referenzmessung ( $SZA = 73,0^\circ$ ,  $\alpha_{I0} = 17,0^\circ$ ), so dass der Lichtweg durch die Troposphäre annähernd gleich lang ist und damit auch die schräge Säule an  $\text{NO}_2$ . Somit ist in der optischen Dichte  $\frac{I}{I_0}$  nur ein sehr schwaches  $\text{NO}_2$ -Signal vorhanden, was den Fit erschwert.

Die oberen Messrichtungen (1-3) haben aufgrund des größeren Elevationswinkels sogar einen kürzeren Lichtweg durch die Troposphäre als die Referenzmessung. Daher ist hier das Vorzeichen der differentiellen absorption im Vergleich zu den unteren Richtungen negativ. Sie sehen im Vergleich zur Referenzmessung eine höhere relative Intensität bei den  $\text{NO}_2$ -Absorptionslinien. Daher erhält man hier als Ergebnis für die schräge Säule negative Werte (Tabelle 5.2).



**Abbildung 5.10:** Beispiele von NO<sub>2</sub>-Fits für alle Richtungen für 11.09 Uhr UT (SZA = 72,9°). Die zugehörigen Residuen sind in Abbildung 5.11 gezeigt. Für die zugehörigen Werte sei auf Tabelle 5.2 verwiesen. Die grüne Linie zeigt jeweils das verwendete Referenz-absorptionsspektrum von NO<sub>2</sub>, die rote Linie den gemessenen NO<sub>2</sub>-Anteil im Absorptionsspektrum. Für Richtung 6 und 7 wurde die Skalierung der Y-Achse um einen Faktor 10 vergrößert. In den unteren Blickrichtungen (5-7) ist das NO<sub>2</sub>-Signal am höchsten, weshalb hier aufgrund des hohen SNR die Übereinstimmung mit dem Referenzspektrum am höchsten ist (siehe auch Fit-Fehler in Tabelle 5.2). In Richtung 1-3 ist das Vorzeichen der Absorption umgekehrt, da der Lichtweg durch die Troposphäre für diese Richtungen kürzer ist als bei der Referenzmessung. In Richtung 4 ist der Lichtweg nahezu gleich lang wie bei der Referenzmessung, weshalb in der differentiellen optischen Dichte nur ein sehr schwaches NO<sub>2</sub>-Signal vorhanden ist.



**Abbildung 5.11:** Die Residuen zu den in Abbildung 5.10 gezeigten Fits. Die Skala der y-Achse wurde hier passend zu Abbildung 5.10 gewählt. Die angegebenen RMS-Werte sind ein Maß für die Abweichung des Residuums von der Nulllinie, d.h. für die Güte des Fits. Je kleiner das Residuum, desto besser der Fit. Man sieht, dass vor allem die unterste Blickrichtung ein deutlich größeres Residuum hat, als die anderen Blickrichtungen. Dennoch ist der Fit für  $\text{NO}_2$  sehr gut (siehe Tabelle 5.2).

Richtung	Hauptblickrichtung $\alpha_R$ [°]	Schräge Säule NO <sub>2</sub> [10 <sup>14</sup> Molek/cm <sup>2</sup> ]	Fit-Fehler [%]	RMS [10 <sup>-4</sup> ]
1	30,5	-179.9	2.9	5,7
2	26,0	-137.6	3.4	5,5
3	21,0	-80.0	6.1	6,0
4	16,0	3.2	141.9	5,7
5	11,0	192.6	2.7	6,7
6	6,0	680.9	1.0	8,6
7	1,0	2172.0	1.1	27,6

**Tabelle 5.2:** Fitergebnisse zu Abbildung 5.10. Die negativen Werte der Richtungen 1-3 bedeuten, dass entlang des jeweiligen Lichtweges weniger NO<sub>2</sub> enthalten ist als im Lichtweg der Referenzmessung I<sub>0</sub> ( $\alpha_{I_0} = 17,0^\circ$ ). Richtung 4 misst annähernd in die gleiche Richtung wie die Referenzmessung, so dass hier kein großer Unterschied in der NO<sub>2</sub>-Dichte entlang des Lichtwegs auftritt. Da in der differentiellen optischen Dichte somit nur ein sehr schwaches NO<sub>2</sub>-Signal zu finden ist, ist der Fit-Fehler hier sehr groß und die schräge Säule verschwindet fast für diese Richtung. Die unteren Richtungen messen erwartungsgemäß hohe schräge Säulen für NO<sub>2</sub>, da das meiste NO<sub>2</sub> in Bodennähe zu finden ist und hier der Lichtweg durch diese Schicht am längsten. Aufgrund dieses starken Signals ist der Fit-Fehler hier sehr klein. Die RMS-Werte der Richtungen 1-6 sind vergleichbar groß, der Wert von Richtung 7 ist dagegen etwas erhöht, vermutlich durch den Einfluss des Bodens im Sichtfeld oder das schlechtere SNR aufgrund der geringeren Intensität.

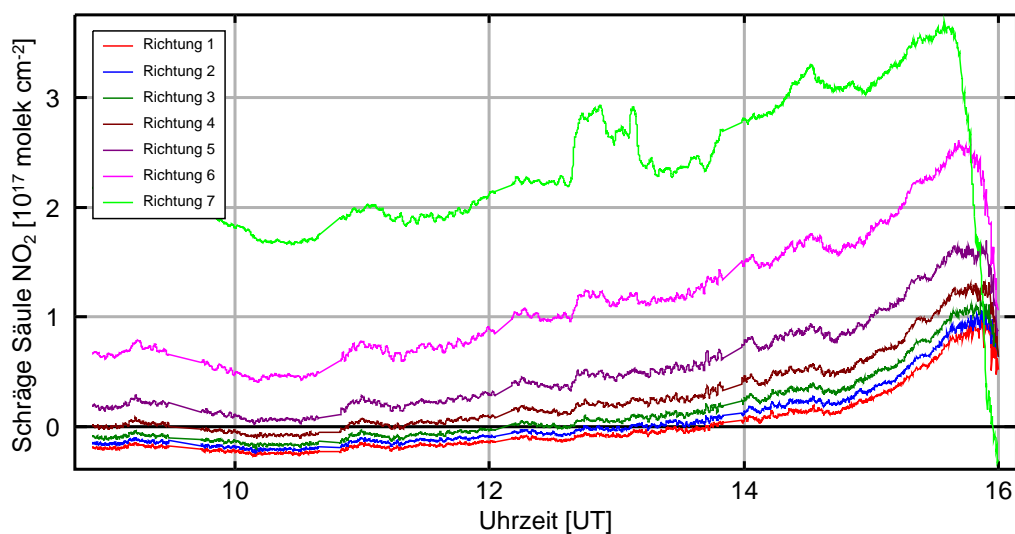
Der Fehler RMS gibt Aufschluss über die Größe des Residuums. Für die oberen fünf Blickrichtungen ist er ungefähr gleich groß und zeigt keine auffällige spektrale Struktur. Das Residuum entsteht hier also vornehmlich durch Rauschen. In Richtung 6 und vor allem Richtung 7 ist das Residuum deutlich größer. Außerdem sind hier spektrale Strukturen zu erkennen, wie z.B. die Peaks bei 427 nm und 447,5 nm. Identifiziert man diese mit Absorptionsspektren anderer Spurengase, und fittet diese ebenfalls, könnte man das Residuum verkleinern und somit den Fit insgesamt verbessern. Die Fit-Qualität von NO<sub>2</sub> leidet aber nicht unter dem größeren Residuum, sondern hat gerade bei den unteren beiden Richtungen seinen kleinsten Fehler. Das große Residuum und seine spektrale Struktur in Richtung 7 deuten also darauf hin, dass eben solche nicht gefitteten Spurengase in den unteren Schichten der Troposphäre vorhanden sind, durch welche Richtung 7 den längsten Lichtweg hat, und daher auch Signaturen dieser Gase gut aufnehmen kann.

Ebenfalls denkbar wäre noch, dass das Residuum in Richtung 7 so groß ist, weil diese Richtung zum Teil auf den Boden schaut. Wenn hier Körper mit schmalbandigen absorptionsstrukturen vorhanden sind, könnten diese das Spektrum natürlich verfälschen, so dass nicht mehr alle Signaturen fitbar sind. Dies kann aber keinesfalls der alleinige Grund sein, weil sonst die spektralen Strukturen aus Richtung 7 in dem Residuum von Richtung 6 nicht auftauchen würden.

Eine noch offene Frage ist, ob die Fitqualität in den mittleren Blickrichtungen besser ist

als am Rand, weil die Spaltfunktion hier schmaler ist. Wie man sieht, wird in Richtung 1 (der äußersten Richtung) und Richtung 5 (eine der beiden zentralen Blickrichtungen) eine vergleichbar gute Fitqualität erreicht, mit einem Fehler von  $\text{RMS} = 5,7 \cdot 10^{-4}$  für beide Richtungen. Die Breite der Spaltfunktion scheint demzufolge einen weit geringeren Einfluss auf die Fitqualität zu haben, als beispielsweise der Lichtweg. Sie wirkt sich daher zumindest in diesen Messungen nicht sichtbar auf die Qualität des Fits aus.

### 5.2.5 Ergebnisse der schrägen Säulen



**Abbildung 5.12:** Differentielle schräge Säule für  $\text{NO}_2$  im zeitlichen Verlauf für die Blickrichtungen 1-7. Die höchsten Werte werden in Richtung 7 gemessen, welche knapp über den Horizont schaut und somit den längsten Lichtweg in der Troposphäre hat. Zum Abend hin sieht man einen Anstieg für alle Richtungen, welcher auf einen längeren Lichtweg durch die Stratosphäre zurückzuführen ist, da der Sonnenstand sinkt. Der sprunghafte Anstieg bei etwa 12.30 Uhr kommt wahrscheinlich durch Änderungen des Lichtweges aufgrund von Wolken (siehe Abb. 5.3). Zu dieser Zeit wird auch das Residuum merkbar größer (Abb. 5.13).

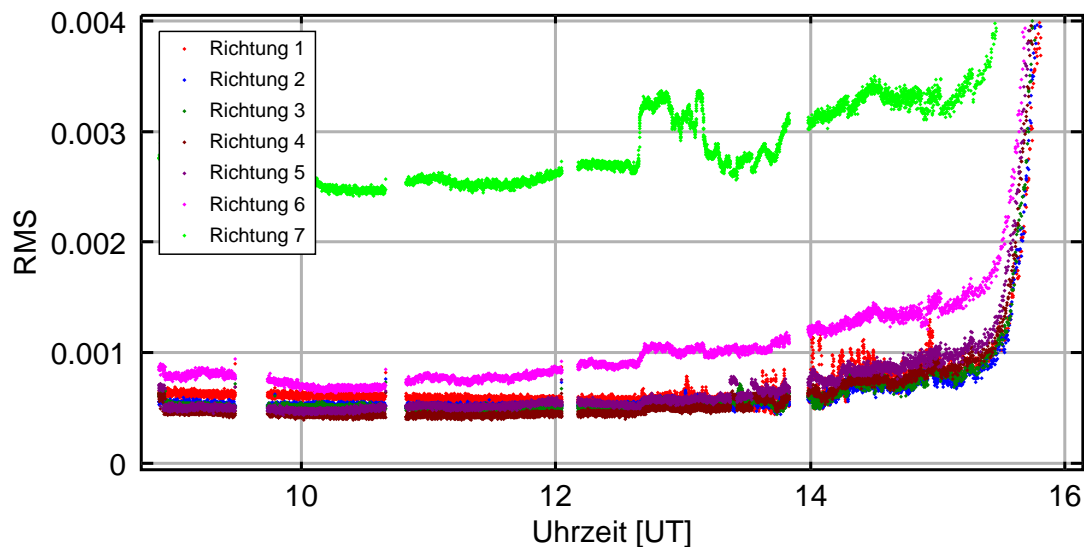
Als Ergebnis aus den Fits erhält man die schrägen Säulen für die gemessenen Richtungen. In Abbildung 5.12 sind diese gegen die Zeit aufgetragen. Man sieht, dass die verschiedenen Richtungen unterschiedliche schräge Säulen messen, da ihr Lichtweg durch die Troposphäre unterschiedlich lang ist. Die höchsten Werte treten in Richtung 7 auf, welche mit  $\alpha_7 = 1^\circ$  knapp über den Horizont schaut. Das meiste  $\text{NO}_2$  wird aufgrund der Nähe zu den Quellen und seiner kurzen Lebenszeit in Bodennähe erwartet; für Richtung 7 ist der Lichtweg gemäß Abbildung 5.7 durch diese Schicht am längsten.

Um etwa 12.30 Uhr ist ein plötzlicher Anstieg der schrägen Säule in allen Richtungen zu beobachten. Dies könnte durch eine tatsächliche Erhöhung der  $\text{NO}_2$ -Konzentration

im Sichtfeld zustande kommen; zum Beispiel könnte durch eine Windänderung die Abgasfahne der benachbarten Müllverbrennungsanlage in das Sichtfeld des Instruments geraten sein. Eine andere Möglichkeit ist, dass der Anstieg durch die aufziehende Bewölkung zustande kommt. Vergleicht man den Intensitätsverlauf in Abbildung 5.3 mit dem zeitlichen Verlauf der schrägen Säule, ist bezüglich der Strukturen zwischen 12 Uhr und 14 Uhr eine deutliche Antikorellation zu finden: Wird die Intensität weniger, nimmt die schräge Säule zu. Wolken können je nach Höhe und Beschaffenheit die Intensität und den Lichtweg des gemessenen Streulichtes unterschiedlich beeinflussen. Daher kommen die Änderungen in der schrägen Säule vermutlich durch die wechselhafte Bewölkung am Nachmittag zu stande.

Zum Abend hin sieht man einen Anstieg der schrägen Säulen in allen Richtungen, welcher gleichfalls auf einen längeren Lichtweg durch die Stratosphäre zurückzuführen ist, da die Sonne nun sehr niedrig steht.

Mit Einsetzen der Dämmerung gegen 15.30 Uhr sinken die schrägen Säulen plötzlich ab. Der Abfall beginnt in der untersten Blickrichtung knapp über dem Horizont ( $\alpha_R = 1^\circ$ , grün in Abb. 5.12), die höheren Blickrichtungen schließen sich sukzessive an, da hier die Intensitätsabnahme des Streulichtes später einsetzt.



**Abbildung 5.13:** Fehler RMS nach Gleichung 5.1 für alle Richtungen gegen Zeit. Das Residuum ist am größten für Blickrichtung 7. Hier könnte ein nicht gefittetes Gas oder aber spektrale Eigenschaften von Körpern am Boden der Grund sein. Auch das Residuum von Richtung 6 ist höher als die anderen, was für die erste Möglichkeit spricht. Allgemein sieht man ein leichtes Anwachsen des Residuums über den Nachmittag. Dieses ist auf geringere Intensität durch Bewölkung und ab 15.30 Uhr durch einsetzen der Dämmerung. Der plötzliche Anstieg des RMS gegen 12.30 Uhr koinzidiert mit Intensitätsschwankungen durch Wolken (vgl. Abbildung 5.3).

Zu diesem Zeitpunkt steigt auch die Standardabweichung RMS des Residuums schnell

an (Abbildung 5.13), da sich durch die geringer werdende Intensität naturgemäß die Fitqualität aufgrund des niedrigeren SNR verschlechtert. Aus diesem Grund zeigt der Verlauf des RMS bereits über den Nachmittag eine schwache, aber stetige Erhöhung, da es durch den sinkenden Sonnenstand dunkler wurde.

Auch die aufziehende Bewölkung am Nachmittag wirkt sich auf den RMS aus. Gegen 12.30 Uhr tritt auch hier ein sprunghafter Anstieg auf, wie er schon bei den schrägen Säulen zu sehen war. Wie bereits beschrieben, zeigt Abbildung 5.3 zu diesem Zeitpunkt einen plötzlichen Rückgang der Intensität, vermutlich in Folge durchziehender Wolken, wodurch sich das SNR verschlechterte und das Residuum somit größer wurde.

Betrachtet man die Richtungsabhängigkeit des Residuums, so ist es für die Richtung 7 am größten. Hier beinhaltet das Blickfeld auch den Boden unterhalb des Horizonts ( $\alpha_7 = (1 \pm 2, 5)^\circ$ ), was ein Grund für die schlechtere Fit-Qualität sein könnte. Wie man in Abbildung 5.8 sieht, ist die Intensität hier geringer als in den höheren Blickrichtungen, wodurch sich wiederum ein schlechteres SNR ergibt. Auch Blickrichtung 6 hat einen etwas höheren Fehler als Richtungen 1-5. Eine mögliche Erklärung für das erhöhte Residuum beider unteren Richtungen wäre, dass in den bodennahen Schichten, welche bei den Richtungen 6 und 7 vom Licht am längsten durchlaufen werden, nicht berücksichtigte Absorber vorhanden sind, so dass ein größeres Residuum übrig bleibt.

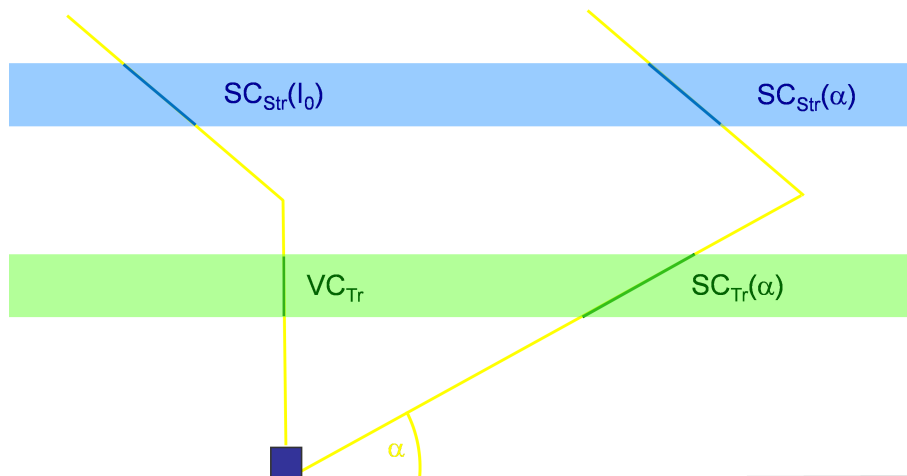
Trotz des relativ großen Residuums ist die Fitqualität von  $\text{NO}_2$  (Tabelle 5.2) auch in den unteren Blickrichtungen sehr gut. Die hohen Werte des Fehlers RMS scheinen auf äußere Umstände oder eine verbesserungsfähige Wahl der Fit-Parameter und nicht auf instrumentelle Probleme zurückzuführen.

### 5.2.6 Vergleich mit MAX-DOAS Daten

Um die erhaltenen Werte zu validieren, werden sie in vertikale Säulen umgerechnet und mit den Werten des MAX-DOAS-Instruments verglichen, welches parallel gemessen hat (Anja Schönhardt, Universität Bremen). Das MAX-DOAS misst in den Richtungen  $0^\circ - 15^\circ$  in Schritten von  $1^\circ$ , sowie in der Richtung  $30^\circ$ . Zum Vergleich wurden hier die aus der  $15^\circ$ -Messung errechneten vertikalen Säulen benutzt. Anders als beim abbildenden Instrument werden als Referenzmessungen jeweils zeitnahe Zenitspektren aufgenommen. Dadurch ist der Lichtweg durch die Stratosphäre für eine Messung I und die zugehörige Referenzmessung  $I_0$  annähernd gleich:  $SC_{Str}(I_0) = SC_{Str}(\alpha)$

Der Lichtweg der Referenzmessung verläuft in der Troposphäre in Zenitrichtung, weshalb die troposphärische schräge Säule der Referenzmessung bereits der troposphärischen vertikalen Säule entspricht:  $SC_{Tr}(I_0) = VC_{Tr}$

Die erhaltene schräge Säule  $SC_{Fit}$  entspricht dann der tatsächlichen schrägen Säule durch die Troposphäre  $SC_{Tr}(\alpha)$ , abzüglich der vertikalen Säule  $VC_{Tr}$ , die durch die Referenz-



**Abbildung 5.14:** Lichtwege und schräge Säulen für die MAX-DOAS Messung. Als Referenzspektrum  $I_0$  (links) wird hier ein zeitnahes ( $\pm 15$  Minuten) Zenitspektrum genommen. Somit sind die stratosphärischen schrägen Säulen beider Messungen annähernd gleich.

messung abgezogen wird. Es folgt:

$$SC_{Fit} = SC_{Tr}(\alpha) - VC_{Tr} = \frac{VC_{Tr}}{\sin(\alpha)} - VC_{Tr} \quad (5.8)$$

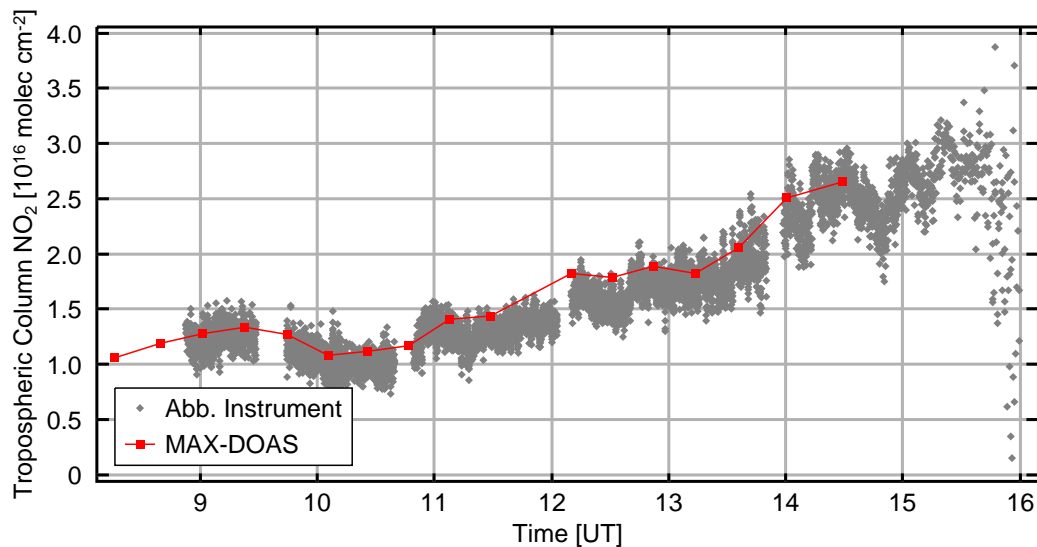
$$VC_{Tr} = \frac{1}{\frac{1}{\sin(\alpha)} - 1} SC_{Fit} \quad (5.9)$$

Die Integrationszeit des MAX-DOAS-Instrumentes ist mit 60 s länger als beim abbildenden Gerät mit 2 s. Außerdem werden die Richtungen bei dem MAX-DOAS-Instrument über einen drehbaren Spiegel eingestellt und die Messungen werden somit nacheinander durchgeführt, weshalb zwischen zwei Messzeitpunkten größere Lücken entstehen als beim abbildenden Gerät, welches alle Richtungen gleichzeitig aufnehmen kann.

Für das abbildende Instrument wurden die Richtungen 1 ( $\alpha_1 = 30,5^\circ$ ) und 3 ( $\alpha_3 = 21^\circ$ ) verwendet, um wie in Abschnitt 5.2.2.3 beschrieben vertikale Säulen der Troposphäre zu bestimmen. (Benutzt man andere Richtungen, weichen die erhaltenen Werte geringfügig von diesen ab. Das liegt daran, dass die für die Umrechnung gemachten Annahmen über Lichtweg und homogene NO<sub>2</sub>-Verteilung nicht vollständig zutreffen.)

Vergleicht man die vertikalen Säulen beider Instrumente (Abbildung 5.15) fällt auf, dass die Werte des abbildenden Instrumentes eine höhere Streuung aufweisen. Ein Teil der Streuung besteht jedoch aus zeitlicher Variation, die aufgrund der höheren zeitlichen Auflösung gemessen wird. Die zeitliche Variation kann sich dadurch ergeben, dass kurzzeitige Änderungen in der Bewölkung, dem Lichtweg oder auch der Absorberkonzentration (z.B. durch wechselnde Windböen, welche Abgase transportieren) aufkommen, was sich natürlich in den erhaltenen schrägen und vertikalen Säulen wiederfindet.





**Abbildung 5.15:** Vergleich der Messwerte für vertikalen Säulen von dem MAX-DOAS Gerät und dem abbildendem Instrument. Für die Berechnung der MAX-DOAS-Werte (rot) wurde die Blickrichtung  $\alpha_{MD} = 15^\circ$  verwendet. Das MAX-DOAS misst verschiedene Richtungen nacheinander und hat eine längere Integrationszeit, so dass hier zwischen den Datenpunkten größere Lücken sind. Für das abbildende Gerät (grau) wurde aufgrund der abweichenden Art zur Bestimmung der Referenzmessung  $I_0$  eine Kombination aus Richtung 1 ( $\alpha_1 = 30, 5^\circ$ ) und 3 ( $\alpha_3 = 21^\circ$ ) benutzt, um den stratosphärischen Anteil an  $\text{NO}_2$  herauszurechnen. Die Werte des abbildenden Instruments weisen eine höhere Streuung bzw. Variabilität auf als die zeitlich niedriger aufgelösten MAX-DOAS Werte, stimmen aber gut mit diesen überein.

Insbesondere am Vormittag stimmen die Werte beider Instrumente sehr gut überein. Nachmittags liegen die Werte des abbildenden Geräts zwischen 12 Uhr und 14 Uhr tendenziell etwas niedriger als die des MAX-DOAS. Dabei ist zu beachten, dass durch die aufziehende Bewölkung die Lichtwege möglicherweise variierten; da die beiden Instrumente eine unterschiedliche Messgeometrie für die Referenzmessung verwenden, können sich die Lichtwege für jedes Gerät unterschiedlich ändern, was auch die Unterschiede der vertikalen Säulen zu dieser Zeit erklären würde. Die beiden Vergleichswerte nach 14 Uhr stimmen aber wiederum sehr gut überein. Daher können die vertikalen Säulen aus den Werten des abbildenden Instruments als verlässlich angesehen werden.

### 5.2.7 Nachweisgrenze

Anhand der Fitergebnissen in Abschnitt 5.2.4 lässt sich eine Abschätzung zur Nachweisgrenze von  $\text{NO}_2$  anstellen. Die zugrunde liegende Annahme ist, dass das spektrale Signal des Absorbers nachweisbar ist, solange seine optische Dichte  $OD_{Abs}$  größer ist als die optische Dichte des Residuums  $OD_{Res}$ . Typische Werte für die optische Dichte des Residuums liegen bei etwa  $OD_{res} \approx 1 \cdot 10^{-3}$  (siehe Abb. 5.11).

Die schmalbandigen Anteile des Absorptionsquerschnitts von NO<sub>2</sub> liegen etwa bei  $\sigma_{NO_2} = 2 \cdot 10^{-19} \frac{cm^2}{Molek}$ . Damit ergibt sich

$$SC_{NO_2} = \frac{OD_{NO_2}}{\sigma_{NO_2}} > \frac{OD_{res}}{\sigma_{NO_2}} = \frac{1 \cdot 10^{-3} \text{ Molek}}{2 \cdot 10^{-19} \frac{cm^2}{cm^2}} = 5 \cdot 10^{15} \frac{Molek}{cm^2} \quad (5.10)$$

als Mindestwert für die schräge Säule NO<sub>2</sub>.

Experimentelle Ergebnisse von Lohberger et al. der Messung von Abgasfahnen eines Kraftwerks und einer Zementfabrik ergaben für eine bodengestützte, seitwärts schauende Messgeometrie schräge Säulen von  $1 - 4 \cdot 10^{16} \frac{Molek}{cm^2}$  (Lohberger et al., 2004). Flugzeuggestützte Messungen von Heue et al. über Kraftwerken ergaben schräge Säulen von  $1,5 - 2 \cdot 10^{17} \frac{Molek}{cm^2}$  (Heue et al., 2008). Die oben gezeigten Werte der Testmessungen in Bremen liegen im Bereich von  $0,5 - 3 \cdot 10^{17} \frac{Molek}{cm^2}$  (Richtung 6 und 7). Da diese Werte ein bis zwei Größenordnungen über der abgeschätzten Nachweisgrenze liegt, sollte das hier verwendete Instrument in der Lage sein, Quellen ähnlicher Größe gut detektieren zu können und auch bei geringeren NO<sub>2</sub>-Konzentrationen gute Ergebnisse liefern.

### 5.3 Potentielle Flugzeugapplikation

Da im Rahmen dieser Arbeit keine Möglichkeit bestand, das Instrument im Flug zu testen, muss dieses Kapitel auf theoretische Betrachtungen beschränkt bleiben. Aus den durchgeführten Testmessungen können jedoch Abschätzungen für die Qualität und die daraus folgenden Möglichkeiten zukünftiger Flugzeugmessungen vorgenommen werden.

#### 5.3.1 Belichtungszeit

Die vom Messprogramm gewählte Belichtungszeit  $t_{exp}$  betrug unter den vorhandenen Bedingungen je nach Blickrichtung und Sonnenzenitwinkel 0,2 bis 0,4 Sekunden. Bei einer Messung vom Flugzeug aus könnte sich diese Zeit unter Umständen erhöhen, da vom Boden weniger Licht zurückgestrahlt wird, als man bei einer direkten Messung in den Himmel erfasst. So haben die nicht verwendeten Blickrichtungen 8, 9 und 10 eine um etwa 50 - 80 Prozent geringere Intensität im Vergleich zu Richtung 6 (vergleiche Abbildung 5.8). Andererseits wurde in den unteren Richtungen in einem sehr flachen Winkel gegen Bäume gemessen (niedrige Albedo), so dass bei einer Messung über bebauten Gebieten (höhere Albedo) mehr Intensität zu erwarten ist. Eine höhere Intensität wird ebenfalls erwartet, wenn man in Sommermonaten misst, da dann der Sonnenstand deutlich höher ist als am Messtag (minimaler SZA = 72,9°).

Geht man daher hypothetisch von einem Fünftel der hier gemessenen Intensität aus, steigt die Belichtungszeit auf  $t_{exp} = 2 \text{ s}$  und hat damit den gleichen Wert wie die hier verwendete Integrationszeit  $t_{int} = 2 \text{ s}$ , so dass sich die zeitliche Auflösung nicht ändert.

### 5.3.2 Größe der Bodenpixel

Anhand dieser abgeschätzten Belichtungszeit und der Messung des Sichtfeldes (Kapitel 4.3.1) kann man bei Verwendung des Instruments in der aktuellen Konfiguration die resultierende Größe der Bodenpixel bestimmen. Bei einer angenommenen Flughöhe von  $h = 1000 \text{ m}$ , einer Fluggeschwindigkeit von  $v = 100 \text{ m/s}$  ergibt sich aus den in Tabelle 5.1 angegebenen Richtungen und dem Binning auf 10 Richtungen für die Größe des effektiven Sichtfeldes EFOV

$$A_{EFOV} = P_{x,EFOV} \times P_{y,EFOV} = 890 \text{ m} \times 200 \text{ m} \quad (5.11)$$

bei zehn nebeneinanderliegenden Bodenpixeln der Größe  $p_x \times p_y = 89 \text{ m} \times 200 \text{ m}$ .

Diese mögliche räumliche Auflösung ist sehr gut und für die Identifizierung einzelner Quellen geeignet.

Sollte das Binning in Zukunft reduziert werden, um mehr als zehn Richtungen aufzulösen, muss man berücksichtigen, dass dadurch die Gesamtintensität pro Bodenpixel sinkt. Dies ist mit einer Verschlechterung des SNR verbunden, was wiederum die Nachweisgrenze (siehe Abschnitt 5.2.7) heruntersetzt. Zum Ausgleich könnte man die Belichtungszeit  $t_{exp}$  um den gleichen Faktor erhöhen, um die man auch die Zahl der aufgelösten Bodenpixel erhöht. Daraus folgt dann, dass die Länge  $p_y$  der Bodenpixel in Flugrichtung länger wird.

Eine weitere Möglichkeit zur Änderung der Breite der Bodenpixel ergibt sich aus der Flughöhe (Gleichung 2.27). Hier muss jedoch beachtet werden, dass man möglichst über der Absorberschicht fliegt, und nicht in der Schicht.

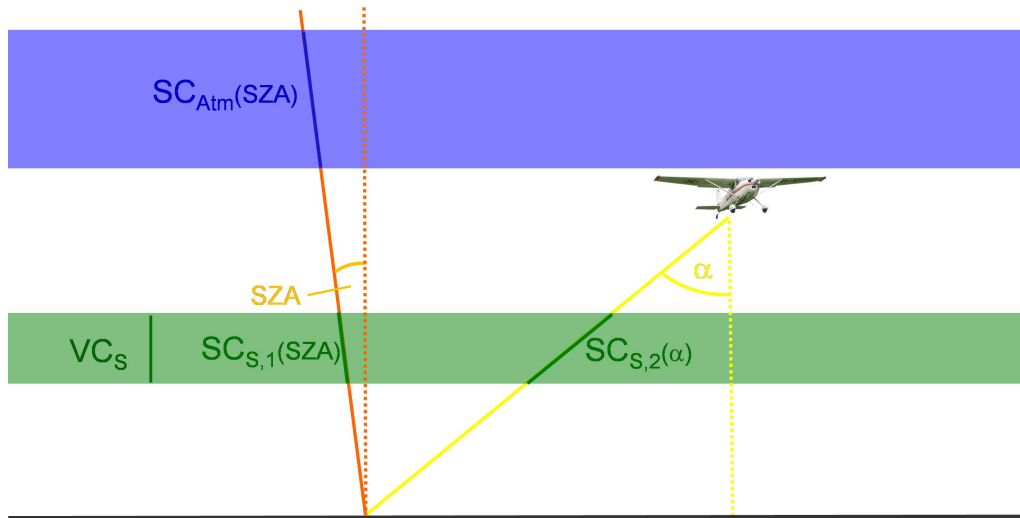
Je nach Zielsetzung der Messung, gewünschter räumlicher Auflösung und benötigter Intensität muss also jeweils ein Kompromiss zwischen Flughöhe, Binning und Belichtungszeit gefunden werden.

### 5.3.3 Berechnung von vertikalen Säulen

Für die Anwendung des Spektrometers vom Flugzeug aus ergibt sich ein besonderer geometrischer Verlauf der Lichtwege. Dieser ist in Abbildung 5.16 dargestellt. Ziel ist, aus den gemessenen schrägen Säulen die vertikale Säule des Absorbers in einer bodennahen Schicht zu gewinnen. Dabei wird angenommen, dass sich der Absorber vollständig unter dem Flugzeug befindet. Dies ist der Fall, wenn die Flughöhe groß genug ist und man in der Nähe starker Quellen fliegt, so dass sich das meiste  $\text{NO}_2$  in der Bodengrenzschicht unterhalb des Flugzeuges befindet.

Aufgrund der Geometrie der Messung durchläuft das Licht auf seinem Weg zum Instrument die Schicht einmal unter dem Winkel SZA und nach der Streuung am Boden noch einmal unter dem Winkel  $\alpha$  (siehe Abbildung 5.16).

Hat man die schrägen Säulen analog zu der Vorgehensweise in Kapitel 5.2.2.3 ermittelt, gilt für die Umrechnung in vertikale Säulen folgender Zusammenhang:



**Abbildung 5.16:** Lichtweg und schräge Säulen für Flugzeugmessung. Die Referenzmessung erfolgt über einem Gebiet mit  $VC_S = 0$ , so dass die schräge Säule der Atmosphäre  $SC_{Atm}$  vom Ergebnis  $SC_{Fit}$  abgezogen wird.

$$\begin{aligned}
 SC_S &= SC_{S,1} + SC_{S,2} \\
 &= \frac{VC_S}{\cos(SZA)} + \frac{VC_S}{\cos(\alpha)} \\
 VC_S &= \left( \frac{1}{\cos(SZA)} + \frac{1}{\cos(\alpha)} \right)^{-1} SC_S \quad (5.12)
 \end{aligned}$$

Wie bereits am Ende von Kapitel 2.2 erwähnt, ist hier der Anspruch an die Referenzmessung, dass sie möglichst zeitnah durchgeführt wird, damit sich der Sonnenzenitwinkel nicht ändert. Der Term in Klammern in Gleichung 5.12 ist der geometrisch bestimmte Airmass-Factor  $AMF$ . Da der Kosinus für die hier auftretenden Winkel  $SZA$  und  $\alpha$  nur Werte zwischen 0 und 1 annimmt, ergibt sich, dass der Airmass-Faktor in der hier verwendeten geometrischen Approximation stets größer als zwei sein muss.

### 5.3.4 Detektierbare NO<sub>2</sub>-Mengen

Anhand der in Abschnitt 5.2.7 bestimmten Nachweisgrenze für schräge Säulen von NO<sub>2</sub> und des oben berechneten Airmass-Factors von  $AMF \geq 2$  für Flugzeugmessungen, lässt sich unter bestimmten Annahmen eine obere Grenze der in der Flugzeuggeometrie nachweisbaren NO<sub>2</sub>-Konzentrationen abschätzen.

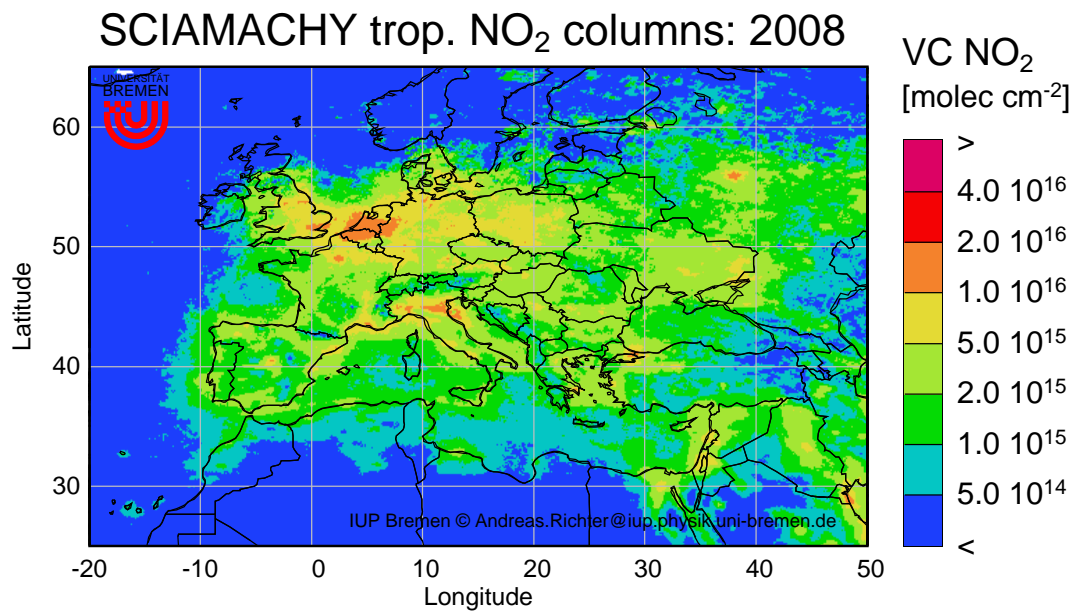
Die notwendige vertikale Säule ergibt sich aus Gleichung 5.10 und dem Airmass-Faktor zu:

$$VC_{Limit,NO_2} = \frac{1}{AMF} SC_{NO_2} \leq 2,5 \cdot 10^{15} \frac{Molek}{cm^2} \quad (5.13)$$

Dabei ist zu berücksichtigen, dass Gleichung 5.13 eine obere Grenze angibt. Die eigentliche Nachweisgrenze liegt unterhalb des berechneten Wertes. Wird der Airmassfactor größer als 2, zum Beispiel bei großen SZA oder großen  $\alpha$  am Rand des Blickfeldes, lassen sich auch noch geringere vertikale Säulen detektieren.

Abbildung 5.17 zeigt vertikale Säulen von troposphärischem  $\text{NO}_2$ , die von dem Instrument SCIAMACHY über Europa gemessen wurden, dargestellt als Jahresmittel für 2008. Man sieht, dass in abgelegenen, ländlichen Gebieten Werte zwischen  $VC_- = 0,5 - 2 \cdot 10^{15} \frac{\text{Molek}}{\text{cm}^2}$  und in Ballungsräumen und stark industrialisierten Gegenden Werte von bis zu  $VC_+ = 20 \cdot 10^{15} \frac{\text{Molek}}{\text{cm}^2}$  erreicht werden. Dabei ist zu beachten, dass aufgrund der räumlichen Auflösung von Satellitenmessungen pro Pixel über eine Fläche von  $30 \text{ km} \times 60 \text{ km}$  gemittelt wird. Lokal sind innerhalb eines Pixels, insbesondere in der Nähe von Quellen, viel höhere Werte zu erwarten (vergleiche Heue et al., 2004 und 2008; Wang et al., 2005; Brinksma et al., 2007) bei einer deutlich stärkeren räumlichen und zeitlichen Variabilität, als hier dargestellt werden kann. Wie in Kapitel 5.2.7 beschrieben, sollten daher z.B. Abgasfahnen von Industrieanlagen ohne Probleme detektierbar sein.

Für die Angabe einer  $\text{NO}_2$ -Konzentration am Detektionslimit muss eine Annahme über die Höhe  $h_S$  der Schicht, in der sich der Absorber befindet, gemacht werden. Nehmen wir an, dass sich der Absorber über eine Höhe von  $h_S = 1000 \text{ m}$  homogen verteilt, so ergibt sich für die Nachweisgrenze eine Dichte von  $\rho_{\text{NO}_2} = 2,5 \cdot 10^{10} \frac{\text{Molek}}{\text{cm}^3}$ . Bei einer typischen Teilchendichte der Luft von  $\rho_{\text{Luft}} = 2,5 \cdot 10^{19} \frac{\text{Molek}}{\text{cm}^3}$  entspricht dies einem Mischungsverhältnis von  $\text{VMR}_{\text{Limit}} = \frac{\rho_{\text{NO}_2}}{\rho_{\text{Luft}}} = 1 \text{ ppb}$ . Dies entspricht etwa der Größenordnung, die man in ländlichen, unverschmutzten Gebieten als Hintergrundwert in Bodennähe misst. Misst die Schichtdicke  $h_S$  des homogen verteilten Absorbers dagegen nur  $100 \text{ m}$ , steigt die zur Detektion notwendige Konzentration verhältnismäßig um das Zehnfache und entsprechend bei anderen möglichen Profilen.



**Abbildung 5.17:** Verteilung von NO<sub>2</sub> über Europa, dargestellt als Jahresmittel für 2008 aus SCIAMACHY-Daten (Andreas Richter, Universität Bremen). Typische Werte für vertikale Säulen liegen bei  $0,5 - 2 \cdot 10^{+15} \frac{\text{Molek}}{\text{cm}^2}$  in abgelegenen Gebieten und bei  $10 - 20 \cdot 10^{+15} \frac{\text{Molek}}{\text{cm}^2}$  in stark verschmutzten Ballungsräumen. Dabei ist zu beachten, dass aufgrund der räumlichen Auflösung von Satellitenmessungen pro Pixel über eine Fläche von  $30 \text{ km} \times 60 \text{ km}$  gemittelt wird. Die räumliche und zeitliche Variabilität ist deutlich höher, als hier dargestellt werden kann.

# Kapitel 6

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das abbildende Spektrometersystem verbessert und charakterisiert, und es wurden erste Testmessungen von troposphärischem  $\text{NO}_2$  erfolgreich durchgeführt.

Dazu wurden zunächst die Fokussierung von Detektor und Eingangsoptik im Zusammenhang mit dem Spektrometer justiert. Der ursprünglich verwendete Eingangsspalt wurde gegen eine Eigenkonstruktion ausgetauscht. Die thermische Isolierung wurde ausreichend verbessert, so dass das Instrument bei Außenmessungen mit seinen Heizelementen eine stabile Temperatur halten kann. Messungen mit einer zusätzlichen Feldlinse haben ergeben, dass diese prinzipiell einen intensitätsverstärkenden Einfluss haben kann und Vignettierung erfolgreich reduziert; bei der verwendeten Kombination aus Objektiv und Spektrometer ist dies jedoch nicht der Fall, da die F-Zahlen beider Systeme nicht aufeinander abgestimmt sind, so dass sich keine Vignettierung ergibt. Der nur leichte Intensitätszuwachs bei Benutzung der Feldlinse geht mit starken Helligkeitsschwankungen auf der Raumachse des Detektors einher, so dass auf die weitere Verwendung hier verzichtet wird.

Anhand umfangreicher Labormessungen wurde die Leistungsfähigkeit des Systems getestet. Dabei wurde unter anderem die Spaltfunktion über den ganzen Chip charakterisiert und gefunden, dass die spektrale Auflösung in der Mitte der Raumachse besser ist als im oberen/unteren Bereich. Der Grund für die Verschlechterung am Rand der Raumachse ist durch optische Fehler gegeben, die sich mit größerem Abstand zur optischen Achse stärker bemerkbar machen. Mit einem Strahlverfolgungsprogramm wurde das Instrument nachgebildet und erkannt, dass diese Abbildungsfehler nicht durch Justagefehler im experimentellen Aufbau entstehen, sondern vielmehr selbst in Optimalkonfiguration eine inhärente Eigenschaft des Systems sind. Entlang der spektralen Achse des Detektors ändert sich die spektrale Auflösung dagegen nicht, so dass ein bestimmtes Spektrum einer Raumrichtung stets für alle Wellenlängen die gleiche spektrale Auflösung hat. Dies ist ein wichtiger Aspekt zum Fitten der gemessenen Spektren mit der DOAS-Methode, da eine konstante Spaltfunktion für jede Raumrichtung verwendet wer-

den kann. Die Testmessungen mit atmosphärischem Streulicht haben gezeigt, dass die unterschiedliche spektrale Auflösung entlang der Raumachse keine gravierende Auswirkung auf die Qualität des  $\text{NO}_2$ -Fits hat.

Auch für die räumliche Abbildung hat sich ergeben, dass diese in der Mitte der spektralen Achse besser ist als an den Rändern. Die Ergebnisse der Simulation des Instruments zeigten dies ebenfalls. Es wurde diskutiert, dass dies bei starken spektralen Unterschieden in benachbarten Raumrichtungen zu Mischspektren führen könnte, die sich mit der DOAS-Methode schlechter auswerten lassen. Durch Binning der Raumachse lässt sich die Vermischung von Spektren jedoch reduzieren. Zudem wird eine höhere Gesamtintensität pro Richtung erzielt, was das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verbessert. Das Binning auf zehn Richtungen für die Testmessungen hat für die ausgewerteten Richtungen gute Ergebnisse geliefert.

Die Wellenlängenkalibration wurde über ein mit dem Instrument gemessenes Sonnenspektrum anhand von Fraunhoferlinien durchgeführt. Eine Linienlampe ist aufgrund des schmalen spektralen Fensters des Spektrometers nicht verwendbar.

Die finalen Testmessungen fanden am 26.11.2009 auf dem Dach des Instituts statt. Während des Messtages wurden über den ganzen Tag im abbildenden Betrieb Streulichtspektren der Atmosphäre aufgenommen. Das Sichtfeld wurde in zehn Richtungen aufgeteilt, wovon sieben in den Himmel blickten. Diese wurden mit den vorhandenen DOAS-Routinen ausgewertet und schräge Säulen von  $\text{NO}_2$  berechnet. Es ergab sich ein plausibler zeitlicher Verlauf mit steigenden schrägen Säulen zum Abend hin. Diese werden aufgrund des längeren Lichtweges durch die Troposphäre, bedingt durch den sinkenden Sonnenstand, erwartet. Die Fitergebnisse waren überwiegend gut, die Standardabweichung des Residuums lag im Bereich von  $5 - 9 \cdot 10^{-4}$ . Nur in der unteren Blickrichtung lag es höher, da hier der Horizont im Sichtfeld lag. Der relative Fehler der gemessenen  $\text{NO}_2$ -Werte war mit 1 - 3 % verhältnismäßig klein. In den Richtungen, deren Elevationswinkel  $\alpha$  nahe am Elevationswinkel  $\alpha_{I0}$  der Referenzmessung lag, war der relative Fehler mit bis zu 142 % deutlich höher, da hier die Lichtwege beider Messungen nahezu übereinstimmen und somit nur ein sehr schwaches differentiell  $\text{NO}_2$ -Signal im Spektrum vorhanden ist. Die Ergebnisse zeigten das erwartete Verhalten, dass in den unteren Blickrichtungen höhere schräge Säulen von  $\text{NO}_2$  gemessen wurden als in den oberen Richtungen. Dies ist erklärbar, da in den unteren Richtungen der Lichtweg durch das troposphärische  $\text{NO}_2$  länger ist als bei den oberen. Schließlich wurden die Ergebnisse unter Annahme der geometrischen Approximation in vertikale Säulen umgerechnet und mit Daten des Bremer MAX-DOAS verglichen. Die Werte stimmen auch hier gut überein. Daher kann die Auswertung der Testmessungen als erfolgreich angesehen werden.

Es wurde gezeigt, dass das Instrument für abbildende Messungen geeignet ist. Das System kann durch Aufteilung des Detektors auf 10 Bereiche in den zugehörigen Blickrichtungen gleichzeitig messen. Die Intensität bleibt dabei in einem Bereich, der Belichtungs-



zeiten von 0,2 - 0,4 Sekunden zulässt, so dass eine hohe zeitliche Auflösung möglich ist. Für eine Anwendung des Instruments an Bord eines Flugzeugs wurde die Größe der Bodenpixel anhand von Belichtungszeit, Sichtfeld und Annahmen über Flughöhe und -geschwindigkeit zu  $A_{Bodenpixel} = 89 \text{ m} \times 200 \text{ m}$  bestimmt, bei zehn nebeneinander liegenden Pixeln im Sichtfeld. Je nach Anforderung sind andere Größen realisierbar. Das Detektionslimit wurde bestimmt und mit anderen experimentellen Messungen verglichen. Daraus ergab sich, dass die dort gemessenen  $\text{NO}_2$ -Mengen auch mit dem vorliegenden Instrument nachweisbar sind.

Mit der berechneten Auflösung und Nachweisgrenze sind daher anthropogene Quellen wie Kraftwerke oder vergleichbare Industrieanlagen durch fluggestützte Messungen mit dem vorliegenden Instrument auflösbar.



## Kapitel 7

# Ausblick

Durch weitere Anpassung der Mess- und Auswerte-Software können theoretisch mehr als zehn Blickrichtungen unterstützt werden. Die Ergebnisse zum räumlichen Auflösungsvermögen legen jedoch nahe, dass bei zu vielen Richtungen und starken Gradienten in der Absorberkonzentration Mischspektren entstehen, die sich schlechter auswerten lassen. Dazu wären weitere Testmessungen aufschlussreich, von Szenen die einen starken Gradienten aufweisen. Beispielsweise könnte man die Abgasfahne einer Industrieanlage abbildend vermessen, welche an ihren Rändern solche starken Gradienten hat. Ein interessanter Ansatz ist, hierbei anhand der räumlichen Transferfunktion durch mathematische Methoden die Vermischung von Spektren verschiedener Richtungen herauszurechnen (Frans und Schowengert, 1997).

Bei den Testmessungen wurde für die Richtungen, in denen der Elevationswinkel  $\alpha$  ähnlich dem der Referenzmessung war, ein höherer relativer Fehler erhalten als bei Messungen, deren Winkel sich mehr von dem der Referenzmessung unterschied. Dies liegt daran, dass bei ähnlichen Elevationswinkeln die differentielle schräge Säule von  $\text{NO}_2$  nur sehr klein ausfällt. Bei Verwendung einer alternativen Referenzmessung, wie zum Beispiel einer Streulichtmessung in Zenitrichtung, kann dieses Problem umgangen werden. Dazu könnte man beispielsweise einen Spiegel vor der Eingangsoptik platzieren, so dass das Instrument senkrecht in den Himmel blickt. Auf diese Weise sind für alle Blickrichtungen DOAS-Fits mit hohen schrägen Säulen für  $\text{NO}_2$  zu erwarten.

Weiterhin sollten möglichst bald fluggestützte Testmessungen erfolgen. Die Vibrationen an Bord eines Flugzeugs können sich je nach Frequenz unterschiedlich gut auf das Spektrometer übertragen. Möglicherweise geraten dadurch optische Komponenten im Aufbau in Schwingung, so dass die Abbildungsqualität auf dem Detektor vermindert wird. In diesem Fall wäre eine zusätzliche Vibrationsisolierung oder Versteifung des optischen Aufbaus notwendig.

Für das geplante Gerät IDOTT ist die Verwendung eines konkaven holografischen Gitters vorgesehen, dessen F-Zahl geringer ist als die des verwendeten Spektrometers. In

diesem Fall wären die Öffnungsverhältnisse von Spektrometer und Objektiv aneinander angepasst und eine Vignettierung könnte auftreten. In diesem Fall würde die Verwendung einer Feldlinse möglicherweise eine größere Verbesserung bringen als für den jetzigen Fall.

Die Überprüfung des Instruments auf die Eignung zur Messung von IO und SO<sub>2</sub> steht noch aus. Hier sollten demnächst ebenfalls Testmessungen durchgeführt werden. Da SO<sub>2</sub> vor allem im ultravioletten Bereich gemessen wird, sind auch Labortest zum Verhalten des Geräts im UV-Bereich interessant.

# Literatur

Bernhardt, F., Charakterisierung und Einrichtung eines abbildenden Spektrometersystems, Studienarbeit, IUP, Universität Bremen, 2009.

Bovensmann, H., Burrows, J. P., Buchwitz, M. et al., SCIAMACHY - Mission objectives and measurement modes, *J. Atmos. Sci.*, 56, (2), 127-150, 1999.

Brandtjen, R., Klüpfel, T., Perner, D., und Knudsen, B. M., Airborne measurements during the European Arctic Stratospheric Ozone experiment: Observation of OClO. *Geophys. Res. Lett.*, 21, 13631366, 1994.

Brasseur, G. P., Orlando, J.J. und Tyndall, G. S., *Atmospheric Chemistry and Global Change*, Oxford University Press, New York, 1999.

Brewer, A. W., McElroy, C.T. und Kerr, J.B., Nitrogen dioxide concentrations in the atmosphere, *Nature*, 246, 129 - 133, 1973.

Brinksma, E. J., Pinardi, G., Volten, H., Braak, R., Richter, A., Schönhardt, A., van Roozendaal, M., Fayt, C., Hermans, C., Dirksen, R. J., Vlemmix, T., Berkhout, A. J. C., Swart, D. P. J., Oetjen, H., Wittrock, F., Wagner, T., Ibrahim, O. W., de Leeuw, G., Moerman, M., Curier, R. L., Celarier, E. A., Cede, A., Knap, W. H., Veeffkind, J. P., Eskes, H. J., Allaart, M., Rothe, R., Piters, A. J. M., Levelt, P. F., The 2005 and 2006 DANDELIONS NO<sub>2</sub> and aerosol intercomparison campaigns, *Jour. Geophys. Res.*, 113, D16S46, 2008.

Bruns, M., NO<sub>2</sub> Profile Retrieval using Airborne Multiaxis Differential Optical Absorption Spectrometer (AMAXDOAS) data, Doktorarbeit, Universität Bremen, 2005.

Burrows, J. P., Dehn, A., Deters, B., Himmelmann, S., Richter, A., Voigt, S., und Orphal, J., Atmospheric remote sensing reference data from gome: Part 1. temperature dependent absorption cross-sections of NO<sub>2</sub> in the 231-794 nm range, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 60, 1025–1031, 1998.

Burrows, J. P., Weber, M., Buchwitz, M., Rozanov, V. V., Ladstätter-Weissenmayer, A., Richter, A., DeBeek, R., Hoogen, R., Bramstedt, K., und Eichmann, K. U., The global ozo-

ne monitoring experiment (GOME): Mission concept and first scientific results, *J. Atmos. Sc.*, 56, 151175, 1999a.

Burrows, J. P., Richter, A., Dehn, A., Deters, B., Himmelmann, S., Voigt, S., und Orphal, J., Atmospheric remote-sensing reference data from gome: Part 2. temperature-dependent absorption cross sections of O<sub>3</sub> in the 231-794 nm range, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 61, 509 – 517, doi:10.1016/S0022-4073(98)00037-5, 1999b.

Deters, B., Bestimmung von Absorptionsspektren atmosphärisch relevanter Bromverbindungen im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich, Doktorarbeit, Universität Bremen, 1996.

Ehhalt D.H, Rohrer, F. und Wahner, A., Sources and distribution of NO<sub>x</sub> in the upper troposphere at northern midlatitudes, *J. Geophys. Res.* 97, 3725-3738, 1992.

Frans, E.P. und Schowengerdt, R. A., Spatial-spectral unmixing using the sensor PSF, in *Imaging Spectrometry II. Proc. SPIE 3118*, 241-249, 1997.

Greenblatt, G. D., Orlando, J. J., Burkholder, J. B., und Ravishankara, A. R., Absorption measurements of oxygen between 330 and 1140 nm, *J. Geophys. Res.*, 95(D11), 18 577–18 582, 1990.

Heue, K.-P., Richter, A., Wagner, T., Bruns, M., Burrows, J. P., v. Friedeburg, C., Lee, W. D., Platt, U., Pundt, I., and Wang, P., Validation of SCIAMACHY tropospheric NO<sub>2</sub>-columns with AMAXDOAS measurements, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 4, 7513-7540, 2004.

Heue, K.-P., T-Wagner, S. P. Broccardo, D. Walter, S. J. Piketh, K. E. Ross, S. Beierle, U. Platt, Direct observation of two dimensional trace gas distributions with an airborne imaging DOAS instrument, *Atmos. Chem. Phys*, 8, 6707-6717, 2008.

Johnston, H. S.: Reduction of stratospheric ozone by nitrogen oxide catalysts from supersonic transport exhaust, *Science*, 173, 517 522, 1971.

Kay, L. und Shepherd, R., Instrument function for Ebert and Czerny-Turner scanning monochromators used with long straight slits, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 16, 295-299, 1983.

Kerr, Douglas A., Derivation of the „Cosine Fourth“ Law for Falloff of Illuminance Across a Camera Image, [http://doug.kerr.home.att.net/pumpkin/Cosine\\_Fourth\\_Falloff.pdf](http://doug.kerr.home.att.net/pumpkin/Cosine_Fourth_Falloff.pdf), abgerufen am 22.12.2009.

Kurucz, R., Furenlid, I., Brault, J., und Testerman., L., Solar Flux Atlas from 296 to 1300 nm, National Solar Observatory, 1984.

Lee, H., Young, J. K., und Lee, C., Estimation of the rate of increase in nitrogen dioxide concentrations from power plant stacks using an imaging-DOAS, *Env. Monitoring and Assessment*, 152, 1 - 4, 60 - 70, 2008.

Lohberger, F., Hönninger, G., Platt, U., Ground-based imaging differential optical absorption spectroscopy of atmospheric gases, *Appl. Optics*, 43, 4711 - 4717, 2004.

Melamed, M. L., Solomon, S., Daniel, J. S., Langford, A. O., Portmann, R. W., Ryerson, T. B., Nicks, D. K., und McKeen, S. A., Measuring reactive nitrogen emissions from point sources using visible spectroscopy from aircraft, *J. Environ. Monit.*, 5, 2934, 2003.

Mouroullis, P., Spectral arid spatial uniformity in pushbroom imaging spectrometers, *SPIE Proceedings*, Vol. 3753, 133-141, 1999.

Noxon, J., Nitrogen dioxide in the stratosphere and troposphere measured by ground-based absorption spectroscopy, *Science*, 189, 547-549, 1975.

Perner, D. und U. Platt, Detection of nitrous acid in the atmosphere by differential optical absorption, *Geophys. Res.*, 6, 12, 1979.

Pfeilsticker, K. und Platt, U., Airborne measurements during the Arctic Stratospheric Experiment: Observation of O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub>. *Geophys. Res. Lett.*, 21, 13751378, 1994.

Platt, U., Differential Optical Absorbtion Spectroscopy (DOAS), in: *Monitoring by spectroscopic techniques*, edited by: Sigrist, M. W., New York: John Wiley Sons, Inc., 1994.

Platt, U., Stutz, J., *Differential Optical Absorption Spectroscopy, Principles and Applications*, Springer Verlag, Heidelberg, 2008.

Richter, A., *Absorbtionsspektroskopische Messungen stratosphärischer Spurengase über Bremen, 53° N*, Doktorarbeit, Universität Bremen, 1997.

Rothman, L. S., Gamache, R. R., Tipping, R. H., Rinsland, C. P., Smith, M. A. H., Chris Benner, D., Malathy Devi, V., Flaud, J.-M., Camy-Peyret, C., Perrin, A., Goldman, A., Massie, S. T., Brown, L. R. und Toth, R. A., The HITRAN molecular database: editions of 1991 and 1992, *JQSRT*, 48, 469-507, 1992.

Rozanov, A., Rozanov, V., Buchwitz, M., Kokhanovsky, A. und Burrows, J.P., SCIATRAN 2.0 A new radiative transfer model for geophysical applications in the 175 - 2400 nm spectral region, *Advances in Space Research*, 36, 5, 1015-1019, 2005.

Schiller, C., Wahner, A., Platt, U., Dorn, H., Callies, J., und Ehalt, D. H., Near UV atmospheric absorption measurements of column abundances during Airborne Arctic Stratos-

pheric Expedition, January-February 1989: 2. OClO observations. *Geophys. Res. Lett.*, 17, 501504, 1990.

Schulte, P., Schlager, H., Ziereis, H., Schumann, U., Baughcum, S. L., und Deidewig, F., NO<sub>x</sub> Emissions Indices of Subsonic Long-Range Jet Aircraft at Cruise Altitude: In-Situ Measurements and Predictions. *J. Geophys. Res.*, 102, 21431-21442, 1997.

Tretner, A., K. Gerilowski, The Methane Airborne Mapper (MAMap) - a flexible airborne remote sensing tool for atmospheric CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> measurements, American Geophysical Union, Fall Meeting, 2006.

Vountas, M., Rozanov, V.V. und Burrows, J.P., Ring Effect: Impact of rotational Raman scattering on radiative transfer in Earth's Atmosphere, *J. Quant. Spec. Rad. Trans.*, 60(6), 943-961, 1998.

Wagner, T., Bruns, M., Burrows, J., Fietkau, S., Finocchi, F., Heue, K.-P., Hönninger, G., Platt, U., Pundt, I., Richter, A., Rollenbeck, R., von Friedeburg, C., Wittrock, F., und Xie, P., The AMAXDOAS instrument and its application for SCIAMACHY validation. In Proceedings of the 15th ESA Symposium on European Rocket and Balloon Programmes and Related Research (ESA SP-471, August 2001), Biarritz, France, 2001.

Wahner, A., Jakoubek, R. O., Mount, G. H., Ravishankara, A. R., und Schmeltekopf, A. L., Remote sensing observations of daytime column NO<sub>2</sub> during the airborne Antarctic ozone experiment, August 22 to October 2, 1987. *J. Geophys. Res.*, 94, 16619-16632, 1989a.

Wahner, A., Jakoubek, R. O., Mount, G. H., Ravishankara, A. R., und Schmeltekopf, A. L., Remote sensing observations of nighttime OClO column during the Airborne Antarctic Ozone Experiment, September 8, 1987. *J. Geophys. Res.*, 94, 11405-11411, 1989b.

Wahner, A., Callies, J., Dorn, H., Platt, U., und Schiller, C., Near UV atmospheric absorption measurements of column abundances during airborne arctic stratospheric expedition, January-February 1989: 3. BrO observations. *Geophys. Res. Lett.*, 17, 5175-5176, 1990a.

Wahner, A., Callies, J., Dorn, H., Platt, U., und Schiller, C., Near UV atmospheric absorption measurements of column abundances during Airborne Arctic Stratospheric Expedition, January-February 1989: 1. Technique and NO<sub>2</sub> observations, *Geophys. Res. Lett.*, 17(4), 4975-4976, 1990b.

Wang, P., Richter, A., Bruns, M., Rozanov, V. V., Burrows, J. P., Heue, K.-P., Wagner, T., Pundt, T., und Platt, U., Measurements of tropospheric NO<sub>2</sub> with an airborne multi-axis DOAS instrument, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 3373-3383, 2005.

Winter, E.M., The development of a hyperspectral sensor: a data processing viewpoint,



IEEE Proceedings, Volume 4, 1979-1984, 2001.

Wittrock, F., Oetjen, H., Richter, A., Rozanov, A., und Burrows, J., MAXDOAS measurements of atmospheric trace gases in Ny Alesund, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 955 - 966, 2004.



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Menschen danken, die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonderer Dank geht an:

Prof. John P. Burrows, für die Möglichkeit, diese Diplomarbeit am Institut für Umweltphysik anzufertigen

Prof. Justus Notholt, für die Übernahme des Zweitgutachtens der Arbeit

Andreas Richter für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe und das Korrekturlesen der Arbeit

Anja Schönhardt für die (fast schon langjährige) Betreuung während Studien- und Diplomarbeit, die umfangreiche Unterstützung und die vielen Hinweise in inhaltlichen und technischen Dingen

Der gesamten DOAS-Gruppe für die freundschaftliche Atmosphäre, die es sehr angenehm machte, in dieser Gruppe zu arbeiten

Konstantin Gerilowski für die Hilfe bei ZEMAX

Prof. Radmacher und Holger Doschke für die Unterstützung bei den Mikroskopaufnahmen

Elke Sorgenicht und der mechanischen Werkstatt des Fachbereichs für die Unterstützung bei Bau der Spalte

Luca Lelli, der im Alleingang durchs nächtliche Institut und das Öffnen eines bestimmten Fensters die Testmessungen gerettet hat

Meinen Eltern und meiner Familie für die Unterstützung während des Studiums

Meiner Freundin Anja für die Unterstützung und die Liebe in all den Jahren!

Danke!

