

**FTIR-Emissionsspektroskopische
Untersuchungen der arktischen Atmosphäre**

**Investigations of the arctic atmosphere
by FTIR-Emission spectroscopy**

Edo Becker

**Ber. Polarforsch. 272 (1998)
ISSN 0176 - 5027**

Edo Becker

Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung
Forschungsstelle Potsdam, Telegrafenberg A43
14473 Potsdam, Bundesrepublik Deutschland

Die vorliegende Arbeit ist die inhaltlich unveränderte Fassung einer Dissertation, die im Oktober 1997 dem Fachbereich Biologie/Chemie der Universität Bremen vorgelegt wurde.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	3
Summary	5
1 Einleitung	
1.1 Die Chemie des Ozons in der polaren Atmosphäre	7
1.2 Arktisches Aerosol	12
1.3 Zielsetzung	14
2 Photophysikalische Grundlagen	
2.1 Absorption und Emission elektromagnetischer Strahlung	17
2.2 Infrarotemissionsspektroskopie	19
2.3 Mechanismen der Linienverbreiterung	20
3 FTIR-Emissionsspektrometrie	
3.1 Grundlagen der Spektrometrie	23
3.2 Grundlagen der FTIR-Spektrometrie	24
3.3 Die Phasenkorrektur von Interferogrammen	26
3.4 Kalibrierung und Phasenkorrektur von FTIR-Emissionsspektren	28
3.5 Anwendungen der FTIR-Emissionsspektroskopie	31
3.6 Apodisation	33
3.7 Prinzipieller Aufbau und Funktionsprinzip der verwendeten	
FTIR-Spektrometer	36
4 Simulation von IR-Emissionsspektren	
4.1 Atmosphärischer Strahlungstransfer	38
4.2 Bestimmung der Säulendichten von Spurengasen	44
4.3 Simulation von Aerosolen in IR-Emissionsspektren	45
4.4 Temperaturkorrektur in der unteren Atmosphäre	52

4.5 Bestimmung des Fehlers der Säulendichte	53
5 Auswertung der Emissionsmessungen	
5.1 Bestimmung der Spurengassäulendichten	56
5.2 Anpassung der Aerosole durch kombinierte Schwarzkörper	63
5.3 Anpassung der Aerosoldichte durch Änderung der	
Aerosolsichtweite VIS	66
5.4 Einfluß einer Temperaturänderung der Atmosphäre auf die	
Säulendichte der Spurengase	67
5.5 Einfluß eines Kalibrierfehlers auf die Säulendichten	68
5.6 Überprüfung der Detektorlinearität	70
5.7 Anpassung der Temperatur in der unteren Troposphäre	73
5.8 Labormessungen der IR-Emissionsspektren von Spurengasen	75
6 Diskussion der Ergebnisse	
6.1 Variation der Spurengaskonzentrationen	79
6.2 Aerosoldichten	85
7 Ausblick	93
Anhang A	
Emissionsintensitäten der Spurengase	94
Anhang B	
Säulendichten der Spurengase	101
Anhang C	
Emissionsintervalle und Sichtweiten für die maritimen Aerosole	110
Anhang D	
Literaturverzeichnis	112
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	118
Danksagung	120

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Veränderung der Säulendichte einiger atmosphärischer Spurengase in polaren, arktischen Breiten mit Hilfe der FTIR-Emissionsspektroskopie untersucht. Die Messungen wurden mit bodengestützten FTIR-Spektrometern an der deutschen Arktisstation in NyÅlesund/Spitzbergen vorgenommen. Da es sich bei diesen Spektrometern um ungekühlte Instrumente handelt, müssen zusätzlich zu den Emissionsmessungen der Atmosphäre Schwarzkörper mit verschiedenen Temperaturen vermessen werden, um die Eigenstrahlung des Instruments und das Detektorverhalten zu bestimmen.

Nach Phasenkorrektur und Kalibrierung konnten die Emissionsspektren durch Kombination kommerziell erhältlicher Programme (z.B. FASCOD3) mit eigenen entwickelten Programmen ausgewertet werden. Damit können die Säulendichten einiger wichtiger Spurengase (wie z.B. O_3 und HNO_3) während des gesamten Jahres unabhängig von sonst benötigten Strahlungsquellen bestimmt werden. Weiterhin können nun Aussagen über die Variation der optischen Dicken von Aerosolen im infraroten Strahlungsbereich (700 bis 1300 cm^{-1}) getroffen werden.

Die Genauigkeit der FTIR-Emissionsspektroskopie wurde durch Variation der Kalibrierungs- und der Simulationsparameter überprüft. Am stärksten wirken sich Temperaturfluktuationen der Troposphäre auf die Ergebnisse aus, weniger stark Fehler in der Kalibrierung der Spektren. Eine Optimierung der unteren Troposphärentemperaturen in der Simulation wurde deswegen anhand eines einfachen Modells vorgenommen.

Die aus den Emissionsmessungen gewonnenen Daten für die Säulendichten der Spurengase konnten in einigen Fällen durch Vergleiche mit Absorptionsmessungen auf ihre Genauigkeit überprüft und zu einem großen Teil bestätigt werden. Ein wesentlicher Vorteil der FTIR-Emissionsspektroskopie im Vergleich zur Absorptionsspektroskopie liegt in ihrer größeren Unabhängigkeit, da keine externe Strahlungsquelle (Sonne oder Mond) benötigt wird. Weiterhin ist man frei bezüglich der Wahl des Zenithwinkels und des Azimuts. Deswegen hat man die Möglichkeit, innerhalb einer Methode deren Aussagekraft zu beurteilen, so z.B. durch Vergleich der Ergebnisse bei verschiedenen Zenithwinkeln.

Die hier gezeigte Methode konnte ihre Leistungsfähigkeit bei der Untersuchung der Spurengasvariationen in der polaren, arktischen Atmosphäre unter Beweis stellen. Durch sorgfältige Wahl der experimentellen Parameter wie Zenithwinkel und Meßdauer lassen sich Fehler minimieren. So empfiehlt es sich für stark emittierende Gase (H_2O , O_3), bei kleineren Zenithwinkel zu messen, da die Strahlungstransferrechnung dann genauer durchzuführen ist. Für schwach emittierende Gase wie z.B. HNO_3 stellten sich die Messungen bei größeren Zenithwinkeln als vorteilhaft heraus, da die Strahlungstransport-

rechnung von kleinerer Bedeutung ist als das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der Messung.

Innerhalb dieser Arbeit wurden die jahreszeitlichen Schwankungen der Säulendichten von H_2O , O_3 , HNO_3 , und CCl_2F_2 untersucht. Für H_2O wurde ein Abfall der Säulendichte im Winter (verursacht durch niedrigere Temperaturen und damit erhöhter Kondensation) und ein Anstieg der Säulendichte im Sommer gefunden. Mit Hilfe der FTIR-Emissionsspektroskopie ist es weiterhin möglich, die Säulendichte von O_3 zu bestimmen und ihren jahreszeitlichen Verlauf zu verfolgen. HNO_3 zeigt einen ausgeprägten Jahresgang in seiner Säulendichte. Im Winter werden sehr hohe Konzentrationen gemessen, verursacht durch heterogene Reaktionen auf stratosphärischen Hintergrundaerosol, und ein Minimum im Sommer, verursacht durch die Photolyse von HNO_3 . Eine Denitrifizierung durch Bildung von PSCs konnte nicht festgestellt werden. Dieses steht im Gegensatz zu Messungen in der Antarktis. In Zukunft wären simultane Messungen mit dem LIDAR-Meßverfahren erstrebenswert. Die Bestimmung von CCl_2F_2 sollte aus den oben genannten Gründen ebenfalls bei kleinen Zenithwinkel durchgeführt werden. Dieses Spurengas zeigte wie erwartet keinen ausgeprägten Jahresgang.

In dieser Arbeit wurden erstmals die Strahlungseigenschaften der troposphärischen Aerosole im Bereich des atmosphärischen Fensters von 700 bis 1300 cm^{-1} mit Hilfe der FTIR-Emissionsspektroskopie bestimmt. Der von unabhängigen Arbeitsgruppen bereits festgestellte Anstieg der mittleren Aerosolbelastung im polaren Winter in der Arktis konnte bestätigt werden. Er steht im Gegensatz zu den sehr niedrigen Hintergrundkonzentrationen des Aerosols im Sommer. Im Hinblick auf die Untersuchung der Änderung der Strahlungsbilanz durch das Einwirken von anthropogen verursachten Veränderungen der Atmosphäre (CO_2 , Aerosole, FCKW) ist eine Messung meines Erachtens nur in den Wellenlängenbereichen sinnvoll, in denen auch das Maximum der Planck-Strahlungsverteilung für typische troposphärische Temperaturen liegt, also in dem mit dieser Arbeit untersuchten spektralen Bereich.

Der in dieser Arbeit vorgestellte Lösungsansatz zur Bestimmung der Aerosoldichte war im wesentlichen durch die von dem Programm FASCOD3 zur Verfügung gestellten Parameter in der Genauigkeit begrenzt. Einige Möglichkeiten des Programms konnten jedoch aufgrund der Automatisierungsvorgabe nicht genutzt werden.

Die Konsistenz der Meßergebnisse von Photometer- und Emissionsmessungen ist als sehr gut zu bezeichnen. Damit besteht die Möglichkeit, die Messungen, die durch das Photometer im ultravioletten und nahem infraroten Spektralbereich durchgeführt werden, auf den infraroten Bereich zu erweitern. Da man bei der FTIR-Emissionsspektroskopie nicht auf externe Strahlungsquellen angewiesen ist, kann man die Einstellungsparameter (Meßzeit, Azimut und Zenithwinkel) von den Photometermessungen direkt übernehmen.

Summary

In this thesis the variability of the column abundances of several atmospheric trace gases in the arctic region has been investigated by FTIR-Emission spectroscopy. The measurements have been performed with ground-based FTIR-spectrometers at the German Arctic Research Station in NyÅlesund, Spitsbergen. As these instruments are not cooled, in addition emission spectra of blackbodies at several temperatures have been recorded, to determine the instrumental responsivity and radiation.

After correction for phase-errors and calibration, the spectra were analysed by the combination of commercially available programs (e.g. FASCOD3) and self-written ones. In this way the column abundances of several important trace gases (like O_3 and HNO_3) can be determined for the entire year, independently of other radiation sources. In addition it is now possible to derive some information of the spectral behavior of the optical depth of aerosols in the infrared region (700 to 1300 cm^{-1}).

The accuracy of FTIR-Emission spectroscopy has been checked by the variation of some parameters in the calibration and simulation procedure. Temperature fluctuations in the troposphere have the strongest influence on the results. To overcome these problems a simple method has been derived to optimize the tropospheric temperatures in the simulation. However, the errors in the calibration of the spectra are negligible.

By comparison of the results derived from FTIR-emission measurements and the corresponding absorption measurements the method could be checked for consistency in some cases. The main advantage of emission spectra is that they can be obtained independently of the sun or the moon as a radiation source, allowing measurements at any time of the year. Due to this fact the measurements can be checked by comparison of the results derived at several different experimental conditions, e.g. different zenith angles.

With FTIR-Emission spectroscopy one has a powerful tool to investigate the variation of the trace gases in the arctic atmosphere. Errors in the determination of column abundances can be minimized by carefully choosing experimental conditions like zenith angle and measuring time. For strongly emitting gases (H_2O , O_3) the radiative transfer can be calculated with a better accuracy if the measurements are performed at a small zenith angle. For weakly emitting gases like HNO_3 measurements at a higher zenith angle are easier to simulate as the main-error is due to the signal-to-noise ratio and not the radiative transfer calculation.

In particular the seasonal variations of the column abundances of H_2O , O_3 , HNO_3 and CCl_2F_2 have been investigated. For H_2O a decrease in wintertime could be observed which can be explained by lower temperatures and enhanced condensation. By FTIR-

Emission spectroscopy it is possible to derive the column abundance of ozone during the entire year and to investigate its seasonal variation. HNO_3 shows a strong seasonal variation. In the wintertime high column abundances could be detected, resulting from heterogeneous reactions on stratospheric background aerosol, whereas a minimum was found in the summertime, which can be explained by the increasing photolysis of HNO_3 . Denitrification caused by condensation of HNO_3 on PSCs could not be detected, in contrast to similar measurements in the Antarctic. To investigate the nucleation of PSCs simultaneous measurements with the LIDAR and the FTIR-Spectrometer should be performed in the future. For the reasons mentioned above, the column abundances of CCl_2F_2 should be derived at a small zenith angle, too. As expected this trace gas does not show a seasonal variation.

In this thesis the radiative characteristics of tropospheric aerosols have been determined in the atmospheric window between 700 and 1300 cm^{-1} for the first time. As already determined by other methods an increase in the aerosol loading of the polar troposphere during the wintertime has been observed. In contrast, very low concentrations of aerosols have been measured in the summertime. To investigate the influence of man-made pollutants (CO_2 , Aerosols, CFCs) on the radiation balance in the atmosphere the optical depth has to be determined in spectral regions where the maximum of the Planck radiation function is located for typical tropospheric temperatures. This is exactly the spectral region which is examined in this thesis.

The error in the determination of aerosol optical depth is mainly due to the limited amount of parameters which can be manipulated in FASCOD3. On the other hand some possibilities of FASCOD3 could not be used as the fitting routines have to run automatically.

The comparison of FTIR- and simultaneous photometer-measurements revealed a very good consistency. The simultaneous measurements provide the unique opportunity to determine aerosol optical depth in the ultraviolet, the near-infrared and the mid-infrared region at the same time. The results of FTIR- and photometer measurements can be compared directly, as the experimental conditions (like time, azimuthal- and zenith-angle) of the two methods can be identical.

Kapitel 1

Einleitung

In den letzten Jahrzehnten ist die Wissenschaft zu der Erkenntnis gekommen, daß durch die Einflüsse der Industrialisierung der Gesellschaft Auswirkungen auf die Atmosphäre im globalen Maßstab zu befürchten sind. Beispiele dafür sind der durch Verbrennung von fossilen Rohstoffen angestiegene Kohlendioxidgehalt der Atmosphäre (mit einem damit verbundenen Treibhauseffekt) und die Entdeckung eines Ozonlochs über der Antarktis. Nur durch intensive internationale Meßkampagnen und gleichzeitige Laboruntersuchungen war es möglich, die Natur dieses Ozonlochs zu erforschen und die Ursachen festzustellen. Die Ergebnisse zahlreicher Forschergruppen führten schließlich zu dem Protokoll von Montreal (1987), in dem sich zumindest die industrialisierten Länder zu einem Verzicht auf die Produktion von Chemikalien bereit erklärten, die als potentiell ozongefährdend einzustufen sind.

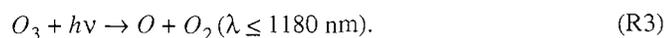
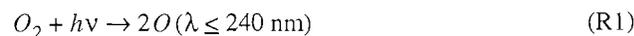
Gerade in den letzten Jahren stieg jedoch das wissenschaftliche und öffentliche Interesse an der Möglichkeit der Ausbildung eines Ozonlochs in der nördlichen Hemisphäre, der Arktis. Umfangreiche internationale wissenschaftliche Programme (unter anderem auch von der europäischen Gemeinschaft) beschäftigen sich seitdem mit dieser Frage.

Die Frage der globalen Erwärmung durch den Treibhauseffekt und dessen Untersuchung mit der noch ungeklärten Frage des Einflusses der Aerosole ist ebenfalls ein zur Zeit noch ungelöstes Problem. Die Bedeutung der Aerosole für das Klima wurde auch erst in letzter Zeit diskutiert.

1.1 Die Chemie des Ozons in der polaren Atmosphäre

Als 1985 *Farman et al.* [1985] und *Chubachi* [1984] das antarktische Ozonloch erstmals nachwiesen, war sich die Fachwelt zunächst unklar darüber, warum dieser dramatische Verlust an Ozon gerade über der Antarktis entstehen konnte. Denn die größten Emissionen an potentiell ozonzerstörenden Substanzen kommen aus den mittleren Breiten der Nordhemisphäre.

Ozon wird, wie *Chapman et al.* [1930] entdeckten, in der oberen Stratosphäre über folgende Reaktionen gebildet und wieder zersetzt (dabei handelt es sich bei M um einen inerten Stoßpartner, z. B. einem Stickstoffmolekül):



Durch die Absorption langwelliger UV-Strahlung wirkt das Ozon für die Erde wie ein Schutzschild und filtert die für die Biosphäre gefährliche UV-B-Strahlung aus. Neben diesem photolytischen Abbau (Reaktion 3) wird das Ozon in der Stratosphäre jedoch auch noch über chemische Katalysezyklen abgebaut. Man unterscheidet zwischen den Abbauzyklen der HO_x , NO_x und Cl_x -Familie. Die folgenden Reaktionsschemata zeigen den Abbau nach dem HO_x - und dem NO_x -Zyklus.

HO_x -Zyklus [Mc Grath et al., 1960; Norrish und Wayne, 1965] :



NO_x -Zyklus [Crutzen, 1970] :



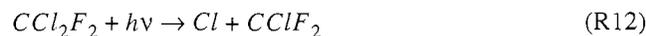
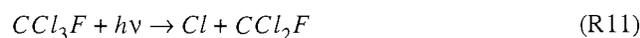
Dabei wird NO_2 durch Photolyse von Salpetersäure (HNO_3) bei Wellenlängen kleiner als 320 nm gebildet:



Als Nettoreaktion der beiden Reaktionen wird also ein Ozonmolekül abgebaut:



Infolge der Emission der Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) hat in den letzten Jahrzehnten der Cl_x -Zyklus an Einfluß auf die Chemie des Ozons gewonnen. Die FCKW werden nur in der oberen Stratosphäre durch Einwirkung von UV-Licht photolysiert.



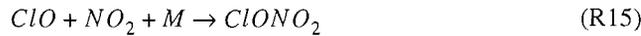
Der katalytische Cl_x -Zyklus läuft danach über die Reaktionen 13 und 14 ab [Stolarski und Cicerone, 1974] :



Die Berücksichtigung all dieser Reaktionen konnten jedoch nicht den von Farman et al. [1985] und Chubachi [1984] in der Antarktis beobachteten starken Ozonabbau im Frühling erklären. Die qualitativen Zusammenhänge sind schon seit längerer Zeit erforscht [Solomon, 1990], erst in letzter Zeit konnten auch die quantitativen Ausmaße des Ozonabbaus zumindest in der Arktis analysiert werden [s. z. B. Rex, 1997].

Als wichtiger Punkt ist dabei die Kopplung zwischen dem Cl_x - und dem NO_x -Zyklus

hervorzuheben. Durch Reaktion von ClO und NO₂ werden normalerweise zwei mit Ozon reagierende Verbindungen in eine inaktive Reservoirverbindung überführt (Chlornitrat).



Weiterhin überführt unter ungestörten stratosphärischen Bedingungen die Kopplung von Reaktion 16 und Reaktion 17 wiederum aktive Chlorverbindungen in die Reservoirspezies HCl.



Die wesentlichen Ursachen für das in polaren Breiten beobachtete Ozondefizit im Frühjahr werden wie folgt beschrieben :

1. Heterogene Reaktionen zur Überführung von Chlor-Reservoirverbindungen in aktive Chlorverbindungen.

Die Rolle der heterogenen Reaktionen auf die Chemie des Ozons wurde schon früh von *Crutzen und Arnold* [1986] untersucht. Diese Reaktionen laufen auf der Oberfläche von polaren stratosphärischen Wolken (eng. 'polar stratospheric clouds', PSCs) ab, die sich aufgrund ihres Kondensationspunktes nur in der polaren Stratosphäre der Arktis oder Antarktis während der Polarnacht bilden können. In der polaren Atmosphäre existieren mehrere Arten dieser stratosphärischen Wolken, die sich durch ihre Zusammensetzung, Aggregatzustand und Entstehungsgeschichte unterscheiden. Allen gemeinsam ist, daß zu Beginn ihrer Entstehung gefrorene Sulfataerosolpartikel in der Atmosphäre als Kondensationskeime dienen. Diese auch bei tiefen Temperaturen flüssigen Teilchen absorbieren Salpetersäure aus der Atmosphäre, so daß ternäre Lösungen von H₂SO₄, HNO₃ und H₂O entstehen [Tolbert, 1994, 1996]. Diese können unter bestimmten Umständen auch in eine kristalline Modifikation übergehen. Die ternären Lösungen werden unter dem Typ PSC Ib klassifiziert, während die kristallinen Partikel mit dem Typ PSC Ia beschrieben werden. In der Antarktis werden aufgrund der tieferen Temperaturen im polaren Wirbel während des Winters auch stratosphärische Wolken gebildet, die aus kondensiertem Eis bestehen (Typ PSC II). Stratosphärische Wolken katalysieren Reaktionen, die Reservoirverbindungen des Chlors in Verbindungen überführen, welche durch Einwirkung von Strahlung zersetzt werden können.



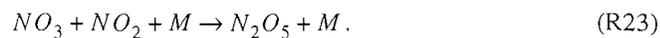
Es ist anzunehmen, daß dieser Reaktion zwei weitere vorgeschaltet sind:



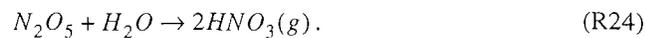
Durch die Absorption solarer Strahlung können im Frühling am Ende der Polarnacht die Chlormoleküle bei genügend hoher Intensität photolytisch dissoziieren und die entstehenden Chlornradikale in dem unten beschriebenen ClO-Dimerzyklus mitwirken.

2. Überführung der Stickoxide NO_x zu Salpetersäure in der Polarnacht

Die aktiven Chlorverbindungen werden dem Zugriff auf Ozon nicht mehr durch Reaktion mit Stickoxiden (gemäß Reaktion 16 und Reaktion 17) entzogen, da diese in HNO_3 überführt worden sind. Dieser Prozeß wird auch unter dem Begriff der Denoxyfizierung zusammengefaßt. Eine Deaktivierung der aktiven Chlorverbindungen durch Reaktion mit Stickoxiden ist also nicht mehr möglich. Weiterhin wird HNO_3 in der Polarnacht nicht mehr photolysiert, daher können die Stickoxidverbindungen in der Atmosphäre nicht mehr zurückgebildet werden. Folgende Reaktionen sind für die Bildung von HNO_3 wichtig:



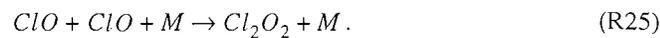
Auf stratosphärischen Aerosolen vermag dann folgende Reaktion abzulaufen:



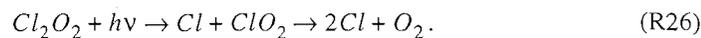
Die Absorption dieser Salpetersäure auf stratosphärischen Aerosolen führt dann zur Bildung der polaren stratosphärischen Wolken.

3. Der effektive ClO-Dimerzyklus

Dieser von *Molina und Molina* [1987] gefundene Reaktionszyklus kommt nur bei sehr tiefen Temperaturen und Tageslichtbedingungen zum Tragen, da das Cl_2O_2 -Molekül thermisch sehr instabil ist und normalerweise gleich wieder in zwei ClO-Moleküle zerfällt. Nach Reaktion 13 erfolgt die Bildung des Dimers:



Dieses Dimer wird mit einer Quantenausbeute von nahezu eins zersetzt:



Die entstandenen Chloratome können dann wiederum über Reaktion 13 Ozon zersetzen.

4. Die Bildung eines Luftwirbels (Vortex) in polaren Breiten während des Winters

Im polaren Winter kann sich die polare Stratosphäre durch Sonneneinstrahlung nicht mehr aufheizen und befindet sich deswegen mit ihrer Temperatur über der Strahlungsgleichgewichtstemperatur. Um diese Differenz auszugleichen, kühlt sich die Stratosphäre diabatisch ab, was aufgrund der damit verbundenen Dichteerhöhung zu einer Absinkbewegung der Stratosphäre führt. Von oben seitlich nachströmende Luft wird durch die Corioliskraft auf eine geostrophische Bahn senkrecht zum Druckgradienten gezwungen, mit der Konsequenz der Ausbildung einer Westwindströmung (Westwind-Jet). Im polaren Winter bildet sich über den polaren Breiten in der Stratosphäre somit ein abgeschlossenes Zirkulationssystem aus, der polare Wirbel oder Vortex. Dieser Vortex wirkt

wie ein Reaktionsgefäß, in der die polare Luft isoliert von der aus mittleren Breiten reagieren kann. Deswegen findet der Ozonabbau zu einem großen Teil innerhalb des polaren Vortex statt.

Nach *Holton* [1995, 1997] sind für den Grad der Abkühlung und die Stabilitätsdauer des polaren Vortex die Menge der aus der Troposphäre nach oben propagierenden Wellen wichtig. Durch diese Wellen entsteht eine Kopplung zwischen der Troposphäre und dem Westwind-Jet, die letztendlich bewirkt, daß laufend Luftmassen vom äquatorialen Gebiet in das Polargebiet gepumpt werden. Dies führt im Polargebiet zu einer Temperaturerhöhung und verhindert das Erreichen der Strahlungsgleichgewichtstemperatur. Die troposphärischen Wellenaktivitäten sind in der nördlichen Hemisphäre sehr viel stärker ausgeprägt als in der südlichen Hemisphäre, deswegen befindet sich der polare Vortex in der Antarktis sehr viel näher an der Strahlungsgleichgewichtstemperatur (ist also wesentlich kälter als in der nördlichen Hemisphäre), ist weiterhin wesentlich stabiler und symmetrischer um den Pol verteilt als der nördliche polare Vortex und währt letztendlich sehr viel länger. Die geringere Temperatur des antarktischen Vortex führt damit zu einer häufigeren Bildung von polaren stratosphärischen Wolken vom Typ PSC I und II. Die Kondensation der stratosphärischen Wolken geht auch so weit, daß in der Antarktis eine Sedimentation der Wolken zu einer Denitrifizierung, also einem Verlust von HNO_3 und anderen Stickoxiden in der Stratosphäre führt.

Im polaren Winter erfolgt zunächst eine Konditionierung der polaren Atmosphäre, die Bildung von photolytisch sehr leicht zersetzbaren Chlorverbindungen. Wenn im Frühling die Sonne wieder hoch genug über dem Horizont steht, können diese Verbindungen sehr rasch photolysiert werden. Da die Stratosphäre zu dem Zeitpunkt auch noch sehr kalt ist, kann der ClO-Dimerzyklus wirken und zu einem verstärkten Ozonabbau führen.

Die folgende vereinfachte Abbildung verdeutlicht die zuvor beschriebenen Zusammenhänge [BMFT, 1994].

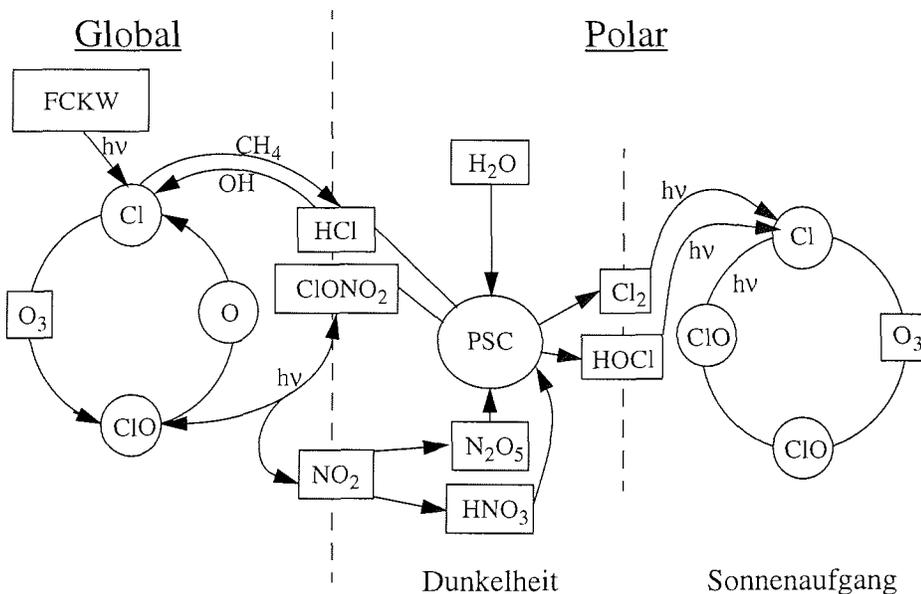


Abbildung 1-1 Verdeutlichung der chemischen Vorgänge, die in polaren Breiten zu einem Ozonabbau führen können.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen der stratosphärischen Chemie der Antarktis und der Arktis besteht darin, daß in der Antarktis aufgrund der Denitrifizierung auch am Ende der Polarnacht keine Stickoxide durch Reaktion 9 gebildet werden können und damit die aktiven Chlorverbindungen nicht in die Reservoirverbindungen überführt werden. Das Ausmaß und die Dauer des Ozonabbaus ist in der Antarktis deswegen sehr viel größer als in der Arktis.

Neben den Chlorverbindungen sind auch Bromverbindungen für Ozonabbaureaktionen verantwortlich [s. z. B. *Spencer und Rowland, 1978, Yung et al., 1980, McElroy et al., 1986, Danilin et al., 1996*]. Eine wichtige Quelle für Brom in der Stratosphäre bildet das Methylbromid (CH_3Br), welches als Insektenvertilgungsmittel eingesetzt wird [*Yagi et al., 1995*], von Kraftfahrzeugen mit verbleitem Kraftstoff emittiert wird [*Penkett, 1995*] und durch Verbrennung von Biomasse entsteht [*Manö und Andreae, 1995*]. Neuerdings wird auch über die Rolle von Iodverbindungen in Ozonabbaureaktionen diskutiert [*Solomon et al., 1994*].

1.2 Arktisches Aerosol

Neben den Spurengasen treten in der Atmosphäre auch flüssige und feste Bestandteile auf, die Aerosole. Bei ihrer Entstehung unterscheidet man zwischen primären und sekundären Bildungsmechanismen. Durch primäre Quellen werden Aerosole direkt gebildet. Dazu zählen Aerosole, die durch Meteoriteneinschlag (extraterrestrische Aerosole), durch Ozeane (Seesalzpartikel) oder durch Verwitterungs- und Verbrennungsprozesse gebildet wurden. Für die Stratosphäre ist noch die Entstehung durch Vulkanausbrüche von großer Bedeutung [*Hofmann, 1988*]. Aus sekundären Quellen entstehen Aerosole erst durch Umwandlungsprozesse. Dabei werden in der Atmosphäre Spurengase (größtenteils Schwefel- und Stickstoffverbindungen) durch Reaktionen in flüssige Aerosole umgewandelt. So postulierten *Charlson et al. [1987]*, daß Dimethylsulfid (DMS) durch marines Phytoplankton in die untere Atmosphäre emittiert und zu Sulfatpartikel oxidiert wird.

Die Aerosole übernehmen in der Troposphäre eine wichtige Rolle in der atmosphärischen Chemie. So laufen auf ihnen heterogene Prozesse ab, die Spurengase ineinander umwandeln können [s. z.B. *Dentener und Crutzen, 1993*]. Ein kürzlich erschienener Übersichtsartikel zur Rolle der Aerosole für die Chemie der Atmosphäre stammt von *Andreae und Crutzen [1997]*. Die physikalischen und chemischen Prozesse auf den Aerosolen werden von *Ravishankara [1997]* beschrieben, darunter die Oxidation von SO_2 zu Schwefelsäure, der Einfluß der Aerosole auf die Konzentration von NO_3 und schließlich die Zersetzung von Peroxyacylnitrat auf flüssigen Teilchen.

In der Stratosphäre katalysieren Aerosole die wichtigen heterogenen Reaktionen, die in Abschnitt 1.1 bereits beschrieben wurden. Die Rolle stratosphärischer Sulfataerosole auf den Rückgang des Ozons in mittleren Breiten wird von *Fahey et al. [1993]* hervorgehoben. Da diese Aerosole die solare Strahlung absorbieren, reflektieren und emittieren, spielen sie auch eine wichtige Rolle im Strahlungshaushalt der globalen Atmosphäre und könnten einen großen Anteil an der globalen Klimaveränderung besitzen [*Clough et al., 1996, Schwartz und Andreae, 1996, Charlson et al., 1992, Charlson und Wigley, 1994, Chylek und Wong, 1995*]. Dabei übt die Reflektion einen abkühlenden Effekt auf die Atmosphäre aus, während durch die Absorption der Aerosole die Atmosphäre aufgeheizt wird. Die absoluten und relativen Größen dieser Effekte sind jedoch noch nicht bekannt. Die ersten Messungen der Absorption von arktischen Aerosolen in der unteren Troposphäre stammen von *Valero et al. [1983]*. Durch Berechnungen stellten sie auch fest, daß der Unterschied in der Erwärmungsrate der Atmosphäre bei Nicht-Berücksichtigung der

Aerosole einen Faktor von 2-3 ausmachen kann. Sie untersuchten jedoch nur drei Wellenlängen im spektralen Bereich des nahen Infrarots (20620, 14705, 11628 cm^{-1}). Um jedoch den Einfluß der Aerosole auf die Strahlungsbilanz der Atmosphäre zu untersuchen, müssen diese Messungen auf den infraroten Strahlungsbereich extrapoliert werden. Es bietet sich also an, die Messungen im infraroten Strahlungsbereich selbst durchzuführen, da dann der Einfluß der Aerosole auf den Strahlungshaushalt der Atmosphäre direkt bestimmt werden kann.

Zu beachten ist auch [s. z. B. *Kerr, 1997*] der indirekte Strahlungseinfluß der Aerosole in der Atmosphäre. Aerosole wirken als Kondensationspartikel für Wolkenröpfchen. Durch Erhöhung der Anzahl der Aerosole in der Atmosphäre entstehen innerhalb einer Wolke mehr Tröpfchen mit einem kleinerem Durchmesser, was zu einer Verstärkung der Reflektivität der Wolke führt. Die Folge ist ein Netto-Abkühleffekt in der Atmosphäre, der sogar eine Erwärmung der Atmosphäre durch andere Treibhausgase (z. B. CO_2) abschwächen könnte. Dieses wird zur Zeit für die nördliche Hemisphäre diskutiert [*Kerr, 1997*]. Da diese globalen Klimaveränderungen auch einen direkten Einfluß auf die Produktion von DMS durch Phytoplankton im Meer haben, könnte sich hier eine gefährliche Rückkopplung ergeben.

Trotz der Entfernung von drei- bis fünftausend Kilometern bis zu nächsten industrialisierten Zonen sind im polaren Winter in den arktischen Breiten sehr hohe Konzentrationen an Aerosolen gefunden worden, die ausschließlich anthropogenen Ursprungs zu sein scheinen. Dieses Phänomen wurde bereits in den fünfziger Jahren beobachtet und unter dem Pseudonym 'arktischer Nebel' (engl. 'arctic haze') bekannt. Diese hohe Konzentration an Aerosolen menschlichen Ursprungs steht im Gegensatz zu den sehr niedrigen Werten von Aerosolen im polaren Sommer, dem Hintergrundaerosol [*Heintzenberg, 1980; Heintzenberg, 1989*].

Die Untersuchung der vertikalen Struktur der Aerosole hat gezeigt, daß es sich um ein Phänomen handelt, welches sich größtenteils in den unteren zwei Kilometern der Atmosphäre abspielt, in der sogenannten Grenzschicht. *Heintzenberg* [1989] hat die vorhandenen Messungen zusammengefaßt und für das arktische Aerosol die in Abb. 1-2 gezeigte mittlere vertikale Struktur abgeleitet. Charakteristisch für den arktischen Nebel ist ein zweites Maximum bei ca. 1.5 km Höhe.

Die höchste Aerosolbelastung tritt im März auf, um dann im Zeitraum von April bis Mai Hintergrundwerte zu erreichen. Mit Beginn des polaren Winters Ende Oktober steigen auch die Aerosolkonzentrationen wieder an, und zwar sehr viel langsamer als die Abbauraten im arktischen Frühling.

Der Grund für die hohen Aerosolkonzentrationen im polaren Winter liegt in der Zirkulationsumstellung der Atmosphäre begründet. Während im polaren Winter sehr viele Luftmassen aus industrialisierten Zonen herantransportiert werden (vornehmlich aus Eurasien, zu einem geringeren Teil aus Europa [*Heintzenberg, 1989*]), erfolgt der Transport von Luftmassen im polaren Sommer vornehmlich aus Reinluftgebieten. Zusätzlich werden im polaren Sommer die Aerosole effektiver durch Wolken über dem Packeis ausgewaschen, die trockene Deposition ist im polaren Sommer ebenfalls begünstigt.

Während des Transports aus industrialisierten Zonen (innerhalb von 5-10 Tagen) werden die meisten Partikel mit einem Radius kleiner als $0.05 \mu\text{m}$ ($1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{m}$) und die meisten der größeren Partikel (Radius $> 1 \mu\text{m}$) durch Coagulation und Sedimentation entfernt. Dadurch ist die Größenverteilung für die arktischen Aerosole relativ begrenzt, der mittlere Radius liegt bei $0.13 \mu\text{m}$.

Die chemische Zusammensetzung der arktischen Aerosole wurde ebenfalls untersucht. Sie bestehen zu einem großen Teil aus Sulfat, welches sich zu 40 % aus Ammoniumsulfat und zu 60 % aus Schwefelsäure zusammensetzt. Daneben tritt in den Aerosolen elemen-

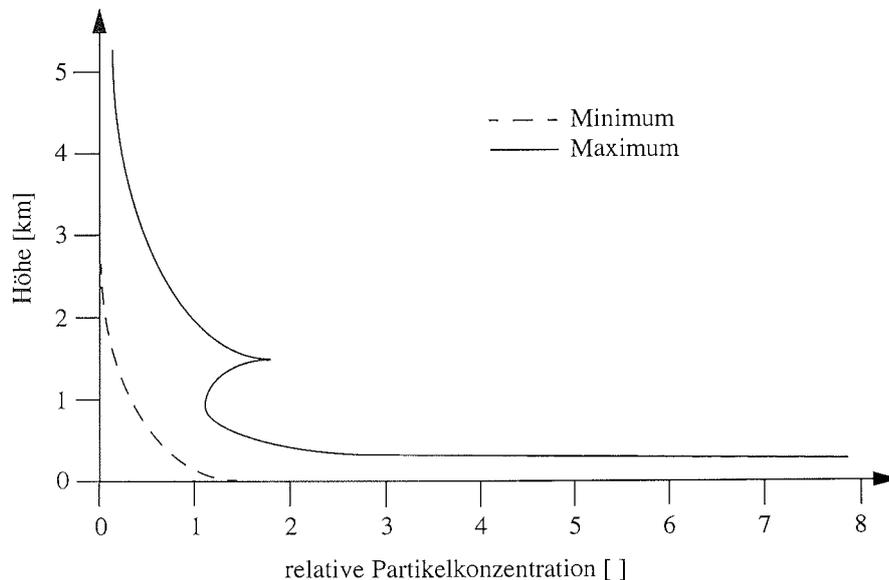


Abbildung 1-2 Vertikale Verteilung der Aerosole in polaren Breiten. Es ist nur eine relative Partikelkonzentration angegeben, da mehrere Höhenverteilungen der Aerosole mit verschiedenen Methoden bestimmt worden sind. Diese Höhenverteilungen wurden alle auf einen Wert bei einer Höhe von 750 m normiert.

tarer Kohlenstoff auf [s. z. B. *Vinogradova und Polissar, 1995*].

Gerade für die nächsten fünfzig Jahre ist mit einem 50 bis 100% igen Anstieg der anthropogenen primären und sekundären Aerosolemissionen zu rechnen, der sich aber größtenteils in der südlichen Hemisphäre vollziehen wird [*Wolf und Hidy, 1997*]. Zu beachten ist dabei, daß die anthropogenen Emissionen von Aerosolen zum größten Anteil der kleineren Aerosole (0.05 bis 2 µm) gehören, die besonders stark solare Strahlung streuen.

1.3 Zielsetzung

Zum Nachweis der chemischen Vorgänge in der Stratosphäre, die zum Ozonabbau führen, sind Meßkampagnen notwendig, in denen die an der Chemie des Ozons beteiligten Spurengase und Ozon selber in ihren Konzentrationen bestimmt werden können. Mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie (Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie) ist man in der Lage, die Säulendichte (Gesamtanzahl der Moleküle in einer Säule vom Boden bis zur Mesosphäre) verschiedener Moleküle gleichzeitig zu bestimmen. Dabei lassen sich so wichtige Schlüsselkomponenten wie z.B. HNO_3 , ClONO_2 und HCl bestimmen und deren Konzentrationsveränderungen verfolgen [*Notholt et al., 1997*]. Üblicherweise werden diese Messungen in Absorption durchgeführt, deswegen wird normalerweise die Sonne als Strahlungsquelle benötigt. Gerade im polaren Winter laufen jedoch Prozesse ab (PSC-Kondensation, Bildung von HNO_3 und die heterogene Chemie), die das Ausmaß der gestörten Chemie im polaren Wirbel bestimmen. Im polaren Winter ist es zwar möglich, mit dem Mond als Strahlungsquelle zu arbeiten [*Notholt et al., 1994*], dieses jedoch nur im Zeitraum von einer Woche im Monat während der Vollmondperiode. Um jedoch kleinskaligere Änderungen in der Konzentration von HNO_3 verfolgen zu können, die z.B. durch die Bildung von PSCs verursacht worden sind, ist es notwendig, kontinuierlich messen zu können.

Bezüglich der Unabhängigkeit von Wetterbedingungen und Mondscheinperioden wird deswegen in dieser Arbeit die Möglichkeit aufgezeigt, die infrarote Emission der Moleküle selbst zur Bestimmung ihrer Säulendichte heranzuziehen. In der Antarktis wurden solche Art von Messungen bereits von *van Allen et al.* [1995] durchgeführt, entsprechende Messungen für die Arktis fehlen jedoch bisher, insbesondere Vergleiche mit Absorptionsmessungen.

Die Messungen wurden mit FTIR-Spektrometern an der deutschen Arktisstation auf Spitzbergen durchgeführt. Durch die geographische Lage liegt die Station im Winter fast ständig im polaren Vortex. Abb. 1-3 zeigt die Position der Forschungsstation in der Arktis auf Spitzbergen.

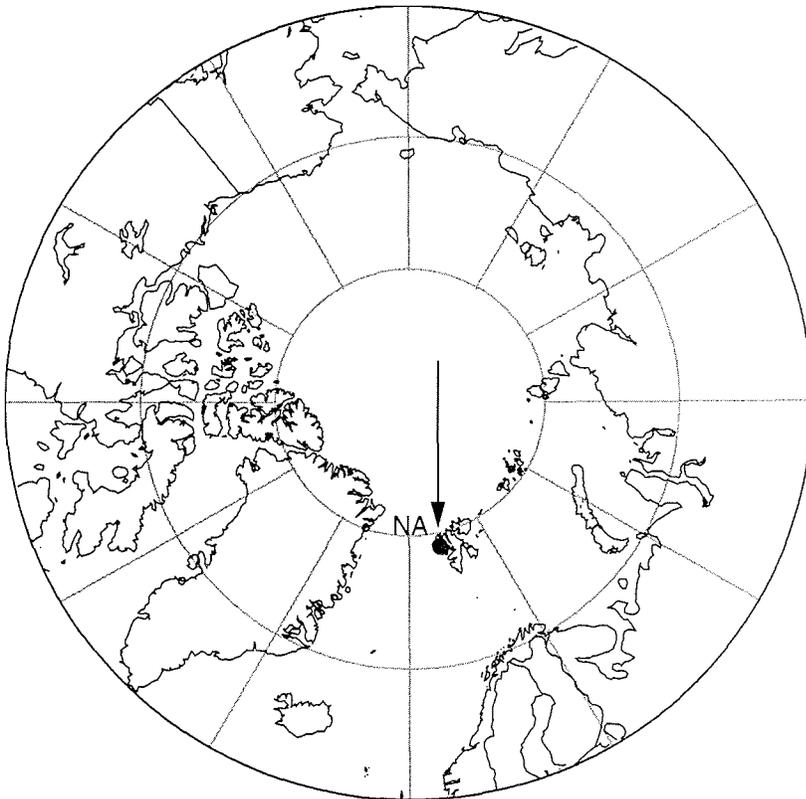


Abbildung 1-3 Meßstation Ny-Ålesund (NA) in der Arktis

Normalerweise wird zur Bestimmung der optischen Dicke von Aerosolen und damit dem Aerosolgehalt in der Atmosphäre ebenfalls eine Strahlungsquelle (Sonne, Mond oder Sterne) benötigt. Wie in dieser Arbeit jedoch gezeigt wird, ist man auch mit Hilfe der FTIR-Emissionsspektroskopie in der Lage, Aussagen über die optische Dicke der Aerosole zu machen. Auch in diesem Fall erweist sich die Unabhängigkeit von Strahlungsquellen als vorteilhaft für die Durchführbarkeit der Messungen. Normalerweise werden mit Hilfe der Strahlungsquellen die optischen Dicken im ultravioletten und sichtbaren Bereich des Spektrums untersucht.

Der Einfluß der Aerosole auf die Infrarotemissionsspektren im langwelligen Bereich soll

im Verlauf dieser Arbeit untersucht und beurteilt werden im Hinblick auf die Veränderung der Transportwege polarer Luftmassen im Sommer und im Winter.

Nach der allgemeinen Einführung in diesem Kapitel mit einem kurzen Überblick der Ozonchemie und der Aerosole wird in Kapitel 2 auf die photophysikalischen Grundlagen der Emissionsspektroskopie im infraroten Spektralbereich eingegangen. In Kapitel 3 wird die in dieser Arbeit verwandte Technik der FTIR-Spektrometrie beschrieben und auf die spezifischen Eigenschaften der FTIR-Emissionsspektrometrie hingewiesen. Das Kapitel 4 beschäftigt sich mit der allgemeinen Simulation der gemessenen Spektren und der in dieser Arbeit angewandten Auswertetechniken. In Kapitel 5 werden die untersuchten Emissionsbereiche dargestellt und erste Fehlerabschätzungen der Meßparameter wiedergegeben und diskutiert. Die Ergebnisse werden in Kapitel 6 diskutiert und mit unabhängigen Methoden verglichen. Abschließend folgt der Ausblick und der Anhang.

Kapitel 2

Photophysikalische Grundlagen

In diesem Kapitel werden kurz die Grundlagen der Infrarotspektroskopie beschrieben. Es wird gezeigt, daß es sich speziell im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums bei der Absorption und der Emission um zwei komplementäre Vorgänge handelt. Der Einfluß atmosphärischer Parameter wie z.B. des Drucks und der Temperatur auf die Linienform und die Emissionsintensität wird diskutiert.

2.1 Absorption und Emission elektromagnetischer Strahlung

Elektromagnetische Strahlung $[E(\mathbf{r},t)]$ kann durch Gl. 2.1 in der komplexen Notation beschrieben werden [Bernath, 1995].

$$E(\mathbf{r}, t) = E_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \phi_0)} \quad (2.1)$$

In diesem Fall ist E_0 die Amplitude des elektromagnetischen Feldes $E(\mathbf{r},t)$, welches sich senkrecht zum Wellenvektor \mathbf{k} und in der Richtung vom (x,y,z) -Vektor \mathbf{r} bewegt. Dabei handelt es sich bei ω um die Winkelfrequenz. Sie ist gleich $2\pi\nu$ (mit ν als der Frequenz des elektrischen Feldes) oder auch $2\pi/T_p$ mit T_p als Periode des elektrischen Feldes. Φ_0 bezeichnet eine willkürliche konstante Phasenverschiebung.

Das elektrische Feld kann als Funktion des Ortes oder der Zeit betrachtet werden. Als Funktion der Zeit ergibt sich:

$$E(t) = E_0 e^{-i\omega t} = E_0 \cos(\omega t). \quad (2.2)$$

Da man nur physikalisch reale Größen von Bedeutung sind, ist der komplexe Anteil nicht zu beachten.

Im infraroten Spektralbereich hat sich der Gebrauch der Wellenzahl $\bar{\nu}$ (Einheit $[\text{cm}^{-1}]$) neben der Frequenz ν durchgesetzt. Sie ist definiert als der Kehrwert der Wellenlänge im Vakuum λ_0 .

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda_0} \quad (2.3)$$

Für eine im beliebigen Medium mit Brechungsindex n gemessene Frequenz ν erhält man:

$$\frac{\lambda_0}{n} \nu = \frac{c_0}{n}. \quad (2.4)$$

Die Absorption und Emission elektromagnetischer Strahlung durch Atome lässt sich (s. z.B. Bernath [1995]) vereinfacht durch ein Zwei-Niveausystem gemäß Abb. 2-1 beschreiben.

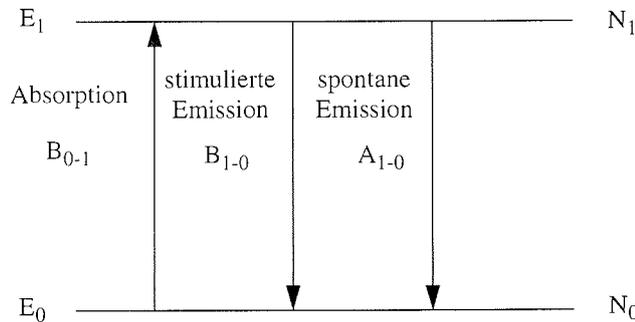


Abbildung 2-1 Zwei-Niveausystem

Danach unterscheidet man bei den Wechselwirkungsmöglichkeiten zwischen drei verschiedenen Fällen: Absorption, spontane Emission und stimulierte Emission. Die Absorption ist gekennzeichnet durch die Konstante B_{0-1} , dem Einstein Koeffizienten für Absorption. Die Änderung der Population in N_1 mit der Zeit t durch Absorption lässt sich durch Gl. 2.5 beschreiben:

$$\frac{dN_1}{dt} = B_{0-1} p(\nu_{10}) N_0. \quad (2.5)$$

Darin ist N_0 die Populationsdichte des elektronischen Grundniveaus und $p(\nu_{10})$ die Strahlungsdichte eines schwarzen Körpers nach Planck. Diese variiert gemäß Gl. 2.6, der Planckschen Gleichung, mit der Temperatur T

$$p_\nu(T) d\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu. \quad (2.6)$$

Die Differenz der energetischen Zustände E_0 und E_1 entspricht dabei der eingefallenen Strahlung ν_{10} multipliziert mit dem Planckschen Wirkungsquantum h ($E_1 - E_0 = h\nu_{10}$). Für die stimulierte und spontane Emission folgt (Gl. 2.7 und Gl. 2.8, mit B_{1-0} und A_{1-0} als den Koeffizienten für stimulierte und spontane Emission):

$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{1-0} p(\nu_{10}) N_1 \quad (2.7)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -A_{1-0}N_1. \quad (2.8)$$

Die Einsteinkoeffizienten hängen folgendermaßen miteinander zusammen:

$$B_{0-1} = B_{1-0} \quad (2.9)$$

$$A_{1-0} = \frac{8\pi h\nu_{10}^3}{c^3} B_{0-1}. \quad (2.10)$$

Man erkennt, daß ein Atom, welches gut absorbiert (hoher Koeffizient B_{0-1}), auch gut emittiert. Die Emissionsintensität hängt jedoch viel stärker von der Frequenz ab als die Absorptionsintensität, nämlich von deren dritten Potenz.

Damit eine Absorption oder Emission zwischen den beiden Zuständen stattfindet, muß das Übergangsdipolmoment μ_{10} zwischen den beiden Wellenfunktionen, die diese Zustände beschreiben, von null verschieden sein. Das Übergangsdipolmoment für die Absorption und die Emission ist gleich groß und wird durch Gl. 2.11 beschrieben, die Integration wird dabei über den gesamten Raum ausgeführt ($d\tau$), mit μ als dem Vektor des Dipolmoments.

$$\mu_{10} = \mu_{01} = \int \psi_1 \mu \psi_0 d\tau \quad (2.11)$$

Da die Auswahlregeln für Absorption und Emission dieselben sind, sind auch die Linienlagen von Absorption und Emission gleich.

2.2 Infrarotemissionsspektroskopie

Die Emissivität ϵ einer Probe ist gegeben durch deren Zusammensetzung und Geometrie. Sie enthält deren spektrale Eigenschaften und ist gegeben durch das Verhältnis der gemessenen Strahlung $S(\bar{\nu})$ zu der eines Schwarzkörpers bei der gleichen Temperatur T [deBlase und Compton, 1991].

$$\epsilon(\bar{\nu}) = \frac{S(\bar{\nu})}{p_{\bar{\nu}}(T)} \quad (2.12)$$

Die Emissivität einer Probe liegt immer zwischen null und eins, das heißt, daß eine Probe niemals stärker strahlen kann als ein Schwarzkörper bei der gleichen Temperatur.

Die Absorptivität a einer beliebigen Substanz ist im thermodynamischen Gleichgewicht gleich deren Emissivität, und es gilt mit der Transmissivität t und der Reflektanz r :

$$r + a + t = r + \epsilon + t = 1. \quad (2.13)$$

Unter Berücksichtigung der Geometrie und der Wellenzahl $\bar{\nu}$ statt der Frequenz ν ergibt

sich für die Strahlung $p_{\bar{\nu}}(T)$ (in $[\text{W} / (\text{cm}^2 \text{sr cm}^{-1})]$) eines Schwarzkörpers :

$$p_{\bar{\nu}}(T) = 2 \cdot 10^4 \cdot h \cdot c^2 \cdot \bar{\nu}^3 \cdot \frac{1}{e^{\frac{100hc\bar{\nu}}{kT}} - 1} \quad (2.14)$$

Die Abbildungen 2-3 und 2-4 zeigen zur Verdeutlichung ein simuliertes Emissions- und Absorptionsspektrum von CO_2 bei 298 K ohne instrumentelle Einflüsse. Man erkennt, daß das Emissionsspektrum die gleichen Bandenlagen aufweist wie das Absorptionsspektrum. Dividiert man das Emissionsspektrum durch das Absorptionsspektrum (1-t), so erhält man die Strahlung eines Schwarzkörpers bei 298 K.

In Bereichen, in denen vollständige Absorption stattfindet ($a=1$), entspricht die gemessene Strahlung der eines Schwarzkörpers bei 298 K.

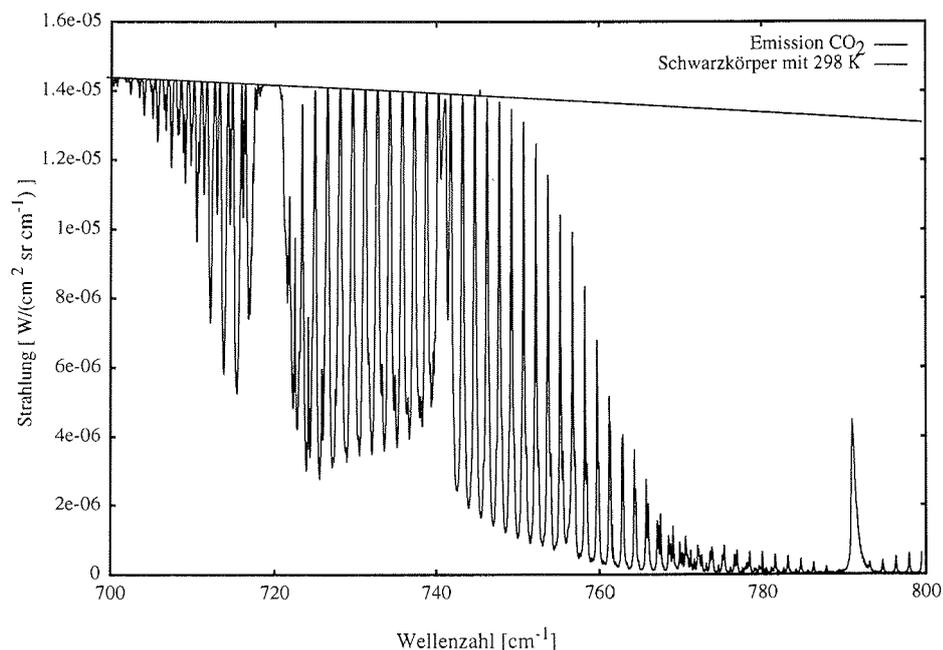


Abbildung 2-3 Simulation der Emission von CO_2

2.3 Mechanismen der Linienverbreiterung

Nach Bernath [1995] unterscheidet man zwischen *homogener* und *inhomogener* Linienverbreiterung. Homogene Linienverbreiterung tritt auf, wenn alle Moleküle innerhalb eines Mediums dieselbe Linienverbreiterungsfunktion besitzen. Das ist z.B. der Fall, wenn das Medium einem hohen Druck ausgesetzt wird und alle Moleküle die gleiche Druckverbreiterung erfahren. Demgegenüber tritt inhomogene Linienverbreiterung für die Moleküle innerhalb einer Flüssigkeit auf, denn jedes Molekül ist von einer geringfügig anderen Solvathülle umgeben.

2.3.1 Natürliche Linienverbreiterung

Durch kurze Absorption elektromagnetischer Strahlung gerät ein Zwei-Niveau-System in

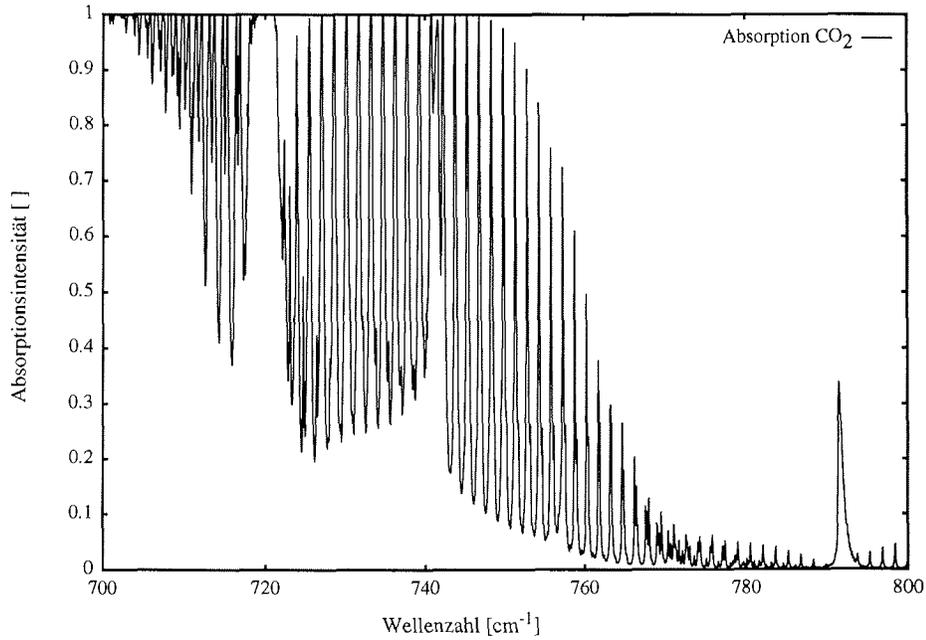


Abbildung 2-4 Simulation der Absorption von CO₂

einen Übergangszustand, in dem dessen Dipolmoment mit der Bohr-Frequenz M oszilliert. Durch spontane Emission nimmt die Populationsdichte im angeregten Zustand jedoch kontinuierlich ab. Das Dipolmoment kann somit durch das Modell eines gedämpften harmonischen Oszillators beschrieben werden. Nach Fouriertransformation und Normalisierung erhält man für die natürliche Linienverbreiterung die sogenannte Lorentzfunktion $L(\nu - \nu_{01})$ (Gl. 2.15, [Bernath, 1995]).

$$L(\nu - \nu_{10}) = \frac{A_{1-0}}{(A_{1-0}/2)^2 + (2\pi)^2(\nu - \nu_{10})^2} \quad (2.15)$$

Dabei bezeichnet ν_{10} die nach $E_1 - E_0 = h\nu_{10}$ berechnete Absorptionsfrequenz des Zwei-Niveau-Systems, und A_{1-0} ist der Einstein-Koeffizient für die spontane Emission. Die volle Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ ist gegeben durch Gl. 2.16:

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{A_{1-0}}{2\pi}. \quad (2.16)$$

Die natürliche Linienbreite ist also direkt proportional dem Einstein-Koeffizienten für spontane Emission.

2.3.2 Druckverbreiterung

Im folgenden wird die Druckverbreiterung anhand einer Plausibilitätsbetrachtung erläutert. Während der Absorption elektromagnetischer Strahlung durch das in Abb. 2-1 beschriebene Zwei-Niveau-System oszilliert das Dipolmoment μ_{10} mit der sogenannten

Bohr-Frequenz [Bernath, 1995] als Funktion einer Cosinuswelle. Diese Oszillation wird solange beibehalten, bis das Molekül mit einer genügend großen Geschwindigkeit auf ein anderes trifft. Durch diesen Zusammenstoß wird die ursprüngliche Phase der Bohr-Frequenz in zufälliger Weise geändert. Sei die Zeit zwischen zwei Kollisionen T_2 , dann ist die ursprünglich kontinuierliche Cosinuswelle in Teilstücke der Länge T_2 unterbrochen. Die Folge ist, daß die ursprüngliche Absorptionslinie ν_0 verbreitert wird und die Form einer Linienfunktion annimmt. Wiederum resultiert für die Form der Linienverbreiterung eine Lorentzfunktion gemäß Gl. 2.15.

Durch Fouriertransformation vom Zeitbereich in den Frequenzbereich läßt sich eine Beziehung zwischen der Zeit T_2 und der vollen Halbwertsbreite herleiten und es gilt:

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2} = bp. \quad (2.17)$$

Dabei bezeichnet b den Druckverbreiterungskoeffizienten und p den Druck.

2.3.3 Doppler-Linienverbreiterung

Betrachtet man eine ebene elektromagnetische Welle der Frequenz ν , so hängt die Absorptionsfrequenz aufgrund des Doppler-Effektes von der relativen Geschwindigkeit v des absorbierenden Moleküls zu der elektromagnetische Welle ab. Das Molekül "verspürt" die Doppler-verschobene Frequenz ν' ,

$$\nu' = \nu_0(1 \pm v/c) \quad (2.18)$$

je nachdem, ob sich das Molekül in (-) oder entgegengesetzt (+) zur Richtung der elektromagnetischen Welle bewegt.

Die Statistik der Geschwindigkeiten der Moleküle eines Systems folgt der Maxwell-Boltzmann-Verteilungsfunktion, und es ergibt sich eine Gaußförmige Linienfunktion für die Doppler-Verbreiterungsfunktion $D(\nu-\nu_0)$ der ursprünglichen Frequenz ν_0 :

$$D(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\nu_0} \left(\frac{mc^2}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{(-mc^2(\nu - \nu_0)^2)/(2kT\nu_0^2)}. \quad (2.19)$$

Die volle Halbwertsbreite $\Delta\nu_D$ für die Dopplerlinienverbreiterung ist gegeben durch

$$\Delta\nu_D = 2\nu_0 \sqrt{\frac{2kT \ln(2)}{mc^2}}. \quad (2.20)$$

Die Dopplerverbreiterung ist also proportional zur Wurzel der Temperatur.

In der Realität hat man es sowohl mit der Doppler- als auch mit der Lorentz-Linienverbreiterung zu tun. Die daraus resultierende Linien-Funktion ist die Voigt-Linienfunktion. Sie entspricht der Faltung von Gauss- und Lorentzfunktion.

Kapitel 3

FTIR-Emissionsspektrometrie

3.1 Grundlagen der Spektrometrie

Spektrometer dienen der spektralen Zerlegung und Messung von Strahlung mit dem Ziel, aus den Spektren Informationen über Emission und Absorption von Materie zu gewinnen, um daraus wiederum Aussagen über die Konzentrationen von Inhaltsstoffen (z.B. Spurengase in der Atmosphäre) treffen zu können.

Vor der Einführung der FTIR-Spektrometrie wurden Spektren zu einem großen Teil mit Hilfe von Gitterspektrometern aufgenommen. Abb. 3-1 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines typischen Gitterspektrometers [Kohlrausch, 1985].

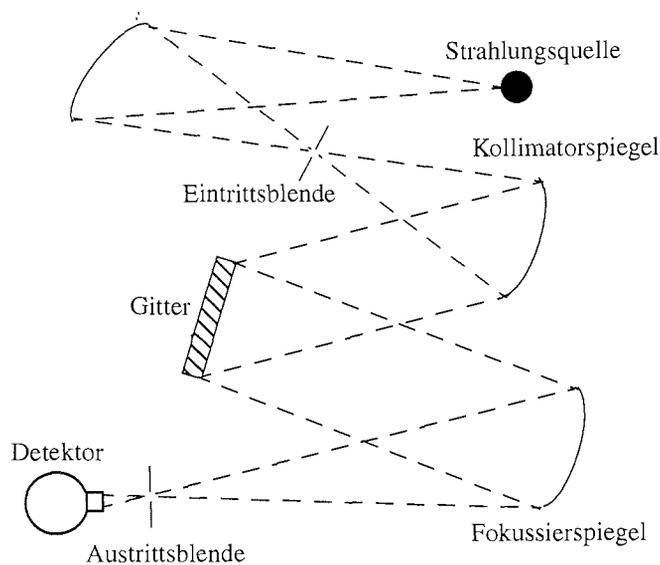


Abbildung 3-1 Prinzipskizze eines Gitterspektrometers mit Spiegeloptik und photoelektrischer Registrierung hinter der Austrittsblende

Durch die Eingangsoptik wird zunächst ein paralleler Strahlengang erzeugt, der auf das Gitter fällt. Die reflektierende Beschichtung der Gitter ist mit äquidistanten parallelen Furchen versehen. Die Strahlung wird an den Furchen reflektiert, und die Teilstrahlen interferieren miteinander. Bei einem Einfallswinkel θ ergibt sich eine konstruktive Inter-

ferenz für den Ausfallswinkel β , wenn der Gangunterschied der reflektierten Anteile für benachbarte Furchen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ ist:

$$d(\sin \theta \pm \sin \beta) = m \cdot \lambda, \quad (3.1)$$

d ist der Furchenabstand, m die Ordnung (0 bzw. ganzzahlige Vielfache von 1). Indem der Detektor und die Austrittsblende mittels eines schrittmotorgetriebenen Verschiebetisches verschiedene Winkel vom Detektor zum Gitter einnehmen, kann das gesamte Spektrum ermittelt werden. Das Auflösungsvermögen eines Gitterspektrometers ist proportional zur Anzahl der Furchen im Gitter.

3.2 Grundlagen der FTIR-Spektrometrie

Die spektrale Zerlegung von Strahlung erfolgt in Interferenzspektrometern wie dem FTIR-Spektrometer nicht durch Einstellung eines bestimmten Winkels vom Gitter zum Detektor wie im Fall eines Gitterspektrometers, sondern durch Verstimmen des optischen Weges in Interferometern und nachfolgender Analyse des Interferogramms. Ein typisches Interferometer ist das Michelson-Interferometer, dessen Funktionsweise in Abb. 3-2 skizziert wird. Die Bestimmung des Spektrums erfolgt in diesem Fall nicht direkt, sondern nach der Aufnahme eines Interferogramms und dessen Fouriertransformation. Ein wesentliches Element innerhalb des FTIR-Spektrometers ist der Strahlteiler, der das

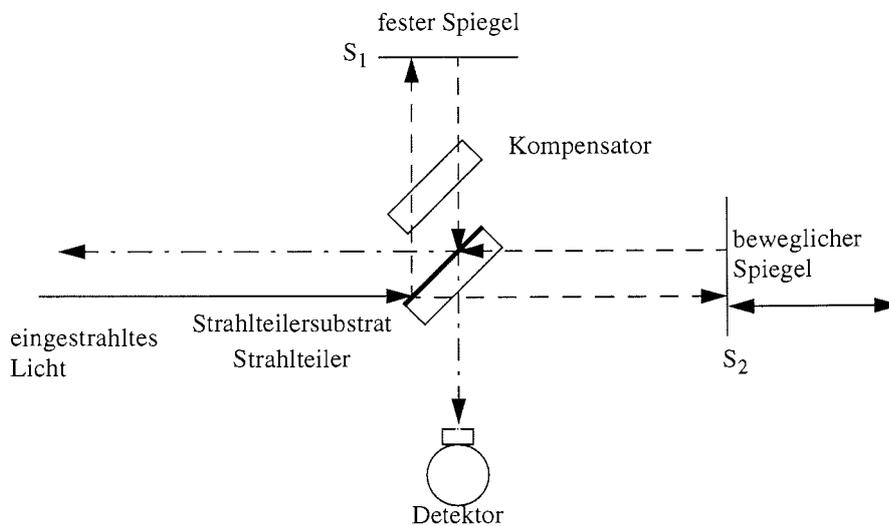


Abbildung 3-2 Funktionsprinzip eines Michelson-Interferometers. Die von den Spiegeln reflektierten Strahlen sind zur Verdeutlichung versetzt von den auf die Spiegel einfallenden Strahlen gezeichnet. Das eingestrahlete Licht wird auf dem Strahlteilersubstrat idealerweise zu 50% reflektiert und zu 50% transmittiert. Der Kompensator dient zum Ausgleich der wellenzahlabhängigen Weglängenunterschiede durch Dispersion.

einfallende Licht reflektiert und transmittiert, im optimalen Fall jeweils 50% der Strahlung. Sei

$$E(t) = e^{i\omega t} \quad (3.2)$$

die mit einer Amplitude von 1 auf das Interferometer einfallende monochromatische Strahlung, so ist die Amplitude der auf den Detektor einfallenden Strahlung nach Aufteilung und Rekombination durch Gl. 3.3 gegeben (s. z. B. *Ridgway und Brault*, [1984]).

Unter Berücksichtigung von gleichen Reflektivitäten r_{S_1} und r_{S_2} der Spiegel läßt sich die auf den Detektor einfallende Intensität durch Multiplikation mit der komplex Konjugierten nach Gl. 3.4 unter Anwendung der Euler'schen Gleichung berechnen (mit t_B als der Transmission des Strahlteilers).

$$E(t) = e^{i\omega t} (r_B r_{S_1} t_B e^{-i2\pi\bar{\nu}x_1} + r_B r_{S_2} t_B e^{-i2\pi\bar{\nu}x_2}) \quad (3.3)$$

$$\begin{aligned} I &= EE' = R_B R_S T e^{i\omega t} e^{-i\omega t} (e^{-i2\pi\bar{\nu}x_1} + e^{-i2\pi\bar{\nu}x_2})(e^{i2\pi\bar{\nu}x_1} + e^{i2\pi\bar{\nu}x_2}) \\ &= R_B R_S T (1 + e^{i2\pi\bar{\nu}(x_2 - x_1)} + e^{-i2\pi\bar{\nu}(x_2 - x_1)} + 1) \\ &= 2R_B R_S IT (1 + \cos(2\pi\bar{\nu}(x_2 - x_1))) \end{aligned} \quad (3.4)$$

In diesem Fall sind $R_B = r_B^2$ und $R_S = r_S^2$ die Intensitätsreflektivitätskoeffizienten und $IT = t_B^2$ der Intensitätstransmissionskoeffizient.

Mit der optischen Effektivität $\eta_0 (= R_S)$, der Strahlteilereffizienz $\eta_B (= 4 R_B IT)$ und der Weglängendifferenz $x (= x_2 - x_1)$ erhält man

$$I(x) = \eta_0 \eta_B \left(\frac{1 + \cos(2\pi\bar{\nu}x)}{2} \right). \quad (3.5)$$

Berücksichtigt man nun, daß die einfallende elektromagnetische Strahlung im spektralen Element $d\bar{\nu}$ bei $\bar{\nu}$ eine Energieverteilung nach $B(\bar{\nu})d\bar{\nu}$ besitzt, so ergibt sich für die Intensität $dI(x)$:

$$dI(x) = B(\bar{\nu})d(\bar{\nu}) \cdot \eta_0 \eta_B \cos(2\pi\bar{\nu}x) \quad (3.6)$$

und letztendlich

$$I(x) = \eta_0 \eta_B \int_0^{\infty} B(\bar{\nu}) \cos(2\pi\bar{\nu}x) d\bar{\nu}. \quad (3.7)$$

Das ursprünglich auf das Interferometer eingefallene Spektrum $B(\bar{\nu})$ kann also durch Berechnung der Cosinustransformierten des einseitigen Interferogramms $I(x)$ bestimmt werden.

Da in der Realität jedoch immer doppelseitige Interferogramme aufgenommen werden, muß Gl. 3.7 für den doppelseitigen Fall berechnet werden. Zunächst wird eine gerade Funktion aus der einseitigen physikalischen definiert, für die gilt:

$$B_g(\bar{\nu}) \equiv \frac{1}{2}(B(\bar{\nu}) + B(-\bar{\nu})). \quad (3.8)$$

Damit folgt für das doppelseitige Interferogramm $I(x)$:

$$I(x) = \eta_0 \eta_B \int_{-\infty}^{\infty} B_g(\bar{\nu}) \cos(2\pi\bar{\nu}x) d\bar{\nu}. \quad (3.9)$$

Das Spektrum $B_g(\bar{\nu})$ erhält man durch Fouriertransformation des Interferogramms $I(x)$ (nach Gl. 3.10).

$$B_g(\nu) = \eta_0 \eta_B \int_{-\infty}^{\infty} I(x) \cos(2\pi\nu x) dx \quad (3.10)$$

3.3 Die Phasenkorrektur von Interferogrammen

Gl. 3.10 gilt so nur für ideale, symmetrische Interferogramme. Wenn jedoch der Strahlteiler und der Kompensator nicht überall gleich aufgebaut sind, so durchläuft jeder Strahlengang in den beiden Armen des Interferometers eine unterschiedliche optische Dicke (optische Dicke ist das Produkt aus Brechungsindex und Strahlteilerdicke). Da der Brechungsindex jedoch wellenzahlabhängig ist, bedeutet das, daß die Wegdifferenz ebenfalls wellenzahlabhängig wird. Das führt dazu, daß am Punkt mit gleicher Weglänge (ZPD = **Z**ero **P**ath **D**ifference) sich die Cosinuswellen der verschiedenen Wellenzahlen nicht mehr hundertprozentig überlagern. Dadurch ist das doppelseitige Interferogramm nicht mehr symmetrisch. Eine zweite Ursache für Phasenfehler kann durch wellenzahlabhängige elektrische Phasenfehler im Verstärker des Detektors verursacht werden.

Mathematisch läßt sich der Einfluß eines wellenzahlabhängigen Phasenfehlers $\phi(\bar{\nu})$ in Gl. 3.9 durch Subtraktion dieses Fehlers im Cosinusterm erfassen.

$$I(x) = \eta_0 \eta_B \int_{-\infty}^{\infty} B_g(\bar{\nu}) \cos(2\pi \bar{\nu} x - \varphi(\bar{\nu})) d\bar{\nu} \quad (3.11)$$

Durch Subtraktion dieses Phasenfehlers $\varphi(\bar{\nu})$ werden die ursprünglich reinen Cosinuskomponenten mit Sinuswellen überlagert (siehe Gl. 3.12).

$$\cos(\alpha - \beta) = \cos \alpha \cdot \cos \beta + \sin \alpha \cdot \sin \beta \quad (3.12)$$

In Folge dieser zusätzlichen Sinuskomponenten ist das Interferogramm nicht mehr symmetrisch. Nach einer komplexen Fouriertransformation des Interferogramms $I(x)$ (Gl. 3.13) liegt das ursprünglich rein reale Spektrum in einem realen und einem imaginären Anteil vor (Gl. 3.14).

$$B_g(\nu) = \eta_0 \eta_B \int_{-\infty}^{\infty} I(x) e^{i2\pi \bar{\nu} x} e^{-i\varphi(\bar{\nu})} dx \quad (3.13)$$

$$B'(\bar{\nu}) = \operatorname{Re}(\bar{\nu}) + i \cdot \operatorname{Im}(\bar{\nu}) = B_g(\bar{\nu}) \cdot e^{-i\varphi(\bar{\nu})} \quad (3.14)$$

Die Folge einer falsch berechneten Phase ist eine asymmetrische Verzerrung der Emissionspeaks (s. z. B. *Griffiths und de Haseth*, [1986]). Eine Berechnung zu den Auswirkungen falsch bestimmter Phasen auf Linienintensität, Linienposition und deren Halbwertsbreite findet man in *Dana et al.* [1992].

Die Aufgabe der Phasenkorrektur besteht nun darin, das ursprüngliche Spektrum $B_g(\bar{\nu})$ aus diesem komplexen Spektrum zu berechnen. Dazu gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten, die von *Mertz* [1965] und *Forman* [1966] vorgeschlagen wurden:

Nach der Methode von *Mertz* [*Mertz*, 1965; *Mertz*, 1967] wird dazu zunächst ein kurzes doppelseitiges Interferogramm aufgenommen. Dabei wird davon ausgegangen, daß sich die Phase $\varphi(\bar{\nu})$ nicht sehr stark mit der Frequenz ändert und nur eine niedrige Auflösung benötigt wird (siehe Kap. 3.6 für den Zusammenhang zwischen Auflösung und Weglänge). Nach der Fouriertransformation des kurzen Interferogramms kann die Phase $\varphi(\bar{\nu})$ dann gemäß Gl. 3.15 aus dem imaginären und realem Anteil bestimmt werden.

$$\varphi(\bar{\nu}) = \arctan\left(\frac{\operatorname{Im}(\bar{\nu})}{\operatorname{Re}(\bar{\nu})}\right) \quad (3.15)$$

Das Spektrum $B_g(\bar{\nu})$ wird nun durch Multiplikation des komplexen Spektrums $B'(\bar{\nu})$ mit $e^{i\varphi(\bar{\nu})}$ bestimmt.

$$B_g(\bar{\nu}) = B'(\bar{\nu}) \cdot e^{i\varphi(\bar{\nu})} = \operatorname{Re}(\bar{\nu}) \cdot \cos(\varphi(\bar{\nu})) + \operatorname{Im}(\bar{\nu}) \cdot \sin(\varphi(\bar{\nu})) \quad (3.16)$$

3.4 Kalibrierung und Phasenkorrektur von FTIR-Emissionsspektren

Die IR-Emissionsspektren liegen nach der Aufnahme in einem unkalibrierten Zustand vor. Zur Analyse werden die Spektren $SK(\bar{\nu})$ eines nahezu idealen Schwarzkörpers unter gleichen experimentellen Bedingungen bei zwei Temperaturen T_w und T_k vermessen und diese zur Berechnung des kalibrierten Spektrums $K_g(\bar{\nu})$ nach Umstellung von Gl. 3.17 zu Gl. 3.18 herangezogen [Revercomb *et al.*, 1988]. $p_{\bar{\nu}}(T)$ bezeichnet dabei die nach Gl. 2.14 berechnete theoretische Schwarzkörperstrahlung. Eine Beschreibung der Phasenkorrektur und der Strahlungskomponenten des MIPAS-Spektrometers (s.u.) findet man in Weddigen *et al.* [1993].

$$\frac{B_g(\bar{\nu}) - SK_w(\bar{\nu})}{SK_w(\bar{\nu}) - SK_k(\bar{\nu})} = \frac{K_g(\bar{\nu}) - p_{\bar{\nu}}(T_w)}{p_{\bar{\nu}}(T_w) - p_{\bar{\nu}}(T_k)} \quad (3.17)$$

$$K_g(\bar{\nu}) = \frac{B_g(\bar{\nu}) - SK_w(\bar{\nu})}{SK_w(\bar{\nu}) - SK_k(\bar{\nu})} \cdot p_{\bar{\nu}}(T_w) - p_{\bar{\nu}}(T_k) + p_{\bar{\nu}}(T_w) \quad (3.18)$$

Die Phase $\varphi(\bar{\nu})$ des Spektrums sollte sich, wie in Abschnitt 3.3 erläutert, nur langsam mit der Wellenzahl ändern und linear sein.

Nach Brault [1987] ist die Größe eines Phasenfehlers $\delta\varphi$ jedoch abhängig vom Signal- zu Rausch-Verhältnis (S/N).

$$\delta\varphi \sim \frac{1}{(S/N)} \quad (3.19)$$

Da IR-Emissionsspektren eine sehr niedrige Intensität haben, ist eine Phasenbestimmung nach Mertz [1967] nur noch schlecht möglich. Abb. 3-3 zeigt die nach der Mertz-Methode bestimmte Phase eines Schwarzkörpers bei 323,15 K und die eines Emissionsspektrums der Atmosphäre, direkt davor aufgenommen. Abb. 3-4 zeigt die dazugehörigen Spektren, das Atmosphärenemissionsspektrum liegt bereits phasenkorrigiert vor.

Man erkennt den nicht linearen Verlauf der Phase des Atmosphärenemissionsspektrums. In Bereichen, in denen die Emission der Atmosphäre relativ groß ist (600-700 cm^{-1} , 1000 cm^{-1}) ist jedoch auch der Verlauf der Phase des Emissionsspektrums linear. Diese Bereiche kann man mit der Methode der differentiellen Phasenkorrektur zur Bestimmung der Phase auswerten [Höpfner, 1994]. Die Phase des Schwarzkörpers hingegen ist über den gesamten Bereich linear. Für die Phasenkorrektur des Atmosphärenemissionsspektrums kann die entsprechende Phase deswegen am besten aus den Interferogrammen der Schwarzkörper bestimmt werden. Dabei wird davon ausgegangen, daß sich die Phase

3.4 Kalibrierung und Phasenkorrektur von FTIR-Emissionsspektren

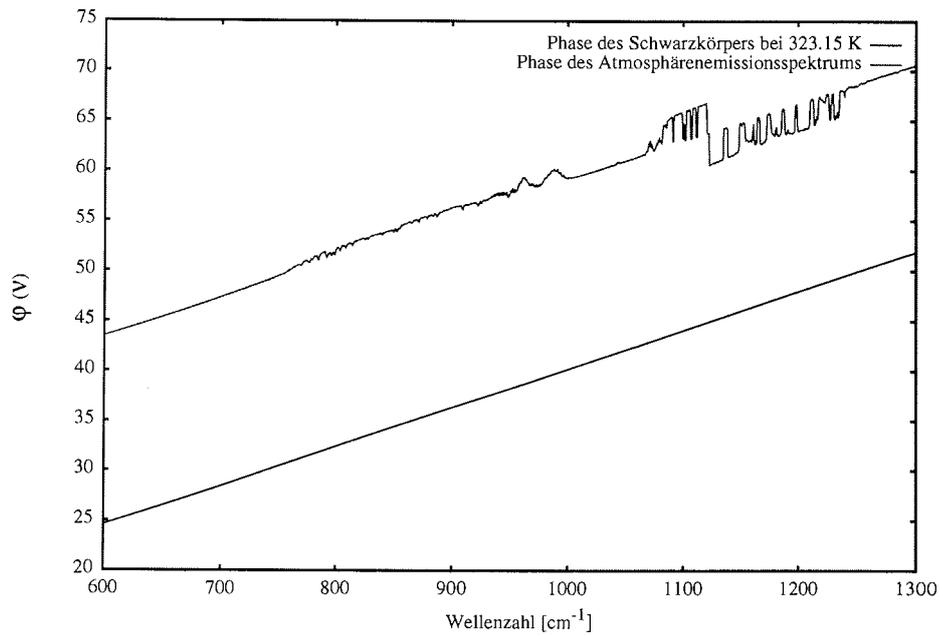


Abbildung 3-3 Phasenvergleich (Phasen vom 22.11.1995)

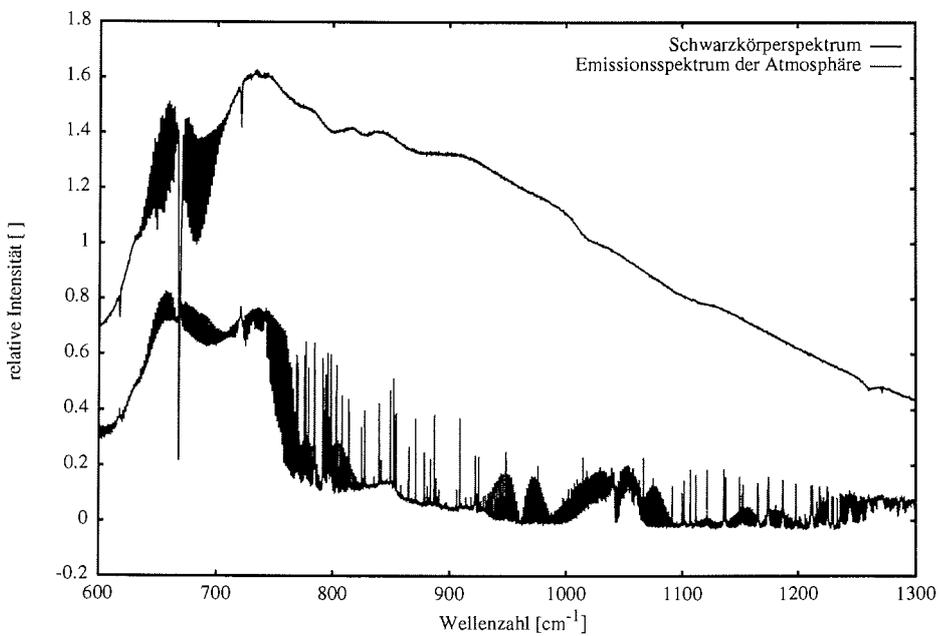


Abbildung 3-4 Emissionsspektren von Schwarzkörper und Atmosphäre (22.11.1995)

zwischen den Messungen der Schwarzkörper und den Atmosphärenmessungen nicht ändert.

Die Phasenkorrektur des Atmosphärenemissionsspektrums kann auf zwei verschiedene

Arten durchgeführt werden:

1. Mertzkorrektur mit der Schwarzkörperphase

Man transformiert zunächst das Interferogramm der Schwarzkörpermessung und speichert die Phase ab. Bei der Fouriertransformation des Atmosphäreninterferogramms wird dann in Gl. 3.16 auf diese abgespeicherte Phase zurückgegriffen. Dazu müssen die ZPD-Punkte in beiden Interferogrammen übereinstimmen, die Parameter beider Messungen (z. B. Auflösung, Strahlteiler) müssen auch die gleichen sein. Nach *Revercomb et al.* [1988] hat dieses jedoch den Nachteil, daß bei niedrigen Strahlungsintensitäten im Bereich von 600 bis 900 cm^{-1} die Strahlung des Strahlteilers nicht eliminiert wird. Die Strahlung des Strahlteilers kann berücksichtigt werden, indem ein zusätzlicher Strahlungsterm $S(\bar{\nu})$ mit einer eigenen Phasencharakteristik $\phi^S(\bar{\nu})$ verwendet wird (Gl. 3.20).

$$B_g(\bar{\nu}) = (B'(\bar{\nu}) + S(\bar{\nu}) \cdot e^{i\phi^S(\bar{\nu})}) \cdot e^{i\phi(\bar{\nu})} \quad (3.20)$$

Diese Strahlteileremission macht sich weniger bei hohen Eingangsintensitäten (Sonnen-, Mondabsorptionsspektrum) bemerkbar.

2. Kalibrierung und Phasenkorrektur durch Interferogrammsubtraktion

Im komplexen Schwarzkörperspektrum ist der gleiche Strahlungsterm enthalten, wie in Gl. 3.20. Subtrahiert man in Gl. 3.18 die Interferogramme und nicht die Spektren voneinander, so kürzt sich der Strahlungsbeitrag des Strahlteilers heraus. Das Differenzeninterferogramm kann danach mit Hilfe der Mertz-Phasenkorrektur in den Spektralraum transformiert werden.

Nach der Phasenkorrektur und der Kalibrierung erhält man ein Spektrum in absoluten Einheiten mit den Emissionen der häufigsten atmosphärischen Spurengase. Abb. 3-5 zeigt ein solches Spektrum, aufgenommen am 17.11.1995. Zur Verdeutlichung wurden Bereiche gekennzeichnet, in denen Emission wichtiger Spurengase stattfindet und theoretische Schwarzkörper mit Temperaturen berechnet, die der mittleren Temperatur der Stratosphäre und der Bodentemperatur entsprechen (s. Abschnitt 4.1.1).

Die Emissionsbanden von H_2O wurden nicht extra gekennzeichnet, da dessen Emissionsbanden gleichmäßig über das gesamte Spektrum verteilt liegen.

Um aus den Spektren Informationen über Spurengaskonzentrationen und Aerosoldichten zu erhalten, muß dieses Spektrum einer Analyse unterzogen werden, wie sie im Kapitel 4 beschrieben wird.

3.5 Anwendungen der FTIR-Emissionsspektroskopie

Sehr gute Übersichtsartikel zu Anwendungen der FTIR-Emissionsspektroskopie in Labormessungen sind von *DeBlase und Compton* [1991] und *Bernath* [1996] veröffentlicht worden. Grundlagen der infraroten Emissionsspektroskopie werden von *Huong* [1978] beschrieben.

Die ersten Versuche zur Aufnahme von infraroten Emissionsspektren mit einem

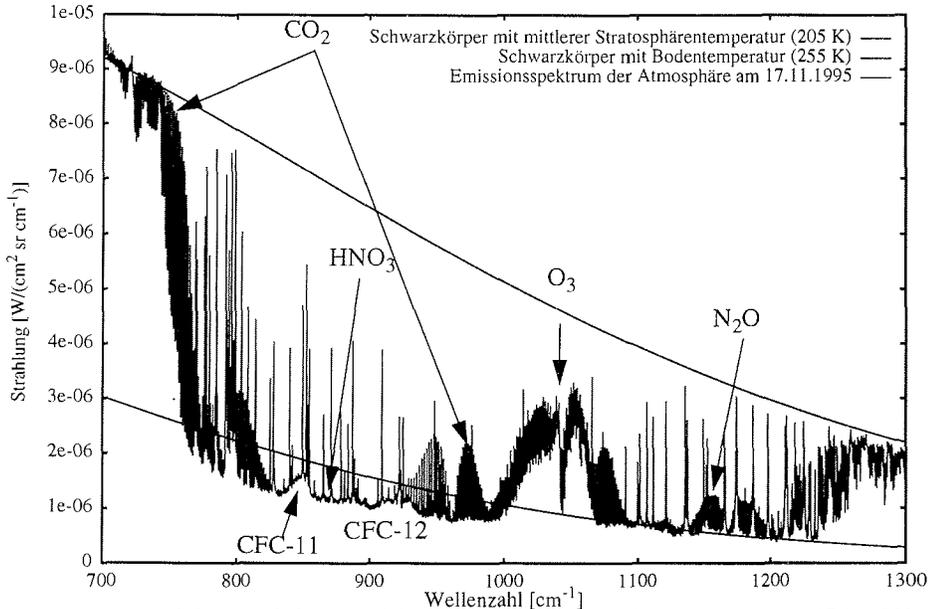


Abbildung 3-5 kalibriertes und phasenkorrigiertes Emissionsspektrum der Atmosphäre vom 17.11.1995

Michelson-Interferometer wurden von *Gebbie et al.* [1961] durchgeführt. Mit der weiteren Entwicklung der FTIR-Spektroskopie gelang es *Griffiths* [1972], von festen Stoffen im infraroten Bereich Emissionsspektren aufzunehmen, deren Temperatur im Umgebungsbereich lag. Denn die FTIR-Spektroskopie verfügt im Gegensatz zur Gitterspektroskopie über die zur Aufnahme solcher Art von Spektren notwendige höhere Empfindlichkeit im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums [*Griffiths*, 1977]. In einigen Fällen, so zum Beispiel beim Studium heißer Gase [*Frum et al.*, 1990], erweist sich die FTIR-Emissionsspektroskopie sogar geeigneter als die FTIR-Absorptionsspektroskopie.

Da man bei der IR-Emissionsspektroskopie nicht auf eine externe Strahlungsquelle angewiesen ist, wurde schon Anfang der siebziger Jahre deren Potential für die Fernerkundung der Atmosphäre erkannt [*Murcray et al.*, 1973]. Die Messungen führten sie jedoch mit einem gekühlten Gitterspektrometer durch. Die Auflösung betrug nur 6 cm^{-1} . Der Einfluß stratosphärischer Aerosole auf die Strahlung im Bereich des atmosphärischen Fensters (800 bis 1200 cm^{-1}) konnte ebenfalls untersucht werden [*Halperin und Murcray*, 1987]. Mit Hilfe der infraroten Emissionsspektroskopie gelang es auch, das extrem photolyseempfindliche N_2O_5 in der Atmosphäre nachzuweisen [*Blatherwick et al.*, 1989].

Mit der Einführung eines durch festes Kohlendioxid gekühlten Spektrometers (MIPAS-FT : Michelson-Interferometer für passive atmosphärische Sondierung) hielt jedoch auch auf diesem Gebiet die FTIR-Spektroskopie ihren Einzug [*Fischer*, 1992]. Diese Art von Spektrometern war speziell für die Messung von sehr schwach emittierenden Spurengasen in der Stratosphäre konstruiert worden. Dadurch gelang es, mehrere Spurengase gleichzeitig nachzuweisen, die eine Schlüsselstellung in der Chemie der polaren Stratosphäre einnehmen. So wurde die zeitliche Variabilität von ClONO_2 , HNO_3 und O_3 im Verlauf des polaren Winters durch flugzeuggestützte Messungen untersucht [*Blom et al.*, 1995]. Von *Echle* [1996] wurden Emissionsspektren einer auf einem Ballon montierten Variante (MIPAS-B) auch im Hinblick auf die optischen Eigenschaften und die Zusam-

mensetzung stratosphärischer Aerosole untersucht.

Eine der ersten bodengestützten Emissionsmessungen mit einem ungekühlten FTIR-Spektrometer stammt von *Evans und Puckrin* [1995], sie untersuchten jedoch nicht die Säulendichte einzelner Spurengase, sondern die Strahlungsbilanz der Atmosphäre. Die Messungen wurden auch nicht in der Arktis, sondern in mittleren Breiten durchgeführt. Von ihnen stammt auch eine einfache Methode zur Messung der IR-Emissionsspektren von Spurengasen im Labor [*Evans und Puckrin*, 1995b].

Van Allen et al. [1996] führten bodengestützte FTIR-Emissionsmessungen der antarktischen Atmosphäre aus, um Aussagen über die Säulendichte von HNO_3 und einiger anderer Spurengase zu erhalten.

FTIR-Emissionsmessungen, die sich mit der Validierung der Continuum-Emission in der Simulation beschäftigen, wurden von *Han et al.* [1997] im Pazifik durchgeführt.

Lubin und Simpson [1994] führten Untersuchungen zur Verschmutzung der Luft durch städtische Abgase mit Hilfe eines bodengestützten FTIR-Emissionsspektrometers durch und wiesen auf die Rolle der Aerosole hin. *Lubin* [1994] untersuchte auch die antarktische Atmosphäre mit diesem Spektrometer. Auch Untersuchungen zum tropischen Super-Treibhauseffekt und dessen Rolle in der Aufheizung der Ozeane wurden von ihm mit Hilfe dieses Spektrometers durchgeführt [*Lubin*, 1994a].

Schließlich wurden von *Smith et al.* [1993] die Strahlungseigenschaften von Wolken mit Hilfe der FTIR-Emissionsspektroskopie untersucht. Zusammen mit anderen führte er schon vorher Messungen mit demselben Spektrometer durch, die zum Ziel hatten, das Temperatur- und das Wasserhöhenprofil der Atmosphäre zu bestimmen [*Smith et al.*, 1990].

All diese Messungen haben jedoch den Nachteil, daß sie nie simultan mit Absorptionsmessungen durchgeführt wurden. Auch wurden sie nicht zur Bestimmung der optischen Dicke troposphärischen Aerosols eingesetzt.

Ein erst kürzlich entdecktes Einsatzgebiet der FTIR-Emissionsspektroskopie besteht in der flugzeuggestützten Messung von Waldbränden [*Worden et al.*, 1997]. Hier kann die FTIR-Emissionsspektroskopie durch die hohe Temperatur der zu untersuchenden Fläche problemlos eingesetzt werden. Im Gegensatz zu in-situ Messungen und entsprechenden Absorptionsmessungen kann die Emissionsmessung von jeder beliebigen Lage aus durchgeführt werden. Es gelang den Autoren in den Messungen, die Temperatur der Waldbrände und einige Konzentrationen der in größeren Mengen vorkommenden Spurengase (NH_3 , CO , CH_3OH , HCOOH und C_2H_4) zu bestimmen.

3.6 Apodisation

Im folgenden wird zur Vereinfachung angenommen, daß ein ideal symmetrisches Interferogramm vorliegt, eine Phasenkorrektur somit nicht notwendig ist.

Für den Fall, daß das Interferogramm von $-\infty$ bis ∞ aufgenommen werden könnte, würde die Fouriertransformation des Interferogramms das eingestrahlte Spektrum $B_g(\nu)$ liefern. Real kann ein Spektrum jedoch nur über den Weglängenbereich des beweglichen Spiegels aufgenommen werden. Nimmt man an, daß die Aufnahme des Interferogramms von $-\Delta$ bis Δ erfolgt, so läßt sich folgende Funktion definieren, mit der das ursprüngliche Interferogramm $I(x)$ multipliziert wird:

$$D(x) = 1 \Rightarrow -\Delta \leq x \leq \Delta \quad (3.21)$$

$$D(x) = 0 \Rightarrow x > |\Delta|. \quad (3.22)$$

$D(x)$ wird als Rechteckfunktion bezeichnet. Damit erhält man aus Gl. 3.10

$$B_e(v) = \eta_0 \eta_B \int_{-\infty}^{\infty} I(x) D(x) \cos 2\pi v x dx. \quad (3.23)$$

Die Fouriertransformierte eines Produkts zweier Funktionen wird berechnet aus der Faltung der beiden einzelnen fouriertransformierten Funktionen. Die Fouriertransformation von $I(x)$ liefert das reale Spektrum, während die Fouriertransformation von $D(x)$ die sogenannte sinc-Funktion $f(v)$ ergibt (Gl. 3.24).

$$f(v) = \frac{2\Delta \sin(2\pi v \Delta)}{2\pi v \Delta} \equiv 2\Delta \operatorname{sinc}(2\pi v \Delta). \quad (3.24)$$

Die sinc-Funktion erweist sich in vielen Fällen jedoch als nicht optimal, insbesondere wegen der sehr starken Nebenschwinger am Maximum (s. Abb. 3-6). Besser ist in vielen Fällen die Apodisation mit der triangularen Funktion, die über die Gleichungen 3.25 und 3.26 definiert ist.

$$A_1(x) = 1 - \frac{|x|}{\Delta} \Rightarrow -\Delta \leq x \leq \Delta \quad (3.25)$$

$$A_1(x) = 0 \Rightarrow x > |\Delta| \quad (3.26)$$

Die Fouriertransformation von $A_1(x)$ ergibt dann $f_1(v)$

$$f_1(v) = \Delta \frac{(\sin(\pi v \Delta))^2}{(\pi v \Delta)^2} = \Delta (\operatorname{sinc}(\pi v \Delta))^2. \quad (3.27)$$

Abb. 3-6 zeigt die beiden Apodisationsfunktionen. Angenommen wurde hierbei eine monochromatische Linie bei 810 cm^{-1} mit einer Amplitude von 1, der Spiegelweg beträgt in beiden Fällen 9 cm. Das entspricht einer Auflösung von $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Die Nebenschwinger sind durch die triangulare Apodisation sehr viel geringer geworden. Deswegen wurde im Rahmen dieser Arbeit die triangulare Funktion als Apodisationsfunktion gewählt. Ein weiterer Vorteil der triangularen Funktion besteht darin, daß die Faltungsfunktion analy-

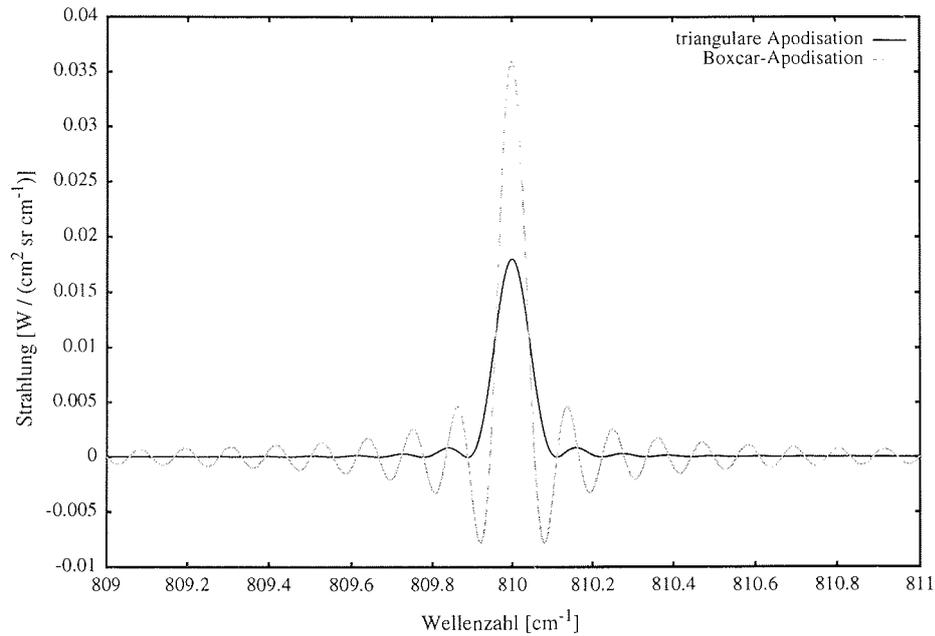


Abbildung 3-6 Vergleich von Boxcar und triangularer Apodisation, Spiegelweg 9 cm

tisch lösbar ist. Je größer der Spiegelweg Δ des beweglichen Arms innerhalb des Interferometers, desto besser ist die Auflösung des Spektrums, da die Halbwertsbreite der sinc-Funktion umgekehrt proportional zur Größe von Δ ist (Gl. 3.27).

Abb. 3-7 und Abb. 3-8 zeigen den Einfluß der Apodisation auf ein typisches simuliertes Atmosphärenemissionsspektrum (vom 15.11.1995). Wie aus Abb. 3-7 ersichtlich, macht sich die Apodisation aufgrund der Druckverbreiterung weniger bei stark emittierenden Gasen in der Troposphäre bemerkbar (hier z.B. H_2O im Bereich von 864 bis 866 cm^{-1}). Einen großen Einfluß übt die Apodisation vor allen Dingen auf stratosphärische Emissionen mit schmalen Halbwertsbreiten aus (s. Abb. 3-8).

3.6 Apodisation

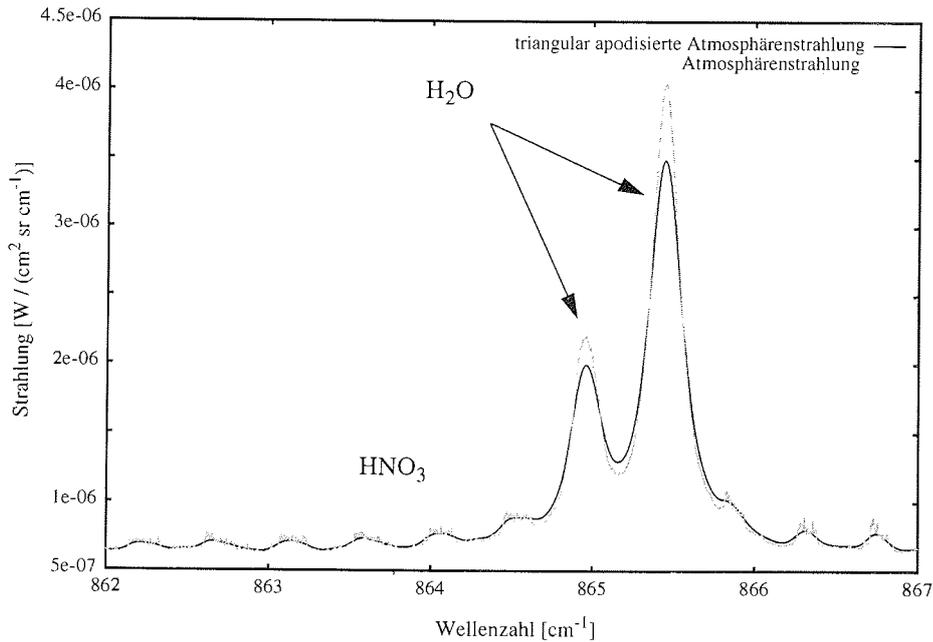


Abbildung 3-7 Einfluß triangulärer Apodisation. Gezeigt sind zwei starke H₂O-Emissionsbanden und mehrere HNO₃-Emissionsbanden. Die Auflösung beträgt in diesem Fall 0,1 cm^{-1} , das entspricht einem Spiegelweg von 9 cm.

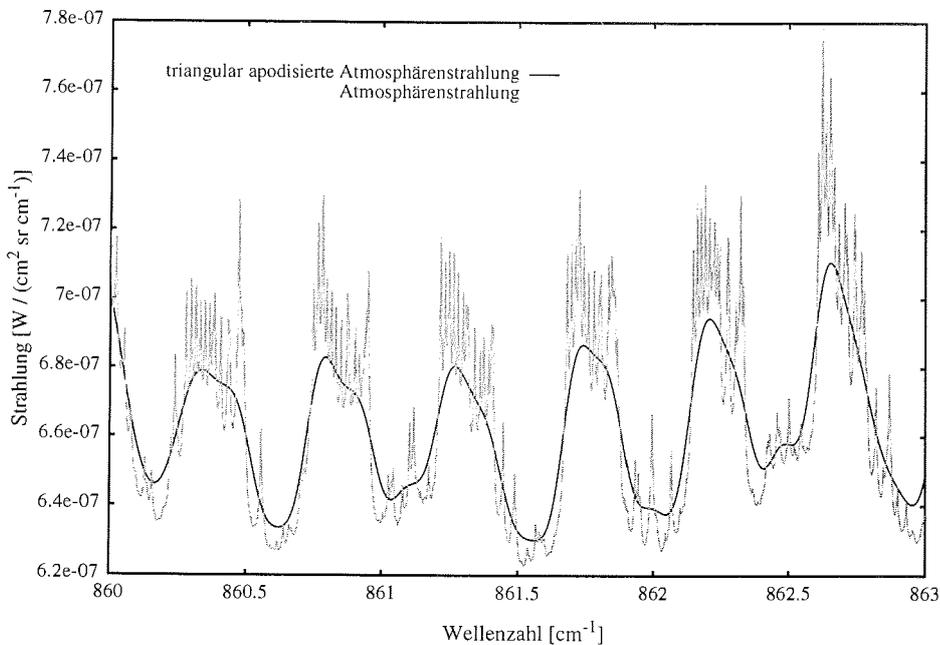


Abbildung 3-8 Einfluß triangulärer Apodisation auf HNO₃-Emissionsbanden (0,1 cm^{-1} Auflösung).

3.7 Prinzipieller Aufbau und Funktionsprinzip der verwendeten FTIR-Spektrometer

3.7.1 Die Spektrometer IFS-120M und IFS-120HR der Firma BRUKER

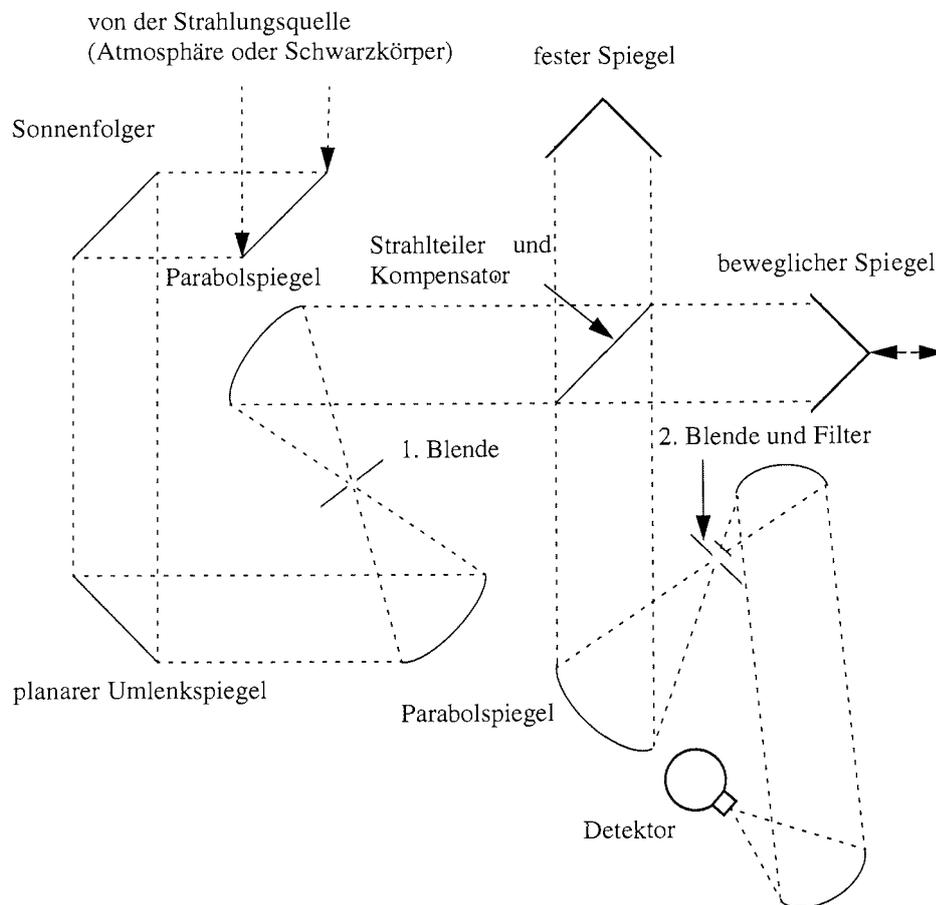


Abbildung 3-9 prinzipieller Aufbau der Spektrometer IFS-120M und IFS-120HR

Abb. 3-9 zeigt den prinzipiellen Aufbau der verwendeten hochauflösenden Spektrometer. Die maximal erreichbare Auflösung beträgt beim IFS-120 M 0.0035 cm^{-1} und beim IFS-120HR 0.0025 cm^{-1} . Die Emissionsmessungen wurden immer im Wechsel Atmosphäre/Schwarzkörper aufgenommen. Als Detektor wurde ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter MCT-Detektor verwendet (Mercury-Cadmium-Tellurium-Detektor, also ein aus der Legierung Quecksilber-Cadmium-Tellur gefertigtes Detektorelement). Als Schwarzkörper kam ein kommerzieller, von der Firma MINARAD gefertigter Schwarzkörper zum Einsatz, der im Bereich von 323 K bis zur Umgebungstemperatur temperierbar war. Die Messungen mit dem IFS-120 M wurden im Winter 1995/1996 durchgeführt. Mit dem IFS-120HR wurde in NyÅlesund ab dem Sommer 1996 gemessen.

Die Auflösung der Spektren betrug $0,1 \text{ cm}^{-1}$ bei triangularer Apodisation. Die Meßzeit der atmosphärischen Emissionsspektren betrug im Mittel eine Stunde, die der Schwarzkörper 5 Minuten. Nach Aufnahme des atmosphärischen Emissionsspektrums wurden die Schwarzkörper bei verschiedenen Temperaturen vermessen.

3.7.2 Aufbau des Laborspektrometers IFS-66v

Während man sich bei Emissionsmessungen der Atmosphäre den Strahlungscontrast der Atmosphäre gegen den kalten Hintergrund (Weltall) zunutze machen kann, muß bei Emissionsmessungen im Labor ein auf hinreichend tiefe Temperaturen gekühlter Schwarzkörper für den Kontrast sorgen. Abb. 3-10 zeigt den im Labor verwendeten Aufbau.

Da der Schwarzkörper über ein Rohr mit der zu vermessenden Gaszelle verbunden ist,

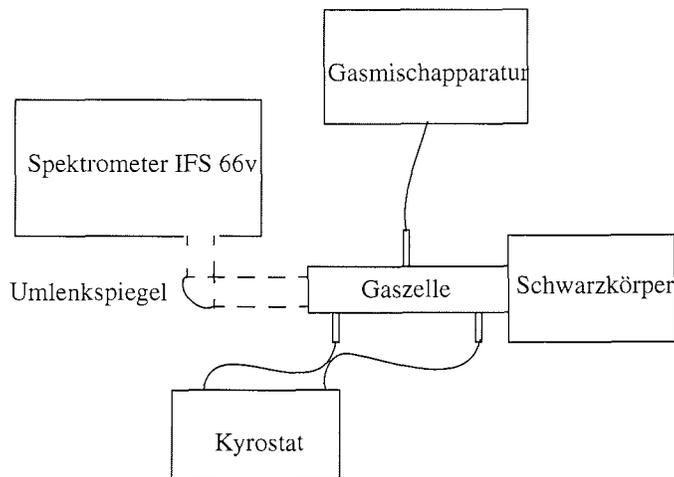


Abbildung 3-10 Laboraufbau zur Messung von IR-Emissionsspektren

läßt dieser sich bis zu den Temperaturen von flüssigem Stickstoff abkühlen, ohne daß Kondensationsprozesse auftreten. Dadurch wird ein kalter Hintergrund erzeugt, mit dem auch Emissionsspektren bei Raumtemperatur vermessen werden können. Die Fenster der Gaszelle sind aus Silberchlorid gefertigt, da diese im Bereich von 600 bis 1300 cm^{-1} für Strahlung durchlässig sind. Der Schwarzkörper wurde von innen mit einem schwarzen Lack der Firma Mankiewicz bestrichen. Der Gesamtemissionsgrad dieser Beschichtung wurde von *Lohrengel und Hohn* [1990] untersucht und liegt bei 0.95 .

Die Gaszelle ist zum einen zur Temperierung mit einem Kryo-Stat verbunden, zum anderen mit einer Gasmischapparatur. Mit dieser Gasmischapparatur kann ein bestimmter Partialdruck des zu untersuchenden Gases eingestellt werden. Danach wird der Gesamtdruck innerhalb der Gaszelle mit Hilfe von Helium auf Umgebungsdruck eingestellt.

Zur Kalibrierung werden die Spektren des Schwarzkörpers bei Raumtemperatur und bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff vermessen.

Die Emissionsmessungen der Spurengase wurden halbstündlich aufgenommen und untereinander verglichen. Wenn sich keine Veränderungen hinsichtlich der Emissionsintensität ergaben, wurden die Interferogramme nachträglich aufaddiert.

Kapitel 4

Simulation von IR-Emissionsspektren

4.1 Atmosphärischer Strahlungstransfer

4.1.1 Die Schichtung der polaren Atmosphäre

Die Atmosphäre wird gemäß dem Temperaturverlauf in mehrere Bereiche eingeteilt. Abb. 4-1 zeigt einen für den polaren Winter typischen Temperaturverlauf für die untere polare arktische Atmosphäre, gemessen am 17.02.1997.

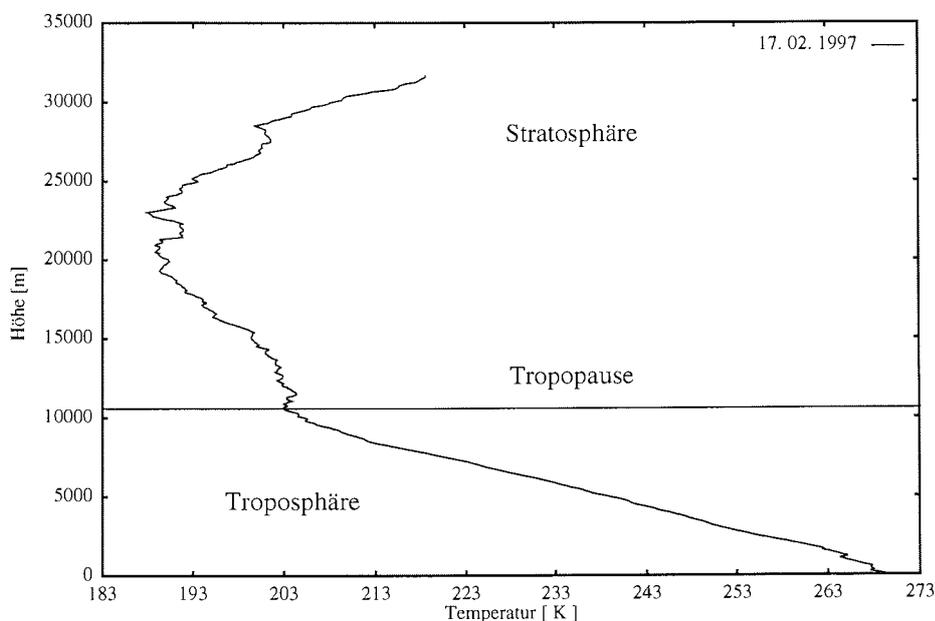


Abbildung 4-1 Temperaturprofil der polaren Atmosphäre am 17.02.1997

Die Schichtung beginnt zunächst mit der *Troposphäre*. In der Troposphäre kühlt sich die Atmosphäre relativ stark ab. Sie reicht in Höhen von bis zu 15 km, in polaren Breiten ist diese Höhe abhängig von der Jahreszeit. Im Winter nimmt die Höhe der Troposphäre auf bis zu 7-8 km ab. Dies wird durch diabatische Absinkbewegungen des polaren Wirbels verursacht. Sobald der Temperaturgradient bis auf einen genügend kleinen Wert abgefallen ist, schließt sich die unendlich dünne *Tropopause* an. Darauf folgt die *Stratosphäre*,

hier kommt es aufgrund der Strahlungsabsorption von Ozon wieder zu einer Erwärmung, die Stratosphäre erreicht Höhen von bis zu 60 km. In der *Mesosphäre* kühlt sich die Atmosphäre schließlich wieder ab.

4.1.2 Berechnung des Strahlungstransfers

Zur Berechnung der den Boden erreichenden Strahlung wird die Atmosphäre zunächst in verschiedene Schichten mit konstantem Druck und konstanter Temperatur eingeteilt. Durch Radiosonden ermittelte Druck- und Temperaturwerte fließen dabei zur Berechnung der mittleren Temperatur und des mittleren Drucks jeder Schicht ein. Wie in Abb.

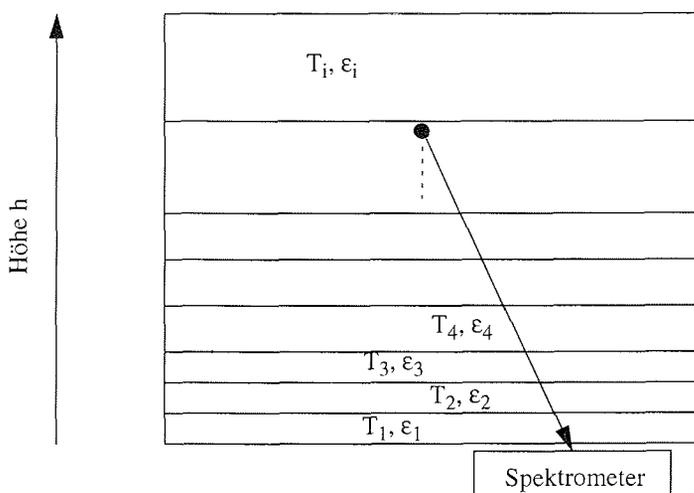


Abbildung 4-2 Schichtungsunterteilung der Atmosphäre für die Simulation

4-2 dargestellt, werden dabei die unteren Schichten in kleinere Intervalle eingeteilt, als die oberen Schichten der Atmosphäre. Dies liegt darin begründet, daß sich Veränderungen der Temperatur und der Konzentration der Spurengase in den unteren Schichten auf die infraroten Emissionsspektren stärker bemerkbar machen, als in den oberen Schichten, da die molekulare Emission aufgrund des im Vergleich zu höheren Schichten größeren Drucks sehr viel höher ist. Die höhere Temperatur in den unteren Schichten ist ebenfalls für die Schichtungseinteilung maßgeblich.

Unter der Annahme, daß sich jede einzelne Schicht im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht befindet, ist die Emission $S_i(\bar{\nu})$ einer einzelnen Schicht i gemäß Abschnitt 2.2 als das Produkt der Emissivität $\epsilon(\bar{\nu})$ und der Strahlung $p_{\bar{\nu}}(T_i)$ eines Schwarzkörpers mit der Temperatur T der Schicht gegeben [deBlase und Compton,1991].

$$S(\bar{\nu}) = p_{\bar{\nu}}(T_i) \cdot \epsilon(\bar{\nu}) \tag{4.1}$$

Bevor die in der Schicht i emittierte Strahlung jedoch zum Spektrometer gelangt, wird sie von jeder unter ihr liegenden Schicht durch deren Transmittanz t geschwächt. Für nicht-reflektierende Gase ist die Transmittanz $t = 1-\epsilon$.

Damit gilt für die am Boden registrierte Strahlung $S_1(\bar{\nu})$ [Beer, 1992]:

$$S_1(\bar{\nu}) = (1 - t_1) \cdot p_{\bar{\nu}}(T_1) \quad (4.2)$$

$$+ (1 - t_2) \cdot p_{\bar{\nu}}(T_2) \cdot t_1 + (1 - t_3) \cdot p_{\bar{\nu}}(T_2) \cdot t_1 \cdot t_2 + \dots + (1 - t_i) \cdot p_{\bar{\nu}}(T_{2i}) \cdot \prod_1^{i-1} t_j.$$

Die Simulation muß diesen Strahlungstransfer zunächst idealerweise mit einer möglichst genauen Auflösung durchführen und dabei auch die in Abschnitt 2.3 beschriebenen Linienverbreiterungsmechanismen berücksichtigen. Die den Boden erreichende Strahlung wird dann mit der Instrumentenfunktion gefaltet und daraus das theoretisch zu erwartende Emissionsspektrum berechnet.

Im Rahmen dieser Dissertation wurde die Berechnung der Emissionsspektren mit dem Programm FASCOD3 (**F**ast **A**tmospheric **S**ignature **C**ode, Ver. 3, [Clough *et al.*, 1989]) auf UNIX-Ebene durchgeführt. Es handelt sich bei FASCOD3 um ein Modell bzw. Computerprogramm für die beschleunigte monochromatische Berechnung der spektralen Transmission und Strahlung speziell für atmosphärische Situationen. Es wird eine kugelförmig geschichtete Atmosphäre angenommen. Weiterhin wird für die Linienverbreiterung eine voigt-linienförmige Funktion vorgegeben, auch Kontinuummmission und -absorption wird berücksichtigt. Es ist sowohl möglich mit verschiedenen Modellatmosphären zu rechnen, als auch explizit die Spurengaskonzentrationen für jede Schicht vorzugeben. Es wird dabei vorausgesetzt, daß sich jede Schicht im lokalen thermischen Gleichgewicht befindet. Die Berechnung von Aerosolen, Wolken und Regen kann in den Strahlungstransfer einbezogen werden.

Die spektroskopischen Parameter für die Berechnung der Emission werden aus der Datenbank HITRAN96 [Brown *et al.*, 1996] herausgelesen. Die HITRAN96-Datenbank ist eine Erweiterung bzw. Überarbeitung der HITRAN86- und HITRAN92-Datenbanken. Sie berücksichtigt zur Zeit 31 Moleküle zusammen mit den dazugehörigen isotopischen Verbindungen und erstreckt sich über einen spektralen Bereich von 0 bis 23000 cm^{-1} . In der Datenbank werden nur die Moleküle berücksichtigt, die von Interesse für atmosphärische Berechnungen sein könnten. Sie erfaßt die zur Berechnung der atmosphärischen Emission nötigen Parameter, wie z.B. die Linienlage und -intensität, die Übergangswahrscheinlichkeit, die Druckverbreiterungskoeffizienten und die energetischen Lagen des Grund- und Anregungszustands.

In die Berechnung fließen die täglichen Radiosondenaufstiege (mit der Messung des Druck- und Temperaturprofils) und die nächsten Ozonsondenaufstiege ein. Da die Radiosonde nur bis zu Höhen von ca. 30 km fliegt, wird für das darüber befindliche Temperaturprofil ein Standardprofil angenommen. Der dadurch auftretende Fehler ist hinreichend gering, da die oberhalb von 30 km emittierte Strahlung nur zu einem sehr geringen Bruchteil die Erdoberfläche erreicht. In die Simulation fließen die Druck- und Temperaturdaten über 41 Schichten ein. FASCOD3 erzeugt daraus dann ein eigenes Profil, welches von der Temperaturdifferenz von Schicht zu Schicht abhängt. Je größer die Temperaturvariation in der Atmosphäre, desto mehr Schichten müssen für die Simulation berechnet werden. FASCOD3 wird vorgegeben, daß der Temperaturunterschied von Schicht zu Schicht nicht mehr als 2 K betragen soll, um die Strahlungstransferrechnung zu optimieren.

Die am Boden registrierte Strahlung hängt auch vom Blickwinkel in die Atmosphäre ab. Dieser Blickwinkel wird durch den Zenithwinkel beschrieben. Ein Zenithwinkel von 0° entspricht einem Blick senkrecht nach oben, einer von 90° dem Blick parallel zur Erdoberfläche. Bei sehr hohen Zenithwinkel ist die am Boden registrierte Strahlung größer als bei niedrigen Zenithwinkeln, da der Weg durch die Atmosphäre länger wird. Dieses Verhalten wird durch den Luftmassenfaktor beschrieben. Einem hohen Zenithwinkel entspricht ein hoher Luftmassenfaktor.

Nimmt man vereinfachend an, daß der Brechungsindex der Luft 1 beträgt, so gilt für den Luftmassenfaktor A im Verhältnis zu dem Zenithwinkel α :

$$A = \frac{1}{\cos \alpha}. \quad (4.3)$$

Der Zusammenhang zwischen Luftmassenfaktor und Zenithwinkel ist in Abb. 4-3 aufgetragen. Bei hohen Zenithwinkeln (größer als 80 Grad) ist Formel 4.3 aufgrund der Atmosphärenbrechung nicht mehr anwendbar.

Die Konzentrationen der Spurengase in den Schichten wird in Volumenmischungsverhält-

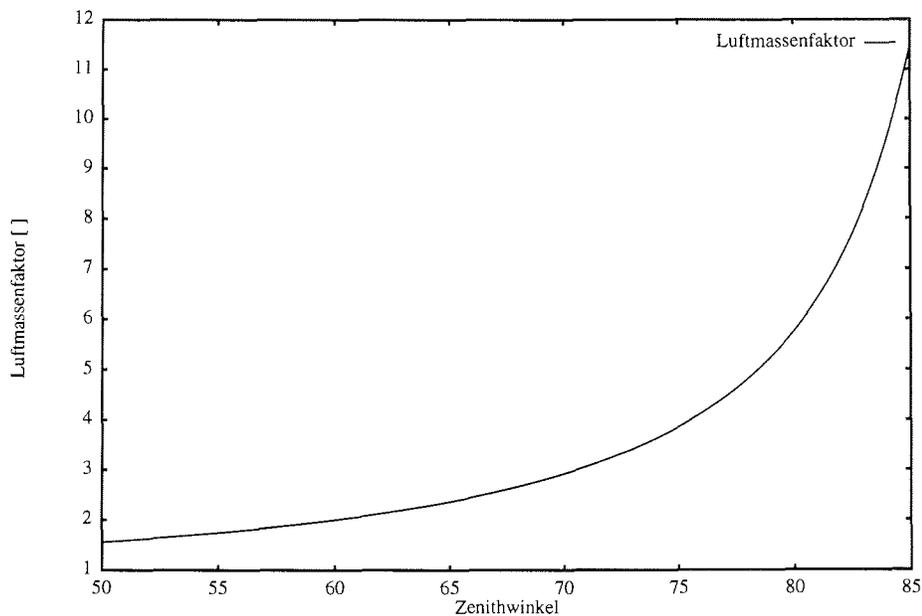


Abbildung 4-3 Zusammenhang zwischen Luftmassenfaktor und Zenithwinkel

nissen angegeben. Das Volumenmischungsverhältnis ist das Verhältnis der Volumina des betreffenden Spurengases bei den vorherrschenden Druck- und Temperaturbedingungen zum Gesamtvolumen. Für die untere Troposphäre wird das Volumenmischungsverhältnis von H_2O aus Radiosondenaufstiegen gewonnen. Abb. 4-4 bis Abb. 4-6 zeigen die in dieser Arbeit verwandten Höhenprofile der Spurengaskonzentrationen (Mischungsprofil) für ein im Winter typisches Szenario am 15.11.1995.

Da der Zeitpunkt des Radiosondenaufstiegs nicht immer mit dem der Emissionsmessung

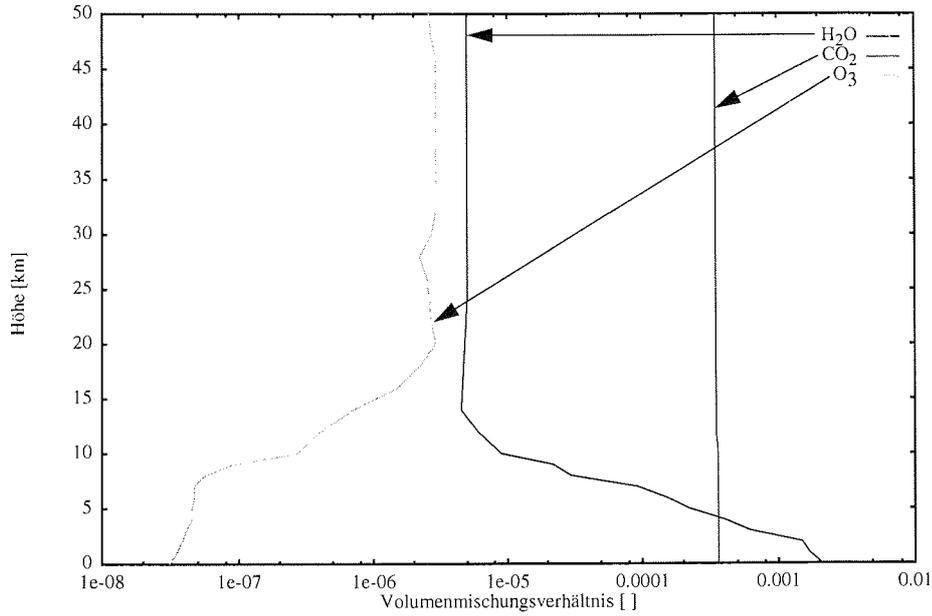


Abbildung 4-4 Mischungprofile für H₂O, CO₂ und O₃

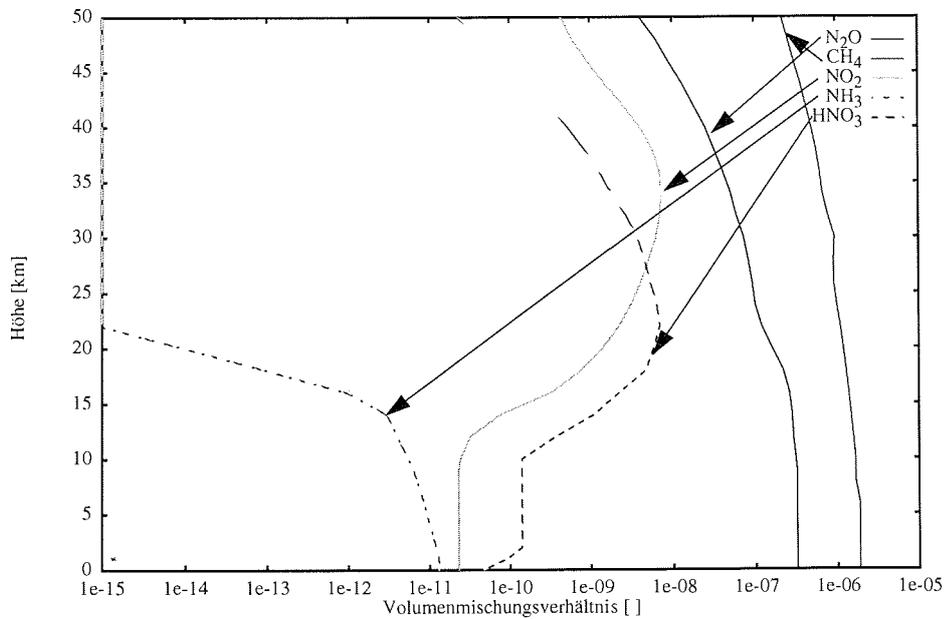


Abbildung 4-5 Mischungprofile für N₂O, CH₄, NO₂, NH₃ und HNO₃

übereinstimmt, ist in sehr vielen Fällen eine Manipulation des ursprünglichen Wassermischungsprofils notwendig.

In die Berechnung werden die Volumenmischungsverhältnisse der wichtigsten troposphärischen und stratosphärischen Spurengase (soweit sie nicht über Sonden gemessen wurden) als Standardprofile berücksichtigt. Das sind H₂O, CO₂, O₃, N₂O, CH₄,

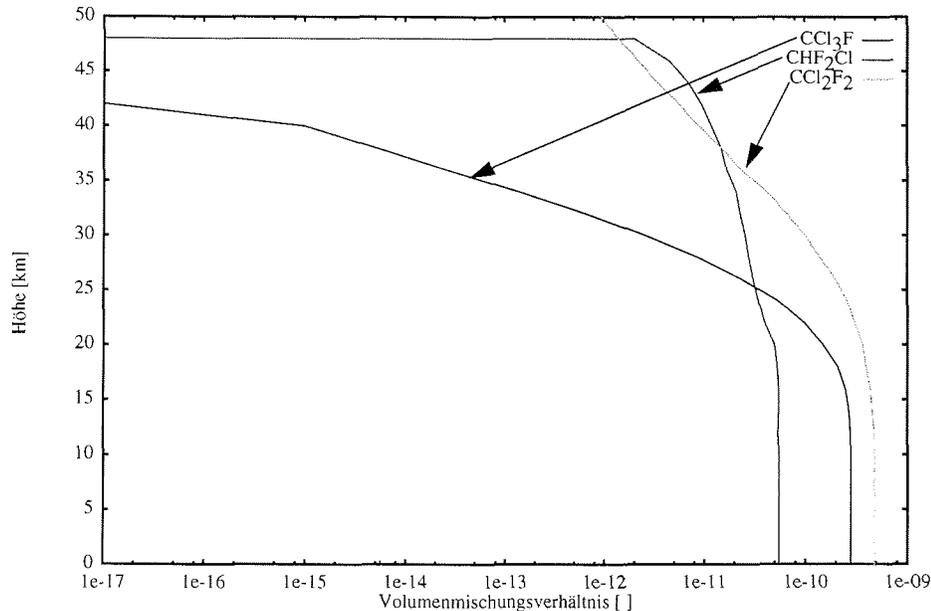


Abbildung 4-6 Mischungsprofile für CCl_3F , CHF_2Cl und CCl_2F_2

NO_2 , NH_3 , HNO_3 und die FCKW CCl_3F , CHF_2Cl und CCl_2F_2 .

4.1.3 Einfluß der Kontinuumabsorption und der Kontinuumemission von H_2O

H_2O emittiert nicht nur diskret bei einzelnen Wellenlängen, sondern zeigt auch eine nur schwach wellenlängenabhängige kontinuierliche Emission und Absorption im infraroten Bereich, verursacht durch das H_2O -Kontinuum. Dessen Emissivität ist nicht nur von dem Volumenmischungsverhältnis des Wassers, sondern auch von der Temperatur abhängig [Clough, 1993]. Die physikalische Natur der Kontinuumemission ist noch nicht geklärt. Eine Theorie [Roberts et al., 1976] geht davon aus, daß es sich um Ausläufer der sehr starken H_2O -Banden im fernen infraroten Bereich ($33\text{-}300\text{ cm}^{-1}$) handelt. Eine andere Theorie besagt, daß die Kontinuumemission durch H_2O -Dimerbildung erklärt werden kann [Ma und Tipping, 1992]. Beide Theorien liefern jedoch letztendlich ähnliche Aussagen, wie die Kontinuumemission in Simulationen zu berücksichtigen ist.

Die Kontinuumemission wird danach in zwei Komponenten unterteilt:

1. Eine Komponente ist abhängig vom Quadrat des Partialdrucks von H_2O . Diese Komponente wird als Eigenverbreiterungskontinuum bezeichnet.

2. Die andere Komponente ist abhängig vom Produkt der Partialdrücke von H_2O und dem Partialdruck der trockenen Luft. Sie wird als Fremdverbreiterungskontinuum bezeichnet.

Da der H_2O -Partialdruck sehr stark mit der Höhe abnimmt, Stickstoff als die Hauptkomponente jedoch bis in die obere Stratosphäre einen konstanten Partialdruck aufweist, ist der Einfluß des Eigenverbreiterungskontinuums vor allen Dingen in der unteren Troposphäre dominant, während der Einfluß des Fremdverbreiterungskontinuums in der mittleren bis oberen Troposphäre von größerer Wichtigkeit wird.

Der Einfluß der Kontinuumabsorption und -emission wird ebenfalls von FASCOD3 berücksichtigt. Zugrunde liegen dabei Messungen von Burch und Alt [1984], die in einer

Langwegabsorptionszelle die Absorption von Wasserdampf untersuchen.

Abb. 4-7 zeigt zum Vergleich zwei theoretische IR-Emissionsspektren von H_2O . Dabei wurde eine Schicht mit einer Länge von einem Kilometer und einem Volumenmischungsverhältnis von $1.73 \cdot 10^{-3}$ für H_2O berechnet. Der Gesamtdruck betrug 1013 mbar, die Temperatur 298 K, die Berechnung erfolgte jeweils mit und ohne Kontinuumeinfluß. Man erkennt zunächst, daß sich die Basislinie des Emissionsspektrums durch den Einfluß der Kontinuumemission angehoben hat.

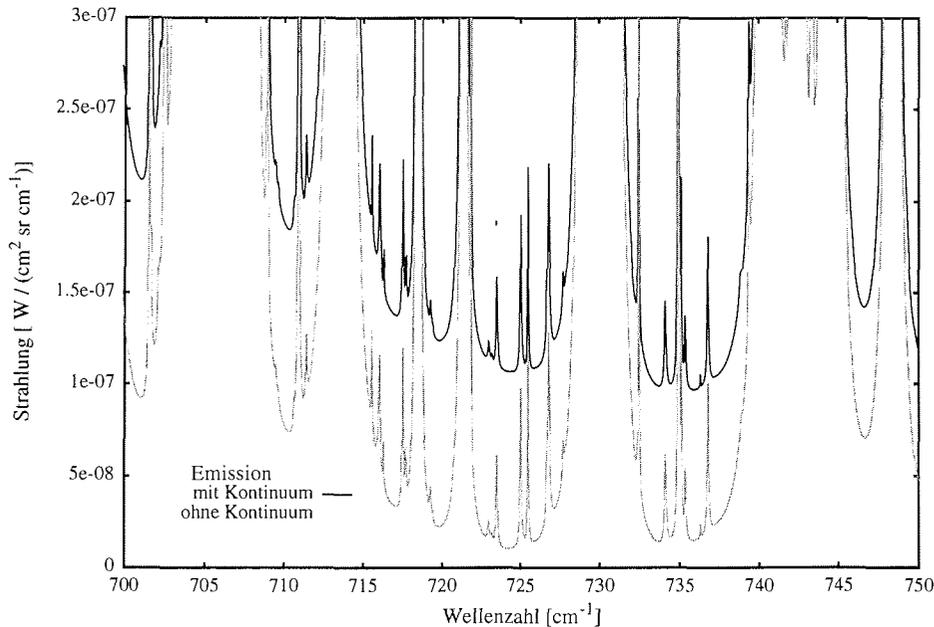


Abbildung 4-7 Berechnung der Emission von H_2O mit und ohne Kontinuumemission

Außerdem haben sich die Integrale aller Emissionspeaks aufgrund der Kontinuumsabsorption verringert. Dieser Sachverhalt wird durch Abb. 4-8 deutlicher, in der die Differenz zwischen den beiden Simulationen (Differenz der Emissionen mit und ohne Kontinuum) berechnet wurde.

4.2 Bestimmung der Säulendichten von Spurengasen

Zur Bestimmung der Säulendichten wurde das Programm BACKFIT entwickelt, dessen Flußschema in Abb. 4-9 skizziert ist.

Nach Einlesen der Standardspurengaskonzentrationen, einer Aerosolverteilung (berechnet durch das Programm BACKAERO, Abschnitt 4.3) und der Druck- und Temperaturverhältnisse wird die Simulation FASCOD3 in einem durch das Programm vorgegebenen Bereich durchgeführt. FASCOD3 kann zwar eine trianguläre Apodisationsfunktion berechnen, es zeigte sich jedoch in mehreren Simulationen, daß diese nicht exakt genug berechenbar ist und zudem numerische Fehler auftraten, die das Ergebnis des Programms verfälschten. Deswegen wird die Simulation ohne eine Faltungsfunktion durchgeführt und das monochromatische Ergebnis (ein Spektrum, welches mit einem idealen Spektrometer aufgenommen worden wäre) im nachhinein mit der Instrumentenfunktion gefaltet.

Das Ergebnis dieser Berechnung kann nun mit dem Experiment verglichen werden. Da

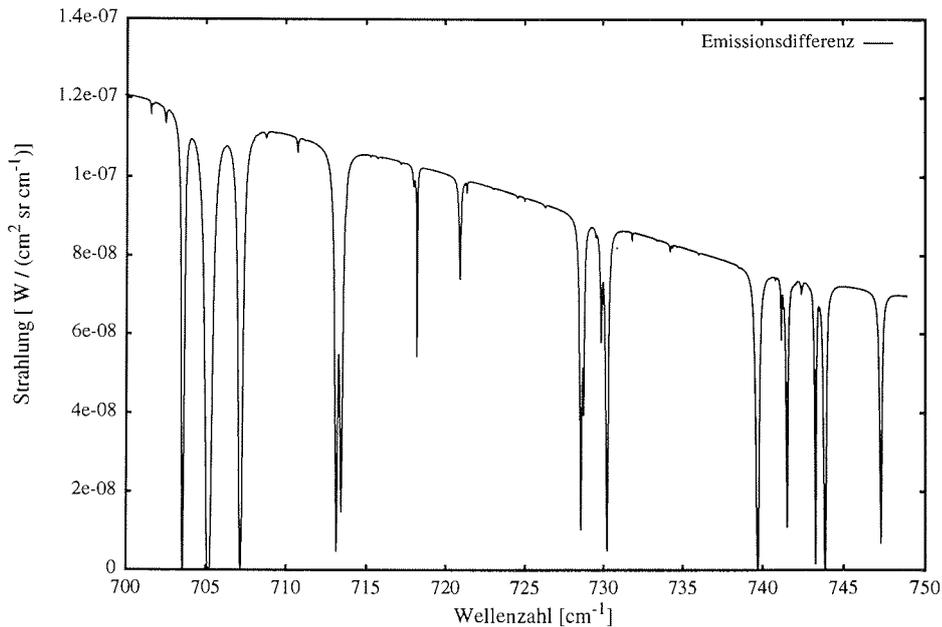


Abbildung 4-8 Differenz der Berechnungen mit und ohne Kontinuum

mit dem Programm BACKAERO nur die Konzentration eines Spurengases manipuliert werden kann, müssen für dieses Gas Bereiche ausgewählt werden, in denen Emission größtenteils nur durch dieses Spurengas stattfindet. Diese Bereiche werden dem Programm BACKFIT durch eine Liste vorgegeben. Die Emissionsbanden des Gases in der Simulation und dem Experiment werden nun integriert und durcheinander dividiert. Man erhält daraus einen Faktor, mit dem die Mischungsverhältnisse des Spurengases in der gesamten Höhe multipliziert werden. Die Integration erfolgt dabei durch Anwendung der Tangentenformel. Abb. 4-10 verdeutlicht dieses Vorgehen.

Da die Multiplikationsfaktoren von mehreren Banden eines Gases stammen, die unterschiedliche Emissionsintensitäten aufweisen können, wird der Multiplikationsfaktor mit der Höhe des Integrals einer Bande gewichtet.

Für ein gegebenes Volumen eines Spurengases mit konstanter Temperatur würde man erwarten, daß diese Iteration nur ein einziges Mal durchgeführt werden müßte. Da in der Atmosphäre jedoch ein Temperaturprofil existiert und andere Spurengase im betreffenden Bereich (wenn auch weniger stark) emittieren können, benötigt das Programm ca. 3-4 Durchläufe, bis Konvergenz erreicht ist. Dieses hängt aber auch sehr stark von den vorgegebenen Anfangsparametern ab. Speziell bei der Bestimmung der HNO_3 -Säulendichte ist es auch wichtig, die am nächsten liegenden H_2O -Banden genau analysiert zu haben, da deren Ausläufer die HNO_3 -Banden sehr stark beeinflussen.

Die Iterationen werden solange wiederholt, bis der Faktor sich nicht mehr als 0.8 % ändert.

4.3 Simulation von Aerosolen in IR-Emissionsspektren

Wie in Abschnitt 1.2 gezeigt wurde, sind in der arktischen Atmosphäre auch Aerosole vorhanden, welche die am Boden registrierte Strahlung durch Absorption, Emission und Streuung beeinflussen. Da die am Boden registrierte Strahlung der Aerosole aus verschie-

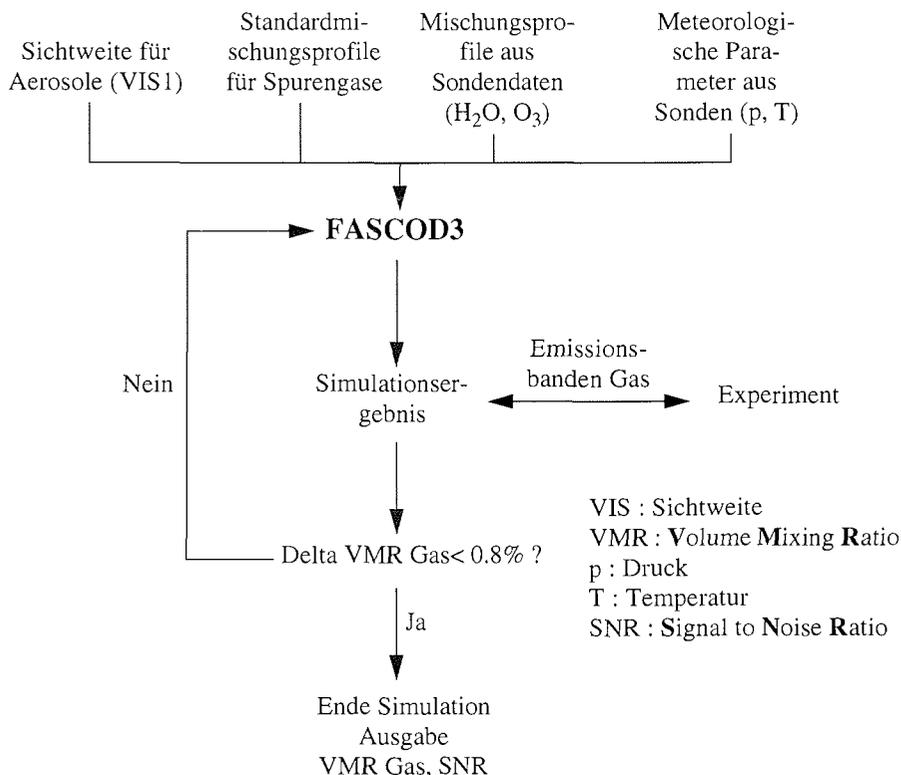


Abbildung 4-9 Flußschema des Programms BACKFIT

denen Schichten stammt, ist für die Aerosolemission ebenfalls ein Strahlungstransfermodell anzuwenden.

FASCOD3 gestattet zwar die Berechnung einer Vielzahl von Aerosolen, die meisten jedoch mit vorgegebenen Transmissionen entlang des Strahlungsweges. Weiterhin besteht die Möglichkeit, neue Extinktionskoeffizienten zur Berechnung anzugeben. Diese Möglichkeit wurde jedoch ebenfalls verworfen, da dann eine Automatisierung der Programmabläufe nicht mehr möglich gewesen wäre. Im Rahmen dieser Arbeit wurden deswegen zwei Wege verfolgt, die in den folgenden Abschnitten beschrieben werden.

4.3.1 Approximation der Aerosolemission durch mehrere Schwarzkörperemissionen

Bei dieser Methode werden zunächst nur die Emissionsbanden der Moleküle durch das Programm BACKFIT berechnet. Nach der Berechnung stimmen dann zwar die Integrale der Emissionsbanden überein, das Experiment weist jedoch von der Simulation her einen charakteristischen Offset auf, der auf die Emission der Aerosole zurückzuführen ist. Zunächst wird angenommen, daß die Absorption der Aerosole keinen großen Einfluß auf die Emissionsintensitäten der Moleküle hat. Außerdem soll das Emissionsverhalten der Aerosole dem eines grauen Körpers entsprechen (dazu muß die Emissivität der Aerosole über das gesamte Spektrum einen konstanten Wert haben). Wenn diese Voraussetzungen gegeben sind, läßt sich der Offset zwischen der Simulation und dem Experiment durch

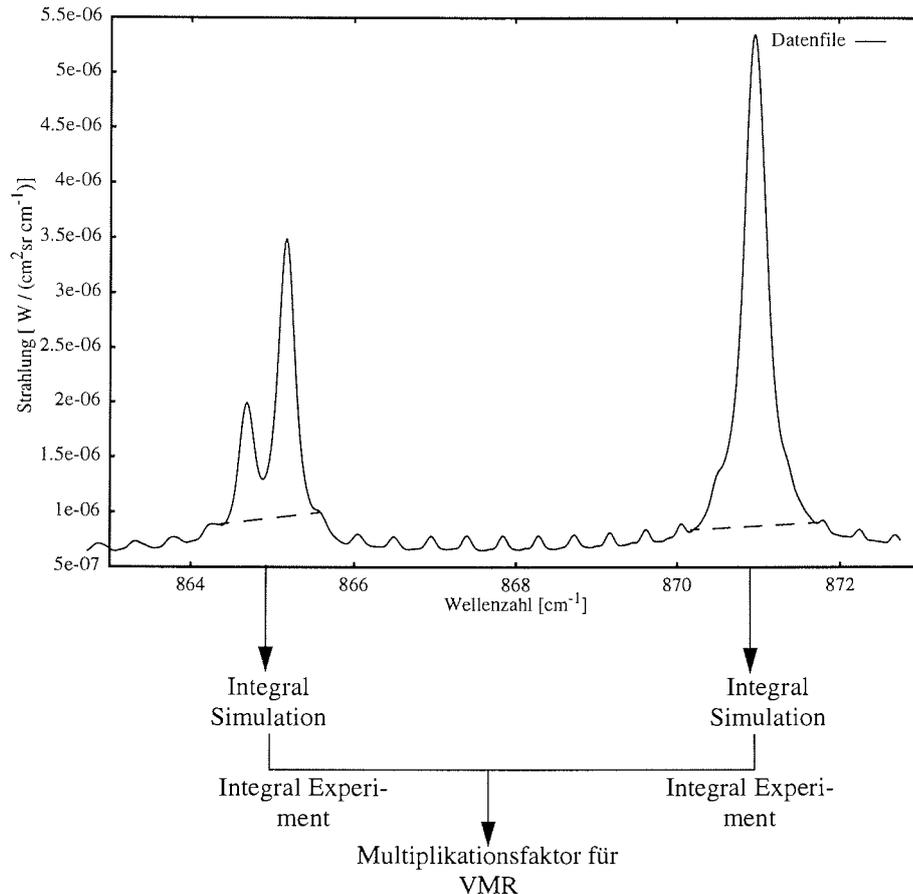


Abbildung 4-10 Bestimmung des Multiplikationsfaktors für die Spurengaskonzentration

Kombination verschiedener idealer Schwarzkörper mit den Temperaturen der unteren Troposphäre (in den ersten fünf Kilometern) annähern. Je stärker jedoch die Aerosolemission wird, desto weniger ist die Voraussetzung erfüllt, daß die Aerosolabsorption keinen Einfluß auf die Emissionen der Moleküle hat. Eine Aussage über die Säulendichte des Spurengase ist dann nicht mehr möglich.

Um die korrekte Kombination der Schwarzkörper zu finden, wurde eine Anpassung des Offsets mit den Schwarzkörperstrahlungen mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (least-square-fit) und dem *Marquardt*-Algorithmus [Marquardt, 1963] vorgenommen. Die ausgegebenen Multiplikationsfaktoren können dann zur Aussage über die ungefähre vertikale Verteilung und dem Gehalt an Aerosolen herangezogen werden.

4.3.2 Berücksichtigung maritimer Aerosole in der FASCOD3-Rechnung

Bei der Verwendung maritimer Aerosole in der FASCOD3-Simulation ist es möglich, die Extinktion der Aerosole mit dem Parameter der Sichtweite VIS zu variieren. Dabei wird die Strahlungstransferrechnung vom FASCOD3-Programm ausgeführt und die Extinktion der Aerosole mit ihrer Wirkung auf die Molekülemissionen ebenfalls berücksichtigt. Der Einfluß der Aerosole auf die Berechnungen zeigt sich in Abb. 4-11, einer Spektren-

simulation der Spektren vom 19.11.1995, der Zenithwinkel beträgt in beiden Fällen 75°.

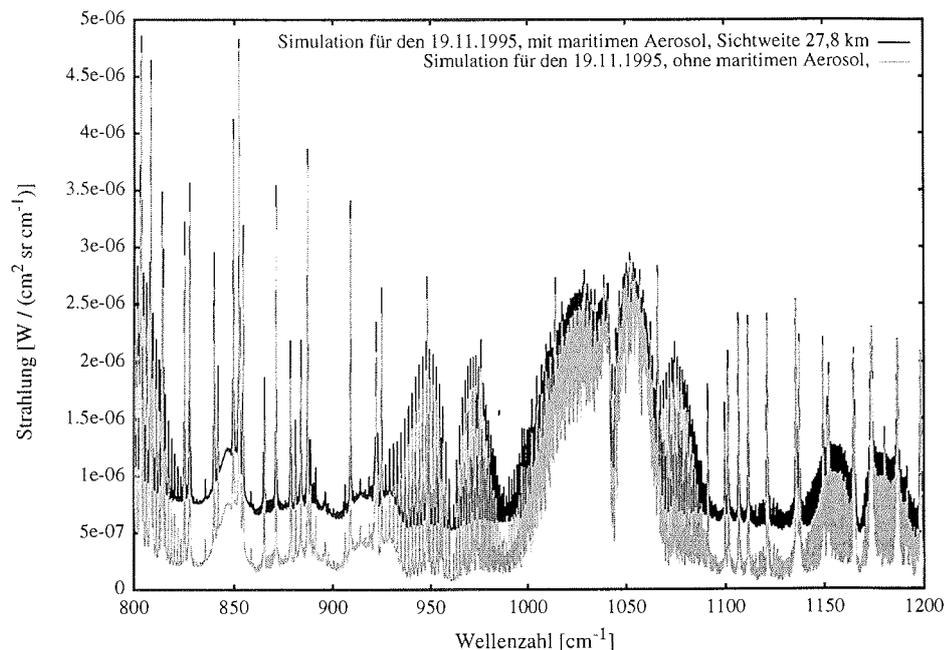


Abbildung 4-11 Vergleich der Berechnungen mit und ohne maritimes Aerosol

Durch die Aerosolemission wird die “Grundlinie” des Emissionsspektrums angehoben. Gleichzeitig erniedrigen sich aber auch die Integrale der molekularen Emissionspeaks durch die Absorption der Aerosole. Die Emission der Aerosole macht sich nicht in Bereichen bemerkbar, in denen die Strahlungsemission troposphärischer Gase gesättigt ist (z.B. im Bereich der CO₂-Emissionsbanden von 600 bis 700 cm⁻¹, hier nicht gezeigt). Auch im Bereich der sehr starken O₃-Emissionsbande hat die Emission der Aerosole auf die Gesamtstrahlungsintensität einen weniger starken Einfluß als im Rest des sogenannten “atmosphärischen Fensters” von 800 bis 1200 cm⁻¹. Dennoch sind die Integrale der molekularen Emissionsbanden des Ozons durch die Absorption der Aerosole verringert worden.

Die emittierte Strahlung der Aerosole ist abhängig von deren Temperatur in den simulierten Schichten (Strahlungsverteilung nach der Planck’schen Funktion) und zusätzlich noch von deren Transmissionsverhalten. In Abb. 4-12 ist zum einen die Differenz der beiden Berechnungen gegen die Wellenzahl aufgetragen, zum anderen die Emission der Aerosole selbst. Die H₂O-Emissionspeaks darin werden durch die Simulation verursacht, da FASCOD3 für jede Schicht eine H₂O-Konzentration benötigt, um die Transmission und die Emission der Aerosole berechnen zu können.

Das Transmissionsverhalten einiger der von FASCOD3 zur Verfügung gestellten Aerosole wird in Abb. 4-13 gezeigt, die Simulationsparameter stammen vom 25. 07. 1996, der Zenithwinkel betrug 64.62°.

Da die Kontinuumemission von H₂O einen ähnlichen Einfluß auf die Emissionsspektren hat wie die Aerosolemission, müssen die Säulendichte von H₂O und die Aerosoldichte simultan angepaßt werden. Dazu wurde das Programm BACKAERO im PASCAL-Code

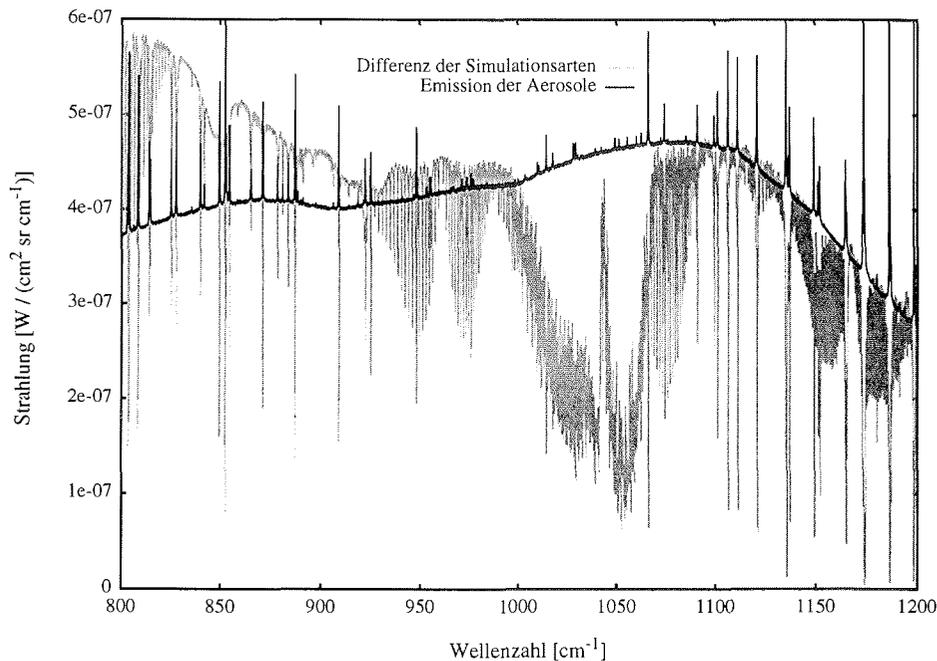


Abbildung 4-12 Differenz der Simulationen mit und ohne maritimes Aerosol und Eigenemission der maritimen Aerosole.

entwickelt, dessen Flußschema in Abb. 4-14 gezeigt wird. Es ist im Prinzip eine Erweiterung des Programms BACKFIT.

Zunächst werden dem Programm FASCOD3 über eine Textdatei die in Abb. 4-14 gezeigten Eingabeparameter zur Verfügung gestellt, darunter auch zwei Startwerte für die Sichtweiten, VIS1 und VIS2. Nach Beendigung der Simulationen mit den zwei Sichtweiten werden nun die Simulationen in ausgewählten Bereichen des Spektrums mit dem Experiment verglichen. In diesen Bereichen sollte möglichst wenig Emission durch Moleküle vorhanden sein. Durch lineare Regression der Abstände zwischen dem Experiment und den Simulationen mit den Start-sichtweiten VIS1 und VIS2 und der Größe der Start-sichtweiten selbst wird nun eine neue Sichtweite VISN bestimmt, die theoretisch zu einem Offset von 0 führt. Dabei wird die neue Sichtweite als Mittelwert aller Sichtweiten aus dem untersuchten Spektralbereich gebildet. Abb. 4-15 soll zur Veranschaulichung dieses Vorgangs dienen. Mit der so bestimmten neuen Sichtweite wird nun wiederum die Simulation FASCOD3 durchgeführt. Nachdem diese abgeschlossen ist, werden die Integrale der Emissionsbanden von H₂O des Experiments und der Simulation miteinander dividiert (s. Abschnitt 4.2 zur Berechnungsweise). Mit dem so erhaltenen Zahlenwert werden die Volumenmischungsverhältnisse von H₂O in der gesamten Höhe multipliziert. Nun wird wieder die FASCOD3-Simulation für die beiden Sichtweiten VIS1 und VIS2 zur Bestimmung der neuen Sichtweite durchgeführt. Diese Iteration wird solange wiederholt, bis sich die neue Sichtweite von der vorherigen um nicht mehr als 20 % unterscheidet. Nach Abschluß dieser Iteration werden nun beide Parameter (Sichtweite und H₂O-Mischungsprofil) gleichzeitig variiert, bis Konvergenz erreicht ist (Unterschied Sichtweite <20 % und Unterschied Mischungsverhältnis H₂O <0.8 %). Die simultane Optimierung von H₂O-Volumenmischungsverhältnis und der Sichtweite ist notwendig, da

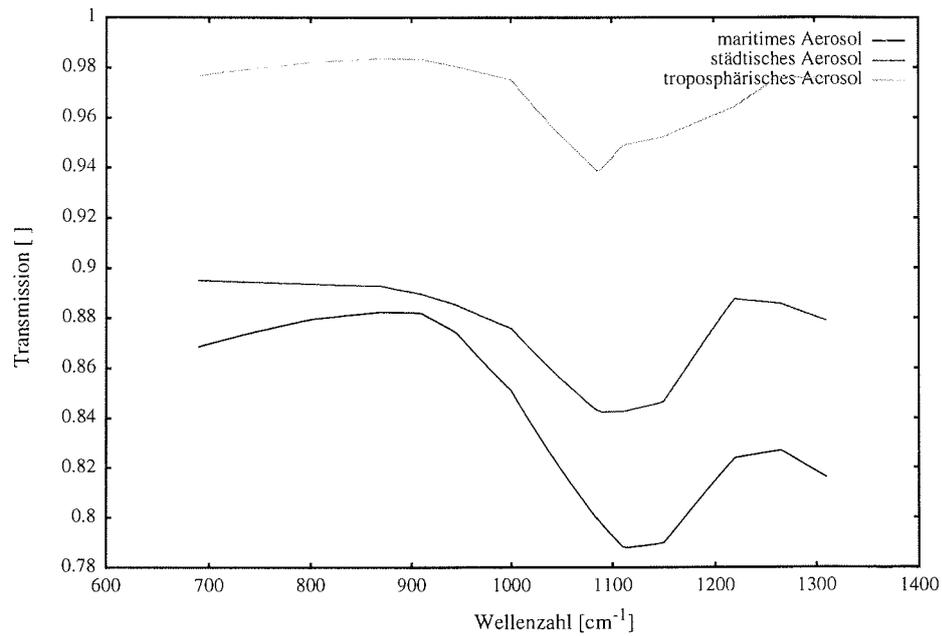


Abbildung 4-13 Transmissionsverhalten einiger Aerosolarten. Die Aerosolsichtweite beträgt jeweils 10 km bei gleichem Zenithwinkel von 64.62°, die Parameter stammen vom 25.07.1996.

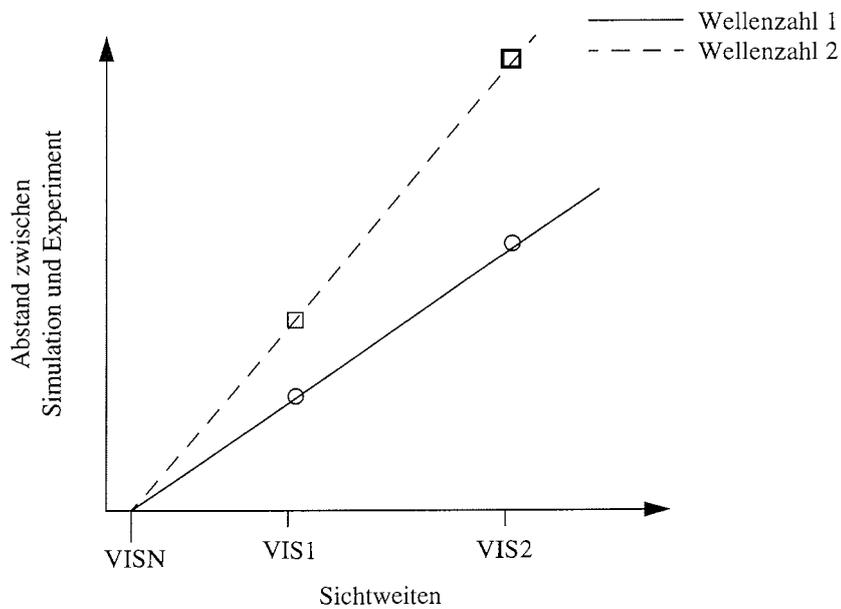


Abbildung 4-15 Bestimmung der neuen Sichtweite VISN.

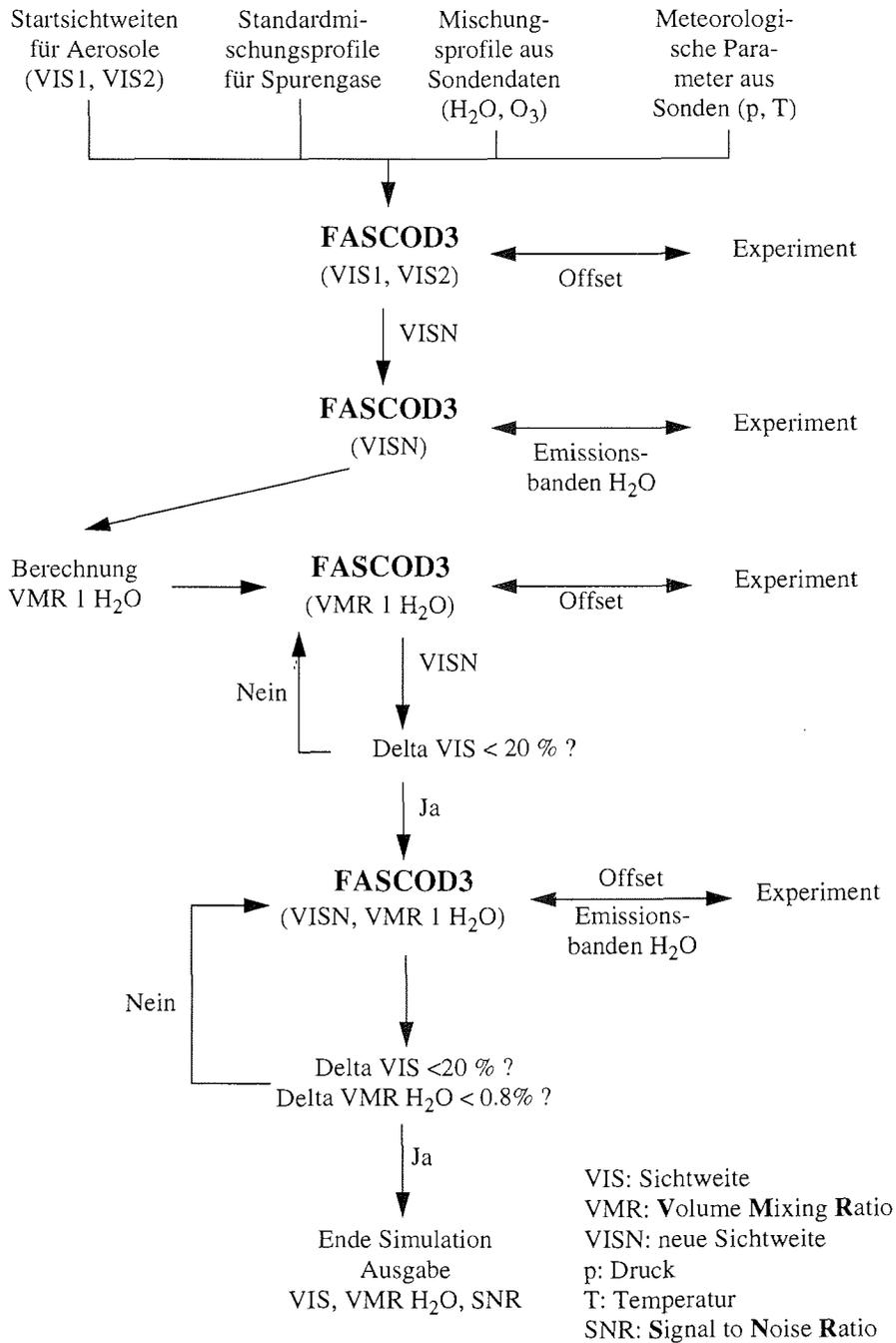


Abbildung 4-14 Flußschema des Programms BACKAERO

eine Veränderung eines Parameters auch automatisch die Veränderung des anderen Parameters mit sich bringt. So bewirkt zum Beispiel eine Erhöhung des Volumenmischungsverhältnisses von H₂O auch eine Erhöhung der Kontinuumemission. Diese zusätzliche Emission muß dann - um den Abstand zwischen Simulation und Experiment konstant zu halten - über eine Verringerung der Aerosoldichte mit einer Erhöhung der Sichtweite ausgeglichen werden.

4.4 Temperaturkorrektur in der unteren Atmosphäre

Da die Radiosondenaufstiege zu den Emissionsmessungen eine zeitliche Differenz aufweisen, kann die Temperatur in der unteren Troposphäre nicht unbedingt als konstant angenommen werden. Da gerade für Emissionsmessungen die Temperatur der Troposphäre von entscheidender Bedeutung ist (sehr viel stärker als z. B. für Absorptionsmessungen), empfiehlt es sich hier, eine Korrektur vorzunehmen. Um zumindest für die unteren Kilometer ein optimiertes Temperaturprofil zu erhalten, wurden die Emissionsbanden von CO₂ einer einfachen Temperatur-Analyse unterzogen.

CO₂ wird bis in die obere Stratosphäre nicht durch chemische Reaktionen oder Photolyse zersetzt. Deswegen ist das Mischungsprofil in der gesamten Atmosphäre konstant und beträgt 360 ppmv (s. Abb. 4-4). Da es weiterhin im infraroten Bereich von 700-800 cm⁻¹ sehr stark emittiert (siehe Abb. 2-3), ist es als ein "Temperatursensor" besonders geeignet. Die vom CO₂ emittierte Strahlung $S_{CO_2}(\bar{\nu})$ ist das Produkt aus Emissivität und der Strahlung eines theoretischen Schwarzkörpers:

$$S_{CO_2}(\bar{\nu}) = \varepsilon(\bar{\nu}) \cdot p_{\bar{\nu}}(T). \quad (4.4)$$

Nun dividiert man für jede Wellenlänge die Strahlungsintensitäten des Experiments S_{Exp} und der Simulation S_{Sim} und erhält daraus einen Faktor F. Dabei wird vorausgesetzt, daß die experimentellen Emissivitäten und die in die Simulation einfließenden theoretischen Emissivitäten gleich sind und sich somit herauskürzen.

$$F = \frac{p_{\bar{\nu}}(T_{Exp})}{p_{\bar{\nu}}(T_{Sim})} \quad (4.5)$$

Nach Umstellung zu T_{Exp} erhält man dann die korrigierte Temperatur T_{Exp} (Gl. 4.6).

$$T_{Exp} = \frac{w}{\ln \left(\frac{e^{\frac{w}{T_s}} - 1 + F}{F} \right)} \quad (4.6)$$

Zur Verdeutlichung wurde der Ausdruck w für

$$\frac{100hc\bar{\nu}}{k}$$

eingeführt.

Da in dem Spektrum sehr viele CO_2 -Emissionsbanden zu beobachten sind, wird die neue Temperatur als Mittelwert von allen untersuchten Emissionsbanden gebildet.

Wie aus Abb. 2-3 ersichtlich, existieren Bereiche im Emissionsspektrum, in denen die Emission gesättigt sein kann und der eines Schwarzkörpers entspricht. Diese Bereiche wurden ausgewählt, um die am tiefsten liegende Schichttemperatur zu ermitteln.

In einem iterativen Verfahren werden die Temperaturen der ersten Schichten nun bis zum Erreichen der Konvergenz nach Gl. 4.6 neu berechnet. Dabei wird die Temperatur der untersten Schicht konstant gehalten, da sich dadurch eine schnellere Konvergenz realisieren läßt.

Der Einfluß, den eine Temperaturerhöhung der ersten 5 km um 10 K auf eine Simulation eines atmosphärischen Emissionsspektrums (der Zenithwinkel beträgt 64.62°) hat, wird aus Abb. 4-16 deutlich.

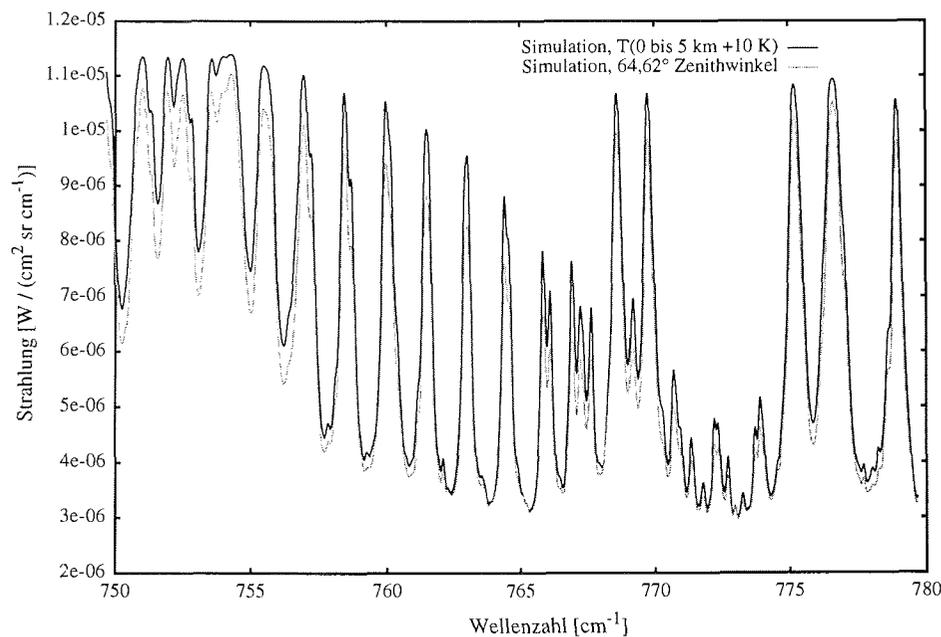


Abbildung 4-16 Einfluß einer Temperaturerhöhung der ersten 5 km um 10 K auf die Emissionsintensität

4.5 Bestimmung des Fehlers der Säulendichte

Mit Hilfe des in diesen Abschnitts vorgestellten Verfahrens wurde der durch das experimentelle Rauschen verursachte Fehler der Säulendichte bestimmt.

Da die Simulation rauschfrei ist, entspricht die Differenz zwischen dem experimentellen Spektrum und der Simulation nach Beendigung der in den vorigen Kapiteln beschriebenen Anpaßroutinen idealerweise dem experimentellen Rauschen. Zur Bestimmung des Rauschgrades wurden deswegen im Spektrum Bereiche ausgesucht, die keine starken

molekularen Emissionsbanden aufweisen. Anderenfalls würden nicht optimal angepaßte Emissionsstrukturen das Ergebnis verfälschen. Innerhalb der ausgewählten Bereiche kann dann die Standardabweichung σ nach Gl. 4.7 bestimmt werden (\bar{y} :Mittelwert, N: Anzahl der Datenpunkte).

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (y - \bar{y})^2}{N}} \quad (4.7)$$

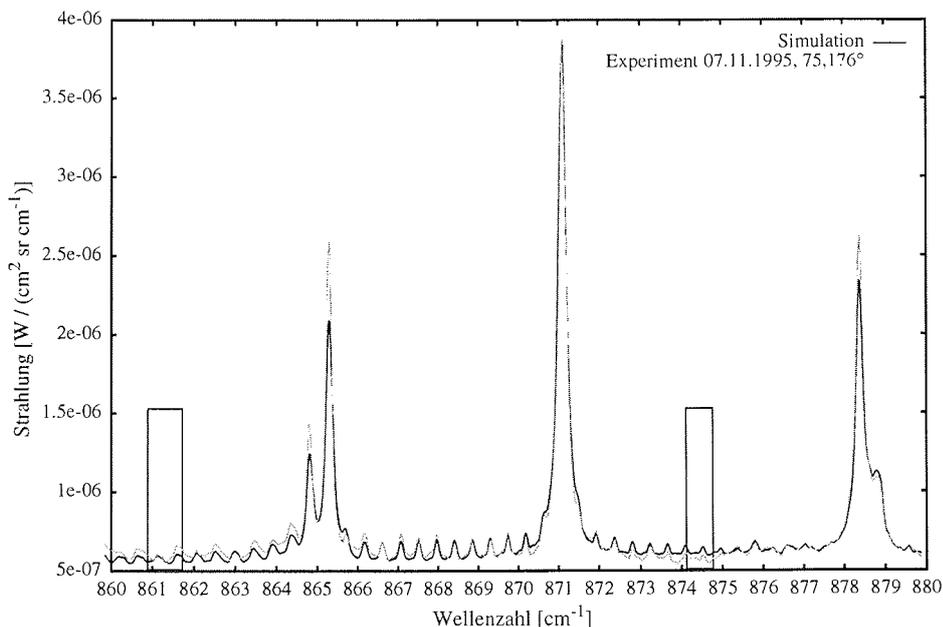


Abbildung 4-17 Abschätzung des Signal-zu-Rausch Verhältnis anhand des Vergleichs zwischen Simulation und Experiment, dargestellt sind die Bereiche, in denen die Standardabweichung bestimmt wird.

Die letzte Simulation nach Durchführung der Programme BACKFIT und BACKAERO wird nun mit der so bestimmten Standardabweichung 40 mal hintereinander mit einem Rauschen der Amplitude der Standardabweichung überlagert und der Multiplikationsfaktor für das Mischungsprofil jeweils aus der verrauschten und unverrauschten Simulation bestimmt. Die Abweichung des so bestimmten Multiplikationsfaktors vom Mittelwert der vierzig Bestimmungen gibt dann den Fehler des ursprünglich bestimmten Faktors und damit den der Säulendichte des Stoffes an.

Mit diesem Verfahren berücksichtigt man jedoch weder den Fehler, der durch inkorrekte Anpassung der molekularen Emissionsbanden verursacht wird noch Fehler, die auf eine falsche Kalibrierung zurückzuführen sind. Auch Unsicherheiten in dem Temperaturprofil der Atmosphäre und der Strahlungstransferrechnung werden damit nicht berücksichtigt. Deswegen wurden zur Abschätzung dieser Fehler mehrere Rechnungen vorgenommen, die in Kapitel 5 beschrieben werden.

4.5 Bestimmung des Fehlers der Säulendichte

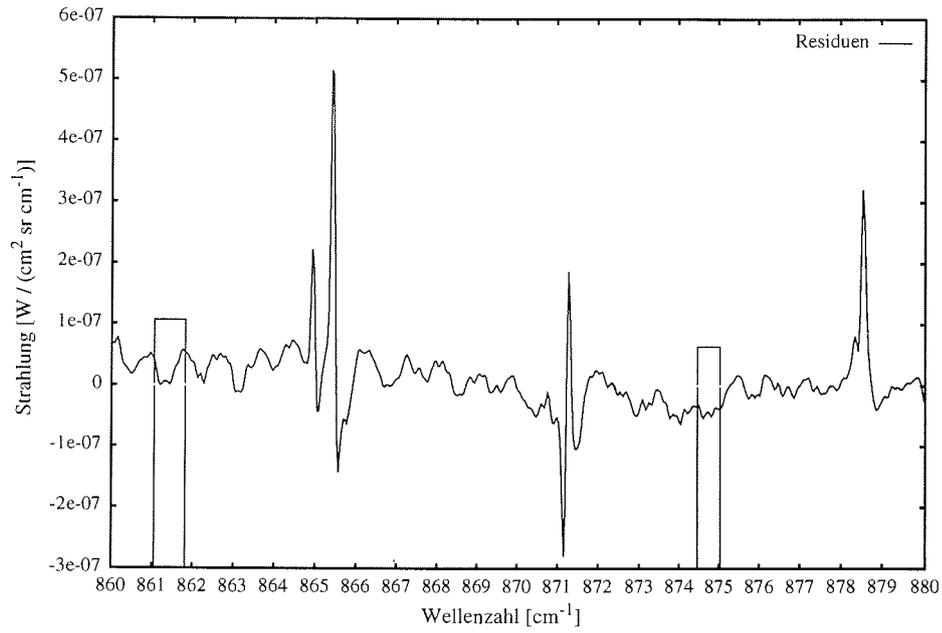


Abbildung 4-18 Bereiche zur Bestimmung der Standardabweichung

Kapitel 5

Auswertung der Emissionsmessungen

5.1 Bestimmung der Spurengassäulendichten

Als Säulendichte wird die Menge an Spurengasmolekülen bezeichnet, die sich in einer vertikalen Säule vom Boden bis 100 km befindet.

5.1.1 Bestimmung von H₂O

Tabelle 5-1 gibt einen Überblick über die in dem Programm BACKAERO verwendeten Emissionsbanden von H₂O in den Bereichen eins und zwei. Die Auswahl richtete sich nach den Emissionsbanden von H₂O, die möglichst wenig durch Emissionsbanden anderer Spurengase beeinflusst werden. Ansonsten würden die Integrale dieser Emissionsbanden zum Integral der Faktorbestimmung beitragen und das Ergebnis verfälschen. So existieren im ersten Bereich sehr viele Emissionsbanden von CO₂ und im zweiten Bereich sehr viele Emissionsbanden von N₂O.

Tabelle 5-1 Übersicht über die zur Säulendichtebestimmung von H₂O benutzten Emissionsbanden

Bereich eins (800 bis 900 cm ⁻¹)	Bereich zwei (1100 bis 1200 cm ⁻¹)
864,628 - 865,858	1104,020 - 1109,190
870,606 - 871,958	1109,586 - 1113,000
	1130,964 - 1139,820
	1163,164 - 1168,570

Die Abbildungen 5-1 bis 5-4 zeigen die Atmosphärenemissionen in den Bereichen eins und zwei und einen Vergleich von Experiment und Simulation mit den Residuen.

5.1.2 Bestimmung von Ozon (O₃)

Die Säulendichte von O₃ wurde in dem Bereich der starken Bande von 980 bis 1080 cm⁻¹ ohne Berücksichtigung der ganzen Emissionsbande bestimmt, da in der zweiten Hälfte Emissionen von anderen Spurengasen (H₂O, CO₂) das Ergebnis verfälschen würden. Tabelle 5-2 zeigt die zur Ermittlung der Säulendichte ausgewählten Emissionsbanden.

5.1 Bestimmung der Spurengassäulendichten

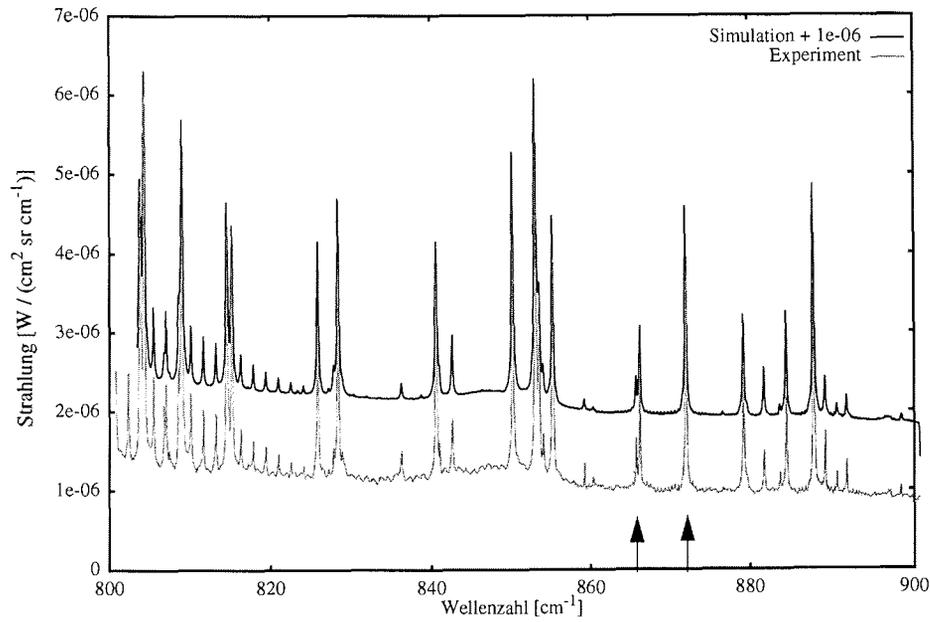


Abbildung 5-1 Vergleich eines Emissionsspektrums vom 15.11.1995 (Zenithwinkel 58.177 °) mit der Simulation, zur Simulation ist ein konstanter Betrag von 1E-06 addiert worden.

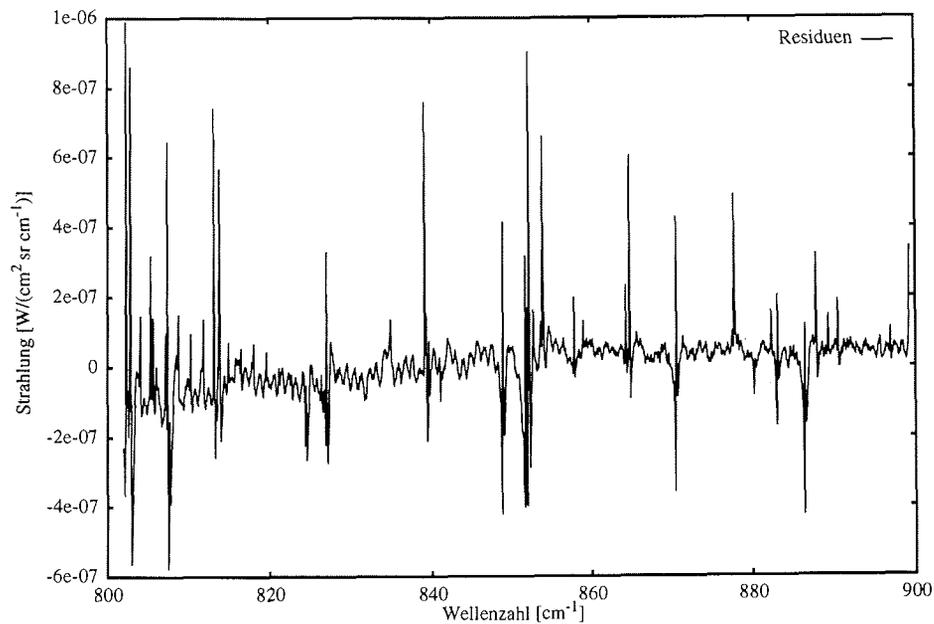


Abbildung 5-2 Differenz zwischen Experiment und Simulation (siehe Abb. 5-1), die Differenzen sind begründet in den Unsicherheiten des Höhenmischungsprofils von H₂O

Tabelle 5-2 Emissionsbanden von O₃ zur Bestimmung der Säulendichte

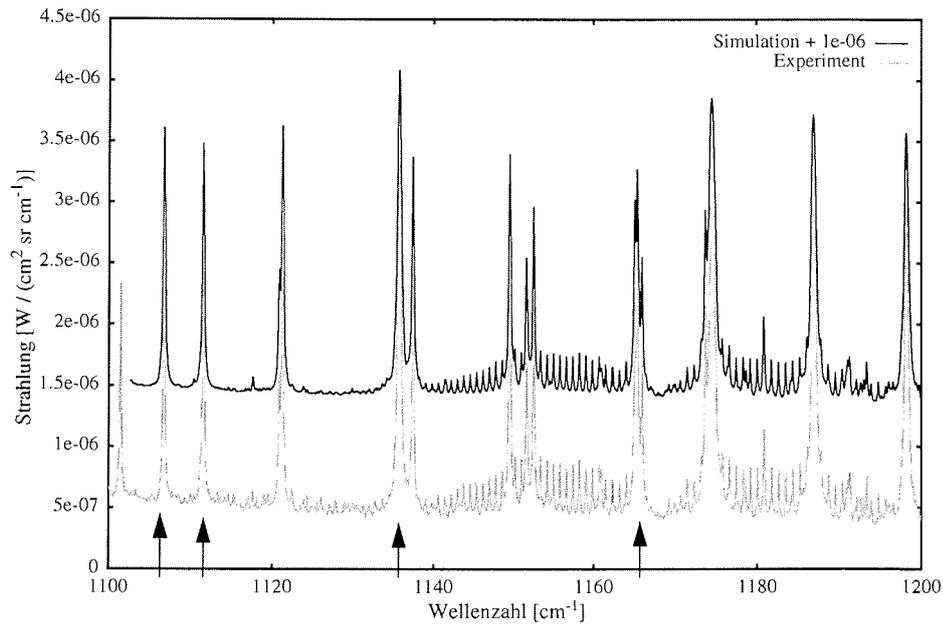


Abbildung 5-3 Vergleich der Simulation und des Experiments für das gleiche Spektrum wie in Abb. 5-1. Die Simulation ist wiederum um den Betrag von 1E-06 geschiftet.

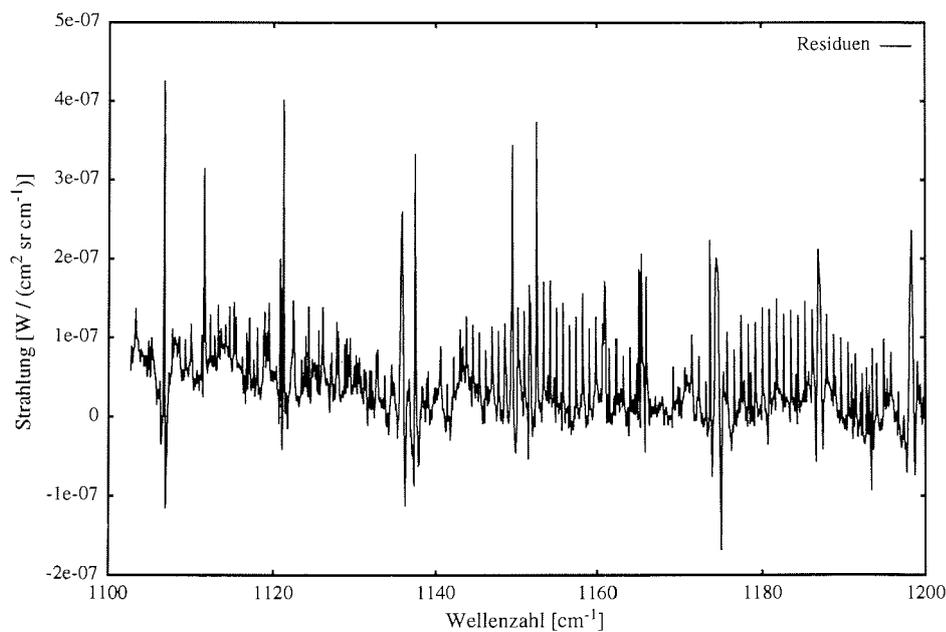


Abbildung 5-4 Residuen für die in Abb. 5-3 gezeigten Spektren. Die nicht optimal angepaßten Emissionsbanden im Bereich von 1140 bis 1190 cm⁻¹ stammen von der Emission von N₂O, das in der Anpassungsroutine nur durch ein Standardprofil berücksichtigt wird und dessen Konzentration nicht manipuliert wird.

O ₃ -Emissionsbanden	O ₃ -Emissionsbanden
985,798 - 986,336	1001,476 - 1002,636
989,980 - 990,498	1003,926 - 1005,066
990,904 - 996,544	1005,072 - 1006,866
996,548 - 997,666	1006,872 - 1009,232
997,768 - 998,528	1011,528 - 1012,680
999,290 - 999,898	1012,686 - 1013,814

Die Abb. 5-5 bzw. 5-6 zeigen als Beispiel den Vergleich von Experiment und Simulation am 11.03.1997, im erstem Bild sind Experiment und Simulation gezeigt, im zweitem die Residuen. Die Anpassung an das Ozonsignal ist aus mehreren Gründen sehr gut.

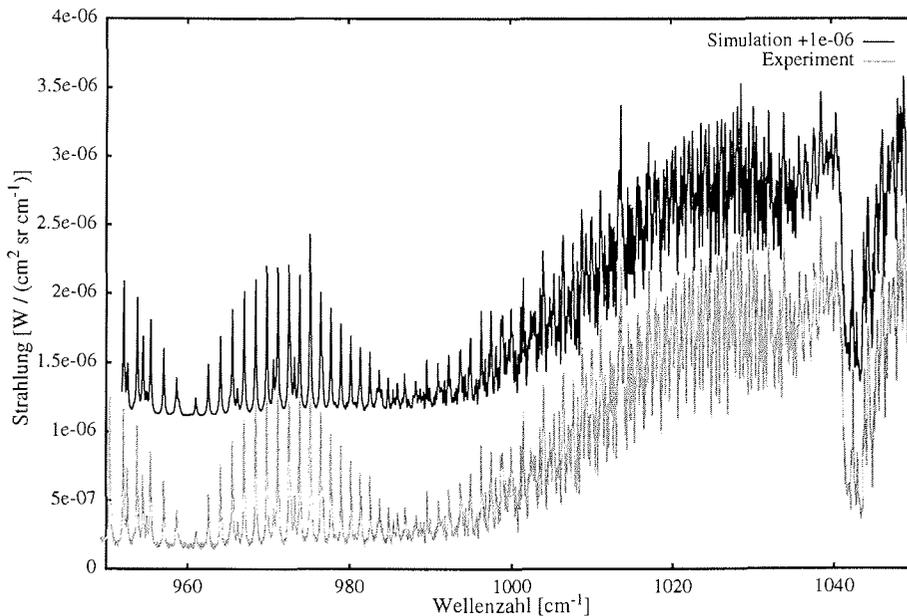


Abbildung 5-5 Vergleich eines Emissionsspektrums vom 11.03.1995 (Zenithwinkel 64.5°) mit der Simulation, zur Simulation ist ein konstanter Betrag von 1E-06 addiert worden. Zu sehen ist die starke Emissionsbande von Ozon im Bereich von 990 bis 1050 cm⁻¹, die zur Bestimmung der Säulendichte ausgewertet wird.

Zum einen handelt es sich bei der Ozon-Emissionsbande um Strahlung, die zu ca. 50 % aus der Stratosphäre emittiert wird. Da die Konzentrationsvariationen in der Stratosphäre sehr viel niedriger sind als in der Troposphäre, stimmt das durch die Ozonsonde gewonnene Mischungsprofil sehr gut mit dem tatsächlichen Mischungsprofil überein, wenn die zeitliche Distanz zwischen Sondenmessung und FTIR-Messung nicht zu groß ist.

Des weiteren ist die Emissionsstärke der Ozonbande sehr hoch und wird zumindest in der ersten Hälfte durch wenig andere Spurengase beeinflusst. Die Bestimmung der Säulendichte über die hier angewandte Methode ist deswegen für O₃ sehr genau und die Residuen sehr gering. Sie zeigen weiterhin wenig Emissionen im Bereich der Ozonbande, die auf schlecht angepasste Ozonemissionsbanden schließen lassen, wie sie durch Anpassung

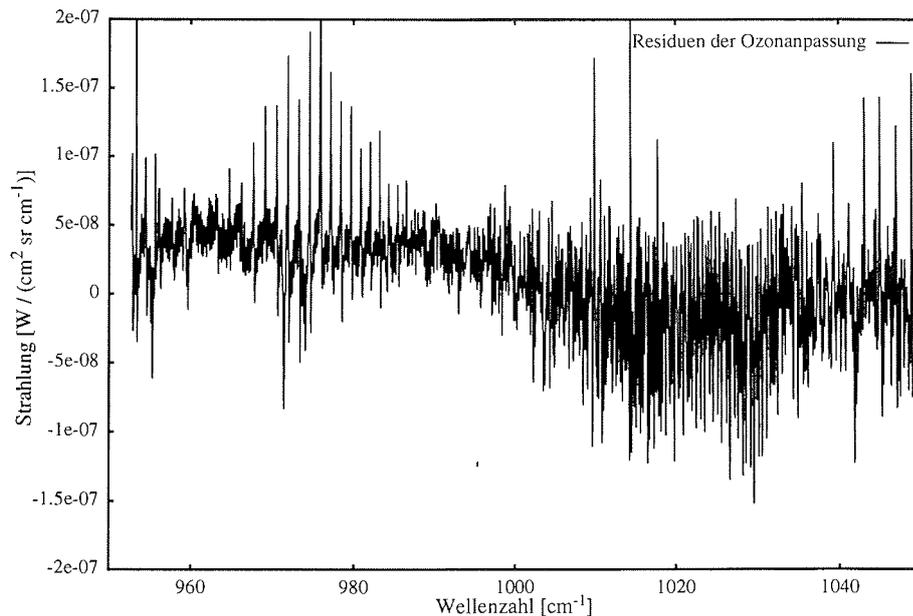


Abbildung 5-6 Residuen zwischen Experiment und Simulation aus Abb. 5-5

mit suboptimalen Mischungsprofilen hervorgerufen werden. Dieses ist meistens der Fall bei der Anpassung der Emissionsbanden von Wasser, wie aus den vorherigen Abbildungen mit den Residuen deutlich wurde.

Auch die Bestimmung der Ozonsäulendichte erfolgt simultan mit der Bestimmung der Aerosoldichte mit Hilfe des Programms BACKAERO. Da jedoch die Konzentration von Ozon keinen Einfluß auf die Aerosolemission hat (im Gegensatz zur Konzentration von H_2O) ist die Konvergenz der Iterationsroutine für die Bestimmung von O_3 sehr viel schneller als für die Bestimmung von H_2O .

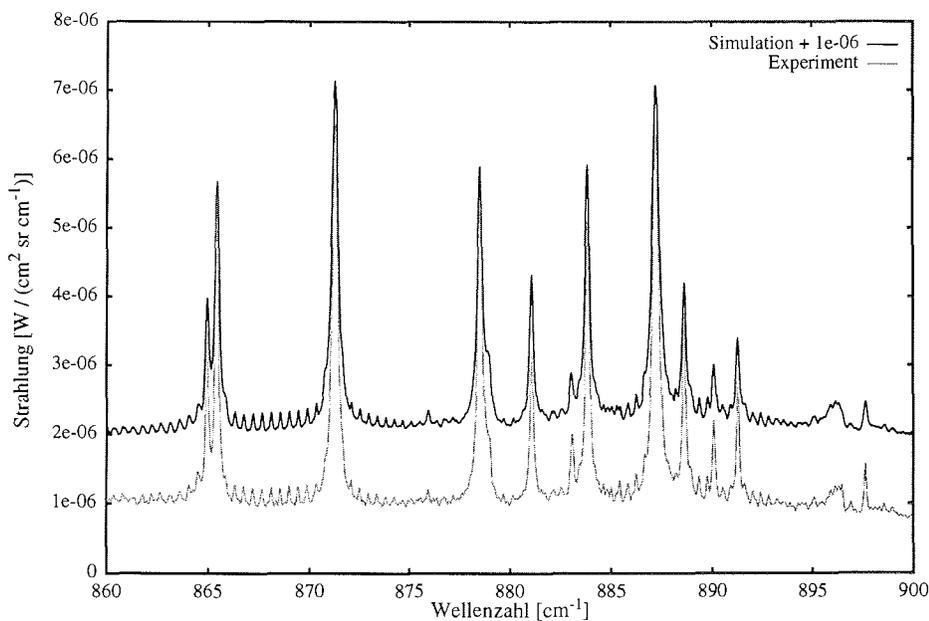
5.1.3 Bestimmung von HNO_3

Mit Hilfe des Programms BACKFIT wurden insgesamt 14 Emissionsbanden von HNO_3 im Bereich von 860 bis 900 cm^{-1} (siehe Tabelle 5-3) ausgewertet. Dadurch gelang es, den Fehler der Säulendichte zu minimieren. Abb. 5-7 zeigt einen Vergleich zwischen Simulation und Experiment für den Bereich von 860 bis 880 cm^{-1} , die HNO_3 -Emissionsbanden innerhalb dieses Bereichs werden stark durch die benachbarten H_2O -Banden beeinflusst. Deswegen muß in jedem Fall die Aerosoldichte und die Säulenkonzentration von H_2O bestimmt werden, bevor die Säulendichte von HNO_3 ermittelt werden kann.

Die folgenden beiden Abbildungen (Abb. 5-8 und Abb. 5-9) zeigen den Bereich von 866 bis 870 cm^{-1} , den Vergleich zwischen Simulation und Experiment und die dazugehörigen Residuen.

Tabelle 5-3 Emissionsbanden von HNO_3 zur Bestimmung der Säulendichte.

HNO_3 -Emissionsbd.		
863,898 - 864,198	864,350 - 864,680	866,188 - 866,428
866,640 - 866,910	867,072 - 867,368	867,540 - 867,810
867,982 - 868,252	868,424 - 868,696	868,868 - 869,188
869,322 - 869,562	869,712 - 870,074	872,364 - 872,636
889,208 - 889,540	894,812 - 897,026	

**Abbildung 5-7** Vergleich zwischen Simulation und Experiment für den 11.03.1996 (Zenithwinkel 85°).

Eine Bestimmung der Säulendichte von HNO_3 ist erst ab einem Luftmassenfaktor von ca. 2.5 hinreichend genau möglich, da erst dann die Stärke der Emissionsbanden von HNO_3 zur Bestimmung der Säulendichte ausreichend ist.

5.1.4 Bestimmung von CFC-12 (CCl_2F_2)

Ausgewertet wurde die Emissionsbande im Bereich von 920 bis 923 cm^{-1} . Abb. 5-10 zeigt einen Vergleich zwischen Simulation und Experiment für den 07.11.1995, die entsprechenden Residuen sind in Abb. 5-11 dargestellt. Die Simulation wird durch die Anwesenheit einer starken Wasserbande bei ca. 922 cm^{-1} erschwert. Auch hier muß die H_2O -Säulendichte und die Aerosolsichtweite im voraus bestimmt werden.

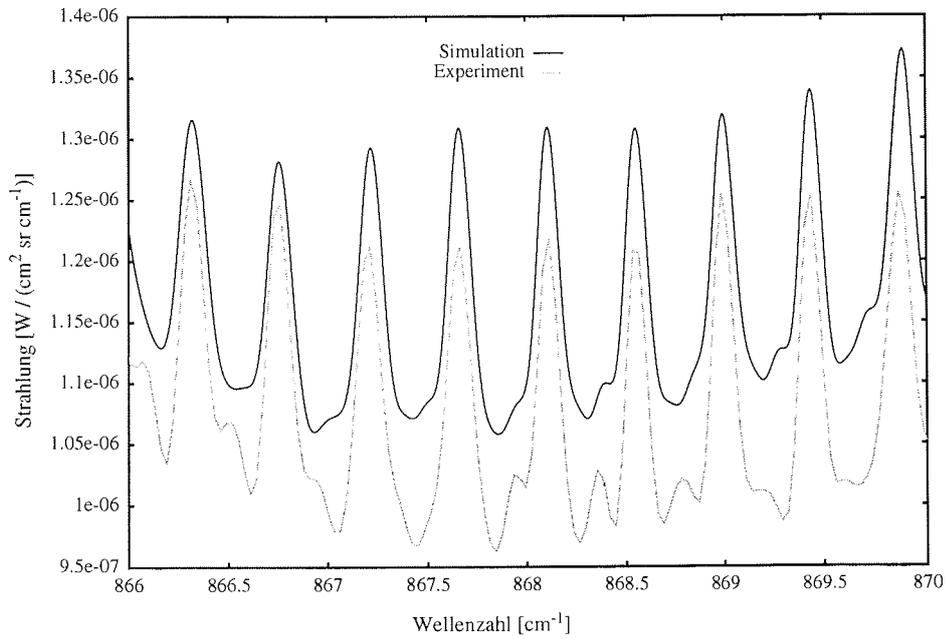


Abbildung 5-8 Vergleich zwischen Simulation und Experiment für den 11.03.1995. Gezeigt wird ein Bereich, in dem größtenteils nur Emissionsbanden von HNO_3 vorhanden sind.

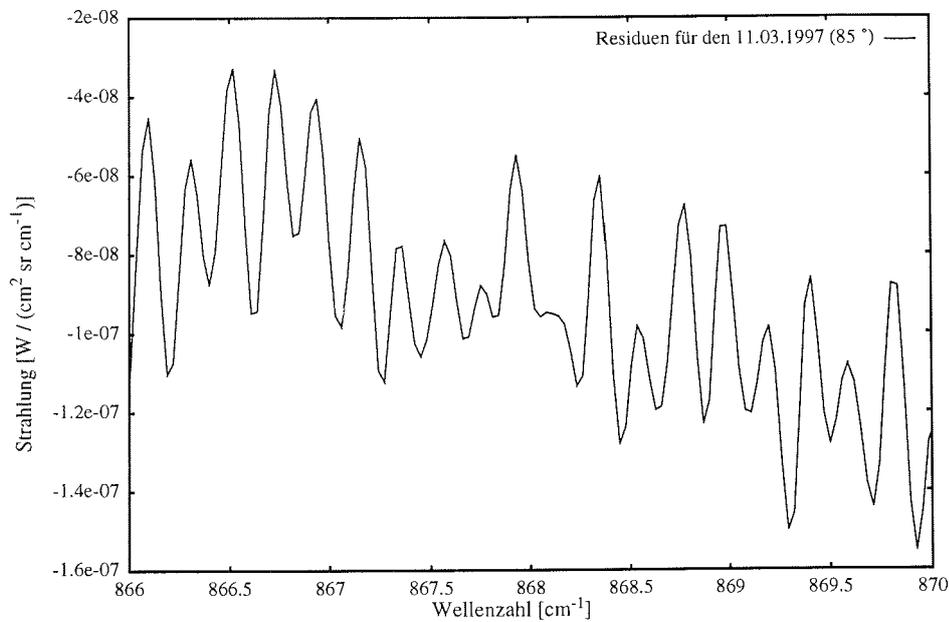


Abbildung 5-9 Residuen für die beiden Spektren in Abb. 5-8

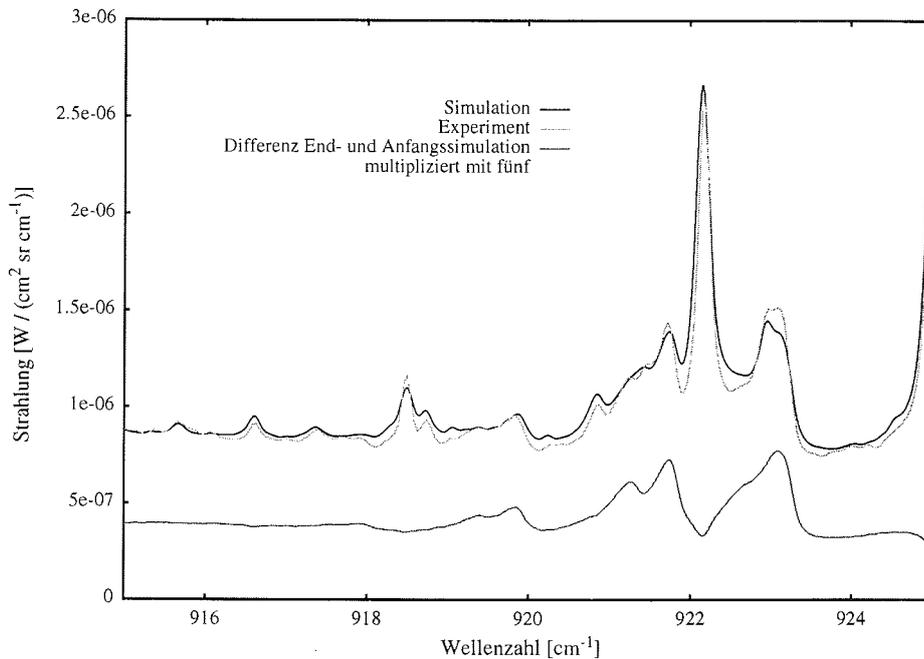


Abbildung 5-10 Vergleich zwischen Simulation und Experiment für den 7.11.1995, Zenithwinkel 75.176° . Zusätzlich ist die Emissionsstruktur von CCl_2F_2 dargestellt, dazu wurde die Differenz aus Anfangs- und Endsimulation von CFC-12 (24.8 %) gebildet und mit fünf multipliziert. Weiterhin ist die störende H_2O -Bande bei ca. 922 cm^{-1} zu erkennen.

5.2 Anpassung der Aerosole durch kombinierte Schwarzkörper

Vor der Einführung des Programms BACKAERO wurden die Säulendichten der Spurengase zunächst ohne Aerosoleinfluß mit Hilfe des Programms BACKFIT bestimmt und die auf die Aerosole zurückzuführende Emission durch Addition der Strahlungen mehrerer theoretischer Schwarzkörper angepaßt, deren Strahlungen mit zu bestimmenden Faktoren multipliziert wurden. Dabei wurde die Anpassungsroutine für diese Faktoren dergestalt programmiert, daß nur positive Werte für die Emissionsfaktoren ermittelt werden konnten. Die Temperaturen dieser Schwarzkörper entsprechen denen der unteren fünf Kilometer in der Simulation für die Spurengase. Zur Ermittlung des Offsets wurden Bereiche innerhalb des Atmosphärenemissionsspektrums ausgewählt, in denen keine starken Emissionsbanden von Spurengasen vorhanden sind. Diese Bereiche sind dann auch innerhalb des Programms BACKAERO zur Ermittlung des Offsets eingesetzt worden.

Abb. 5-12 zeigt eine Anpassung der Aerosolemission für den 07.11.1995, der Zenithwinkel betrug 63.510 Grad. Spektrale Emissionsstrukturen der Aerosole werden durch diese Anpassung nicht erfaßt. Tabelle 5-4 gibt eine Übersicht über die Ergebnisse dieser Anpassungsvariante.

Die Spektren vom 18.11.1995 wurden ausgesondert, da während der Messungen Wolken auftraten.

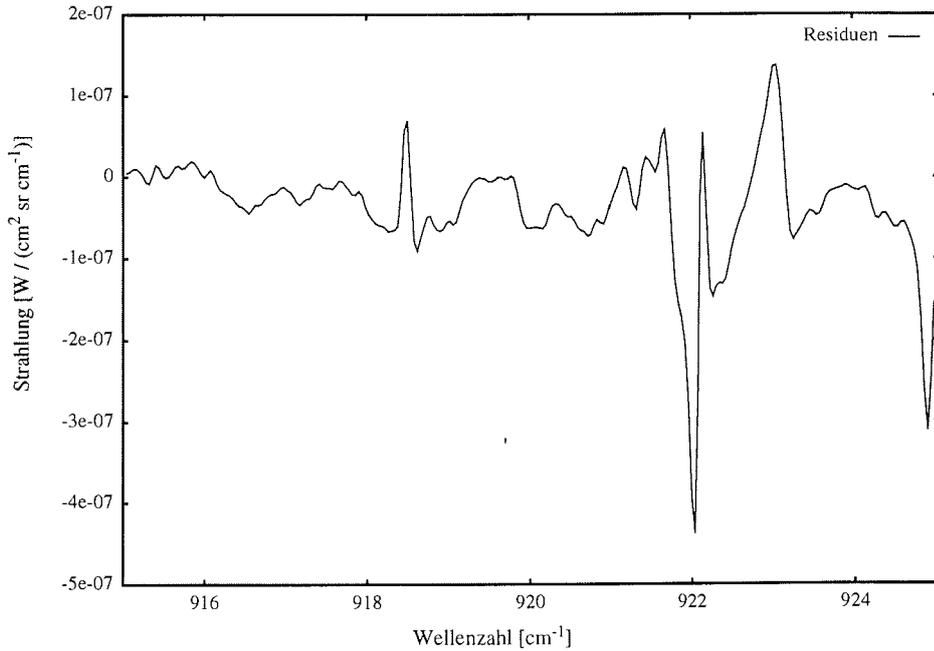


Abbildung 5-11 Residuen für die beiden Spektren in Abb. 5-10. Die ungewöhnlich hohen Residuen bei 922 cm^{-1} sind durch die Anpassung der H_2O -Emissionsbanden bedingt.

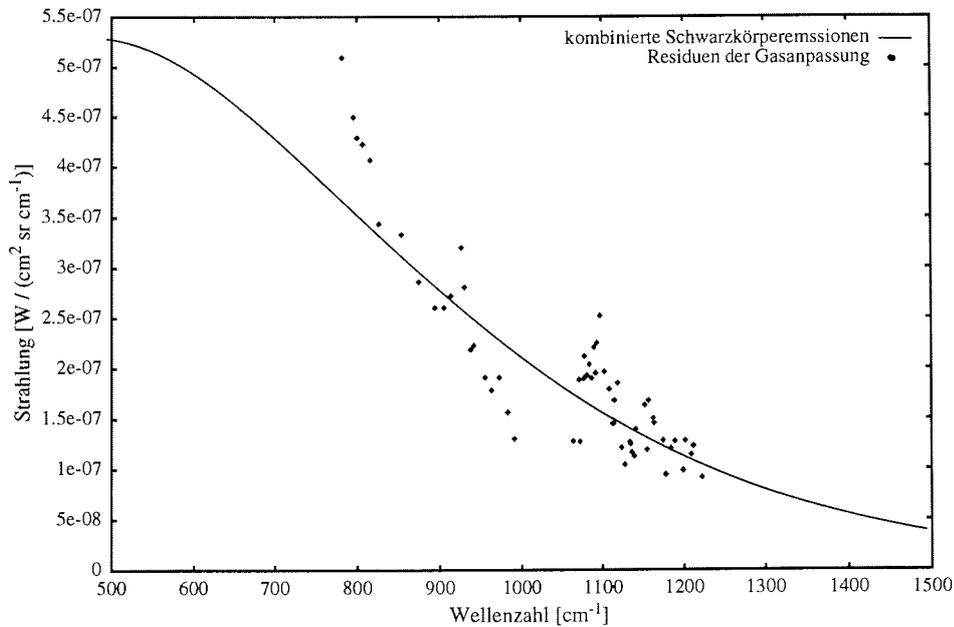


Abbildung 5-12 Anpassung der Aerosolemission für den 07.11.1995 durch Kombination mehrerer Schwarzkörperemissionen bei troposphärischen Temperaturen (255.5, 249.8, 246.3, 243.1 und 240.7 K). Der Zenithwinkel betrug 63.510° . Die Faktoren für die Schwarzkörperemissionen sind 0.0075, 0.0097, 0.0123, 0.0162 und 0.0202.

Tabelle 5-4 Ergebnisse für die Emissionsfaktoren (EF) der Aerosolanpassung durch

Kombination mehrerer Schwarzkörperemissionen.

Datum Zenithwinkel	EF 1 0 - 1 km	EF 2 1 - 2 km	EF 3 2 - 3 km	EF 4 3- 4 km	EF 5 4- 5 km
07.11.1995 63.510	0,0075	0,00978	0,0123	0,0162	0,0202
07.11.1995 75.176	0,0434	0,0263	0,0148	0,0044	0,0001
15.11.1995 68.177	0,0700	0,0443	0,0061	0,0002	0,0000
15.11.1995 75.525	0,0038	0,0048	0,0083	0,0108	0,0289
15.11.1995 58.177	0,0006	0,0014	0,0168	0,0302	0,1259
17.11.1995 74.825	0,0044	0,0138	0,0321	0,0392	0,0984
18.11.1995 80.235	0,1362	0,1416	0,1401	0,1350	0,0990
19.11.1995 80.235	0,0596	0,0655	0,0470	0,0224	0,0001

Bis auf zwei Ausnahmen (Spektren vom 07.11.1995 mit Zenithwinkel von 75.176 Grad und vom 15.11.1995 mit Zenithwinkel von 68.177 Grad) stimmt die durch *Heintzenberg* [1989] (s. a. Abschnitt 1.2) gefundene vertikale Verteilung der Aerosole mit ihrem Maximum in Bodennähe und einem exponentiellen Abfall mit zunehmender Höhe nicht mit den hier gefundenen Ergebnissen überein. Es werden vielmehr die oberen Schichten zu stark mit hohen Emissionsfaktoren gewichtet. Diese Abweichung sind weniger auf reale Ursachen als vielmehr auf die begrenzte Anwendbarkeit der Methode auf die Modellierung der Aerosolemissionen zurückzuführen. Diese Methode ist nur anwendbar, wenn die in der Atmosphäre emittierenden Teilchen in ihrem Emissionsvermögen tatsächlich dem eines Schwarzkörpers ähnlich sind. So lassen sich z.B. gut troposphärische Wolken simulieren, wie sie am 18.11.1995 aufgetreten sind.

Für sehr geringe Aerosolemissionen ist es mit Hilfe dieser Methode jedoch nicht möglich, die Aerosolverteilung hinreichend genau zu bestimmen, da deren Emissionscharakteristik nicht berücksichtigt wird. Probleme treten auch auf, wenn die Gasanpassungsroutine teilweise negative Offsets zwischen Simulation und Experiment liefert, die Aerosolemission also teilweise negativ wird. Abb. 5-13 zeigt einen solchen Fall für den 15.11.1995 bei einem Zenithwinkel von 80.235°. Diese Anpassungen wurden deswegen nicht in die Tabelle 5-4 übernommen. Weitere Schwierigkeiten traten deswegen auch bei der Anpassung der Sommermessungen mit den sehr niedrigen optischen Dicken auf. Für die Auswertung ist es deswegen nötig, gleichzeitig die Aerosoldichte und die Spurengaskonzentrationen von H₂O zu manipulieren, damit keine negativen Offsets auftreten und sozusagen während der Berechnung in-situ vermieden werden. Die Approximation der

Aerosolstrahlung durch Kombination mehrerer Schwarzkörper wurde deswegen im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

Eine Lösung des Problems ergibt sich in der Verwendung des Programms BACKAERO, das FASCOD3 mit vorgegebenen Transmissionscharakteristika von verschiedenen Aerosolen deren Dichte berechnen läßt (s. Abschnitt 5.3).

Eine weitere Möglichkeit bestünde darin, die molekularen Schichtemissionen der Atmosphäre getrennt zu berechnen und mit einem vorgegebenen Höhenprofil und einer gegebenen Transmissionscharakteristik der Aerosole die Strahlungstransferrechnung unabhängig von FASCOD3 durchzuführen. Manipuliert würde dabei gleichzeitig das Höhenprofil der Spurengase und das Höhenprofil der Aerosole.

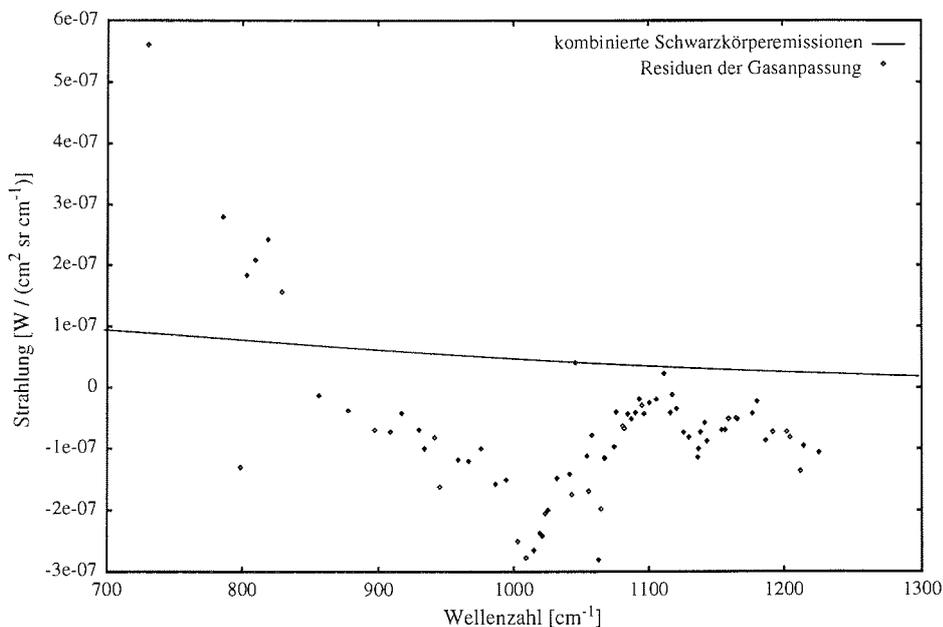


Abbildung 5-13 Anpassung der Aerosolemission bei niedrigen und negativen Werten. Die Anpassungsroutine versagt. Das Spektrum vom 15.11.1995 mit einem Zenithwinkel von 80.235 ° wurde durch Schwarzkörperemissionen angepaßt.

5.3 Anpassung der Aerosoldichte durch Änderung der Aerosolsichtweite VIS

In Tabelle C-2 des Anhangs C sind die Aerosolsichtweiten aufgelistet, wie sie durch das Programm BACKAERO für verschiedene Tage und Zenithwinkel ermittelt wurden. VIS1 ist die Visibility für den Bereich von 800 bis 900 cm^{-1} , VIS2 die Visibility für den Bereich von 950 bis 1050 cm^{-1} und VIS3 die Visibility für den Bereich von 1100 bis 1200 cm^{-1} . Für sehr große Zenithwinkel (85 Grad, 11.03.1997) war es mit dem Programm BACKAERO nicht möglich, Aerosoldichten im Bereich der Ozonbande zu ermitteln, da keine Konvergenz im Anpassungsprozeß erreicht wurde. Zur Ermittlung des Offsets wurde auf die in Tabelle C-1 im Anhang aufgelisteten Emissionsbereiche für den untersuchten Bereich zugegriffen.

FASCOD3 berücksichtigt die vorgegebenen Aerosole (in diesem Fall maritimes Aerosol) im Höhenbereich von 0 bis 3 km, im Höhenbereich von 3 bis 12 km werden troposphäri-

sche Aerosole im Modell angenommen. In größeren Höhen wird das Aerosol als stratosphärisches Hintergrundaerosol modelliert. Mit der Sichtweite variiert man die Transmission aller drei Arten von Aerosolen. Diese Einteilung entspricht also der von *Heintzenberg* [1989] vorgegebenen Höhenverteilung der Aerosole in der unteren Troposphäre.

Sollte tatsächlich nur maritimes Aerosol in der Atmosphäre vorhanden sein, so müßten die Sichtweiten für alle drei Bereiche gleich groß sein. Da jedoch besonders im Winter auch Aerosol anthropogenen Ursprungs in der Arktis auftritt, sind die Sichtweiten über den gesamten Bereich nicht konstant, sondern ändern sich mit den Emissivitätseigenschaften der Aerosole. Innerhalb dieser Arbeit sollten jedoch nur Aussagen über die optische Dicke des Aerosols gemacht werden, deswegen ist die Art des Aerosols in der Simulation nicht zwingend, solange die optische Dicke des Aerosols berücksichtigt wird. Für Aerosole (maritimen oder anthropogenen Ursprungs) werden auch keine scharfen Emissionscharakteristika erwartet, deswegen kann die Simulation auch mit einer Art von Aerosol durchgeführt werden.

5.4 Einfluß einer Temperaturänderung der Atmosphäre auf die Säulendichte der Spurengase

Zur Untersuchung des Temperatureinflusses wurde das Temperatur-Höhenprofil für den 15. 11. 1995 in der unteren Troposphäre und der Stratosphäre um jeweils 5 K erhöht und die Veränderung der Säulendichte durch diese Temperaturänderung untersucht. Abb. 5-14 zeigt das manipulierte Temperaturprofil.

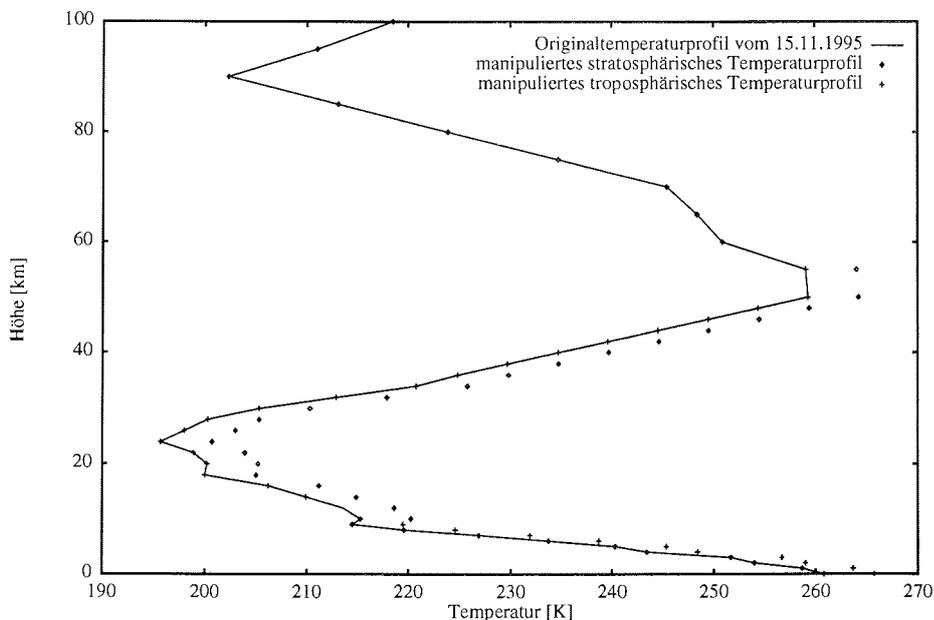


Abbildung 5-14 Manipulation des Temperatur Höhenprofils

Die troposphärische Temperaturerhöhung wurde von 0 bis 11 km vollzogen, die stratosphärische bis in eine Höhe von 55 km. Der sich daraus ergebende prozentuale Einfluß auf die Spurengaskonzentration ist in Tabelle 5-5 aufgelistet. Zur Analyse muß man zwischen Gasen unterscheiden, die hauptsächlich in der Troposphäre emittieren (H_2O),

denjenigen, die größtenteils in der Stratosphäre emittieren (HNO_3) und diejenigen, die sowohl in der Stratosphäre als auch in der Troposphäre zu einem vergleichbaren Anteil Strahlung emittieren, die auch den Boden erreicht (O_3).

Tabelle 5-5 Prozentualer Einfluß der Temperaturvariation

Temperatur Szenario	Zenithwinkel	$\Delta\% \text{H}_2\text{O}$	$\Delta\% \text{HNO}_3$	$\Delta\% \text{O}_3$
Stratosphäre +5 K	80,2	- 3,0	- 15,0	- 29,0
Stratosphäre + 5 K	58,2	- 0,1	- 12,6	- 33,0
Troposphäre + 5 K	80,2	- 55,0	- 13,6	- 51,5
Troposphäre +5 K	58,2	- 27,1	- 3,9	- 26,9

H_2O kommt in der Stratosphäre nur in Spuren vor, dementsprechend wenig wirkt sich eine Temperaturerhöhung in der Stratosphäre auf die Säulendichte aus (-3 und -0.1 % für die beiden Zenithwinkel). Dramatisch wirkt sich jedoch ein Temperaturfehler in der Troposphäre auf die Bestimmung der Säulendichte aus. Dieses gilt sowohl für einen kleinen als auch einen großen Zenithwinkel. Bei einem kleineren Zenithwinkel macht sich die Temperaturvariation jedoch weniger bemerkbar.

Für das Spurengas HNO_3 macht sich die Temperaturerhöhung in der Stratosphäre tendenziell etwas stärker bemerkbar als in der Troposphäre. Eine Analyse von HNO_3 bei kleinem Zenithwinkel ist jedoch aufgrund des schlechten Signal- zu Rauschverhältnisses wenig sinnvoll.

Für Ozon wirken sich Temperaturvariationen sehr stark aus, sowohl in der Troposphäre als auch in der Stratosphäre. Obwohl es sich bei Ozon um ein Gas handelt, welches seine maximale Konzentration erst in der Stratosphäre erreicht, wirkt sich eine Temperaturerhöhung in der Troposphäre bei großen Zenithwinkeln stärker aus als eine in der Stratosphäre. Dies liegt daran, daß ein großer Teil der Strahlung aus der Stratosphäre bei großen Zenithwinkeln in der Troposphäre durch Ozon selber absorbiert wird und somit nicht mehr registriert werden kann. Dieses ändert sich, wenn mit einem kleineren Zenithwinkel gemessen wird. In diesem Fall erreicht ein größerer Teil der stratosphärischen Strahlung das Spektrometer, eine Temperaturerhöhung in der Stratosphäre hat deswegen auch einen größeren Einfluß. Bei dem kleineren Zenithwinkel sind deswegen die Auswirkungen der Temperaturvariationen in Troposphäre und Stratosphäre ungefähr gleich groß.

Abb. 5-15 zeigt die simulierten Transmissionen in dem Absorptionsbereich von Ozon bei 80.2 und 58.2 Grad in einem Höhenbereich von 0 bis 8 km.

5.5 Einfluß eines Kalibrierfehlers auf die Säulendichten

Um Temperaturvariationen der Schwarzkörper zu untersuchen, wurde angenommen, daß der Schwarzkörper einen Temperaturfehler von +/- 1 K hat. Der Hersteller gibt den Temperaturfehler mit +/- 0.1 K an. Um den Einfluß eines Temperaturfehlers aber überhaupt sichtbar machen zu können, wurde die Differenz von 1 K gewählt. Die gemessenen

5.5 Einfluß eines Kalibrierfehlers auf die Säulendichten

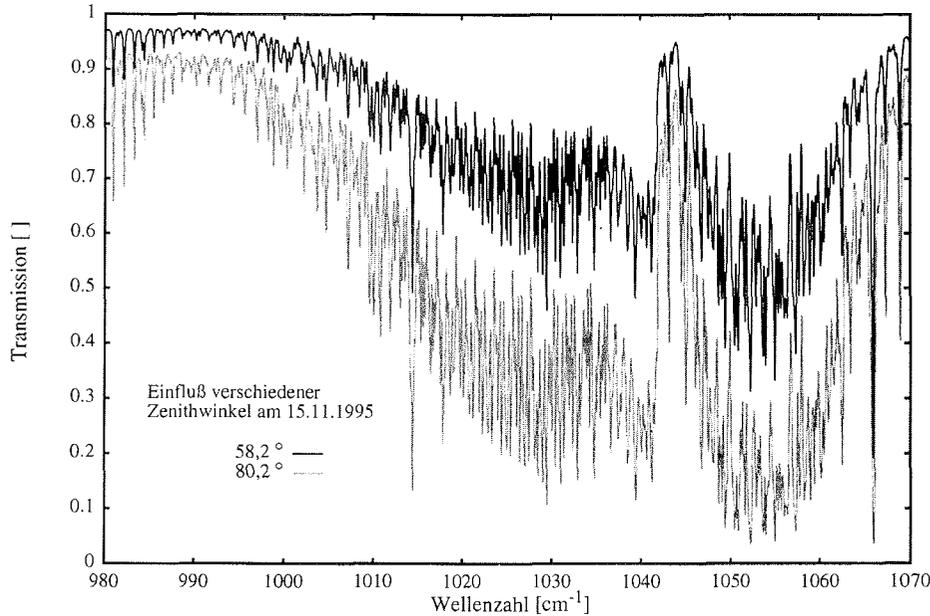


Abbildung 5-15 Vergleich der simulierten Transmissionen bei zwei verschiedenen Zenithwinkeln

Spektren werden zur Überprüfung beibehalten, nur für die Berechnungen der theoretischen Schwarzkörper wird die manipulierte Temperatur verwandt. Da der Einfluß eines Temperaturfehlers für den warmen und den kalten Schwarzkörper in der Kalibrierungsformel (Gl. 3.18) unterschiedlich ist, wurden beide Fälle getrennt betrachtet. Abb. 5-16 zeigt das korrekt kalibrierte Spektrum und die Differenzen zu den mit einem Temperaturfehler kalibrierten Spektren.

Tabelle 5-6 Einfluß eines Kalibrierungsfehlers (BB: Schwarzkörper, w: warmer, k: kalter)

Kalibrierfehler	Zenithwinkel	$\Delta\% \text{H}_2\text{O}$	$\Delta\% \text{HNO}_3$	$\Delta\% \text{O}_3$
w BB -1 K	80,2	-8,6	-5,0	-11,8
w BB -1 K	58,2	-2,0	-1,8	-4,6
w BB +1 K	58,2	4,5	3,2	4,0
k BB +1 K	58,2	-1,0	-1,8	-2,4

Je höher die Strahlungsintensität des atmosphärischen Emissionsspektrums ist, desto stärker wirkt sich ein Temperaturfehler des Schwarzkörpers auf das Ergebnis der Simulation aus. So sind die Variationen für die Ozon- und Wassersäulendichten sehr viel stärker als für die Salpetersäuresäulendichten, da die Emissionsintensität der HNO_3 -Bande sehr schwach ist. Unter der Annahme gleicher Atmosphärenbedingungen

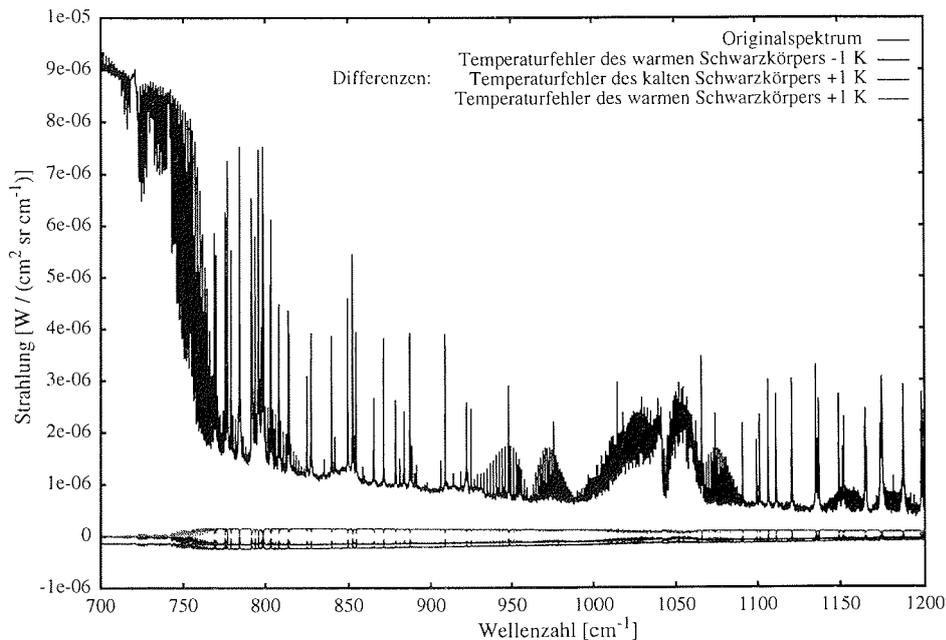


Abbildung 5-16 Einfluß eines Kalibrierfehlers

ist die Strahlungsintensität bei höheren Zenithwinkeln ebenfalls größer. Deswegen wirkt sich eine gleiche Temperaturvariation des Schwarzkörpers für ein Spektrum bei hohem Zenithwinkel stärker aus als für ein Spektrum mit kleinerem Zenithwinkel.

Aufgrund der niedrigeren Strahlungsintensität wirkt sich eine Temperaturvariation des kalten Schwarzkörpers ebenfalls weniger stark auf die Säulendichten aus als eine Temperaturvariation des warmen Schwarzkörpers (siehe dazu auch Abb. 5-16).

Generell ist der Einfluß der Temperaturvariation des Schwarzkörpers niedriger als troposphärische und stratosphärische Temperaturvariationen, besonders wenn man berücksichtigt, daß die tatsächlichen Temperaturschwankungen des Schwarzkörpers um eine Größenordnung niedriger sind als hier angenommen.

5.6 Überprüfung der Detektorlinearität

Da es nicht möglich ist, den Schwarzkörper bis auf stratosphärische Temperaturen herunterzukühlen, liegen die zu kalibrierenden Temperaturen (ca. 190 K im Minimum in der Stratosphäre) außerhalb des Regelbereiches des Schwarzkörpers. Je nach Außentemperatur läßt sich der Schwarzkörper auf einen Temperaturbereich von ca. 263 K bis auf 323 K einstellen. Da die Kalibrierung nach Gl. 3.18 eine lineare Abhängigkeit annimmt, werden die stratosphärischen Temperaturen linear aus dem Regelbereich des Schwarzkörpers extrapoliert. Diese Annahme wurde auf die in Abschnitt 5.6.1 und Abschnitt 5.6.2 beschriebenen Arten überprüft.

5.6.1 Überprüfung der integrierten Schwarzkörperintensitäten nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz

Die Integration der Gl. 2.6 im Wellenzahlbereich von 0 bis unendlich liefert das sogenannte Gesetz nach *Stefan-Boltzmann*, wonach die integrale Intensität eines Schwarzkörpers proportional zur vierten Potenz der Temperatur ist (Gl. 5.1):

$$\int_0^{\infty} p_{\nu}(T) \sim T^4 \quad (5.1)$$

Eine Auftragung der integralen Intensitäten der Schwarzkörperspektren gegen die vierte Potenz der Temperatur sollte also eine Gerade ergeben. Damit läßt sich nicht nur abschätzen, ob die Bedingung der Linearität für die Kalibrierung erfüllt ist (zumindestens im untersuchten Temperaturbereich), sondern auch überprüfen, ob sich durch Kondensationsvorgänge auf der Schwarzkörperoberfläche dessen Emissivität verkleinert hat.

Abb. 5-17 zeigt die Auftragung der integrierten Schwarzkörperintensitäten gegen die vierte Potenz der Temperatur für den 15.11.1995.

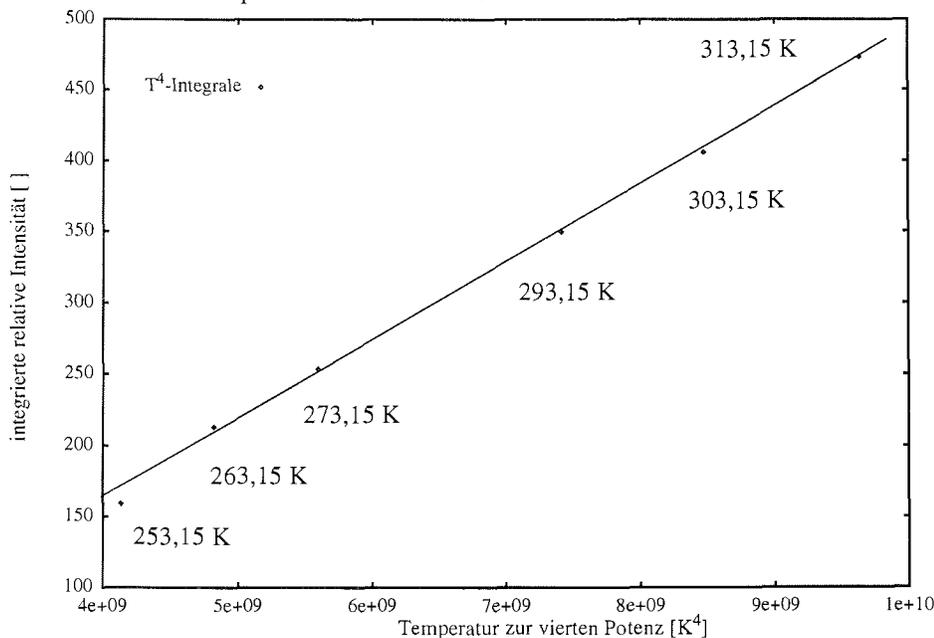


Abbildung 5-17 Auftragung der integrierten Schwarzkörperintensitäten (von 750 bis 1300 cm⁻¹) gegen T⁴, zu erkennen ist der lineare Verlauf bis zu einer Temperatur von 263,15 K

Zu erkennen ist der lineare Verlauf bis zu einer Temperatur von 263,15 K, die Außentemperatur betrug in diesem Fall ca. 258 Kelvin. Für niedrigere Temperaturen (253,15 K) nimmt die integrierte Emissionsintensität ab, was in einer Erniedrigung der Emissivität der Schwarzkörperoberfläche begründet liegt. Diese Schwarzkörperspektren können somit nicht mehr zur Kalibrierung herangezogen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die verschiedenen Meßtage nur die Schwarzkörperspektren eingesetzt, die dem linearen Verlauf der Auftragung folgen.

5.6.2 Extrapolation eines Schwarzkörperspektrums mit einer Temperatur innerhalb des Regelbereichs des Detektors

Die Idee dieser Überprüfungsart stammt von *Döhler* [1996]. Um den Extrapolationsvorgang auf tiefere als die tiefste einstellbare Schwarzkörpertemperatur zu überprüfen, wurde jeweils eine Schwarzkörpermessung bei einer Temperatur, die sich noch im Regelbereich des Schwarzkörpers befand (z.B. 263,15 K), durch zwei andere Schwarzkörpermessungen (Temperaturen von z.B. 323,15 K und 273,15 K) extrapoliert. Weiterhin wurden nur solche Schwarzkörperspektren ausgewählt, deren Integralauftragung gegen die vierte Potenz der Temperatur einen linearen Verlauf nahm.

Dazu wurde in Gl. 3.18 statt der Atmosphärenemissionsmessung die Messung des kältesten Schwarzkörpers eingesetzt. Das Ergebnis dieser Messung kann dann mit einem theoretisch berechneten Schwarzkörper bei der gleichen Temperatur verglichen werden. Abb. 5-18 zeigt als Beispiel eine kalibrierte Schwarzkörpermessung von 263,15 K, die beiden Referenztemperaturen lagen bei 313,15 und 273,15 K. Gemessen wurden die Spektren am 15. 11. 1995 mit dem IFS-120M Spektrometer.

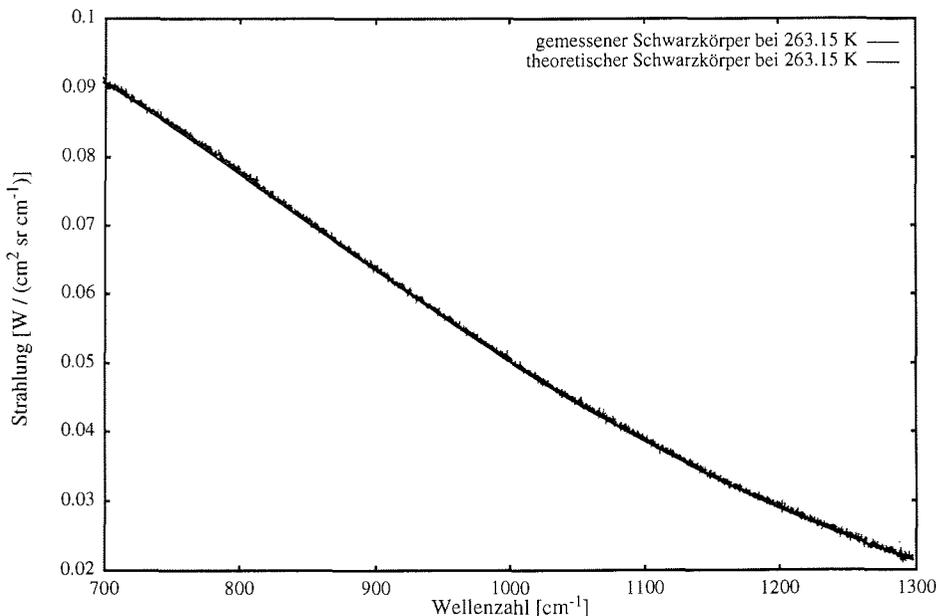


Abbildung 5-18 Vergleich eines gemessenen Schwarzkörpers (kalibriert mit Schwarzkörpern bei 313,15 K und 273,15 K) mit einem theoretisch berechneten

Die Abweichungen zwischen dem berechneten und theoretischem Schwarzkörper sind minimal (ca. 0,6 %) und können gegenüber den anderen Fehlern vernachlässigt werden. Diese Überprüfung wurde für alle Meßtage durchgeführt. Es zeigte sich, daß für Messungen mit dem IFS-120M Spektrometer keine zusätzlichen Korrekturen notwendig waren. Für das IFS-120HR Spektrometer zeigten die kalibrierten Spektren jedoch negative Strahlungsintensitäten, bzw. im Vergleich zur Simulation zu geringe Intensitäten. Um diese Spektren dennoch auswerten zu können, wurden die Differenzen, die sich bei einer Extrapolation von hier 10 K ergaben, mit einem Faktor multipliziert, der einer Extrapolation auf stratosphärische Temperaturen entspricht und zu dem auf ursprüngliche Weise kalibrierten Spektrum addiert.

5.7 Anpassung der Temperatur in der unteren Troposphäre

Mit dem in Abschnitt 4.4 gezeigten Verfahren wurde für mehrere Tage und verschiedene Zenithwinkel versucht, die Temperatur der unteren Troposphäre in der Simulation zu optimieren.

Für einige Tage konvergiert die Anpassung relativ schnell, wie z. B. am 07.11.1995. Abb. 5-19 zeigt die Anfangs- und Endsimulation und zum Vergleich das gemessene Spektrum. Die Temperaturkorrekturen der einzelnen Iterationsschritte werden aus Tabelle 5-7 deutlich.

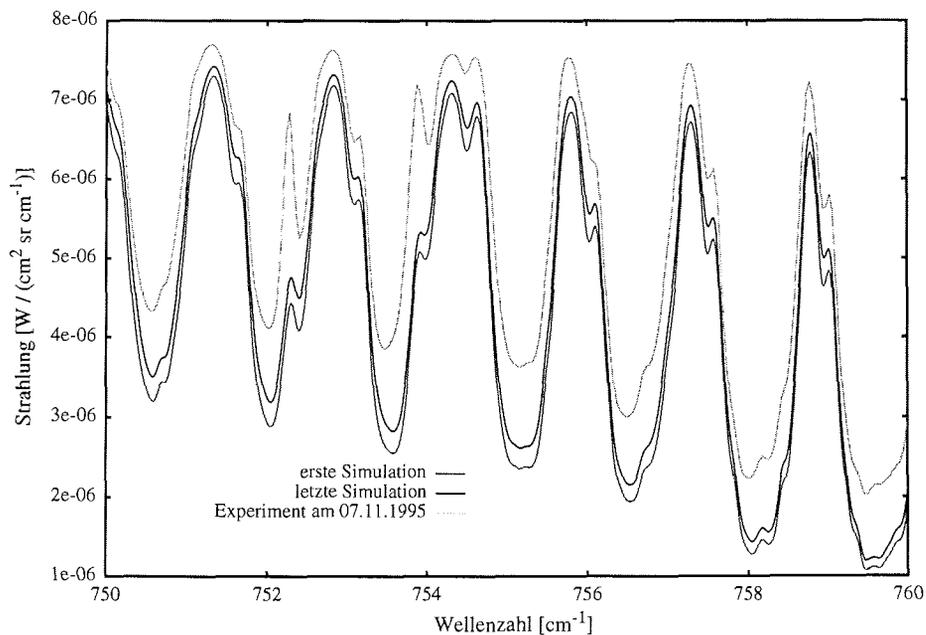


Abbildung 5-19 Anpassung der Temperatur für ein Spektrum gemessen am 07.11.1995, Zenithwinkel $75,176^\circ$. Die entsprechenden Temperaturänderungen stehen in Tabelle 5-7

Tabelle 5-7 Anpassung der Temperatur für den 07.11.1995, Zenithwinkel $75,176^\circ$

Nummer der Iteration	Schicht 0 - 1 km	Schicht 1 - 2 km	Schicht 2 - 3 km	Schicht 3 - 4 km	Schicht 4 - 5 km
0	255,45	249,76	246,34	243,05	240,73
1	258,33	253,16	249,65	246,27	243,89
2	258,33	252,70	249,20	245,83	243,46
3	258,33	252,77	249,27	245,90	243,52

In diesem Fall ist die Temperatur schon nach dem zweiten Iterationsschritt konvergiert. Die folgende Tabelle zeigt die ersten Iterationsschritte für die Temperaturkorrektur vom 15.11.1995. Wie aus der Tabelle 5-8 ersichtlich, versagt das Verfahren für den 15.11.1995, und es wird keine Konvergenz erreicht. Vielmehr schwanken die neu berechneten Tempe-

turen um einen Mittelwert, der etwas höher als die ursprüngliche Temperatur ist.

Das Versagen kann mehrere Ursachen haben:

Zum einen wird in dem Verfahren nicht berücksichtigt, daß die Emissionslinien von CO₂ in unterschiedlichen Höhen aufgrund der Druckverbreiterung unterschiedliche Halbwertsbreiten haben. So stammen die Flanken der Emissionsbanden zu einem größeren Teil von Spurengasen der unteren Troposphäre, während die zentrale Bande sich aus Emissionsanteilen von mehreren Schichten zusammensetzt. Abb. 5-20 zeigt die Emissionsanteile verschiedener Schichten zur Gesamtemission in der Simulation für den 15.11.1995.

Tabelle 5-8 Anpassung der Temperatur für den 15.11.1995, Zenithwinkel 80,235 °

Nummer der Iteration	Schicht 0 - 1 km	Schicht 1 - 2 km	Schicht 2 - 3 km	Schicht 3 - 4 km	Schicht 4 - 5 km
0	260,80	258,68	253,97	251,71	243,45
1	263,50	260,30	255,54	253,25	244,89
2	263,50	258,48	253,77	251,52	243,27
3	263,50	260,38	255,61	253,32	244,95
4	263,50	258,39	253,69	251,43	243,19

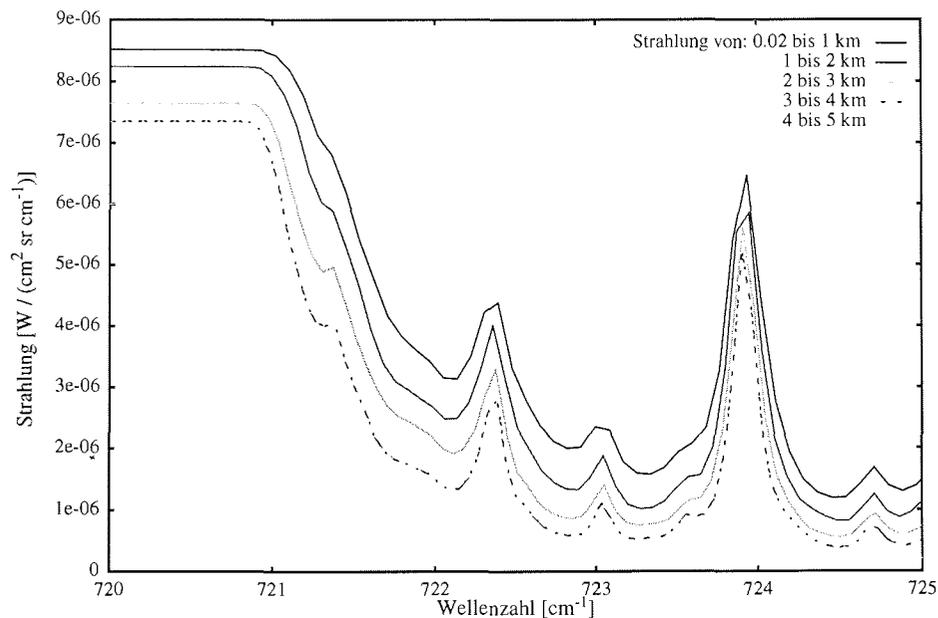


Abbildung 5-20 Simulation von Strahlungsanteilen der unteren fünf Schichten für ein Temperaturprofil am 15.11.1995, die Strahlung wurde nicht mit der Instrumentenfunktion gefaltet. Man erkennt den Einfluß der Druckverbreiterung, die gesättigte Strahlung im Bereich von 720 bis 721 cm⁻¹ entspricht der mittleren Temperatur der Schicht.

In dem hier angewandten Verfahren wird jedoch das Integral der gesamten Emissionsbande ausgewertet. Der Anteil der einzelnen Schichtemissionen an dem Gesamtintegral ist somit nicht gleich, sondern fällt mit der Höhe der Schicht ab. Anders gesprochen könnte eine Faktorberechnung im Bereich von 2 bis 3 km einen anderen Wert ergeben als von 0 bis 1 km.

Weiterhin wird in diesem Verfahren nicht berücksichtigt, daß nicht die gesamte Strahlung, die beispielsweise aus der dritten Schicht der Simulation emittiert wird, das Spektrometer erreicht, sondern vorher noch durch die Transmissionen der darunter liegenden Schichten abgeschwächt wird.

Schließlich werden auch die Emissionsbanden von CO_2 durch Emissionen anderer Spurengase überlagert, dadurch ist die in Gl. 4.5 beschriebene Faktorbildung nicht vollkommen korrekt. Deswegen wurden im Laufe dieser Arbeit weiterhin die durch tägliche Radiosondenaufstiege gemessenen Temperaturen in der Simulation verwendet.

5.8 Labormessungen der IR-Emissionsspektren von Spurengasen

Durch Vermessen einiger Laboremisionsspektren bei definierten Bedingungen (Druck, Temperatur und Konzentration) sollte überprüft werden, inwieweit die durch FASCOD3 berechnete Linienform mit der tatsächlichen Linienform übereinstimmt und ob alle Emissionsbereiche eines Spurengases in der Moleküldatenbank HITRAN96 vorhanden sind. Außerdem sollte untersucht werden, ob sich andere Spurengase wie z.B. CH_3Br mit Hilfe der IR-Emissionsspektroskopie in der Atmosphäre nachweisen lassen können. Deswegen wurden Laboremisionsspektren aufgenommen und für das FCKW CFC-12 (CCl_2F_2) mit den FASCOD3-Simulationen verglichen.

5.8.1 Vergleich zwischen Laborspektren und Simulationen für CFC-12

Führt man die Berechnung der Laborspektren mit den Laborwerten für Druck und Temperatur aus, so ergeben sich zwischen Simulation und Experiment signifikante Unterschiede. Diese können zunächst jedoch nicht auf die Simulation zurückzuführen sein, da in Bereichen, in denen die Emission gesättigt ist (von 1100 und 1150 cm^{-1}), die Schwarzkörperemission mit der gemessenen Zelltemperatur nicht erreicht wird. Die niedrigere Temperatur in der Gaszelle kann durch einen Temperaturfluß zum Schwarzkörper (mit flüssigem Stickstoff gekühlt) erklärt werden.

Die Herstellung der Gasmischung erfolgte in einer Apparatur, die über eine längere Zuleitung mit der Gaszelle verbunden war. Innerhalb dieser Zuleitung könnten weiterhin Verluste aufgetreten sein, welche die Abnahme des ursprünglichen Partialdrucks von CFC-12 um bis zu 45 % erklären können. Im zentralen Bereich der Emissionsbanden vom CFC-12 ist die Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment sehr gut, in beiden Flanken der Emissionsbanden treten jedoch signifikante Unterschiede auf, die darauf schließen lassen, daß diese Bereiche nicht in der Moleküldatenbank HITRAN96 vorhanden sind. Diese Unterschiede sind deshalb auch bei beiden untersuchten Partialdrücken existent. Für genauere experimentelle Untersuchungen reicht die Genauigkeit der vorhandenen Apparatur jedoch nicht aus. Im Rahmen dieser Arbeit kann also festgestellt werden, daß die Emissionsflanken von der FASCOD3-Simulation nicht korrekt modelliert werden. Ähnliche Ergebnisse wurden auch schon von *Evans und Puckrin* [1996] gefunden. Da jedoch nur der Bereich von 920-923 cm^{-1} zur Bestimmung der CFC-12 Säulendichte herangezogen wird, sollte sich diese Ungenauigkeit nicht auf den Fehler der Säulendichte auswirken. Die hohen Schwankungen in der Säulendichte von CFC-12 sind demnach entweder auf Temperaturschwankungen in der Atmosphäre oder auf eine ungenaue Strahlungstransferrechnung zurückzuführen.

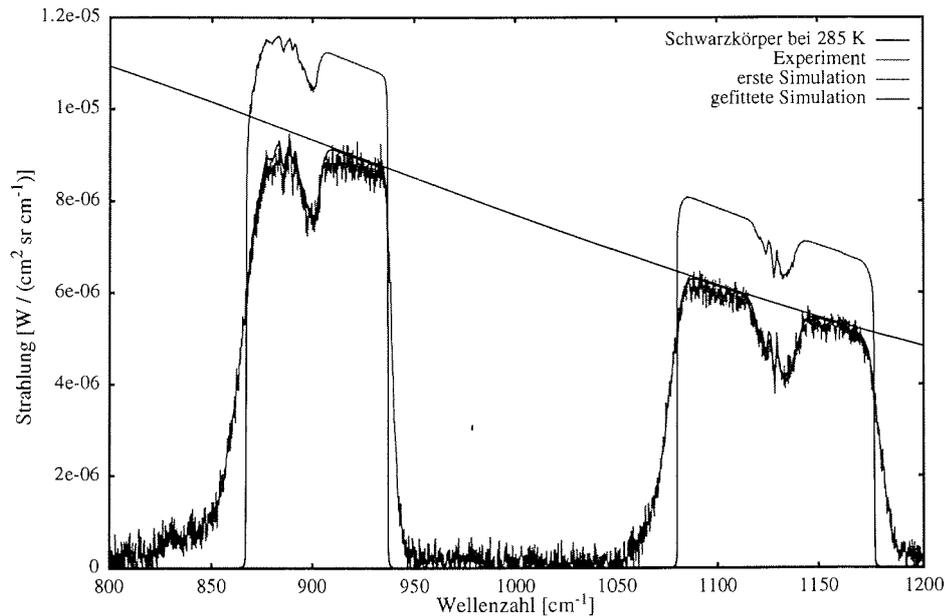


Abbildung 5-21 Vergleich zwischen Simulation und Experiment für Labormessungen von CFC-12, der ursprünglich eingestellte Partialdruck von CFC-12 betrug 14.5 mbar, die Temperatur der Zelle 298.15 K (erste Simulation). Die Simulation ergab jedoch einen Partialdruck von 10.6 mbar und eine mittlere Temperatur der Zelle von 285 K, was auf Temperaturgradienten innerhalb der Zelle zurückzuführen ist

5.8.2 Labormessungen von CH_3Br

Außer den schon sicher die Ozonschicht beeinflussenden FCKW wird zur Zeit auch über Methylbromid als potentiell bedeutsames Gas für die Chemie des Ozons in der Stratosphäre diskutiert (s. z. B. *Laternus* [1997] oder *Butler* [1995]). Die Lebensdauer dieses Spurengases in der Atmosphäre ist mit zwei Jahren (*Yvon und Butler* [1996]) sehr viel geringer als die der FCKW (ca. 50 Jahre). Deshalb gelangt auch nur ein sehr geringer Teil des Methylbromids bzw. der Bromradikale in die Stratosphäre. Die Effizienz der auf Bromverbindungen basierenden Zersetzung von Ozon ist jedoch sehr viel größer als die der Chlorverbindungen, da sich nur ein kleiner Teil der Bromverbindungen in der Form von Reservoirverbindungen wie BrONO_2 befindet. Deswegen könnten sich auch geringe Mengen von Methylbromid in der Stratosphäre auf die Geschwindigkeit und das Ausmaß des Ozonabbaus auswirken.

Um zu untersuchen, ob sich Methylbromid eventuell mit Hilfe der FTIR-Emissionsspektroskopie in der polaren Atmosphäre nachweisen läßt, wurden deswegen Laboremmissionsspektren dieses Spurengases vermessen. Da Methylbromid auch noch nicht in der HITRAN96-Datenbank erfaßt ist, hätten ohne Labormessungen auch keine Aussagen darüber getroffen werden können. Methylbromid emittiert zwar in mehreren Bereichen von 600 bis 1500 cm^{-1} , interessant für die Bestimmung ist jedoch nur der Bereich von 800 bis 1100 cm^{-1} , da in den beiden anderen in Frage kommenden spektralen Bereichen die Emission der Atmosphäre gesättigt ist. Abb. 5-23 zeigt ein genormtes Emissivitätsspektrum von Methylbromid für einen Partialdruck von CH_3Br von 170 mbar bei 1013 mbar Gesamtdruck.

Interessant für die Untersuchung ist der Bereich von 850 bis 975 cm^{-1} , da ab 975 cm^{-1} die Ozonemissionsbande beginnt und eine Auswertung damit schwieriger wird.

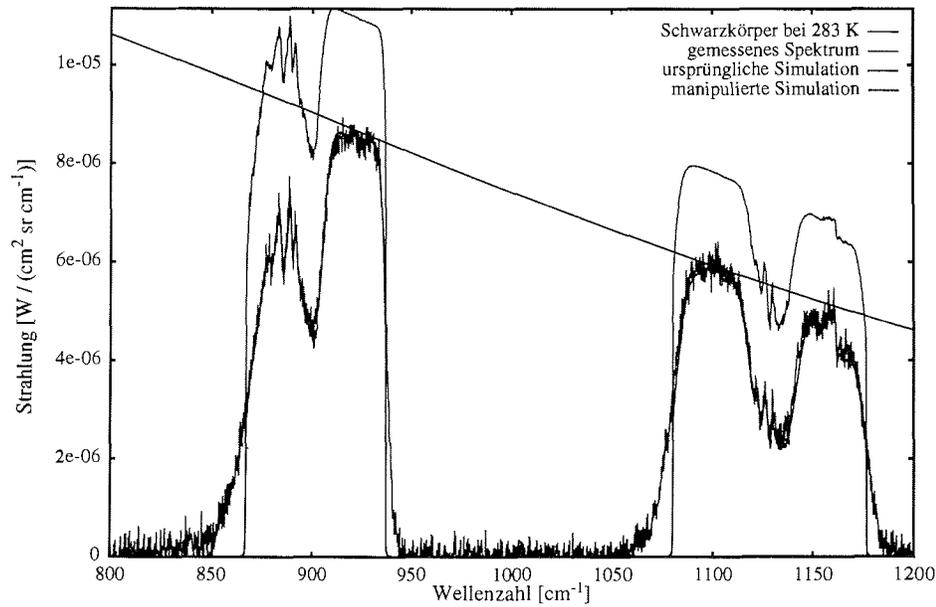


Abbildung 5-22 In dieser Messung betrug der ursprüngliche Partialdruck von CFC-12 7.7 mbar, die Temperatur ebenfalls 288.15 K. Die beste Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment ergab sich jedoch bei einem Partialdruck von 4.24 mbar und einer mittleren Temperatur von wiederum 283 K.

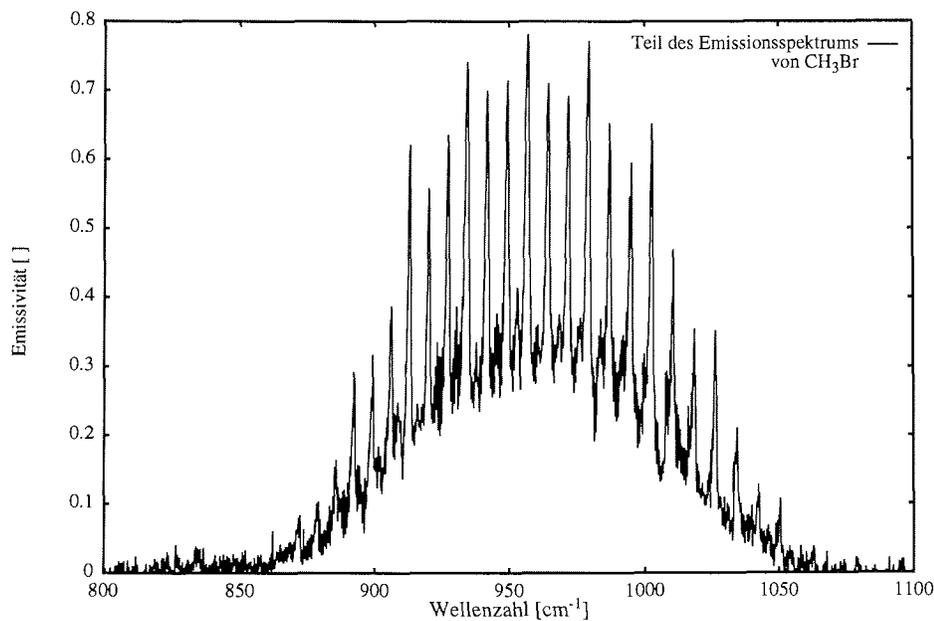


Abbildung 5-23 Emissivitätsspektrum von CH₃Br bei einem Partialdruck von 170 mbar und einem Gesamtdruck von 1013 mbar

Ein Vergleich mit einem gemessenem Emissionsspektrum der Atmosphäre am

11.03.1997 zeigte jedoch, daß der Nachweis von Methylbromid mit Hilfe der FTIR-Emissionsspektroskopie selbst bei einem hohen Luftmassenfaktor (Zenithwinkel von 85°) nicht möglich ist, da dessen Konzentration in der Atmosphäre zu gering ist [Lobert *et al.*, 1995].

Kapitel 6

Diskussion der Ergebnisse

6.1 Variation der Spurengaskonzentrationen

Mit Hilfe der in Kapitel 4 und Kapitel 5 beschriebenen Methoden wurden die simulierten Emissionsspektren unter Variation der Spurengaskonzentrationen und der Aerosoldichte an die gemessenen Spektren angepaßt. FASCOD3 liefert dann nach Beendigung der Anpassungsroutinen die Säulendichte des Spurengases für den vorgegebenen Zenithwinkel. Um die einzelnen Ergebnisse der Messungen vergleichen zu können, muß die Säulendichte des Spurengases jedoch für den vertikalen Fall berechnet werden. Zur Berechnung dieser und einer vom Zenithwinkel unabhängigen optischen Dicke für die Aerosole wurde der Zenithwinkel bei Einhaltung sämtlicher anderer Parameter innerhalb des FASCOD3-Programms auf null gesetzt und der Wert für die Säulendichte dann aus dem Ausgabefile von FASCOD3 ermittelt.

In den nachfolgenden Grafiken sind die Säulendichten für die verschiedenen Spurengase und -wenn möglich- zum Vergleich die Ergebnisse der Absorptionsmessungen für die verschiedenen Meßtage aufgetragen. Im unteren Teil der Grafiken sind die einzelnen Tage aufgelistet. Bei zwei Messungen an einem Tag ist die Legende zwischen den beiden Symbolen angeordnet, bei drei Messungen befindet sich die Legende in der Mitte der drei Symbole. Die Fehlerbalken der Emissionsmessungen wurden mit dem in Kapitel 4 beschriebenen Verfahren bestimmt und beziehen sich auf den Fehler, der durch das Rauschen der Messungen verursacht worden ist. Mehrere Tagesmessungen sind nach fallendem Zenithwinkel geordnet, die numerischen Ergebnisse sind im Anhang aufgelistet.

6.1.1 Änderung der H₂O-Säulendichte

Abb. 6-1 zeigt den Vergleich der H₂O-Säulendichten für Absorption- und Emissionsmessung.

Die in den verschiedenen Emissionsbereichen gefundenen Säulendichten von H₂O zeigen eine sehr gute Übereinstimmung zueinander, die Abweichung beträgt im schlechtesten Fall 20 %, in den meisten Fällen jedoch nicht mehr als 10 %. Abweichungen zwischen den beiden Bereichen könnten durch Ungenauigkeiten der Einsteinkoeffizienten für die Emissionsübergänge auftreten. Die Messungen sind jedoch mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet, da das genaue Höhenmischungsprofil von H₂O nicht bekannt ist und somit die Linienform in der Simulation von der des Experiments abweichen kann. Diese Unsicherheiten im vertikalen Profil des Wassermischungsverhältnis drücken sich in charakteristischen Residuen in Bereichen der H₂O-Emissionsbanden aus. Die Optimierung der vertikalen Mischungsprofile der Spurengase wird u. a. von *Notholt* [1994a]

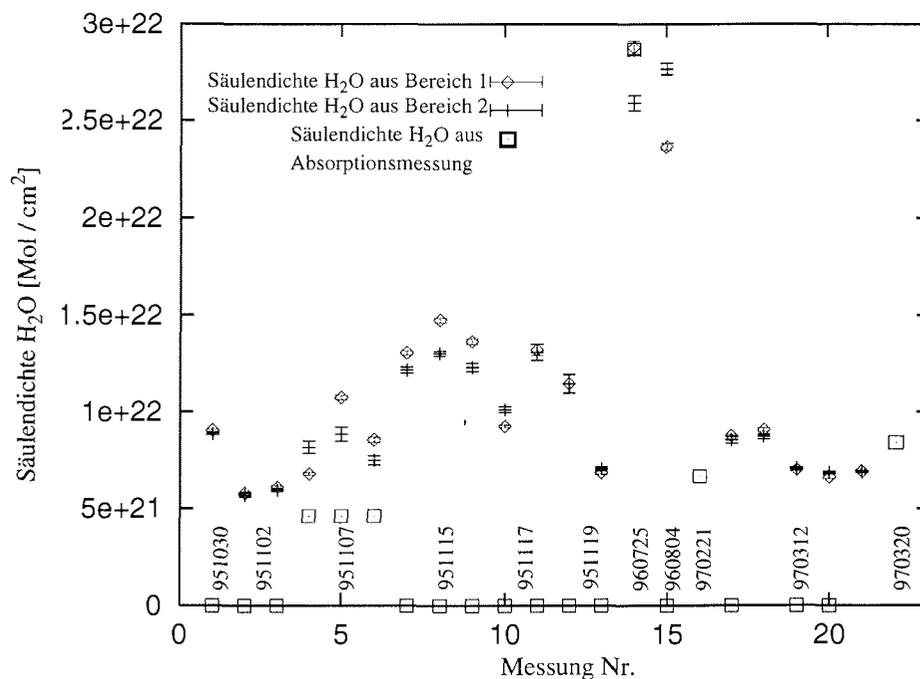


Abbildung 6-1 Vergleich der aus zwei Emissionsbereichen (800 - 900 und 1100 bis 1200 cm⁻¹) gewonnenen H₂O-Säulendichten mit einigen aus entsprechenden Absorptionsmessungen gewonnenen Daten. Bei nicht vorhandenen Messungen wurde die Säulendichte auf null gesetzt.

beschrieben, hier jedoch nicht weiter verfolgt, da zunächst nur die Säulendichte der Spurengase ermittelt werden sollte.

Die Säulendichte von H₂O ist im Winter aufgrund der niedrigen Temperatur durch Kondensationsprozesse sehr viel geringer als im Sommer. Die Variation der Säulendichte ist auch innerhalb zweier Messungen an einem Tag sehr groß, da die troposphärische Fluktuation sehr hoch ist und dadurch die H₂O-Säulendichte beeinflusst wird.

Es existieren nur wenige Meßtage, an denen gleichzeitig Emissionsmessungen und Absorptionsmessungen zur Bestimmung der Säulendichte von H₂O durchgeführt worden sind.

Für den 07.11.1995 sind die ermittelten Säulendichten um einen Faktor von bis zu 2,4 zu hoch, während für die Sommermessung (25.07.1996) die durch Emission und Absorption bestimmte Säulendichte fast genau übereinstimmt. Man erkennt weiterhin, daß bei größeren Zenithwinkeln tendenziell höhere Säulendichten von H₂O ermittelt werden als bei kleineren. Der Grund könnte darin liegen, daß die Strahlungstransferrechnungen von FASCOD3 noch nicht optimal durchgeführt worden sind. Dieses würde sich bei größeren Zenithwinkeln aufgrund des höheren Luftmassenfaktors stärker auswirken als bei kleineren Zenithwinkeln. Ein suboptimal ausgeführter Strahlungstransfer hätte zur Folge, daß ein höheres Mischungsverhältnis des atmosphärischen Spurengases in der Simulation benötigt würde, um dieselbe Intensität der Emissionsbande zu erhalten, wie bei einem optimal ausgeführten Strahlungstransfer.

Aus diesem Grund wurde versucht, die Schichthöhen in der Simulation nicht von

FASCOD3 vorgeben zu lassen, sondern selbst zu bestimmen. Die Folge war jedoch, daß bei der Ausführung des Programms FASCOD3 zeitweise numerische Fehler auftraten und das Programm mit einer Fehlermeldung abbrach. Deswegen wurde weiterhin mit dem durch FASCOD3 vorgegebenen Schichtungsschema gearbeitet. Ein weiterer Grund dafür liegt darin, daß nur in diesem Fall die Inkorporation der Aerosole in den Strahlungstransfer korrekt abläuft.

6.1.2 Ozonsäulendichten

Die folgende Abbildung (Abb. 6-2) zeigt die Auftragung der Säulendichten von O₃, wie sie durch die drei in Tabelle B-2 aufgelisteten Weisen (Emission, Sondenmessung und Absorption) gefunden worden sind.

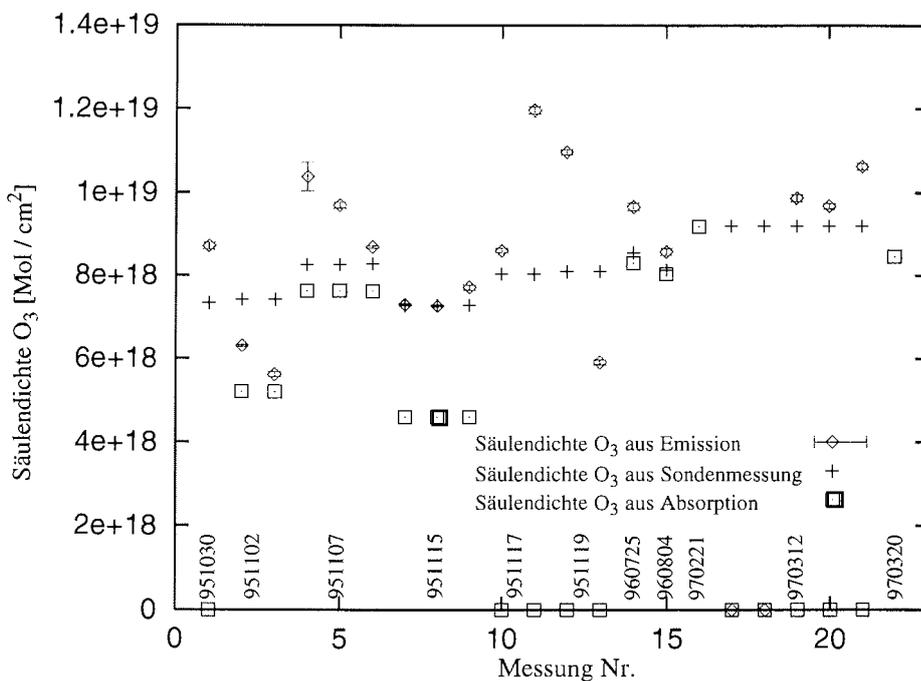


Abbildung 6-2 Vergleich der aus Emissions-, Sonden- und Absorptionsmessung gewonnenen Säulendichten für Ozon. Bei mehreren Emissionsmessungen an einem Tag sind die Säulendichten nach fallendem Zenithwinkel geordnet.

Die Ozonsäulendichten, wie sie aus der Auswertung der Spektren und der Ozonsonde bestimmt wurden, stimmen in den meisten Fällen bis auf ca. 16 % überein. Die Abweichungen zwischen den Werten können theoretisch drei unterschiedliche Ursachen haben.

- a. tatsächliche Änderung des Ozonmischungsprofils
 Wenn eine zeitliche Differenz zwischen Ozonsondenmessung und FTIR-Messung (ein bis zwei Tage) besteht, kann sich das als eine Variation des durch die Sonde gemessenen Ozonmischungsprofils ausdrücken.
- b. Einfluß der Zenithwinkel
 Bei sehr großen Zenithwinkeln (größer als 75°) sind die Atmosphärenschichten, die durch

die Spektroskopie untersucht werden, sehr weit vom Ort der Ozonsondenmessung entfernt. Bei einem Zenithwinkel von 80° bzw. 75° errechnet sich für die untersuchten Luftmassen in 20 km Höhe eine Entfernung von 113.4 bzw. 74.5 km von der vertikalen Position des Spektrometers. In 30 km Höhe beträgt diese Entfernung schon 170.1 bzw. 112 km. Nach *Rex* [1997] kann zusätzlich die maximale Abdrift der Sonden in Höhen von 15 bis 20 km 200 km betragen. In 20 km Höhe sind jedoch 81% der Ozonsonden weniger als 100 km abgedriftet. Bei einem Zenithwinkel von 80° beträgt also die maximale Entfernung zwischen dem Ort der Ozonsondenmessung und der FTIR-Messung in 20 km Höhe ca. 300 km. Nach *Rex* [1997] beträgt die Ozonvariation in einem Umkreis von 300 km bei einer Höhe von ca. 15 bis 20 km 11 %, liegt also in der gleichen Größenordnung wie die hier beobachtete Streuung.

Bei sehr großen Zenithwinkeln tritt wiederum das in Abschnitt 6.1.1 beschriebene Problem der Strahlungstransferrechnung auf. Auch aus der Abbildung ist ersichtlich, daß tendenziell aus den Emissionsmessungen höhere Werte für die Ozonsäulendichte erhalten werden als aus den Sondenmessungen.

c. Temperaturfehler des Schwarzkörpers und somit in der Kalibrierung

Der Temperaturfehler des Schwarzkörpers ist gegenüber den anderen Fehlern vernachlässigbar gering (s. Tabelle 5-6).

Ein Vergleich der Ergebnisse von Absorptions- und Emissionsmessungen zeigt für die Sommermessungen eine gute Übereinstimmung zwischen den beiden Meßmethoden (13,0 bzw. 5,6 %).

Die Absorptionsmessungen am 2.11. und am 15.11.1995 sind nicht bei Vollmond ausgeführt worden. Dadurch kann die Emission der Atmosphäre einen stärkeren Einfluß auf die gemessene Strahlung des Mondes bekommen haben, da die erste Blende im Spektrometer nicht mehr vollständig vom Mond ausgeleuchtet worden ist. Das erklärt die sehr niedrigen Werte für diese beiden Meßtage.

Für den 7.11.1995 liegen die durch Absorptionsmessungen bestimmten Säulendichten mit $7,620E+18$ näher bei den Sondenmessungen ($8,252E+18$) als die entsprechenden Emissionsmessungen (im Mittel bei $9,584E+18$). Zur genauen Analyse wären jedoch noch mehr Meßtage zur Auswertung erforderlich.

Variationen des troposphärischen Ozongehalts kommen meines Erachtens für die Unterschiede in den Säulendichten nicht in Frage, da die durch Ozonsonden bestimmten Säulendichten von Ozon auch innerhalb mehrerer Meßtage keine großen Abweichungen voneinander zeigen.

Abschließend ist zu sagen, daß die drei Methoden zur Bestimmung der Ozonsäulendichte sich gegenseitig ergänzen und eventuelle Meßlücken durch andere Experimente vervollständigt werden können.

Eine nach heterogenen Prozessen initiierte Verminderung der Ozonsäulendichte durch Reaktion mit aktiven Chlorverbindungen kann durch die geringe Anzahl der Messungen jedoch nicht nachgewiesen werden. Für die Arktis ist es aber in jedem Fall schwer, mit Hilfe von örtlich begrenzten Messungen auf Ozonvariationen zu schließen, die durch chemische Vorgänge verursacht wurden. Dies hängt damit zusammen, daß eine Trennung von dynamischen Konzentrationsvariationen (durch meteorologische Prozesse verursacht) und chemischen Vorgängen durch Messung der Säulendichte von Ozon in der Arktis nicht möglich ist [*Rex*, 1997].

6.1.3 Säulendichtenvariation von Salpetersäure (HNO₃)

Abb. 6-3 zeigt den Vergleich für Absorption und Emission für die Säulendichte von Salpetersäure. Für die Mondabsorptionsmessungen von HNO₃ muß eine Emissionskor-

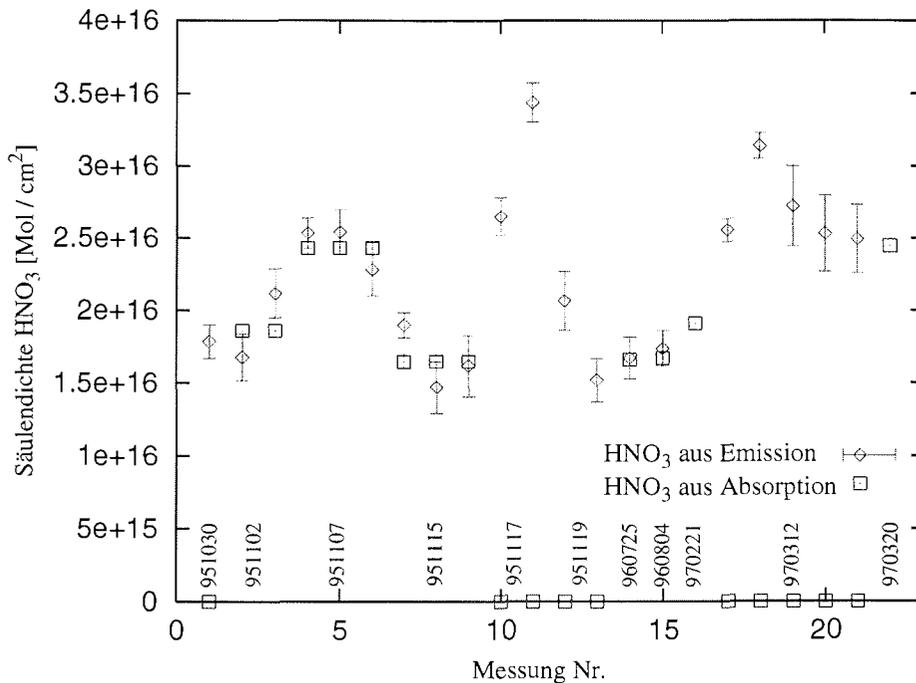


Abbildung 6-3 Vergleich der Säulendichten von HNO₃ für Emissions- und Absorptionsmessungen

rektur der Säulendichten von +5 % durchgeführt werden, die in der Abbildung bereits berücksichtigt wurde. Ein Vergleich der Ergebnisse aus Absorption und Emission zeigt eine sehr gute Übereinstimmung, die im Mittel bei ca. 7,8 % liegt. Damit bewegt sie sich im Rahmen der für die Emissionsmessung angegebenen Fehler. Für die Bestimmung der Säulendichte von HNO₃ hat die Güte der Strahlungstransferrechnung einen weniger starken Einfluß als für die anderen Spurengase, was aus der Unabhängigkeit der Ergebnisse der Säulendichten von dem Zenithwinkel der Messungen deutlich wird. Erklären läßt sich das mit dem relativ geringen Einfluß von Temperaturvariationen auf die durch die Simulation bestimmten Säulendichten von HNO₃, wie in Abschnitt 5.4 gezeigt wurde. Deswegen empfiehlt es sich, für diese Messungen bei einem sehr hohen Zenithwinkel zu messen.

Aus den Säulendichten ist ein Anstieg der HNO₃ - Säulendichten im polaren Winter erkennbar, der auf die in Abschnitt 1.1 erläuterten Ursachen zurückgeführt werden kann. Leider wurden an den hier aufgeführten Meßtagen keine zusätzlichen Messungen von PSCs mit Hilfe der LIDAR-Technik vorgenommen. Deswegen ist eine Korrelation zwischen den PSC-Konzentration und einer eventuell daraus reduzierten Menge an HNO₃ nicht möglich. Da die Änderung der Säulendichte von HNO₃ bei Auftreten von PSC's jedoch bis zu 25 % betragen kann, wäre der Nachweis einer Denitrifizierung der Stratosphäre durch PSC's mit dieser Meßmethode prinzipiell möglich.

In der Antarktis wurde diese Denitrifizierung mit Hilfe der bodengebundenen FTIR-Emissionsspektroskopie bereits nachgewiesen [van Allen *et al.*, 1995], dort ist der Grad der Denitrifizierung aufgrund der geringeren stratosphärischen Temperaturen jedoch immer größer als in der Arktis. Von van Allen *et al.* [1995] wurde während des polaren Winters in der Antarktis zunächst ebenfalls ein Anstieg der Säulendichte von HNO_3 beobachtet, der wiederum auf heterogene Reaktionen auf Sulfataerosolen und PSCs vom Typ I zurückzuführen ist. Im Verlauf des polaren Winters sanken die Temperaturen jedoch bis unter die Kondensationstemperatur von Eis, so daß sich schließlich PSCs vom Typ II ausbilden konnten und am Ende des polaren Winters eine starke Denitrifizierung eintrat. Diese führte dann zur Abnahme der Säulendichte von HNO_3 . In Abb. 6-4 sind die in der Antarktis gemessenen Werte dargestellt.

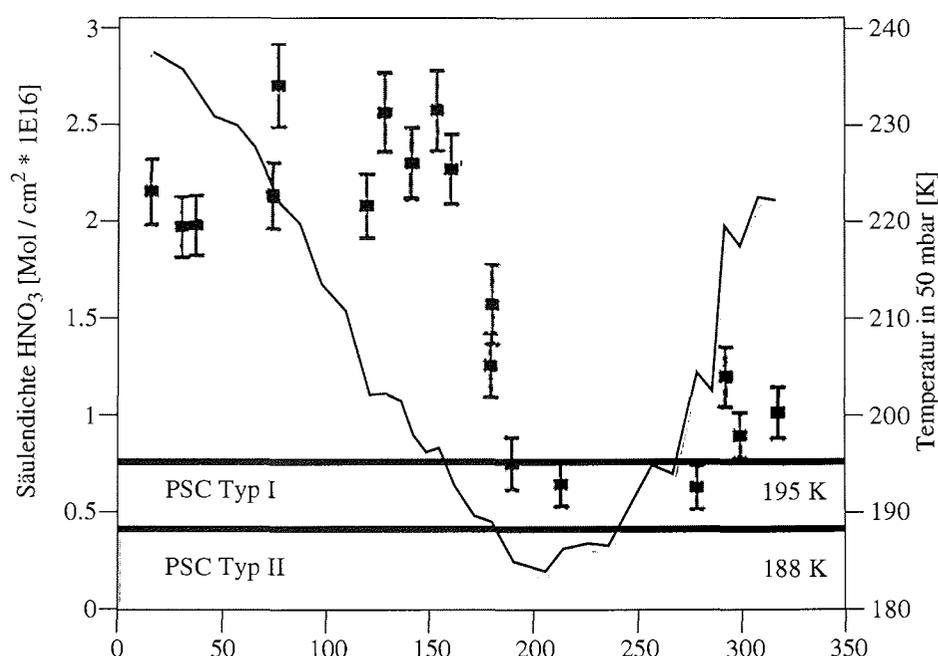


Abbildung 6-4 Verlauf der Säulendichte von HNO_3 in der Antarktis, gemessen durch FTIR-Emissionsspektroskopie (van Allen *et al.* [1995]). In den Sommermessungen werden etwas niedrigere Werte gefunden als in der Arktis. Mit Beginn des polaren Winters steigt die HNO_3 -Säulendichte aufgrund heterogener Reaktionen zunächst an, um dann mit Erreichen der PSC-II Kondensationstemperatur durch Denitrifizierung bis unter die Sommerwerte abzufallen. Dargestellt ist ebenfalls die mittlere Stratosphärentemperatur bei 50 mbar (18 bis 20 km Höhe) und die Kondensationstemperaturen polarer stratosphärischer Wolken vom Typ I und II.

6.1.4 Untersuchung der CFC-12 Säulendichten

Die Abb. 6-5 zeigt den Verlauf der Säulendichten des Spurengases CFC-12, wie sie durch die Messungen in Emission und Absorption bestimmt worden sind. Die Werte sind der Tabelle B-4 entnommen.

Für das Spurengas CFC-12 wird keine saisonale Abhängigkeit der Säulendichte erwartet, die auf chemische und photolytische Reaktionen zurückzuführen wäre, da die photolytische Spaltung des Moleküls erst in der Stratosphäre beginnt und der größte Teil des Spurengases in der Troposphäre vorzufinden ist (wie aus dem vertikalen Mischungsprofil

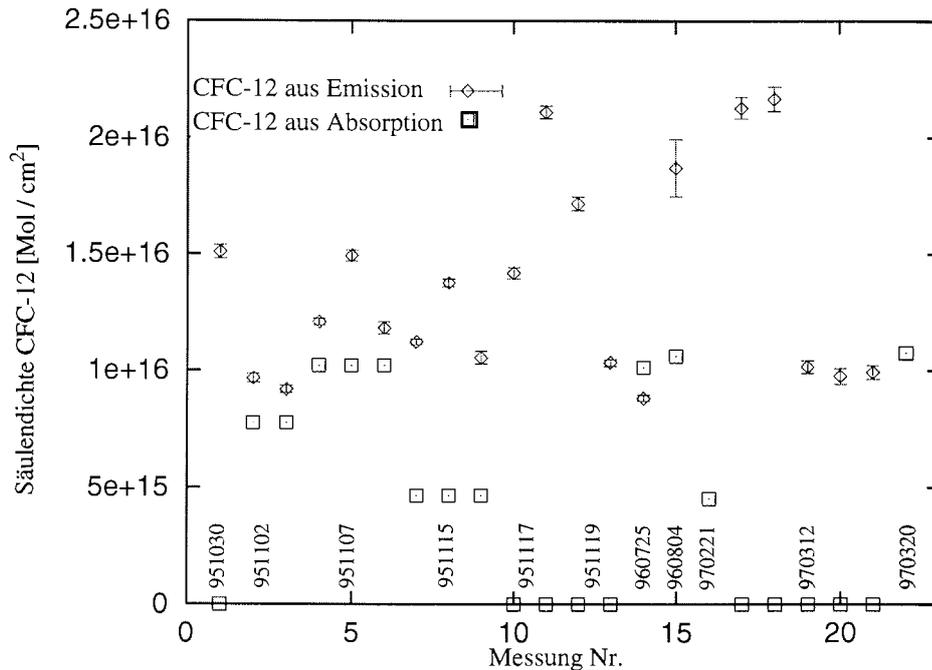


Abbildung 6-5 Vergleich der Säulendichten von CFC-12

deutlich wird).

Veränderungen in dem Höhenmischungsprofil ergeben sich im Winter jedoch durch diabatische Absinkbewegungen des polaren Wirbels [Notholt *et al.*, 1994a]. Diese wurden bei dieser Art der Auswertung jedoch noch nicht berücksichtigt, weswegen sich Schwankungen in der Säulendichte ergeben könnten.

Da CCl_2F_2 sehr stark Strahlung absorbiert und emittiert, ist der Einfluß einer Temperaturvariation in der Atmosphäre auf die Intensität der Emissionsbanden sehr groß. Das macht sich in der starken Variation der Säulendichten bemerkbar.

Aus dem gleichen Grund können sich für hohe Zenithwinkel auch Probleme in der Strahlungstransferrechnung ergeben. Die zu hohen Säulendichten einiger Messungen stammen daher auch größtenteils von Messungen mit hohen Zenithwinkeln.

Die Ergebnisse der Absorptionsmessungen wurden wiederum mit Hilfe der unteren Troposphärentemperatur korrigiert. Für die meisten Messungen stimmen die Ergebnisse von Absorption und Emission bis auf ca. 30 % überein.

6.2 Aerosoldichten

6.2.1 Variation der Aerosoldichten

Der Einfluß von troposphärischen Wolken macht sich bei deren Auftreten als sehr starke, der in der Wolkenhöhe vorherrschenden Temperatur entsprechende Schwarzkörperstrahlung in den Spektren bemerkbar. Diese Spektren konnten daher ausgesondert werden. Mit Hilfe eines bis ca. 4.5 km arbeitenden Wolkenhöhenlasers wurde eine zusätzliche Überprüfung der Spektren auf eventuellen Wolkeneinfluß vorgenommen. Da der Wolkenhö-

henlaser jedoch nur senkrecht nach oben mißt (Zenithwinkel von 0°), ist eine Aussonderung schwierig. Die mit beiden Instrumenten bestimmten Zeiten von troposphärischen Wolken stimmen somit nicht immer überein.

Die Simulationen wurden nach Ermittlung der Sichtweite noch einmal für den vertikalen Fall (Zenithwinkel 0°) berechnet, um eine vom Zenithwinkel unabhängige optische Dicke zu erhalten.

Die im Sommer aufgenommenen Emissionsspektren zeigen eine extrem hohe Sichtweite und damit eine niedrige optische Dicke, wie für rein arktische Bedingungen auch erwartet wird. Die berechneten Transmissionen liegen somit praktisch bei eins, ein Einfluß von troposphärischen Aerosolen ist nicht zu beobachten. Damit entsprechen diese Messungen denen von anderen unabhängigen Meßgruppen (siehe Abschnitt 1.2). Da die Messungen ursprünglich nur als Fortsetzung der Wintermessungen geplant waren, ist die Anzahl der Meßtage jedoch relativ niedrig und benötigt somit weitere Ergänzungen.

Für den November 1995 existieren jedoch relativ viele Meßpunkte. Exemplarisch sollen im folgenden vier Meßtage untersucht werden, in denen stark unterschiedliche Belastungen der Atmosphäre aufgetreten sind (07.11., 15.11., 17.11., 19.11.).

Abb. 6-6 zeigt den Verlauf der optischen Dicke für den 07.11 und den 15.11.1995. Die

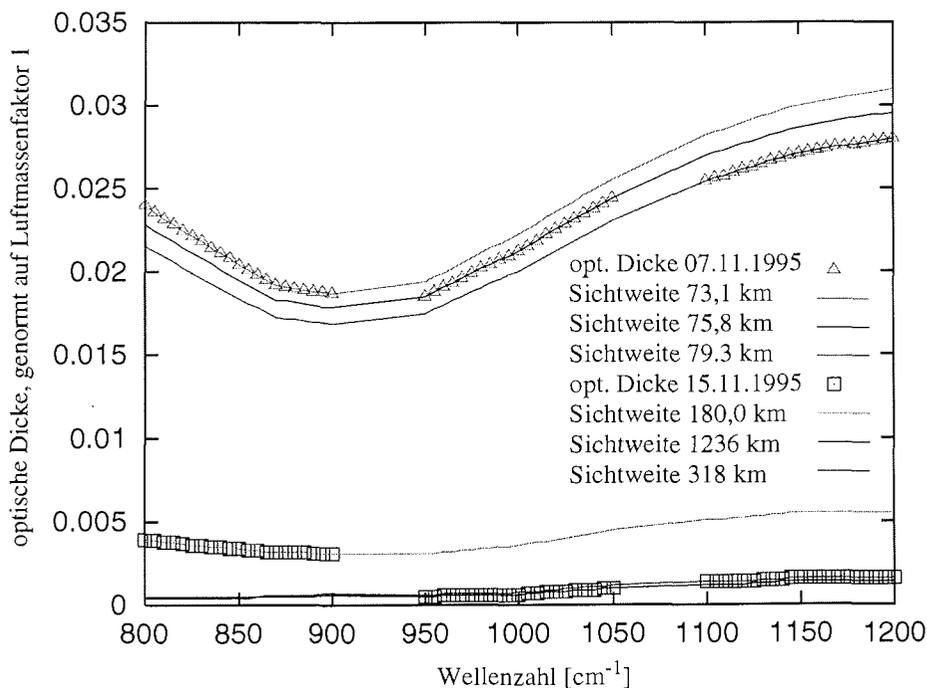


Abbildung 6-6 Optische Dicken für zwei Messungen, die sehr wenig durch Aerosol belastet sind. Die Messungen wurden am 07.11.1995 (Zenithwinkel $63,510^\circ$) und am 15.11.1995 (Zenithwinkel $80,235^\circ$) aufgenommen. Die Linien entsprechen dem Verlauf der optischen Dicke bei einer Sichtweite, die Symbole den in den drei Emissionsbereichen ermittelten Sichtweiten. Die Linien entsprechen optischen Dicken in denen die Sichtweiten konstant sind.

optischen Dicken für den 07.11. und für den 15.11. sind sehr gering.

Um Aussagen darüber machen zu können, woher die anscheinend optisch klaren Luftmassen gekommen sind, wurden nachträglich Trajektorien berechnet. Trajektorien kenn-

zeichnen die Wege von Luftpaketen auf mehreren Druckniveaus für einen vergangenen Zeitraum von 10 Tagen. Die Trajektorien für die bodennahen Luftschichten sind dabei mit einer größeren Ungenauigkeit behaftet als die aus höheren Luftschichten. In Abb. 6-7 ist zu erkennen, daß die Luftmassen vom 07.11.1995 aus arktischen Regionen stammen und deswegen eine Belastung zumindest mit anthropogenen Aerosolen ausgeschlossen werden kann. Die optische Dicke bewegt sich dementsprechend auf einem sehr niedrigen Niveau.

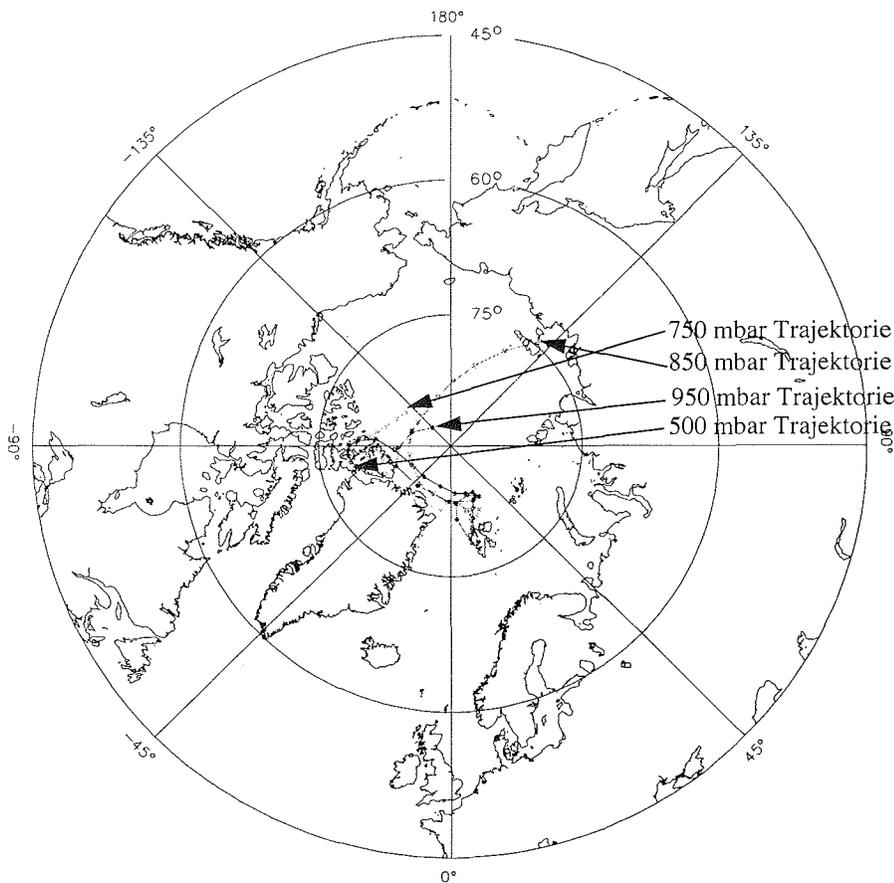


Abbildung 6-7 Trajektorienberechnungen für den 07.11.1995. Die Trajektorien wurden in den angegebenen Druckniveaus für die vergangenen 10 Tage berechnet. Zu erkennen ist, daß die Luftmassen aus unbelasteten Gebieten stammen.

Im Gegensatz dazu stehen die Messungen vom 17.11. und vom 19.11. 1995 (Abb. 6-8), es berechnet sich ein gänzlich anderes Bild mit sehr hohen Werten für die optische Dicke an beiden Meßtagen. Betrachtet man sich die Trajektorien vom 17.11. und vom 18.11.1995 (Abb. 6-10 und Abb. 6-9), so stellt man fest, daß für diese beiden Meßtage die Luftmassen vom eurasischen Kontinent stammen (nördliches Rußland).

In diesen Bereichen sind sehr große Industriezentren vorhanden, die durch Ausstoß von

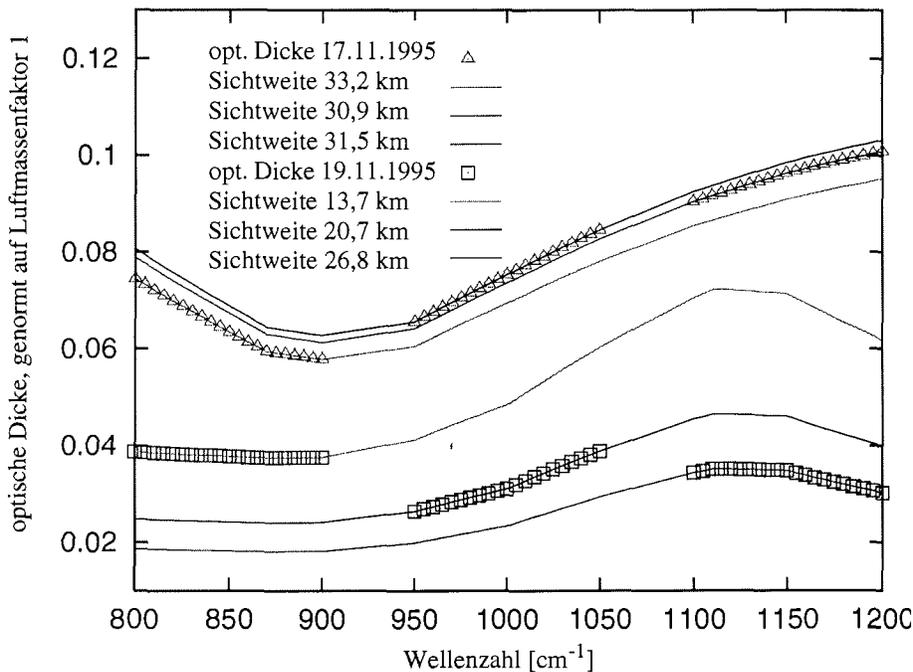


Abbildung 6-8 Verlauf der optische Dicken für zwei Meßtage (17.11. und 19.11. 1995), die relativ hohe optische Dicken aufwiesen. Die Zenithwinkel betragen $74,825^\circ$ (17.11) bzw. $80,235^\circ$ (19.11), die Linien entsprechen den optischen Dicken mit konstanter Sichtweite

Verbrennungsprodukten der Schwerindustrie mit viel Rußpartikeln Auswirkungen auf die optische Dicke der Atmosphäre haben könnten.

Auffallend ist die starke Streuung der Aerosolsichtweiten in den drei untersuchten Spektralbereichen, die darauf schließen läßt, daß der Typ des verwendeten Aerosols nicht optimal gewählt worden ist. Da von FASCOD3 jedoch keine anderen Arten zur Verfügung gestellt werden, läßt sich dieser Nachteil bisher nicht umgehen. Günstig für die Analyse wäre es ebenfalls, die untersuchten Spektralbereiche in kleinere zu unterteilen, um einen genaueren Verlauf der optischen Dicke zu erhalten.

6.2.2 Vergleich mit Photometermessungen

In der Nacht vom 11.03 auf den 12.03. 1997 konnten Emissionsmessungen und Messungen mit dem Sternphotometer gleichzeitig und teilweise auch mit gleichen Zenithwinkel vorgenommen werden. Tabelle 6-1 gibt die gemessenen optischen Dicken und die Wellenlängen wieder. Die Wellenlängen der Photometermessungen wurden so ausgewählt, daß möglichst keine Absorptionsbanden von Spurengasen die Messung verfälschten [Herber, 1997]. Aus der Tabelle 6-1 ist zu erkennen, daß die mittlere optische Dicke im Verlauf des Abends um einen Faktor von bis zu drei bei der längsten Wellenlänge von $1 \mu\text{m}$ abnimmt. Auch bei den Emissionsmessungen ist eine ähnliche Tendenz zu beobachten, aufgrund der Unabhängigkeit der Meßmethoden ein befriedigendes Resultat.

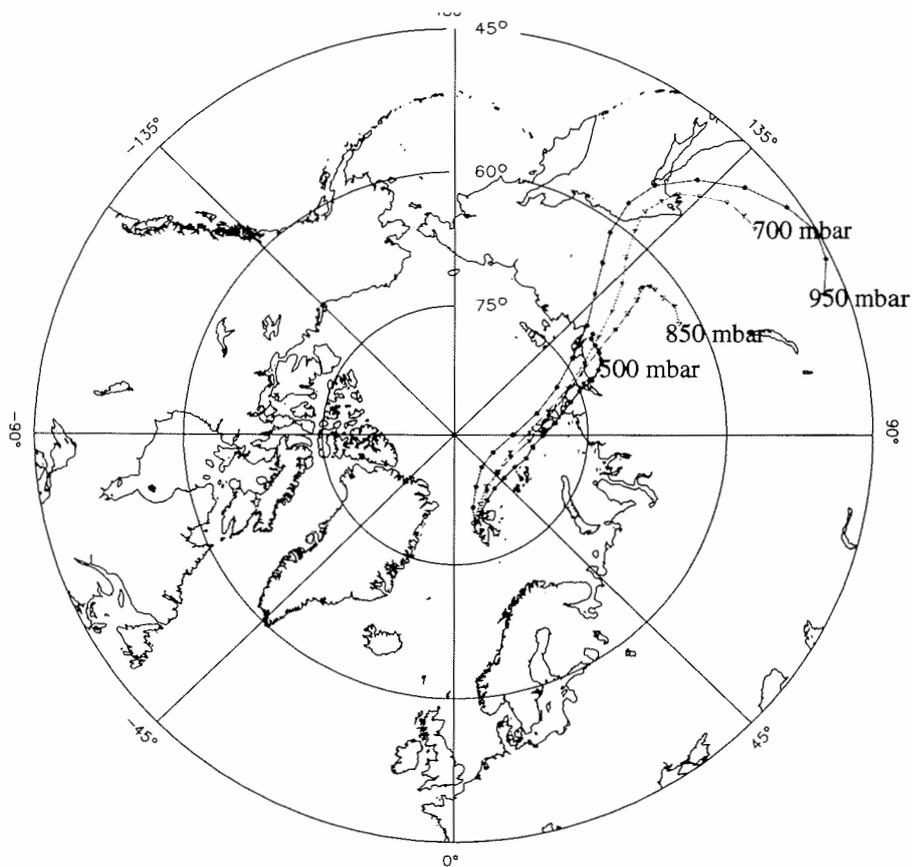


Abbildung 6-9 Trajektorienberechnung für den 17.11.1995

Tabelle 6-1 Ergebnisse der Photometermessungen am 12.03.1997, Uhrzeit in UTC

λ [μm]	00:28	00:49	01:26	01:44	02:00	02:17	02:33	02:52	03:10	03:29
0,389	0,090	0,082	0,064	0,083	0,088	0,081	0,093	0,091	0,085	0,099
0,443	0,066	0,070	0,067	0,057	0,048	0,057	0,063	0,073	0,071	0,058
0,500	0,078	0,073	0,052	0,054	0,043	0,058	0,054	0,061	0,082	0,052
0,531	0,062	0,087	0,051	0,066	0,053	0,052	0,065	0,074	0,063	0,055
0,600	0,074	0,076	0,060	0,062	0,058	0,056	0,065	0,051	0,049	0,043
0,671	0,049	0,054	0,035	0,035	0,044	0,026	0,042	0,048	0,041	0,019
0,776	0,057	0,069	0,032	0,030	0,019	0,036	0,033	0,032	0,024	0,031
1,000	0,045	0,059	0,033	0,024	0,018	0,022	0,026	0,025	0,019	0,014

Die im Vergleich zu Photometermessung sehr viel niedrigere optische Dicke wird für

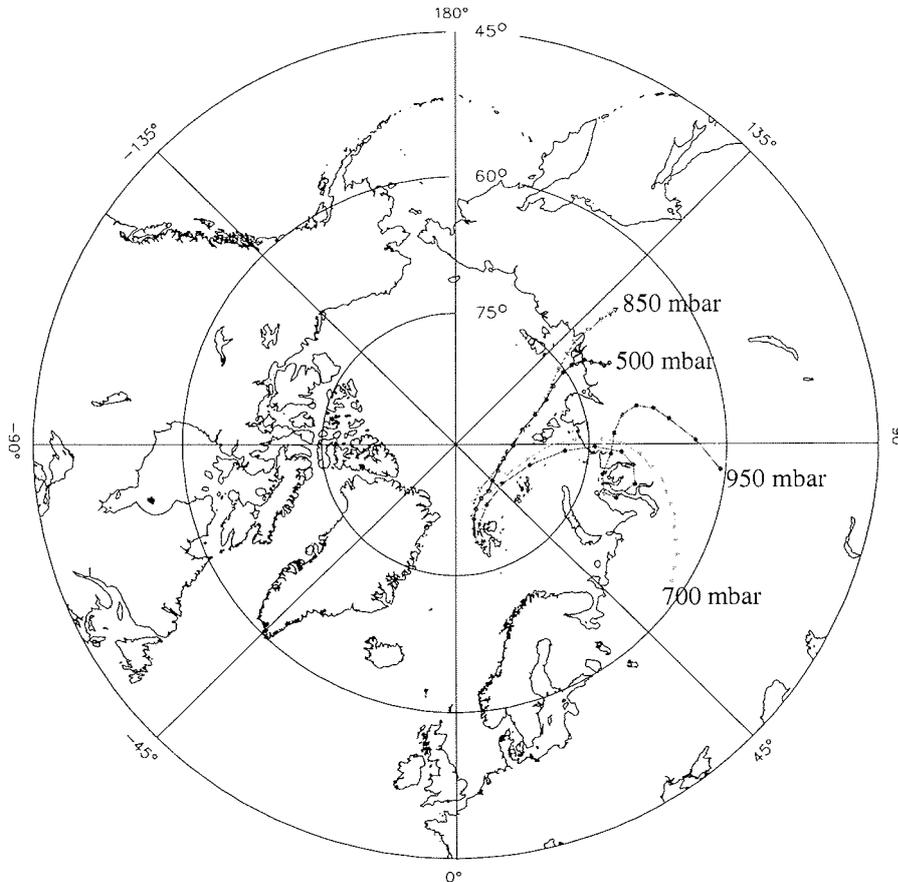


Abbildung 6-10 Trajektorienberechnung für den 18.11.1995

Aerosole theoretisch aufgrund der Mie-Theorie auch erwartet, es wird ein exponentieller Abfall mit der Wellenlänge vorausgesagt. Die Abb. 6-11 belegt diesen Sachverhalt. Zu erkennen ist ein in beiden Wellenlängenbereichen feststellbarer Abfall der optischen Dicke im untersuchten Zeitfenster. Gleichzeitig erkennt man aus der logarithmischen Auftragung den erwarteten exponentiellen Abfall der optischen Dicke.

Um genauere Aussagen über die zeitliche Entwicklung der optischen Dicke machen zu können, wurden die optischen Dicken von jeweils zwei Wellenlängen aus Photometermessungen (0,6 und 1 μm) und Emissionsmessungen (8,33 und 12,5 μm) gegen die Zeit aufgetragen (Abb. 6-12). Aus der Abbildung wird deutlich, daß in beiden Meßmethoden ein tendenzieller Abfall der optischen Dicke im Verlauf der Messungen beobachtet werden kann, wenn auch stärker ausgeprägt im Fall der Photometermessungen. Die wieder ansteigende optische Dicke im Fall der letzten Emissionsmessung könnte allerdings durch einen Kalibrierfehler verursacht worden sein, da die zeitliche Differenz zwischen Emissionsmessung der Atmosphäre und der letzten Schwarzkörpermessung mit 2,5 Stunden relativ groß war, Temperaturschwankungen des Spektrometers also nicht ausgeschlossen werden können.

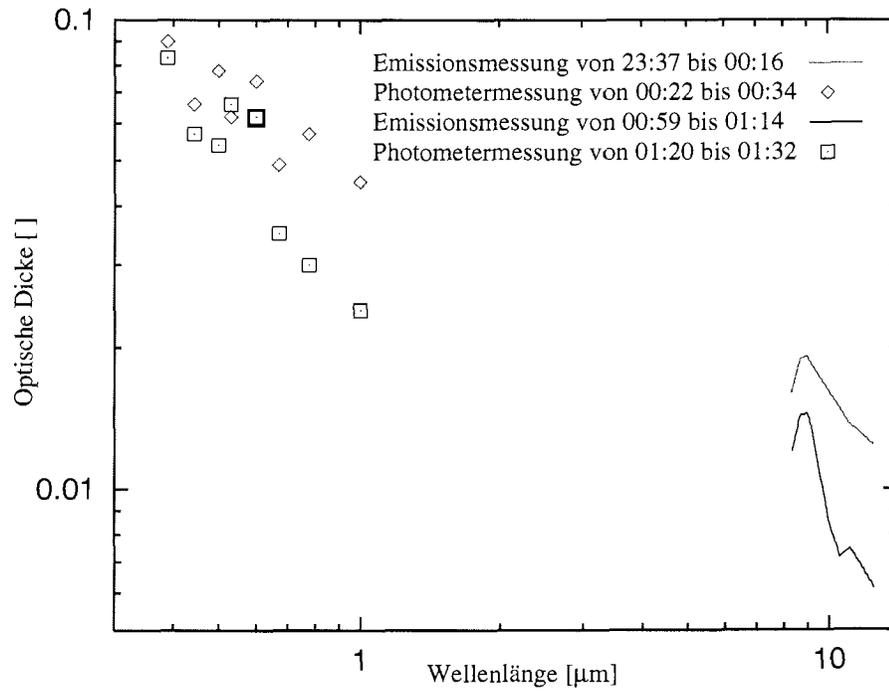


Abbildung 6-11 Vergleich von jeweils zwei Photometermessungen und Emissionsmessungen über den gesamten Spektralbereich, die in vergleichbaren Zeiträumen aufgenommen worden sind. Der Abfall der optischen Dicke verläuft näherungsweise gemäß einem exponentiellen Zusammenhang. Aus diesem Grund wurde eine logarithmische Auftragung gewählt.

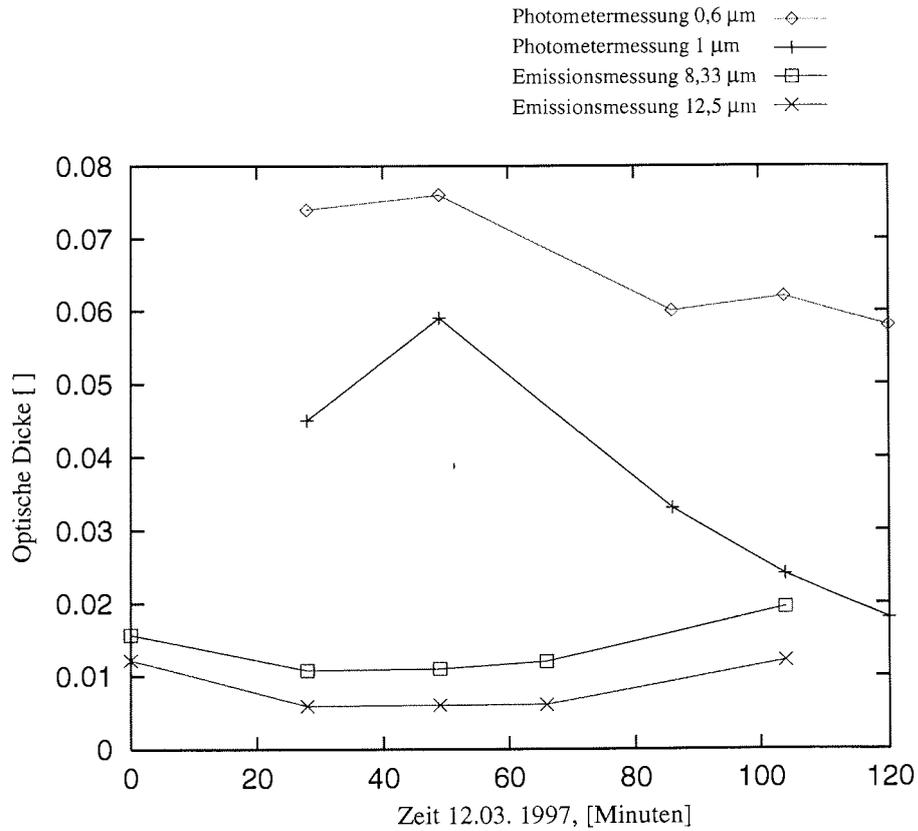


Abbildung 6-12 Zeitliche Entwicklung der optischen Dicken, wie sie aus den Photometermessungen bei 0,6 und 1 μm und der Emissionsmessungen bei 8,33 und 12,5 μm bestimmt worden sind. Tendenziell ist bei beiden Meßmethoden ein Abfall der optischen Dicke zu beobachten. Die ungewöhnlich hohe optische Dicke der letzten Emissionsmessung könnte auf einen Kalibrierfehler zurückzuführen sein, da ein großer Zeitunterschied zwischen Emissions- und Schwarzkörpermessung bestand (2,5 Stunden).

Kapitel 7

Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Methode der FTIR-Emissionsspektroskopie konnte ihre Leistungsfähigkeit bei der Bestimmung der Säulendichte von einigen Spurengasen und der Ermittlung der optischen Dicke der Aerosole unter Beweis stellen. Zur Ermittlung der unteren troposphärischen Temperatur wäre für die Zukunft ein detailliertes Modell notwendig, welches die Einflüsse von Druck und Temperatur auf die Emissionsbanden besser berücksichtigt.

Aus dem Vergleich der Messungen bei verschiedenen Zenithwinkeln ließen sich vielleicht Aussagen über eine vertikale Verteilung der Spurengase treffen. Die Bandbreite der analysierten Spurengase kann auf andere, klimarelevante Spurengase wie N_2O oder CH_4 und weitere FCKW (CFCL_3 , CHF_2Cl) ausgedehnt werden. Messungen in einem kürzerwelligen Spektralbereich ($> 1500 \text{ cm}^{-1}$) werden sich aufgrund der sehr viel niedrigeren Intensität schwerer durchführen lassen, erste Versuche in mittleren Breiten wurden jedoch schon unternommen (*Döhler [1995]*). Dort sind die troposphärischen Temperaturen jedoch auch höher als in polaren Breiten, dadurch ist die Intensität in diesem Spektralbereich ebenfalls höher.

Eine einfache Verbesserungsmöglichkeit für die Bestimmung der optischen Dicke der Aerosole bestünde in der Aufteilung des untersuchten Spektralbereichs in mehrere kleinere Bereiche. Dadurch könnten die optischen Eigenschaften der Aerosole genauer ermittelt werden. Aus dem so bestimmten spektralen Verlauf der optischen Dicke könnte dann unter Umständen auf die Art des Aerosols geschlossen werden. Es würde damit jedoch zwangsläufig die benötigte Rechenzeit ansteigen. Auch eine Abkopplung der Strahlungstransferrechnung vom FASCOD3-Programm und die explizite Vorgabe der Emissivitätswerte der Aerosole wäre denkbar.

Experimentell könnte man das Signal-zu-Rausch Verhältnis vermindern, indem die Eigenstrahlung des Spektrometers erniedrigt würde. Das ließe sich z.B. durch eine Kühlung des Spektrometers, wie sie bei dem MIPAS-Spektrometer bereits eingesetzt wird, bewerkstelligen. Dann könnten die Messungen auch in einem kürzerwelligen Spektralbereich durchgeführt werden. Weiterhin wäre ein auf Temperaturen des flüssigen Stickstoffs abkühlbarer Schwarzkörper wünschenswert, um die Extrapolation innerhalb der Kalibrierung zu vermeiden.

Mit einer höheren Auflösung (ca. 0.02 cm^{-1}) könnte vielleicht auch die Säulendichte von einem anderem wichtigen Spurengas, dem ClONO_2 (Chlornitrat) bestimmt werden, dessen Emissionsbande im Bereich von 780 cm^{-1} liegt. Damit ließen sich auch weitere Aussagen über das Ausmaß der heterogenen Chemie treffen.

Anhang A

Emissionsintensitäten der Spurengase

Im den nun folgenden Abbildungen werden die Emissionsbereiche aller Spurengase über den gesamten spektralen Bereich ($700\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$) gezeigt. Zur Berechnung wurde zunächst ein Spektrum mit allen zu berücksichtigenden Spurengasen berechnet (H_2O , CO_2 , O_3 , N_2O , CH_4 , NO_2 , NH_3 , HNO_3 und die FCKW CCl_3F , CHF_2Cl und CCl_2F_2), dann wurde die Konzentration des zu untersuchenden Spurengases auf 0 gesetzt. Aus der Differenz des so berechneten Spektrums und dem mit allen Spurengasen kann dann das Emissionsverhalten des interessierenden Gases untersucht werden. Die Strahlungsdifferenz ist ein direktes Maß für den Einfluß des Spurengases auf das Emissionsspektrum der Atmosphäre, da der Einfluß der anderen Spurengase weiterhin berücksichtigt wurde. Da bei allen Spurengasen das gleiche Temperatur-Höhenprofil verwandt wurde, ist die Intensität der Strahlung gleichzeitig ein Maß für die relative Emission des Spurengases in der Atmosphäre und gibt Aufschluß darüber, ob eine Auswertung zur Bestimmung der Säulendichte möglich ist.

A.1 Simuliertes Emissionsspektrum aller Spurengase

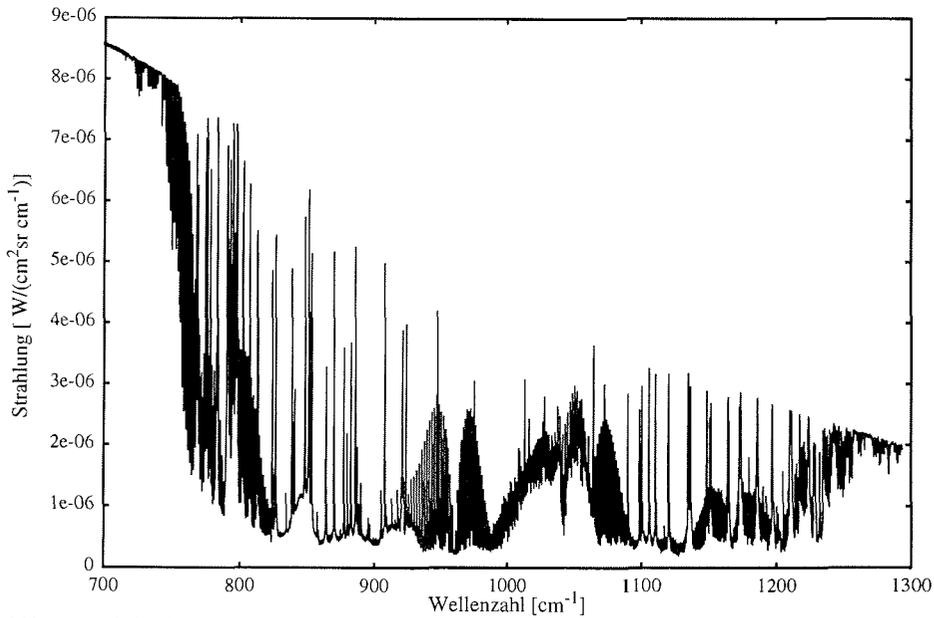


Abbildung A.1 simuliertes Spektrum vom 15.03.1995 mit allen Spurengasen

A.2 Simuliertes partielles Emissionsspektrum von CO₂

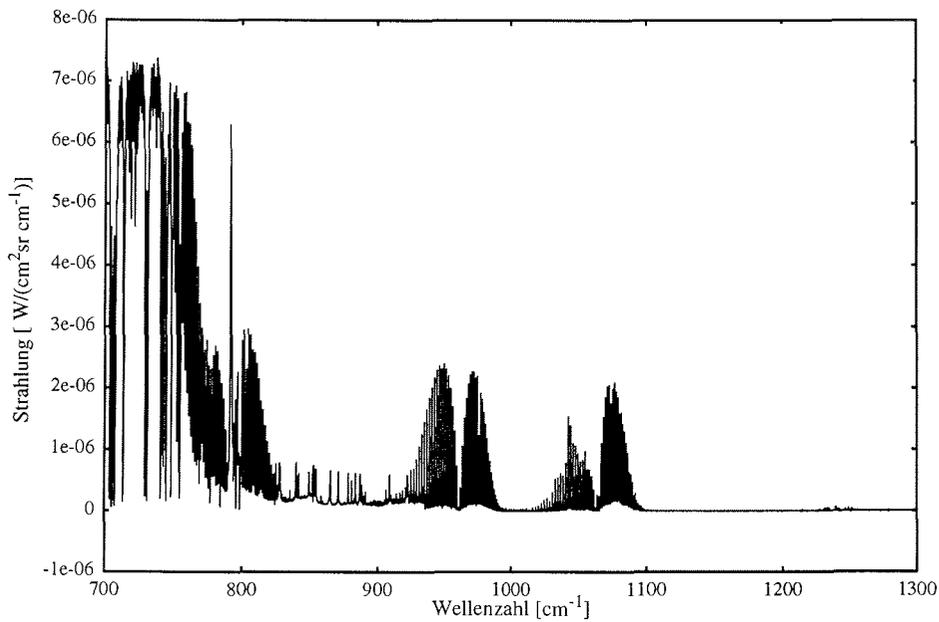


Abbildung A.2 Emissionsbanden von CO₂

A.3 Simuliertes partielles Emissionsspektrum von H₂O

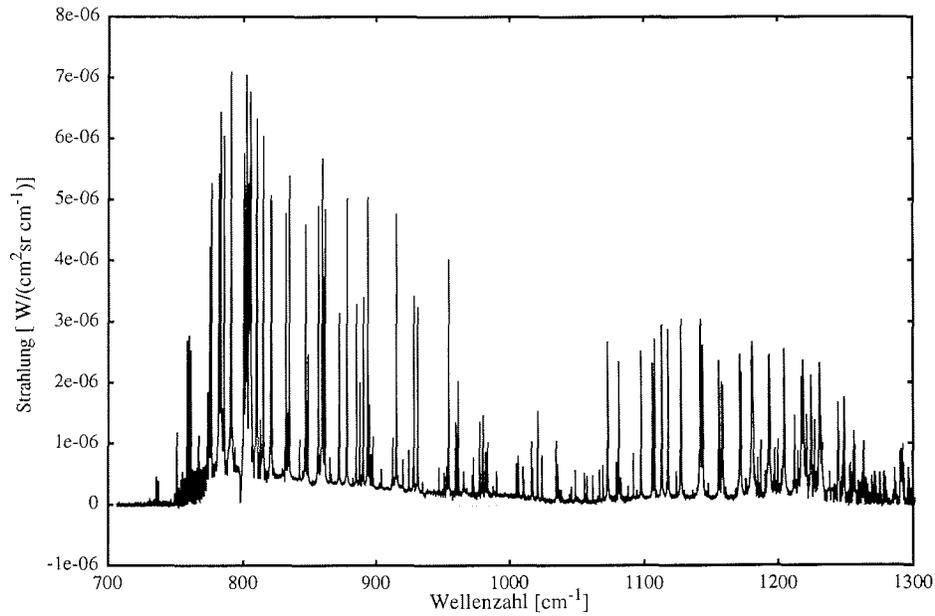


Abbildung A.3 Emissionsbanden von H₂O

A.4 Simuliertes partielles Emissionsspektrum von O₃

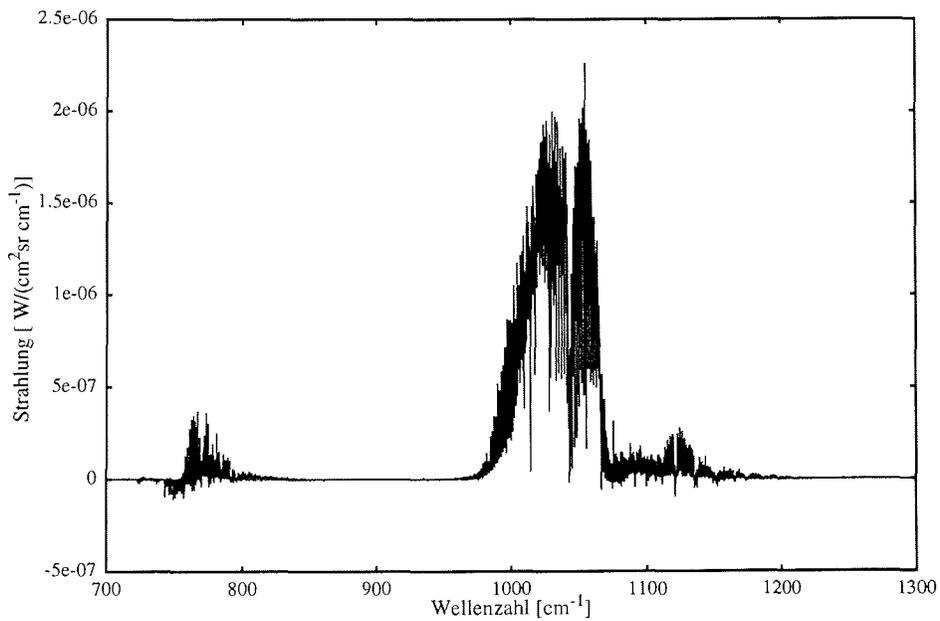


Abbildung A.4 Emissionsbanden von O₃

A.5 Simuliertes partielles Emissionsspektrum von N₂O

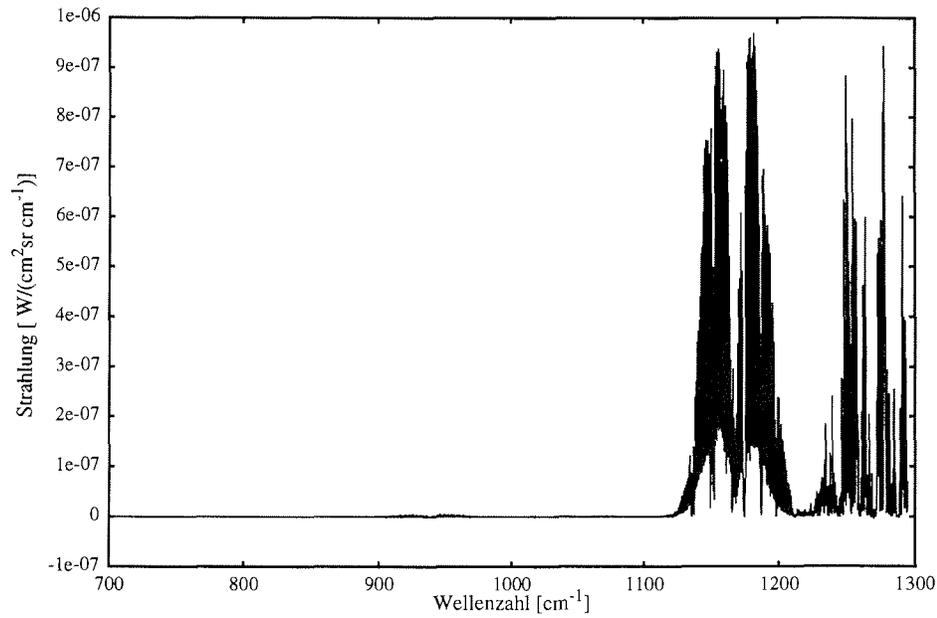


Abbildung A.5 Emissionsbanden von N₂O

A.6 Simuliertes partielles Emissionsspektrum von CH₄

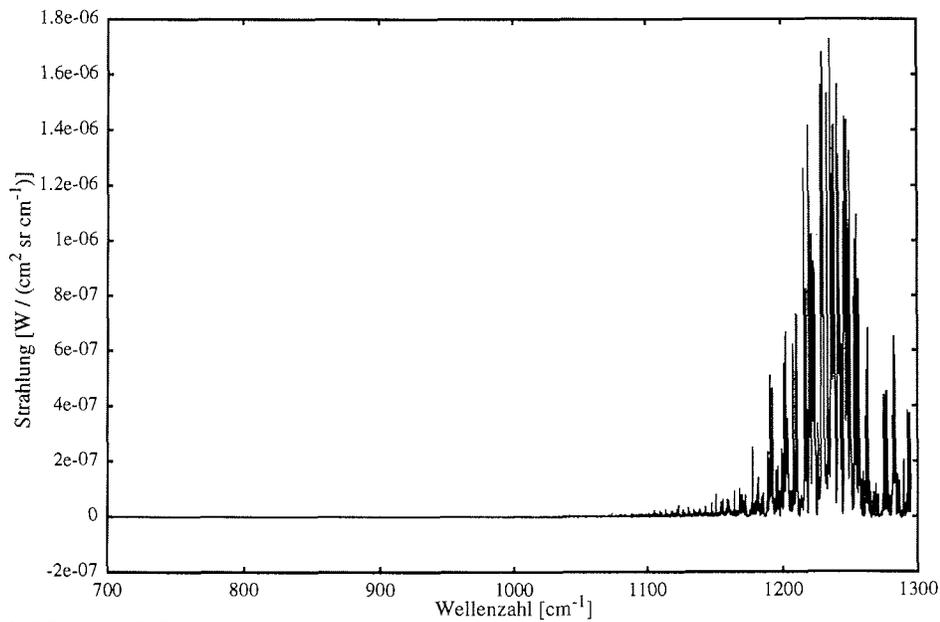


Abbildung A.6 Emissionsbanden von CH₄

A.7 Simuliertes partielles Emissionsspektrum von NO₂

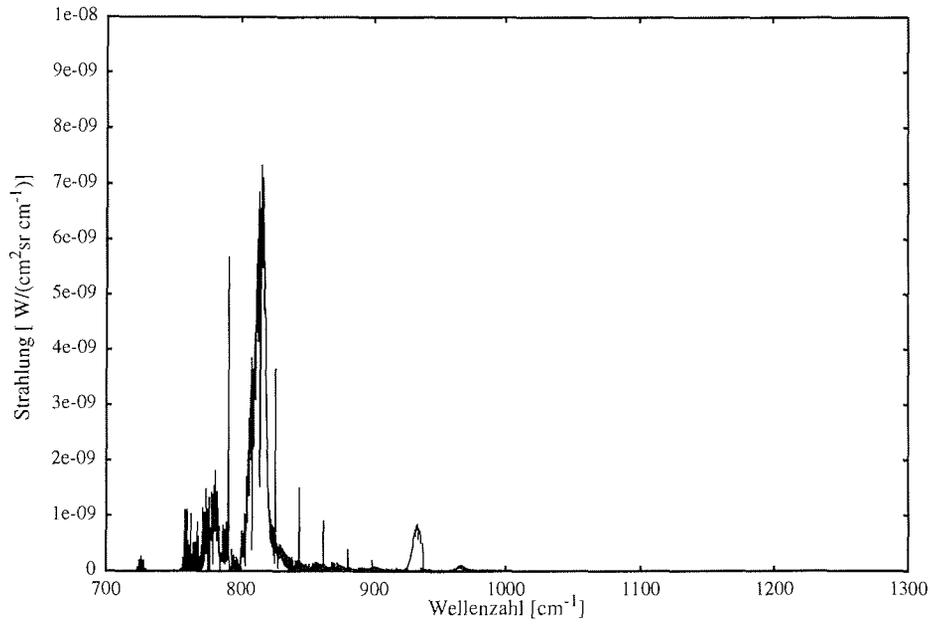


Abbildung A.7 Emissionsbanden von NO₂

A.8 Simuliertes partielles Emissionsspektrum von NH₃

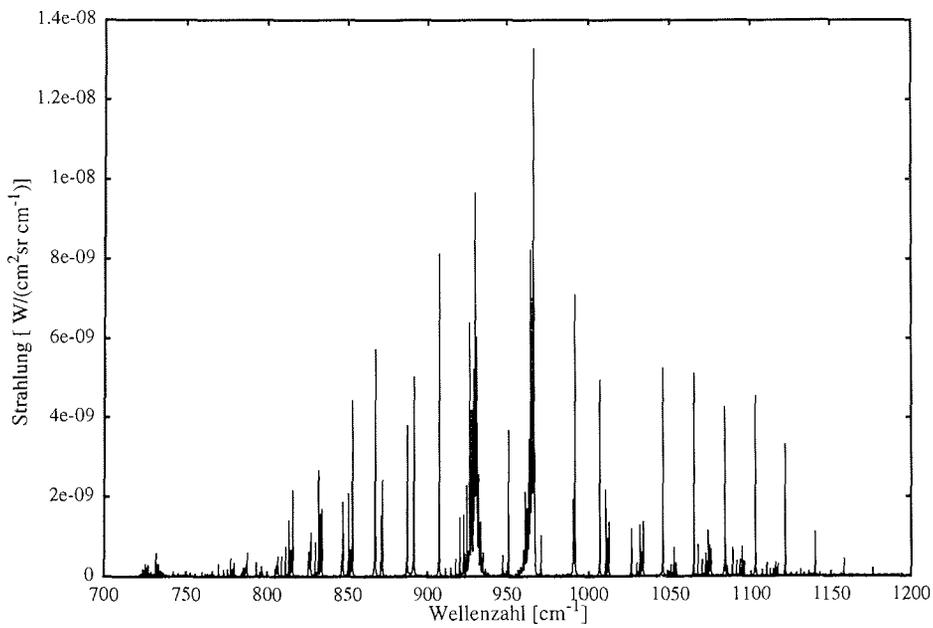


Abbildung A.8 Emissionsbanden von NH₃

A.9 Simuliertes partielles Emissionsspektrum von HNO_3

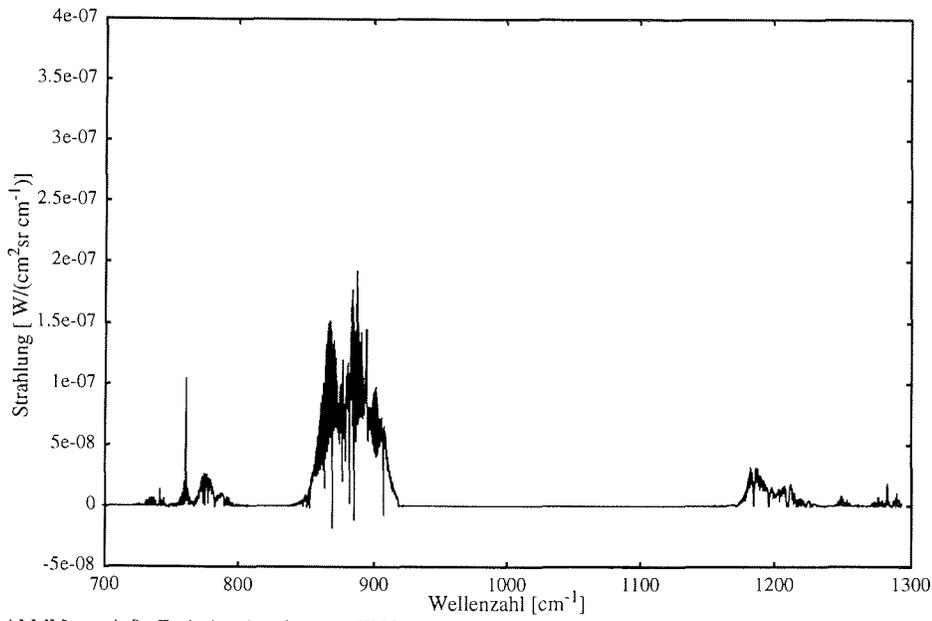


Abbildung A.9 Emissionsbanden von HNO_3

A.10 Simuliertes partielles Emissionsspektrum von CCl_3F

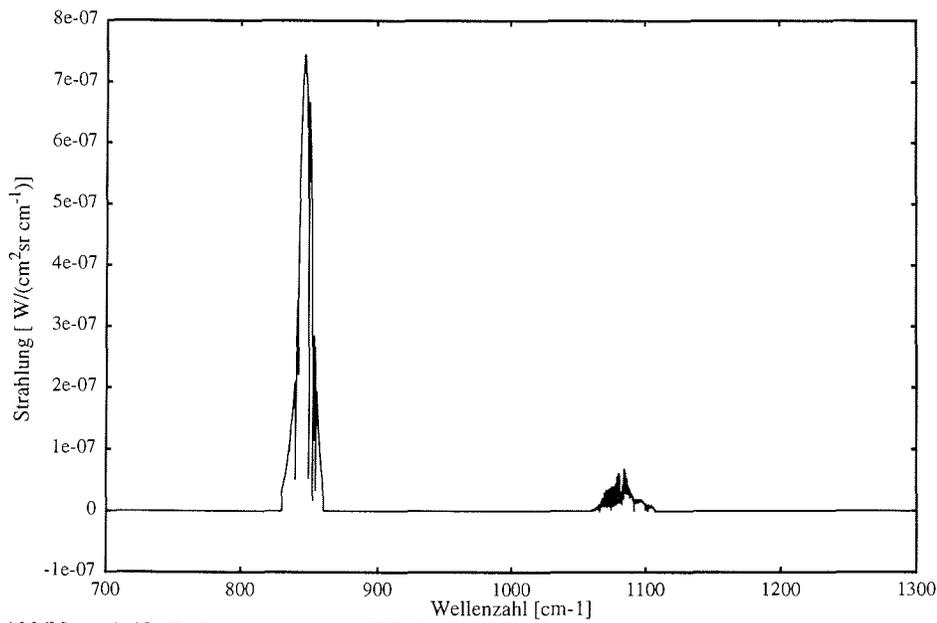


Abbildung A.10 Emissionsbanden von CCl_3F (CFC-11)

A.11 Simuliertes partielles Emissionsspektrum von CHF₂Cl

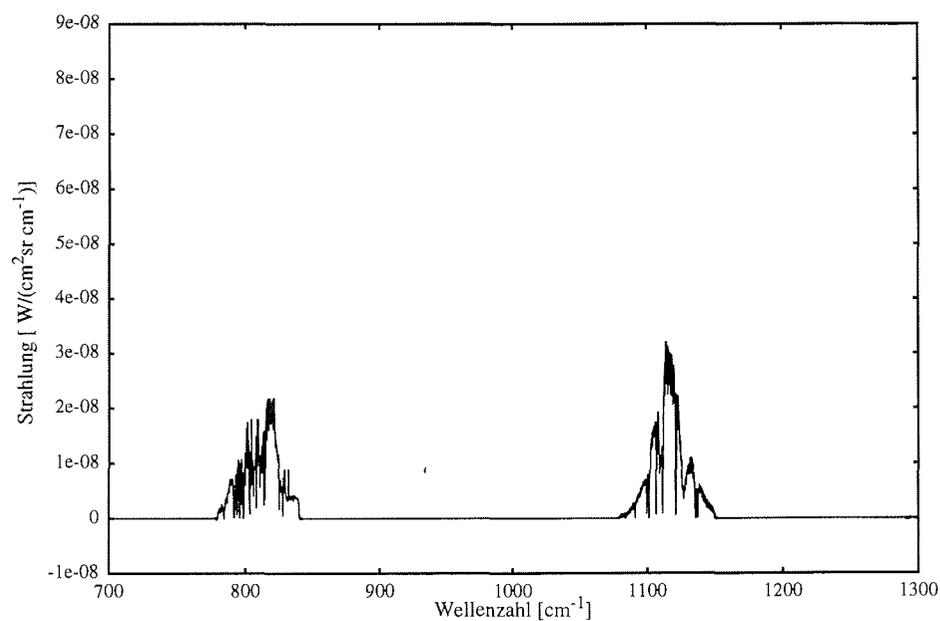


Abbildung A.11 Emissionsbanden von CHF₂Cl

A.12 Simuliertes partielles Emissionsspektrum von CCl₂F₂

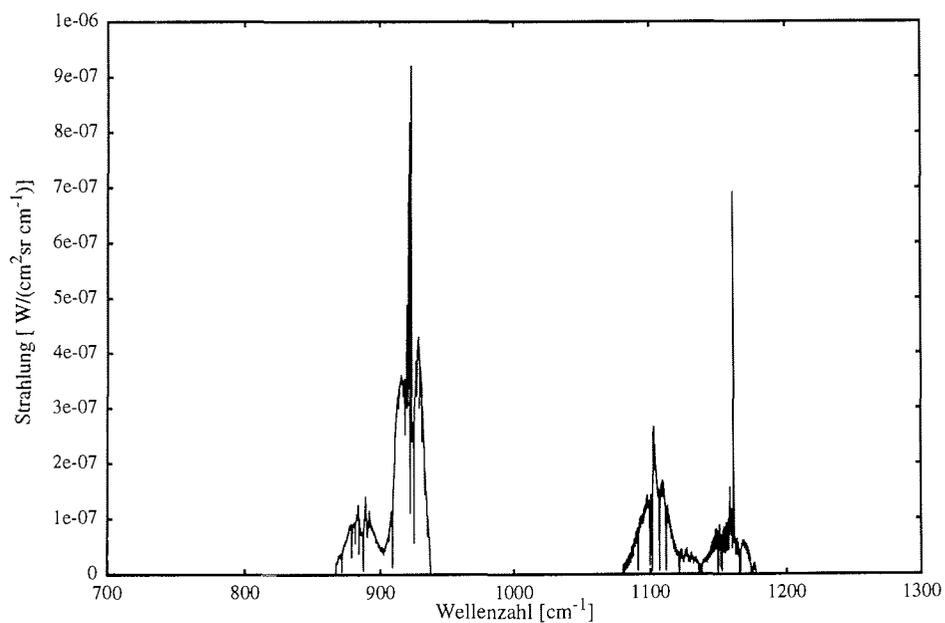


Abbildung A.12 Emissionsbanden von CCl₂F₂ (CFC-12)

Anhang B

Säulendichten der Spurengase

In den folgenden Tabellen werden die Ergebnisse der verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Spurengase untereinander verglichen.

Tabelle B-1 gibt einen Überblick über die saisonale Änderung der Spurengassäulendichte von H₂O. Dabei bezeichnen SD₁ und SD₂ die in den Bereichen von 800 bis 900 cm⁻¹ bzw. in den Bereichen von 1100 bis 1200 cm⁻¹ gefundenen Säulendichten von H₂O. Der Index "Ab" bezeichnet die durch Absorptionsspektroskopie gewonnene Säulendichte von H₂O. Es folgen die Tabellen für die Säulendichten von Ozon (mit dem Vergleich zur Sondenmessung und Absorptionsmessung), von HNO₃ und dem FCKW CFC-12.

In Klammern unter der Absorptionsmessung mit dem Mond im Winter ist der mit der Atmosphärenemission korrigierte Wert für die Säulendichte angegeben, falls dieses aufgrund des spektral untersuchten Bereichs notwendig sein sollte.

Unter der Säulendichte der Emissionsmessung ist der jeweilige Fehler aufgelistet.

Es wird ein mittlerer Luftmassenfaktor angegeben, da die Luftmassenfaktoren für die Stratosphäre und die Troposphäre aufgrund der Erdkrümmung leicht unterschiedlich sind.

Tabelle B-1 Variation der Säulendichte (SD) von H₂O

Datum	Zenithwinkel	mittlerer Luftmassenfaktor	SD ₁ (H ₂ O) [Mol/cm ²]	SD ₂ (H ₂ O) [Mol/cm ²]	SD _{Ab} (H ₂ O) [Mol/cm ²]
30.10.1995	70,240	2,96	8,848E+21 4,92E+19	9,020E+21 6,86E+19	
02.11.1995	70,240	2,97	5,692E+21 1,11E+20	5,779E+21 8,09E+19	
02.11.1995	70,240	2,97	5,965E+21 7,16E+19	6,093E+21 7,92E+19	
07.11.1995	63,510	2,23	7,482E+21 2,39E+20	8,544E+21 1,28E+20	4,630E+21
07.11.1995	75,176	3,85	8,163E+21 3,18E+20	6,795E+21 7,47E+19	4,630E+21
07.11.1995	75,176	3,85	8,840E+21 3,62E+20	1,075E+22 1,08E+20	4,630E+21
15.11.1995	80,235	5,75	1,217E+22 1,58E+20	1,306E+22 1,07E+20	
15.11.1995	75,525	3,96	1,303E+22 1,17E+20	1,473E+22 1,21E+20	
15.11.1995	58,177	1,9	1,231E+22 2,22E+20	1,365E+22 1,34E+20	
17.11.1996	74,825	3,75	1,012E+22 1,52E+20	9,249E+21 5,64E+19	
17.11.1995	74,825	3,80	1,309E+22 4,19E+20	1,323E+22 2,91E+20	
19.11.1995	80,235	5,73	1,146E+22 4,70E+20	1,146E+22 4,70E+20	
19.11.1995	80,235	5,72	7,044E+21 9,86E+19	6,861E+21 9,61E+19	
25.07.1995	64,62	2,31	2,591E+22 3,89E+20	2,879E+22 3,45E+20	2,870E+22
04.08.1996	64,62	2,30	2,767E+22 3,04E+20	2,365E+22 1,82E+20	
03.03.1997					6,660E+21
12.03.1997	85	10,2	8,537E+21 1,79E+20	8,743E+21 5,51E+19	

Anhang B: Säulendichten der Spurengase

Datum	Zenith- winkel	mittlerer Luftmas- senfaktor	SD ₁ (H ₂ O) [Mol/cm ²]	SD ₂ (H ₂ O) [Mol/cm ²]	SD _{Ab} (H ₂ O) [Mol/cm ²]
12.03.1997	85	10,2	8,704E+21 1,22E+20	9,057E+21 9,06E+19	
12.03.1997	64,5	2,27	7,068E+21 5,80E+19	7,007E+21 8,41E+19	
12.03.1997	64,5	2,27	6,860E+21 5,97E+19	6,627E+21 9,94E+19	
12.03.1997	65,5	2,36	6,873E+21 4,26E+19	6,920E+21 8,30E+19	
20.03.1997					8,399E+21

Tabelle B-2 Variation der Säulendichte (SD) von O₃

Datum	Zenith- winkel	mittlerer Luftmas- senfaktor	SD (O ₃) [Mol/cm ²]	SD _{So} (O ₃) [Mol/cm ²]	SD _{Ab} (O ₃) [Mol/cm ²]
30.10.1995	70,240	2,96	8,705E+18 8,53E+16	7,333E+18	-
02.11.1995	70,240	2,97	6,302E+18 1,95E+16	7,416E+18	4,647E+18 (5,205E+18)
02.11.1995	70,240	2,97	5,621E+18 6,18E+16	7,416E+18	4,647E+18 (5,205E+18)
07.11.1995	63,510	2,23	8,682E+18 3,30E+16	8,252E+18	6,271E+18 (7,620E+18)
07.11.1995	75,176	3,85	1,038E+19 3,43E+17	8,252E+18	6,271E+18 (7,620E+18)
07.11.1995	75,176	3,85	9,690E+18 7,36E+16	8,252E+18	6,271E+18 (7,620E+18)
15.11.1995	80,235	5,75	7,294E+18 2,04E+16	7,272E+18	3,447E+18 (4,599E+18)
15.11.1995	75,525	3,96	7,259E+18 2,11E+16	7,272E+18	3,447E+18 (4,599E+18)
15.11.1995	58,177	1,9	7,707E+18 6,32E+16	7,272E+18	3,447E+18 (4,599E+18)
17.11.1995	74,825	3,75	8,604E+18 5,59E+16	8,031E+18	
17.11.1995	74,825	3,80	1,197E+19 8,50E+16	8,031E+18	
19.11.1995	80,235	5,73	1,097E+19 6,03E+16	8,095E+18	
19.11.1995	80,235	5,72	5,912E+18 5,26E+16	8,095E+18	
25.07.1996	64,62	2,31	9,664E+18 9,08E+16	8,553E+18	8,305E+18
04.08.1996	64,62	2,30	8,576E+18 8,06E+16	8,125E+18	8,032E+18
03.03.1997					9,181E+18 (1,078E+19)
12.03.1997	64,5	2,27	9,873E+18 8,89E+16	9,202E+18	

Anhang B: Säulendichten der Spurengase

Datum	Zenith- winkel	mittlerer Luftmas- senfaktor	SD (O ₃) [Mol/cm ²]	SD _{So} (O ₃) [Mol/cm ²]	SD _{Ab} (O ₃) [Mol/cm ²]
12.03.1997	64,5	2,27	9,680E+18 6,78E+16	9,202E+18	
12.03.1997	65,5	2,36	1,063E+19 7,97E+16	9,202E+18	
20.03.1996					8,461E+18

Tabelle B-3 Variation der Säulendichte (SD) von HNO₃

Datum	Zenithwinkel	mittlerer Luftmassenfaktor	SD (HNO ₃) [Mol/cm ²]	SD _{Ab} (HNO ₃) [Mol/cm ²]
30.10.1995	70,240	2,96	1,785E+16 1,16E+15	-
02.11.1995	70,240	2,97	1,677E+16 1,61E+15	1,736E+16 (1,860E+16)
02.11.1995	70,240	2,97	2,120E+16 1,70E+15	1,736E+16 (1,860E+16)
07.11.1995	63,510	2,23	2,284E+16 1,83E+15	2,315E+16 (2,431E+16)
07.11.1995	75,176	3,85	2,533E+16 1,06E+15	2,315E+16 (2,431E+16)
07.11.1995	75,176	3,85	2,541E+16 1,55E+15	2,315E+16 (2,431E+16)
15.11.1995	80,235	5,75	1,898E+16 8,73E+14	1,537E+16 (1,648E+16)
15.11.1995	75,525	3,96	1,469E+16 1,76E+15	1,537E+16 (1,648E+16)
15.11.1995	75,525		1,616E+16 2,10E+15	1,537E+16 (1,648E+16)
17.11.1996	74,825	3,75	2,650E+16 1,30E+15	
17.11.1995	74,825	3,80	3,439E+16 1,34E+15	-
19.11.1995	80,235	5,73	2,067E+16 2,03E+15	-
19.11.1995	80,235	5,72	1,517E+16 1,49E+15	-
25.07.1995	64,62	2,31	1,671E+16 1,45E+15	1,658E+16
04.08.1996	64,62	2,30	1,737E+16 1,23E+15	1,670E+16
21.02.1997				1,820E+16 (1,911E+16)
12.03.1997	85	10,2	2,554E+16 7,92E+14	-

Anhang B: Säulendichten der Spurengase

Datum	Zenith- winkel	mittlerer Luftmas- senfaktor	SD (HNO ₃) [Mol/cm ²]	SD _{Ab} (HNO ₃) [Mol/cm ²]
12.03.1997	85	10,2	3,139E+16 8,79E+14	-
12.03.1997	64,5	2,27	2,721E+16 2,78E+15	-
12.03.1997	64,5	2,27	2,531E+16 2,63E+15	-
12.03.1997	65,5	2,36	2,494E+16 2,37E+15	-
20.03.1997				2,447E+16

Tabelle B-4 Variation der Säulendichte (SD) von CCl_2F_2

Datum	Zenith- winkel	mittlerer Luftmas- senfaktor	SD (CFC-12) [Mol/cm ²]	SD _{Ab} (CFC- 12) [Mol/cm ²]
30.10.1995	70,240	2,96	1,510E+16 2,87E+14	-
02.11.1995	70,240	2,97	9,676E+15 1,94E+14	6,386E+15 (7,765E+15)
02.11.1995	70,240	2,97	9,196E+15 1,66E+14	6,386E+15 (7,765E+16)
07.11.1995	63,510	2,23	1,182E+16 2,60E+14	8,539E+15 (1,021E+16)
07.11.1995	75,176	3,85	1,208E+16 1,45E+14	8,539E+15 (1,021E+16)
07.11.1995	75,176	3,85	1,493E+16 2,39E+14	8,539E+15 (1,021E+16)
15.11.1995	80,235	5,75	1,122E+16 1,23E+14	3,890E+15 (4,649E+15)
15.11.1995	75,525	3,96	1,376E+16 1,65E+14	3,890E+15 (4,649E+15)
15.11.1995	58,177	1,9	1,055E+16 2,74E+14	3,890E+15 (4,649E+15)
17.11.1996	74,825	3,75	1,417E+16 2,41E+14	-
17.11.1995	74,825	3,80	2,109E+16 2,74E+14	-
19.11.1995	80,235	5,73	1,716E+16 2,92E+14	-
19.11.1995	80,235	5,72	1,033E+16 1,45E+14	-
25.07.1995	64,62	2,31	8,821E+15 1,32E+14	1,012E+16
04.08.1996	64,62	2,30	1,869E+16 1,23E+15	1,061E+16
03.03.1997	70,969	-	-	3,583E+15 (4,510E+15)
12.03.1997	85	10,2	2,127E+16 4,68E+14	-

Anhang B: Säulendichten der Spurengase

Datum	Zenith- winkel	mittlerer Luftmas- senfaktor	SD (CFC-12) [Mol/cm ²]	SD _{Ab} (CFC- 12) [Mol/cm ²]
12.03.1997	85	10,2	2,166E+16 5,20E+14	-
12.03.1997	64,5	2,27	1,016E+16 2,74E+14	-
12.03.1997	64,5	2,27	9,749E+15 3,41E+14	
12.03.1997	65,5	2,36	9,935E+15 2,93E+14	-
20.03.1997	69,648	-	-	1,075E+1E+ 26

Anhang C

Emissionsintervalle und Sichtweiten für die maritimen Aerosole

Tabelle C-1 Emissionsintervalle zur Bestimmung der Aerosolemission [cm^{-1}]

672,2092 - 672,2494	931,549 - 932,4329	1057,945 - 1058,065	1132,317 - 1132,478
674,9814 - 675,1019	935,4863 - 936,2497	1060,757 - 1060,837	1138,545 - 1138,746
676,6287 - 676,9099	943,0797 - 943,5618	1065,417 - 1065,538	1139,308 - 1139,509
679,5214 - 679,7624	946,8965 - 947,1777	1067,105 - 1067,185	1140,875 - 1141,076
682,9364 - 683,1774	960,4761 - 960,6368	1069,475 - 1069,676	1144,089 - 1144,21
684,905 - 685,1863	968,4311 - 968,6722	1076,466 - 1076,586	1145,696 - 1145,857
690,6503 - 691,0521	977,7521 - 978,0333	1077,912 - 1078,153	1156,825 - 1157,106
692,7796 - 693,2216	988,3587 - 988,439	1082,774 - 1082,975	1159,356 - 1159,557
699,1275 - 699,2079	996,5145 - 996,5949	1084,019 - 1084,14	1161,887 - 1162,008
731,7509 - 731,992	1005,032 - 1005,112	1086,51 - 1086,631	1167,472 - 1167,753
787,0741 - 787,9981	1011,500 - 1011,581	1089,403 - 1089,483	1168,396 - 1168,637
800,3725 - 801,1359	1017,125 - 1017,205	1092,225 - 1092,456	1179,485 - 1179,726
805,1535 - 805,716	1021,464 - 1021,585	1095,228 - 1095,309	1182,98 - 1183,221
811,5818 - 811,9835	1023,594 - 1023,674	1098,804 - 1098,884	1189,248 - 1189,448
820,7019 - 821,6259	1025,643 - 1025,763	1102,621 - 1103,103	1194,27 - 1194,631
831,5495 - 831,7102	1027,651 - 1027,772	1107,884 - 1108,366	1204,233 - 1204,515
858,6687 - 858,8294	1034,401 - 1034,522	1113,71 - 1114,031	1206,765 - 1207,086
879,6007 - 880,4042	1043,963 - 1044,164	1118,25 - 1118,691	1214,197 - 1214,519
898,8453 - 899,8899	1045,450 - 1045,570	1119,656 - 1119,937	1216,809 - 1217,09
910,5367 - 911,1393	1048,423 - 1048,543	1123,071 - 1123,312	1227,656 - 1228,018
918,9336 - 919,496	1056,659 - 1056,86	1128,133 - 1128,621	

Tabelle C-2 Aerosolsichtweiten (maritimes Aerosol)

Datum	Zenith- winkel	mittlerer Luftmas- senfaktor	VIS1 [km]	VIS2 [km]	VIS3 [km]
30.10.1995	70,24	2,96	73,7	60,7	54,9
02.11.1995	70,24	2,97	6,6	9,9	14,5
02.11.1995	70,24	2,97	6,9	12,0	15,5
07.11.1995	63,510	2,23	73,1	75,8	79,3
07.11.1995	75,176	3,85	28,2	68,9	71,5
07.11.1995	75,176	3,85	90,7	90,4	72,8
15.11.1995	80,235	5,75	180,0	1236,2	318,3
15.11.1995	75,525	3,96	61,2	158,5	106,2
15.11.1995	58,177	1,9	16,0	161,3	19,8
17.11.1996	74,825	3,75	13,4	18,5	26,9
17.11.1995	74,825	3,80	33,2	30,9	31,5
19.11.1995	80,235	5,73	41,9	46,9	-
19.11.1995	80,235	5,72	13,7	20,7	26,8
25.07.1995	64,62	2,31	>10000	>10000	>10000
04.08.1996	64,62	2,30	>10000	>10000	>10000
12.03.1997	85	10,2	34,2		48,2
12.03.1997	85	10,2	65,1		68,9
12.03.1997	64,5	2,27	60,6	73,0	66,8
12.03.1997	65,5	2,36	32,1	34,2	39,0

Anhang D

Literaturverzeichnis

- Andreae, M. O., Crutzen, P. J., Atmospheric Aerosols: Biogeochemical Sources and Role in Atmospheric chemistry, *Science*, 276, 1052, 1997
- Beer, R., Remote Sensing by Fourier Transform Spectrometry, *Wiley Series Chemical Analysis*, Vol. 120, 1992
- Bernath, P. F., Spectra of Atoms and Molecules, *Oxford University Press*, ISBN 0-19-507598-6, 1995
- Bernath, P. F., Infrared Fourier Transform Emission Spectroscopy, *Chem. Soc. Rev.*, 111, 1996
- Blatherwick, R. D., D. G. Murcray, F. H. Murcray, F. J. Murcray, A. Goldmann, G. A. Vanasse, S. T. Massie, R. J. Cicerone, Infrared Emission measurements of morning stratospheric N₂O₅, *J. Geophys. Res.*, 94, D15, 18337, December 1989
- Blom C. E. , H. Fischer, N. Glatthor, T. Gulde, M. Höpfner, C. Piesch, Spatial and temporal variability of ClONO₂, HNO₃, and O₃ in the arctic winter of 1992/1993 as obtained by airborne infrared emission spectroscopy, *J. Geophys. Res.*, 100, D5, 9101, May 1995
- BMFT (Bundesministerium für Forschung und Technologie), Ozonschicht über Europa, Ergebnisse deutscher und internationaler Ozonforschung, ISBN 3-88135-288-0, 1994
- Brault, J. W. , High Precision Fourier Transform Spectrometry: The critical role of Phase Corrections, *Mikrochim. Acta*, III, 1987
- Brown, L. R., M. R. Gunson, R. A. Toth, F. W. Irion, C. P. Rinsland, A. Goldman, 1995 Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy (ATMOS) linelist, *Appl. Opt.*, 35, 16, 2828, 1996
- Butler, J. H., Methyl bromide under scrutiny, *Nature*, 10, 376, 1995
- Chapman, S., A theory of upper atmospheric ozone, *Mem. R. Soc.*, 3, 103, 1930
- Charlson, R. J., J. E. Lovelock, M. O. Andreae, S. G. Warren, Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate, *Nature*, 326, 655, 1987
- Charlson, R. J., S. E. Schwartz, R. D. Hales, J. A. Coakley, J. E. Hansen, D. J. Hofmann, Climate Forcing by Anthropogenic Aerosols , *Science*, 255, 422, 1992
- Charlson, R.J., T.M.L. Wigley, Sulfat-Aerosole und Klimawandel, *Spektrum der Wissenschaft* April 1994

- Chubachi, S., A special ozone observation at Syowa station, Antarctica from February 1982 to January 1983, in *Atmospheric Ozone*, (eds. C. S. Zerefos und A. M. Ghazi), 285, 1984
- Chylek, P., J. Wong, Effect of absorbing aerosols on global radiation budget, *Geophys. Res. Lett.*, 22, 8, 929, April 1995
- Clough, S. A., et al., FASCOD3: Spectral simulation, *Proc. of IRS88 on current problems in atmospheric radiation*, edited by J. Lenoble and J.F. Geleyn, A. Deepak, Hampton, Va., 1989
- Clough, S. A., Radiative transfer Model Development in Support of the atmospheric Radiation Measurement Program, *Proc. of the third Atmospheric Radiation Measurement (ARM) Science Team Meeting*, 1993
- Crutzen, P. J., The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 96, 320, 1970
- Crutzen, P. J., F. Arnold, Nitric Acid Cloud Formation in the Cold Antarctic Stratosphere: A Major Cause for the Springtime "Ozone Hole", *Nature*, 386, 1986
- Dana, V., J.-Y. Mandin, A. Hamdouni, Phase errors on interferograms: influence on the determination of positions, intensities, and widths of lines in the infrared, *Appl. Opt.* 20, 31, 12, 1937, 1992
- Danilin, M. Y., N. D. Sze, M. K. W. Ko, J. M. Rodriguez, Bromine-chlorine coupling in the antarctic ozone hole, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 2, 153, January 1996
- DeBlase, F. J., S. Compton, Infrared emission spectroscopy : A theoretical and experimental review, *Appl. Spec.*, 45, 4, 611, 1991
- Dentener, F. J., P. J. Crutzen, Reaction of N_2O_5 on Tropospheric Aerosols: Impact on the Global Distributions of NO_x , O_3 , and OH, *J. Geophys. Res.*, 98, D4, S. 7149, April 1993
- Döhler, W., persönliche Mitteilung, *Deutscher Wetterdienst*, 1995
- Echle, G., Ableitung von optischen und mikrophysikalischen Parametern stratosphärischer Aerosole aus Emissionsspektren im infraroten Spektralbereich, Dissertation Karlsruhe August 1996
- Evans, W. F. J., E. Puckrin, Laboratory technique for the measurement of thermal-emission spectra of greenhouse gases : CFC-12, *Appl. Opt.*, 35, 9, 1519, 1996
- Evans, W. F. J., E. Puckrin, An observation of the greenhouse radiation associated with carbon monoxide, *Geophys. Res. Lett.*, 22, 8, 925, 1995
- Fahey, D. W., S. R. Kawa, E. L. Woodbridge, P. Tin, J. C. Wilson, P. H. Jonsson, J. E. Dye, D. Baumgardner, S. Borrmann, D. W. Toohey, L. M. Avallone, M. H. Proffitt, J. Margitan, M. Loewenstein, J. R. Podolske, R. J. Salawitch, S. C. Wofsy, M. K. W. Ko, D. E. Anderson, M. R. Schoeberl, K. R. Chan, In Situ Measurements Constraining the Role of Sulphate Aerosols in Mid-Latitude Ozone Depletion, *Nature*, 363, 1993
- Farman, J. C., B. G. Gardiner, J. D. Shanklin, Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction, *Nature*, 315, 201, 1985
- Fischer, H., Remote sensing of atmospheric trace constituents using Fourier transform spectrometry, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 96, 3, 306, 1992

- Forman, M. L., W. H. Steel, G. A. Vanasse, Correction of asymmetric interferograms obtained in fourier spectroscopy, *J. Opt. Soc. Am.*, 56, 1, 59, 1966
- Frum, C. I., R. Engleman, P. F. Bernath, Fourier transform emission spectroscopy at 13 μm : Vibration-rotation spectrum of SiS, *J. Chem. Phys.*, 93, 5457, 1990
- Gebbie, H. A., G. Roland, L. Delbouille, Molecular emission spectroscopy from 2 μm to 12 μm by a michelson interferometer, *Nature*, 191, 1961
- Griffiths, P.R., H. J. Sloane, R. W. Hannah, Interferometers vs Monochromators: Separating the Optical and Digital advantages, *Appl. Spec.*, 31, 6, 485, 1977
- Griffiths, P. R., J. A. Haseeth, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *Wiley Series Chemical Analysis, Vol. 83*, 1986
- Halperin, B., D. G. Murcray, Effect of volcanic aerosols on stratospheric radiance at wavelengths between 8 and 13 μm , *Appl. Opt.*, 26, 11, 2222, 1987
- Herber, A., persönliche Mitteilung
- Han, Y., J. A. Shaw, J. H. Churnside, P. D. Brown, S. A. Clough, Infrared spectral radiance measurements in the tropical Pacific atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 102, D4, 4353, 1997
- Heintzenberg, J., Particle size distribution and optical properties of Arctic haze, *Tellus*, 32, 3, 251, 1980
- Heintzenberg, J., Arctic Haze : Air Pollution in Polar Regions, *AMBIO*, 18, 1, 50, 1989
- Höpfner, M., Das flugzeuggetragene Fernerkundungsexperiment MIPAS-FT: Auswertung und Interpretation der arktischen Meßkampagnen 1991/92 und 1992/93, Dissertation Dezember 1994, Karlsruhe
- Hofmann, D. J., Aerosols from past and present volcanic emissions, *Aerosols and Climate*, 195 (P. V. Hobbs und M. P. McCormick, eds.), A. Deepak Publishing, Hampton, VA, USA
- Holton, J., P. Haynes, M. E. McIntyre, A. R. Douglas, R. B. Rood, L. Pfister, Stratosphere-troposphere exchange, *Reviews of Geophysics*, 33, 403, 1995
- Holton, J., Middle Atmosphere Dynamics, in: The role of stratosphere in the climate system, G. Brasseur (Editor), NATO ASI series, Springer, Hamburg, im Druck, 1997
- Huong, P. V., Infrared Emission Spectroscopy in *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*, R. J. H. Clark und R. E. Hester, Heyden, Kapitel 3, 85, 1978
- Kerr, R. A., Greenhouse Forecasting still cloudy, *Science*, 276, 1040, 1997
- Kohlrusch, F., Optische Spektrometrie, Praktische Physik, Verl. B. G. Teubner, 23. Auflage, Bd. 1, Kap. 5.3, 601, ISBN 3-519-13001-7, 1985
- Laturnus, F., Methylbromid - Bedrohung für die Ozonschicht, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 45, 4, 383, 1997
- Lobert, J. M., J. H. Butler, S. A. Montzka, L. S. Geller, R. C. Myers, J. W. Elkins, A net sink for Atmospheric CH₃Br in the East Pacific Ocean, *Science*, 267, 1002, 1995
- Lohrengel, J. und R. Hohn, Gesamtemissionsgrad von zwei neuartigen schwarzen Beschichtungen, *PTB-Mitteilungen* 100, 5, 343, 1990

- Lubin, D. Infrared properties of the Maritime Antarctic atmosphere, *J. of Clim.*, 7, 121, 1994
- Lubin, D., The Role of the Tropical Super Greenhouse Effect in Heating the Ocean Surface, *Science*, 265, 224, 1994a
- Lubin, D., A. S. Simpson, The longwave emission signature of urban pollution: Radiometric FTIR measurement, *Geophys. Res. Lett.*, 21, 1, 37, 1994
- Ma, Q., R. H. Tipping, A far wing line shape theory and its application to the water continuum absorption in the infrared region (II), *J. Chem. Phys.*, 96, 8655, 1992
- Manö, S., und M. O. Andreae, Emission of Methyl Bromide from Biomass Burning, *Science*, 263, 1255, 1995
- McElroy, M. B., R. J. Salawitch, S. C. Wofsy, J. A. Logan, Reductions of Antarctic Ozone due to Synergistic Interactions of Chlorine and Bromine, *Nature*, 321, 1986
- McGrath, W. D., Norrish, R. G. W., Studies of the reaction of excited oxygen atoms produced in the flash photolysis of ozone, *Proc. R. Soc. London A*, 254, 317, 1960
- Mertz, L., *Transformations in Optics*, Wiley, New York, 1965
- Mertz, L., Auxiliary computation for Fourier Spectrometry, *Infrared Phys.*, 7, 17, 1967
- Molina, L. T., M. J. Molina, Production of Cl₂O₂ from the Self-Reaction of the ClO Radical, *J. Phys. Chem.*, 91, 433, 1987
- Murcray, D. G., A. Goldman, A. Csoeke-Poeckh, F. H. Murcray, W. J. Williams, R. N. Stocker, Nitric acid distribution in the Stratosphere, *J. Geophys. Res.*, 78, 30, 1973
- Notholt, J., The Moon as a Light Source for FTIR Measurements of Stratospheric Trace Gases during the Polar Night: Application for HNO₃ in the Arctic, *J. Geophys. Res.*, 99, D2, 3607, 1994
- Notholt, J., FTIR-Measurements of HF, N₂O and CFC's during the Arctic polar night with the sun as light source, subsidence during winter 1992/93, *Geophys. Res. Lett.*, 21, 22, 2385, 1994a
- Notholt, J., G. Toon, F. Stordal, S. Solberg, N. Schmidbauer, E. Becker, A. Meier, B. Sen, Seasonal variations of atmospheric trace gases in the high Arctic at 79°N, *J. Geophys. Res.*, 102, D11, 12855, 1997
- Norrish, R. G. W., R. P. Wayne, The photolysis of ozone by ultraviolet radiation. The photolysis of ozone mixed with certain hydrogen containing substances, *Proc. R. Soc. London A*, 288, 361, 1965
- Penkett, S. A., in Scientific Assessment of Ozone Depletion:1994 (World Meteorological Organization, Rep. No. 37, Geneva, 1995), chap. 10
- Ravishankara, A. R., Heterogenous and Multiphase Chemistry in the Troposphere, *Science*, 276, 1058, 1997
- Revercomb, H. E., H. Buijjs, H. B. Howell, D. D. LaPorte, W. L. Smith, L. A. Sromovsky, Radiometric calibration of IR Fourier transform spectrometers : solution to a problem with the High-Resolution Interferometer Sounder, *Appl. Opt.*, 27, 15, S. 3210-3218, 1988
- Rex, M., Der Ozonabbau in der arktischen Stratosphäre: Ergebnisse einer neuen Meßstra-

- tegie (Match), Dissertation Freie Universität Berlin, 1997
- Ridgway, S. T., J. W. Brault, Astronomical Fourier Transform Spectroscopy Revisited, *Annual Reviews of Astronomy and Astrophysics*, 22, 291, 1984
- Roberts, R. E., J. E. A. Selby, L. M. Biberman, Infrared continuum absorption by atmospheric water vapor in the 8-12 μm window, *Appl. Opt.*, 15, 2085, 1976
- Schwartz, S. E., M. O. Andreae, Uncertainty in Climate Change Caused by Aerosols, *Science*, 272, 1121, 1996,
- Smith, W. L., H. E. Revercomb, H. B. Howell, H. M. Woolf, R. O. Knuteson, R. G. Dekker, M. J. Lynch, E. R. Westwater, R. G. Strauch, K. P. Moran, B. Stankow, M. J. Falls, J. Jordan, M. Jacobsen, W. F. Dabberdt, R. McBeth, G. Albright, C. Paneitz, G. Wright, P. T. May, M. T. Decker, GAPEX: A Ground-Based Atmospheric Profiling Experiment, *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 71, 3, 310, 1990
- Smith, W. L., X. L. Ma, S. A. Ackermann, H. E. Revercomb, R. O. Knuteson, Remote sensing Cloud properties from High spectral Resolution Infrared observations, *J. of Atmos. Sci.*, 50, 12, 1708, 1993
- Solomon, Susan Progress towards a Quantitative Understanding of Antarctic Ozone Depletion *Nature*, 347, 347, 1990
- Solomon, S., R. R. Garcia, A. R. Ravishankara, On the role of iodine in ozone depletion, *J. Geophys. Res.*, 99, D10, 20491, October 1994
- Spencer, John, E., F. S. Rowland, Bromine Nitrate and Its Stratospheric Significance, *J. Phys. Chem.* 82, 1, 7, 1978
- Stolarski, R. S., R. J. Cicerone, Stratospheric chlorine: A possible sink for ozone, *Can. J. Chem.*, 52, 1610, 1974
- Tolbert, M. A. Sulfate Aerosols and Polar Stratospheric Cloud Formation, *Science*, 264, 526, 1994
- Tolbert, M. A., Polar Clouds and Sulfate Aerosols, *Science*, 272, 1597, 1996
- Valero, P. J., Ackerman, T. P., Gore, W. J. Y., Radiative Effects Of The Arctic Haze, *Geophys. Res. Lett.*, 10, 12, 1184, 1983
- Van Allen, R., Liu, X., Murcray, F. J., Seasonal variation of atmospheric nitric acid over the South Pole in 1992, *Geophys. Res. Lett.*, 22, 1, 49, 1995
- Van Allen, R., Murcray, F. J., Liu, X., Mid-infrared measurements of the atmospheric emission over the south Pole using a radiometrically calibrated Fourier transform spectrometer, *Appl. Opt.*, 35, 9, 1523, 1996
- Vinogradova, A. A., Polissar, A. V., Elemental composition of the aerosol in the atmosphere of the central Russian Arctic, *Atmos. Oceanic Phys.*, 31, 2, 248, 1995
- Weddigen, C., C. E. Blom, M. Höpfner, Phase corrections for the emission sounder MIPAS-FT *Appl. Opt.*, 32, 24 4586, 1993
- Wolf, M. E., G. M. Hidy, Aerosols and Climate: Anthropogenic emissions and trends for 50 years, *J. Geophys. Res.*, 102, D10, 11113, 1997
- Worden, H., R. Beer, C. P. Rinsland, Airborne infrared spectroscopy of 1994 western wildfires, *J. Geophys. Res.*, 102, D1, 1287, 1997

- Yagi, K., J. Williams, N.-Y. Wang, R. J. Cicerone, Atmospheric Methyl Bromide (CH₃Br) from Agricultural Soil Fumigations, *Science*, 267, 1979, 1995
- Yung, Y. L., J. P. Pinto, R. T. Watson, S. P. Sander, Atmospheric Bromine and Ozone Perturbations in the Lower Stratosphere, *J. Atmos. Sci.*, 1980
- Yvon, S. A. , J. H. Butler, An improved estimate of the oceanic lifetime of atmospheric CH₃Br *Geophys. Res. Lett.*, 23,1, 53, 1996

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Symbol: Erläuterung [Einheit]

Abkürzung: Erläuterung

a: Absorptivität []

A: Luftmassenfaktor []

A_{1-0} : Einstein-Koeffizient für spontane Emission [s^{-1}]

b: Druckverbreiterungskoeffizient [$cm^{-1} Pa^{-1}$]

B_{0-1} : Einstein-Koeffizient für Absorption [$J^{-1} s^{-1} m^3$]

B_{1-0} : Einstein-Koeffizient für stimulierte Emission [$J^{-1} s^{-1} m^3$]

$B(\bar{\nu})d\bar{\nu}$: Energieverteilung des Spektrums [$W / (cm^2 sr)$]

$B(\bar{\nu})$ bzw. $B_g(\bar{\nu})$: Spektrumintensität [$W / (cm^2 sr cm^{-1})$]

$B'(\bar{\nu})$: komplexes Spektrum [$W / (cm^2 sr cm^{-1})$]

BACKAERO: Programm zur Ermittlung der Säulendichte von Molekülen und der Aerosoldichte

BACKFIT: Programm zur Ermittlung der Säulendichte von Molekülen bei vorgegebener Aerosoldichte

c : Lichtgeschwindigkeit [$m s^{-1}$]

c_0 : Lichtgeschwindigkeit im Vakuum [$m s^{-1}$]

d : Furchenabstand eines Gitters [m]

$D(v-v_0)$: Doppler-Verbreiterungsfunktion [s^{-1}]

$Dv_{1/2}$ volle Halbwertsbreite [s^{-1}]

$D(x)$: Rechteckfunktion []

$E(r,t)$: Amplitude des elektromagnetischen Feldes [$V m^{-1}$]

F: Faktor []

FASCOD3: **F**ast **A**tmospheric **S**ignature **C**ode, Ver. 3, Simulationsprogramm zur Berechnung infraroter Spektren

FCKW: Fluorchlorkohlenwasserstoff

h: Planck'sches Wirkungsquantum [J s]

HITRAN96: Datenbank mit den spektroskopischen Parametern der Moleküle

$I(x)$: Intensität des Interferogramms []

IT: Intensitätstransmissionskoeffizient []

k : Boltzmann-Konstante ($1,3805 \cdot 10^{-23} J K^{-1}$)

k: Wellenvektor [$^\circ$]

$K_g(\bar{\nu})$: kalibriertes Spektrums [$W / (cm^2 sr cm^{-1})$]

$L(\bar{\nu}-\bar{\nu}_{0l})$: Lorentzfunktion []

M: Bohr-Frequenz [s^{-1}]

n: Brechungsindex []

N: Anzahl der Datenpunkte []

N_0 : Populationsdichte des elektronischen Grundniveaus [$Mol cm^{-3}$]

N_1 : Populationsdichte des angeregten Zustands [$Mol cm^{-3}$]

p: Druck [Pa]

$p(\nu)$: Strahlungsdichte eines schwarzen Körpers [$W / (cm^2 sr)$]

r: (x,y,z)-Vektor [m]

r_{s1} und r_{s2} : Reflektivitäten der Spiegel []
 R_S : Intensitätsreflektivitätskoeffizient []
 $S(\bar{\nu})$: gemessene Strahlung [$W / (cm^2 sr cm^{-1})$]
 $S_1(\bar{\nu})$: am Boden registrierte Strahlung [$W / (cm^2 sr cm^{-1})$]
 $S_{CO_2}(\bar{\nu})$: von CO_2 emittierte Strahlung [$W / (cm^2 sr cm^{-1})$]
 S_{Exp} : Strahlungsintensität des Experiments [$W / (cm^2 sr cm^{-1})$]
 $S_i(\bar{\nu})$: Emission einer einzelnen Schicht i [$W / (cm^2 sr cm^{-1})$]
 S_{Sim} : Strahlungsintensität der Simulation [$W / (cm^2 sr cm^{-1})$]
SNR: **S**ignal to **N**oise **R**atio []
 $SK(\bar{\nu})$: phasenkorrigiertes Spektrum []
 t : Transmissivität [] oder Zeit [s]
 t_B : Transmission des Strahlteilers []
 T : Temperatur [K]
 T_2 : Zeit zwischen zwei Kollisionen [s]
 T_p : Periode des elektrischen Feldes [s]
 T_w und T_k : Temperaturen des warmen und kalten Schwarzkörpers [K]
 v : Geschwindigkeit [$m s^{-1}$]
VIS, **VIS1**, **VIS2**: Sichtweiten für Aerosole [km]
VISN: berechnete neue Sichtweite [km]
VMR: **V**olume **M**ixing **R**atio (Volumen Mischungs Verhältnis) []
 $x (= x_2 - x_1)$: Weglängendifferenz [m]
 \bar{y} : Mittelwert []
ZPD: Zero Path Difference; Punkt, an dem beide Spiegel des Interferometers gleichen Abstand vom Strahlteiler haben
 α : Zenithwinkel [°]
 β : Ausfallswinkel im Gitterspektrometer [°]
 $\delta\varphi$: Größe des Phasenfehlers [rad]
 Δ : Länge des Interferogramms [m]
 e : Emissivität []
 $\varphi(\bar{\nu})$: wellenzahlabhängiger Phasenfehler [rad]
 Φ_0 : Phasenverschiebung im elektromagnetischen Spektrum [°]
 $\eta_0 (= R_s)$: optische Effektivität [%]
 $\eta_B (= 4 R_{BIT})$: Strahlteilereffizienz [%]
 θ : Einfallswinkel [°]
 λ_0 : Wellenlänge im Vakuum [m]
 μ : Vektor des Dipolmoments []
 μ_{10} : Übergangsdipolmoment [Debye]
 ν : Frequenz des elektrischen Feldes [s^{-1}]
 ν' : Doppler-verschobene Frequenz [s^{-1}]
 $\bar{\nu}$: Wellenzahl [cm^{-1}]
 σ : Standardabweichung []
 ω : Winkelfrequenz [s^{-1}]

Danksagung

Prof. Dr. O. Schrems danke ich für die stete Hilfsbereitschaft und die Übernahme des Referats. Dr. J. Notholt für die unzähligen fachlichen Diskussionen und hilfreichen Hinweise. Prof. Dr. J. Burrows für die Übernahme des Korreferats. Dr. A. Meier für einige Programme zur Auswertung. Prof. Dr. H.-G. Löhmannsröben für das Korrekturlesen meiner Arbeit. Der gesamten Arbeitsgruppe "Physik der Atmosphäre" des Alfred-Wegener-Instituts für das nette Arbeitsklima und die stete Diskussionsbereitschaft. Besonders Dr. R. Neuber für seine Bemühungen, Drittmittel für meine Finanzierung zu organisieren, Frau Sass für viele Literaturkopien und der unkomplizierten Verwaltung im Institut. Dipl. Phys. W. Döhler und Dr. D. Spännkuch vom deutschen Wetterdienst für sehr viele nützliche fachliche Ratschläge. Der europäischen Gemeinschaft für finanzielle Unterstützung. Dr. R. Weller für die tatkräftige Unterstützung im Labor. Den Stationsingenieuren der Koldewey-Station (Ingo Beninga, Hauke Schütt und Jens Warming) für die Aufnahme von Spektren und die logistische Unterstützung. Meiner Mutter und meinem Bruder in Nordenham dafür, daß sie mir während der Dauer meiner Messungen in Bremerhaven Gastfreundschaft gewährten, so daß ich mich immer noch "zu Hause" fühlen durfte. Und auch Nicole für viele schöne Stunden, die mir gerade die letzte Zeit erleichtert haben.

Folgende Hefte der Reihe „Berichte zur Polarforschung“ sind bisher erschienen:

- * **Sonderheft Nr. 1/1981** – „Die Antarktis und ihr Lebensraum“
Eine Einführung für Besucher – Herausgegeben im Auftrag von SCAR
- Heft Nr. 1/1982** – „Die Filchner-Schelfeis-Expedition 1980/81“
zusammengestellt von Heinz Kohnen
- * **Heft-Nr. 2/1982** – „Deutsche Antarktis-Expedition 1980/81 mit FS ‚Meteor‘“
First International BIOMASS Experiment (FIBEX) – Liste der Zooplankton- und Mikronektonnetzfüge
zusammengestellt von Norbert Klages.
- Heft Nr. 3/1982** – „Digitale und analoge Krill-Echolot-Rohdatenerfassung an Bord des Forschungsschiffes ‚Meteor‘“ (im Rahmen von FIBEX 1980/81, Fahrtabschnitt ANT III), von Bodo Morgenstern
- Heft Nr. 4/1982** – „Filchner-Schelfeis-Expedition 1980/81“
Liste der Planktonfänge und Lichtstärkemessungen
zusammengestellt von Gerd Hubold und H. Eberhard Drescher
- * **Heft Nr. 5/1982** – „Joint Biological Expedition on RRS ‚John Biscoe‘, February 1982“
by G. Hempel and R. B. Heywood
- * **Heft Nr. 6/1982** – „Antarktis-Expedition 1981/82 (Unternehmen ‚Eiswarte‘)“
zusammengestellt von Gode Gravenhorst
- Heft Nr. 7/1982** – „Marin-Biologisches Begleitprogramm zur Standorterkundung 1979/80 mit MS ‚Polarstern‘ (Pre-Site Survey)“ – Stationslisten der Mikronekton- und Zooplanktonfänge sowie der Bodenfischerei
zusammengestellt von R. Schneppenheim
- Heft Nr. 8/1983** – „The Post-Fibex Data Interpretation Workshop“
by D. L. Cram and J.-C. Freytag with the collaboration of J. W. Schmidt, M. Mall, R. Kresse, T. Schwinghammer
- * **Heft Nr. 9/1983** – „Distribution of some groups of zooplankton in the inner Weddell Sea in summer 1979/80“
by I. Hempel, G. Hubold, B. Kaczmaruk, R. Keller, R. Weigmann-Haass
- Heft Nr. 10/1983** – „Fluor im antarktischen Ökosystem“ – DFG-Symposium November 1982
zusammengestellt von Dieter Adelung
- Heft Nr. 11/1983** – „Joint Biological Expedition on RRS ‚John Biscoe‘, February 1982 (II)“
Data of micronekton and zooplankton hauls, by Uwe Piatkowski
- Heft Nr. 12/1983** – „Das biologische Programm der ANTARKTIS-I-Expedition 1983 mit FS ‚Polarstern‘“
Stationslisten der Plankton-, Benthos- und Grundscheppnetzfüge und Liste der Probenahme an Robben und Vögeln, von H. E. Drescher, G. Hubold, U. Piatkowski, J. Plötz und J. Voß
- * **Heft Nr. 13/1983** – „Die Antarktis-Expedition von MS ‚Polarbjörn‘ 1982/83“ (Sommerkampagne zur Atka-Bucht und zu den Kraul-Bergen), zusammengestellt von Heinz Kohnen
- * **Sonderheft Nr. 2/1983** – „Die erste Antarktis-Expedition von FS ‚Polarstern‘ (Kapstadt, 20. Januar 1983 – Rio de Janeiro, 25. März 1983)“, Bericht des Fahrtleiters Prof. Dr. Gotthilf Hempel
- Sonderheft Nr. 3/1983** – „Sicherheit und Überleben bei Polarexpeditionen“
zusammengestellt von Heinz Kohnen
- * **Heft Nr. 14/1983** – „Die erste Antarktis-Expedition (ANTARKTIS I) von FS ‚Polarstern‘ 1982/83“
herausgegeben von Gotthilf Hempel
- Sonderheft Nr. 4/1983** – „On the Biology of Krill *Euphausia superba*“ – Proceedings of the Seminar and Report of the Krill Ecology Group, Bremerhaven 12.–16. May 1983, edited by S. B. Schnack
- Heft Nr. 15/1983** – „German Antarctic Expedition 1980/81 with FRV ‚Walther Herwig‘ and RV ‚Meteor‘“ – First International BIOMASS Experiment (FIBEX) – Data of micronekton and zooplankton hauls
by Uwe Piatkowski and Norbert Klages
- Sonderheft Nr. 5/1984** – „The observatories of the Georg von Neumayer Station“, by Ernst Augstein
- Heft Nr. 16/1984** – „FIBEX cruise zooplankton data“
by U. Piatkowski, I. Hempel and S. Rakusa-Suszczewski
- Heft Nr. 17/1984** – „Fahrtbericht (cruise report) der ‚Polarstern‘-Reise ARKTIS I, 1983“
von E. Augstein, G. Hempel und J. Thiede
- Heft Nr. 18/1984** – „Die Expedition ANTARKTIS II mit FS ‚Polarstern‘ 1983/84“,
Bericht von den Fahrtabschnitten 1, 2 und 3, herausgegeben von D. Fütterer
- Heft Nr. 19/1984** – „Die Expedition ANTARKTIS II mit FS ‚Polarstern‘ 1983/84“,
Bericht vom Fahrtabschnitt 4, Punta Arenas–Kapstadt (Ant-II/4), herausgegeben von H. Kohnen
- Heft Nr. 20/1984** – „Die Expedition ARKTIS II des FS ‚Polarstern‘ 1984, mit Beiträgen des FS ‚Valdivia‘ und des Forschungsflugzeuges ‚Falcon 20‘ zum Marginal Ice Zone Experiment 1984 (MIZEX)“
von E. Augstein, G. Hempel, J. Schwarz, J. Thiede und W. Weigel
- Heft Nr. 21/1985** – „Euphausiid larvae in plankton samples from the vicinity of the Antarctic Peninsula, February 1982“ by Sigrid Marschall and Elke Mizdalski
- Heft Nr. 22/1985** – „Maps of the geographical distribution of macrozooplankton in the Atlantic sector of the Southern Ocean“ by Uwe Piatkowski
- Heft Nr. 23/1985** – „Untersuchungen zur Funktionsmorphologie und Nahrungsaufnahme der Larven des Antarktischen Krills *Euphausia superba* Dana“ von Hans-Peter Marschall

- Heft Nr. 24/1985** – „Untersuchungen zum Periglazial auf der König-Georg-Insel Südshetlandinseln/ Antarktika. Deutsche physiogeographische Forschungen in der Antarktis. – Bericht über die Kampagne 1983/84“ von Dietrich Barsch, Wolf-Dieter Blümel, Wolfgang Flugel, Roland Mäusbacher, Gerhard Stablein, Wolfgang Zick
- * **Heft-Nr. 25/1985** – „Die Expedition ANTARKTIS III mit FS ‚Polarstern‘ 1984/1985“ herausgegeben von Gotthilf Hempel.
- * **Heft-Nr. 26/1985** – „The Southern Ocean“; A survey of oceanographic and marine meteorological research work by Hellmer et al.
- Heft Nr. 27/1986** – „Spatpleistozane Sedimentationsprozesse am antarktischen Kontinentalhang vor Kapp Norvegia, östliche Weddell-See“ von Hannes Grobe
- Heft Nr. 28/1986** – „Die Expedition ARKTIS III mit ‚Polarstern‘ 1985“ mit Beiträgen der Fahrtteilnehmer, herausgegeben von Rainer Gersonde
- * **Heft Nr. 29/1986** – „5 Jahre Schwerpunktprogramm ‚Antarktisforschung‘ der Deutschen Forschungsgemeinschaft.“ Rückblick und Ausblick. Zusammenge stellt von Gotthilf Hempel, Sprecher des Schwerpunktprogramms
- Heft Nr. 30/1986** – „The Meteorological Data of the Georg-von-Neumayer-Station for 1981 and 1982“ by Marianne Gube and Friedrich Obleitner
- Heft Nr. 31/1986** – „Zur Biologie der Jugendstadien der Notothenioidei (Pisces) an der Antarktischen Halbinsel“ von A. Kellermann
- Heft Nr. 32/1986** – „Die Expedition ANTARKTIS IV mit FS ‚Polarstern‘ 1985/86“ mit Beiträgen der Fahrtteilnehmer, herausgegeben von Dieter Fütterer
- Heft Nr. 33/1987** – „Die Expedition ANTARKTIS-IV mit FS ‚Polarstern‘ 1985/86 – Bericht zu den Fahrtabschnitten ANT-IV/3–4“ von Dieter Karl Fütterer
- Heft Nr. 34/1987** – „Zoogeographische Untersuchungen und Gemeinschaftsanalysen an antarktischem Makroplankton“ von U. Piatkowski
- Heft Nr. 35/1987** – „Zur Verbreitung des Meso- und Makrozooplanktons in Oberflächenwasser der Weddell See (Antarktis)“ von E. Boysen-Ennen
- Heft Nr. 36/1987** – „Zur Nahrungs- und Bewegungsphysiologie von *Salpa thompsoni* und *Salpa fusiformis*“ von M. Reinke
- Heft Nr. 37/1987** – „The Eastern Weddell Sea Drifting Buoy Data Set of the Winter Weddell Sea Project (WWSP)“ 1986 by Heinrich Hoerber and Marianne Gube-Lehnhardt
- Heft Nr. 38/1987** – „The Meteorological Data of the Georg von Neumayer Station for 1983 and 1984“ by M. Gube-Lehnhardt
- Heft Nr. 39/1987** – „Die Winter-Expedition mit FS ‚Polarstern‘ in die Antarktis (ANT V/1–3)“ herausgegeben von Sigrid Schnack-Schiel
- Heft Nr. 40/1987** – „Weather and Synoptic Situation during Winter Weddell Sea Project 1986 (ANT V/2) July 16–September 10, 1986“ by Werner Rabe
- Heft Nr. 41/1988** – „Zur Verbreitung und Ökologie der Seegurken im Weddellmeer (Antarktis)“ von Julian Gutt
- Heft Nr. 42/1988** – „The zooplankton community in the deep bathyal and abyssal zones of the eastern North Atlantic“ by Werner Beckmann
- Heft Nr. 43/1988** – „Scientific cruise report of Arctic Expedition ARK IV/3“ Wissenschaftlicher Fahrtbericht der Arktis-Expedition ARK IV/3, compiled by Jörn Thiede
- Heft Nr. 44/1988** – „Data Report for FV ‚Polarstern‘ Cruise ARK IV/1, 1987 to the Arctic and Polar Fronts“ by Hans-Jürgen Hirche
- Heft Nr. 45/1988** – „Zoogeographie und Gemeinschaftsanalyse des Makrozoobenthos des Weddellmeeres (Antarktis)“ von Joachim Voß
- Heft Nr. 46/1988** – „Meteorological and Oceanographic Data of the Winter-Weddell-Sea Project 1986 (ANT V/3)“ by Eberhard Fahrbach
- Heft Nr. 47/1988** – „Verteilung und Herkunft glazial-mariner Gerölle am Antarktischen Kontinentalrand des östlichen Weddellmeeres“ von Wolfgang Oskierski
- Heft Nr. 48/1988** – „Variationen des Erdmagnetfeldes an der GvN-Station“ von Arnold Brodscholl
- * **Heft Nr. 49/1988** – „Zur Bedeutung der Lipide im antarktischen Zooplankton“ von Wilhelm Hagen
- Heft Nr. 50/1988** – „Die gezeitenbedingte Dynamik des Ekström-Schelfeises, Antarktis“ von Wolfgang Kobarg
- Heft Nr. 51/1988** – „Ökomorphologie nototheniider Fische aus dem Weddellmeer, Antarktis“ von Werner Ekau
- Heft Nr. 52/1988** – „Zusammensetzung der Bodenfauna in der westlichen Fram-Straße“ von Dieter Piepenburg
- * **Heft Nr. 53/1988** – „Untersuchungen zur Ökologie des Phytoplanktons im südöstlichen Weddellmeer (Antarktis) im Jan./Febr. 1985“ von Eva-Maria Nöthig
- Heft Nr. 54/1988** – „Die Fischfauna des östlichen und südlichen Weddellmeeres: geographische Verbreitung, Nahrung und trophische Stellung der Fischarten“ von Wiebke Schwarzbach
- Heft Nr. 55/1988** – „Weight and length data of zooplankton in the Weddell Sea in austral spring 1986 (Ant V/3)“ by Elke Mizdalski
- Heft Nr. 56/1989** – „Scientific cruise report of Arctic expeditions ARK IV/1, 2 & 3“ by G. Krause, J. Meincke und J. Thiede
- Heft Nr. 57/1989** – „Die Expedition ANTARKTIS V mit FS ‚Polarstern‘ 1986/87“ Bericht von den Fahrtabschnitten ANT V/4–5 von H. Miller und H. Oerter

- * **Heft Nr. 58/1989** – „Die Expedition ANTARKTIS VI mit FS ‚Polarstern‘ 1987/88“ von D. K. Fütterer
- Heft Nr. 59/1989** – „Die Expedition ARKTIS V/1a, 1b und 2 mit FS ‚Polarstern‘ 1988“ von M. Spindler
- Heft Nr. 60/1989** – „Ein zweidimensionales Modell zur thermohalinen Zirkulation unter dem Schelfeis“ von H. H. Hellmer
- Heft Nr. 61/1989** – „Die Vulkanite im westlichen und mittleren Neuschwabenland, Vestfjella und Ahlmannryggen, Antarktika“ von M. Peters
- * **Heft-Nr. 62/1989** – „The Expedition ANTARKTIS VII/1 and 2 (EPOS I) of RV ‚Polarstern‘ in 1988/89“, by I. Hempel
- Heft Nr. 63/1989** – „Die Eisalgenflora des Weddellmeeres (Antarktis): Artenzusammensetzung und Biomasse sowie Ökophysiologie ausgewählter Arten“ von Annette Bartsch
- Heft Nr. 64/1989** – „Meteorological Data of the G.-v.-Neumayer-Station (Antarctica)“ by L. Helmes
- Heft Nr. 65/1989** – „Expedition Antarktis VII/3 in 1988/89“ by I. Hempel, P. H. Schalk, V. Smetacek
- Heft Nr. 66/1989** – „Geomorphologisch-glaziologische Detailkartierung des arid-hochpolaren Borgmassivet, Neuschwabenland, Antarktika“ von Karsten Brunk
- Heft-Nr. 67/1990** – „Identification key and catalogue of larval Antarctic fishes“, edited by Adolf Kellermann
- Heft-Nr. 68/1990** – „The Expedition Antarktis VII/4 (Epos leg 3) and VII/5 of RV ‚Polarstern‘ in 1989“, edited by W. Arntz, W. Ernst, I. Hempel
- Heft-Nr. 69/1990** – „Abhängigkeiten elastischer und rheologischer Eigenschaften des Meereises vom Eisgefüge“, von Harald Hellmann
- Heft-Nr. 70/1990** – „Die beschalteten benthischen Mollusken (Gastropoda und Bivalvia) des Weddellmeeres, Antarktis“, von Stefan Hain
- Heft-Nr. 71/1990** – „Sedimentologie und Paläomagnetik an Sedimenten der Maudkuppe (Nordöstliches Weddellmeer)“, von Dieter Cordes.
- Heft-Nr. 72/1990** – „Distribution and abundance of planktonic copepods (Crustacea) in the Weddell Sea in summer 1980/81“, by F. Kurbjeweit and S. Ali-Khan
- Heft-Nr. 73/1990** – „Zur Frühdiagenese von organischem Kohlenstoff und Opal in Sedimenten des südlichen und östlichen Weddellmeeres“, von M. Schlüter
- Heft-Nr. 74/1990** – „Expeditionen ANTARKTIS-VIII/3 und VIII/4 mit FS ‚Polarstern‘ 1989“ von Rainer Gersonde und Gotthilf Hempel
- Heft-Nr. 75/1991** – „Quartäre Sedimentationsprozesse am Kontinentalhang des Süd-Orkey-Plateaus im nordwestlichen Weddellmeer (Antarktis)“, von Sigrun Grünig
- Heft-Nr. 76/1990** – „Ergebnisse der faunistischen Arbeiten im Benthal von King George Island (Südshetlandinseln, Antarktis)“, von Martin Rauschert
- Heft-Nr. 77/1990** – „Verteilung von Mikroplankton-Organismen nordwestlich der Antarktischen Halbinsel unter dem Einfluß sich ändernder Umweltbedingungen im Herbst“, von Heinz Klöser
- Heft-Nr. 78/1991** – „Hochauflösende Magnetostratigraphie spätquartärer Sedimente arktischer Meeresgebiete“, von Norbert R. Nowaczyk
- Heft-Nr. 79/1991** – „Ökophysiologische Untersuchungen zur Salinitäts- und Temperaturtoleranz antarktischer Grünalgen unter besonderer Berücksichtigung des β -Dimethylsulfoniumpropionat (DMSP) - Stoffwechsels“, von Ulf Karsten
- Heft-Nr. 80/1991** – „Die Expedition ARKTIS VII/1 mit FS ‚Polarstern‘ 1990“, herausgegeben von Jörn Thiede und Gotthilf Hempel
- Heft-Nr. 81/1991** – „Paläoglaziologie und Paläozeanographie im Spätquartär am Kontinentalrand des südlichen Weddellmeeres, Antarktis“, von Martin Melles
- Heft-Nr. 82/1991** – „Quantifizierung von Meereseigenschaften: Automatische Bildanalyse von Dünnschnitten und Parametrisierung von Chlorophyll- und Salzgehaltsverteilungen“, von Hajo Eicken
- Heft-Nr. 83/1991** – „Das Fließen von Schelfeis - numerische Simulationen mit der Methode der finiten Differenzen“, von Jürgen Determann
- Heft-Nr. 84/1991** – „Die Expedition ANTARKTIS-VIII/1-2, 1989 mit der Winter Weddell Gyre Study der Forschungsschiffe ‚Polarstern‘ und ‚Akademik Fedorov‘“, von Ernst Augstein, Nikolai Bagriantsev und Hans Werner Schenke
- Heft-Nr. 85/1991** – „Zur Entstehung von Unterwassereis und das Wachstum und die Energiebilanz des Meereises in der Atka Bucht, Antarktis“, von Josef Kipfstuhl
- Heft-Nr. 86/1991** – „Die Expedition ANTARKTIS-VIII mit ‚FS Polarstern‘ 1989/90. Bericht vom Fahrtabschnitt ANT-VIII / 5“, von Heinz Miller und Hans Oerter
- Heft-Nr. 87/1991** – „Scientific cruise reports of Arctic expeditions ARK VI / 1-4 of RV ‚Polarstern‘ in 1989“, edited by G. Krause, J. Meincke & H. J. Schwarz
- Heft-Nr. 88/1991** – „Zur Lebensgeschichte dominanter Copepodenarten (*Calanus finmarchicus*, *C. glacialis*, *C. hyperboreus*, *Metridia longa*) in der Framstraße“, von Sabine Diel
- Heft-Nr. 89/1991** – „Detaillierte seismische Untersuchungen am östlichen Kontinentalrand des Weddell-Meeres vor Kapp Norvegia, Antarktis“, von Norbert E. Kaul

- Heft-Nr. 90/1991** – „Die Expedition ANTARKTIS-VIII mit FS „Polarstern“ 1989/90. Bericht von den Fahrtabschnitten ANT-VIII/6-7“, herausgegeben von Dieter Karl Fütterer und Otto Schrems
- Heft-Nr. 91/1991** – „Blood physiology and ecological consequences in Weddell Sea fishes (Antarctica)“, by Andreas Kunzmann
- Heft-Nr. 92/1991** – „Zur sommerlichen Verteilung des Mesozooplanktons im Nansen-Becken, Nordpolarmeer“, von Nicolai Mumm
- Heft-Nr. 93/1991** – „Die Expedition ARKTIS VII mit FS „Polarstern“, 1990. Bericht vom Fahrtabschnitt ARK VII/2“, herausgegeben von Gunther Krause
- Heft-Nr. 94/1991** – „Die Entwicklung des Phytoplanktons im östlichen Weddellmeer (Antarktis) beim Übergang vom Spätwinter zum Frühjahr“, von Renate Scharek
- Heft-Nr. 95/1991** – „Radioisotopenstratigraphie, Sedimentologie und Geochemie jungquartärer Sedimente des östlichen Arktischen Ozeans“, von Horst Bohrmann
- Heft-Nr. 96/1991** – „Holozäne Sedimentationsentwicklung im Scoresby Sund, Ost-Grönland“, von Peter Marienfeld
- Heft-Nr. 97/1991** – „Strukturelle Entwicklung und Abkühlungsgeschichte der Heimefrontfjella (Westliches Dronning Maud Land/Antarktika)“, von Joachim Jacobs
- Heft-Nr. 98/1991** – „Zur Besiedlungsgeschichte des antarktischen Schelfes am Beispiel der Isopoda (Crustacea, Malacostraca)“, von Angelika Brandt
- Heft-Nr. 99/1992** – „The Antarctic ice sheet and environmental change: a three-dimensional modelling study“, by Philippe Huybrechts
- * **Heft-Nr. 100/1992** – „Die Expeditionen ANTARKTIS IX/1-4 des Forschungsschiffes „Polarstern“ 1990/91“, herausgegeben von Ulrich Bathmann, Meinhard Schulz-Baldes, Eberhard Fahrbach, Victor Smetacek und Hans-Wolfgang Hubberten
- Heft-Nr. 101/1992** – „Wechselbeziehungen zwischen Schwermetallkonzentrationen (Cd, Cu, Pb, Zn) im Meewasser und in Zooplanktonorganismen (Copepoda) der Arktis und des Atlantiks“, von Christa Pohl
- Heft-Nr. 102/1992** – „Physiologie und Ultrastruktur der antarktischen Grünalge *Prasiola crista ssp. antarctica* unter osmotischem Streß und Austrocknung“, von Andreas Jacob
- Heft-Nr. 103/1992** – „Zur Ökologie der Fische im Weddellmeer“, von Gerd Hubold
- Heft-Nr. 104/1992** – „Mehrkanalige adaptive Filter für die Unterdrückung von multiplen Reflexionen in Verbindung mit der freien Oberfläche in marinen Seismogrammen“, von Andreas Rosenberger
- Heft-Nr. 105/1992** – „Radiation and Eddy Flux Experiment 1991 (REFLEX I)“, von Jörg Hartmann, Christoph Kottmeier und Christian Wamser
- Heft-Nr. 106/1992** – „Ostracoden im Epipelagial vor der Antarktischen Halbinsel - ein Beitrag zur Systematik sowie zur Verbreitung und Populationsstruktur unter Berücksichtigung der Saisonalität“, von Rüdiger Kock
- Heft-Nr. 107/1992** – „ARCTIC '91: Die Expedition ARK-VIII/3 mit FS „Polarstern“ 1991“, von Dieter K. Fütterer
- Heft-Nr. 108/1992** – „Dehnungsbeben an einer Störungszone im Ekström-Schelfeis nördlich der Georg-von-Neumayer Station, Antarktis. – Eine Untersuchung mit seismologischen und geodätischen Methoden“, von Uwe Nixdorf.
- Heft-Nr. 109/1992** – „Spätquartäre Sedimentation am Kontinentalrand des südöstlichen Weddellmeeres, Antarktis“, von Michael Weber.
- Heft-Nr. 110/1992** – „Sedimentfazies und Bodenwasserstrom am Kontinentalhang des nordwestlichen Weddellmeeres“, von Isa Brehme.
- Heft-Nr. 111/1992** – „Die Lebensbedingungen in den Solekanälchen des antarktischen Meereises“, von Jürgen Weissenberger.
- Heft-Nr. 112/1992** – „Zur Taxonomie von rezenten benthischen Foraminiferen aus dem Nansen Becken, Arktischer Ozean“, von Jutta Wollenburg.
- Heft-Nr. 113/1992** – „Die Expedition ARKTIS VIII/1 mit FS „Polarstern“ 1991“, herausgegeben von Gerhard Kattner.
- * **Heft-Nr. 114/1992** – „Die Gründungsphase deutscher Polarforschung, 1865-1875“, von Reinhard A. Krause.
- Heft-Nr. 115/1992** – „Scientific Cruise Report of the 1991 Arctic Expedition ARK VIII/2 of RV „Polarstern“ (EPOS II)“, by Eike Racher.
- Heft-Nr. 116/1992** – „The Meteorological Data of the Georg-von-Neumayer-Station (Antarctica) for 1988, 1989, 1990 and 1991“, by Gert König-Langlo.
- Heft-Nr. 117/1992** – „Petrogenese des metamorphen Grundgebirges der zentralen Heimefrontfjella (westliches Dronning Maud Land / Antarktis)“, von Peter Schulze.
- Heft-Nr. 118/1993** – „Die mafischen Gänge der Shackleton Range / Antarktika: Petrographie, Geochemie, Isotopengeochemie und Paläomagnetik“, von Rüdiger Hotten.
- * **Heft-Nr. 119/1993** – „Gefrierschutz bei Fischen der Polarmeere“, von Andreas P.A. Wöhrmann.
- * **Heft-Nr. 120/1993** – „East Siberian Arctic Region Expedition '92: The Laptev Sea - its Significance for Arctic Sea-Ice Formation and Transpolar Sediment Flux“, by D. Dethleff, D. Nürnberg, E. Reimnitz, M. Saarlo and Y. P. Sacchenko. – „Expedition to Novaja Zemlja and Franz Josef Land with RV „Dalnie Zelentsy““, by D. Nürnberg and E. Groth.
- * **Heft-Nr. 121/1993** – „Die Expedition ANTARKTIS X/3 mit FS „Polarstern“ 1992“, herausgegeben von Michael Spindler, Gerhard Dieckmann und David Thomas.

- Heft-Nr. 122/1993** – „Die Beschreibung der Korngestalt mit Hilfe der Fourier-Analyse: Parametrisierung der morphologischen Eigenschaften von Sedimentpartikeln“, von Michael Diepenbroek.
- * **Heft-Nr. 123/1993** – „Zerstörungsfreie hochauflösende Dichteuntersuchungen mariner Sedimente“, von Sebastian Gerland.
- Heft-Nr. 124/1993** – „Umsatz und Verteilung von Lipiden in arktischen marinen Organismen unter besonderer Berücksichtigung unterer trophischer Stufen“, von Martin Graeve.
- Heft-Nr. 125/1993** – „Ökologie und Respiration ausgewählter arktischer Bodenfischarten“, von Christian F. von Dorrien.
- Heft-Nr. 126/1993** – „Quantitative Bestimmung von Paläoumweltparametern des Antarktischen Oberflächenwassers im Spätquartär anhand von Transferfunktionen mit Diatomeen“, von Ulrich Zielinski
- Heft-Nr. 127/1993** – „Sedimenttransport durch das arktische Meereis: Die rezente lithogene und biogene Materialfracht“, von Ingo Wollenburg.
- Heft-Nr. 128/1993** – „Cruise ANTARKTIS X/3 of RV 'Polarstern': CTD-Report“, von Marek Zwierz.
- Heft-Nr. 129/1993** – „Reproduktion und Lebenszyklen dominanter Copepodenarten aus dem Weddellmeer, Antarktis“, von Frank Kurbjeweit
- Heft-Nr. 130/1993** – „Untersuchungen zu Temperaturregime und Massenhaushalt des Filchner-Ronne-Schelfeises, Antarktis, unter besonderer Berücksichtigung von Anfrier- und Abschmelzprozessen“, von Klaus Grosfeld
- Heft-Nr. 131/1993** – „Die Expedition ANTARKTIS X/5 mit FS 'Polarstern' 1992“, herausgegeben von Rainer Gersonde
- Heft-Nr. 132/1993** – „Bildung und Abgabe kurzketziger halogener Kohlenwasserstoffe durch Makroalgen der Polarregionen“, von Frank Laturnus
- Heft-Nr. 133/1994** – „Radiation and Eddy Flux Experiment 1993 (REFLEX II)“, by Christoph Kottmeier, Jörg Hartmann, Christian Wamser, Axel Bochert, Christof Lüpkes, Dietmar Freese and Wolfgang Cohrs
- * **Heft-Nr. 134/1994** – „The Expedition ARKTIS-IX/1“, edited by Hajo Eicken and Jens Meincke
- Heft-Nr. 135/1994** – „Die Expeditionen ANTARKTIS X/6-8“, herausgegeben von Ulrich Bathmann, Victor Smetacek, Hein de Baar, Eberhard Fahrbach und Gunter Krause
- Heft-Nr. 136/1994** – „Untersuchungen zur Ernährungsökologie von Kaiserpinguinen (*Aptenodytes forsteri*) und Königspinguinen (*Aptenodytes patagonicus*)“, von Klemens Pütz
- * **Heft-Nr. 137/1994** – „Die känozoische Vereisungsgeschichte der Antarktis“, von Werner U. Ehrmann
- Heft-Nr. 138/1994** – „Untersuchungen stratosphärischer Aerosole vulkanischen Ursprungs und polarer stratosphärischer Wolken mit einem Mehrwellenlängen-Lidar auf Spitzbergen (79° N, 12° E)“, von Georg Beyerle
- Heft-Nr. 139/1994** – „Charakterisierung der Isopodenfauna (Crustacea, Malacostraca) des Scotia-Bogens aus biogeographischer Sicht: Ein multivariater Ansatz“, von Holger Winkler.
- Heft-Nr. 140/1994** – „Die Expedition ANTARKTIS X/4 mit FS 'Polarstern' 1992“, herausgegeben von Peter Lemke
- Heft-Nr. 141/1994** – „Satellitaltimetrie über Eis – Anwendung des GEOSAT-Altimeters über dem Ekströmisen, Antarktis“, von Clemens Heidland
- Heft-Nr. 142/1994** – „The 1993 Northeast Water Expedition. Scientific cruise report of RV 'Polarstern' Arctic cruises ARK IX/2 and 3, USCG 'Polar Bear' cruise NEWP and the NEWLand expedition“, edited by Hans-Jürgen Hirche and Gerhard Kattner
- Heft-Nr. 143/1994** – „Detaillierte refraktionsseismische Untersuchungen im inneren Scoresby Sund Ost-Grönland“, von Notker Fechner
- Heft-Nr. 144/1994** – „Russian-German Cooperation in the Siberian Shelf Seas: Geo-System Laptev Sea“, edited by Heidemarie Kassens, Hans-Wolfgang Hubberten, Sergey M. Pryamikov und Rüdiger Stein
- * **Heft-Nr. 145/1994** – „The 1993 Northeast Water Expedition. Data Report of RV 'Polarstern' Arctic Cruises IX/2 and 3“, edited by Gerhard Kattner and Hans-Jürgen Hirche.
- Heft-Nr. 146/1994** – „Radiation Measurements at the German Antarctic Station Neumayer 1982-1992“, by Torsten Schmidt and Gert König-Langlo.
- Heft-Nr. 147/1994** – „Krustenstrukturen und Verlauf des Kontinentalrandes im Weddell Meer / Antarktis“, von Christian Hübscher.
- Heft-Nr. 148/1994** – „The expeditions NORILSK/TAYMYR 1993 and BUNGER OASIS 1993/94 of the AWI Research Unit Potsdam“, edited by Martin Melles.
- ** **Heft-Nr. 149/1994** – „Die Expedition ARCTIC' 93. Der Fahrtabschnitt ARK-IX/4 mit FS 'Polarstern' 1993“, herausgegeben von Dieter K. Fütterer.
- Heft-Nr. 150/1994** – „Der Energiebedarf der Pygoscelis-Pinguine: eine Synopse“, von Boris M. Culik.
- Heft-Nr. 151/1994** – „Russian-German Cooperation: The Transdrift I Expedition to the Laptev Sea“, edited by Heidemarie Kassens and Valeriy Y. Karpiy.
- Heft-Nr. 152/1994** – „Die Expedition ANTARKTIS-X mit FS 'Polarstern' 1992. Bericht von den Fahrtabschnitten / ANT-X / 1a und 2“, herausgegeben von Heinz Miller.
- Heft-Nr. 153/1994** – „Aminosäuren und Huminstoffe im Stickstoffkreislauf polarer Meere“, von Ulrike Hubberten.
- Heft-Nr. 154/1994** – „Regional und seasonal variability in the vertical distribution of mesozooplankton in the Greenland Sea“, by Claudio Richter.
- Heft-Nr. 155/1995** – „Benthos in polaren Gewässern“, herausgegeben von Christian Wiencke und Wolf Arntz.
- Heft-Nr. 156/1995** – „An adjoint model for the determination of the mean oceanic circulation, air-sea fluxes und mixing coefficients“, by Reiner Schlitzer.

- Heft-Nr. 157/1995** – "Biochemische Untersuchungen zum Lipidstoffwechsel antarktischer Copepoden", von Kirsten Fahl.
- ** Heft-Nr. 158/1995** – "Die Deutsche Polarforschung seit der Jahrhundertwende und der Einfluß Erich von Drygalskis", von Cornelia Lüdecke.
- Heft-Nr. 159/1995** – "The distribution of $\delta^{18}\text{O}$ in the Arctic Ocean: Implications for the freshwater balance of the halocline and the sources of deep and bottom waters", by Dorothea Bauch.
- * Heft-Nr. 160/1995** – "Rekonstruktion der spätquartären Tiefenwasserzirkulation und Produktivität im östlichen Südatlantik anhand von benthischen Foraminiferenvergesellschaftungen", von Gerhard Schmiedl.
- Heft-Nr. 161/1995** – "Der Einfluß von Salinität und Lichtintensität auf die Osmolytkonzentrationen, die Zellvolumina und die Wachstumsraten der antarktischen Eisdiatomeen *Chaetoceros* sp. und *Navicula* sp. unter besonderer Berücksichtigung der Aminosäure Prolin", von Jürgen Nothnagel.
- Heft-Nr. 162/1995** – "Meereistransportiertes lithogenes Feinmaterial in spätquartären Tiefseesedimenten des zentralen östlichen Arktischen Ozeans und der Framstraße", von Thomas Letzig.
- Heft-Nr. 163/1995** – "Die Expedition ANTARKTIS-XI/2 mit FS "Polarstern" 1993/94", herausgegeben von Rainer Gersonde.
- Heft-Nr. 164/1995** – "Regionale und altersabhängige Variation gesteinsmagnetischer Parameter in marinen Sedimenten der Arktis", von Thomas Frederichs.
- Heft-Nr. 165/1995** – "Vorkommen, Verteilung und Umsatz biogener organischer Spurenstoffe: Sterole in antarktischen Gewässern", von Georg Hanke.
- Heft-Nr. 166/1995** – "Vergleichende Untersuchungen eines optimierten dynamisch-thermodynamischen Meereismodell mit Beobachtungen im Weddellmeer", von Holger Fischer.
- Heft-Nr. 167/1995** – "Rekonstruktionen von Paläo-Umweltparametern anhand von stabilen Isotopen und Faunen-Vergesellschaftungen planktischer Foraminiferen im Südatlantik", von Hans-Stefan Niebler
- Heft-Nr. 168/1995** – "Die Expedition ANTARKTIS XII mit FS 'Polarstern' 1993/94. Bericht von den Fahrtabschnitten ANT XII/1 und 2", herausgegeben von Gerhard Kattner und Dieter Karl Fütterer.
- Heft-Nr. 169/1995** – "Medizinische Untersuchung zur Circadianrhythmik und zum Verhalten bei Überwinterern auf eine antarktischen Forschungsstation", von Hans Wortmann.
- Heft-Nr. 170/1995** – DFG-Kolloquium: Terrestrische Geowissenschaften - Geologie und Geophysik der Antarktis.
- Heft-Nr. 171/1995** – "Strukturentwicklung und Petrogenese des metamorphen Grundgebirges der nördlichen Heimefrontfjella (westliches Dronning Maud Land/Antarktika)", von Wilfried Bauer.
- Heft-Nr. 172/1995** – "Die Struktur der Erdkruste im Bereich des Scoresby Sund, Ostgrönland: Ergebnisse refraktionsseismischer und gravimetrischer Untersuchungen", von Holger Mandler.
- Heft-Nr. 173/1995** – "Paläozoische Akkretion am paläopazifischen Kontinentalrand der Antarktis in Nordvictorialand – P-T-D-Geschichte und Deformationsmechanismen im Bowers Terrane", von Stefan Matzer.
- Heft-Nr. 174/1995** – "The Expedition ARKTIS-X/2 of RV 'Polarstern' in 1994", edited by Hans-W. Hubberten.
- Heft-Nr. 175/1995** – "Russian-German Cooperation: The Expedition TAYMYR 1994", edited by Christine Siegert and Dmitry Bolshiyarov.
- Heft-Nr. 176/1995** – "Russian-German Cooperation: Laptev Sea System", edited by Heidemarie Kassens, Dieter Piepenburg, Jörn Thiede, Leonid Timokhov, Hans-Wolfgang Hubberten and Sergey M. Priamikov.
- Heft-Nr. 177/1995** – "Organischer Kohlenstoff in spätquartären Sedimenten des Arktischen Ozeans: Terrigener Eintrag und marine Produktivität", von Carsten J. Schubert.
- Heft-Nr. 178/1995** – "Cruise ANTARKTIS XII/4 of RV 'Polarstern' in 1995: CTD-Report", by Jüri Sildam.
- Heft-Nr. 179/1995** – "Benthische Foraminiferenfaunen als Wassermassen-, Produktions- und Eisdriftanzeiger im Arktischen Ozean", von Jutta Wollenburg.
- Heft-Nr. 180/1995** – "Biogenopal und biogenes Barium als Indikatoren für spätquartäre Produktivitätsänderungen am antarktischen Kontinentalhang, atlantischer Sektor", von Wolfgang J. Bonn.
- Heft-Nr. 181/1995** – "Die Expedition ARKTIS X/1 des Forschungsschiffes 'Polarstern' 1994", herausgegeben von Eberhard Fahrbach.
- Heft-Nr. 182/1995** – "Laptev Sea System: Expeditions in 1994", edited by Heidemarie Kassens.
- Heft-Nr. 183/1996** – "Interpretation digitaler Parasound Echolotaufzeichnungen im östlichen Arktischen Ozean auf der Grundlage physikalischer Sedimenteigenschaften", von Uwe Bergmann.
- Heft-Nr. 184/1996** – "Distribution and dynamics of inorganic nitrogen compounds in the troposphere of continental, coastal, marine and Arctic areas", by María Dolores Andrés Hernández.
- Heft-Nr. 185/1996** – "Verbreitung und Lebensweise der Aphroditiden und Polynoiden (Polychaeta) im östlichen Weddemeer und im Lazarevmeer (Antarktis)", von Michael Stiller.
- Heft-Nr. 186/1996** – "Reconstruction of Late Quaternary environmental conditions applying the natural radionuclides ^{230}Th , ^{10}Be , ^{231}Pa and ^{238}U : A study of deep-sea sediments from the eastern sector of the Arctic Circumpolar Current System", by Martin Frank.
- Heft-Nr. 187/1996** – "The Meteorological Data of the Neumayer Station (Antarctica) for 1992, 1993 and 1994", by Gert König-Langlo and Andreas Herber.
- Heft-Nr. 188/1996** – "Die Expedition ANTARKTIS-XI/3 mit FS 'Polarstern' 1994", herausgegeben von Heinz Miller und Hannes Grobe.
- Heft-Nr. 189/1996** – "Die Expedition ARKTIS-VII/3 mit FS 'Polarstern' 1990", herausgegeben von Heinz Miller und Hannes Grobe.
- Heft-Nr. 190/1996** – "Cruise report of the Joint Chilean-German-Italian Magellan 'Victor Hensen' Campaign in 1994", edited by Wolf Arntz and Matthias Gorny.

- Heft-Nr. 191/1996** – "Leitfähigkeits- und Dichtemessung an Eisbohrkernen", von Frank Wilhelms.
- Heft-Nr. 192/1996** – "Photosynthese-Charakteristika und Lebensstrategie antarktischer Makroalgen", von Gabriele Weykam.
- Heft-Nr. 193/1996** – "Heterogene Reaktionen von N_2O_5 und HBr und ihr Einfluß auf den Ozonabbau in der polaren Stratosphäre", von Sabine Seisel.
- Heft-Nr. 194/1996** – "Ökologie und Populationsdynamik antarktischer Ophiuroiden (Echinodermata)", von Corinna Dahm.
- Heft-Nr. 195/1996** – "Die planktische Foraminifere *Neogloboquadrina pachyderma* (Ehrenberg) im Weddellmeer, Antarktis", von Doris Berberich.
- Heft-Nr. 196/1996** – "Untersuchungen zum Beitrag chemischer und dynamischer Prozesse zur Variabilität des stratosphärischen Ozons über der Arktis", von Birgit Heese.
- Heft-Nr. 197/1996** – "The Expedition ARKTIS-XI/2 of 'Polarstern' in 1995", edited by Gunther Krause.
- Heft-Nr. 198/1996** – "Geodynamik des Westantarktischen Riftsystems basierend auf Apatit-Spaltspuranalysen", von Frank Lisker.
- Heft-Nr. 199/1996** – "The 1993 Northeast Water Expedition. Data Report on CTD Measurements of RV 'Polarstern' Cruises ARKTIS IX/2 and 3", by Gereon Budéus and Wolfgang Schneider.
- Heft-Nr. 200/1996** – "Stability of the Thermohaline Circulation in analytical and numerical models", by Gerrit Lohmann.
- Heft-Nr. 201/1996** – "Trophische Beziehungen zwischen Makroalgen und Herbivoren in der Potter Cove (King George-Insel, Antarktis)", von Katrin Iken.
- Heft-Nr. 202/1996** – "Zur Verbreitung und Respiration ökologisch wichtiger Bodentiere in den Gewässern um Svalbard (Arktis)", von Michael K. Schmid.
- Heft-Nr. 203/1996** – "Dynamik, Rauigkeit und Alter des Meereises in der Arktis - Numerische Untersuchungen mit einem großskaligen Modell", von Markus Harder.
- Heft-Nr. 204/1996** – "Zur Parametrisierung der stabilen atmosphärischen Grenzschicht über einem antarktischen Schelfeis", von Dörthe Handorf.
- Heft-Nr. 205/1996** – "Textures and fabrics in the GRIP ice core, in relation to climate history and ice deformation", by Thorsteinn Thorsteinsson.
- Heft-Nr. 206/1996** – "Der Ozean als Teil des gekoppelten Klimasystems: Versuch der Rekonstruktion der glazialen Zirkulation mit verschiedenen komplexen Atmosphärenkomponenten", von Kerstin Fieg.
- Heft-Nr. 207/1996** – "Lebensstrategien dominanter antarktischer Oithonidae (Cyclopoida, Copepoda) und Oncaeidae (Poecilostomatoida, Copepoda) im Bellingshausenmeer", von Cornelia Metz.
- Heft-Nr. 208/1996** – "Atmosphäreinfluß bei der Fernerkundung von Meereis mit passiven Mikrowellenradiometern", von Christoph Oelke.
- Heft-Nr. 209/1996** – "Klassifikation von Radarsatellitendaten zur Meereiserkennung mit Hilfe von Line-Scanner-Messungen", von Axel Bochert.
- Heft-Nr. 210/1996** – "Die mit ausgewählten Schwämmen (Hexactinellida und Demospongiae) aus dem Weddellmeer, Antarktis, vergesellschaftete Fauna", von Kathrin Kunzmann.
- Heft-Nr. 211/1996** – "Russian-German Cooperation: The Expedition TAYMYR 1995 and the Expedition KOLYMA 1995", by Dima Yu. Bolshiyarov and Hans-W. Hubberten.
- Heft-Nr. 212/1996** – "Surface-sediment composition and sedimentary processes in the central Arctic Ocean and along the Eurasian Continental Margin", by Ruediger Stein, Gennadij I. Ivanov, Michael A. Levitan, and Kirsten Fahl.
- Heft-Nr. 213/1996** – "Gonadenentwicklung und Eiproduktion dreier *Calanus*-Arten (Copepoda): Freilandbeobachtungen, Histologie und Experimente", von Barbara Niehoff.
- Heft-Nr. 214/1996** – "Numerische Modellierung der Übergangszone zwischen Eisschild und Eisschelf", von Christoph Mayer.
- Heft-Nr. 215/1996** – "Arbeiten der AWI-Forschungsstelle Potsdam in Antarktika, 1994/95", herausgegeben von Ulrich Wand.
- Heft-Nr. 216/1996** – "Rekonstruktion quartärer Klimaänderungen im atlantischen Sektor des Südpolarmeeres anhand von Radiolarien", von Uta Brathauer.
- Heft-Nr. 217/1996** – "Adaptive Semi-Lagrange-Finite-Elemente-Methode zur Lösung der Flachwassergleichungen: Implementierung und Parallelisierung", von Jörn Behrens.
- Heft-Nr. 218/1997** – "Radiation and Eddy Flux Experiment 1995 (REFLEX III)", by Jörg Hartmann, Axel Bochert, Dietmar Freese, Christoph Kottmeier, Dagmar Nagel and Andreas Reuter.
- Heft-Nr. 219/1997** – "Die Expedition ANTARKTIS-XII mit FS 'Polarstern' 1995. Bericht vom Fahrtabschnitt ANT-XII/3", herausgegeben von Wilfried Jokat und Hans Oerter.
- Heft-Nr. 220/1997** – "Ein Beitrag zum Schwerefeld im Bereich des Weddellmeeres, Antarktis. Nutzung von Altimetermessungen des GEOSAT und ERS-1", von Tilo Schöne.
- Heft-Nr. 221/1997** – "Die Expeditionen ANTARKTIS-XIII/1-2 des Forschungsschiffes 'Polarstern' 1995/96", herausgegeben von Ulrich Bathmann, Mike Lucas und Victor Smetacek.
- Heft-Nr. 222/1997** – "Tectonic Structures and Glaciomarine Sedimentation in the South-Eastern Weddell Sea from Seismic Reflection Data", by László Oszkó.

- Heft-Nr. 223/1997** – “Bestimmung der Meereisdicke mit seismischen und elektromagnetisch-induktiven Verfahren”, von Christian Haas.
- Heft-Nr. 224/1997** – “Troposphärische Ozonvariationen in Polarregionen”, von Silke Wessel.
- Heft-Nr. 225/1997** – “Biologische und ökologische Untersuchungen zur kryopelagischen Amphipodenfauna des arktischen Meereises”, von Michael Poltermann.
- Heft-Nr. 226/1997** – “Scientific Cruise Report of the Arctic Expedition ARK-XI/1 of RV ‘Polarstern’ in 1995”, edited by Eike Rachor.
- Heft-Nr. 227/1997** – “Der Einfluß kompatibler Substanzen und Kryoprotektoren auf die Enzyme Malatdehydrogenase (MDH) und Glucose-6-phosphat-Dehydrogenase (G6P-DH) aus *Acrosiphonia arctica* (Chlorophyta der Arktis)”, von Katharina Kück.
- Heft-Nr. 228/1997** – “Die Verbreitung epibenthischer Mollusken im chilenischen Beagle-Kanal”, von Katrin Linse.
- Heft-Nr. 229/1997** – “Das Mesozooplankton im Laptevmeer und östlichen Nansen-Becken - Verteilung und Gemeinschaftsstrukturen im Spätsommer”, von Hinrich Hanssen.
- Heft-Nr. 230/1997** – “Modell eines adaptierbaren, rechnergestützten, wissenschaftlichen Arbeitsplatzes am Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung”, von Lutz-Peter Kurdelski.
- Heft-Nr. 231/1997** – “Zur Ökologie arktischer und antarktischer Fische: Aktivität, Sinnesleistungen und Verhalten”, von Christopher Zimmermann.
- Heft-Nr. 232/1997** – “Persistente chlororganische Verbindungen in hochantarktischen Fischen”, von Stephan Zimmermann.
- Heft-Nr. 233/1997** – “Zur Ökologie des Dimethylsulfoniumpropionat (DMSP)-Gehaltes temperierter und polarer Phytoplanktongemeinschaften im Vergleich mit Laborkulturen der Coccolithophoride *Emiliania huxleyi* und der antarktischen Diatomee *Nitzschia lecointei*”, von Doris Meyerdierks.
- Heft-Nr. 234/1997** – “Die Expedition ARCTIC ‘96 des FS ‘Polarstern’ (ARK XII) mit der Arctic Climate System Study (ACSYS)”, von Ernst Augstein und den Fahrtteilnehmern.
- Heft-Nr. 235/1997** – “Polonium-210 und Blei-210 im Südpolarmeer: Natürliche Tracer für biologische und hydrographische Prozesse im Oberflächenwasser des Antarktischen Zirkumpolarstroms und des Weddellmeeres”, von Jana Friedrich.
- Heft-Nr. 236/1997** – “Determination of atmospheric trace gas amounts and corresponding natural isotopic ratios by means of ground-based FTIR spectroscopy in the high Arctic”, by Arndt Meier.
- Heft-Nr. 237/1997** – “Russian-German Cooperation: The Expedition TAYMYR / SEVERNAYA ZEMLYA 1996”, edited by Martin Melles, Birgit Hagedorn and Dmitri Yu. Bolshiyarov.
- Heft-Nr. 238/1997** – “Life strategy and ecophysiology of Antarctic macroalgae”, by Iván M. Gómez.
- Heft-Nr. 239/1997** – “Die Expedition ANTARKTIS XIII/4-5 des Forschungsschiffes ‘Polarstern’ 1996”, herausgegeben von Eberhard Fahrbach und Dieter Gerdes.
- Heft-Nr. 240/1997** – “Untersuchungen zur Chrom-Speziation im Meerwasser, Meereis und Schnee aus ausgewählten Gebieten der Arktis”, von Heide Giese.
- Heft-Nr. 241/1997** – “Late Quaternary glacial history and paleoceanographic reconstructions along the East Greenland continental margin: Evidence from high-resolution records of stable isotopes and ice-rafted debris”, by Seung-Il Nam.
- Heft-Nr. 242/1997** – “Thermal, hydrological and geochemical dynamics of the active layer at a continuous site, Taymyr Peninsula, Siberia”, by Julia Boike.
- Heft-Nr. 243/1997** – “Zur Paläoozeanographie hoher Breiten: Stellvertreterdaten aus Foraminiferen”, von Andreas Mackensen.
- Heft-Nr. 244/1997** – “The Geophysical Observatory at Neumayer Station, Antarctica. Geomagnetic and seismological observations in 1995 and 1996”, by Alfons Eckstaller, Thomas Schmidt, Viola Gaw, Christian Müller and Johannes Rogenhagen.
- Heft-Nr. 245/1997** – “Temperaturbedarf und Biogeographie mariner Makroalgen - Anpassung mariner Makroalgen an tiefe Temperaturen”, von Bettina Bischoff-Bäsmann.
- Heft-Nr. 246/1997** – “Ökologische Untersuchungen zur Fauna des arktischen Meereises”, von Christine Friedrich.
- Heft-Nr. 247/1997** – “Entstehung und Modifizierung von marinen gelösten organischen Substanzen”, von Berit Kirchl.
- Heft-Nr. 248/1997** – “Laptev Sea System: Expeditions in 1995”, edited by Heidemarie Kassens.
- Heft-Nr. 249/1997** – “The Expedition ANTARKTIS XIII/3 (EASIZ I) of RV ‘Polarstern’ to the eastern Weddell Sea in 1995”, edited by Wolf Arntz and Julian Gutt.
- Heft-Nr. 250/1997** – “Vergleichende Untersuchungen zur Ökologie und Biodiversität des Mega-Epibenthos der Arktis und Antarktis”, von Andreas Starmans.
- Heft-Nr. 251/1997** – “Zeitliche und räumliche Verteilung von Mineralvergesellschaftungen in spätquartären Sedimente des Arktischen Ozeans und ihre Nützlichkeit als Klimaindikatoren während der Glazial/Interglazial-Wechsel”, von Christoph Vogt.
- Heft-Nr. 252/1997** – “Solitäre Ascidien in der Potter Cove (King George Island, Antarktis). Ihre ökologische Bedeutung und Populationsdynamik”, von Stephan Kühne.
- Heft-Nr. 253/1997** – “Distribution and role of microprotozoa in the Southern Ocean”, by Christine Klaas.
- Heft-Nr. 254/1997** – “Die spätquartäre Klima- und Umweltgeschichte der Bunger-Oase, Ostantarktis”, von Thomas Kulbe.

- Heft-Nr. 255/1997** – “Scientific Cruise Report of the Arctic Expedition ARK-XIII/2 of RV 'Polarstern' in 1997”, edited by Ruediger Stein and Kirsten Fahl.
- Heft-Nr. 256/1998** – “Das Radionuklid Tritium im Ozean: Meßverfahren und Verteilung von Tritium im Südatlantik und im Weddellmeer”, von Jürgen Sültenfuß.
- Heft-Nr. 257/1998** – “Untersuchungen der Saisonalität von atmosphärischen Dimethylsulfid in der Arktis und Antarktis von Christoph Kleefeld.
- Heft-Nr. 258/1998** – “Bellinghausen- und Amundsenmeer: Entwicklung eines Sedimentationsmodells”, von Frank-Oliver Nitsche.
- Heft-Nr. 259/1998** – “The Expedition ANTARKTIS-XIV/4 of RV 'Polarstern' in 1997”, by Dieter K. Fütterer.
- Heft-Nr. 260/1998** – “Die Diatomeen der Laptevsee (Arktischer Ozean): Taxonomie und biogeographische Verbreitung von Holger Cremer.
- Heft-Nr. 261/1998** – “Die Krustenstruktur und Sedimentdecke des Eurasischen Beckens, Arktischer Ozean: Resultate aus seismischen und gravimetrischen Untersuchungen”, von Estella Weigelt.
- Heft-Nr. 262/1998** – “The Expedition ARKTIS-XIII/3 of RV 'Polarstern' in 1997”, by Gunther Krause.
- Heft-Nr. 263/1998** – “Thermo-tektonische Entwicklung von Oates Land und der Shackleton Range (Antarktis) basieren auf Spaltspuranalysen”, von Thorsten Schäfer.
- Heft-Nr. 264/1998** – “Messungen der stratosphärischen Spurengase ClO, HCl, O₃, N₂O, H₂O und OH mittels flugzeugtragener Submillimeterwellen-Radiometrie”, von Joachim Urban.
- Heft-Nr. 265/1998** – “Untersuchungen zu Massenhaushalt und Dynamik des Ronne Ice Shelves, Antarktis“, von Astrid Lambrecht.
- Heft-Nr. 266/1998** – “Scientific Cruise Report of the Kara Sea Expedition of RV 'Akademik Boris Petrov' in 1997“, edited by Jens Matthiessen and Oleg Stepanets.
- Heft-Nr. 267/1998** – “Die Expedition ANTARKTIS-XIV mit FS 'Polarstern' 1997. Bericht vom Fahrtabschnitt ANT-XIV/3“ herausgegeben von Wilfried Jokat und Hans Oerter.
- Heft-Nr. 268/1998** – “Numerische Modellierung der Wechselwirkung zwischen Atmosphäre und Meereis in der arktischen Eisrandzone“, von Gerit Birnbaum.
- Heft-Nr. 269/1998** – “Katabatic wind and Boundary Layer Front Experiment around Greenland (KABEG '97)“, by Günther Heinemann.
- Heft-Nr. 270/1998** – “Architecture and evolution of the continental crust of East Greenland from integrated geophysical studies“, by Vera Schlindwein.
- Heft-Nr. 271/1998** – “Winter Expedition to the Southwestern Kara Sea - Investigations on Formation and Transport of Turbid Sea-Ice“, by Dirk Dethleff, Peter Loewe, Dominik Weiel, Hartmut Nies, Gesa Kuhlmann, Christian Bahe and Gennady Tarasov.
- Heft-Nr. 272/1998** – “FTIR-Emissionsspektroskopische Untersuchungen der arktischen Atmosphäre“, von Edo Becker.

* vergriffen / out of print.

** nur noch beim Autor / only from the author.

