



Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 3:
Atmosphärische Chemie

***Messung der Hydroxylradikal-Konzentration in
der marinen Troposphäre mittels laserinduzierter
Fluoreszenz***

Michael Sedlacek

***Messung der Hydroxylradikal-Konzentration in
der marinen Troposphäre mittels laserinduzierter
Fluoreszenz***

Michael Sedlacek

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3848

ISSN 0944-2952

Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 3:

Atmosphärische Chemie; Jül-3848

D5 (Diss., Bonn, Uni., 2001)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

☎ 02461/61-5220 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Abstract

The concentrations of OH and HO₂ radicals were measured above the Atlantic ocean using LIF technique. The measurements were part of the field campaign ALBATROSS which took place aboard the German research vessel "Polarstern" in October 1996. Numerous diurnal cycles of OH and HO₂ were recorded in the marine boundary layer between 24° N and 32° S latitude. In this background atmosphere the OH concentration proved to be proportional to the photolysis frequency $J(O(^1D))$, whereas the HO₂ concentration correlated with the square root of $J(O(^1D))$.

Furthermore, the calibration method for the LIF experiment was verified and improved. The method is based on the photolysis of water vapour at 185 nm for radical generation and the dissociation of oxygen for irradiation measurement in the flow reactor. The produced radical concentration is proportional to the quotient of the absorption cross sections of both gases. A low-pressure mercury vapour lamp serves as light source. Measurements of the vuv emission spectrum revealed, that the shape of the 185 nm line is highly dependent on the particular lamp used and on its operating conditions. The line turned out to have a red tail which extended as far as 200 nm in single cases.

The emission profile of the 185 nm line covers several oxygen Schumann-Runge bands. Therefore, an effective O₂ absorption cross section had to be determined for each particular lamp under well defined operating conditions. A thorough reproduction of these experiment specific parameters is required for a reliable field calibration.

As literature data for the cross section of water vapour at 185 nm were inconsistent, its value was remeasured. The result, $(7,1 \pm 0,2) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, is in good agreement with the value determined by Cantrell *et al.* [1997].

In addition, an alternate calibration method was developed which makes use of the photolysis of nitrous oxide in synthetic air to measure the irradiation. The primary product is O(¹D), which reacts partly with N₂O to form either O₂ and N₂ or NO. The generated NO-concentration is detected. The branching ratio for the NO channel was determined with an error of 10 %. For the quantum yield of the spin-forbidden process of direct NO formation from N₂O photolysis a new upper limit of 0.24 % was measured. While the new N₂O/NO-actinometry has about the same accuracy as the oxygen actinometry, the influence of experiment specific parameters as well as the statistical error is very small compared to the conventional method.

Inhaltsangabe

Die Konzentrationen der OH- und HO₂-Radikale wurden mit Hilfe eines LIF-Instruments über dem Atlantik gemessen. Die Messungen erfolgten im Rahmen der Feldmeßkampagne ALBATROSS und fanden im Oktober 1996 an Bord des Forschungsschiffes "Polarstern" statt. Zahlreiche OH- und HO₂-Tagesgänge wurden zwischen 24° nördlicher und 32° südlicher Breite in der marinen Grenzschicht aufgezeichnet. In der atlantischen Reinstluft erwies sich die OH-Konzentration als proportional zur Photolysefrequenz $J(O(^1D))$, die HO₂-Konzentration korrelierte hingegen mit der Wurzel aus $J(O(^1D))$.

Weiterhin wurde das Verfahren zur Kalibrierung der LIF-Apparatur überprüft und verbessert. Es nutzt die Photolyse von Wasserdampf bei 185 nm zur Radikalerzeugung und die Spaltung von Sauerstoff zur Messung der Strahlungstärke im Strömungsreaktor. Die produzierten Radikalkonzentrationen sind proportional zum Quotienten aus Wasserdampf- und O₂-Absorptionsquerschnitt. Als Lichtquelle dient die 185-nm-Linie einer Quecksilber-Niederdrucklampe. Eine Untersuchung des VUV-Emissionsspektrums ergab, daß das spektrale Profil dieser Linie stark vom jeweiligen Lampenexemplar und seinen Betriebsbedingungen abhängig ist. Ein langwelliger Schweif der 185-nm-Linie war im Einzelfall bis zu einer Wellenlänge von 200 nm nachweisbar.

Das Emissionsprofil der Linie umfaßt mehrere Schumann-Runge-Absorptionsbanden des Sauerstoffs. Für jede Lampe mußte daher unter genau festgelegten Betriebsbedingungen ein effektiver O₂-Absorptionsquerschnitt bestimmt werden. Die sorgfältige Reproduzierung dieser experimentspezifischen Parameter ist Voraussetzung für eine verlässliche Kalibrierung des LIF-Instruments im Feld.

Widersprüchliche Literaturangaben zur Größe des Wasserdampf-Absorptionsquerschnitts für 185-nm-Strahlung machten die Neubestimmung dieses Wertes erforderlich. In guter Übereinstimmung mit einer Arbeit von Cantrell *et al.* [1997] wurde ein Wert von $(7,1 \pm 0,2) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ gemessen.

Darüber hinaus wurde ein alternatives Kalibrierverfahren entwickelt, bei dem die Photolyse von Distickstoffoxid in synthetischer Luft zur Bestimmung der Strahlungstärke verwendet wird. Primäres Spaltprodukt ist ein angeregtes Sauerstoffatom, O(¹D). In dem Gasgemisch reagiert dieses rasch weiter, teilweise mit N₂O unter Bildung von N₂ und O₂ oder NO, dessen Konzentration gemessen wird. Das NO-Verzweigungsverhältnis wurde mit einem Fehler von 10 % bestimmt. Für die Quantenausbeute des spinverbotenen Prozeß der direkten Bildung von NO aus der N₂O-Photolyse konnte eine Obergrenze von 0,24 % ermittelt werden. Beide Methoden zur Strahlungsmessung besitzen eine ähnliche Absolutgenauigkeit. Der Einfluß experimentspezifischer Größen und der statistische Fehler sind jedoch beim N₂O/NO-Aktinometer im Vergleich zum herkömmlichen Verfahren sehr gering.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Die Bedeutung des Hydroxylradikals in der Troposphäre	1
1.2	Ziel dieser Arbeit	1
1.3	Abriß dieser Arbeit	2
2	Grundlagen	3
2.1	Die Chemie des OH- und HO ₂ -Radikals in der Troposphäre	3
2.2	Der Nachweis der HO _x -Radikale mittels laserinduzierter Fluoreszenz (LIF)	9
2.2.1	Der Aufbau des LIF-Instrumentes	10
2.2.2	Aufnahme und Auswertung des Fluoreszenzsignals	15
2.2.3	Betriebsdaten der Meßzellen während der ALBATROSS-Kampagne	18
3	Die Kalibrierung des LIF-Instruments	20
3.1	Prinzip der OH-Kalibrierung	21
3.1.1	Anforderungen an das Kalibrierverfahren	21
3.1.2	Radikalerzeugung mittels Wasserdampfphotolyse	21
3.1.3	Strahlungsmessung mittels O ₂ /O ₃ -Aktinometrie	22
3.2	Aufbau des Kalibriersystems	22
3.3	Berechnung der vorgelegten Radikalkonzentration	25
3.4	Kalibrierung der HO _x -Meßzelle	27
3.5	Die Kalibrierung während der ALBATROSS-Kampagne	28
3.5.1	Unterschiede zu vorangegangenen Feld-Kalibrierungen	28
3.5.2	Die Empfindlichkeit der OH-Meßzelle	28
3.5.3	Die Empfindlichkeit der HO _x -Meßzelle	29
4	Die Absorptionsquerschnitte von Wasserdampf und Sauerstoff	31
4.1	Aufbau und Durchführung der Experimente	32
4.1.1	Das Experiment zur Spektroskopie des Lampenlichts	32
4.1.2	Die Experimente zur Bestimmung der Absorptionsquerschnitte . .	34
4.2	Charakterisierung der Quecksilberlampen	35
4.2.1	Aufbau und Betrieb der Quecksilberlampen	35
4.2.2	Emissionlinien einer Niederdruck-Quecksilberlampe	36
4.2.3	Das VUV-Emissionsprofil der Quecksilberlampen	36
4.2.4	Vergleich mit anderen Arbeiten	39
4.3	Auswirkungen der Linienbreite auf die Messung der Absorptionsquerschnitte	41
4.3.1	Einfluß des Photodetektors	41

4.3.2	Integraler und lokaler Absorptionsquerschnitt	43
4.4	Der Absorptionsquerschnitt von Distickstoffoxid	44
4.5	Der Wasserdampf-Absorptionsquerschnitt	45
4.5.1	Messung des H ₂ O-Absorptionsquerschnitts	45
4.5.2	Diskussion und Vergleich	46
4.6	Die effektiven O ₂ -Absorptionsquerschnitte	47
4.6.1	Abhängigkeit von der Sauerstoffsäule	47
4.6.2	Abhängigkeit vom Lampenstrom	48
4.6.3	Abhängigkeit von der Lampenposition	49
4.6.4	Reproduzierbarkeit und Langzeitverhalten	50
4.6.5	Absorptionsquerschnitte verschiedener Hg-Lampen	50
4.7	Bewertung der O ₂ /O ₃ -Aktinometrie als Teil des Kalibrierverfahrens	51
4.8	Korrektur älterer Meßdaten zur OH- und HO ₂ -Konzentration	52
5	Das N₂O/NO-Aktinometer	53
5.1	Prinzip des N ₂ O/NO-Aktinometers	53
5.2	Nebenreaktionen	57
5.2.1	Weitere Photodissoziationskanäle von N ₂ O	57
5.2.2	Die Bildung von Ozon	59
5.2.3	Andere Reaktionen der O(¹ D)-Atome	60
5.2.4	Weitere Reaktionen	62
5.3	Aufbau und Durchführung der Experimente	63
5.4	Meßergebnisse	67
5.4.1	Die effektive Absorptionslänge	67
5.4.2	Meßwerte der NO- und O ₃ -Mischungsverhältnisse	69
5.5	Diskussion der Meßwerte	70
5.5.1	NO-Mischungsverhältnis in Abhängigkeit vom N ₂ O-Mischungsverhältnis	70
5.5.2	O ₃ -Mischungsverhältnis in Abhängigkeit vom N ₂ O-Mischungsverhältnis	72
5.5.3	Abhängigkeit der O ₃ - und NO-Mischungsverhältnisse vom Volumenfluß	73
5.5.4	Der Profilmfaktor	74
5.5.5	Vergleich von NO- und O ₃ -Produktion	77
5.6	Bewertung des N ₂ O/NO-Aktinometers	80
6	Die Feldmeßkampagne ALBATROSS	83
6.1	Meßort und -umgebung	84
6.1.1	Die Fahrtroute	84
6.1.2	Das Umfeld des LIF-Experimentes auf dem Schiff	86
6.2	Ausgewählte Meßergebnisse	88
6.2.1	Tagesgang der OH- und HO ₂ -Konzentration am 30.10.96	88
6.2.2	Nächtliche OH- und HO ₂ -Konzentrationen	91
6.2.3	Vergleich zweier OH-Meßgeräte	92
7	Zusammenfassung und Ausblick	94

Anhang	96
A OH- und HO ₂ -Tagesgänge während der ALBATROSS-Kampagne	96
Literaturverzeichnis	109
Tabellenverzeichnis	116

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Die Bedeutung des Hydroxylradikals in der Troposphäre

Die Troposphäre beinhaltet etwa vier Fünftel der Luftmasse der Atmosphäre. Sie erstreckt sich von der Erdoberfläche bis zur Tropopause, die in einer Höhe von ungefähr 8 km an den Polen und bis zu 18 km in den Tropen die Troposphäre von der Stratosphäre trennt. Große Mengen an Spurengasen werden jährlich aus künstlichen und natürlichen Quellen in die Troposphäre freigesetzt. Die meisten dieser Stoffe liegen zunächst in reduzierter oder teiloxidierter Form vor und werden abgebaut, bevor sie in die Stratosphäre eindringen können. Hierbei übernimmt das Hydroxylradikal (OH) eine entscheidende Funktion, die als erster Levy [1972] erkannte. OH-Radikale entstehen in der Atmosphäre in erster Linie als Folgeprodukt der Ozonphotolyse. Sie reagieren nicht mit den Hauptbestandteilen der Luft, greifen jedoch viele Spurengase an und leiten so deren vollständige Oxidation ein. Oftmals ist diese Reaktion derjenige Schritt, der die Geschwindigkeit des Spurengasabbaus begrenzt. Auf Grund ihrer großen Reaktivität und kurzen Lebensdauer ist die Konzentration der OH-Radikale in der Atmosphäre äußerst gering. Ihre große Wirkung entfalten sie häufig nur, weil sie beim Abbau vieler Spurengase zurückgebildet werden. Dies geschieht über die Bildung von Hydroperoxyradikalen (HO_2). HO_2 -Radikale werden durch Reaktion mit Stickstoffmonoxid oder Ozon rasch in Hydroxylradikale überführt. So entstehen katalytische Reaktionszyklen, die zur enormen Selbstreinigungskraft der Troposphäre entscheidend beitragen und eine wichtige sekundäre OH-Quelle darstellen.

1.2 Ziel dieser Arbeit

Für die Abschätzung globaler Stoffumsätze ist die Kenntnis der OH-Konzentration in ozeanischen Luftmassen von grundlegender Bedeutung. Mehr als 70 % der Erdoberfläche sind von Meeren bedeckt, etwa ein Drittel der Wasserfläche nimmt der Atlantische Ozean ein. Weit entfernt von kontinentalen Quellen, ist die Spurengaszusammensetzung in der marinen Hintergrundatmosphäre deutlich verschieden von derjenigen über den Landmassen. Ozeanische Reinstluft ist geprägt durch sehr kleine Konzentrationen an Stickstoffoxiden und vielen weiteren Schadstoffen.

Zweck groß angelegter Feldmeßkampagnen ist es, einen möglichst umfangreichen Datensatz zu erzeugen, an Hand dessen das bisherige Verständnis atmosphärenchemischer Zusammenhänge überprüft und neue Kenntnisse gewonnen werden können. Aus dem Ziel, einen solchen Datensatz für atlantische Reinstluft zu gewinnen, erwuchs die Aufgabe, im Rahmen der internationalen Feldmeßkampagne ALBATROSS und im Verbund mit anderen Wissenschaftlern die OH- und HO₂-Konzentration in tropischer und subtropischer Meeresluft erstmalig und mit größtmöglicher Genauigkeit und Zeitauflösung zu messen. Die Kampagne fand vom 5. Oktober bis zum 10. November 1996 an Bord des Forschungsschiffes „Polarstern“ statt. Die Messungen wurden mit einem Gerät durchgeführt, das auf dem Vorgang der laserinduzierten Fluoreszenz, kurz LIF, beruht und regelmäßig kalibriert werden muß.

Die zu Beginn dieser Arbeit unbefriedigende Genauigkeit der Kalibrierung schlug sich direkt in der Güte der Meßwerte nieder. Aus dem ersten Ziel dieser Arbeit ergibt sich daher ein zweites: die Verbesserung dieser Genauigkeit und die Überprüfung der Zuverlässigkeit des Kalibrierverfahrens. Da beinahe alle gängigen Radikalmeßgeräte nach demselben Verfahren kalibriert werden, sind die Ergebnisse nicht nur von zentraler Bedeutung für die während der ALBATROSS-Kampagne gewonnen Meßdaten, sondern auch für zahlreiche weitere OH- und HO₂-Messungen.

1.3 Abriß dieser Arbeit

Die vorliegende Arbeit gliedert sich im wesentlichen in drei Teile. Zunächst werden die Grundlagen der OH-Chemie in der Troposphäre sowie Aufbau und Funktionsweise des LIF-Instruments erläutert, soweit dies für das Verständnis der nachfolgenden Kapitel erforderlich ist.

Breiten Raum nimmt anschließend die Darstellung des Kalibrierverfahrens und zugehöriger Arbeiten ein. Dieser Teil umfaßt die Kapitel 3 bis 5. Im ersten dieser Kapitel wird der Aufbau der photochemischen Radikalquelle und ihr Einsatz während der ALBATROSS-Kampagne beschrieben. Die Charakterisierung der Lichtquelle, die notwendige Vermessung effektiver Absorptionsquerschnitte und die Zuverlässigkeit des Kalibrierverfahrens unter Feldbedingungen ist Gegenstand des folgenden Kapitels. Kapitel 5 befaßt sich hingegen mit der Entwicklung eines alternativen Kalibrierverfahrens und einem Vergleich beider Methoden.

In die bisher genannten Kapitel sind Abschnitte eingefügt, die den Aufbau, den Betrieb und die Kalibrierung des LIF-Instrumentes während der ALBATROSS-Kampagne behandeln. Der dritte Teil der Arbeit, Kapitel 6, ist allein den Messungen der OH- und HO₂-Konzentrationen über dem Atlantik gewidmet. Dies schließt eine Beschreibung der Fahrtroute des Schiffes sowie möglicher Ursachen und Anzeichen für eine Verunreinigung der untersuchten Luftmasse ein. An Hand von beispielhaften Tagesgängen werden die Meßwerte vorgestellt und mit Hilfe eines einfachen photochemischen Modells interpretiert. An Bord des Forschungsschiffes befand sich ein weiteres OH-Meßgerät. Die Meßwerte beider Instrumente werden miteinander verglichen. Im Anhang schließlich findet sich eine Auftragung aller OH- und HO₂-Konzentrationswerte, die mit dem LIF-Instrument während der ALBATROSS-Kampagne gemessen wurden.

Kapitel 2

Grundlagen

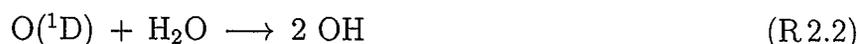
In jüngster Zeit sind mehrere Lehrbücher zur Chemie der Atmosphäre erschienen, in denen die Darstellung der Reaktionen und Bedeutung des OH-Radikals breiten Raum einnimmt (Ehhalt 1999, Seinfeld und Pandis 1998, Singh 1995). In diesem Kapitel sollen daher die photochemischen Reaktionen dieses Radikals nur in soweit erläutert werden, wie dies für das Verständnis der vorliegenden Arbeit unerlässlich ist. Entsprechendes gilt für die Beschreibung des LIF-Instrumentes, mit dem die Konzentration der OH- und HO₂-Radikale während der ALBATROSS-Kampagne gemessen wurde. Eine ausführliche Darstellung des OH-Meßgeräts findet sich in der Arbeit von Heßling [1996]. Erweiterungen, die zur Messung von HO₂-Radikalen an dem Instrument vorgenommen wurden, sind bereits von Weber [1998] eingehend beschrieben worden.

2.1 Die Chemie des OH- und HO₂-Radikals in der Troposphäre

Die bedeutendste Quelle an OH-Radikalen in der Atmosphäre stellt die Reaktion von Wasserdampfmolekülen mit angeregten Sauerstoffatomen, O(¹D), dar. Letztere entstehen in der Troposphäre quasi ausschließlich bei der Spaltung von Ozon durch solare UV-Strahlung mit Wellenlängen kleiner als ~ 320 nm.



O(¹D)-Atome sind metastabil. Auf Grund ihrer langen natürlichen Lebensdauer von ~ 150 s, die ihre tatsächliche Lebensdauer in der Atmosphäre um viele Größenordnungen übertrifft, werden O(¹D)-Atome üblicherweise als eigenständige Spezies behandelt. In der unteren Troposphäre, mit einem typischen H₂O-Mischungsverhältnis von ungefähr 1,5 %, reagieren ca. 10 % der O(¹D)-Atome mit Wasserdampf zu OH-Radikalen.

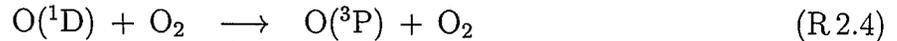
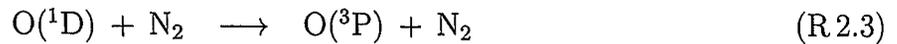


Nahezu alle übrigen angeregten Sauerstoffatome verlieren ihre Energie in Stößen mit O₂- und N₂-Molekülen. Über eine anschließende Reaktion der dabei entstehenden O(³P)-

Spurengas	Emissionsrate [Tg/Jahr]	Abbau durch OH [%]
CO	2800	85
CH ₄	530	90
C ₂ H ₆	20	90
Isopren	570	90
Terpene	140	50
NO ₂	150	50
SO ₂	300	30
(CH ₃) ₂ S	30	90

Tab. 2.1: Abschätzung der Quellstärke einiger bedeutender Spurengase und des Anteils der Reaktion mit OH an ihrem Abbau bei einer mittleren globalen OH-Konzentration von 10^6 cm^{-3} (aus: Ehhalt [1999]).

Atome mit O₂ werden etwa 90 % der photolysierten Ozonmoleküle zurückgebildet.



$\Pi_{\text{O}(^1\text{D})}$, die Produktionsrate der O^(1D)-Atome aus der Photolyse des Ozons, ist gegeben durch die Gleichung:

$$\Pi_{\text{O}(^1\text{D})} = J(\text{O}(^1\text{D})) [\text{O}_3] \quad (2.1)$$

$J(\text{O}(^1\text{D}))$, die Photolysefrequenz für die Bildung von O^(1D)-Atomen aus Ozon, wird durch den folgenden Ausdruck beschrieben:

$$J(\text{O}(^1\text{D})) = \int \sigma_{\text{O}_3}(\lambda) \Phi_{\text{O}(^1\text{D})}(\lambda) f_a(\lambda) d\lambda, \quad (2.2)$$

wobei $\Phi_{\text{O}(^1\text{D})}(\lambda)$ die Quantenausbeute der Reaktion R.2.1, $\sigma_{\text{O}_3}(\lambda)$ der Absorptionsquerschnitt des Ozons und $f_a(\lambda)$ der spektrale aktinische Strahlungsfluß ist. Das Integral erstreckt sich über den gesamten Wellenlängenbereich des Sonnenlichtes.

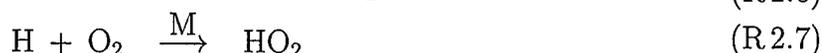
Π_{OH} , die Produktionsrate der OH-Radikale über die Reaktionen R.2.2 und R.2.1, ist nun das Produkt aus $\Pi_{\text{O}(^1\text{D})}$, dem stöchiometrischen Faktor 2 und dem entsprechenden Verzweigungsverhältnis.

$$\Pi_{\text{OH}} = 2 \frac{k_{2.2} [\text{H}_2\text{O}]}{\sum_i k_i [\text{X}_i]} \Pi_{\text{O}(^1\text{D})} \quad (2.3)$$

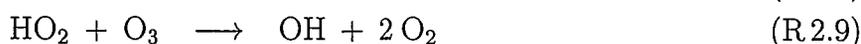
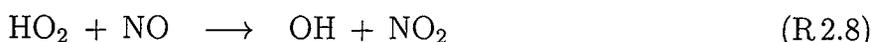
$$= 2 \frac{k_{2.2} [\text{H}_2\text{O}]}{\sum_i k_i [\text{X}_i]} J(\text{O}(^1\text{D})) [\text{O}_3] \quad (2.4)$$

Die Summe erstreckt sich hierbei über alle Reaktionen, die das O^(1D)-Atom in der Atmosphäre mit den Verbindungen X_i und den jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten k_i eingeht. $k_{2.2}$ sei die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion R.2.2.

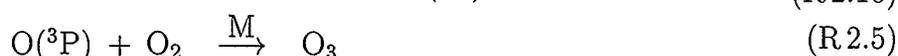
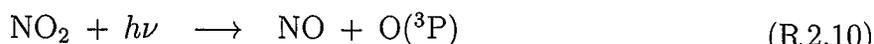
OH-Radikale gelten als das wichtigste Oxidationsmittel in der Troposphäre. Sie werden daher auch als „Waschmittel der Atmosphäre“ bezeichnet. Tabelle 2.1 vergegenwärtigt die Bedeutung dieses Radikals bei der Oxidation wichtiger Spurengase. Betrachtet man den jährlichen globalen Umsatz, so ist Kohlenmonoxid der mit Abstand wichtigste Reaktionspartner des OH-Radikals. Die Reaktion führt zur Bildung von Kohlendioxid und Hydroperoxyradikalen.



Je nach Zusammensetzung der Luftmasse kann durch eine Reaktion des HO₂-Radikals mit NO oder O₃ das OH-Radikal zurückgebildet werden.



Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion R.2.8 beträgt ungefähr das 4000-fache derjenigen der Reaktion R.2.9 (DeMore *et al.* [1997]). In kontinentalen Luftmassen mit NO-Mischungsverhältnissen über 0,1 ppb¹ bestimmt daher die Reaktion mit NO die Lebensdauer des HO₂-Radikals. Das in dieser Reaktion gebildete NO₂ wird durch Sonnenlicht innerhalb weniger Minuten unter Bildung von Ozon gespalten.



Der CO-Abbauzyklus über R.2.6, R.2.7, R.2.8, R.2.10 und R.2.5 läßt sich in folgender Nettoreaktion zusammenfassen:



Dieser Zyklus kann in NO-haltiger Luft mehrfach durchlaufen werden und führt zur Bildung je eines O₃-Moleküls pro abgebautem CO-Molekül. Radikale werden dabei weder erzeugt noch verbraucht. Eine Reaktion von OH und NO₂ zu Salpetersäure bricht die Kettenreaktion ab.

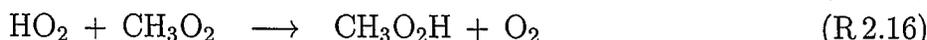
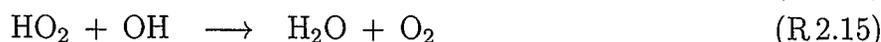
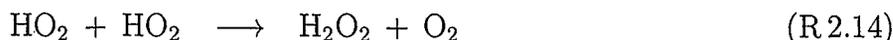


¹Für das Mischungsverhältnis $x(\text{X})$ eines Spurengases X in der Atmosphäre sind die folgenden Einheiten gebräuchlich: ppm = 10⁻⁶, ppb = 10⁻⁹, ppt = 10⁻¹² (engl.: *parts per million*, *parts per billion*, *parts per trillion*). Diese dimensionslosen Einheiten beziehen sich im folgenden stets auf die Teilchenzahl.

In mariner Reinstluft mit NO-Mischungsverhältnissen unter 10 ppt führt dagegen der katalytische Abbau eines CO-Moleküls über den Zyklus R.2.6, R.2.7 und R.2.9 zur Zerstörung eines Ozon-Moleküls. Die Nettoreaktion dieses Zyklusses lautet:

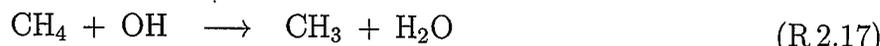


In Konkurrenz zu R.2.12 treten weitere Radikal-Radikalreaktionen, die zu einem Abbruch der Kettenreaktion führen. Wichtig sind hierbei vor allem die Reaktionen:



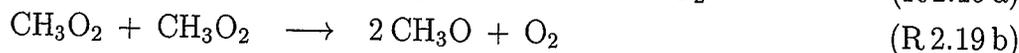
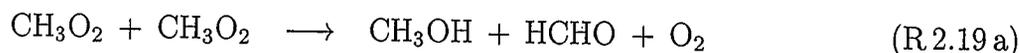
Da durch diese Reaktionen die Rezyklierungsrate des OH-Radikals vermindert wird, erwartet man in NO-armer Luft einen größeren Wert des Verhältnisses der HO₂- zur OH-Konzentration als in belasteter Luft.

Die an Reaktion R.2.16 beteiligten Methylperoxyradikale, CH₃O₂, entstehen beim OH-initiierten Abbau eines Methanmoleküls.



Reaktion R.2.18 erfolgt quasi instantan. Methan ist das häufigste reduzierte Spurengas in der Troposphäre. Das mittlere globale Mischungsverhältnis dieser Verbindung beträgt ca. 1,8 ppm, die Lebensdauer ist mit ungefähr 8 Jahren vergleichsweise lang.

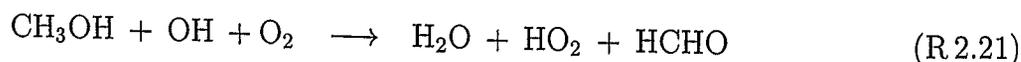
In mariner Reinstluft bestimmt neben R.2.16 auch der Stoß zweier Methylperoxyradikale die Folgechemie des Methanabbaus:



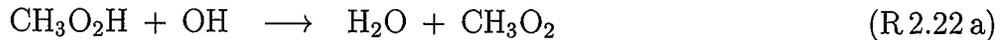
Reaktion R.2.19 b setzt über R.2.20 die radikalische Reaktionskette fort:



Formaldehyd, HCHO, ist ein wichtiges Zwischenprodukt in der Folge des Methanabbaus. So wird auch das in Reaktion R.2.19 a gebildete Methanol, CH₃OH, durch den Angriff eines OH-Radikals und über weitere Zwischenschritte in Formaldehyd überführt.

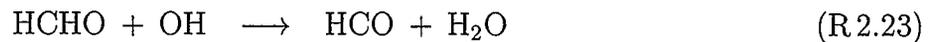


Die Reaktion von Methylhydroperoxid, Produkt der Reaktion R.2.16, mit OH-Radikalen führt entweder zur Rückbildung von Methylperoxyradikalen oder ebenfalls zur Bildung von Formaldehyd.



Weiterhin wird Methylhydroperoxid in größeren Mengen durch heterogene Reaktionen aus der Atmosphäre entfernt.

Die Lebensdauer von Formaldehyd beträgt bei Tageslicht einige Stunden. Neben der Reaktion mit OH ist die Photolyse der zweite wichtige Abbaupfad dieses Moleküls.



Der Reaktionskanal R.2.24 b gewinnt bei Wellenlängen unter 340 nm an Gewicht. Sowohl das einzelne Wasserstoffatom als auch das Formylradikal, HCO, reagieren sofort weiter zu HO₂.



Auf Grund seiner Lebensdauer kann sich Formaldehyd in der Atmosphäre anreichern und mit der jeweiligen Luftmasse transportiert werden. Wenn auch im globalen Maßstab von weit geringerer Bedeutung als die Bildung über OH, so kann die Photolyse von Formaldehyd über den Kanal R.2.24 b doch regional eine gewichtige HO₂-Quelle darstellen.

An Hand der hier nur in groben Zügen und unvollständig dargestellten Oxidation von Methan in Reinstluft läßt sich erkennen, wie sehr sich die einzelnen Reaktionsschritte beim Abbau eines Spurengases verzweigen und wie verwoben einzelne photochemische Prozesse ineinandergreifen. Die Gegenüberstellung des CO-Abbaus in NO-haltiger und NO-arter Luft zeigt, wie empfindlich das komplexe chemische System der Atmosphäre auf die Änderung der Konzentration eines Spurengases reagieren kann. Endprodukte des OH-bedingten Spurengasabbaus sind meist Kohlendioxid, Wasserdampf oder wasserlösliche Säuren. Letztere werden durch Niederschläge aus der Atmosphäre ausgewaschen.

OH- und HO₂-Radikale werden über die vorgestellten, sehr effektiven Abbauzyklen rasch ineinander überführt. Sie werden daher gemeinsam als HO_x-Radikale bezeichnet. Als HO_x-Konzentration wird die Summe der Konzentrationen beider Radikale definiert.

$$[\text{HO}_x] = [\text{OH}] + [\text{HO}_2] \quad (2.5)$$

Methan wird innerhalb seiner durchschnittlichen Lebensdauer global verteilt. Auch Kohlenmonoxid wird über große Entfernungen transportiert. Während der

ALBATROSS-Kampagne betragen die geringsten Meßwerte für das CO- und CH₄-Mischungsverhältnis 50 ppb bzw. 1,7 ppm (Gautrois [1999]). Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen dieser beiden Spurengase mit OH betragen $k_{2.6} = 2,4 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ und $k_{2.17} = 6,3 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (DeMore *et al.* [1997]). Die Lebensdauer des OH-Radikals allein bezüglich dieser Reaktionen,

$$\tau_{\text{CO,CH}_4} = \frac{1}{k_{2.6} [\text{CO}] + k_{2.17} [\text{CH}_4]}, \quad (2.6)$$

war somit stets kleiner als 2 Sekunden. Die Lebensdauer eines HO₂-Radikals liegt typischerweise im Bereich von 1 bis 2 Minuten. Auf Grund dieser sehr kurzen Zeiten befindet sich die Konzentration der HO_x-Radikale zumeist im Gleichgewicht mit der Umgebung. Ein Transport kann im Regelfall vernachlässigt werden. Diese Umstände erleichtern die Interpretation gemessener Radikalkonzentrationen. In Kapitel 6 wird von solchen Erleichterungen Gebrauch gemacht. Die kurze Lebensdauer der HO_x-Radikale bedingt auch deren geringe Konzentration in der Atmosphäre. So liegt die OH-Konzentration in der unteren Troposphäre üblicherweise im Bereich von 0 bis $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$, die HO_x-Konzentration unter $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$. Dies entspricht Mischungsverhältnissen von 0 bis 0,4 ppt bzw. 40 ppt.

Photolysereaktionen bestimmen in entscheidendem Maß die Chemie der Atmosphäre. So ist die Spaltung von Ozon in O(¹D) und O₂ als wichtigste Quelle von HO_x-Radikalen die wesentliche Voraussetzung für die enorme Selbstreinigungskraft der Atmosphäre, die durch die Zahlen in Tabelle 2.1 angedeutet wird. Für alle in der Atmosphäre wichtigen photolytischen Spaltungsreaktionen werden daher Photolysefrequenzen definiert. $J(\text{NO}_2)$ gibt beispielsweise die Photolysefrequenz des NO₂-Moleküls an. Die Messung einer Photolysefrequenz erfolgt auf unterschiedliche Weise. Aktinometer sind Modellreaktoren, in denen die Änderung entsprechender Spurengaskonzentrationen durch den Einfluß der Strahlung beobachtet wird (Dickerson *et al.* [1982]). Spektralradiometer analysieren die spektrale aktinische Photonenflußdichte $f_a(\lambda)$ des Tageslichts. Sind die entsprechenden Daten für $\Phi(\lambda)$ und $\sigma(\lambda)$ aus Labormessungen bekannt, so kann gemäß Gleichung (2.2) jede Photolysefrequenz errechnet werden (Müller [1994]). Schließlich kann durch die Kombination einiger spektraler Filter der spektrale Verlauf des Zerfallquerschnitts $\Phi(\lambda) \times \sigma(\lambda)$ mancher Moleküle in der Empfindlichkeit eines Photodetektors in ausreichender Näherung nachgebildet werden. Solche Filterradiometer bedürfen stets einer Kalibrierung (Junkermann *et al.* [1989]). An Bord der „Polarstern“ wurden während der ALBATROSS-Kampagne sowohl mit Filter- als auch mit Spektralradiometern Photolysefrequenzen gemessen.

2.2 Der Nachweis von OH- und HO₂-Radikalen mittels laserinduzierter Fluoreszenz (LIF)

Die sehr geringe Konzentration der HO_x-Radikale in der Atmosphäre kann nur mit äußerst empfindlichen Verfahren bestimmt werden. Auf Grund der technischen Errungenschaften, mit Lasern Übergänge einer Substanz selektiv anzuregen und mit Hilfe von Photoelektronenvervielfachern einzelne Lichtquanten nachzuweisen, bietet der physikalische Vorgang der laserinduzierten Fluoreszenz, kurz LIF, die Möglichkeit zu einem sehr sensitiven OH-Nachweisverfahren. Die Radikale werden durch Absorption eines Photons mit einer Wellenlänge von etwa 308 nm aus dem elektronischen Grundzustand $X^2\Pi(\nu'' = 0)$ in einen Rotationszustand des ersten elektronisch angeregten Zustands $A^2\Sigma^+(\nu' = 0)$ angehoben. Ein Teil der angeregten OH-Moleküle wird durch Stöße mit anderen Gasteilchen deaktiviert. Die übrigen geben ihre Energie durch Abstrahlung eines Fluoreszenzphotons wieder ab. Innerhalb der Lebensdauer des angeregten Zustandes findet eine Rotationsrelaxation statt, so daß die Deaktivierung über eine Vielzahl an Übergängen erfolgen kann. Die Wellenlänge des Fluoreszenzlichts erstreckt sich daher von 307 nm bis 311 nm. Abb. 2.1 veranschaulicht die Anregung eines OH-Moleküls an Hand des Übergangs $Q_1(3)$. Weil Anregung und Detektion der Fluoreszenz im gleichen Energiebereich stattfinden, ist lediglich eine zeitliche Trennung des Fluoreszenzlichtes von dem wesentlich helleren Streulicht des anregenden Laserstrahls möglich. Um dies zu erreichen, wird zum einen ein gepulster Laserstrahl verwendet. Zum anderen läßt man die zu untersuchende Luftprobe in eine Meßzelle expandieren. Durch die Druckminderung sinkt der Anteil derjenigen angeregten Radikale, die durch Stöße deaktiviert werden. Als Folge dessen steigt die Halbwertszeit des Fluoreszenzlichtes über die Abklingzeit des Laserstreulichtes hinaus an. Zeitversetzt zur Anregung kann nun die Detektion des Fluoreszenzlichtes erfolgen. Dessen Intensität ist proportional zur OH-Konzentration in der Luftprobe. Auf das Kalibrierverfahren, mit dem die Empfindlichkeit des Radikalnachweises bestimmt wird, wird in Kapitel 3 ausführlich eingegangen.

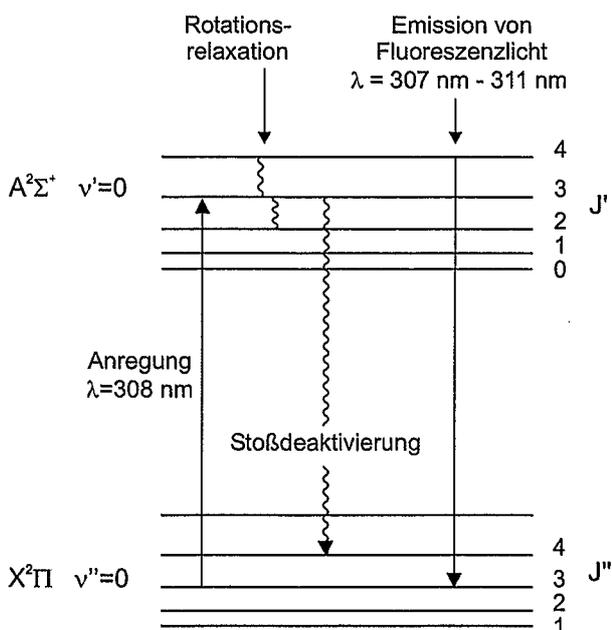


Abb. 2.1: Schematische Darstellung des Vorganges der laserinduzierten Fluoreszenz an Hand des Übergangs $Q_1(3)$. Eine detaillierte Darstellung des Termschemas des OH-Grundzustandes $X^2\Pi(\nu'' = 0)$ und des angeregten Zustandes $A^2\Sigma^+(\nu' = 0)$ sowie eine Erläuterung zur Nomenklatur der einzelnen Übergänge befindet sich z. B. in Callies [1988].

Der Nachweis der HO₂-Radikale erfolgt mittels einer chemische Konversion in einer zweiten Meßzelle, der sogenannten HO_x-Zelle. Der Luftprobe, die in einem Gasstrahl in die Meßzelle expandiert, wird nun NO im Überschuß zugemischt. Auf diese Weise werden HO₂-Radikale gemäß Reaktion R.2.8 in OH-Radikale umgewandelt und anschließend zusammen mit den bereits zuvor vorhandenen Hydroxylradikalen auf die bekannte Weise nachgewiesen. Das Signal dieser Meßzelle, S_{HO_x} , setzt sich demnach aus zwei Beiträgen zusammen, wobei E'_{OH} und E_{HO_2} die jeweilige Empfindlichkeit dieser Zelle für OH- und HO₂-Radikale bezeichnen.

$$S_{\text{HO}_x} = S'_{\text{OH}} + S_{\text{HO}_2} = E'_{\text{OH}}[\text{OH}] + E_{\text{HO}_2}[\text{HO}_2] \quad (2.7)$$

Auch diese Empfindlichkeiten werden durch eine Kalibrierung der HO_x-Meßzelle bestimmt. Das Verfahren hierzu wird in Abs. 3.4 erläutert.

2.2.1 Der Aufbau des LIF-Instrumentes

Kernstücke des LIF-Instrumentes zum Nachweis der OH- und HO₂-Radikale sind die Meßzellen, in denen die Anregung der OH-Radikale mittels Laserlichts und die Detektion des Fluoreszenzlichts stattfindet. Ausgehend von einer Beschreibung der HO_x-Meßzelle wird im folgenden der Aufbau des gesamten Nachweisgerätes geschildert. Die HO_x-Zelle ist in Abb. 2.2 dargestellt. Das optoelektronische System dieser Zelle zum Nachweis der Fluoreszenzphotonen wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelt. Der Aufbau der übrigen Komponenten und die Charakterisierung dieser Zelle erfolgte durch M. Weber [1998].

Durch eine konisch geformte Düse² wird die Luftprobe in die Zelle hineingesaugt, die aus einem schwarz eloxierten Aluminiumwürfel besteht. Der Gasstrahl durchströmt zunächst eine ringförmige Düse, aus der NO austritt. Dieses NO wandelt im Gasstrahl enthaltende HO₂-Radikale in OH-Radikale um. In der Mitte des Würfels kreuzt der Gasstrahl den Laserstrahl, dessen Durchmesser ca. 8 mm beträgt. Senkrecht zu den Ausbreitungsrichtungen des Gas- und Laserstrahls befindet sich die optische Achse des Aufbaus zur Messung des Fluoreszenzlichts. Mit Hilfe zweier Linsensysteme wird das Kreuzungsvolumen aus Gas- und Laserstrahl, in dem die Emission des Fluoreszenzlichtes stattfindet, auf die Photokathode eines schaltbaren Mikrokanalplatten-Photoelektronenvervielfachers³, kurz MCP-PMT, abgebildet. Ein schmalbandiges Interferenzfilter⁴ mit hoher Transmission trennt ultraviolettes Sonnenlicht, das durch die Düsenöffnung in die Nachweiszelle einfällt und gestreut wird, von dem Fluoreszenzlicht ab. Ein weiteres Filter⁵ unterdrückt längerwelliges Streulicht. Ein Hohlspiegel verdoppelt annähernd den Raumwinkel, in dem das Fluoreszenzlicht erfaßt wird.

Die sehr kurzen Anodenstimpulse des MCP-PMT – ihre Breite liegt unterhalb einer Nanosekunde – werden von einem entsprechend schnellen Vorverstärker⁶ in Span-

²Hersteller: Beam Dynamics, Inc., Minneapolis, Mn., USA

³Modell: R2024U-06, Photokathodenmaterial: Bialkali, Hersteller: Hamamatsu Photonics, D-82211 Herrsching

⁴Hersteller: Corion Corp., Franklin, Ma., USA. Das Filter besitzt eine maximale Transmission von 70 % bei einer Wellenlänge von 310 nm, Halbwertsbreite der Transmissionkurve: 9 nm.

⁵Modell: SB-300 *solarblind*, Hersteller: Corion Corp., Franklin, Ma., USA.

⁶Modell: 9306, Hersteller: EG&G Ortec, Oak Ridge, Tn, USA. Die Bandbreite des Vorverstärkers reicht von 100 kHz bis 1 GHz

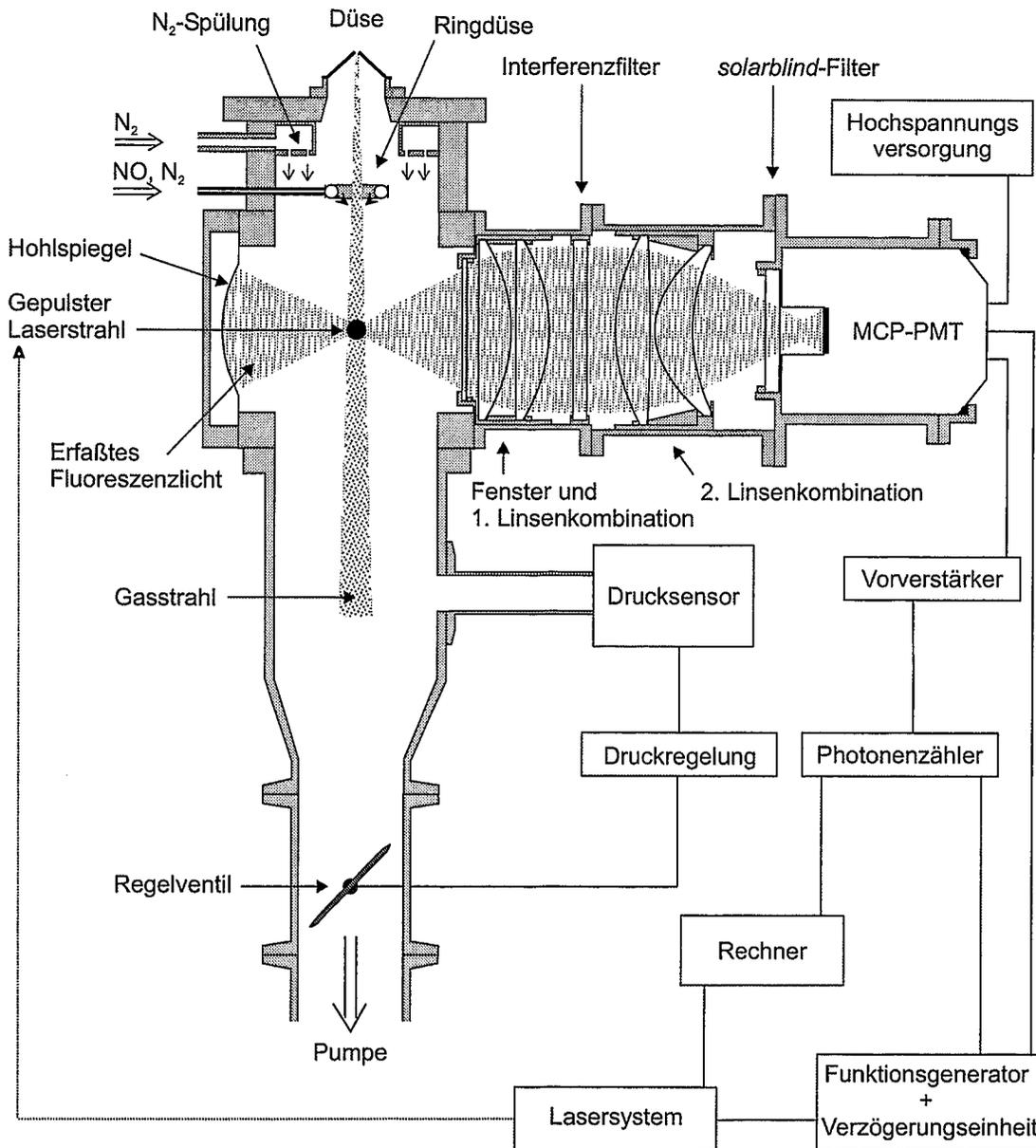


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der HO_x-Meßzelle. Der Laserstrahl verläuft senkrecht zur Zeichenebene, MCP-PMT: Mikrokanalplatten-Photoelektronenvervielfacher.

nungspulse umgewandelt und von einem Photonen-zähler⁷ mit integriertem Diskriminator erfaßt. Eine Kombination aus Funktionsgenerator und elektronischer Verzögerungseinheit taktet mit einer Frequenz von 8,5 kHz sowohl das Lasersystem als auch den Photonen-zähler; sie schaltet ebenfalls die Empfindlichkeit des MCP-PMT. Ein Rechner (486 DX50) steuert die Wellenlänge des Laserstrahls, liest den Photonen-zähler aus sowie weitere Signale ein, z. B. Zelldruck und Laserleistung.

Alternativ zu NO kann dem Gasstrahl durch die Ringdüse reiner Stickstoff beige-mischt werden, so daß die HO_x-Zelle lediglich auf OH-Radikale empfindlich ist. Diese

⁷Modell: SR 400, Hersteller: Stanford Research Systems, Inc., Palo Alto, Ca., USA.

Betriebsart wird OH-Modus genannt und erlaubt einen Empfindlichkeitsvergleich mit der OH-Zelle. Das vom Gasstrahl unberührte Volumen der Meßzellen wird durch einen konstanten N_2 -Gasstrom gespült. Hierdurch wird vermieden, daß sich Verunreinigungen an Oberflächen bzw. im Hintergrundvolumen anreichern. Ein leistungsfähiger Pumpstand⁸ hält in Verbindung mit einem Drucksensor⁹ und einem regelndem Schmetterlingsventil¹⁰ den Unterdruck in der Meßzelle aufrecht.

Die OH-Meßzelle unterscheidet sich in ihrem Aufbau von der HO_x -Meßzelle im wesentlichen durch das Fehlen der Ringdüse sowie durch die Verwendung eines herkömmlichen Photoelektronenvervielfachers¹¹, kurz PMT, als Photodetektor. Daneben sind die Betriebsparameter und die Einlaßdüsen der Zellen verschieden, hierauf wird weiter unten eingegangen. In einem MCP-PMT sind die Dynoden des herkömmlichen PMT durch eine Mikrokanalplatte ersetzt. Eine solche Platte besteht aus dicht nebeneinander gepackten, innenseitig beschichteten Glaskapillaren, die mit einer Öffnung zur negativ geladenen Photokathode, mit der anderen zur Anode zeigen. An den Röhrchen liegt ebenfalls eine negative Hochspannung an, deren Betrag geringer als an der Kathode ist und zur Anode hin abfällt. Aus der Photokathode austretende Photoelektronen werden von den nächstliegenden Röhrchen angezogen und treffen auf die Beschichtung. Hier schlagen sie weitere Elektronen frei, die ihrerseits in den Röhrchen beschleunigt werden und beim Auftreffen auf die Innenwand ebenfalls Elektronen freisetzen. Dieser Vorgang wiederholt sich mehrmals, bis ein Pulk an Elektronen auf die Anode trifft.

Die Empfindlichkeit des herkömmliche Photoelektronenvervielfachers wird durch Anlegen und Abnehmen der Hochspannung an der ersten Dynode geschaltet. Bei dem MCP-PMT befindet sich dagegen zwischen Kathode und Mikrokanalplatte ein feines Gitter. Durch Anlegen einer geringen Sperrspannung läßt sich die Verstärkung der Photoelektronen wesentlich einfacher und schneller unterbinden als beim herkömmlichen Vervielfacher. Der sehr kompakte Aufbau des MCP-PMT bedingt die Kürze seiner Anodenstrompulse. Echopulse und Schaltstörungen durch verirrte Elektronen treten bei diesem Photoelektronenvervielfacher quasi nicht auf. Nachteilig im Vergleich zum herkömmlichen PMT wirkt sich allerdings aus, daß von der Mikrokanalplatte weniger Photoelektronen aufgefangen werden als vom Dynodenaufbau. Die Quantenausbeute des MCP-PMT beträgt daher nur etwa 20 % derjenigen des Photodetektors, der an der OH-Meßzelle eingesetzt wird.

Abb. 2.3 verdeutlicht schematisch die Lage der Meßzellen sowie den Aufbau des Lasersystems. Ein Kupferdampfaser¹² sendet Lichtpulse einer Dauer von ungefähr 25 ns und einer Energie von etwa 4 mJ aus. Der Laserstrahl, dessen Intensität sich im Verhältnis von ca. 2 : 1 auf die Wellenlängen 510,6 nm und 578,2 nm verteilt, tritt eng gebündelt in eine Farbstoffküvette¹³. Durch Anregung und induzierte Emission wird hier die grüne Komponente des Strahls mit einer Effizienz von ca. 50 % umgewandelt und verstärkt den gelben Anteil. Dieses Licht pumpt anschließend einen Farbstofflaser¹⁴, der nun rote

⁸Der Pumpstand besteht aus einer Klauenvorpumpe (Modell: QDP 80) und einer Wälzkolbenpumpe (Modell: QMB) des Herstellers Edwards High Vacuum Int., D-35041 Michelbach

⁹Modell: Baratron 127, Hersteller: MKS Instruments, Andover, Ma., USA.

¹⁰Modell: 153 C, Hersteller: MKS Instruments, Andover, Ma., USA.

¹¹Modell: 9815 (PMT), Kathode: Bialkali, Hersteller: Electron Tubes Ltd., Ruislip, Middx, UK.

¹²Modell: ACL 35, Hersteller: Oxford Ltd., Oxford, UK.

¹³Farbstoff: Rhodamin 590, gelöst in Methanol

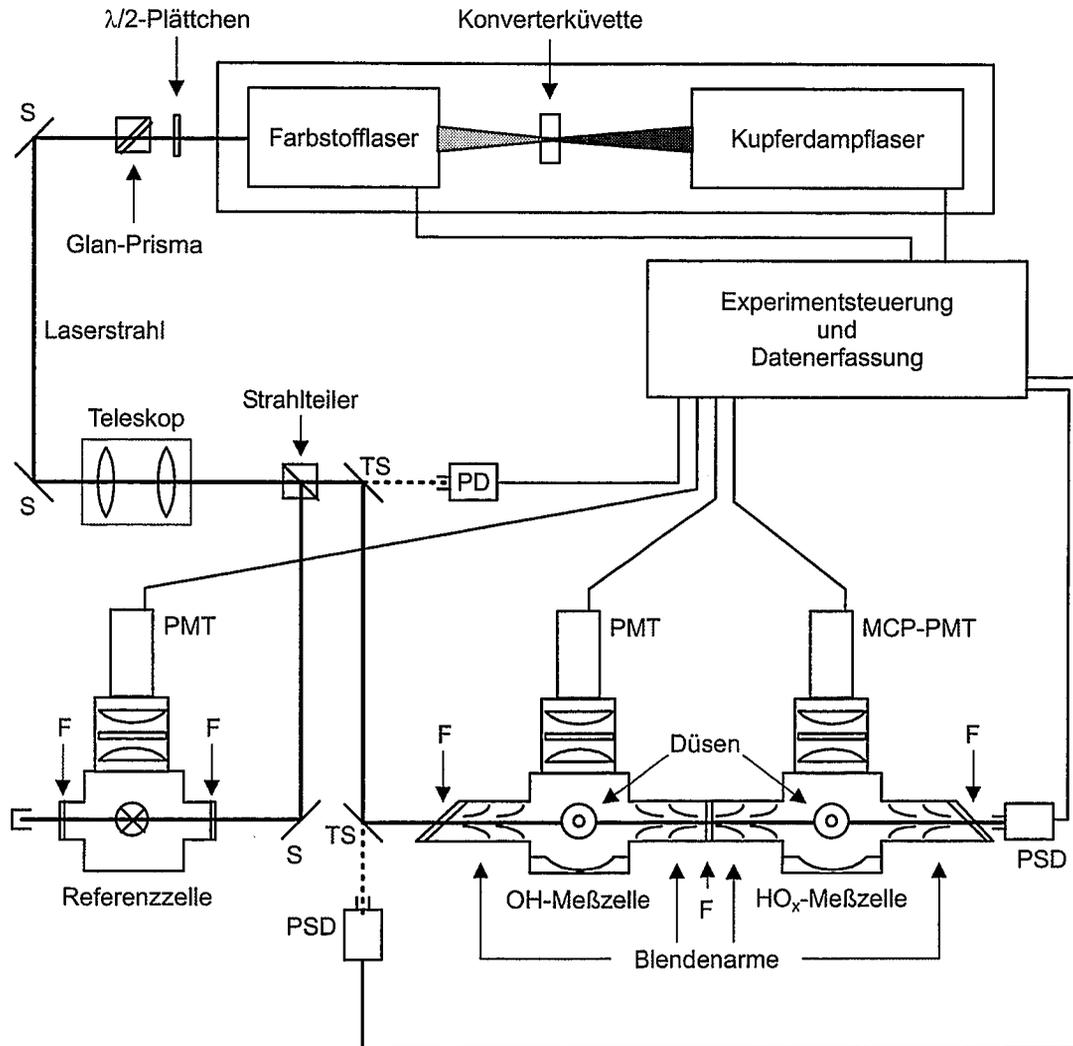


Abb. 2.3: Stark vereinfachte Darstellung des LIF-Instrumentes; S: Spiegel, TS: teildurchlässiger Spiegel, F: Fenster, PD: kalibrierte Photodiode, PSD: positionsempfindliche Photodiode, PMT: Photoelektronenvervielfacher, MCP-PMT: Mikrokanalplatten-Photoelektronenvervielfacher.

Pulse emittiert. Deren exakte Wellenlänge wird von der Lage eines drehbaren Gitters im Laserresonator bestimmt, das von dem bereits erwähnten Rechner angesteuert wird.

In den Farbstofflaser integriert ist ein Bariumbetaborat-Kristall. Er verdoppelt die Frequenz des roten Laserlichts mit einer Effizienz von etwa 8 %. Der so entstandene UV-Laserstrahl wird zur Anregung der OH-Radikale genutzt. Die Wellenlänge des UV-Lichts läßt sich im Bereich um 308 nm in Schritten von ungefähr 0,3 nm durchstimmen. Die Dauer der UV-Pulse beträgt ca. 10 ns, ihre spektrale Halbwertsbreite etwa 2 nm. Mittels eines drehbaren $\lambda/2$ -Plättchens, eines Glan-Prismas sowie einer kalibrierten Photodiode wird der UV-Strahl auf eine Leistung von 50 mW abgeschwächt, mit Hilfe eines Teleskops aufgeweitet.

¹⁴Modell: LPD 3002, Hersteller: Lambda Physik GmbH, D-37079 Göttingen; Farbstoff: Rhodamin 640, gelöst in Methanol

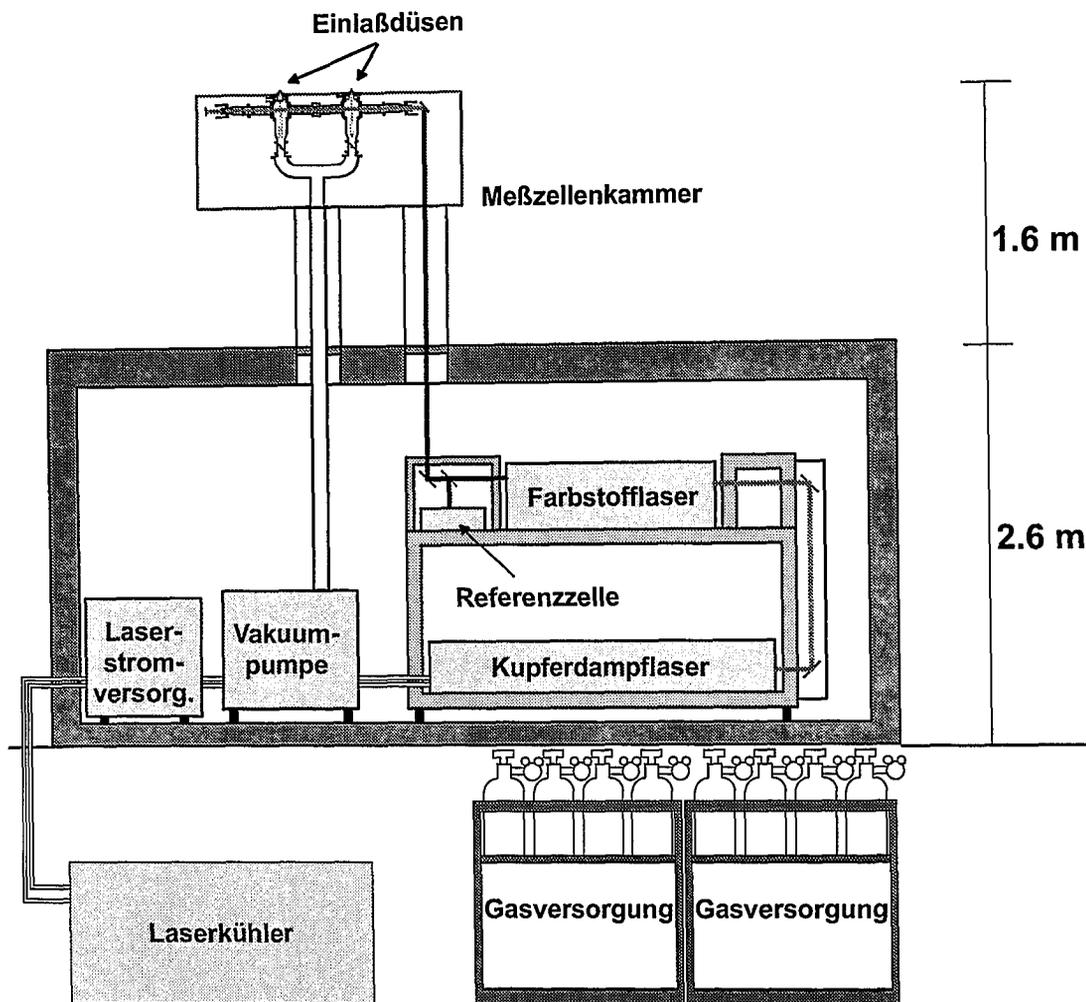


Abb. 2.4: Querschnitt durch den Aufbau des LIF-Experimentes im Meßcontainer während der ALBATROSS-Kampagne. Die Einlaßdüsen befanden sich in einer Höhe von 4,2 m über dem Boden. Kühlaggregat und Gasversorgung waren außerhalb des Containers angebracht.

Die OH- und die HO_x-Meßzelle sind nebeneinander angeordnet. Der Laserstrahl wird über Spiegel mittig durch die beiden Meßzellen durchgefädelt, seine Lage wird mit Hilfe zweier positionsempfindlicher Photodioden¹⁵ überwacht. Blendenarme verhindern, daß an Fenstern generiertes Streulicht auf die Photodetektoren trifft. Etwa 10 % der Leistung werden dem Laserstrahl über einen Strahlteilerwürfel entnommen und in eine dritte Fluoreszenzmeßzelle geleitet. In dieser Referenzzelle liegt eine künstlich erzeugte, sehr hohe OH-Radikalkonzentration vor (Maaßen [1993]). An Hand des großen Fluoreszenzsignals der Zelle lassen sich beim Durchstimmen der Wellenlänge die Übergänge des OH-Radikals leicht identifizieren.

Zum Einsatz an Bord des Forschungsschiffes „Polarstern“ wurde das LIF-Experiment in einem klimatisierten Container untergebracht. Lediglich das Aggregat zur Versorgung von Lasersystem und Pumpstand mit Kühlwasser sowie die Flaschenbündel zur Gasversorgung waren außerhalb angebracht. Die Meßzellen befanden sich in einer wetterfesten

¹⁵Modell: S 1880 2-D-UV-PSD, Hersteller: Hamamatsu Photonics, D-82211 Herrsching

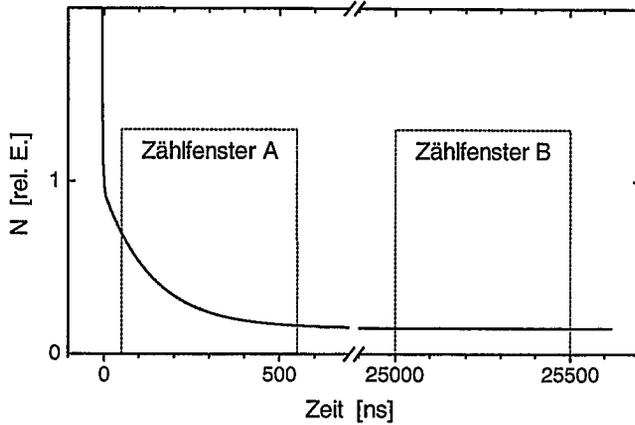


Abb. 2.5: Qualitative Darstellung der Anzahl N der Photonen, die pro Zeiteinheit auf die Photokathode des MCP-PMT treffen, in Abhängigkeit von der Zeit. Als Nullpunkt der Zeitachse ist derjenige Moment definiert, an dem das Laserstreulicht klein gegenüber sonstigen Beiträgen wird. Die Zeitfenster, in denen eine Zählung der Photonen erfolgt, sind durch gestrichelte Linien kenntlich gemacht.

Box auf dem Dach des Containers. Abb. 2.4 veranschaulicht den Aufbau. Ca. 4,2 m über dem Boden ragten die Einlaßdüsen aus der Box heraus. Bei Niederschlägen oder heftiger Gischt wurden sie mit Schutzkappen abgedeckt. Zwei Edelstahlrohre verbanden die Box mit dem Container. Durch sie führten Laserstrahl, Versorgungs- und Signalleitungen sowie ein Saugrohr, das Meßzellen und Pumpstand verband. Letzterer war ebenso wie das Lasersystem schwingungsgedämpft auf dem Containerboden befestigt.

2.2.2 Aufnahme und Auswertung des Fluoreszenzsignals

Trotz aller Maßnahmen zur Unterdrückung trifft gestreutes Laserlicht auf die Photokathoden der Fluoreszenzdetektoren. Zum Zeitpunkt des Laserpulses ist das Streulicht sogar weitaus heller als das Fluoreszenzlicht. Es klingt jedoch mit einer Zeitkonstante von wenigen Nanosekunden ab. Die Lebensdauer des Fluoreszenzlichtes, τ_{Fl} , ergibt sich aus τ_{rad} , der natürlichen Strahlungslebensdauer des Zustandes, in den das OH-Radikal angeregt wurde, sowie aus einem druckabhängigen Anteil:

$$\tau_{\text{Fl}} = \left(\frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + \sum_i k_i [X_i] \right)^{-1} \quad (2.8)$$

$[X_i]$ bezeichne die Konzentration eines möglichen Stoßpartners des angeregten OH-Radikals, k_i die effektive Geschwindigkeitskonstante aller Deaktivierungsreaktionen mit diesem Partner. Die natürliche Strahlungslebensdauer des angeregten OH-Radikals beträgt in etwa 700 ns, wobei sich je nach Rotationszustand geringfügige Unterschiede ergeben (German [1975]). Die Lebensdauer des Fluoreszenzlichtes ist bei einem Zelldruck von 4 hPa geringfügig kürzer als 140 ns. Abb. 2.5 stellt qualitativ die Abklingkurve der Anzahl der auf die Photokathode auftreffenden Photonen dar. Als Nullpunkt der Zeitachse ist derjenige Moment definiert, an dem das Laserstreulicht klein gegenüber sonstigen Beiträgen wird.

Durch das vergleichsweise hohe Laserstreulicht können die sehr empfindlichen Photodetektoren der OH- und HO_x-Meßzelle Schaden nehmen. Sie sind daher zunächst ausgeschaltet und werden erst ~ 50 ns nach Abklingen des Laserpulses in den Meßzellen aktiviert. Quasi Zeitgleich beginnt ein Zeitraum von 500 ns, genannt Zählfenster A, in dem die Anodenstimpulse des MCP-PMT gezählt werden. Im Falle der OH-Meßzelle muß dagegen das Abklingen von Schaltstörungen und Echopulsen im PMT abgewartet

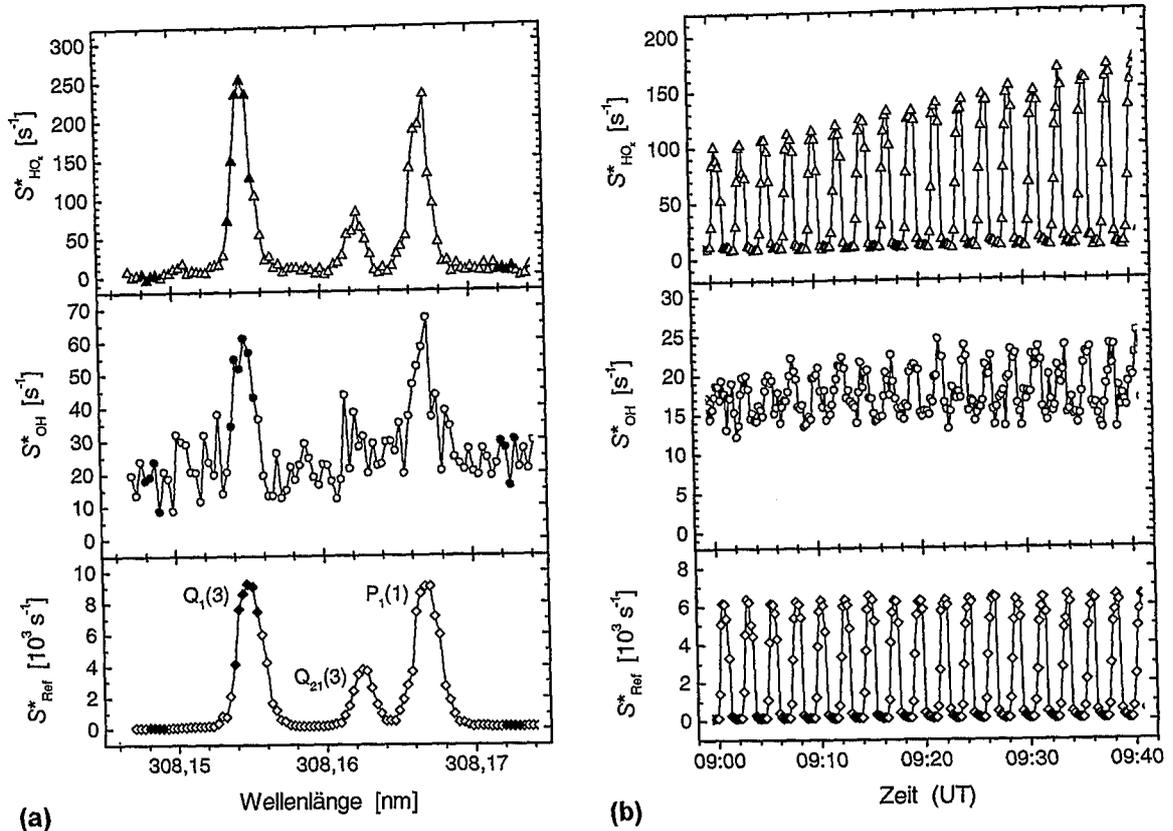


Abb. 2.6: Laserinduziertes Signal der HO_x-Meßzelle im HO_x-Modus (oben), der OH-Meßzelle (Mitte) und der Referenzzelle (unten). (a) Anregungsspektren, aufgenommen während der ALBATROSS-Kampagne am 30.10.96 gegen 15:00 Uhr Weltzeit mit einer Integrationszeit von 2 s pro Meßpunkt. Die ausgefüllten Symbole markieren die Wellenlängenpositionen der Zeitreihen-Messung. (b) Zeitreihen, aufgenommen am Morgen des 19.10.96 während der ALBATROSS-Kampagne mit einer Integrationszeit von 10 s pro Meßpunkt.

werden, so daß mit der Zählung der Fluoreszenzphotonen erst 250 ns nach Erlöschen des Laserpulses begonnen werden kann. Der Photonenzähler addiert die Anzahl der Photonen, die während der Integrationszeit in allen verstrichenen Zählfenstern A detektiert wurden. Das Ergebnis, dividiert durch die Integrationszeit, ergibt die als Rohsignal, S_R , einer Meßzelle bezeichnete Zählrate. Dieses Rohsignal setzt sich zusammen aus einem laserlichtabhängigen Beitrag, S^* , und einem laserunabhängigen Untergrund, S_U . Letzterer wird verursacht durch das Dunkelsignal der Photodetektoren sowie durch gestreutes Sonnenlicht, das durch die Düse in die Meßzelle einfällt. S_U wird mit Hilfe eines zweiten Zählfensters B gemessen, das ungefähr 25 μ s nach dem ersten Fenster geöffnet wird. Eine Subtraktion der in beiden Fenstern ermittelten Zählraten ergibt S^* . Die Wellenlänge des anregenden Laserlichts kann gezielt durchgestimmt werden. Trägt man das laserinduzierte Signal der Meßzellen gegen die Wellenlänge auf, so erhält man Anregungsspektren des OH-Radikals. In Abb. 2.6(a) sind für alle drei Meßzellen solche Spektren dargestellt, die am 30. Oktober 1996 gegen 15:00 Uhr Weltzeit gleichzeitig an Bord der „Polarstern“ aufgenommen wurden. Die Spektren sind geprägt von den Übergängen $Q_1(3)$, $Q_{21}(3)$ und $P_1(1)$ des OH-Radikals, wobei die Größe der Zählraten das Rauschen der Signale

bestimmt. Das charakteristische Bild dieser drei Linien ist Beweis für die Anregung und den Nachweis von OH-Radikalen. Jedoch ist insbesondere an dem Signal der OH-Zelle deutlich zu erkennen, daß auch außerhalb der Resonanzlinien ein laserinduziertes Signal, S_U^* , detektiert wird. Dieses laserabhängige Untergrundsignal wird einerseits von breitbandigem Fluoreszenzlicht anderer Spurenstoffe hervorgerufen, andererseits durch nicht vollständig abgeklungenes und unterdrücktes Laserstreulicht verursacht. Zur Bestimmung des reinen OH- bzw. HO_x- Signals einer Meßzelle ist es daher erforderlich, dieses Untergrundsignal zu messen und vom laserabhängigen Signal im Maximum einer Resonanzlinie abzuziehen:

$$S = S^* - S_U^* \quad (2.9)$$

$$= S_R - S_U - S_U^* \quad (2.10)$$

Die Aufnahme eines Anregungsspektrums, wie es in Abb. 2.6(a) dargestellt ist, dauert ca. 5 min. Um die Zeitauflösung zu erhöhen, wird während des kontinuierlichen Meßbetriebs lediglich im Maximum der Q₁(3)-Linie sowie außerhalb der Resonanzlinien gemessen. Die entsprechenden Wellenlängenpositionen sind in Abb. 2.6(a) durch ausgefüllte Symbole markiert. Auf diese Weise erhält man sogenannte Zeitreihen. In Abb. 2.6(b) ist ein Beispiel für eine solche Reihe abgebildet. Sie wurde am Morgen des 19.10.96 während der ALBATROSS-Kampagne mit einer Integrationszeit von 10 s aufgezeichnet. An Hand des Signals der Resonanzzelle wird die Lage des Linienmaximums bestimmt. Die gleichzeitig gemessenen Zählraten der OH- und HO_x-Meßzelle zeigen einen deutlichen Anstieg der morgendlichen Radikalkonzentrationen. Von diesen Signalen wird zur Auswertung nach Gleichung (2.9) der Mittelwert der vorher und nachher außerhalb der Resonanzlinie gemessenen Zählraten abgezogen. Eine Multiplikation des Ergebnisses mit der durch eine Kalibrierung bestimmten Empfindlichkeit der jeweiligen Meßzelle ergibt die Radikalkonzentration. Die Zeitauflösung beträgt hier etwa 2 min.

Messungen, bei denen sich in der angesaugten Probenluft keine HO_x-Radikale befinden, zeigen dennoch oftmals ein deutliches OH-Fluoreszenzsignal. Ursache hierfür sind Querempfindlichkeiten des Nachweissystems. Im Falle der OH-Meßzelle ist die Ozon-Wasserdampf-Interferenz von Bedeutung. Ozon, welches im Gasstrahl enthalten ist, wird nach Reaktion R 2.1 durch das UV-Licht des Laserstrahls photolytisiert. Die entstehenden O(¹D)-Atome bilden gemäß R 2.2 mit Wasserdampf OH-Radikale. Im Falle der HO_x-Meßzelle wird das Interferenzverhalten durch die sogenannte NO-Interferenz bestimmt. Obwohl der genaue Ablauf der Reaktionen, die zu dieser Interferenz führen, noch nicht bekannt ist, so lassen sich doch folgende Aussagen treffen: Vermutlich reagiert adsorbiertes NO an den Oberflächen der Meßzelle unter Beteiligung von Wasser zu salpetriger Säure und/oder Salpetersäure. Diese Säuren zerfallen unter UV-Bestrahlung in OH-Radikale und NO bzw. NO₂. In Abhängigkeit von den jeweils einfließenden Parametern wird die Radikalkonzentration, die eine der genannten Interferenzen vortäuscht, im Rahmen der Charakterisierung einer Meßzelle im Labor bestimmt. Im Feldbetrieb gemessenen Konzentrationswerte werden durch Abzug des entsprechenden Beitrags korrigiert.

Neben der NO-Interferenz ist im HO_x-Modus eine weitere Querempfindlichkeit zu beachten. Die Reaktion organischer Peroxyradikale mit Stickstoffmonoxid führt zur Bildung von HO₂-Radikalen. Das bereits vorgestellte Methylperoxyradikal ist in mariner

Reinstluft das weitaus häufigste organische Peroxyradikal. Die HO₂-Bildung im Gasstrahl läuft hier über folgende Reaktionen ab:



Die Konzentration des Methylperoxyradikals in der Troposphäre unterliegt ähnlichen Schwankungen wie die des Hydroperoxyradikals. Es existiert derzeit kein Gerät, mit dem die CH₃O₂-Konzentration mit einer dem LIF-Instrument vergleichbaren zeitlichen Auflösung gemessen werden kann. Eine Korrektur dieser Querempfindlichkeit mit Hilfe gemessener Daten scheidet daher aus. Demnach muß bei der Interpretation der HO₂-Meßdaten berücksichtigt werden, daß sie neben der HO₂-Konzentration mit geringerem Gewicht auch die Konzentrationen organischer Peroxyradikale widerspiegeln.

2.2.3 Betriebsdaten der Meßzellen während der ALBATROSS-Kampagne

Mit wachsendem Zelldruck steigt der Anteil der angeregten OH-Radikale, die durch Stöße deaktiviert werden. Verbunden damit, sinkt die Lebensdauer des Fluoreszenzlichtes. Andererseits wächst mit dem Zelldruck die Größe der Radikalkonzentration im Nachweisvolumen. Tatsächlich gibt es einen optimalen Druck, bei dem die Empfindlichkeit einer Meßzelle maximal ist. Da die Zählung der Fluoreszenzphotonen in der HO_x-Zelle etwa 200 ns früher beginnt, liegt das Empfindlichkeitsmaximum dieser Zelle bei einem größeren Druck als dasjenige der OH-Zelle. Aus gleichem Grund kann die HO_x-Zelle über einen größeren Druckbereich sinnvoll betrieben werden. Dieser entscheidende Vorteil, erreicht durch den neuen Detektionsaufbau, ermöglichte die umfangreiche Charakterisierung der Zelle (Weber [1998]). Im Rahmen dieser Charakterisierung wurde die Meßzelle durch Variation ihrer Betriebsparameter in Hinblick auf größtmögliche Empfindlichkeit und Effizienz der Radikalkonversion, geringe Untergrundsignale und minimale Querempfindlichkeiten optimiert. Die Betriebsdaten einer Meßzelle sind das Ergebnis einer solchen Optimierung. In Tabelle 2.2 sind sie für beide Zellen zusammengefaßt.

Während der ALBATROSS-Kampagne wurde an der HO_x-Meßzelle eine kegelförmige Düse mit einem Öffnungswinkel von 70° und einem Öffnungsdurchmesser von 0,21 mm eingesetzt. Eine leichte Beschädigung der Düse verminderte die Empfindlichkeiten der Zelle. In Tabelle 2.2 sind daher je zwei Werte für E_{OH} und E_{HO_2} angegeben. Die OH-Empfindlichkeit der HO_x-Zelle bei Zugabe von NO, E'_{OH} , liegt ~ 4 % unterhalb derjenigen im OH-Modus. Ursache dieses geringen Unterschieds ist die Deaktivierung angeregter OH-Radikale durch Stöße mit NO-Atomen. Wesentlich größer ist dagegen der Unterschied zwischen der OH- und HO₂-Empfindlichkeit. Er wird durch die Effizienz der Radikalkonversion bestimmt, die etwa 70 % beträgt. Die Empfindlichkeit der HO_x-Zelle auf Methylperoxyradikale, $E_{\text{CH}_3\text{O}_2}$, erreicht im HO_x-Modus ein Zwanzigstel des Werts der HO₂-Empfindlichkeit.

An der OH-Zelle waren zwei Düsen mit einem Öffnungswinkel von 25° und Durchmessern von 0,29 mm und 0,4 mm im Einsatz, weshalb sich auch für diese Zelle zwei Perioden mit unterschiedlicher OH-Empfindlichkeit ergeben. Nähere Angaben zur Be-

Parameter/Größe	OH-Zelle	HO _x -Zelle
Öffnungswinkel der Einlaßdüse	25°	70°
Durchmesser der Düsenöffnung [mm]	0,29 / 0,4	0,21
Innendurchmesser der NO-Ringdüse [mm] ...	—	10
$x(\text{NO})$ im Gasstrahl [ppm]	—	6000
Abstand zw. Einlaßdüse und Ringdüse [mm] .	—	60
Abstand zw. Einlaßdüse und Laserstrahl [mm]	119	116
Durchmesser des Laserstrahls [mm].....	8	8
Leistung des UV-Laserlichts [mW].....	50	50
Repetitionrate des Lasers [Hz]	8500	8500
Zeit zw. Laserpuls u. Zählfenster A [ns].....	250	50
Dauer der Zählfenster [ns].....	500	500
Druck in der Meßzelle [hPa].....	0,95	4,0
Lebensdauer des Fluoreszenzlichts [ns].....	~ 350	~ 135
E_{OH} [$10^{-6} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^3$]	4,7 / 9,0	1,7 / 1,5
E'_{OH}	—	$0,96 \times E_{\text{OH}}$
E_{HO_2} [$10^{-6} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^3$].....	—	1,2 / 0,9
Interferenzbeitrag [10^6 cm^{-3}]	$0,1 \pm 0,03$	11 ± 2 (HO ₂)
CH ₃ O ₂ -Querempfindlichkeit ($E_{\text{CH}_3\text{O}_2}$)	—	$0,05 \times E_{\text{HO}_2}$
2σ -Nachweisgrenze [10^6 cm^{-3}]	0,3	3,5 (HO ₂)

Tab. 2.2: Wichtige Betriebsdaten der OH- und HO₂-Meßzelle während der ALBATROSS-Kampagne. Die angegebenen Empfindlichkeiten der HO_x-Zelle gelten nur für eine gereinigte Düse. Nähere Angaben hierzu finden sich in Abs. 3.5.

stimmung der Empfindlichkeiten, insbesondere auch zu den Fehlern der angegebenen Werte, finden sich in Abs. 3.5.

Die Ozon-Wasserdampf-Interferenz täuscht unter den typischen Meßbedingungen während der ALBATROSS-Kampagne eine zusätzliche OH-Konzentration von $(1 \pm 0,3) \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ vor. Dieser Wert, und insbesondere sein Fehler, ist deutlich niedriger als die Nachweisgrenze der Meßzelle. Letztere wird bestimmt durch das Rauschen des reinen OH-Signals sowie der Untergrundsignale. Die Größe der HO₂-Nachweisgrenze des Gesamtsystems wird hingegen durch den Fehler der Interferenzkorrektur des HO_x-Signals herbeigeführt. Das durch die NO-Interferenz verursachte HO_x-Signal entspricht einer HO₂-Konzentration von etwa $(1,1 \pm 0,3) \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$. Der Fehler dieses Korrekturwerts gibt die 1σ -Vertrauensgrenze an. Sofern nicht anders angegeben, gilt dies für alle in dieser Arbeit angeführten Fehler.

Kapitel 3

Die Kalibrierung des LIF-Instrumentes

Wegen der großen Reaktivität der HO_x-Radikale können Radikalverluste am Einlaßsystem und den Oberflächen eines OH- und HO₂-Meßgerätes im allgemeinen nicht ausgeschlossen werden. Einzig die OH-Messung mittels differentieller optischer Absorptionsspektroskopie (DOAS) bildet eine Ausnahme, da hier der Nachweis direkt in der Atmosphäre stattfindet. Bei sämtlichen anderen Radikal-Meßverfahren muß dagegen dem unbestimmten Einfluß solcher Verluste und weiterer experimentspezifischer Faktoren auf die Nachweisempfindlichkeit des Instrumentes durch eine Kalibrierung Rechnung getragen werden.

Aufgrund vieler Vorzüge hat die Radikalerzeugung mittels Photolyse des Wasserdampfs in befeuchteter Luft sowohl zur Kalibrierung von OH- als auch von HO₂-Meßgeräten weite Verbreitung gefunden und stellt zur Zeit das dominierende Verfahren dar (Aschmutat *et al.* [1994], Stevens *et al.* [1994], Schulz *et al.* [1995], Tanner und Eisele [1995]). Die Bestimmung des photolysierenden Photonenflusses erfolgt dabei meist aktinometrisch, indem die gleichzeitig ablaufende Sauerstoffphotolyse über ihr Endprodukt, das Ozon, gemessen wird.

Die Bedeutung des Kalibrierverfahrens und der Umfang der Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit zur Kalibrierung des LIF-Instrumentes durchgeführt wurden, rechtfertigen es, diesem Thema drei Kapitel zu widmen. In Kapitel 3 wird zunächst das Verfahren näher erläutert und sein Einsatz während der ALBATROSS-Kampagne beschrieben. Bei der Herleitung der Bestimmungsgleichung für die erzeugten Radikalkonzentrationen zeigt sich, daß in dieser das Verhältnis der effektiven Absorptionsquerschnitte von Wasserdampf und molekularem Sauerstoff eine entscheidende Größe ist. Angeregt durch drei Publikationen aus jüngster Zeit, wurde dieses Verhältnis für die spezifischen Bedingungen der Kalibrierung des LIF-Instrumentes neu bestimmt. Die umfangreichen Messungen hierzu sind in Kapitel 4 dargestellt. Kapitel 5 schließt die Darstellung der Arbeiten zur Kalibrierung ab, indem eine alternative Methode zur aktinometrischen Messung des Photonenflusses auf Basis der Photolyse von N₂O vorgestellt wird. Das neue Verfahren unterscheidet sich sehr von der Sauerstoff/Ozon-Aktinometrie und bietet u. a. die Möglichkeit zu einer unabhängigen Überprüfung der bisherigen Strahlungsmessung.

3.1 Prinzip der OH-Kalibrierung

3.1.1 Anforderungen an das Kalibrierverfahren

Die Empfindlichkeit der Meßzellen wird von zahlreichen Faktoren beeinflusst, deren Größe nicht direkt bestimmbar ist (Stevens *et al.* [1994], Holland *et al.* [1995], Weber [1998]). Die notwendige Kalibrierung erfolgt durch die Vorlage eines Gasgemisches mit bekannter Radikalkonzentration bei typischen Meßbedingungen, also bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur. Neben den wichtigen Anforderungen an Zuverlässigkeit, an Reproduzierbarkeit und Größe der Radikalkonzentration sowie der Handhabung im Feldbetrieb muß das Kalibriersystem weiteren experimentenspezifischen Vorgaben genügen. So sollte das Gasgemisch in seinen Hauptbestandteilen mit bodennaher, troposphärischer Luft übereinstimmen. Die vorgelegten OH-Radikale müssen sich im elektronischen Grundzustand befinden und eine der Raumtemperatur entsprechende thermische Vibrations- und Rotationsverteilung aufweisen. Denn Unterschiede im Expansionsverhalten des Gasstrahls, in der Fluoreszenzlöschung und im Anregungsgrad der Radikale würden sonst zu unterschiedlichen Empfindlichkeiten des LIF-Gerätes während der Kalibrierung und des Meßbetriebs führen.

3.1.2 Radikalerzeugung mittels Wasserdampfphotolyse

In nahezu idealer Weise erfüllt die Radikalerzeugung mittels Wasserdampfphotolyse in einem Strömungsreaktor, so wie sie von Aschmutat [1994] beschrieben wurde, diese Anforderungen. Befeuchtete synthetische Luft¹ wird hierbei der intensiven VUV-Strahlung² der 185-nm-Emissionslinie einer Quecksilber-Niederdrucklampe ausgesetzt. In der Bestrahlungszone zerfällt dabei ein Teil der Wasserdampfmoleküle in OH-Radikale und Wasserstoffatome. Letztere reagieren innerhalb kürzester Zeit mit Sauerstoffmolekülen zu HO₂-Radikalen weiter, so daß gleiche Mengen an OH- und HO₂-Radikalen gebildet werden.



Das Absorptionsspektrum von Wasserdampf zeigt im Vakuum-UV mehrere Absorptionsbanden. Die sogenannte erste Bande erstreckt sich über einen Wellenlängenbereich von 145 nm bis ca. 186 nm, wobei der Absorptionsquerschnitt für $\lambda > 180$ nm rasch mit wachsender Wellenlänge abfällt (Watanabe und Zelikoff [1953], Yoshino *et al.* [1996], Cantrell *et al.* [1997], siehe auch Abs. 4.3.1). Findet die Absorption innerhalb dieser Bande statt, so haben Messungen der Quantenausbeute für die Bildung von OH-Radikalen, Φ_{OH} , ergeben, daß diese quasi 1 ist ($\Phi_{\text{OH}} > 0,99$, Black und Porter [1962], Ung und Back

¹Synthetische Luft ist ein Gasgemisch mit einem Anteil von 20,5 % Sauerstoff und 79,5 % Stickstoff. Für einzelne Verunreinigungen gibt der Hersteller, Messer-Griesheim, 50354 Hürth, folgende Obergrenzen an: H₂O: 5 ppm, CO₂: 0,5 ppm, Kohlenwasserstoffe (CH₄): 0,1 ppm, NO_x: 0,1 ppm. Messungen an verschiedenen Gasflaschen ergaben: $x(\text{NO}_x) < 10$ ppt (Brüning [1998]).

²Ultraviolettes Licht mit Wellenlängen kleiner als 200 nm wird allgemein als Vakuum-ultraviolett bezeichnet (Abk.: Vakuum-UV oder VUV).

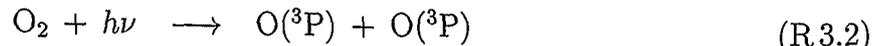
[1964], Vermeil *et al.* [1967], Chou *et al.* [1974], Stief *et al.* [1975]). Die Produkte liegen ausschließlich im elektronischen Grundzustand vor. Theoretische Arbeiten erklären diese experimentellen Befunde vollständig (Engel *et al.* [1992,1988a,1988b]).

Bezüglich Rotation und Vibration zeigte Aschmutat [1994] in einer Diskussion verschiedener Arbeiten, daß sich die erzeugten OH-Radikale bereits nach einigen μs im thermischen Gleichgewicht befinden. Die Transportzeit der OH-Radikale von der Bestrahlungszone zur Einlaßdüse des LIF-Instrumentes beträgt aber ca. 20 ms. Das Kalibrierverfahren erfüllt damit eine wichtige Anforderung, nämlich diejenige, daß sich die erzeugten OH-Radikale von troposphärischen Radikalen spektroskopisch nicht unterscheiden dürfen. Auch die Forderung, zur Kalibrierung ein der troposphärischen Luft vergleichbares Gasgemisch einzusetzen, bleibt erfüllt, da auf den Zusatz weiterer Substanzen in die befeuchtete synthetische Luft verzichtet werden kann.

3.1.3 Strahlungsmessung mittels O_2/O_3 -Aktinometrie

Die photolytische Produktion an OH-Radikalen ist proportional dem Fluß an entsprechenden Photonen in der Bestrahlungszone. Die direkte Messung des Photonenflusses mit Hilfe eines kalibrierten Photodetektors ist zwar möglich, aber sehr aufwendig und mit erheblichen Fehlern belastet. So führen Ungenauigkeiten in der Vermessung des Photonenflusses und der Abschätzung des Zeitintervalls, in dem die Bestrahlung erfolgt, zu einem Fehler von $\pm 50\%$ in der Bestimmung der erzeugten Radikalkonzentration (Stevens *et al.* [1994]).

Eine andere Möglichkeit zur Messung des Photonenflusses bietet die Photolyse des Sauerstoffs, die gleichzeitig mit der Radikalproduktion erfolgt. Der Zerfall eines Sauerstoffmoleküls führt dabei zur Bildung von zwei Ozonmolekülen.



Eine Analyse des Spaltungsprozesses anhand verschiedener Arbeiten sowie eine Betrachtung möglicher Nebenreaktionen findet sich in Aschmutat [1994]. Als Ergebnis dieser Betrachtung läßt sich festhalten, daß unter den Bedingungen der hier beschriebenen Kalibrierung Nebenreaktionen vernachlässigt werden können und die Quantenausbeute für die Bildung von Ozon, Φ_{O_3} , den Wert 2 hat.

Ozonkonzentrationen können mit handelsüblichen Geräten vergleichsweise einfach gemessen werden. Bei der Strahlungsmessung ist die Stellung der O_2/O_3 -Aktinometrie deshalb ähnlich dominierend wie die Rolle der Wasserdampfphotolyse bei der Radikalerzeugung.

3.2 Aufbau des Kalibriersystems

Der technische Aufbau des Kalibrierverfahrens muß sicherstellen, daß Radikale vom Ort der photochemischen Erzeugung bis zum Eintritt in die LIF-Apperatur weder durch chemische Reaktionen noch durch unerwünschten Transport verloren gehen. Der Einsatz auf

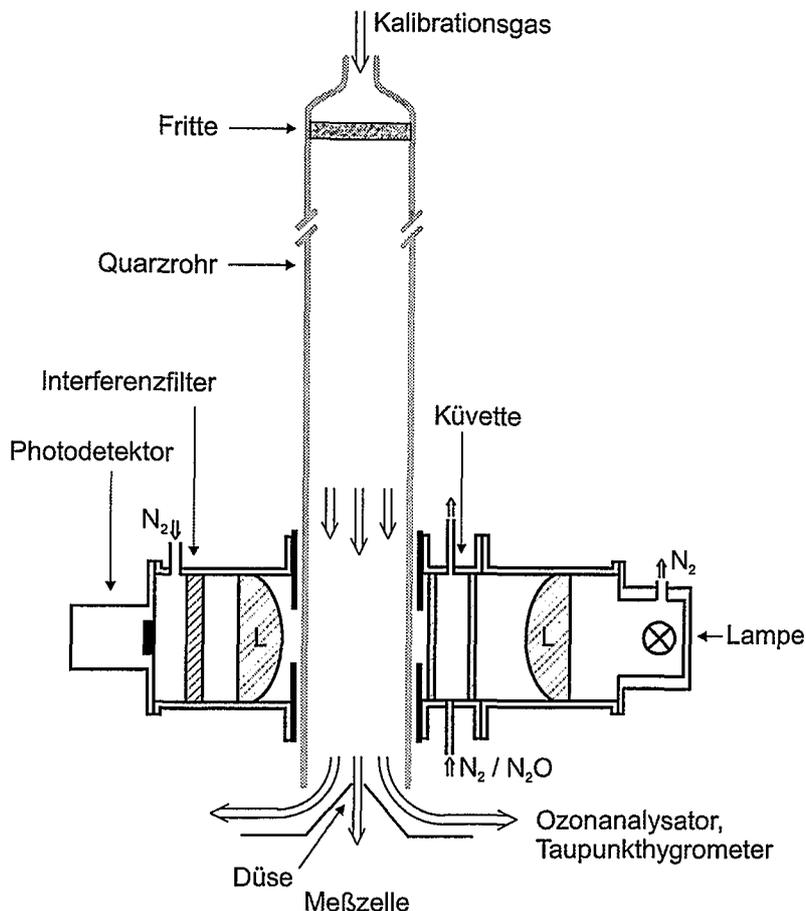


Abb. 3.1: Schematische, nicht maßstabsgetreue Darstellung des Kalibriersystems. L: Linse ($f = 40 \text{ mm}$ für $\lambda = 185 \text{ nm}$). \Rightarrow : Strömungsrichtung des Kalibriergases. \Rightarrow : Stickstoffstrom, sämtliche Zwischenräume in der Bestrahlungseinheit werden mit N₂ durchspült. Die Küvette wird mit Distickstoffoxid oder Stickstoff befüllt.

See stellt besondere Anforderungen an die Handhabbarkeit des Systems. Der während der ALBATROSS-Kampagne verwendete Strömungsreaktor stellt die Weiterentwicklung eines Kalibriersystems dar, das von U. Aschmutat [1994] konstruiert wurde. In Abb. 3.1 ist es schematisch dargestellt.

Der Strömungsreaktor besteht aus einem 50 cm langen Quarzrohr mit einem inneren Radius von 0,93 cm. Eine Glasfritte am oberen Ende begünstigt die Ausbildung eines laminaren Stroms des Kalibriergases, das bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur auf die Einlaßdüse des LIF-Instrumentes geleitet wird. 6 cm oberhalb der Düse erfolgt die Radikalerzeugung durch Bestrahlung des Gasgemisches mit VUV-Licht. Der Volumenfluß ist mit 20 L/min so gewählt, daß einerseits das laminare Strömungsverhalten in dem Rohr nicht gestört wird und andererseits die Transportzeit von der Bestrahlungszone zur Einlaßdüse kurz ist (ca. 20 ms). Auf diese Weise können sowohl ein turbulenter als auch ein diffusiver Transport der Spurengase aus dem zentralen Bereich des Gasstroms in die Randzone ausgeschlossen bzw. vernachlässigt werden (Aschmutat [1994]).

Die Bestrahlungseinheit beruht ebenfalls auf einem Vorgängermodell, das von

K. Weiß [1994] entwickelt wurde. Eine Quarzlinse parallelisiert zunächst das Licht der Quecksilber-Niederdrucklampe³ näherungsweise und verbessert im folgenden die Homogenität der Ausleuchtung. Bevor die VUV-Strahlung auf den 1 cm breiten Lichtspalt trifft, der das Quarzrohr ringförmig umgibt, kann sie mit Hilfe von Distickstoffoxid und einer 1,3 cm langen Absorptionsküvette auf ca. 1 % ihres Ausgangswertes abgeschwächt werden. Dies ist erforderlich, um die Radikalproduktion und -konzentration bei typischer troposphärischer Feuchte zu begrenzen ($[\text{OH}] < 10^9 \text{ cm}^{-3}$). Auf diese Weise werden chemische Verluste durch Radikal-Rekombinationsreaktionen vermieden.

Die Messung der Feuchtigkeit und der Ozonkonzentration des Kalibriergases erfolgt in der an der Düse vorbeiströmenden Abluft. Hierzu werden ein Taupunkthygrometer⁴ und ein Ozonanalysator⁵ verwendet. Letzterer nutzt die starke UV-Absorption von Ozon bei einer Wellenlänge von 254 nm zur Konzentrationsbestimmung. Die Nachweisgrenze des Geräts liegt bei einer Ozonkonzentration von etwa $5 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$. Bei abgeschwächter VUV-Strahlung liegt die erzeugte Ozonkonzentration jedoch deutlich unterhalb dieser Grenze. Die Kalibrierung erfolgt daher in zwei Schritten: Zunächst wird das LIF-Instrumentes kalibriert, wobei die Absorptionsküvette mit N_2O gefüllt ist. Anschließend wird die Küvette mit VUV-transparentem Stickstoff durchspült, so daß die erzeugte Ozonkonzentration als Maß für den Photonenfluß mit ausreichender Genauigkeit gemessen werden kann. Der genaue Wert des Faktors, um den die VUV-Strahlung zuvor abgeschwächt wurde, wird mit Hilfe eines Photodetektors bestimmt. Eine zweite Linse bündelt dazu die Strahlung, so daß sie zunächst auf einen Interferenzfilter⁶ und anschließend auf die Photokathode des Detektors⁷ trifft. Die Kombination von Filter und CsI-Photokathode stellt sicher, daß nur die Strahlung der 185-nm-Emissionslinie der Hg-Lampe erfaßt wird (siehe auch Abs. 4.1.2).

Wie bereits erwähnt, wird die Ozonkonzentration in der Abluft gemessen. Da jedoch die Ozonproduktion über den Querschnitt des Quarzrohres nicht einheitlich ist, muß in einer separaten Labormessung der Profilmfaktor P bestimmt werden, der definiert ist als das Verhältnis der Ozonkonzentration $[\text{O}_3]_{\text{Ab}}$ in der Abluft zu der Ozonkonzentration $[\text{O}_3]_{\text{M}}$ in dem Anteil des Kalibriergases, der sich in der Rohrmittle befindet und durch die Düse der Meßzelle des LIF-Instrumentes gesaugt wird.

$$P = \frac{[\text{O}_3]_{\text{Ab}}}{[\text{O}_3]_{\text{M}}} \quad (3.1)$$

Dieser Profilmfaktor ist in erster Linie vom Strömungsprofil des Kalibriergases abhängig, da die Bestrahlungsdauer umgekehrt proportional zur Gasgeschwindigkeit ist. Im Falle einer laminaren Strömung mit parabolischem Geschwindigkeitsprofil ist die Maximalgeschwindigkeit in der Mitte des Rohres gerade doppelt so groß wie die mittlere Strömungsgeschwindigkeit. Bei homogener Ausleuchtung und in dem Grenzfall, daß der Gasfluß durch die Düse vernachlässigbar klein gegenüber dem Gesamtfluß ist, nimmt der Profilmfaktor den Wert 2 an. Unter realen Bedingungen wird jedoch ein Wert zwischen 1

³Modell 6035, Hersteller: Oriol Instruments, Stratford, Ct., USA
Das Bild einer solchen Lampe befindet sich in Abschnitt 4.2, Abb. 4.4.

⁴Modell: 1311DR, Hersteller: General Eastern, Woburn, USA

⁵Modell: APOA 350E, Hersteller: Horiba Ltd., Kyoto, Japan

⁶Modell: 185 HR, Hersteller: Acton Research Corporation, Acton, Ma., USA

⁷Modell: R5764 *Solar blind Phototube*, Photokathodenmaterial: CsI, Hersteller: Hamamatsu Photonics, D-82211 Herrsching

und 2 gemessen. Das in Kapitel 5 beschriebene, neuartige Kalibrierverfahren mittels $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}$ -Aktinometrie bietet die Möglichkeit, den Profilmfaktor mit hoher Genauigkeit zu bestimmen. Auf die dazu durchgeführten Experimente wird in Abs. 5.5.4 eingegangen.

3.3 Berechnung der vorgelegten Radikalkonzentration

Aufgrund der kurzen Transportzeit eines Gasvolumens in der Mitte des Quarzrohres können Radikalverluste auf dem Weg von der Bestrahlungszone zur Ansaugdüse des LIF-Instrumentes ausgeschlossen werden. Unter Ausnahme der Randbereiche des Gasstromes gilt daher für die Änderung der OH-Konzentration in einem Gaspaket am Ort \vec{x} folgende Gleichung:

$$\frac{d[\text{OH}]}{dt} = [\text{H}_2\text{O}] \int_0^\infty \sigma_{\text{H}_2\text{O}}(\lambda) \Phi_{\text{OH}}(\lambda) f(\lambda, \vec{x}) d\lambda, \quad (3.2)$$

wobei $f(\lambda)$ die spektrale Photonenflußdichte am Ort \vec{x} des Gasvolumens und $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}(\lambda)$ der Wasserdampf-Absorptionsquerschnitt für Licht der Wellenlänge λ ist.

Wie in Abschnitt 4.3.1 näher ausgeführt werden wird, kann $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ über das Linienprofil der 185-nm-Linie als hinreichend konstant angesehen werden. Die Quantenausbeute $\Phi_{\text{OH}}(\lambda)$ ist hier ebenfalls wellenlängenunabhängig und hat den Wert 1. Andere Linien der Hg-Lampe tragen zur Wasserdampfphotolyse nicht bei. Mit $F(\vec{x}) = \int f(\lambda, \vec{x}) d\lambda$ – das Integral erstreckt sich über die Breite der 185-nm-Linie – kann daher Gleichung (3.2) vereinfacht werden zu:

$$\frac{d[\text{OH}]}{dt} = [\text{H}_2\text{O}] \Phi_{\text{OH}} \sigma_{\text{H}_2\text{O}} F(\vec{x}) \quad (3.3)$$

Analog zu Gleichung (3.2) gilt für die Änderung der Ozonkonzentration in einem Gaspaket, das durch die Mitte des Quarzrohres strömt:

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = [\text{O}_2] \int_0^\infty \sigma_{\text{O}_2}(\lambda) \Phi_{\text{O}_3}(\lambda) f(\lambda, \vec{x}) d\lambda \quad (3.4)$$

Φ_{O_3} , die Quantenausbeute für die Bildung von O_3 , hat im Wellenlängenbereich der 185-nm-Linie den konstanten Wert 2. Auch im Fall der Sauerstoffphotolyse gilt, daß nur das Licht der 185-nm-Linie des Hg-Atoms zur Photolyse beiträgt. Jedoch ist der Absorptionsquerschnitt des molekularen Sauerstoffs, σ_{O_2} , im Emissionsbereich dieser Linie so stark wellenlängenabhängig, daß er nicht aus der Integration herausgenommen werden kann. Ziel der Überlegungen zur Sauerstoffphotolyse war aber gerade, mit Hilfe des produzierten Ozons ein Maß für den Strahlungsfluß, also $F(\vec{x})$, zu finden. Es wird daher ein neuer, effektiver und lokaler Absorptionsquerschnitt definiert:

$$\sigma_{\text{O}_2}^{\text{loc}}(\vec{x}) = \frac{\int \sigma_{\text{O}_2}(\lambda) f(\lambda, \vec{x}) d\lambda}{F(\vec{x})}, \quad (3.5)$$

wobei sich die Integration wieder über die Breite der 185-nm-Linie erstreckt. Der Querschnitt $\sigma_{\text{O}_2}^{\text{loc}}(\vec{x})$ wird von dem Profil, also dem relativen Verlauf, der spektralen Photonenflußdichte $f(\vec{x})$ am Ort \vec{x} bestimmt. Dieses Profil hängt in erster Linie von dem Emissionsprofil der Lichtquelle ab, kann aber auch von einer wellenlängenabhängigen Absorption auf dem Lichtweg von der Lichtquelle zum Ort \vec{x} beeinflusst sein (siehe

Kapitel 4). Wellenlängenunabhängige Absorptionen, wie zum Beispiel die Absorption durch N_2O , haben dagegen keinen Einfluß auf den effektiven Querschnitt. Mit Hilfe von Gleichung (3.5) kann Gleichung (3.4) umgeformt werden zu:

$$\frac{d[O_3]}{dt} = [O_2] \Phi_{O_3} \sigma_{O_2}^{loc}(\vec{x}) F(\vec{x}) \quad (3.6)$$

Unter der Voraussetzung, daß das Kalibriergas vor der Bestrahlung weder Ozon noch OH-Radikale enthält, ergibt sich aus Gleichung (3.3) und (3.6) für das Konzentrationsverhältnis von $[OH]$ zu $[O_3]$ in jedem beliebigen Gaspaket innerhalb des Quarzrohres (mit Ausnahme der Wandbereiche) folgender Ausdruck:

$$\frac{[OH]}{[O_3]}(\vec{x}) = \frac{[H_2O] \Phi_{OH} \sigma_{H_2O}}{[O_2] \Phi_{O_3} \sigma_{O_2}^{loc}(\vec{x})} \quad (3.7)$$

Damit ergibt sich für die OH-Konzentration in der Rohrmitte \vec{x}_M :

$$[OH]_M = \frac{[H_2O] \Phi_{OH} \sigma_{H_2O} [O_3]_M}{[O_2] \Phi_{O_3} \sigma_{O_2}^{loc}(\vec{x}_M)} \quad (3.8)$$

$[O_3]_M$ wird nicht direkt bestimmt, da die Messung der Ozonkonzentration in der Abluft und in einem zweiten Schritt erfolgt, bei dem der Photonenfluß zwar deutlich erhöht, sein spektrales Profil aber unverändert ist. Die gemessene Konzentration $[O_3]'_{Ab}$ steht mit $[O_3]_M$ in folgendem Zusammenhang:

$$[O_3]_M = \frac{I}{I'} \times \frac{[O_3]'_{Ab}}{P}, \quad (3.9)$$

wobei P der Profilmfaktor, I das Signal des Photodetektors während der OH-Kalibrierung und I' das Photodetektorsignal während der Ozonmessung ist. Zur Berechnung der vorgelegten OH-Konzentration erhält man so folgenden Ausdruck:

$$[OH]_M = \frac{[H_2O] \Phi_{OH} \sigma_{H_2O}}{[O_2] \Phi_{O_3} \sigma_{O_2}^{loc}(\vec{x}_M)} \times \frac{I}{I'} \times \frac{[O_3]'_{Ab}}{P} \quad (3.10)$$

Während einer vollständigen Kalibrierung werden die Wasserdampfkonzentration, die Ozonkonzentration $[O_3]'_{Ab}$ sowie die Signale I und I' gemessen. Der Anteil an Sauerstoff in der synthetischen Luft ist vorgegeben. Der Profilmfaktor wird vor allem durch das Geschwindigkeitsprofil der Gasströmung in der Bestrahlungszone beeinflusst und in einer separaten Labormessung bestimmt. Die Werte für die Quantenausbeuten Φ_{OH} und Φ_{O_3} , 1 und 2, können als gesichert gelten (s. o.). Somit bleibt das Verhältnis der Absorptionsquerschnitte σ_{H_2O} und $\sigma_{O_2}^{loc}$ als wichtige Größe, die in sämtliche, auf dem vorgestellten Prinzip beruhende Kalibrierungen eingeht. Beide Querschnitte wurden im Rahmen dieser Arbeit neu bestimmt. Die dazugehörigen Messungen und Ergebnisse werden in Kapitel 4 vorgestellt.

3.4 Kalibrierung der HO_x-Meßzelle

Wie bereits in Abs. 2.2 dargelegt, setzt sich das Signal der HO_x-Meßzelle, S_{HO_x} , aus einem OH- und einem HO₂-Beitrag zusammen:

$$S_{HO_x} = S'_{OH} + S_{HO_2} = E'_{OH} [OH] + E_{HO_2} [HO_2] \quad (2.7)$$

Wird dem Gasstrahl kein NO zugesetzt, die Meßzelle also im OH-Modus betrieben, so ist die Meßempfindlichkeit für HO₂-Radikale null. Die OH-Empfindlichkeit der HO_x-Meßzelle kann dann auf die gleiche Weise bestimmt wie diejenige der OH-Zelle.

Wird die Meßzelle jedoch im HO_x-Modus betrieben und dem Gasstrahl NO zugesetzt, bestimmen zwei neue Empfindlichkeiten, E'_{OH} und E_{HO_2} , die unterschiedlichen Beiträge der OH- und HO₂-Konzentration zum Signal S_{HO_x} . E_{HO_2} , die HO₂-Empfindlichkeit, läßt sich bestimmen, indem dem Kalibriergas ca. 60 ppm CO zugesetzt werden. Die OH-Radikale werden dann auf dem Weg von der Bestrahlungszone zur Düse nach R.2.6 vollständig in HO₂-Radikale überführt. Die Ausbeute Φ_{HO_2} zur Bildung von HO₂-Radikalen hat nun den Wert 2 und für die vorgelegte HO₂-Konzentration gilt analog zur Gleichung (3.10):

$$[HO_2]_M = \frac{[H_2O] \Phi_{HO_2} \sigma_{H_2O}}{[O_2] \Phi_{O_3} \sigma_{O_2}^{loc}(\vec{x}_M)} \times \frac{I}{I'} \times \frac{[O_3]_{Ab}}{P} \quad (3.11)$$

Das Signal der HO_x-Meßzelle wird in diesem Fall allein von dem Beitrag der HO₂-Radikale bestimmt und eine Kalibrierung liefert den Wert für E_{HO_2} .

Je nach Wahl der Betriebsparameter unterscheidet sich E'_{OH} , die OH-Empfindlichkeit der HO_x-Meßzelle im HO_x-Modus, von der OH-Empfindlichkeit im OH-Modus. Sie wird daher in einem dritten Schritt ermittelt. Wird dem Kalibriergas kein CO zugemischt, nimmt Φ_{HO_2} den Wert 1 an. Die vorgelegten Konzentrationen an OH und HO₂, $[OH]_M$ und $[HO_2]_M$, sind nun identisch. Durch eine weitere Kalibrierung und mittels der im vorherigen Schritt gemessenen HO₂-Empfindlichkeit wird jetzt E'_{OH} nach folgender Gleichung bestimmt:

$$E'_{OH} = \frac{S_{HO_x}}{[OH]_M} - E_{HO_2} \quad (3.12)$$

Dieses erweiterte Kalibrierverfahren zur Charakterisierung der HO_x-Meßzelle wurde von M. Weber [1998] entwickelt und detailliert beschrieben. In derselben Arbeit findet sich auch eine ausführliche Darstellung des Verfahrens zur Bestimmung der CH₃O₂-Querempfindlichkeit. Wird dem Kalibriergas anstelle von CO Methan beigemischt, so werden OH-Radikale nach Reaktion R.2.17 und R.2.18 in CH₃O₂-Radikale umgewandelt. Bei einem CH₄-Mischungsverhältnis von 1700 ppm ist die Effizienz dieser Konversion quasi 1. Die CH₃O₂-Konzentration ist also gleich der vormalig vorgelegten OH-Konzentration. Die HO₂-Empfindlichkeit bleibt in guter Näherung unverändert. Analog zur Gleichung (3.12) lautet die Bestimmungsgleichung für die Methylperoxyradikal-Querempfindlichkeit nun:

$$E_{CH_3O_2} = \frac{S_{HO_x}}{[OH]_M} - E_{HO_2} \quad (3.13)$$

3.5 Die Kalibrierung während der ALBATROSS-Kampagne

3.5.1 Unterschiede zu vorangegangenen Feld-Kalibrierungen

Um die Handhabbarkeit des Kalibrieraufbaus auf See zu verbessern, wurden im Vorfeld der ALBATROSS-Kampagne einige Veränderungen an dem von Aschmutat und Weiß entwickelten Aufbau vorgenommen. So betrug die Länge des Quarzrohres ursprünglich 1,5 m. Die Verkürzung auf 0,5 m verminderte die Gefahr eines Bruchs deutlich und reduzierte den Profilkfaktor von 1,85 auf 1,7 (siehe Abs. 5.5.4). Eine weitere wesentliche Verbesserung der Handhabbarkeit auf See wurde erzielt, indem auf die regelmäßige Messung der Ozonkonzentration in der Abluft verzichtet wurde. Die Ozonkonzentration in der Rohrmitte, $[\text{OH}]_{\text{M}}$, muß daher aus dem während jeder Kalibrierung gemessenen Photokathodensignal I nach Gleichung (3.9) berechnet werden. Dazu ist die Kenntnis des Verhältnisses $K = [\text{O}_3]_{\text{Ab}}' / I'$ erforderlich, das für die gesamte Kampagne einmal bestimmt wurde. Nach Einführung des Faktors K in Gleichung (3.10) lautet die Bestimmungsgleichung für die vorgelegte Radikalkonzentration:

$$[\text{OH}]_{\text{M}} = \frac{[\text{H}_2\text{O}] \Phi_{\text{OH}} \sigma_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{O}_2] \Phi_{\text{O}_3} \sigma_{\text{O}_2}^{\text{loc}}(\vec{x}_{\text{M}})} \times \frac{K}{P} \times I \quad (3.14)$$

Die dritte entscheidende Veränderung betrifft das Wassermischungsverhältnis im Kalibriergas. Aschmutat und Weiß [1994] hatten ihre Kalibrierexperimente mit relativ trockener Luft durchgeführt ($x(\text{H}_2\text{O}) \approx 300$ ppm), um eine zu große Konzentration der HO_x -Radikale und Radikal-Rekombinationsreaktionen zu vermeiden. Durch die Einführung der Absorptionsküvette in die Bestrahlungseinheit konnte die Radikalproduktion begrenzt und die Feuchtigkeit troposphärischen Verhältnissen angepaßt werden ($x(\text{H}_2\text{O}) \approx 1 - 2$ %).

3.5.2 Die Empfindlichkeit der OH-Meßzelle

Während der ALBATROSS-Kampagne erfolgte die Wartung des LIF-Instruments in der Regel nachts. Hierbei wurden die Einlaßdüsen mit destilliertem Wasser gespült und die Meßzellen jeweils vor und nach dieser Reinigung kalibriert. Die Empfindlichkeit der OH-Zelle änderte sich weder über einen Meßtag hinweg noch durch das Spülen der Düsen signifikant. Lediglich am Abend des 21. Oktobers wurde ein Abfall um ~ 45 % festgestellt. Dieser Tag war gekennzeichnet durch eine sehr hohe Luftfeuchtigkeit sowie eine extrem starke Belastung der Luft mit Seesalz-Aerosolen. Der am Abend dieses Tages gemessene Empfindlichkeitswert wurde bei der weiteren Auswertung nicht berücksichtigt. Nach Abspülen eines Salzbeschlags auf der Düse erreichte die OH-Empfindlichkeit wieder ihre ursprüngliche Größe.

In der Nacht vom 27. auf den 28. Oktober wurde die Einlaßdüse der OH-Zelle gegen eine Düse mit größerer Öffnung ausgetauscht (siehe Tabelle 2.2). Durch diese Maßnahme konnte die Empfindlichkeit der Meßzelle nahezu verdoppelt werden. Der Mittelwert von E_{OH} über alle Einzelmessungen betrug vor dem Wechsel $4,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^3$, nachher $9,0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^3$. Die Streuung der Einzelwerte betrug jeweils etwa 6 %. Zu dieser Streuung tragen das Rauschen des OH-Signals der Meßzelle (3 %) sowie zufällige Fehler bei der

Messung des Photokathodensignals (3 %) und des Feuchtegehalts (1 %) bei. Rechnet man diese Beiträge heraus, verbleibt eine Streuung von 4 %. Dieser vergleichsweise geringe Wert belegt sowohl die Zuverlässigkeit des Kalibrierverfahrens als auch die Stabilität der OH-Empfindlichkeit. Zur Auswertung der Feldmessungen werden daher die oben genannten Mittelwerte verwendet.

Der systematische Fehler der Empfindlichkeitswerte wird vom Fehler der Größe K dominiert, die mit einer Genauigkeit von 10 % einmal gemessen wurde. Weitere nennenswerte Beiträge liefern der Fehler des Verhältnisses der Absorptionsquerschnitte (5 %) und der Fehler des Profilmfaktors (4 %). Der Gesamtfehler der Empfindlichkeitswerte wird auf 15 % (1σ) geschätzt.

3.5.3 Die Empfindlichkeit der HO_x-Meßzelle

Die OH- und HO₂-Empfindlichkeiten der HO_x-Zelle sanken im Laufe eines Meßtages oft beträchtlich. Das abendliche Spülen der Einlaßdüse machte diese Änderung rückgängig. Die größere Anfälligkeit der HO_x-Zelle auf Verschmutzungen liegt vermutlich darin begründet, daß die Einlaßdüse der HO_x-Zelle eine kleinere Öffnung als die der OH-Zelle besitzt. Trotz des z. T. sehr großen Empfindlichkeitsabfalls blieb das Verhältnis $E_{\text{HO}_2}/E_{\text{OH}} \approx 0,7$ weitestgehend konstant. Betrachtet man nur die Ergebnisse der Kalibrierungen, die direkt nach einer Düsenreinigung durchgeführt wurden, so erhält man für den Zeitraum bis zum 24.10. folgende Mittelwerte: $E_{\text{OH}} = 1,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}\text{cm}^3$, $E_{\text{HO}_2} = 1,2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}\text{cm}^3$; ab dem 25.10.: $E_{\text{OH}} = 1,5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}\text{cm}^3$, $E_{\text{HO}_2} = 0,9 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}\text{cm}^3$ (siehe Tabelle 2.2). Eine leichte Beschädigung am Sockel der Düse verursachte den Empfindlichkeitssprung am Abend des 24. Oktobers. E'_{OH} , die OH-Empfindlichkeit der HO_x-Zelle im HO_x-Modus unterscheidet sich nur wenig von E_{OH} . Auf die regelmäßige

Datum	$E_{\text{OH}} [10^{-6} \text{ s}^{-1}\text{cm}^3]$	$E_{\text{HO}_2} [10^{-6} \text{ s}^{-1}\text{cm}^3]$	$\Delta E_{\text{HO}_2} [\%]$
19.10.96	1,65	1,20	—
20.10.96	1,65	1,20	—
21.10.96	0,98	0,87	40
23.10.96	1,59	1,13	15
24.10.96	1,49	0,95	15
25.10.96	1,29	0,91	10
26.10.96	1,29	0,91	10
27.10.96	1,18	0,79	25
28.10.96	1,27	0,80	20
29.10.96	1,24	0,77	25
30.10.96	1,24	0,77	25
31.10.96	1,39	0,98	10

Tab. 3.1: Tagesmittelwerte der OH- und HO₂-Empfindlichkeit der HO_x-Zelle. Am 19.10. und 20.10. wurde keine signifikante Veränderung von E_{OH} und E_{HO_2} festgestellt, in den Nächten vom 25.10. auf den 26.10. und vom 29.10. auf den 30.10. wurde nicht kalibriert. An diesen Tagen umfaßt der Zeitraum der Mittelung daher zwei Tage.

Messung von E'_{OH} wurde daher während der ALBATROSS-Kampagne verzichtet. Mit Hilfe des aus Labormessungen bekannten Verhältnisses $E'_{\text{OH}}/E_{\text{OH}} = 0,96$ kann sie leicht berechnet werden.

Der genaue zeitliche Verlauf der Empfindlichkeitsabnahme an manchen Meßtagen ist unbekannt. Zur Auswertung von Radikalmessungen wurden daher tageweise Mittelwerte gebildet. Sie sind in Tabelle 3.1 für alle Tage aufgeführt, an denen die OH- und HO₂-Konzentration in der Außenluft gemessen wurde. ΔE_{HO_2} ist die relative Abweichung der jeweiligen Meßwerte vom Mittelwert. Bei Annahme einer monotonen Empfindlichkeitsabnahme während des Zeitraums, den die Mittelung umfaßt, gibt ΔE_{HO_2} den maximalen Fehler an, der durch die Mittelung verursacht wird. Zu Beginn dieses Zeitraums werden mit der HO_x-Zelle bestimmte Radikalkonzentrationen um diesen Fehler überschätzt, gegen Ende der Mittelungsperiode unterschätzt.

Kapitel 4

Die Absorptionsquerschnitte von Wasserdampf und Sauerstoff

Zur Bestimmung der vorgelegten Radikalkonzentration nach Gleichung (3.10) muß das Verhältnis der Absorptionsquerschnitte $\sigma_{\text{O}_2}^{loc}$ und $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ bekannt sein. Ältere Literaturwerte für diese Querschnitte wurden in jüngster Zeit durch drei Publikationen in Frage gestellt. Sowohl Yoshino *et al.* [1996] als auch Cantrell *et al.* [1997] vermaßen den Wasserdampf-Absorptionsquerschnitt für Licht einer Wellenlänge von 185 nm neu. Die in diesen Arbeiten angegebenen Werte für $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ weichen nicht nur deutlich von dem Wert ab, den Hudson und Kiefer [1975] in einer Literaturanalyse bestimmten, sondern unterscheiden sich auch untereinander um ca. 30 %.

Lanzendorf *et al.* [1997] untersuchten mit einem hochauflösenden Spektrographen das Emissionsprofil der 185-nm-Linie einer Hg-Niederdrucklampe bei verschiedenen Betriebsbedingungen. Mit Hilfe des von Yoshino *et al.* [1992] gemessenen Sauerstoff-Absorptionsspektrums zeigten sie, daß für dieses Lampenlicht kein allgemeingültiger Wert für $\sigma_{\text{O}_2}^{loc}$ angegeben werden kann, da er stark von den Betriebsbedingungen einer Lampe in einem speziellen Experiment sowie von der Sauerstoffsäule abhängt.

Diese Befunde machten eigene Messungen zu den Absorptionsquerschnitten dringend erforderlich. Im Falle des Wasserdampfes konnte nur eine weitere, unabhängige Messung von $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ zu einer verlässlichen Aussage über die Größe des Absorptionsquerschnitts führen. Im Falle des Sauerstoffs mußte ein experimentspezifischer Wert für $\sigma_{\text{O}_2}^{loc}$ bestimmt werden. Zudem war die Frage zu klären, inwieweit die von Lanzendorf *et al.* beschriebene Abhängigkeit des Absorptionsquerschnitts von den Betriebsparametern der Hg-Lampe die Zuverlässigkeit des O_2/O_3 -Aktinometers im Feldbetrieb beeinträchtigt.

Für die hierzu notwendigen Messungen ist die Kenntnis des VUV-Emissionsprofils der Hg-Lampen wichtig. Denn einerseits stellt die spektrale Ausbreitung der 185-nm-Linie eine wichtige Randbedingung bei der Bestimmung des effektiven Sauerstoff-Absorptionsquerschnitts dar. Andererseits muß überprüft werden, inwieweit $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}(\lambda)$ über die Breite der Emissionslinie als ausreichend konstant betrachtet werden kann, so daß Gleichung 3.3 ihre Gültigkeit behält. Dementsprechend wird in diesem Kapitel nach einer Beschreibung der Versuchsaufbauten zunächst die VUV-Emission der verwendeten Quecksilber-Niederdrucklampen analysiert und anschließend auf die Bestimmung der Absorptionsquerschnitte eingegangen.

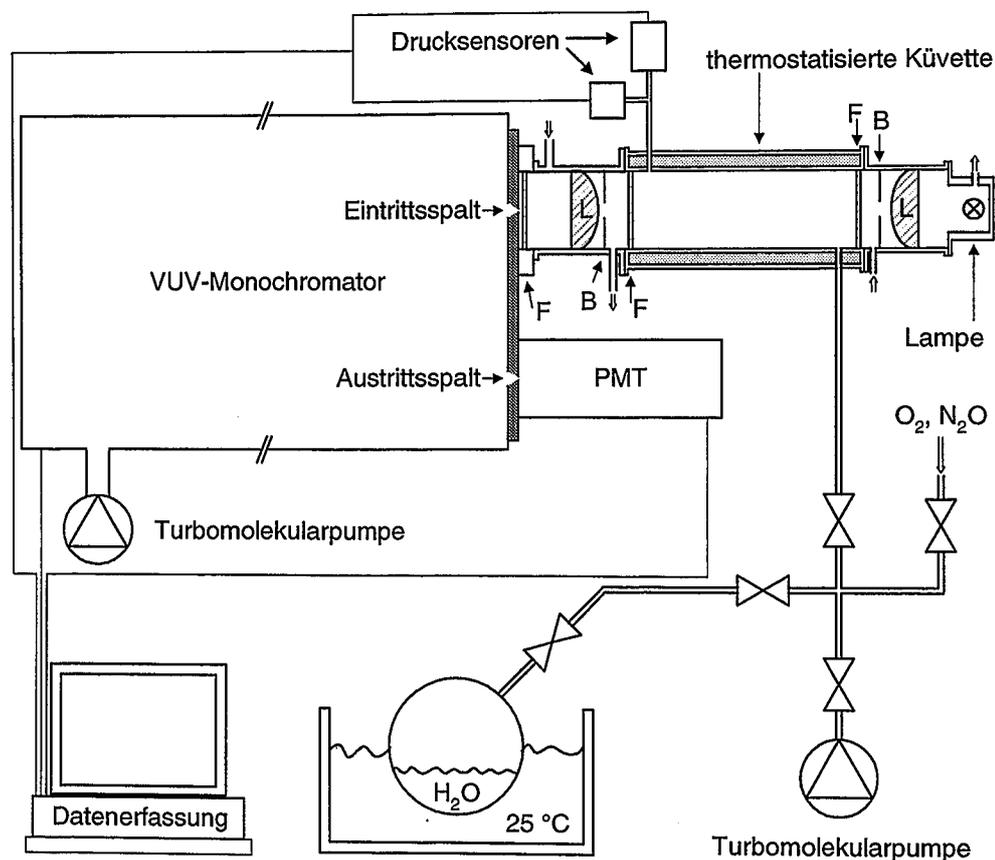


Abb. 4.1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Spektroskopie des Lampenlichts. L: Linse ($f = 40 \text{ mm}$ für $\lambda = 185 \text{ nm}$), F: Fenster, B: Blende ($\phi = 4,5 \text{ mm}$), PMT: Photoelektronenvervielfacher, \Rightarrow : Stickstoffspülung, \Rightarrow : $\text{O}_2/\text{N}_2\text{O}$ -Zuleitung

4.1 Aufbau und Durchführung der Experimente

4.1.1 Das Experiment zur Spektroskopie des Lampenlichts

Zur Untersuchung der Emissionsspektren der Hg-Lampen wurde ein evakuierbarer Gittermonochromator verwendet. Abb. 4.1 stellt den Aufbau des Experimentes schematisch dar. Das Lampengehäuse sowie die Linsen sind denen im Kalibriersystem gleich (vergl. Abb. 3.1). Zwei Blenden formen einen nahezu coaxialen Lichtstrahl, der von der zweiten Linse auf den Eintrittsspalt des Monochromators fokussiert wird. Zwischen den Blenden befindet sich eine auf $25 \text{ }^\circ\text{C}$ thermostatisierte Edelstahlküvette, deren innere Wandfläche elektropoliert ist. Die Länge der Absorptionsstrecke in der Zelle beträgt $100,0 \text{ mm}$. Über ein Pump- und Gaszuleitungssystem kann die Küvette rasch evakuiert oder mit verschiedenen Gasen befüllt werden (O_2 , N_2O , H_2O). Zwei Drucksensoren¹ messen den Druck in der Zelle. Sämtliche Fenster und Linsen des Aufbaus bestehen aus VUV-transparentem Quarzglas, dessen Oberfläche mit einer Antireflex-Beschichtung für Licht einer Wellenlänge von 185 nm vergütet ist. Freiräume zwischen Lampe und Monochromator werden von einem konstanten Stickstoffstrom durchspült.

¹Modelle: Baratron 122A und Baratron 127, Hersteller: MKS Instruments, Andover, Ma., USA.

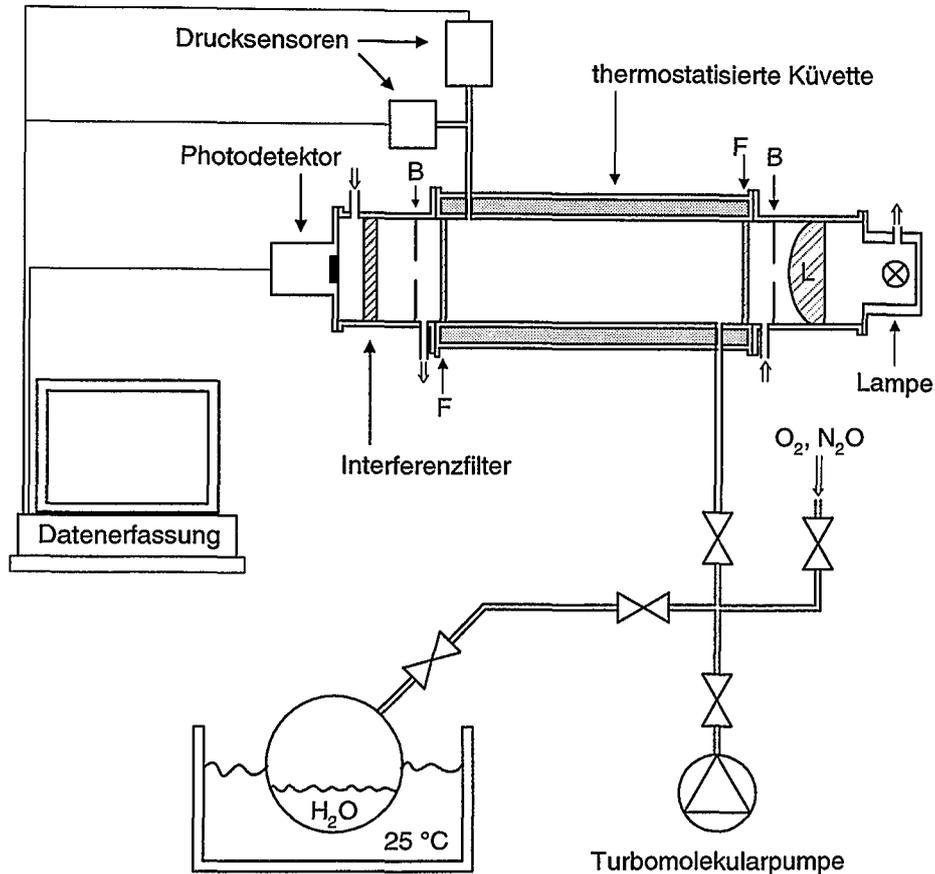


Abb. 4.2: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur breitbandigen Messung der Absorptionsquerschnitte. L: Linse ($f = 40 \text{ mm}$ für $\lambda = 185 \text{ nm}$), F: Fenster, B: Blende, \Rightarrow : Stickstoffspülung, \Rightarrow : $\text{O}_2/\text{N}_2\text{O}$ -Zuleitung

Der Czerny-Turner-Monochromator² hat eine Brennweite von 1 m. In der ersten Ordnung beträgt die maximale Auflösung des Gerätes ca. 10 pm, die Dispersion 0,82 nm/mm. Der Druck im Monochromator wird mit einer Pumpe auf Werte unter 10^{-2} Pa gesenkt, so daß eine Absorption des Lampenlichts durch Restgase vernachlässigt werden kann. Am Austrittsspalt des Spektrometers befindet sich ein Photoelektronenvervielfacher³, dessen Anodenstrom über einen Transimpedanzverstärker und eine Analog-Digital-Wandlerkarte von einem Rechner aufgezeichnet wird. Die spektrale Photonenempfindlichkeit der Kombination aus Monochromator und Detektor, $\varepsilon_{\text{MC}}(\lambda)$, wurde durch die Aufnahme des Emissionsspektrums einer absolut kalibrierten Deuteriumlampe⁴ einmalig bestimmt.

Die spektrale Photonenflußdichte $f(\lambda)$ wird aus dem aufgezeichneten Detektorsignal $I(\lambda)$ nach folgender Gleichung ermittelt:

$$f(\lambda) = \varepsilon_{\text{MC}}(\lambda) \times (I(\lambda) - I_U(\lambda)) , \quad (4.1)$$

wobei $I_U(\lambda)$ das spektrale Untergrundsignal ist. Es setzt sich aus dem Dunkelsignal

²Modell: 78-483, Hersteller: Jarrel-Ash, Waltham, Ma., USA

³Modell: R1080, Kathodenmaterial: CsTe, Hersteller: Hamamatsu Photonics, D-82211 Herrsching

⁴Modell: UV-40, Hersteller: Optronic Laboratories, Inc., Orlando, Fl., USA

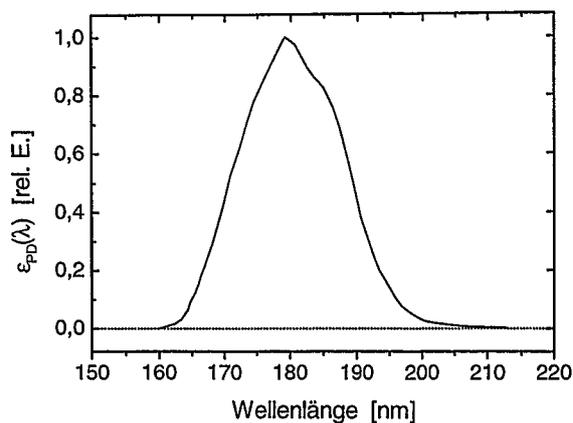


Abb. 4.3: Spektrale Photonempfindlichkeit der Kombination aus Interferenzfilter und CsI-Photokathode.

des Detektors und dem Streulicht im Monochromator zusammen und wird durch die Aufnahme eines zweiten Spektrums bestimmt, während der die Küvette mit Distickstoffoxid unter Atmosphärendruck gefüllt ist. VUV-Licht wird in diesem Fall vollständig absorbiert, dagegen passiert längerwelliges Licht, insbesondere das Licht der intensiven 254-nm-Linie einer Hg-Lampe, die Küvette nahezu verlustfrei.

4.1.2 Die Experimente zur Bestimmung der Absorptionsquerschnitte

Zur Bestimmung der Absorptionsquerschnitte standen zwei Experimente zur Verfügung. Das erste besteht aus dem oben beschriebenen Versuchsaufbau zur Spektroskopie des Lampenlichts. Indem der Monochromator auf die Wellenlänge des Maximums der 185-nm-Linie eingestellt wird, kann durch eine entsprechende Wahl des Eintrittsspalts der Absorptionsquerschnitte mit jeder gewünschten Bandbreite von 10 pm bis 2 nm vermessen werden. Die Versuche erfolgten mit einer Bandbreite von 0,8 nm.

Der zweite Aufbau ist in Abb. 4.2 zu sehen. Er ist mit dem obigen Aufbau weitgehend identisch. Das Licht, welches die Küvette passiert hat, fällt hier jedoch auf einen Interferenzfilter und eine CsI-Photokathode. Diese Detektionseinheit ist dieselbe, die im Kalibriersystem eingesetzt wird (siehe Abb. 3.1). Die spektrale Photonempfindlichkeit dieses Systems ist in Abb. 4.3 wiedergegeben. Sie wurde errechnet aus der Transmissionskurve des Filters und der spektralen Empfindlichkeit der CsI-Photokathode. Das Maximum der abgebildeten Kurve liegt bei 180 nm, die Halbwertsbreite beträgt ~ 25 nm.

Für die Versuche werden ausschließlich Gase hoher Reinheit verwendet. Bei dem Spülgas Stickstoff ist die Obergrenze für Verunreinigungen vom Hersteller⁵ mit 10 ppm angegeben. Bei Sauerstoff beträgt diese Grenze 20 ppm. Für Beimengungen im Distickstoffoxid sind Obergrenzen in Tabelle 5.1 aufgeführt. Das zur Dampferzeugung verwendete Wasser wird mit Hilfe einer Filter- und Deionisationsanlage⁶ gereinigt und anschließend durch mehrfaches Spülen mit Helium und Absaugen über Vakuum von Fremdgasen befreit.

Die Durchführung der Messungen zu den Absorptionsquerschnitten erfolgt bei beiden Versuchsaufbauten auf die gleiche Weise. Abwechselnd wird die Küvette evakuiert und

⁵Hersteller der Gase: N₂: Linde AG, 52070 Aachen; O₂ und N₂O: Messer-Griesheim, 50354 Hürth.
⁶Milli-Q Reinstwassersysteme, Hersteller: Millipore Waters, Bedford, Ma., USA

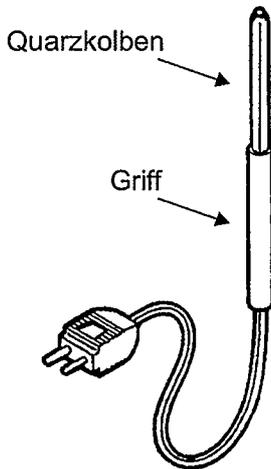


Abb. 4.4: Quecksilber-Niederdrucklampe, Modell: Oriol 6035. Der Leuchtkörper besteht aus einem U-förmig gebogenem Quarzrohr und hat eine Länge von ca. 50 mm und einen Durchmesser von ca. 6,5 mm.

mit dem Absorbergas unter einem bestimmten Druck befüllt. Die Dauer eines Meßzyklus beträgt ca. 3 min. Die rasche Abfolge der Meßschritte ist erforderlich, da die Intensität des Lampenlichts geringfügigen Schwankungen unterlegen ist. Diese treten über einen Zeitraum von 15 – 30 min auf und sind auf sehr kleine Änderungen der Lampentemperatur zurückzuführen. Das Untergrundsignal des Detektionssystems wird vor und nach jeder Meßreihe durch Befüllen der Küvette mit N_2O bestimmt.

4.2 Charakterisierung der Quecksilberlampen

4.2.1 Aufbau und Betrieb der Quecksilberlampen

Als Lichtquelle für die Wasserdampf- und Sauerstoff-Photolyse stehen mehrere Hg-Niederdrucklampen des gleichen Typs und Herstellers zur Verfügung. Die einzelnen Exemplare werden im folgenden durch eine Nummer identifiziert. Hg 10 bezeichnet beispielsweise die Lampe, die während der ALBATROSS-Kampagne verwendet wurde.

Den Aufbau einer solchen Lampe zeigt Abbildung 4.4. Der Leuchtkörper besteht aus einem U-förmigen Quarzrohr, in dem Argon und einige Milligramm Quecksilber in natürlicher Isotopenzusammensetzung enthalten sind. Der Quarzkolben hat eine Länge von ca. 5 cm und einen Durchmesser von ca. 6,5 mm. Weder über die Länge des Leuchtkörpers noch in der Ebene senkrecht zur Längsachse ist die Intensität des abgestrahlten Lichtes konstant. Vielmehr weist sie senkrecht zur Ebene, die die zwei Quarzrohrhälften scheidet, zwei sich gegenüberliegende Maxima auf. In ihr Gehäuse wird die Lampe seitlich eingeführt, so daß ihre Längsachse die optische Achse der verschiedenen Experimente senkrecht schneidet. Beim erstmaligen Einsatz wird die Lampe nun so justiert, daß im Kalibrier Aufbau eine maximale VUV-Lichtintensität auf die Photokathode fällt. Die Position einer Lampe in ihrem Gehäuse ist daraufhin festgelegt und muß als wichtiger Betriebsparameter nach einer Veränderung entsprechend sorgfältig reproduziert werden.

Ein weiterer wichtiger Betriebsparameter ist der Strom I_L , mit dem die Gasentladung nach dem Zünden im Quarzkolben aufrecht erhalten wird. Er kann mit einem speziellen Netzgerät⁷ von 7 mA bis 32 mA frei gewählt werden. Während der Kalibrie-

⁷Modell 6060, Hersteller: Oriol Instruments, Stratford, Ct., USA

rungen im Rahmen der ALBATROSS-Kampagne und als Standardwert bei den folgenden Messungen wurde ein Strom von 15,0 mA gewählt. Der Stickstoffstrom, mit dem die Freiräume um die Lampe gespült werden, führt zu einer Kühlung der Lampen und wurde daher ebenfalls konstant gehalten. Falls im folgenden nicht anders erwähnt, betrug er 0,3 L/min bei Zimmertemperatur und -druck (25 °C, 1013 hPa).

4.2.2 Emissionlinien einer Niederdruck-Quecksilberlampe

In der Gasentladung emittieren angeregte Quecksilberatome Licht auf verschiedenen Übergangslinien. Die 254-nm-Linie des Übergangs vom 6^3P_1 -Zustand auf den Grundzustand 6^1S_0 ist die mit Abstand leistungsstärkste dieser Linien. Ca. 80 % der ausgestrahlten Leistung werden in Hg-Ar-Niederdrucklampen über diese Linie emittiert (Beneking und Anderer [1992], Koedam *et al.* [1963], Kreher und Stern [1988]). Zur Photolyse von Wasserdampf und Sauerstoff trägt jedoch nur die 185-nm-Linie des Übergangs $6^1P_1 \rightarrow 6^1S_0$ bei. Das Verhältnis der auf beiden Linien emittierten Quantenflüsse, $F_{185\text{ nm}}/F_{254\text{ nm}}$, wurde von zahlreichen Autoren für verschiedene Hg-Niederdrucklampen vermessen. Die dabei erhaltenen Werte für das Linienverhältnis liegen im Bereich von 0,07 bis 0,22 (Anderer [1991], Barnes [1960], Beckey *et al.* [1964], Johnson [1971*b*], Koedam *et al.* [1963], Kreher und Stern [1989], Read [1964]). Eigene Messungen mit Hilfe des Spektroskopieexperimentes erbrachten für den in dieser Arbeit verwendeten Lampentyp den Wert 0,11 (Lampe: Hg 02, $I_L = 15$ mA), wobei eine drastische Änderung des spülenden N_2 -Gasstroms (auf ca. 3 L/min) oder des Betriebsstroms (auf 7 mA, bzw. 30 mA) das Verhältnis nicht oder nur geringfügig verschob (auf den Wert 0,13 bzw. 0,10).

Neben der 185-nm-Linie findet sich im VUV-Emissionsspektrum einer Quecksilberlampe auch die wesentlich schwächere 194-nm-Linie des $6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$ Übergangs des Hg^+ -Ions. Das Verhältnis der emittierten Quantenflüsse der beiden VUV-Linien, $F_{194\text{ nm}}/F_{185\text{ nm}}$, wurde für verschiedene Lampen bei einem Betriebsstrom von 15 mA vermessen und nahm Werte zwischen 0,2 % und 2 % an. Im Gegensatz zu jenem Verhältnis der 185- und 254-nm-Linie ist dieses stark von den Betriebsbedingungen der Lampe abhängig. So führte eine Verdoppelung des Lampenstroms auf 30 mA zu einer Erhöhung des Verhältnisses um 30 %. Die Ursache liegt darin begründet, daß mit zunehmender Stromdichte im Quarzrohr immer mehr Hg-Atome ionisiert werden (Johnson [1971*a*]).

Weitere, längerwellige Hg-Emissionslinien wurden an dem hier verwendeten Lampentyp von Sansonetti *et al.* [1996] und Reader *et al.* [1996] untersucht. Der Anteil dieser Linien an der emittierten Strahlungsleistung ist gering und beträgt in der Summe ca. 10 %.

4.2.3 Das VUV-Emissionsprofil der Quecksilberlampen

Die 185-nm-Linie stellt den wesentlichen Beitrag zur VUV-Emission einer Hg-Lampe. Mit dem oben beschriebenen Spektroskopieexperiment wurde daher die spektrale Photonenflußdichte dieser Linie an mehreren Hg-Lampen untersucht. Abb. 4.5 (a) und (b) zeigen normierte Emissionsspektren von jeweils zwei Lampen über einen Bereich von $\sim 0,25$ nm bei Standardbetriebsbedingungen. Die Auflösung des Monochromators betrug im Falle der Lampen Hg 02, Hg 07 und Hg 10 ca. 10 pm, im Falle der Lampe Hg 08

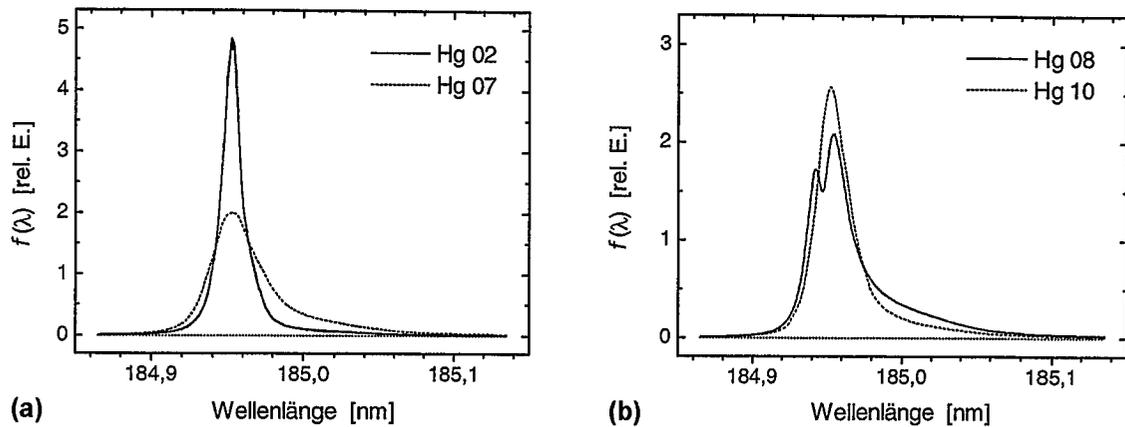


Abb. 4.5: Spektrale Photonenflußdichte der 185-nm-Linie verschiedener Hg-Lampen über einen Bereich von 0,25 nm. (a) Lampen Hg 02 und Hg 07. (b) Lampen Hg 08 und Hg 10. Die Auflösung des Monochromators betrug 5 pm im Falle der Lampe Hg 08, ansonsten 10 pm.

ca. 5 pm (zweite Ordnung). Mangels einer Wellenlängenreferenz ist die Lage der Kurven auf der Abszisse nicht exakt.

Auffällig ist die stark unterschiedliche Breite der Linienprofile. In Tabelle 4.1 sind alle Messungen zur Halbwertsbreite der 185-nm-Linie zusammengefaßt. Bei gleichen Betriebsbedingungen unterscheidet sich die Breite der Linien von Lampe Hg 02 und Lampe Hg 07 um nicht weniger als einen Faktor 2,7. Zum Vergleich sei erwähnt, daß die Halbwertsbreite der 194-nm-Hg⁺- und der 254-nm-Hg-Linien für alle untersuchten Lampen zwischen 10 pm und 12 pm lag. Sie wird in diesem Experiment von der Auflösung des Monochromators bestimmt.

Das Emissionsprofil der 185-nm-Linie einer Hg-Lampe wird entscheidend von den Betriebsbedingungen der Lampe beeinflusst. Aus Tabelle 4.1 ist ersichtlich, daß bei den Lampen Hg 02 und Hg 10 eine Erhöhung des Betriebsstrom auf 30 mA zu einer Vergrößerung der Halbwertsbreite um 4 pm führt. Eine Veränderung des N₂-Spülstromes beeinflusst die Linienbreite dagegen nur geringfügig.

Lampe	Lampenstrom	N ₂ -Spülstrom	Linienbreite
Hg 02	7 mA	0,3 L/min	14 pm
Hg 02	15 mA	0,3 L/min	14 pm
Hg 02	30 mA	0,3 L/min	18 pm
Hg 02	15 mA	3 L/min	15 pm
Hg 07	15 mA	0,3 L/min	38 pm
Hg 08*	15 mA	0,3 L/min	31 pm
Hg 10	15 mA	0,3 L/min	25 pm
Hg 10	30 mA	0,3 L/min	29 pm

Tab. 4.1: Gemessene Halbwertsbreite der 185-nm-Linie verschiedener Hg-Lampen bei den angegebenen Betriebsbedingungen. Auflösung des Monochromators: 10 pm bzw.* 5 pm.

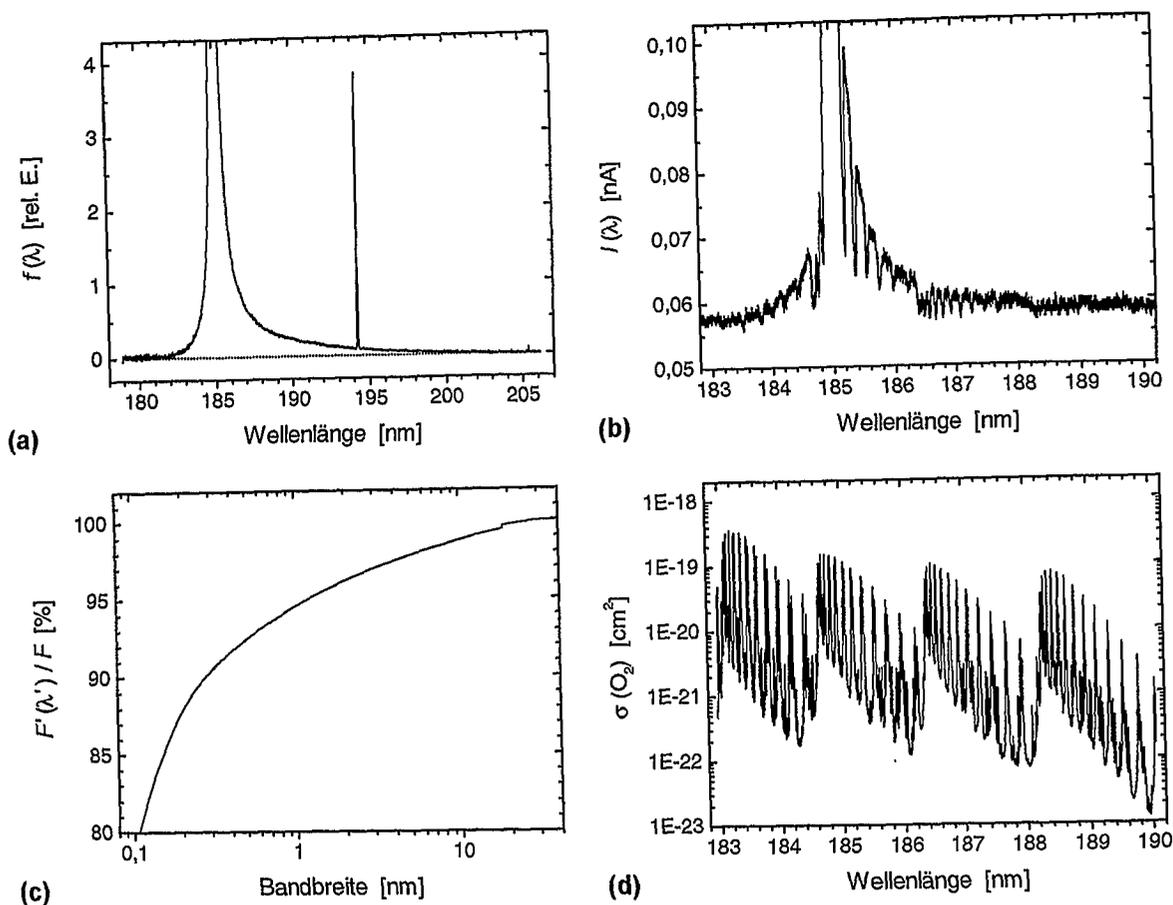


Abb. 4.6: (a) Spektrale Photonenflußdichte der Lampe Hg 08 über einen Bereich von 30 nm, Auflösung: 50 pm. (b) Detektorsignal in Abhängigkeit von der Wellenlänge bei einer Sauerstoffsäule von $9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$, Lampe Hg 08, Auflösung: 10 pm. (c) Anteil der Photonenflußdichte $F'(\lambda')$ in Spektrum (a) an der gesamten VUV-Photonenflußdichte F in Abhängigkeit von der Bandbreite $2\lambda'$. (d) Ausschnitt aus dem O_2 -Absorptionsspektrum, vermessen von Yoshino *et al.* [1992] mit einer Auflösung von 1,3 pm.

Neben der unterschiedlichen Breite fallen Unterschiede in Form und Symmetrie der Profile in Abb. 4.5 (a) und (b) ins Auge. So weist das Linienprofil der Lampe Hg 08 zwei Maxima auf – Zeichen einer Selbstabsorption – und wurde daher mit höherer Auflösung vermessen. Sämtliche Linienprofile sind asymmetrisch mit einem je nach Lampe mehr oder weniger deutlich ausgeprägten Schweif zu längeren Wellenlängen hin. Diese Beobachtung war Anlaß, die Emission in den Flanken der 185-nm-Linie genauer zu untersuchen. Für die Lampe Hg 08, bei der dieser Schweif am ausgeprägtesten ist, ist das Spektrum der Linienflanken in Abb. 4.6 (a) aufgetragen. Die Bestimmung der spektralen Photonenflußdichte nach Gleichung (4.1) erfordert eine rasche Abfolge der Spektrenaufnahmen. Wegen des großen Wellenlängenbereichs mußte die Auflösung des Monochromators daher auf 50 pm reduziert werden. Gut ist die Linie des Hg^+ -Ions zu erkennen. Ihre aus der Literatur bekannte Lage bei 194,227 nm (Reader und Corliss [1994]) ermöglicht die Ausrichtung des Spektrums auf der Abszisse. Das Maximum der 185-nm-Linie reicht bei dem gewählten Maßstab weit über den Graphen hinaus. Es befindet sich bei einer Wellenlänge von $\lambda_0 = 184,96 \text{ nm}$ und hat einen Wert von 1430 relativen Einheiten.

Die kurzwellige Flanke der 185-nm-Linie erreicht bei einer Wellenlänge von ca. 181 nm die Basislinie. Der langwellige Schweif der Linie erstreckt sich hingegen bis zu einer Wellenlänge von 200 nm und umfaßt damit einen Bereich von ca. 500 Halbwertsbreiten (31 pm bei einer Auflösung von 5 pm). Es stellt sich die Frage, ob dieser Schweif einer kontinuierlichen Emission der Lampe entstammt oder ein Artefakt ist, verursacht durch Streulicht im Monochromator. Um diese Frage zu beantworten, wurde die Absorptionsküvette mit Sauerstoff befüllt, so daß das Licht der Lampe Hg 08 auf dem Weg zum Eingangsspalt des Monochromators eine Sauerstoffsäule von ca. $9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ passiert. Mit einer Auflösung von ca. 10 pm wurde anschließend das Spektrum dieses Lichts vermessen. An Hand der Lage der 194-nm-Hg⁺-Linie wurde das Spektrum ausgerichtet. Ein Ausschnitt aus diesem Spektrum ist in Abb. 4.6 (b) dargestellt. In Abhängigkeit von der Wellenlänge ist das Detektorsignal I aufgetragen, da die Dauer der Aufzeichnung eine sinnvolle Bestimmung des Untergrundsignals nicht gestattete. In Abb. 4.6 (d) ist der entsprechende Ausschnitt des Sauerstoff-Absorptionsspektrums logarithmisch dargestellt, das Yoshino *et al.* [1992] mit einer Auflösung von 1,3 pm bestimmten. Die sogenannten Schumann-Runge-Banden und die einzelnen Absorptionslinien des Sauerstoffs sind in beiden Spektren deutlich zu erkennen. Im Rahmen der Auflösung des Monochromators stimmt die Lage der Linien hervorragend überein. Die Tiefe einiger Absorptionslinien im Lampenspektrum läßt vermuten, daß an den jeweiligen Stellen das Detektorsignal allein durch das Untergrundsignal hervorgerufen wird. Die große spektrale Ausdehnung der gemessenen Linienprofile entstammt demnach keinem Artefakt, sondern wird durch eine kontinuierliche Emission verursacht.

Zur Untersuchung der Fragestellung, ob der breite Schweif der 185-nm-Linie signifikant zur gesamten VUV-Emission einer Lampe beiträgt, wurde das in Abb. 4.6 (a) dargestellte Spektrum integriert. In Abb. 4.6(c) ist nun die Photonenflußdichte, die von der Lampe Hg 08 innerhalb eines Bereiches der Bandbreite $2\lambda'$ emittiert wird,

$$F'(\lambda') = \int_{\lambda_0 - \lambda'}^{\lambda_0 + \lambda'} f(\lambda) d\lambda, \quad (4.2)$$

in Abhängigkeit von der Bandbreite und normiert auf die gesamte VUV-Photonenflußdichte aufgetragen. Für Bandbreiten unter 0,2 nm spiegelt der Graph den wahren Verlauf des Verhältnisses $F'(\lambda')/F$ sicherlich nicht korrekt wieder, da das zugrundeliegende Spektrum der 185-nm-Linie durch die niedrigere Auflösung des Monochromators künstlich verbreitert ist. Der Auftragung läßt sich aber entnehmen, daß 92,5 % der gesamten VUV-Photonenflußdichte der Lampe Hg 08 innerhalb eines Wellenlängenbereiches von 0,5 nm um das Maximum der 185-nm-Linie abgestrahlt werden. Ungefähr 5 % des VUV-Quantenflusses werden außerhalb eines Bereiches von 1 nm Breite emittiert. Bei einer Bandbreite von 18,5 nm ist ein kleiner Sprung in der Kurve erkennbar. Er resultiert aus dem Beitrag der 194-nm-Hg⁺-Linie, der bei der Lampe Hg 08 ca. 0,2 % der gesamten VUV-Photonenflußdichte ausmacht.

4.2.4 Vergleich mit anderen Arbeiten

Die hier präsentierten Ergebnisse zur VUV-Emission der Hg-Lampen werden gestützt durch die Arbeiten von Johnson [1971b] und Lanzendorf *et al.* [1997]. Johnson untersuchte mit einer Auflösung von 6 pm das Linienprofil der 185-nm-Linie einer selbstgefertigten Quecksilber-Niederdrucklampe in Abhängigkeit von der Temperatur, die er an der

Außenseite des Quarzrohres maß. Er fand dabei Halbwertsbreiten von 9 pm bei 26 °C bis hin zu 100 pm bei 120 °C. Selbstumkehr der Linie stellte er oberhalb einer Temperatur von 60 °C fest. Bei dieser Temperatur und einem damit verbundenen Hg-Dampfdruck von 3,3 Pa betrug die Halbwertsbreite 14 pm. Zur Symmetrie der Spektren äußerte sich Johnson nicht.

Lanzendorf *et al.* untersuchten mit einem Monochromator sehr hoher Auflösung (1,3 pm) die 185-nm-Linie einer Hg-Lampe des gleichen Typs, wie er in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde. Die Messungen erstreckten sich über einen Wellenlängenbereich von 184,900 nm bis 185,075 nm. Die Autoren betrieben die Lampe in zwei verschiedenen Betriebsmodi. Im ersten Fall stellten sie eine Halbwertsbreite von ca. 20 pm fest. Im zweiten Fall wurde die Lampe durch eine Erniedrigung des Betriebsstroms und eine Erhöhung des N₂-Spülstroms stark gekühlt. Die Linienbreite wurde dadurch auf ein Viertel reduziert. Lanzendorf *et al.* beobachteten ebenso wie Johnson eine Selbstumkehr im Zentrum der Linie, deren Ausprägung im gekühlten Betrieb deutlich geringer war. Zudem stellten Lanzendorf *et al.* eine starke Asymmetrie des Linienprofils fest. Cantrell *et al.* [1997] untersuchten das VUV-Emissionsspektrum von drei Hg-Lampen desselben Typs mit einer Auflösung von 0,3 nm. Je nach Lampe konnten sie mit ihrem Meßaufbau den Schweif der 185-nm-Linie bis zu einer Wellenlänge von 190 nm bis 195 nm nachweisen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Temperatur von 67 °C am Leuchtkörper einer Hg-Lampe bestimmt. Die elektrischen Stromdichten in den hier verwendeten Lampen und in der Lampe, die Johnson benutzte, liegen in derselben Größenordnung. Es scheint daher durchaus gerechtfertigt, die Ergebnisse von Johnson zusammen mit den Ergebnissen Lanzendorfs *et al.* und dieser Arbeit zu betrachten. Als Resultat ergibt sich in qualitativer Form ein geschlossenes Gesamtbild zum Linienprofil der 185-nm-Linie einer Quecksilber-Niederdrucklampe. Danach ist die Halbwertsbreite der Linie je nach Lampenexemplar und Betriebsbedingung stark verschieden. Für die hier vermessenen Hg-Lampen beträgt sie bei LIF-Kalibrierbedingungen bis zu 40 pm. Die Ursache dieser Schwankung ist eine unterschiedlich starke Selbstabsorption der Strahlung im Leuchtkörper. In der Selbstumkehr einiger Linienprofile werden die Auswirkungen dieser Selbstabsorption am deutlichsten sichtbar. Inhomogenitäten im Durchmesser der Quarzkapillare und in der räumlichen Ausbreitung der Gasentladung im Leuchtkörper sind für jede Lampe spezifisch und führen zu unterschiedlichen lokalen Stromdichten, Atom- und Ionenkonzentrationen sowie zu einer verschieden stark ausgeprägten Selbstabsorption. Eine Temperaturerhöhung des Quarzkörpers bedingt eine größere Quecksilberdampfkonzentration und somit eine verstärkte Selbstabsorption.

Darüberhinaus wurde am Beispiel der Hg-Lampen des Typs Oriol 6035 gezeigt, daß das Emissionsprofil der 185-nm-Linie asymmetrisch ist und einen deutlich ausgeprägten Schweif zu längeren Wellenlängen hin aufweist. Die Ursache dieser kontinuierlichen Emission ist nicht eindeutig geklärt. Cantrell *et al.* [1997] mutmaßen, daß das Quarzmaterial des Lampenkörpers durch die 185-nm-Linie zur Fluoreszenz angeregt wird und so zur Ausbildung des Schweifs beiträgt. Gegen diese Vermutung spricht jedoch die Schärfe der Hg⁺-Linie bei 194 nm. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit beruht auf der Existenz von Quecksilberdimeren, Hg₂. Die Van-der-Waals-Bindung zwischen zwei Hg-Atomen im Grundzustand 6¹S₀ ist sehr schwach. Die Bindungsenergie beträgt 44 meV, die Bindungslänge 0,36 nm (van Zee *et al.* [1988], Yu und Dolg [1997]). Dagegen ist die Wech-

selwirkung zwischen einem Hg-Atom im Grundzustand und einem Hg-Atom im Zustand 6^1P_1 wesentlich stärker. Die Dissoziationsenergie des gebundenen Zustands beträgt hier 1,0 eV, die Bindungslänge 2,9 nm (Kedzierski *et al.* [1995], Koperski *et al.* [1997]). Emittiert nun ein solches angeregtes Quecksilberdimer Strahlung, so ist die freigesetzte Energie geringer als im Fall isolierter Atome und variiert je nach Bindungsabstand im Moment des Übergangs (Kuhn und Freudenberg [1932], Finkelburg [1938], Herzberg [1974]).

4.3 Auswirkungen der Linienbreite auf die Messung der Absorptionsquerschnitte

4.3.1 Einfluß des Photodetektors

Sind die spektrale Photonenflußdichte $f(\lambda)$ einer Lampe und der Absorptionsquerschnitt $\sigma(\lambda)$ eines Gases bekannt, so läßt sich ein bandbreitenabhängiger effektiver Absorptionsquerschnitt $\sigma'_{\text{eff}}(\lambda')$ nach folgender Gleichung berechnen:

$$\sigma'_{\text{eff}}(\lambda') = \frac{\int_{\lambda_0 - \lambda'}^{\lambda_0 + \lambda'} \sigma(\lambda) f(\lambda) d\lambda}{F'(\lambda')}, \quad (4.3)$$

wobei λ_0 die Lage des Linienmaximums, λ' die halbe Breite eines idealen Bandpasses und $F'(\lambda')$ den Photonenfluß innerhalb dieses Bandpasses angeben (siehe Gleichung (4.2)). Für den Fall, daß die Bandbreite $2\lambda'$ die gesamte Emission in der Linie umfaßt, ist dieser Querschnitt identisch mit dem effektiven Absorptionsquerschnitt (vergleiche Gleichung (3.5)). Die Messung der Absorptionsquerschnitte erfolgt mit einem Bandpaß, dessen Transmission entweder durch die Auflösung des Monochromators oder durch die Empfindlichkeitskurve $\varepsilon_{\text{PD}}(\lambda)$ des Photodetektors vorgegeben ist. Im zweiten Fall kann der gemessene effektive Absorptionsquerschnitt mit folgender Gleichung vorhergesagt werden:

$$\sigma_{\text{PD}} = \frac{\int \sigma(\lambda) \varepsilon_{\text{PD}}(\lambda) f(\lambda) d\lambda}{\int \varepsilon_{\text{PD}}(\lambda) f(\lambda) d\lambda}, \quad (4.4)$$

wobei sich das Integral über die gesamte VUV-Emission der Lampe erstreckt. Von großer Bedeutung für die Gültigkeit eines gemessenen effektiven Absorptionsquerschnitts ist die Frage, wie stark sich die Bandbreite des Photodetektors auf das Meßergebnis ausgewirkt hat. Diese Frage soll im folgenden beispielhaft für die Lampe Hg08 und die Absorption durch die drei Gase Wasserdampf, Sauerstoff und Distickstoffoxid beantwortet werden.

In Abb. 4.7(a) sind die jüngsten Messungen des Wasserdampf-Absorptionsquerschnitts, $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}(\lambda)$, im Wellenlängenbereich von 173 nm bis 200 nm dargestellt. In der logarithmischen Auftragung liegen die Daten von Cantrell *et al.* [1997] nahezu exakt auf einer Geraden. Diese Gerade schließt sich bei einer Wellenlänge von 183 nm recht gut an die von Yoshino *et al.* [1996] gemessene Kurve an. Oberhalb dieser Wellenlänge treten jedoch beträchtliche Differenzen zwischen den beiden Datensätzen auf. Die von Yoshino *et al.* im kontinuierlichen Betrieb gemessene Kurve weist hier deutliche Anzeichen von Rauschen auf und ist zudem nicht an eine absolute Messung angeheftet. Um einen Datensatz für $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}(\lambda)$ zu erhalten, der den gesamten VUV-Emissionsbereich einer

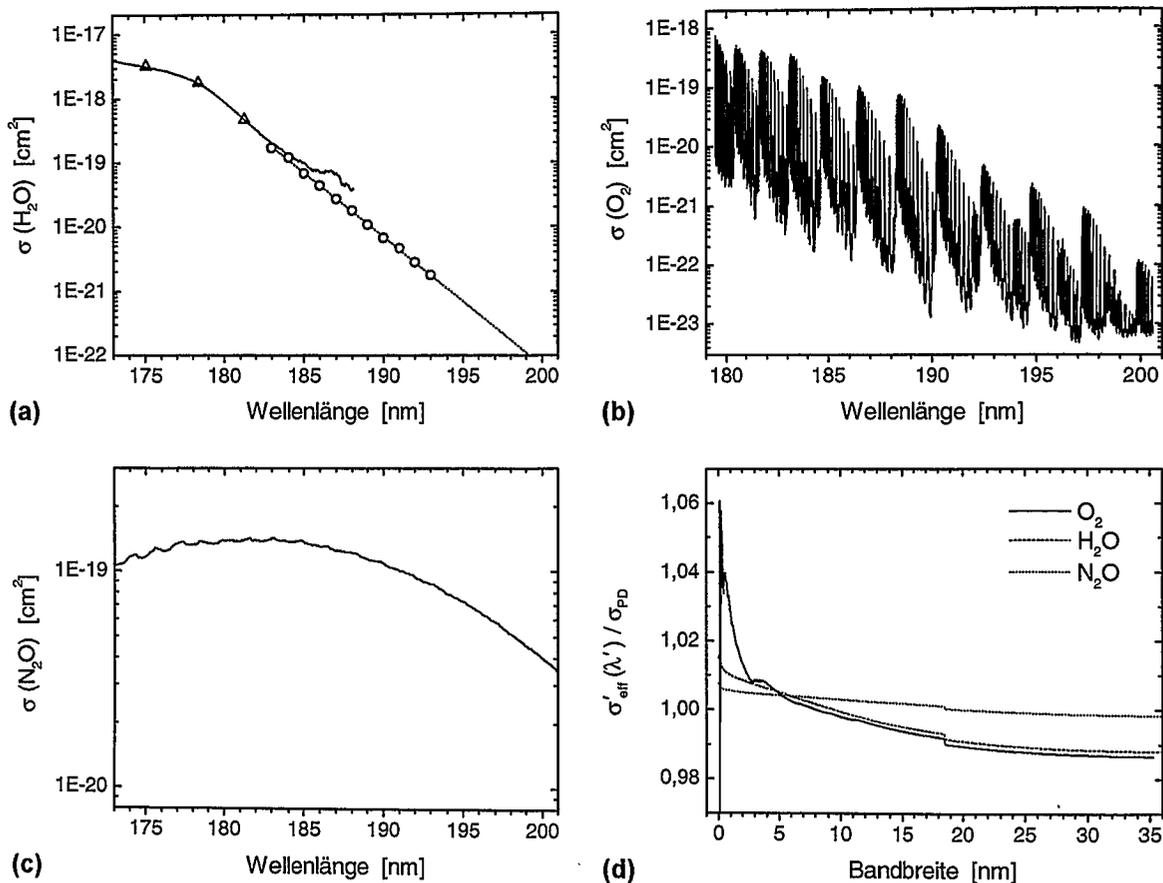


Abb. 4.7: (a)–(c) logarithmische Auftragung der Absorptionsquerschnitte verschiedener Gase. (a) Wasserdampf: absolute (Δ) und relative (—) Meßdaten von Yoshino *et al.* [1996], (\circ) Daten von Cantrell *et al.* [1997], (—) daran angepaßte Exponentialfunktion. (b) Sauerstoff (Yoshino *et al.* [1992]). (c) Distickstoffoxid (Yoshino *et al.* [1984]). (d) Verhältnis der berechneten effektiven Absorptionsquerschnitte in Abhängigkeit von der Bandbreite.

Hg-Lampe umfaßt, wurden daher die Messungen von Yoshino *et al.* unter 183 nm mit der an die Daten von Cantrell *et al.* angepaßten Geraden kombiniert. Mit diesem Datensatzes und dem in Abb. 4.6(a) dargestellten Emissionsprofil der Lampe Hg 08 wurde für $\sigma_{\text{PD}}(\text{H}_2\text{O})$ der Wert $6,95 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ berechnet. Das Verhältnis $\sigma'_{\text{eff}}(\lambda') / \sigma_{\text{PD}}(\text{H}_2\text{O})$ ist in Abhängigkeit von der Bandbreite $2\lambda'$ als gestrichelte Linie in Abb. 4.7(d) eingetragen. Die Kurve fällt über den gesamten Bereich mit wachsendem λ' ab, der Wert des Verhältnisses ändert sich dabei aber nur geringfügig von $\sim 1,01$ auf $\sim 0,99$. Die kontinuierliche Abnahme des Verhältnisses ist auf die Asymmetrie der 185-nm-Linie und das große Gefälle der Funktion $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}(\lambda)$ zurückzuführen. Bei einer Bandbreite von 18,5 nm ist der Einfluß der 194-nm-Hg⁺-Linie erkennbar.

Ein Ausschnitt des von Yoshino *et al.* [1992] gemessenen Sauerstoff-Absorptionsspektrums wurde bereits in Abb. 4.6(d) gezeigt. In Abb. 4.7(b) ist das Spektrum über den gesamten hier entscheidenden Wellenlängenbereich von ~ 180 nm bis ~ 200 nm dargestellt. In diesem Bereich variiert $\sigma_{\text{O}_2}(\lambda)$ um nahezu fünf Zehnerpotenzen. Die Linien innerhalb der Schumann-Runge-Banden sind deutlich voneinander getrennt, obwohl sie sehr dicht aneinander liegen. Diese starke Variabilität überträgt sich auch auf das Verhältnis zwi-

schen den berechneten Querschnitten $\sigma'_{\text{eff}}(\lambda')$ und $\sigma_{\text{PD}}(\text{O}_2)$, welches als durchgezogene Linie in Abb. 4.7(d) dargestellt ist. So weicht das Verhältnis für kleine Bandbreiten erheblich von dem Wert 1 ab und schwankt für Bandbreiten unter 5 nm beträchtlich. Für Bandbreiten über ~ 20 nm verläuft die Kurve hingegen nahezu konstant bei ungefähr 0,99. Die Definition eines effektiven O_2 -Absorptionsquerschnitts für die gesamte VUV-Emission einer Hg-Lampe erweist sich damit als sinnvoll. Zur Messung dieses effektiven Querschnitts ist das in Abb. 4.2 dargestellte Experiment geeignet, wobei hier ebenso wie beim Wasserdampf der effektive Absorptionsquerschnitts um ca. 1 % überschätzt wird.

Das Absorptionsspektrum von Distickstoffoxid wurde ebenfalls von Yoshino *et al.* [1984] mit einer sehr hohen spektralen Auflösung von 1,3 pm vermessen. Die Daten sind in Abb. 4.7(c) aufgetragen. Im Vergleich zu den Absorptionsspektren von Wasserdampf und Sauerstoff zeigt $\sigma_{\text{N}_2\text{O}}(\lambda)$ nur eine geringe Variabilität innerhalb des VUV-Emissionsbereichs einer Hg-Lampe. Demzufolge ist für N_2O auch der effektive Absorptionsquerschnitt $\sigma'_{\text{eff}}(\lambda')$ nahezu unabhängig von der Bandbreite. Der erwartete Meßwert $\sigma_{\text{PD}}(\text{N}_2\text{O})$ beträgt $1,36 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$. Das Verhältnis $\sigma'_{\text{eff}}(\lambda') / \sigma_{\text{PD}}(\text{N}_2\text{O})$ ist in Abb. 4.7(d) als gepunktete Linie eingetragen. Die Kurve kann quasi als konstant, der Wert des Verhältnisses als 1 angesehen werden.

Die Betrachtungen in diesem Abschnitt haben zwei wichtige Ergebnisse erbracht: Zum einen wurde gezeigt, daß sich der in Abb. 4.2 dargestellte experimentelle Aufbau zur Messung der effektiven Absorptionsquerschnitt aller drei Gase eignet. Zum anderen kann für Wasserdampf und Distickstoffoxid festgehalten werden, daß der effektive Absorptionsquerschnitt hier in guter Näherung unabhängig von der Bandbreite ist. Er kann somit mit $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}(\lambda_0)$, bzw. $\sigma_{\text{N}_2\text{O}}(\lambda_0)$, gleichgesetzt werden. Dieser Sachverhalt floß als Annahme in die Herleitung von Gleichung 3.3 ein.

4.3.2 Integraler und lokaler Absorptionsquerschnitt

Die starke Wellenlängenabhängigkeit des Sauerstoffabsorptionsquerschnitt führt zu einer Änderung des Profils der spektralen Photonenflußdichte, wenn die Strahlung zwischen Lichtquelle und Beobachter eine Sauerstoffsäule ξ_{O_2} passiert (siehe Abb. 4.6). Der lokale effektive Absorptionsquerschnitt wird damit ortsabhängig. Er kann aus dem Emissionsprofil $f_0(\lambda)$ einer Hg-Lampe mit Hilfe des Lambert-Beerschen-Gesetzes nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$\sigma_{\text{O}_2}^{\text{loc}}(\xi_{\text{O}_2}) = \frac{\int \sigma_{\text{O}_2}(\lambda) f_0(\lambda) e^{-\sigma_{\text{O}_2}(\lambda) \xi_{\text{O}_2}} d\lambda}{F(\xi_{\text{O}_2})} \quad (4.5)$$

mit $\xi_{\text{O}_2} = l \times [\text{O}_2]$ und $F(\xi_{\text{O}_2}) = \int f_0(\lambda) e^{-\sigma_{\text{O}_2}(\lambda) \xi_{\text{O}_2}} d\lambda$. l bezeichnet die Länge der Absorptionsstrecke. Die Integrale erstrecken sich wieder über die gesamte Linienbreite. Mit dieser Gleichung bestimmten Lanzendorf *et al.* [1997] aus dem VUV-Emissionsspektrum einer Hg-Lampe effektive lokale Absorptionsquerschnitte. Sie stellten dabei fest, daß $\sigma_{\text{O}_2}^{\text{loc}}(\xi_{\text{O}_2})$ je nach Betriebsbedingung der Hg-Lampe verschieden stark mit wachsender Sauerstoffsäule geringer wird.

Die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Lampenspektren eignen sich nicht für eine solche Bestimmung des effektiven lokalen Sauerstoff-Absorptionsquerschnitts. Im Gegensatz zu den Messungen von Lanzendorf *et al.*, die mit einem Spektrometer durch-

geführt wurden, dessen Brennweite 6,65 m betrug, war hier die Auflösung des Monochromators nicht ausreichend hoch, um das Emissionsspektrum der Hg-Lampen unverfälscht aufzuzeichnen. Zur Bestimmung der effektiven Absorptionsquerschnitte wurde daher die Verringerung des Photonenflusses durch das absorbierende Gas beobachtet. In Abschnitt 4.1.2 sind die entsprechenden experimentellen Aufbauten beschrieben worden.

Im Falle des Sauerstoffs ändert sich das Profil des spektralen Photonenflusses mit der Sauerstoffsäule. Damit ist auch ein effektiver Absorptionsquerschnitt von ξ_{O_2} abhängig. Bei der Messung der Strahlungsabschwächung über die gesamte Absorptionsstrecke wird der sogenannte integrale effektive Absorptionsquerschnitt bestimmt:

$$\sigma_{\text{O}_2}^{\text{int}}(\xi_{\text{O}_2}) = \frac{1}{\xi_{\text{O}_2}} \ln \frac{F_0}{F(\xi_{\text{O}_2})}, \quad (4.6)$$

wobei F_0 bzw. $F(\xi)$ und F_ξ im folgenden die Photonenflußdichten bezeichnen, die der Photodetektor bei evakuierter bzw. mit dem Absorber gefüllter Küvette erfaßt. Der integrale effektive Absorptionsquerschnitt ergibt sich also aus der Absorption über die gesamte Sauerstoffsäule. Er unterscheidet sich von dem lokalen effektiven Absorptionsquerschnitt. $\sigma_{\text{O}_2}^{\text{loc}}(\xi_{\text{O}_2})$ beschreibt die Abschwächung der Strahlung in einer infinitesimal dünnen Schicht $d\xi_{\text{O}_2}$ nach Durchlaufen der Sauerstoffsäule ξ_{O_2} :

$$\sigma_{\text{O}_2}^{\text{loc}}(\xi_{\text{O}_2}) = \frac{1}{F(\xi_{\text{O}_2})} \frac{-dF(\xi_{\text{O}_2})}{d\xi_{\text{O}_2}} \quad (4.7)$$

Der lokale effektive Absorptionsquerschnitt geht in die Bestimmungsgleichung der Radikalkonzentration ein, die dem LIF-Experiment während einer Kalibrierung vorgelegt wird. Löst man zunächst Gleichung (4.6) nach $F(\xi_{\text{O}_2})$ auf und setzt man das Ergebnis anschließend in Gleichung (4.7) ein, so erhält man durch Ausführen der Differentiation folgenden Ausdruck:

$$\sigma_{\text{O}_2}^{\text{loc}}(\xi_{\text{O}_2}) = \sigma_{\text{O}_2}^{\text{int}}(\xi_{\text{O}_2}) + \xi_{\text{O}_2} \frac{d\sigma_{\text{O}_2}^{\text{int}}(\xi_{\text{O}_2})}{d\xi_{\text{O}_2}} \quad (4.8)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung läßt sich der entscheidende lokale effektive Absorptionsquerschnitt aus der Funktion des integralen effektiven Absorptionsquerschnitts bestimmen. Es sei angemerkt, daß die Unterscheidung zwischen lokalem und integralem Absorptionsquerschnitt nur für effektive Absorptionsquerschnitte sinnvoll ist. Im Falle von Wasserdampf und N_2O ist der effektive Absorptionsquerschnitt in guter Näherung identisch mit $\sigma(\lambda_0)$ und unabhängig von der Gassäule des Absorbers. Integraler und lokaler Absorptionsquerschnitt sind dann gleich.

4.4 Der Absorptionsquerschnitt von Distickstoffoxid

Der Absorptionsquerschnitt von Distickstoffoxid wurde bereits von mehreren Autoren im Vakuum-UV vermessen. Die Bestimmung von $\sigma_{\text{N}_2\text{O}}$ ist daher ein geeignetes Verfahren um die Zuverlässigkeit der Absorptionsexperimente zu überprüfen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde $\sigma_{\text{N}_2\text{O}}$ sowohl schmalbandig für die 185-nm- und die 194-nm-Emissionslinie als auch breitbandig für die gesamte VUV-Emission einer Hg-Lampe ermittelt. Der Druck in der Küvette wurde dabei zwischen 0,5 hPa und 180 hPa variiert, die Messungen erfolgten somit bei N_2O -Säulen zwischen $\sim 1,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ und $\sim 4,4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$. Die Transmission,

definiert als der Quotient F_{ξ}/F_0 der gemessenen Photonenflußdichten bei befüllter und evakuierter Küvette, überspannte einen Bereich von $\sim 0,2\%$ bis $\sim 98\%$. Für die breitbandige Messung ist in Abb. 4.8(a) der negative natürliche Logarithmus der Transmission in Abhängigkeit von der N_2O -Säule aufgetragen. Sämtliche Meßwerte liegen entlang einer Geraden. $\sigma_{\text{N}_2\text{O}}$ ist somit unabhängig von der N_2O -Säule. Die Steigung der Geraden gibt den Wert des Absorptionsquerschnittes an. Er beträgt $(1,37 \pm 0,02) \times 10^{-19} \text{ cm}^2$. Die schmalbandige Messung des Absorptionsquerschnitts für die 185-nm-Linie erbrachte für $\sigma_{\text{N}_2\text{O}}$ den Wert $(1,38 \pm 0,02) \times 10^{-19} \text{ cm}^2$. Beide Werte unterscheiden sich nach Maßgabe ihrer Fehler nicht, angegeben ist stets die 1σ -Vertrauensgrenze. Die Werte befinden sich zudem in guter Übereinstimmung mit weiteren experimentellen Arbeiten. So ermittelten Hubrich und Stuhl [1980] einen Wert von $(1,35 \pm 0,03) \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ für $\sigma_{\text{N}_2\text{O}}$ (185 nm) bei 25°C . Cantrell *et al.* [1997] bestimmten diese Größe zu $(1,405 \pm 0,03) \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ und Selwyn *et al.* [1977] zu $(1,42 \pm 0,06) \times 10^{-19} \text{ cm}^2$. Die hochaufgelösten Meßwerte von Yoshino *et al.* [1984] wurden bereits in Abb. 4.7(c) vorgestellt. Ihnen läßt sich für $\lambda_0 = 184,96 \text{ nm}$ ein Wert von $(1,37 \pm 0,03) \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ entnehmen. Die Simulation der breitbandigen Messung mit Hilfe der Daten von Yoshino *et al.* ergab einen Wert von $1,36 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ (siehe Abs. 4.3.1). Eine Mittelung aller vorgestellten Meßergebnisse führt für $\sigma_{\text{N}_2\text{O}}$ (185 nm) zu dem Wert $(1,38 \pm 0,02) \times 10^{-19} \text{ cm}^2$.

Die schmalbandige Messung des N_2O -Absorptionsquerschnitt für die 194-nm-Hg⁺-Linie erbrachte einen Wert von $(8,1 \pm 0,2) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Auch dieser Wert liegt in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Selwyn *et al.*, aus denen sich für $\sigma_{\text{N}_2\text{O}}$ (194,2 nm) bei 25°C ein Wert von $(7,9 \pm 0,25) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ermitteln läßt. Yoshino *et al.* bestimmten $\sigma_{\text{N}_2\text{O}}$ (194,2 nm) zu $(7,82 \pm 0,2) \times 10^{-19} \text{ cm}^2$.

Bei der Absorption der VUV-Strahlung zerfällt ein N_2O -Molekül in molekularen Stickstoff und ein angeregtes Sauerstoffatom, $\text{O}(^1\text{D})$. Diese Spaltung wirkte sich jedoch nicht auf die Messungen aus. Eine Abnahme der Konzentration bzw. der Abschwächung wurde nicht beobachtet. Die gute Übereinstimmung aller vorgestellten Meßwerte ist nicht nur ein Indiz für die Zuverlässigkeit des experimentellen Aufbaus. Die Ergebnisse zeigen auch, daß die Photolyse von N_2O ein geeignetes Verfahren zur aktinometrischen Messung der VUV-Photonenflußdichte einer Hg-Lampe sein kann, wenn es gelingt, die Photolyseprodukte quantitativ nachzuweisen. In Kapitel 5 wird ein solches Aktinometer vorgestellt.

4.5 Der Wasserdampf-Absorptionsquerschnitt

4.5.1 Messung des H_2O -Absorptionsquerschnitts

Der Wasserdampf-Absorptionsquerschnitt ist von entscheidender Bedeutung für die Berechnung der Radikalproduktion während der Wasserdampfphotolyse. Er wurde ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit sowohl schmalbandig für die 185-nm-Linie als auch breitbandig für die gesamte VUV-Emission einer Hg-Lampe gemessen. Die breitbandige Messung ist in Abb. 4.8(b) dargestellt. Mit Ausnahme zweier Eintragungen bei einer Wasserdampfsäule von $7,55 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ befinden sich auch hier alle Meßwerte auf einer Geraden. Die beiden abweichenden Messungen wurden bei dem Sättigungsdampfdruck von Wasser durchgeführt. Es ist anzunehmen, das hier Wasserdampf auf den Fenstern

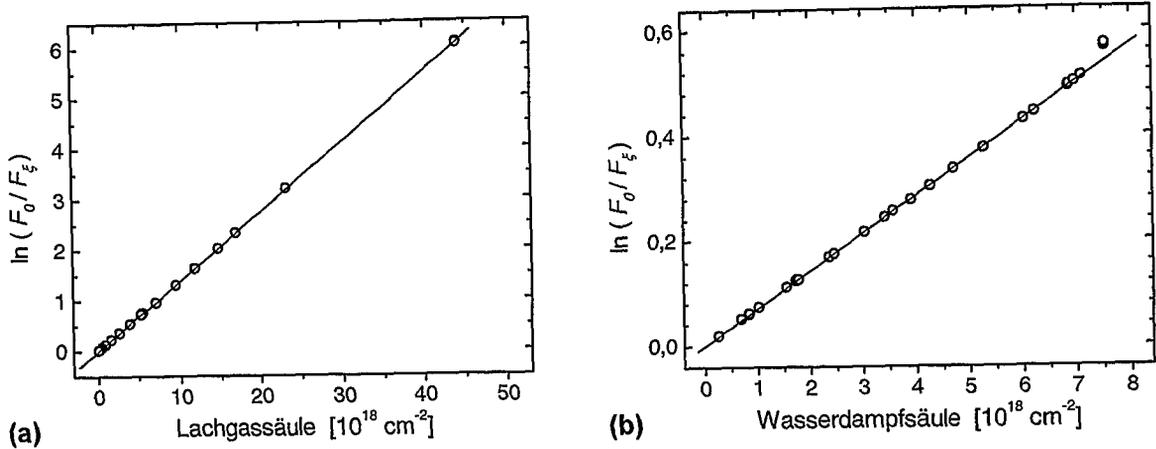


Abb. 4.8: Messung der Absorptionsquerschnitte von N_2O und H_2O für die VUV-Emission einer Hg-Lampe. (a) Distickstoffoxid. (b) Wasserdampf.

der Küvette kondensierte und der Wasserfilm zu einer Verminderung der Transmission führte. Diese beiden Meßwerte werden daher bei der Auswertung der Meßreihe nicht berücksichtigt. Aus den übrigen Daten ergibt sich für den Wasserdampf-Absorptionsquerschnitt der Wert $(7,1 \pm 0,2) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Abb. 4.8(b) kann zudem entnommen werden, daß σ_{H_2O} bis hinauf zu $\xi_{H_2O} \approx 7,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ unabhängig von der Wasserdampfsäule ist. Dieser Wert ist mehr als zehnmal so groß wie der Wert der Wasserdampfsäule, die üblicherweise im Kalibrierrohr vorhandenen ist. Die schmalbandigen Messung des Wasserdampf-Absorptionsquerschnitts für die 185-nm-Hg-Linie ergab den Wert $(7,3 \pm 0,2) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Der Fehler bezeichnet jeweils die 1σ -Vertrauensgrenze.

4.5.2 Diskussion und Vergleich

Der Unterschied zwischen den Ergebnissen der breitbandigen und der schmalbandigen Messung des Wasserdampf-Absorptionsquerschnitts ist nicht signifikant. Der Sachverhalt, daß mit dem Monochromatoraufbau ein geringfügig größerer Wert für σ_{H_2O} gemessen wurde, entspricht jedoch dem berechneten Verlauf der Funktion $\sigma'_{\text{eff}}(\lambda')$, die in Abb. 4.7(d) normiert auf $\sigma_{PD}(H_2O)$ dargestellt ist. Die Simulation der breitbandigen Messungen ergab mit $\sigma_{PD}(H_2O) = 6,95 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ einen Wert, der mit dem Meßresultat von $(7,1 \pm 0,2) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ gut übereinstimmt (siehe Abs. 4.3.1).

Die hier vorgestellten Ergebnisse bestätigen die Messungen von Cantrell *et al.* [1997]. Diese hatten bei 25 °C an drei Hg-Lampen breitbandig den folgenden Querschnitt bestimmt: $\sigma_{H_2O} = (7,14 \pm 0,2) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Auch Crowley [1997] maß jüngst für $\sigma_{H_2O}(\lambda_0)$ mit $(7,3 \pm 0,2) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ einen Wert, der sich mit den Ergebnissen von Cantrell *et al.* im Einklang befindet. Damit haben nunmehr drei Arbeitsgruppen unabhängig voneinander und in jüngster Zeit einen fast identischen Wert für den Wasserdampf-Absorptionsquerschnitt bei 185 nm gemessen. Dieser Sachverhalt rechtfertigt es, den Wert, den Hudson und Kieffer [1975] im Rahmen einer Rezension der Arbeiten von Watanabe und Zelikoff [1953], Thompson *et al.* [1963] sowie Schürgers und Welge [1968] für $\sigma_{H_2O}(185 \text{ nm})$ vorschlugen, zu verwerfen. Dieser Wert ist in aktuelle Empfehlungen übernommen worden (z. B. DeMore *et al.* [1997]) und beträgt $5,5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Im Gegensatz zu den jünger-

sten Meßergebnissen steht ebenfalls der Wert, den Yoshino *et al.* [1996] veröffentlichten: $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}(\lambda_0) = 10,0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. In der Erörterung zu Abb. 4.7(a) wurden bereits Zweifel an der Zuverlässigkeit dieses Meßwerts geäußert und begründet.

In einem weiteren Experiment ließen Cantrell *et al.* [1997] das Lampenlicht zunächst eine Luftmasse mit $\xi_{\text{O}_2} = 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ durchlaufen, bevor es auf die Absorptionsküvette mit dem Wasserdampf traf. Sie stellten dabei fest, daß $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ durch eine sauerstoffbedingte Veränderung der spektralen Photonendichte nicht beeinflusst wird. Der effektive Wasserdampf-Absorptionsquerschnitt kann also in jedem Fall mit $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}(\lambda_0)$ gleichgesetzt werden. Im folgenden wird für $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ der Wert $(7,1 \pm 0,2) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ verwendet.

4.6 Die effektiven O₂-Absorptionsquerschnitte

4.6.1 Abhängigkeit von der Sauerstoffsäule

Auf die Ozonausbeute eines O₂/O₃-Aktinometers hat der Sauerstoff-Absorptionsquerschnitt einen maßgeblichen Einfluß. Bei der Bestimmung dieser Größe für das VUV-Licht einer Hg-Lampe muß zwischen effektivem lokalen und integralen Sauerstoff-Absorptionsquerschnitt unterschieden werden. Aus der Transmission der Küvette bei einer bestimmten O₂-Säule wird gemäß Gleichung (4.6) der integrale Absorptionsquerschnitt bestimmt. In Abb. 4.9(a) sind einzelne Werte für $\sigma_{\text{O}_2}^{\text{int}}$ in Abhängigkeit von ξ_{O_2} aufgetragen. Die Meßreihe wurde mit Lampe Hg 10 bei den Standardbetriebsbedingungen ($I_L = 15 \text{ mA}$, N₂-Spülstrom = 0,3 L/min) durchgeführt. Deutlich ist zu erkennen, daß der integrale effektive Absorptionsquerschnitt mit wachsender Sauerstoffsäule abnimmt. Auch der Fehler der Meßwerte wird kleiner, je größer der Unterschied zwischen F_0 und $F_{\xi_{\text{O}_2}}$ ist. Die einzelnen Meßwerte für $\sigma_{\text{O}_2}^{\text{int}}$ werden sehr gut durch eine abfallende Exponentialfunktion wiedergegeben, die als gestrichelte Linie in den Graphen eingezeichnet ist. Diese Funktion vereinfacht die Ermittlung des lokalen effektiven Absorptionsquerschnitt nach Gleichung (4.8). Das Ergebnis, $\sigma_{\text{O}_2}^{\text{loc}}(\xi_{\text{O}_2})$, ist als durchgezogene Linie in Abb. 4.9(a) dargestellt. Stärker noch als die Funktion $\sigma_{\text{O}_2}^{\text{int}}(\xi_{\text{O}_2})$ fällt im untersuchten Bereich der lokale Absorptionsquerschnitt mit wachsender O₂-Säule ab. Eine solche Abhängigkeit wurde bei sämtlichen Meßreihen zu $\sigma_{\text{O}_2}^{\text{int}}$ und $\sigma_{\text{O}_2}^{\text{int}}$ für verschiedene Lampen und bei unterschiedlichen Betriebsparametern festgestellt. Wie bereits erwähnt, berechneten Lanzendorf *et al.* [1997] mit Hilfe von Gleichung (4.5) die Funktion $\sigma_{\text{O}_2}^{\text{loc}}(\xi_{\text{O}_2})$ aus einem Hg-Lampenspektrum. Sie stellten dabei ebenfalls eine Abnahme des effektiven lokalen Absorptionsquerschnitts mit wachsender Sauerstoffsäule fest. Das Phänomen erklärt sich aus der Tatsache, daß mit zunehmender Sauerstoffsäule die spektralen Photonendichte gerade bei den Wellenlängen stark abnimmt, bei denen $\sigma(\lambda)$ besonders groß ist.

Die Sauerstoffsäule wird durch die Länge l der Absorptionsstrecke und durch die O₂-Konzentration bestimmt. Im Kalibrierexperiment ist l durch den Radius des Quarzrohres vorgegeben. Änderungen der O₂-Konzentration durch geringfügige Schwankungen in Zusammensetzung und Dichte des Kalibriergases sind im allgemeinen vernachlässigbar. Zur Berechnung der vorgelegten OH-Konzentration wird daher der effektive lokale Sauerstoff-Absorptionsquerschnitt bei der Sauerstoffsäule $\xi'_{\text{O}_2} = 4,7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ benötigt. Aus Abb. 4.9(a) liest man ab: $\sigma_{\text{O}_2}^{\text{loc}}(\xi'_{\text{O}_2}) = 1,19 \times 10^{20} \text{ cm}^2$. Der Fehler dieses Wertes wurde auf

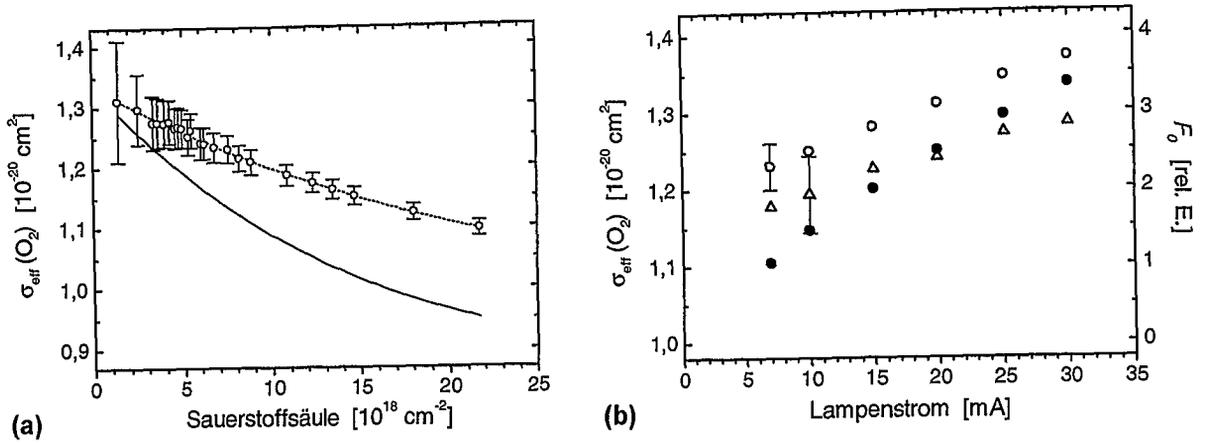


Abb. 4.9: Effektive integrale (\circ) und lokale (Δ) O_2 -Absorptionsquerschnitte für Lampe Hg 10 in Abhängigkeit (a) von ξ_{O_2} bei $I_L = 15 \text{ mA}$, (b) von I_L bei $\xi_{\text{O}_2} = 4,7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$. (---) an $\sigma_{\text{O}_2}^{\text{int}}$ angepaßte Exponentialfunktion; (—) daraus erhaltene Funktion für $\sigma_{\text{O}_2}^{\text{loc}}(\xi_{\text{O}_2})$. (\bullet) emittierte Photonenflußdichte in Abhängigkeit von I_L . Die eingezeichneten Fehlerbalken geben die 1σ -Vertrauensgrenze an.

$\pm 0,05 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ geschätzt. Typischerweise werden ca. 4 % der Lampenstrahlung an einer Glas-Luft-Grenzfläche reflektiert. Die Spiegelung erfolgt sowohl an der Innenseite als auch an der Außenseite des Quarzrohres. Somit trifft ein Anteil von ungefähr 8 % der Lampenstrahlung ein zweites Mal auf ein Gaspaket in der Rohrmitte. Dieser Anteil hat insgesamt die Sauerstoffsäule $3 \times \xi'_{\text{O}_2}$ durchlaufen. $\sigma_{\text{O}_2}^{\text{loc}}(3 \xi'_{\text{O}_2})$ ist um ca. 15 % kleiner als $\sigma_{\text{O}_2}^{\text{loc}}(\xi'_{\text{O}_2})$. Der effektiven lokalen Sauerstoff-Absorptionsquerschnitt wird durch diesen Effekt lediglich um $\sim 1 \%$ verringert. Auch der Einfluß mehrfach reflektierter Strahlung auf die Größe eines effektiven Sauerstoff-Absorptionsquerschnitts ist vernachlässigbar.

4.6.2 Abhängigkeit vom Lampenstrom

Es wurde bereits gezeigt, daß der Lampenstrom das Profil der 185-nm-Linie einer Hg-Lampe beeinflusst. Die Vermutung ist naheliegend, daß sich dieser Einfluß auch auf die Größe der effektiven Sauerstoff-Absorptionsquerschnitte auswirkt. Zur Untersuchung dieses Sachverhaltes wurde für die Lampe Hg 10 die Funktion $\sigma_{\text{O}_2}^{\text{int}}(\xi_{\text{O}_2})$ bei verschiedenen Lampenströmen vermessen und $\sigma_{\text{O}_2}^{\text{loc}}(\xi_{\text{O}_2})$ daraus abgeleitet. Die für die Kalibrierung des LIF-Instrumentes entscheidenden Querschnitte bei der Sauerstoffsäule ξ'_{O_2} sind in Abb. 4.9(b) in Abhängigkeit von I_L aufgetragen. An jeweils einem Wert sind die 1σ -Fehler von $\pm 0,03 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ für $\sigma_{\text{O}_2}^{\text{int}}$ und von $\pm 0,05 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ für $\sigma_{\text{O}_2}^{\text{loc}}$ eingetragen. Deutlich ist eine Zunahme der effektiven Querschnitte mit wachsender Stromstärke zu erkennen. Die Größe dieser Zunahme ist jedoch relativ klein. So liegen die Querschnitte für $I_L = 7 \text{ mA}$ nur um ca. 4 % unter denjenigen bei 15 mA. Eine weitere Verdoppelung der Stromstärke auf 30 mA vergrößert $\sigma_{\text{O}_2}^{\text{int}}$ um ca. 7 % und $\sigma_{\text{O}_2}^{\text{loc}}$ um ungefähr 5 %.

In Abb. 4.9(b) ist auch F_0 , der emittierte Photonenfluß, in Abhängigkeit vom Lampenstrom eingetragen. Die zugehörige Skala befindet sich an der rechten Ordinate. Bei kleinen Strömen ist die Strahlungsleistung annähernd proportional zu der Stromstärke. Über 15 mA nimmt die Steigung der Kurve $F_0(I_L)$ jedoch allmählich ab. Diese Ab-

φ	$\sigma_{\text{O}_2}^{\text{int}} [10^{-20} \text{ cm}^2]$	$\sigma_{\text{O}_2}^{\text{loc}} [10^{-20} \text{ cm}^2]$
0°	1,28 ± 0,03	1,21 ± 0,05
23°	1,29 ± 0,03	1,22 ± 0,05
46°	1,30 ± 0,03	1,23 ± 0,05
-26°	1,29 ± 0,03	1,23 ± 0,05
0°	1,28 ± 0,03	1,23 ± 0,05

z [mm]	$\sigma_{\text{O}_2}^{\text{int}} [10^{-20} \text{ cm}^2]$	$\sigma_{\text{O}_2}^{\text{loc}} [10^{-20} \text{ cm}^2]$
0	1,28 ± 0,03	1,21 ± 0,05
+9	1,41 ± 0,03	1,30 ± 0,05
-3	1,27 ± 0,03	1,22 ± 0,05
0	1,28 ± 0,03	1,23 ± 0,05

Tab. 4.2: Effektive O₂-Absorptionsquerschnitte für die Lampe Hg 10 bei verschiedenen Positionen; oben: bei Drehung der Lampe um den Winkel φ , $z = 0$ mm; unten: bei Verschiebung der Lampe um z , $\varphi = 0^\circ$. Alle Werte für $I_L = 15$ mA und $\xi_{\text{O}_2} = 4,7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$. Die Fehler geben die 1σ -Vertrauensgrenze an.

flachung bis hin zur fast vollständigen Sättigung der Strahlungsemission stellte auch Johnson [1971b] an seiner Quecksilber-Niederdrucklampe fest.

4.6.3 Abhängigkeit von der Lampenposition

Die abgestrahlte Lichtintensität einer Hg-Lampe ist weder über die Länge des Quarzkolbens noch in derjenigen Ebene konstant, die senkrecht zur Längsachse ihres Kolben steht (siehe Abs. 4.2.1). Im Kalibriersystem wird nur ein Ausschnitt der gesamten Emission von der Sammellinse erfaßt und in die Bestrahlungszone gelenkt. Die im folgenden beschriebenen Messungen gehen der Frage nach, ob der effektive lokale Sauerstoff-Absorptionsquerschnitt von der Position der Lampe im Experiment abhängig ist. z gebe Richtung und Betrag einer Verschiebung der Lampe in Richtung ihrer Längsachse an, φ den Winkel, um den die Lampe um ihre Längsachse gedreht sei. Die Ausgangsposition der Lampe sei durch $z = 0$ und $\varphi = 0$ gegeben. In Tab. 4.2 sind die gemessenen Werte von $\sigma_{\text{O}_2}^{\text{int}}$ und $\sigma_{\text{O}_2}^{\text{loc}}$ für die Lampe Hg 10 in der jeweils angegebenen Position aufgeführt. Dem oberen Teil der Tabelle ist zu entnehmen, daß eine Drehung der Lampe aus Ihrer Ausgangsposition um bis zu $\sim 45^\circ$ keine signifikanten Auswirkungen auf die effektiven Absorptionsquerschnitte hat. Der untere Teil der Tabelle zeigt die Ergebnisse bezüglich einer Verschiebung der Lampe aus ihrer Ausgangsposition. Hier nehmen die effektiven Querschnitte für $z = +9$ mm deutlich andere Werte an als in der Ausgangsposition. Eine weitere Bestimmung der effektiven Absorptionsquerschnitte in der Position (+9 mm, 180°) ergab: $\sigma_{\text{O}_2}^{\text{int}} = (1,46 \pm 0,03) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\sigma_{\text{O}_2}^{\text{loc}} = (1,33 \pm 0,05) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Auch für die gegenüberliegenden Abstrahlungsmaxima einer Hg-Lampe bei $\varphi = 0^\circ$ und $\varphi = 180^\circ$ sind die effektiven Absorptionsquerschnitte demnach verschieden. Die Position einer Lampe ist somit von entscheidender Bedeutung für die Größe der effektiven Absorptionsquerschnitte und ein wichtiger Betriebsparameter.

Datum	$\sigma_{\text{O}_2}^{\text{int}} [10^{-20} \text{ cm}^2]$	$\sigma_{\text{O}_2}^{\text{loc}} [10^{-20} \text{ cm}^2]$
23.01.98	$1,28 \pm 0,03$	$1,17 \pm 0,05$
27.01.98	$1,27 \pm 0,03$	$1,19 \pm 0,05$
26.02.98	$1,28 \pm 0,03$	$1,22 \pm 0,05$
09.03.98	$1,28 \pm 0,03$	$1,21 \pm 0,05$
09.03.98	$1,28 \pm 0,03$	$1,23 \pm 0,05$

Tab. 4.3: Effektive O_2 -Absorptionsquerschnitte für die Lampe Hg 10 an verschiedenen Tagen, alle Werte für $I_L = 15 \text{ mA}$, $\xi_{\text{O}_2} = 4,7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$. Die Fehler geben die 1σ -Vertrauensgrenze an.

4.6.4 Reproduzierbarkeit und Langzeitverhalten

In den Hg-Lampen ist Quecksilber in flüssiger Form enthalten. Es ist vorstellbar, daß im Dauerbetrieb dieses Quecksilber allmählich umgelagert wird. Über veränderte Transmissionseigenschaften könnte sich dies auf die effektiven Sauerstoff-Absorptionsquerschnitte auswirken. Ebenso ist zu überprüfen, ob sich die Betriebsparameter einer Lampe nach einer drastischen Veränderung so gut reproduzieren lassen, daß auch die effektiven Sauerstoff-Absorptionsquerschnitte ihre ursprüngliche Größe wieder annehmen.

Für die Lampe Hg 10 sind in Tab. 4.3 sämtliche Meßergebnisse für die effektiven O_2 -Absorptionsquerschnitte bei Standardbetriebsbedingungen aufgeführt. Der Zeitraum, in dem die Messungen stattfanden, erstreckt sich über mehr als sechs Wochen. In dieser Zeit war die Lampe mehr als 120 h in Betrieb. Lampenstrom, N_2 -Spülstrom und Position der Lampe wurden zwischen diesen Messungen mehrfach verändert. Weder die Werte für $\sigma_{\text{O}_2}^{\text{int}}$ noch die für $\sigma_{\text{O}_2}^{\text{loc}}$ in Tab. 4.3 lassen eine signifikante Veränderung in diesem Zeitraum erkennen. Es kann mit gutem Grund davon ausgegangen werden, daß auch während einer Feldmeßkampagne keine Veränderungen in den effektiven Absorptionsquerschnitten auftreten, da während einer solchen Kampagne die Lampe üblicherweise wesentlich weniger beansprucht wird als in dem oben genannten Zeitraum.

4.6.5 Absorptionsquerschnitte verschiedener Hg-Lampen

Die bisherigen Untersuchungen an den Absorptionsquerschnitten wurden mit der Lampe Hg 10 durchgeführt. Diese Lampe wurde während der ALBATROSS-Kampagne im Kalibrieraufbau eingesetzt. Den Absorptionsquerschnitten für das VUV-Licht der Lampe Hg 10 kommt daher im Rahmen dieser Arbeit eine besondere Bedeutung zu. Nichtsdestoweniger wurden auch an anderen Hg-Lampen Messungen durchgeführt. Die hierbei bestimmten effektiven O_2 -Absorptionsquerschnitte für die spezifischen Bedingungen der LIF-Kalibrierungen sind in Tab. 4.4 aufgeführt. Entsprechend der Tatsache, daß jede Lampe ihr eigenes VUV-Emissionsprofil hat, sind die effektiven O_2 -Absorptionsquerschnitte für jede Lampe verschieden. So unterscheiden sich die aufgelisteten Werte um bis zu 40 % im Falle des integralen und um bis zu 30 % im Falle des lokalen effektiven Absorptionsquerschnitts. Effektive O_2 -Absorptionsquerschnitte sind demnach nicht übertragbar und müssen für jede Lampe einzeln bestimmt werden.

Lampe	$\sigma_{\text{O}_2}^{\text{int}} [10^{-20} \text{ cm}^2]$	$\sigma_{\text{O}_2}^{\text{loc}} [10^{-20} \text{ cm}^2]$
Hg 02	1,15 ± 0,07	1,10 ± 0,1
Hg 04	1,21 ± 0,07	1,18 ± 0,1
Hg 05	1,52 ± 0,07	1,38 ± 0,1
Hg 06	1,56 ± 0,07	1,41 ± 0,1
Hg 07	1,51 ± 0,07	1,38 ± 0,1
Hg 08	1,38 ± 0,03	1,28 ± 0,05
Hg 10	1,28 ± 0,03	1,20 ± 0,05
Hg 20 ⁸	1,26 ± 0,03	1,19 ± 0,05

Tab. 4.4: Effektive O₂-Absorptionsquerschnitte für verschiedene Hg-Lampen. Mit Ausnahme von Hg 20 gelten alle Werte für $I_L = 15 \text{ mA}$, $\xi_{\text{O}_2} = 4,7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$. Die Fehler geben die 1σ -Vertrauensgrenze an.

4.7 Bewertung der O₂/O₃-Aktinometrie als Teil des Kalibrierverfahrens

Eine Vielzahl von Faktoren nimmt Einfluß auf die Größe des effektiven lokalen Sauerstoff-Absorptionsquerschnitt in einem Kalibrierexperiment. Die Wahl des Lampenexemplars und die Position der Lampe lassen sich leicht festlegen. Die Größe der entscheidenden Sauerstoffsäule ist im allgemeinen durch den Aufbau des Kalibriersystems fest vorgegeben. Von den weiteren Betriebsparametern übt der Lampenstrom den weitaus stärksten Einfluß auf die Größe der effektiven Absorptionsquerschnitte aus. Noch stärker ist jedoch sein Einfluß auf die emittierte Lichtintensität. Sie kann daher als empfindlicher Sensor für eine Veränderung der Betriebsbedingungen einer Hg-Lampe dienen. Ihre relative Größe sollte daher während einer Kalibrierung mit Hilfe eines Photodetektors erfaßt werden. In Abs. 4.6.4 wurde des weiteren gezeigt, daß sich mit den Betriebsparametern einer Lampe auch die effektiven Sauerstoff-Absorptionsquerschnitte jederzeit mit ausreichender Genauigkeit reproduzieren lassen. Zeitabhängige Veränderungen der effektiven Absorptionsquerschnitte wurden nicht beobachtet.

Zu Beginn dieses Kapitels wurde die Frage gestellt, ob die O₂/O₃-Aktinometrie auch im Feldbetrieb des Kalibriersystem einen verlässlichen Beitrag zur Bestimmung der vorgelegten Radikalkonzentration liefert. Mit den hier vorgestellten Ergebnissen kann diese Frage nun beantwortet werden. Wird die Aktinometrie mit der gebotenen Sorgfalt durchgeführt, wobei insbesondere die Betriebsbedingungen der verwendeten Hg-Lampe ständig kontrolliert werden müssen, so wird die Zuverlässigkeit dieser Methode durch die verschiedenen Abhängigkeiten des effektiven lokalen Sauerstoff-Absorptionsquerschnitts nicht beeinträchtigt. Dieser Querschnitt ist eine experimentspezifische Größe und muß für jeden Kalibrier Aufbau unter genau den Bedingungen, die während einer Kalibrierung im Feldbetrieb vorherrschen, bestimmt werden. Dieser Sachverhalt erschwert einen Vergleich unterschiedlicher Kalibriersysteme, die auf dem gleichen Prinzip beruhen. Es wäre daher wünschenswert, die Strahlungsmessung mit einer Methode überprüfen zu können,

⁸Die Lampe Hg 20 wird üblicherweise mit einem Strom von 22,6 mA betrieben und ist Eigentum des Instituts für die Chemie der Belasteten Atmosphäre, ICG-2, Forschungszentrum Jülich, D-52425 Jülich

bei der alle in die Berechnung eingehenden Größen unabhängig von dem speziellen Aufbau des Experimentes sind. Eine solche Methode wird im anschließenden Kapitel vorgestellt.

4.8 Korrektur älterer Meßdaten zur OH- und HO₂-Konzentration

Nahezu sämtliche Verfahren zur Kalibrierung von Radikalmeßgeräten beruhen auf der Photolyse von Wasserdampf mit Hilfe der 185-nm-Linie einer Hg-Lampe. In diesem Kapitel wurde gezeigt, daß der bis heute empfohlenen Wert des entsprechenden Wasserdampf-Absorptionsquerschnitts, $5,5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, als falsch angesehen werden muß. In Übereinstimmung mit weiteren Arbeiten wurde für diese Größe der Wert $7,1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ gemessen. Dies hat zur Folge, daß im allgemeinen die erzeugte Radikalkonzentration bisher unterschätzt und die Empfindlichkeit der Meßgeräte somit überschätzt wurde. Sämtliche Konzentrationswerte, die bis heute mit einem so kalibrierten Gerät gemessen wurden, müssen daher um den Faktor 0,77 korrigiert werden.

Wurde die Flußdichte der photolysierenden Strahlung während des Kalibriervorgangs mit Hilfe eines O₂/O₃-Aktinometers bestimmt, so ist eine weitere Korrektur zu berücksichtigen. Von den meisten Arbeitsgruppen wurde für den Sauerstoff-Absorptionsquerschnitt der Wert $0,88 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ verwendet (Schulz *et al.* [1995], Aschmutat *et al.* [1994]), der einer Arbeit von Washida *et al.* [1971] entnommen wurde. In diesem und dem vorhergehendem Kapitel wurde jedoch dargelegt, daß zur Berechnung der Ozonproduktion der lokale effektive Absorptionsquerschnitt $\sigma_{\text{O}_2}^{\text{loc}}$ eingeführt werden muß. Dieser ist von der Sauerstoffsäule, dem Lampenexemplar und seinen Betriebsbedingungen abhängig. Die Verwendung eines Literaturwertes ist hier also nicht zulässig. Eine nachträgliche Korrektur älterer Kalibrierungen ist schwierig. Nur in seltenen Fällen läßt sich der lokale effektive Absorptionsquerschnitt nachträglich bestimmen. Als Beispiel hierfür sei die Überprüfung der OH-Konzentrationswerte erwähnt, die während der POPCORN-Kampagne im Sommer 1994 mit einer Vorgängerversion des LIF-Instrumentes in Mecklenburg-Vorpommern gemessen wurden (Holland *et al.* [1998]). Bei den damaligen Kalibrierungen waren die Betriebsparameter der verwendeten Hg-Lampe identisch mit den hier beschriebenen Standardbedingungen. Jedoch konnte den Aufzeichnungen zur POPCORN-Kampagne nicht entnommen werden, welche der in Tabelle 4.4 aufgelisteten Lampen eingesetzt wurde. Jeder für $\sigma_{\text{O}_2}^{\text{loc}}(\xi'_{\text{O}_2})$ eingetragene Wert kommt damit in Frage und je nach Lampe nimmt $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}/\sigma_{\text{O}_2}^{\text{loc}}$, das entscheidende Verhältnis der Absorptionsquerschnitte, einen Werte zwischen 5,0 und 6,5 an. Der ursprünglich verwendete Wert betrug 6,25. Der Korrekturfaktor befindet sich innerhalb eines Bereiches von 0,8 bis 1,04. Zu dieser Unsicherheit gesellt sich ein Fehler von 5 %, der sich aus den abgeschätzten Fehlern der Querschnittsmessungen ergibt. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erzielten Ergebnisse liefern somit einen wichtigen Beitrag zur Ermittlung und Bewertung der OH-Konzentrationswerte, die während der POPCORN-Kampagne mit dem LIF-Instrument gemessen wurden (Lanzendorf *et al.* [1997], Hofzumahaus *et al.* [1997]).

Kapitel 5

Das N₂O/NO-Aktinometer

Ein Vergleich unterschiedlicher Kalibriersysteme, die auf der Photolyse von Wasserdampf und Sauerstoff basieren, wird durch die Abhängigkeit des effektiven Sauerstoff-Absorptionsquerschnitts von dem jeweiligen experimentellen Aufbau und den Versuchsbedingungen erschwert. In den vorherigen Kapiteln wurde bereits mehrfach darauf hingewiesen, daß der Absorptionsquerschnitt von Distickstoffoxid nahezu konstant über den Wellenlängenbereich der VUV-Emission einer Hg-Lampe ist. Jener Nachteil entfällt daher bei einem System, daß die Photolyse von N₂O zur Strahlungsmessung verwendet. Ein solches Aktinometer wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelt und soll in diesem Kapitel vorgestellt werden. Zunächst werden die zugrundeliegenden photochemischen Prozesse und der Aufbau des Experimentes erläutert. Breiten Raum nimmt die Schilderung der Untersuchungsergebnisse zur N₂O/NO-Aktinometrie ein. Hierbei wird insbesondere auf die Abhängigkeit der Mischungsverhältnisse der Photolyseprodukte von der N₂O-Konzentration im Kalibriergas und von dem Volumenfluß des Gasgemisches eingegangen. Das System bietet des weiteren die Möglichkeit, den Profilkfaktor mit hoher Genauigkeit zu ermitteln. Den Abschluß dieses Kapitels bildet ein Vergleich zwischen der herkömmlichen O₂/O₃-Aktinometrie und dem neu entwickelten N₂O/NO-Verfahren.

5.1 Prinzip des N₂O/NO-Aktinometers

Bei der Kalibrierung eines Radikal-Meßgerätes mit Hilfe eines N₂O/NO-Aktinometers ist die Erzeugung der Radikale bei abgeschwächter VUV-Strahlung und die Bestimmung des Gerätesignals identisch mit dem in Kapitel 3 beschriebenen Verfahren. Auch der Aufbau und die Anordnung des Strömungsrohres und der Bestrahlungseinheit ist unverändert. Lediglich der zweite Schritt der Kalibrierung, die aktinometrische Messung der photolyisierenden Photonenflußdichte, ist unterschiedlich. Die synthetische Luft wird hierzu nicht mehr befeuchtet. Anstelle von Wasserdampf werden dem Kalibriergas nun wenige Prozent Distickstoffoxid zugemischt, dessen Photolyse die Grundlage der N₂O/NO-Aktinometrie bildet. Absorbiert ein N₂O-Molekül ein Photon der VUV-Strahlung einer Hg-Lampe, so spaltet es in ein Stickstoffmolekül und ein angeregtes Sauerstoffatom auf:



Neben dem Absorptionsquerschnitt σ_{N_2O} ist auch die Quantenausbeute dieser Reaktion, $\Phi_{5.1a}$, im Bereich des VUV-Lampenlichts unabhängig von der Wellenlänge. Zudem ist N_2O ebenso wie Wasserdampf und O_2 für das Licht der intensiven 254-nm-Linie einer Hg-Lampe transparent. $\Pi_{O(^1D)}^{5.1a}$, die Produktionsrate der $O(^1D)$ -Atome aus der Reaktion R 5.1 a, wird durch die folgende Gleichung beschrieben:

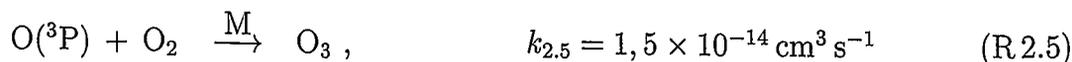
$$\Pi_{O(^1D)}^{5.1a} = [N_2O] \Phi_{5.1a} \sigma_{N_2O} F(\vec{x}) , \quad (5.1)$$

wobei F die Photonenflußdichte der VUV-Strahlung ist (siehe Abs. 3.3).

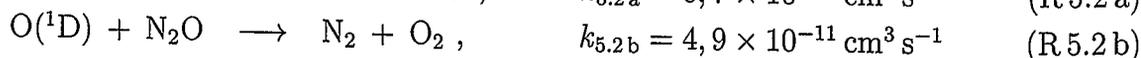
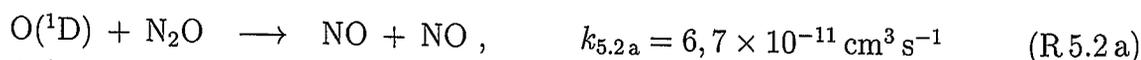
Wie bereits in Abschnitt 2.1 erläutert, gibt das angeregte Sauerstoffatom seine Energie bei Normaldruck nur in Stößen ab. Da das Kalibriergas zu ca. 98 % aus synthetischer Luft besteht, trifft der überwiegende Teil der erzeugten $O(^1D)$ -Atome auf N_2 - und O_2 -Moleküle:



Die angegebenen Geschwindigkeitskonstanten sind der Evaluierung von DeMore *et al.* [1997] entnommen. Wenn nicht anders vermerkt, gilt dies im folgenden für alle aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten. Die Werte beziehen sich auf eine Temperatur von 298 K, bei Dreierstoßreaktionen zudem auf einen Druck von 1013,25 hPa. Innerhalb weniger Hundertstel einer Millisekunde reagieren die einzelnen Sauerstoffatome weiter zu Ozon:



Stößt ein angeregtes Sauerstoffatom auf ein N_2O -Molekül, so können die zwei folgenden Reaktionen stattfinden:



Reaktion R 5.2 a stellt die wichtigste Quelle von NO_x in der Stratosphäre dar. Beide Reaktionen werden zur aktinometrischen Bestimmung von $J(O(^1D))$ ausgenutzt. Dabei wird ein Gemisch aus Ozon und Distickstoffoxid der Sonnenstrahlung ausgesetzt. Als Maß für die Menge der $O(^1D)$ -Atome, die bei der Photolyse des Ozons entstehen, wird entweder der nach Reaktion R 5.2 b gebildete Stickstoff (Bahe *et al.* [1979]) oder das gemäß Reaktion R 5.2 a erzeugte Stickoxid (Dickerson *et al.* [1979,1982]) nachgewiesen. Mit Chemilumineszenzdetektoren können NO -Konzentrationen mit hoher Empfindlichkeit gemessen werden. Auch im Falle des N_2O/NO -Aktinometers soll daher die erzeugte NO -Konzentration als Maß für die photolysierende Strahlung der Lampe verwendet werden. Die aufgeführten Reaktionspartner des $O(^1D)$ -Atoms liegen im Überschuß vor. Im Vergleich zur Bewegung eines Gaspakets im Quarzrohr des Kalibrierbaus ereignen sich die Nachfolgereaktionen der Photolyse quasi instantan. Bei einem typischen N_2O -Mischungsverhältnis von 2 % beträgt beispielsweise die Zeitkonstante der Reaktion R 5.2 b

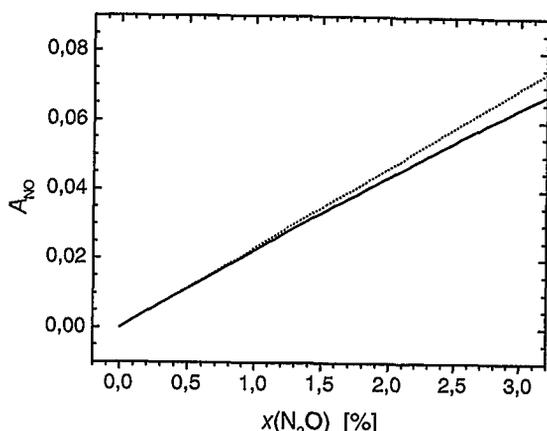


Abb. 5.1: NO-Verzweigungsverhältnis in Abhängigkeit vom N₂O-Mischungsverhältnis. (—) A_{NO} , (---) Tangente im Ursprung.

0,04 μ s. Die NO-Produktionsrate ist daher proportional zu der O(¹D)-Produktionsrate.

$$\Pi_{NO} = 2 A_{NO} \Pi_{O(^1D)}^{5.1a} \quad (5.2)$$

$$= 2 A_{NO} [N_2O] \Phi_{5.1a} \sigma_{N_2O} F(\vec{x}) \quad (5.3)$$

Der Proportionalitätsfaktor A_{NO} ist identisch mit dem NO-Verzweigungsverhältnis. Er ist definiert als das Verhältnis zwischen der Anzahl produzierter NO-Moleküle zu der Gesamtzahl der eingesetzten O(¹D)-Atome. A_{NO} wird bestimmt von den Konzentrationen der einzelnen Reaktionspartner und den Geschwindigkeitskonstanten der jeweiligen Reaktionen:

$$A_{NO} = \frac{k_{5.2a} [N_2O]}{k_{2.3} [N_2] + k_{2.4} [O_2] + k_{5.2} [N_2O]} \quad \text{mit } k_{5.2} = k_{5.2a} + k_{5.2b} \quad (5.4)$$

Auf Grund der Quotientenbildung können in diese Gleichung anstelle der Konzentrationen auch die Mischungsverhältnisse der jeweiligen Gase eingesetzt werden. Der Verlauf der Funktion $A_{NO}(x(N_2O))$, berechnet mit den von DeMore *et al.* empfohlenen Geschwindigkeitskonstanten, ist in Abb. 5.1 dargestellt. Für kleine N₂O-Mischungsverhältnisse ist das NO-Verzweigungsverhältnis linear abhängig von $x(N_2O)$.

Wie bei einer Kalibrierung mit Hilfe des O₂/O₃-Aktinometers findet auch im Falle der Verwendung des N₂O/NO-Aktinometers die Bestimmung der Konzentration des Photolyseproduktes in der leicht zugänglichen Abluft statt, die an der Düse der LIF-Meßzelle vorbeiströmt. Auch hier ist daher analog zur Gleichung (3.1) die Definition eines Profilmfaktors P_{NO} notwendig.

$$P_{NO} = \frac{[NO]_{Ab}}{[NO]_M}, \quad (5.5)$$

wobei $[NO]_{Ab}$ die NO-Konzentration in der Abluft und $[NO]_M$ die NO-Konzentration in dem Anteil des Kalibriergases bezeichnet, der durch die Düse des LIF-Instrumentes gesaugt wird.

Die Transmission der Lampenstrahlung innerhalb des Strömungsrohres ist durch die Änderung der Gaszusammensetzung in beiden Kalibrierschritten verschieden. Auf dem Weg zur Mitte des Quarzrohres schwächen Wasserdampf und Sauerstoff die VUV-Strahlung um den Faktor

$$e^{-(\sigma_{H_2O} [H_2O] + \sigma_{O_2}^{int} [O_2]) R_0}$$

ab, wobei R_0 den Radius des Rohres bezeichne. Während der N₂O/NO-Aktinometrie wird die Strahlung auf derselben Strecke um den Faktor

$$e^{-(\sigma_{\text{N}_2\text{O}} [\text{N}_2\text{O}] + \sigma_{\text{O}_2}^{\text{int}} [\text{O}_2]) R_0}$$

gedämpft. Die Änderung der Sauerstoffkonzentration zwischen beiden Kalibrierschritten ist vernachlässigbar klein. Gleiches gilt für $\sigma_{\text{O}_2}^{\text{int}}$, falls sich die Betriebsbedingungen der Lampe nicht unterscheiden. Unter der Voraussetzung, daß die Intensität der Strahlung vor Eintritt in das Quarzrohr konstant ist, gibt somit

$$e^{(\sigma_{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}] - \sigma_{\text{N}_2\text{O}} [\text{N}_2\text{O}]) R_0} \quad (5.6)$$

das Verhältnis der Photonenflüsse in der Rohrmitte zwischen beiden Kalibrierschritten an. Tatsächlich ist die letztere Voraussetzung jedoch nicht erfüllt. Zum einen ist die Abschwächungsküvette während der Radikalerzeugung mit N₂O befüllt, während der N₂O/NO-Aktinometrie wird sie jedoch mit transparentem Stickstoff durchspült, zum anderen unterliegt die Strahlungsemission der Hg-Lampe geringfügigen Schwankungen. Nach Austritt aus dem Quarzrohr wird die relative Intensität der VUV-Strahlung bekanntlich mit einem Photodetektor gemessen. Analog zur Darstellung auf Seite 26 bezeichne auch hier I das Signal des Detektors zur Zeit der eigentlichen OH-Kalibrierung und I' das Signal während der Aktinometrie. Multipliziert man diese Signale mit dem Faktor $e^{\sigma_{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}] (l_{\text{eff}} - R_0)}$ bzw. $e^{\sigma_{\text{N}_2\text{O}} [\text{N}_2\text{O}] (l_{\text{eff}} - R_0)}$, wobei l_{eff} die effektive Absorptionsstrecke im Quarzrohr sei (siehe Abs. 5.4.1), so erhält man eine Bezugsgröße für die Intensität der Lampenstrahlung in der Mitte des Quarzrohres. Der Faktor

$$\beta = I/I' \times e^{(\sigma_{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}] - \sigma_{\text{N}_2\text{O}} [\text{N}_2\text{O}]) (l_{\text{eff}} - R_0)} \quad (5.7)$$

beschreibt demnach das Verhältnis zwischen den Photonenflußdichten in der Rohrmitte während beider Kalibrierschritte. Der Quotient I/I' beträgt in etwa 0,01. Demgegenüber ist die Wirkung des exponentiellen Korrekturgliedes klein. In der Praxis weicht es nur um wenige Prozent von 1 ab, da die Absorptionsstrecke, $l_{\text{eff}} - R_0$, klein ist und sowohl die eingesetzten Mischungsverhältnisse im Kalibriergas als auch die Absorptionsquerschnitte von Wasserdampf und N₂O von gleicher Größenordnung sind.

Die Umstellung der Gaszusammensetzung zwischen den beiden Kalibrierschritten kann dazu führen, daß sich der Volumenfluß des Kalibriergases während der OH-Kalibrierung, Q_0 , um wenige Hundertstel von Q'_0 , dem Volumenfluß zur Zeit der Strahlungsmessung, unterscheidet. Bei einer laminaren Gasströmung ist die Strömungsgeschwindigkeit eines Gaspaketes proportional zum Volumenfluß. Die Zeit, die ein Gaspaket der photolysierenden Strahlung in der Bestrahlungszone ausgesetzt ist, ist wiederum antiproportional zur Strömungsgeschwindigkeit. Berücksichtigt man auch diesen Umstand, so erhält man in Analogie zu Gleichung (3.10) den folgenden Ausdruck zur Berechnung der vorgelegten OH-Konzentration bei einer Kalibrierung mittels Wasserdampfphotolyse und anschließender N₂O/NO-Aktinometrie:

$$[\text{OH}]_{\text{M}} = \frac{[\text{H}_2\text{O}] \Phi_{\text{OH}} \sigma_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{N}_2\text{O}] \Phi_{5.1\text{a}} \sigma_{\text{N}_2\text{O}}} \times \frac{1}{2 A_{\text{NO}}} \times \frac{1}{P_{\text{NO}}} \times \frac{Q'_0}{Q_0} \times \beta \times [\text{NO}]_{\text{Ab}} \quad (5.8)$$

Aus der Literatur sind die Werte der Geschwindigkeitskonstanten bekannt, die neben den entsprechenden Gaskonzentrationen in die Berechnung des Verzweungsverhältnisses A_{NO} eingehen, ebenso die Werte der Quantenausbeuten Φ_{OH} und $\Phi_{5.1\text{a}}$. Die Absorptionsquerschnitte von Distickstoffoxid und Wasserdampf bei einer Wellenlänge von 185 nm

wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit neu gemessen (siehe Kapitel 4). $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ beträgt $(7,1 \pm 0,2) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\sigma_{\text{N}_2\text{O}}$ beläuft sich auf $(1,38 \pm 0,02) \times 10^{-19} \text{ cm}^2$. Der Profilmfaktor P_{NO} ist abhängig vom Aufbau und den Betriebsbedingungen des Kalibriersystems. Er wird durch eine Labormessung ermittelt. Während der Radikalerzeugung wird die Feuchte des Kalibriergases mit einem Taupunkt hygrometer gemessen und das Signal des Photodetektors I aufgezeichnet. Alle übrigen Größen, die in Gleichung (5.8) eingehen, müssen während der $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}$ -Aktinometrie gemessen werden. Dies sind I' , die Konzentrationen von Sauerstoff, Stickstoff und Distickstoffoxid sowie die NO -Konzentration in der Abluft. Die Gasflüsse von synthetischer Luft und N_2O , die gemischt und in den Strömungsreaktor geleitet werden, werden mit Massenflußreglern eingestellt. Aus den Signalen dieser Regler sowie mittels einer Druck- und Temperaturmessung werden sowohl die O_2 -, N_2 - und N_2O -Konzentration als auch die Gasflüsse Q_0 und Q'_0 ermittelt.

Das N_2O -Mischungsverhältnis während der Strahlungsmessung sei gleich einem Wasserdampf-Mischungsverhältnis von 1,5 % während der Radikalerzeugung. Der Profilmfaktor P_{NO} betrage in erster Näherung 2. Mit $\Phi_{\text{OH}} = \Phi_{5.1\text{a}} = 1$, $A_{\text{NO}} = 3,3 \%$, $\beta = 0,01$ und $Q'_0 = Q_0$ erhält man gemäß Gleichung (5.8) die Relation:

$$[\text{NO}]_{\text{Ab}} \approx 25 \times [\text{OH}]_{\text{M}} \quad (5.9)$$

Während einer Kalibrierung des LIF-Instruments unter obigen Bedingungen beträgt die vorgelegte OH -Konzentration, $[\text{OH}]_{\text{M}}$, üblicherweise ca. $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$. Während der $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}$ -Aktinometrie erwartet man somit eine NO -Konzentration von ungefähr $25 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ in der Abluft. Dies entspricht einem Mischungsverhältnis von etwa 100 ppt. Ein derartiges NO -Mischungsverhältnis ist mit Chemilumineszenzdetektoren, deren Nachweisgrenze üblicherweise wenige ppt beträgt, gut meßbar.

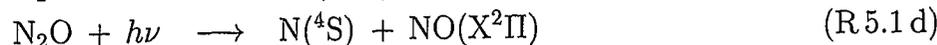
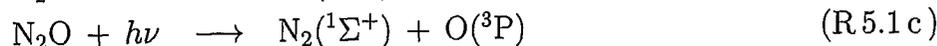
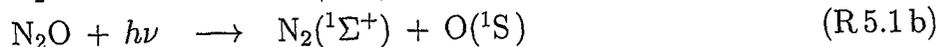
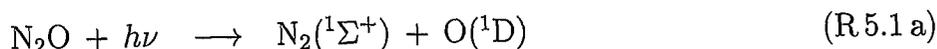
5.2 Nebenreaktionen

Im obigen Abschnitt wurden die Grundlagen des neuen Kalibrierverfahrens erläutert. Die erwartete NO -Konzentration liegt deutlich über der Nachweisgrenze empfindlicher Meßgeräte. Die Durchführbarkeit des neuen Verfahrens ist jedoch auch von der Antwort auf die Frage abhängig, ob sich Nebenreaktionen im $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}$ -Aktinometer auf die NO -Produktion in der Bestrahlungszone auswirken oder ob sie zu einer Veränderung der NO -Konzentration während des Transports zum NO -Meßgerät führen. Im folgenden werden zunächst alternative Dissoziationskanäle der N_2O -Photolyse erläutert. Anschließend wird auf die Bildung von Ozon und deren Folgen im $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}$ -Aktinometer eingegangen. Abs. 5.2.3 beschäftigt sich mit der Frage, ob Reaktionen der $\text{O}(^1\text{D})$ -Atome, die bisher nicht berücksichtigt wurden, zu einer merklichen Verschiebung des NO -Verzweignungsverhältnisses führen können. Abschließend werden weitere Nebenreaktionen diskutiert, die in keinen der bisher genannten Themenkreise hineinfallen.

5.2.1 Weitere Photodissoziationskanäle von N_2O

Das N_2O -Molekül ist im Grundzustand ($^1\Sigma$) ein lineares, unsymmetrisches Molekül. Die Dissoziationsenergie der ($\text{N}_2\text{—O}$)-Bindung beträgt 1,67 eV, die der (N—NO)-Bindung 4,99 eV. Absorbiert ein Molekül ein Lichtquant mit einer Wellenlänge von 185 nm –

dies entspricht einer Energie von 6,7 eV – so wird es in den Zustand (¹Δ) angehoben und spaltet sofort (Okabe [1978], Winter [1975]). Energetisch betrachtet sind dabei vier Reaktionskanäle möglich:



Die Spaltprozesse R 5.1 c und R 5.1 d sind jedoch spinverboten. Der Singulett-Zustand des N₂O-Moleküls korreliert nicht mit den Singulett- und Triplett- bzw. den Quartett- und Duplett-Zuständen der Spaltprodukte. Experimentell lassen sich auf Grund von immer vorhandenen Meßunsicherheiten nur Obergrenzen für die Quantenausbeuten $\Phi_{5.1c}$ und $\Phi_{5.1d}$ ermitteln. Einer eigenen Messung bei 185 nm zufolge, ist $\Phi_{5.1d}$ mit einer Wahrscheinlichkeit von 98 % kleiner als 0,0024 (siehe Abs. 5.5.1). Die bei dieser Spaltungsreaktion gebildeten Stickstoffatome reagieren nach einer der beiden folgenden Reaktionen weiter:



Wegen des sehr geringen NO-Mischungsverhältnisses ($x(\text{NO}) \ll 1$ ppb) käme im N₂O/NO-Aktinometer nur die Reaktion R 5.3 zum Tragen. Die Reaktion eines O(¹D)-Atoms über den Kanal R 5.1 d würde also stets zur Bildung von zwei NO-Molekülen führen. Wäre nun beispielsweise $\Phi_{5.1d} = 0,0024$, so würde bei einem N₂O-Mischungsverhältnis von 2 % dieser Sachverhalt zu einem Anstieg der NO-Produktion im Aktinometer um ca. 5,5 % führen.

Eine Obergrenze der Quantenausbeute $\Phi_{5.1c}$ läßt sich aus der Arbeit von Paraskevopoulos und Cvetanovic [1969] entnehmen: $\Phi_{\text{O}(^3\text{P})} < 0,03$, gemessen für $\lambda = 214$ nm. Diese Obergrenze ermittelten auch Scott *et al.* [1971] und Davidson *et al.* [1979] bei den Wellenlängen 229 nm und 214 nm. Die Obergrenze schließt dabei die Entstehung von O(³P)-Atomen über die weiter unten beschriebenen Reaktionen R 5.2 d und R 5.2 e ein. Simonaitis *et al.* [1972] ermittelten bei den Wellenlängen 185 nm und 214 nm den relativen Anteil der O(³P)-Produktion über die Kanäle R 5.1 c, R 5.2 d und R 5.2 e zu $0,02 \pm 0,02$.

Der Spaltprozess R 5.1 b bestimmt die Photolyse von N₂O bei einer Wellenlänge von ca. 130 nm. In diesem Fall erfolgt die Photolyse des N₂-Moleküls nicht über den Zustand (¹Δ), sondern über einen energiereichen (¹Σ)-Zustand. Die Quantenausbeute für die Bildung von O(¹S)-Atomen ist dann nahezu 1 (Black *et al.* [1975], McEwan *et al.* [1974]). Bei der hier entscheidenden Wellenlänge von 185 nm stellten Simonaitis *et al.* [1972] jedoch fest, daß $\Phi_{5.1b}$ wahrscheinlich gleich Null, sicherlich aber kleiner als 0,05 ist. Der (¹S)-Zustand des Sauerstoffatoms ist wie der (¹D)-Zustand metastabil und um 4,16 eV energiereicher als der Grundzustand. Mit einer natürlichen Lebensdauer von 0,76 s geht das O(¹S)-Atom unter Aussendung eines Photons der Wellenlänge 557 nm in den (¹D)-

Zustand über. Dieses grüne Licht ist Bestandteil nächtlicher Leuchterscheinungen in der oberen Atmosphäre. Bei einem Druck von 1013 mbar werden innerhalb weniger Mikrosekunden sämtliche $O(^1S)$ -Atome durch Stöße abgeregt. Die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von $O(^1S)$ mit Sauerstoff beträgt $k_{O(^1S)+O_2} = 2,6 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, diejenige der Reaktion mit N_2O $k_{O(^1S)+N_2O} = 2,6 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. In beiden Fällen wird ungefähr ein Drittel der $O(^1S)$ -Atome in $O(^1D)$ -Atome überführt, zwei Drittel gehen in den Grundzustand $O(^3P)$ über (Capetanakis *et al.* [1993], Slinger und Black [1978]). Eine Reaktion des $O(^1S)$ -Atoms mit Stickstoff findet hingegen nicht statt ($k_{O(^1S)+N_2} < 5 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, Stuhl und Welge [1969]).

5.2.2 Die Bildung von Ozon

Der weitaus größte Teil der photolytisch gebildeten $O(^1D)$ -Atome wird im N_2O/NO -Aktinometer durch Stöße mit O_2 - und N_2 -Molekülen deaktiviert. $O(^3P)$ -Atome reagieren mit O_2 sofort zu Ozon. A_{O_3} , das Verzweigungsverhältnis für die Bildung von Ozon, ist gegeben durch:

$$A_{O_3} = \frac{k_{2.3} [N_2] + k_{2.4} [O_2]}{k_{2.3} [N_2] + k_{2.4} [O_2] + k_{5.2} [N_2O]} \quad (5.10)$$

Im vorausgehenden Abschnitt wurde dargelegt, daß sowohl die Dissoziationskanäle R 5.1 b und R 5.1 c als auch die weiter unten vorgestellten Reaktionskanäle R 5.2 d und R 5.2 e allenfalls einen vernachlässigbar kleinen Beitrag zur $O(^3P)$ - und O_3 -Produktion im N_2O/NO -Aktinometer liefern. $\Pi_{O_3}^{5.1}$, die Produktionsrate des Ozons in einem Gaspaket auf Grund der Photolyse des N_2O , wird daher durch die folgende Gleichung beschrieben:

$$\Pi_{O_3}^{5.1} = \Phi_{5.1a} A_{O_3} \sigma_{N_2O} [N_2O] F(\vec{x}) \quad (5.11)$$

Vergleicht man diese Gleichung mit Gleichung (5.3), so erkennt man sofort, daß die Produktionsraten von O_3 und NO im Verhältnis $A_{O_3}/(2 A_{NO})$ zueinander stehen. Für kleine N_2O -Mischungsverhältnisse ist A_{O_3} quasi 1. Unter den Bedingungen des obigen Beispiels mit $x(N_2O) = 1,5 \%$ erwartet man daher auf Grund der N_2O -Photolyse ein Ozon-Mischungsverhältnis in der Abluft von ungefähr $15 \times x(NO)_{Ab} = 1,5 \text{ ppb}$.

Des weiteren führt die Spaltung von Sauerstoff durch das VUV-Licht der Hg-Lampe zur Bildung von Ozon. Für die entsprechende Ozonproduktionsrate gilt Gleichung (3.6). Die gesamte O_3 -Produktionsrate in einem Gaspaket im N_2O/NO -Aktinometer ergibt sich aus der Summe der einzelnen Bildungsrate:

$$\Pi_{O_3} = \left(\Phi_{O_3} \sigma_{O_2}^{loc}(\vec{x}) [O_2] + \Phi_{5.1a} A_{O_3} \sigma_{N_2O} [N_2O] \right) F(\vec{x}) \quad (5.12)$$

Das Verhältnis der O_3 -Produktionsraten beider Prozesse ist gegeben durch die Gleichung:

$$\frac{\Pi_{O_3}^{3.2}}{\Pi_{O_3}^{5.1}} = \frac{\Phi_{O_3} \sigma_{O_2}^{loc}(\vec{x}) [O_2]}{\Phi_{5.1a} A_{O_3} \sigma_{N_2O} [N_2O]} \quad (5.13)$$

Bei einem N_2O -Mischungsverhältnis von 1,5 % beträgt der Quotient $[O_2]/[N_2O]$ 13,5. Mit $\sigma_{O_2}^{loc} = 1,24 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $A_{O_3} \approx 1$ und $\Phi_{O_3}/\Phi_{5.1a} = 2$ erhält man für obiges Verhältnis der Produktionsraten den Wert 2,4. Der erwartete Wert des O_3 -Mischungsverhältnisses in der Abluft beläuft sich insgesamt auf $\sim 5 \text{ ppb}$ ($x(O_3)_{Ab} \approx (2,4 + 1) \times 1,5 \text{ ppb}$).

In dem Beispiel ergibt sich damit eine 50-fach höhere O_3 - als NO -Konzentration im N_2O/NO -Aktinometer.

Ein Teil der O_3 -Moleküle wird nach Reaktion R.2.1 durch die UV-Strahlung der Hg-Lampe in $O(^1D)$ -Atome und O_2 -Moleküle gespalten. Eine einfache Abschätzung kann die Frage beantworten, ob die Ozonphotolyse einen bedeutenden Beitrag zur $O(^1D)$ -Produktion im N_2O/NO -Aktinometer stellt. Nimmt man an, daß die Quantenausbeute der $O(^1D)$ -Bildung bei der Photolyse von Ozon für das Licht beider UV-Linien einer Hg-Lampe den Wert 1 hat, so kann die entsprechende $O(^1D)$ -Produktionsrate wie folgt berechnet werden:

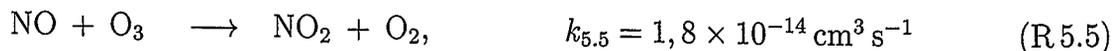
$$\Pi_{O(^1D)}^{2.1} = [O_3] (\sigma_{O_3}(254 \text{ nm}) F_{254 \text{ nm}} + \sigma_{O_3}(185 \text{ nm}) F_{185 \text{ nm}}) \quad (5.14)$$

Für die Ozon-Absorptionsquerschnitte gilt: $\sigma_{O_3}(185 \text{ nm}) = 6,2 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ und $\sigma_{O_3}(254 \text{ nm}) = 1,15 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ (Yoshino *et al.* [1993]). Mit Hilfe von Gleichung (5.1) kann nun das Verhältnis der $O(^1D)$ -Produktionsraten durch die Ozon- und N_2O -Photolyse bestimmt werden:

$$\frac{\Pi_{O(^1D)}^{2.1}}{\Pi_{O(^1D)}^{5.1a}} = \frac{x(O_3) (\sigma_{O_3}(254 \text{ nm}) F_{254 \text{ nm}}/F_{185 \text{ nm}} + \sigma_{O_3}(185 \text{ nm}))}{x(N_2O) \Phi_{5.1a} \sigma_{N_2O}(185 \text{ nm})} \quad (5.15)$$

Das Verhältnis der Photonenflußdichten $F_{254 \text{ nm}}/F_{185 \text{ nm}}$ hat den ungefähren Wert 9 (siehe Abs. 4.2.2). Während aller in den folgenden Abschnitten beschriebenen Experimente war das O_3 -Mischungsverhältnis stets kleiner als 20 ppb. Das N_2O -Mischungsverhältnis betrug üblicherweise ca. 2 %. Mit diesen Werten erhält man für das Verhältnis der $O(^1D)$ -Produktionsraten den Wert 8×10^{-4} . Gegenüber der N_2O -Photolyse ist somit die Ozonspaltung eine vernachlässigbar kleine $O(^1D)$ -Quelle.

Die mittlere Transportdauer des Gasgemisches von der Bestrahlungszone bis zu dem NO -Analysator betrug bei den Experimenten, die in den folgenden Abschnitten dargestellt werden, bis zu 3,2 s. Die Reaktion des NO mit Ozon könnte die NO -Konzentration in dieser Zeit ändern.



Im Kalibriergas liegt Ozon gegenüber NO im Überschuß vor. Bei einem Ozon-Mischungsverhältnis von 20 ppb beträgt die Zeitkonstante der Reaktion, $\tau_{5.5} = ([O_3] k_{5.5})^{-1}$, ~ 110 s. Nach 3,2 s hat die NO -Konzentration durch die Reaktion R.5.5 um ca. 3 % abgenommen. Bei der großen Mehrzahl der Versuche liegen jedoch die mittlere Ozonkonzentration und die mittlere Transportzeit deutlich unter den hier verwendeten Werten.

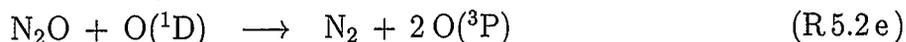
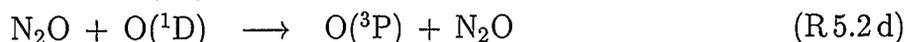
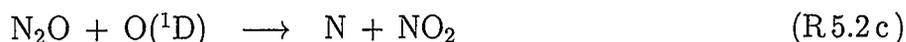
5.2.3 Andere Reaktionen der $O(^1D)$ -Atome

Zwei Reaktionskanäle für die Reaktion von $O(^1D)$ mit N_2O wurden bereits oben vorgestellt. Tatsächlich sind aber noch drei weitere Kanäle denkbar:

Spurengas	Mischungsverhältnis
N ₂	< 5 ppm
O ₂ + Ar	< 1 ppm
H ₂ O	< 1 ppm
NO	< 1 ppm ^{*)}
NO ₂	< 1 ppm ^{*)}
CO	< 1 ppm
CO ₂	< 1 ppm
CH ₄	< 0,1 ppm

Tab. 5.1: Herstellerangaben über die Obergrenzen von Beimengungen im Distickstoffoxid.

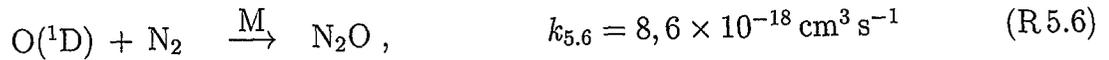
^{*)} Gemessene Mischungsverhältnisse: $x(\text{NO}) < 2 \text{ ppb}$, $x(\text{NO}_2) < 2 \text{ ppb}$.



Davidson *et al.* [1979] untersuchten die Verzweungsverhältnisse der einzelnen Kanäle. Mit ihren Ergebnissen, $k_{5.2c}/(k_{5.2a} + k_{5.2b}) < 5 \times 10^{-3}$ und $(k_{5.2d} + k_{5.2e})/(k_{5.2a} + k_{5.2b}) < 0,033$, zeigten sie, daß die Reaktionkanäle R 5.2 c, R 5.2 d und R 5.2 e allenfalls einen sehr kleinen Anteil an der Gesamtreaktion haben. Ihr Einfluß auf das Verzweungsverhältnis A_{NO} ist vernachlässigbar. Diese Ergebnisse befinden sich im Einklang mit den Resultaten von Scott *et al.* [1971]. Letztere stellten fest, daß das Verhältnis $k_{5.2c}/k_{5.2b}$ kleiner 5×10^{-3} ist. Auf den Beitrag der Reaktionskanäle R 5.2 d und R 5.2 e zur gesamten O(³P)- und Ozonproduktion im N₂O/NO-Aktinometer wurde bereits in den vorherigen Abschnitten eingegangen.

Während der N₂O/NO-Aktinometrie sind die Hauptbestandteile des Kalibriergases Stickstoff, Sauerstoff und N₂O. Daneben enthält es Spurengase, die entweder durch photochemische Reaktionen im Kalibriersystem entstehen, wie z. B. NO oder Ozon, oder in den Ausgangsgasen bereits enthalten sind. Die Angaben des Herstellers der synthetischen Luft zu den Obergrenzen für Beimengungen sind bereits in der Fußnote 1 auf Seite 21 wiedergegeben worden. Für Distickstoffoxid sind diese Angaben in Tabelle 5.1 aufgelistet. Meist liegen die tatsächlichen Mischungsverhältnisse der Verunreinigungen weit unter den vom Hersteller angegebenen Obergrenzen. So betrug nach eigenen Messungen das NO-Mischungsverhältnis in den hier verwendeten N₂O-Druckflaschen weniger als 2 ppb. Der NO₂-Gehalt lag ebenfalls unterhalb dieser Grenze (Brüning [1998]). In der verwendeten synthetischen Luft war weder NO noch NO₂ nachweisbar ($x(\text{NO}) < 10 \text{ ppt}$). Auf Grund der geringen Mischungsverhältnisse können Reaktionen der O(¹D)-Atome mit Spurengasmolekülen das Verzweungsverhältnis A_{NO} nicht beeinflussen. Der Anteil der Reaktion von O(¹D) mit Wasserdampf an allen O(¹D)-Reaktionen beträgt $3,6 \times 10^{-5}$, der Anteil der Reaktion mit Kohlendioxid $1,8 \times 10^{-6}$ und der Anteil der Reaktion mit Methan nur $4,9 \times 10^{-7}$. Dabei wurde für das

Mischungsverhältnis des jeweiligen Spurengases die vom Hersteller genannte Obergrenze verwendet. Die Reaktion von $O(^1D)$ mit Ozon ist hier ebenfalls bedeutungslos. Die Reaktion



wirkt sich auf Grund ihrer sehr kleinen Geschwindigkeitskonstanten nicht auf das NO-Verzweigungsverhältnis A_{NO} aus.

5.2.4 Weitere Reaktionen

CO_2 und CO sind als Beimengungen in den Ausgangsgasen enthalten. Bei der Photolyse dieser Verbindungen werden $O(^3P)$ -Atome gebildet. Der CO_2 -Absorptionsquerschnitt beträgt $2,9 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$ (Hudson und Kieffer [1975]), derjenige von CO ist sicherlich kleiner als $3,7 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$ (Thompson *et al.* [1963]). Vergleicht man diese Querschnitte und die Mischungsverhältnisse der Spurengase mit den jeweiligen Werten für Distickstoffoxid und Sauerstoff, so erkennt man sofort, daß die Photolyse von CO_2 und CO keine nennenswerte $O(^3P)$ -Quelle darstellt. Ebenso ist das NO_2 -Mischungsverhältnis in den verwendeten Gasen so gering, daß sich auch hier eine Abschätzung der NO-Produktion aus der Photolyse dieses Moleküls erübrigt.

Aus Messungen der O_3 -Produktion in dem Quarzrohr ist bekannt, daß die VUV-Photonenflußdichte in der Bestrahlungszone ca. $10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ beträgt, sofern die Strahlung nicht abgeschwächt ist. Aus dem Volumenfluß, dem Querschnitt des Quarzrohres sowie der Breite der Bestrahlungszone lassen sich die mittlere Strömungsgeschwindigkeit \bar{v} und die mittlere Bestrahlungsdauer $\bar{\tau}_S$ berechnen. Für den geringsten eingesetzten Volumenfluß von 5 L/min ergibt sich eine maximale mittlere Bestrahlungsdauer von 32 ms.

In synthetischer Luft können bis zu 5 ppm Wasserdampf enthalten sein. Mit Hilfe der Formel $x(OH)_{H_2O} = x(HO_2)_{H_2O} = \sigma_{H_2O} \Phi_{OH} x(H_2O) F \bar{\tau}_S$ und den oben genannten Werten kann abgeschätzt werden, daß die Mischungsverhältnisse der OH- und HO_2 -Radikale, die durch die Photolyse des Wasserdampfs gebildet werden, maximal 1 ppt betragen. Die Reaktion von Wasserdampf und $O(^1D)$ trägt zu einer Erhöhung des OH-Mischungsverhältnisses um maximal 0,3 ppt bei. Die Umsatzrate der Reaktion von NO mit OH oder HO_2 ist damit so klein, daß sie sich nicht auf die NO-Konzentration im N_2O/NO -Aktinometer auswirkt.

Methan wird durch das UV-Licht einer Hg-Lampe nicht gespalten ($\sigma_{CH_4} < 4 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$, Thompson *et al.* [1963]).

Zum Abschluß dieses Abschnitts soll die Fragestellung untersucht werden, ob sich das Mischungsverhältnis eines der Spurengase durch seine photolytische Zersetzung erheblich ändert. Eine erhebliche Änderung liege dann vor, wenn die Ausgangskonzentration des Stoffes X nach Passage der Bestrahlungszone um mehr als 3 % gesunken ist. Dies tritt dann ein, wenn nach der Formel $\sigma_X = -\ln(0,97)/(F \bar{\tau}_S)$ der Absorptionsquerschnitt des Gases größer als 10^{-14} cm^2 ist. Diese Bedingung ist weder beim NO-Molekül, dessen Absorptionsspektrum im Wellenlängenbereich von 135 nm bis 230 nm sehr fein gegliedert

ist (Minschwaner und Siskind [1993]), noch bei einem anderen der genannten Spurengase erfüllt.

5.3 Aufbau und Durchführung der Experimente

Die in Kapitel 3 beschriebene Kalibriereinheit ist auf die zuverlässige Herstellung einer definierten OH-Konzentration optimiert. Da das $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}$ -Aktinometer zur Messung der VUV-Strahlung im Kalibriersystem verwendet werden soll, bildet diese Einheit auch das Herzstück des Versuchsaufbaus, mit dem die $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}$ -Aktinometrie im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht wurde. Die Einheit wurde dazu um ein aufwendiges Analysesystem erweitert und die Gasversorgung entsprechend verändert. Abb. 5.2 stellt das neue System schematisch dar. Mit Hilfe zweier Massenflußregler¹ werden Gasgemische aus synthetischer Luft und Distickstoffoxid zusammengesetzt. Der Fehler des Gesamtflusses des Gasgemisches beträgt $\pm 0,3$ L/min, die Reproduzierbarkeit $\pm 0,08$ L/min. Das N_2O -Mischungsverhältnis läßt sich auf 3 % genau bestimmen. Die Reproduzierbarkeit beträgt hier ca. 0,3%. Zur Kalibrierung des NO-Analysators können dem Gasgemisch über einen dritten Massenflußregler zudem geringe Mengen eines Standardgemisches² zugesetzt werden. Die mit N_2O und/oder NO angereicherte synthetische Luft wird in den Strömungsreaktor der Kalibriereinheit geleitet und trifft nach Passage der Bestrahlungszone auf eine kegelförmige Düse mit einem Öffnungswinkel von 70° und einem Durchmesser von 0,8 mm. Auf Grund dieses vergleichsweise großen Durchmessers wird der gleiche Gasfluß, der üblicherweise durch die Einlaßdüse der LIF-Meßzelle strömt, bei einem wesentlich höheren Druck auf der Niederdruckseite erreicht. Erst dadurch gelingt die Messung der Ozonkonzentration auf der Niederdruckseite mit Hilfe der Absorption ultravioletten Lichts. Das durch die Düse strömende Gas wird im folgenden auch als Düsenluft bezeichnet. Sie kann über drei Kanäle weitergeleitet werden: a) über die Ventile V3 und V4 zu dem NO-Analysator, b) über die Ventile V3, V7 und V6 zum Ozon-Meßgerät oder c) über die Ventile V3 und V7 zu einer Membranpumpe. Die Massenflußregler MFR 4, MFR 5 und MFR 6 regeln den jeweiligen Gasstrom. Sie sind auf denselben Fluß von 1,0 L/min eingestellt. So ist gewährleistet, daß stets der gleiche Massenfluß durch die Düse dem gesamten Gasstrom entnommen wird. Das an der Düse vorbeiströmende Kalibriergas wird gesammelt und abgeleitet. Mit Hilfe der Signale des Drucksensors P1³ und eines Temperaturfühlers werden aus Massenflüssen Volumenflüsse sowie aus Mischungsverhältnissen Konzentrationen berechnet. Ein Teil der abströmenden Luft wird über die Ventile V5 und V4 dem NO-Meßgerät und/oder über die Ventile V5 und V6 dem Ozon-Meßgerät zugeführt. Der Aufbau der Verbindungen ermöglicht es, daß jeweils mit einem der beiden Spurengasmeßgeräte das durch die Düse strömende Gas und gleichzeitig mit dem anderen Gerät die Abluft analysiert wird. Es ist aber auch möglich, daß mit beiden Geräten gleichzeitig das Mischungsverhältnis der Photolyseprodukte in der Abluft bestimmt wird. In diesem Fall wird der Gasstrom durch die Düse über den oben beschriebenen Kanal c) von der Pumpe MP 3 aufrecht erhalten.

¹Die Massenflußregler sind Geräte der Baureihen 5850 TR und 5850 E (Hersteller: Brooks Instrument B.V., Veenendaal, Niederlande) sowie 1259 C (Hersteller: MKS Instruments, Inc., Andover, Ma., USA).

²Zusammensetzung: 2,63 ppm NO in N_2 , Hersteller: BOC Gases, Guildford, UK

³Die Drucksensoren sind Geräte der Baureihen Setra 205-2 (Hersteller: Setra Systems, Inc., Acton, Ma., USA) und Baratron 127 (Hersteller: MKS Instruments, Inc., Andover, Ma., USA).

Sämtliche Schlauchverbindungen in dem Aufbau sind möglichst kurz gewählt. Die mittlere Transportzeiten eines Gaspakets von der Bestrahlungszone bis zum Regelventil des Massenflußreglers MFR 4 kann nach folgenden Gleichungen bestimmt werden:

$$\bar{t}_{Ab} = \left(\frac{3,53 \text{ L/min}}{Q_0} + \frac{6,75 \text{ L/min}}{Q_0 - Q_D} + 0,84 \right) \times s \quad (5.16)$$

$$\bar{t}_D = \left(\frac{0,6 \text{ L/min}}{Q_0} + 0,9 \right) \times s \quad (5.17)$$

\bar{t}_{Ab} ist dabei die mittlere Transportzeit eines Gaspakets, das der Abluft entnommen wird, \bar{t}_D diejenige eines Gaspakets, das durch die Düse strömt. Q_0 ist der gesamte Volumenfluß des Kalibriergases, Q_D der Volumenfluß, der durch die Düse strömt. Mit $Q_0 = 20 \text{ L/min}$ und $Q_D = 1 \text{ L/min}$ erhält man $\bar{t}_{Ab} = 1,4 \text{ s}$ und $\bar{t}_D = 0,93 \text{ s}$. Jenseits des Regelventils des Massenflußreglers MFR 4 ist der Druck so weit herabgesetzt, daß Reaktionen der Spurengase untereinander auf Grund der stark verminderten Konzentrationen quasi nicht mehr stattfinden.

Der NO-Analysator ist der Umbau eines kommerziell erhältlichen Geräts⁴. Die Veränderungen wurden von Rohrer und Brüning vorgenommen und beschrieben [1999]. Das Meßprinzip wurde von Drummond *et al.* [1985] ausführlich vorgestellt. Der zu untersuchenden Luft wird Sauerstoff zugegeben, der zuvor in einem internen Ozonisator mit Ozon angereichert wurde. NO-Moleküle reagieren mit dem Ozon, wobei neben NO_2 -Molekülen im Grundzustand auch elektronisch angeregte NO_2 -Moleküle entstehen. Diese können ihre Energie entweder in Stößen oder durch Aussendung von Strahlung abgeben ($590 \text{ nm} < \lambda < 2800 \text{ nm}$). Durch Absenkung des Druckes in der Analyse kammer auf ca. 10 hPa kann die Ausbeute an Chemilumineszenzphotonen erhöht werden. Sie werden mit Hilfe eines Photoelektronenvervielfachers gezählt. Nach Abzug eines Untergrundes ist die Zählrate proportional zur Konzentration der NO-Moleküle in der Reaktions kammer, da bei der Reaktion Ozon im Überschuß vorliegt. Über eine Kalibrierung wird der Proportionalitätsfaktor zwischen der Zählrate und dem NO-Mischungsverhältnis in der zu untersuchenden Luft ermittelt. Die Untergrundzählrate wird bestimmt, indem das Gasgemisch zeitweise durch ein Vorvolumen geleitet wird. Während der Aufenthaltszeit klingt die NO-bedingte Emissionsrate ab. Aus der Genauigkeit der Kalibrierung, der jeweiligen Zählrate und Integrationszeit sowie aus der Höhe des Untergrundsignals ergibt sich der Fehler einer NO-Messung. Bei den hier durchgeführten Versuchen betrug dieser Fehler ca. 2,5 ppt. Die Empfindlichkeit des Instruments ist geringfügig abhängig vom N_2O -Mischungsverhältnis in der zu untersuchenden Luft. So führte ein N_2O -Mischungsverhältnis von 2 % zu einer Abnahme der Empfindlichkeit um ebenfalls 2 %. Diese Abnahme wurde bei der Auswertung entsprechender Messungen berücksichtigt. Sie ist vermutlich auf Deaktivierungsstöße zwischen den angeregten NO_2 -Molekülen und N_2O -Molekülen zurückzuführen.

An dem Ozon-Meßgerät (siehe Fußnote 5 auf Seite 24) wurden ebenfalls einige Veränderungen vorgenommen. Um einen raschen Gasaustausch in den Meßküvetten des Gerätes sicherzustellen, bedarf es eines Volumenstromes von 2 L/min. Da jedoch durch die Düse nur ein einheitlicher Massenfluß von 1 L/min strömen soll, muß der Druck in dem Gerät halbiert werden. Zu diesem Zweck wurde die interne Pumpe des Meßgerätes

⁴Modell: CLD 770 AL ppt, Hersteller: Eco Physics AG, CH-8635 Dürnten

stillgelegt und durch die leistungsfähigere Pumpe MP 2 ersetzt. Über ein Regelventil und die Drucksensoren P3 und P4 wird der Druck im Gerät auf dem gewünschten Wert konstant gehalten. Mit Hilfe eines Ozon-Kalibriergeräts⁵, der Gasflüsse mit definierten Ozon-Mischungsverhältnissen zur Verfügung stellt, wurde die O₃-Empfindlichkeit des neuen Meßsystems bestimmt. Erwartungsgemäß betrug sie die Hälfte des ursprünglichen Wertes. Die Ozonmessung während der Versuche zur N₂O/NO-Aktinometrie erfolgten mit einer Genauigkeit von $\sim 0,4$ ppb.

Sowohl für NO als auch für Ozon wurde untersucht, ob die Durchleitung der Spurengase durch das Kalibriersystem über die verschiedenen Gasleitungen bis zu den Analysensystemen das Mischungsverhältnis verändert. Im Rahmen der Meßfehler konnten dabei keine Spurengasverluste festgestellt werden.

Das VUV-Licht in der Bestrahlungszone wurde mit Hilfe der Lampe Hg10 erzeugt. Um ein größeres Mischungsverhältnis der Photolyseprodukte NO und O₃ zu erreichen, wurde die Lampe mit einem Strom von $I_L = 20$ mA betrieben. Die effektiven lokale Sauerstoff-Absorptionsquerschnitt beträgt in diesem Fall: $\sigma_{O_2}^{loc}(\xi'_{O_2}) = (1,24 \pm 0,05) \times 10^{-20}$ cm². Die einzelnen Messungen zur NO- und O₃-Produktion im N₂O/NO-Aktinometer lassen sich in zwei Meßreihen einteilen, bei denen jeweils einer der Parameter $x(N_2O)$ und Q_0 konstant gehalten, der andere schrittweise variiert wurde. Jeder Schritt setzt sich aus vier Meßphasen zusammen. Während der ersten und vierten Phase wird die Strahlung der Hg-Lampe durch Befüllen der Küvette mit N₂O stark abgeschwächt. Dadurch sinkt das Mischungsverhältnis der Photolyseprodukte unter die Nachweisgrenzen der Detektoren. Diese Intervalle dienen zur Nullpunktbestimmung des NO- und O₃-Meßgeräts. Während der Phasen zwei und drei erfolgt die Photolyse des Distickstoffoxids und die Messung des O₃- und NO-Mischungsverhältnisses. Zwischen diesen Phasen wird die Stellung der Dreiwegehähne V3, ..., V7 so verändert, daß ein Wechsel der von den Meßgeräten untersuchten Luftmassen stattfindet. Die Signale sämtlicher Meßgeräte und Sensoren werden über einen Rechner aufgezeichnet.

⁵Modell: O₃ 41 M, Hersteller: Environnement S.A, F-78300 Poissy

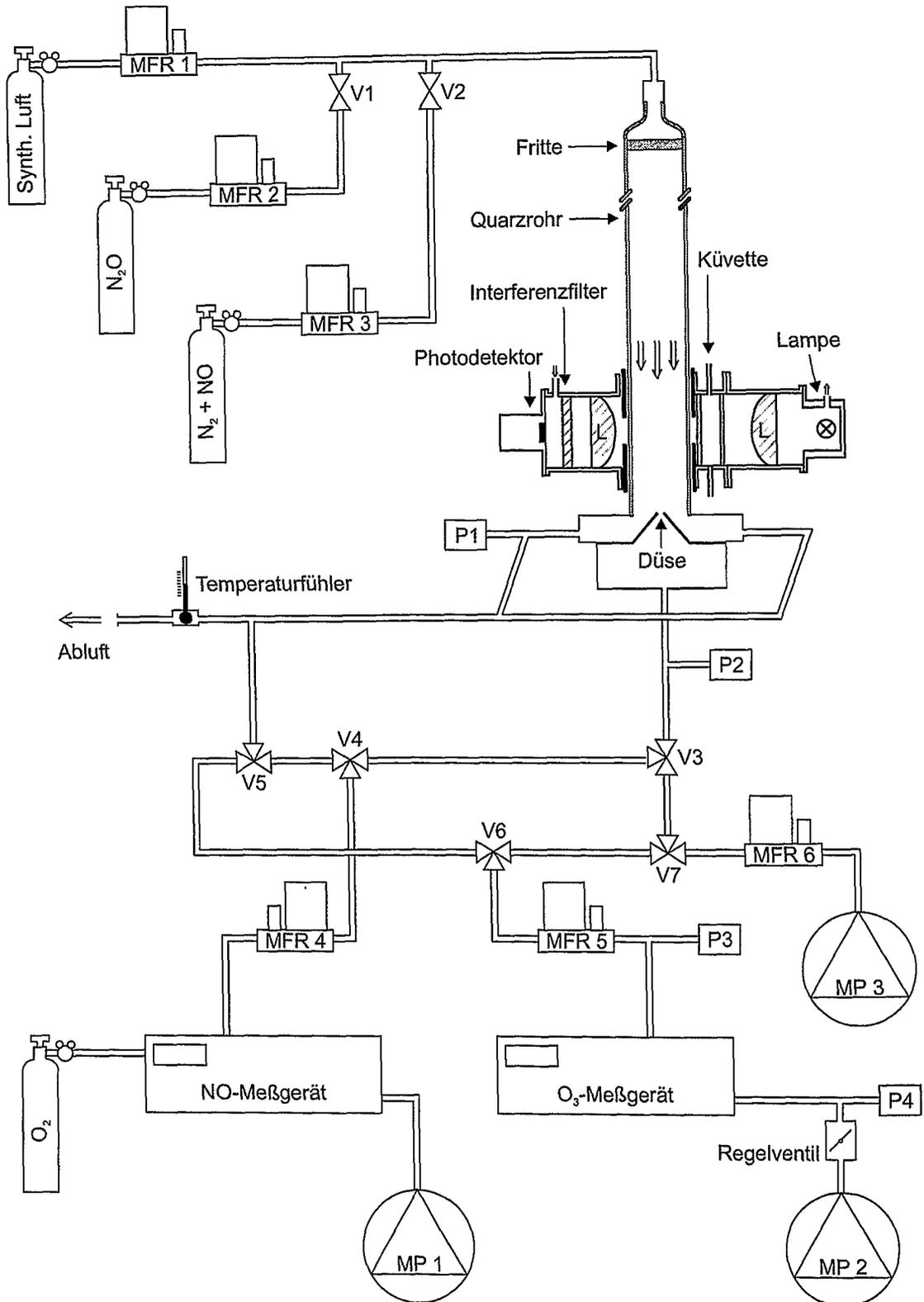


Abb. 5.2: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus während der N_2O/NO -Aktinometer-Messungen. MFR 1, ..., MFR 6: Massenflußregler; P1, ..., P4: Drucksensoren; V1, V2: Ventile, V3, ..., V7: Dreiwegehähne; MP1, ..., MP3: Membranpumpen; L: Linse; \Rightarrow : Strömungsrichtung des Kalibrierungsgases; \Rightarrow : N_2 -Spülstrom.

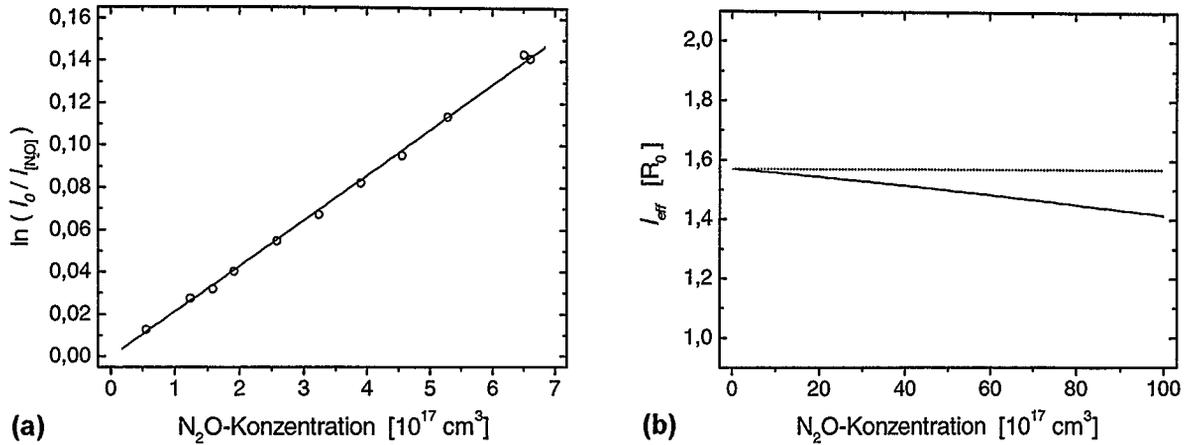


Abb. 5.3: (a) Messung der effektiven Absorptionslänge. (b) $l_{\text{eff}}([N_2O])$ berechnet nach Gleichung (5.22) und normiert auf $R_0 = 0,93 \text{ cm}$. Gestrichelte Linie: $l_{\text{eff}}^0 = \pi R_0/2$.

5.4 Meßergebnisse

5.4.1 Die effektive Absorptionslänge

Viele Faktoren beeinflussen den Strahlengang des Lampenlicht in der Bestrahlungszone. So ist die Hg-Lampe keine punktförmige Lichtquelle mit definierter Abstrahlcharakteristik. Nur begrenzt wird durch die plankonvexe Linse eine homogene Ausleuchtung und eine Parallelisierung der Lampenstrahlung erreicht. Zudem beugt die gewölbte Oberfläche des Quarzrohres insbesondere achsenferne Strahlen und reflektiert je nach Einfallswinkel unterschiedliche Anteile des Lichts. Eine exakte Berechnung des Strahlengangs und einer effektiven Absorptionslänge ist daher nicht möglich. Da der N_2O -Absorptionsquerschnitt sehr gut bekannt ist, bietet sich Distickstoffoxid als Absorber für eine experimentelle Bestimmung von l_{eff} an. Abwechselnd werden Stickstoff und ein N_2 - N_2O -Gemisch durch das Kalibrierrohr geleitet. Aus den Signalen des Photodetektors kann über die Gleichung

$$l_{\text{eff}} = \frac{1}{\sigma_{N_2O} [N_2O]} \ln \frac{I_0}{I_{[N_2O]}} \quad (5.18)$$

die effektive Absorptionslänge bestimmt werden, wobei I_0 das Detektorsignal bei reinem Stickstoff und $I_{[N_2O]}$ dasjenige bei einem Gasgemisch mit der N_2O -Konzentration $[N_2O]$ im Quarzrohr ist. Im Versuch wurden N_2O -Mischungsverhältnisse bis zu 2,7 % eingestellt. In Abb. 5.3(a) ist der negative natürliche Logarithmus der jeweiligen Transmission in Abhängigkeit von der N_2O -Konzentration aufgetragen. Die einzelnen Meßwerte liegen entlang einer Geraden, aus deren Steigung die effektive Absorptionslänge zu $l_{\text{eff}} = (1,56 \pm 0,1) \text{ cm}$ bestimmt werden kann. Den größten Einzelbeitrag zum Gesamtfehler steuert hier der systematische Fehler des N_2O -Mischungsverhältnisses bei.

Nur unter bestimmten Annahmen kann die effektive Absorptionslänge auch berechnet werden. Die Ausleuchtung im Raum vor dem Quarzrohr sei homogen und das Licht vollständig in eine Richtung parallelisiert. Ferner werden beim Auftreffen auf das Quarzrohr die Lichtstrahlen weder gebrochen noch reflektiert. Inhomogenitäten in der Aus-

leuchtung treten nur durch die Absorption der Strahlung im Rohr auf. Ein Lichtstrahl im Abstand y zur zentralen optischen Achse durchläuft dann im Absorbergas die Strecke

$$l(y) = 2 \sqrt{R_0^2 - y^2}. \quad (5.19)$$

(siehe Abb. 5.4). Die Strahlung wird dabei um den folgenden Faktor abgeschwächt:

$$\frac{F_{l(y)}}{F_0} = e^{-\sigma_{N_2O} [N_2O] l(y)} \quad (5.20)$$

Die effektive Abschwächung ergibt sich nun durch eine Mittelung über die gesamte Breite des Rohres. Dazu wird Gleichung (5.20) über den Rohrdurchmesser integriert und anschließend durch den Durchmesser dividiert:

$$e^{-\sigma_{N_2O} [N_2O] l_{\text{eff}}} = \frac{1}{2 R_0} \int_{-R_0}^{+R_0} e^{-2 \sigma_{N_2O} [N_2O] \sqrt{R_0^2 - y^2}} dy \quad (5.21)$$

$$\leadsto l_{\text{eff}} = \frac{-1}{\sigma_{N_2O} [N_2O]} \ln \left(\frac{1}{2 R_0} \int_{-R_0}^{+R_0} e^{-2 \sigma_{N_2O} [N_2O] \sqrt{R_0^2 - y^2}} dy \right) \quad (5.22)$$

Die Funktion $l_{\text{eff}}([N_2O])$ wurde mit den Werten $R_0 = 0,93 \text{ cm}$ und $\sigma_{N_2O} = 13,8 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ numerisch berechnet. Das Ergebnis ist in Abb. 5.3(b) normiert auf R_0 dargestellt. In dem Grenzfall, daß keine Absorption erfolgt, entspricht die effektive Absorptionslänge einer mittleren Breite des Rohres. l_{eff} ist dann die Breite eines Rechtecks, das die Fläche des Rohrquerschnitts (πR_0^2) und die Höhe des Rohrdurchmessers ($2 R_0$) hat. Durch diese Überlegung erhält man:

$$\lim_{[N_2O] \rightarrow 0} l_{\text{eff}} = l_{\text{eff}}^0 = \frac{\pi R_0}{2} \quad (5.23)$$

Dieser Grenzwert ist als gestrichelte Linie in Abb. 5.3(b) eingetragen. Dem Graphen kann entnommen werden, daß die Abhängigkeit der effektiven Absorptionslänge von der N_2O -Konzentration vergleichsweise schwach ist. Bei einer N_2O -Konzentration von 10^{19} cm^{-3} – das entspricht einem Mischungsverhältnis von 40 % – ist l_{eff} lediglich um $\sim 10 \%$ kleiner als der Grenzwert l_{eff}^0 . Während der Messung der effektiven Absorptionslänge betrug die N_2O -Konzentration im Quarzrohr maximal $6,7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Die für diese Konzentration berechnete effektive Absorptionslänge weicht um weniger als 0,5 % von l_{eff}^0 ab. Messung und Berechnung zeigen somit übereinstimmend, daß für N_2O -Mischungsverhältnisse unter 3% die Strahlungsabsorption im Rohr keinen nennenswerten Einfluß auf die Größe der effektiven Absorptionslänge hat. Es ist anzunehmen, daß dies auch für

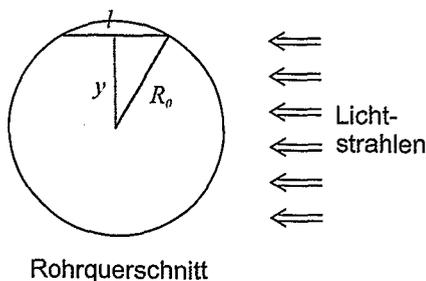


Abb. 5.4: Zeichnung zur Erläuterung von Gleichung (5.19). Die Absorptionsstrecke $l(y)$ entspricht der doppelten Länge der Kathete eines rechtwinkligen Dreiecks. Die Hypotenuse hat die Länge R_0 , die andere Kathete die Länge y .

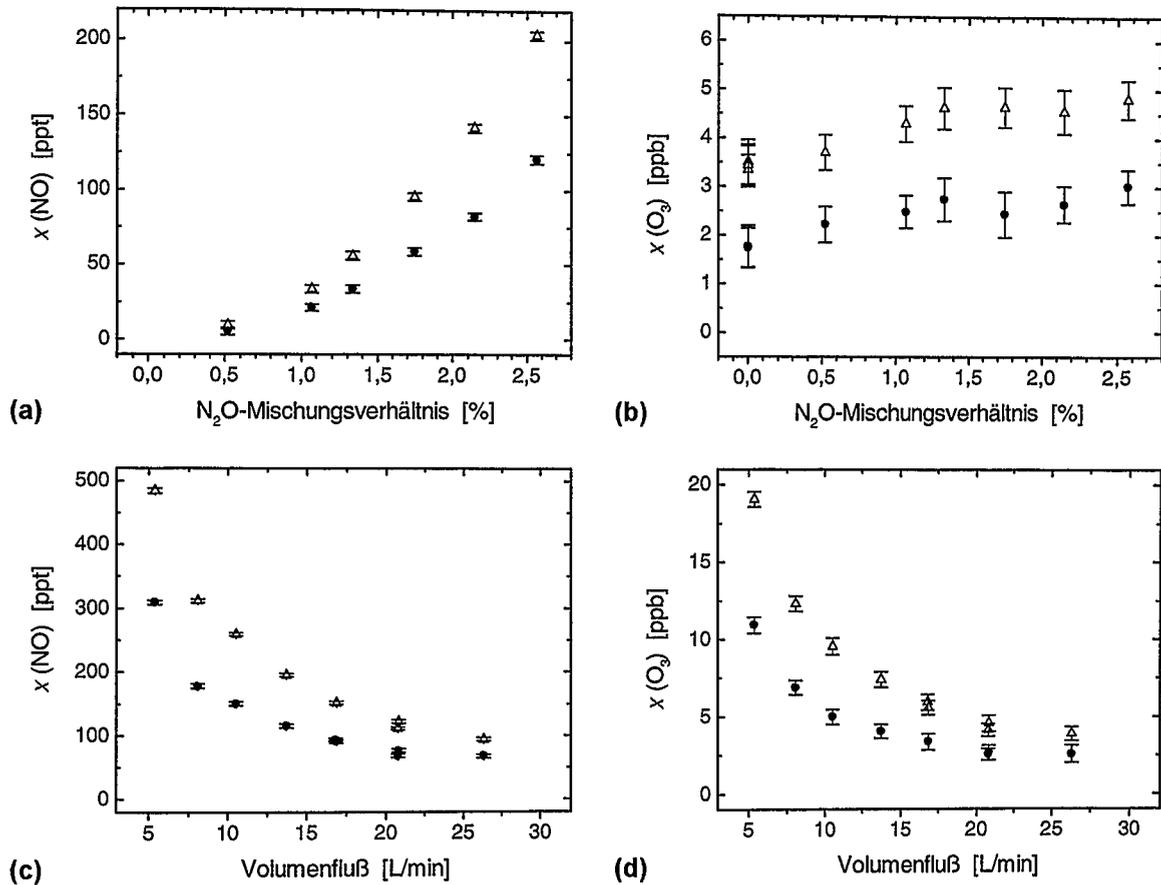


Abb. 5.5: NO- und O₃-Mischungsverhältnisse in der Abluft (Δ) und in der Düsenluft (●). (a) $x(\text{NO})$ und (b) $x(\text{O}_3)$ in Abhängigkeit vom N₂O-Mischungsverhältnis, $Q_0 = 20$ L/min, Meßreihe A; (c) $x(\text{NO})$ und (d) $x(\text{O}_3)$ in Abhängigkeit vom Volumenfluß des Gasgemisches, $x(\text{N}_2\text{O}) = 2$ %, Meßreihe B. Die Fehlerbalken geben die 1σ -Vertrauensgrenze an.

andere Größen gilt, bei denen über Eigenschaften des Strahlungsfeldes im Rohr gemittelt wird.

Die absolute Größe von l_{eff}^0 beträgt 1,46 cm. Berechnung und Messung weichen damit um ca. 6 % von einander ab. Angesichts der Fülle der getroffenen Annahmen und der Größe des Meßfehlers ist dies als eine gute Übereinstimmung zu werten. Der Sachverhalt, daß der gemessene Wert für l_{eff} größer ist als der berechnete Wert, entspricht der allgemeinen Erwartung, daß die Randbereiche des Rohrquerschnittes weniger stark ausgeleuchtet sind als der zentrale Bereich entlang der optischen Achse.

5.4.2 Meßwerte der NO- und O₃-Mischungsverhältnisse

Wie bereits oben erwähnt, lassen sich die Untersuchungen zur Spurengasproduktion im N₂O/NO-Aktinometer in zwei Meßreihen einteilen. U. a. wurde das N₂O-Mischungsverhältnis im Kalibriergas variiert. Mit dieser Variation ist eine Änderung der Transmission des Kalibriergases verbunden. Um eine bessere Vergleichbarkeit der Daten zu erzielen, wurden daher die gemessenen Werte der NO- und O₃-Mischungsverhältnisse in der Düsenluft auf eine einheitliche Photonenflußdichte in der Rohrmitte berichtigt. Dazu

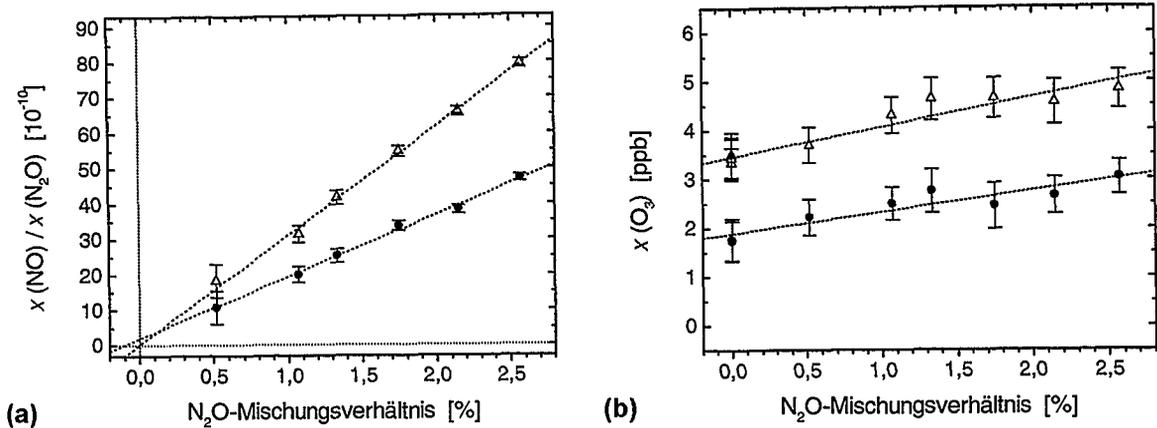


Abb. 5.6: (a) Quotient aus NO- und N_2O -Mischungsverhältnis in Abhängigkeit von $x(N_2O)$, (b) O_3 -Mischungsverhältnis in Abhängigkeit von $x(N_2O)$. Die eingezeichneten Geraden sind das Ergebnis linearer Regressionen. Alle Daten aus Meßreihe A, $Q_0 = 20$ L/min, (Δ) Messung erfolgte in der Abluft, (\bullet) Messung erfolgte in der Düsenluft. Die Fehlerbalken geben die 1σ -Vertrauensgrenze an.

wurden sie mit dem Faktor $I_0/I \times e^{-\sigma_{N_2O} [N_2O] (l_{eff} - R_0)}$ multipliziert, wobei I das Signal des Photodetektors während der Messung und I_0 ein Referenzsignal ist.

Näherungsweise kann die mittlere Photonenflußdichte im gesamten Rohrquerschnitt als diejenige betrachtet werden, die sich nach Passage der halben effektiven Absorptionslänge ergibt. Die in der Abluft gemessenen Mischungsverhältnisse wurden deshalb mit dem Faktor $I_0/I \times e^{-\sigma_{N_2O} [N_2O] l_{eff}/2}$ multipliziert. Die so korrigierten Meßwerte sind für die beiden Meßreihen A und B in Abb. 5.5 dargestellt. Während der Meßreihe A wurde das N_2O -Mischungsverhältnis schrittweise zwischen 0,5 % und 2,6 % variiert, der Volumenfluß des Gasgemisches betrug einheitlich 20 L/min. Zusätzlich wurde auch das O_3 -Mischungsverhältnis in dem Fall bestimmt, daß reine synthetische Luft durch das Kalibrierrohr geleitet wird. Während der Meßreihe B wurden verschiedene Volumenflüsse zwischen 5 L/min und 26 L/min eingestellt. Das N_2O -Mischungsverhältnis des Gasgemisches betrug dabei konstant 2 %.

Im folgenden kennzeichnet das Symbol (Δ) stets Daten, die aus Untersuchungen der Abluft gewonnen wurden. Entsprechende Größen erhalten den Index „Ab“. Das Symbol (\bullet) hingegen wird für Daten verwendet, die auf Messungen in der Düsenluft zurückzuführen sind. Größen erhalten hier ohne weitere Erläuterung den Index „M“.

5.5 Diskussion der Meßwerte

5.5.1 NO-Mischungsverhältnis in Abhängigkeit vom N_2O -Mischungsverhältnis

Gleichung (5.3) gibt die NO-Produktionsrate in einem Gaspaket auf Grund der Reaktionen R 5.1 a und R 5.2 a an. Soll auch der Dissoziationskanal R 5.1 d berücksichtigt

werden, so muß Gleichung (5.3) umgeschrieben werden zu:

$$\Pi_{\text{NO}} = (2 \Phi_{5.1d} + 2 \Phi_{5.1a} A_{\text{NO}}) [\text{N}_2\text{O}] \sigma_{\text{N}_2\text{O}} F(\vec{x}) \quad (5.24)$$

Es wurde gezeigt, daß der Verlust an NO-Molekülen auf dem Weg von ihrer Erzeugung zum Chemilumineszenzdetektor sowie weitere mögliche NO-Quellen im Strömungsreaktor vernachlässigbar klein sind. Gleichung (5.24) beschreibt daher die Änderung der NO-Konzentration in einem Gaspaket: $\Pi_{\text{NO}} = d[\text{NO}]/dt$. Eine Integration dieser Gleichung über die Zeit, in der das Gaspaket die Bestrahlungszone durchströmt, ergibt die produzierte NO-Konzentration. Übertragen auf Mischungsverhältnisse, erhält man so:

$$x(\text{NO}) = (\Phi_{5.1d} + \Phi_{5.1a} A_{\text{NO}}) 2 x(\text{N}_2\text{O}) \sigma_{\text{N}_2\text{O}} \int F(\vec{x}) dt, \quad (5.25)$$

Im Falle der Meßreihe A ist der Volumenstrom und damit die Bestrahlungszeit konstant gehalten worden. Die Meßwerte wurden zudem auf eine einheitliche Photonenflußdichte korrigiert. Die Bestrahlungsdosis $D = \int F(\vec{x}) dt$ ist somit für die Meßwerte der Meßreihe A eine Konstante, die lediglich davon abhängig ist, ob das Mischungsverhältnis in der Düsenluft oder in der Abluft untersucht wurde. Für kleine N_2O -Mischungsverhältnisse ist A_{NO} in guter Näherung proportional zu $x(\text{N}_2\text{O})$:

$$A_{\text{NO}} \approx c \times x(\text{N}_2\text{O}), \quad \text{mit } c = \frac{k_{5.2a}}{k_{2.3} x(\text{N}_2) + k_{2.4} x(\text{O}_2)} \quad (5.26)$$

Setzt man diese Näherungen in Gleichung (5.25) ein und dividiert durch $x(\text{N}_2\text{O})$ so erhält man eine Geradengleichung:

$$\frac{x(\text{NO})}{x(\text{N}_2\text{O})} \approx 2 \Phi_{5.1d} \sigma_{\text{N}_2\text{O}} D + 2 c \Phi_{5.1a} \sigma_{\text{N}_2\text{O}} D x(\text{N}_2\text{O}) \quad (5.27)$$

In Abb. 5.6(a) ist nun für die Meßwerte von Meßreihe A der Quotient aus $x(\text{NO})$ und $x(\text{N}_2\text{O})$ in Abhängigkeit vom N_2O -Mischungsverhältnis aufgetragen. An diese Daten wurden durch lineare Regression zwei Geraden der Form $y = mx + b$ angepaßt. Die Regression ergab im Einzelnen:

$$\begin{aligned} m_{\text{M}} &= (17,4 \pm 0,8) \times 10^{-8}, & b_{\text{M}} &= (2,0 \pm 1,7) \times 10^{-10}, \\ m_{\text{Ab}} &= (30,7 \pm 0,7) \times 10^{-8}, & b_{\text{Ab}} &= (0,3 \pm 1,4) \times 10^{-10}. \end{aligned}$$

Die eingetragenen Daten werden sehr gut von diesen Geraden beschrieben. Ein Vergleich der Koeffizienten ergibt:

$$m = 2 c \Phi_{5.1a} \sigma_{\text{N}_2\text{O}} D, \quad b = 2 \Phi_{5.1d} \sigma_{\text{N}_2\text{O}} D \quad \leadsto \quad \Phi_{5.1d} = \frac{\Phi_{5.1a} c b}{m} \quad (5.28)$$

Die Proportionalitätskonstante c hat den Wert 2,32. Mit $\Phi_{5.1a} \approx 1$ erhält man so:

$$\Phi_{5.1d}^{\text{Ab}} = (0,2 \pm 1,0) \times 10^{-3}, \quad \Phi_{5.1d}^{\text{M}} = (2,7 \pm 2,3) \times 10^{-3} \quad (5.29)$$

Der gewichtete Mittelwert beider Messungen beträgt $\Phi_{5.1d} = (0,6 \pm 0,9) \times 10^{-3}$. Der Fehler gibt die 1σ -Vertrauensgrenze an. Mit einer Wahrscheinlichkeit von 98 % ist die

Quantenausbeute des spinverbotenen Dissoziationskanals R 5.1 d somit kleiner als 0,0024 ($\lambda = 185$ nm). Eine Obergrenze für $\Phi_{5.1d}$ wurde auch von anderen Autoren bestimmt. Preston und Barr [1971] stellten bei den Wellenlängen 223 nm, 214 nm und 185 nm fest, daß $\Phi_{5.1d}$ kleiner als 0,01 ist. Greenblatt und Ravishankara [1990] zeigten bei einer Wellenlänge von 194 nm, daß $\Phi_{5.1d}$ mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % kleiner als 0,008 ist. Mit Hilfe der hier beschriebenen Messungen konnte somit die Obergrenze für $\Phi_{5.1d}$ (185 nm) auf ein Viertel des Wertes gesenkt werden, der in älteren Arbeiten genannt wird.

5.5.2 O_3 -Mischungsverhältnis in Abhängigkeit vom N_2O -Mischungsverhältnis

Im N_2O/NO -Aktinometer wird Ozon bekanntlich sowohl durch die Photolyse des Sauerstoffs als auch durch die Spaltung von N_2O erzeugt. Da Verluste und weitere Quellen vernachlässigt werden können, erhält man durch Integration der Gleichung (5.12) über die Bestrahlungsdauer den folgenden Ausdruck für das O_3 -Mischungsverhältnis in einem Gaspaket:

$$x(O_3) = \left(\Phi_{O_3} \sigma_{O_2}^{loc}(\bar{x}) x(O_2) + \Phi_{5.1a} A_{O_3} \sigma_{N_2O} x(N_2O) \right) \int F(\bar{x}) dt, \quad (5.30)$$

Für die Meßreihe A kann die Bestrahlungsdosis $D = \int F(\bar{x}) dt$ bekanntlich als Konstante aufgefaßt werden. Für kleine N_2O -Mischungsverhältnisse hat das Ozon-Verzweigungs-verhältnis quasi den Wert 1. Mit dieser Näherung ergibt sich eine lineare Abhängigkeit des O_3 -Mischungsverhältnisses von $x(N_2O)$.

$$x(O_3) \approx \Phi_{O_3} \sigma_{O_2}^{loc}(\bar{x}) x(O_2) D + \Phi_{5.1a} \sigma_{N_2O} D x(N_2O) \quad (5.31)$$

Der absolute Term dieser Geradengleichung beschreibt den Beitrag der Sauerstoffphotolyse zum Ozon-Mischungsverhältnis. Der zweite Term gibt den Beitrag der N_2O -Photolyse an. Mit Hilfe einer linearen Regression wurde an die beiden Datensätze in Abb. 5.5(b) je eine Gerade der Form $y = m'x + b'$ angepaßt. Das Ergebnis dieser Berechnung ist in Abb. 5.6(b) dargestellt. Für die Koeffizienten wurden die folgenden Werte ermittelt:

$$\begin{aligned} m'_M &= (0,44 \pm 0,15) \times 10^{-7}, & b'_M &= (1,9 \pm 0,1) \times 10^{-9}, \\ m'_{Ab} &= (0,6 \pm 0,1) \times 10^{-7}, & b'_{Ab} &= (3,5 \pm 0,1) \times 10^{-9}. \end{aligned}$$

Ein Koeffizientenvergleich ergibt:

$$m' = \Phi_{5.1a} \sigma_{N_2O} D, \quad b' = \Phi_{O_3} \sigma_{O_2}^{loc}(\bar{x}) x(O_2) D. \quad (5.32)$$

Das Verhältnis

$$\vartheta' = \frac{m' \Phi_{O_3} \sigma_{O_2}^{loc}(\bar{x}) x(O_2)}{b' \Phi_{5.1a} \sigma_{N_2O}} \quad (5.33)$$

ist ein Vergleichswert zwischen den $x(O_3)$ -Beiträgen aus N_2O -Photolyse und O_2 -Photolyse. Ist der Wert dieses Verhältnisses eins, so spiegeln die O_3 -Meßwerte das in Gleichung (5.13) angegebene Verhältnis der O_3 -Produktionsraten exakt wider. Ist ϑ'

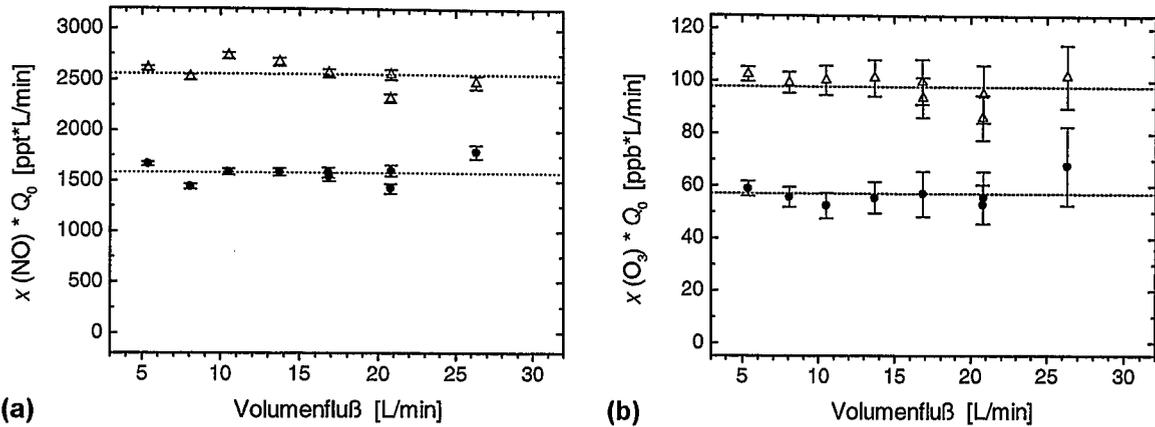


Abb. 5.7: (a) Produkt aus Volumenfluß und NO-Mischungsverhältnis in Abhängigkeit von Q_0 , (b) Produkt aus Volumenfluß und O_3 -Mischungsverhältnis in Abhängigkeit von Q_0 . Die gestrichelten Linien geben den Mittelwert dieses Produktes für den jeweiligen Datensatz an. Alle Daten entstammen der Meßreihe B, $x(N_2O) = 2\%$, (Δ) Messung erfolgte in der Abluft, (\bullet) Messung erfolgte in der Düsenluft. Die Fehlerbalken stellen die 1σ -Vertrauensgrenze dar.

kleiner als eins, so wird im N_2O/NO -Aktinometer weniger O_3 durch die N_2O -Photolyse gebildet, als auf Grund des Beitrags der O_2 -Photolyse erwartet wird.

$\sigma_{O_2}^{loc}$ beträgt in der Mitte des Quarzrohres $(1,24 \pm 0,05) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Zur Auswertung der Messung in der Abluft wird $\sigma_{O_2}^{loc} = 1,26 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ gesetzt. Dies entspricht dem Wert des effektiven lokalen Sauerstoff-Absorptionsquerschnitts nach Passage der halben effektiven Absorptionslänge (zur Erläuterung siehe Abs. 5.5.4). Mit $\Phi_{O_3} = 2$ und den oben genannten Ergebnissen für die Koeffizienten ergibt sich für ϑ' :

$$\vartheta'_M = (0,9 \pm 0,2), \quad \vartheta'_{Ab} = (0,7 \pm 0,2) \quad (5.34)$$

Die Meßwerte von ϑ' unterscheiden sich nicht signifikant von 1,0. Die Fehler, angegeben sind 1σ -Werte, sind auf den großen relativen Fehler der Ozonmeßwerte zurückzuführen. Das Gerät wurde hier in der Nähe seiner Nachweisgrenze von $\sim 0,8 \text{ ppb}$ (2σ) betrieben. Als Resultat läßt sich festhalten, daß der Anstieg des O_3 -Mischungsverhältnisses mit wachsendem $x(N_2O)$ auf Grund der Photolyse von Distickstoffoxid zwar klein, aber nicht zu vernachlässigen ist. Die saubere Trennung dieses Beitrages von demjenigen der Sauerstoffphotolyse führt an die derzeitigen experimentellen Grenzen der Ozonmessung.

5.5.3 Abhängigkeit der O_3 - und NO-Mischungsverhältnisse vom Volumenfluß

Das Mischungsverhältnis eines Photolyseproduktes in einem Gaspaket ist proportional zu der Bestrahlungsdosis $D = \int F(\vec{x}) dt$, wobei \vec{x} hier eine Funktion der Zeit ist. Es kann davon ausgegangen werden, daß innerhalb der sehr kurzen Bestrahlungszeit ein Gaspaket in dem laminaren Gasfluß nicht beschleunigt wird. Die Bewegung des Gaspakets erfolge in dem laminaren Gasfluß nicht beschleunigt wird. Die Bewegung des Gaspakets erfolge in z -Richtung. Dann gilt: $dt = \frac{dz}{v_z}$ und $D = \frac{1}{v_z} \int F(\vec{x}) dz$. Die Integrationsgrenzen sind nun durch die Ausdehnung der Bestrahlungszone in z -Richtung gegeben. Die Geschwindigkeit eines Gaspakets ist proportional zu dem Volumenfluß im Strömungsrohr, solange

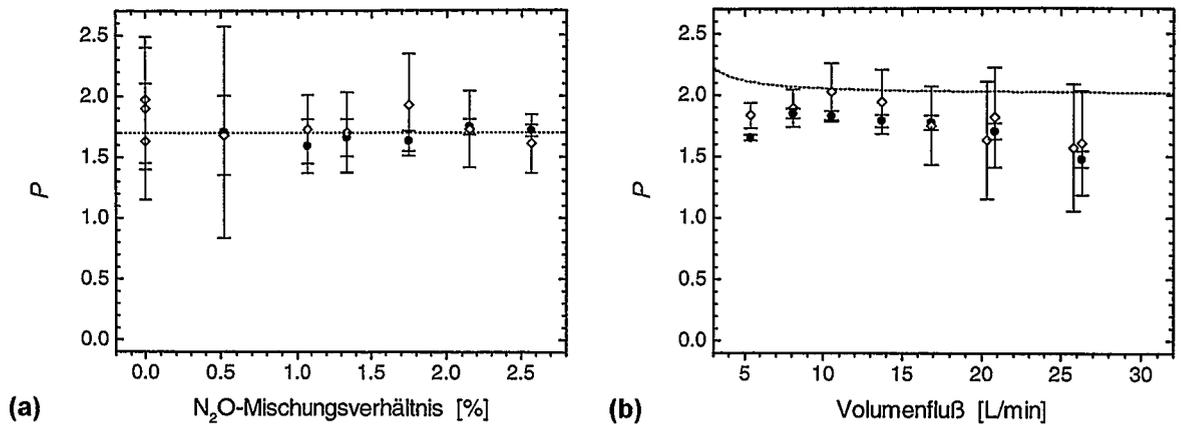


Abb. 5.8: Die Profilmfaktoren P_{O_3} (\diamond) und P_{NO} (\bullet) in Abhängigkeit (a) vom N_2O -Mischungsverhältnis, Meßreihe A, $Q_0 = 20$ L/min, und (b) vom Volumenfluß, Meßreihe B, $x(N_2O) = 2\%$. Die Fehlerbalken geben die 1σ -Vertrauensgrenze an. (—) $P_{O_3} = 1,7$ in (a), (---) $P_{NO}(Q_0)$ berechnet für ein parabolisches Strömungsprofil und homogene Ausleuchtung in (b).

sich das Profil der Geschwindigkeitsverteilung durch eine Flußänderung nicht wandelt. Multipliziert man also die $x(NO)$ - und $x(O_2)$ -Meßwerte der Meßreihe B mit dem jeweiligen Wert des Volumenstroms, so sollte sich für jeden Datensatz eine Konstante ergeben. In Abb. 5.7 ist das Ergebnis dieser Berechnung aufgetragen. Insgesamt läßt sich keine signifikante Abweichung der eingetragenen Daten von dem jeweiligen Mittelwert feststellen. Insbesondere nimmt für keinen der Datensätze der Wert des Produkts bei kleiner werdenden Volumenflüssen ab. Ein solches Verhalten würde auf den zunehmenden Einfluß chemischer Verlustprozesse bei langsamen Strömungsgeschwindigkeiten hinweisen. Lediglich bei sehr großen Volumenströmen ist das Produkt aus NO -Mischungsverhältnis und Q_0 deutlich größer als der Mittelwert für diesen Datensatz. Die Ursache dieser Abweichung ist eine Änderung des Geschwindigkeitsprofils des Volumenstroms. Auf diesen Sachverhalt wird im Zusammenhang mit der Diskussion des Profilmfaktors in Abs. 5.5.4 näher eingegangen.

5.5.4 Der Profilmfaktor

Der Profilmfaktor beschreibt das Verhältnis zwischen der Konzentration bzw. dem Mischungsverhältnis eines Spurengases in der Abluft und in der Düsenluft. Zur besseren Unterscheidbarkeit von P_{NO} wird der Profilmfaktor P , der sich aus dem Verhältnis der O_3 -Konzentrationen in Abluft und Düsenluft ergibt, in diesem Abschnitt als P_{O_3} bezeichnet. Die Meßwerte, die bei der Untersuchung des N_2O/NO -Aktinometers gewonnen wurden, sind sehr gut geeignet, die Größe der Profilmfaktoren P_{O_3} und P_{NO} zu bestimmen. Hierzu wird das Verhältnis der unkorrigierten Konzentrationswerte gebildet, die unter gleichen Bedingungen in der Düsenluft und in der Abluft gewonnen wurden. Abb. 5.8(a) stellt das Ergebnis für die Meßreihe A dar. Im Rahmen ihrer Fehler stimmen die eingetragenen Werte für P_{O_3} und P_{NO} überein. Eine Abhängigkeit von dem N_2O -Mischungsverhältnis ist für beide Profilmfaktoren nicht feststellbar. Bei den hier verwendeten N_2O -Mischungsverhältnissen ist die Abschwächung der Strahlung im Rohr zu gering, um einer merkli-

chen räumlichen Umverteilung der Spurengasproduktion innerhalb des Rohrquerschnitts zu führen.

Der Profilkfaktor P_{NO} ist bei N_2O -Mischungsverhältnissen über 1 % mit einem wesentlich kleineren relativen Meßfehler bestimmt worden als dies für P_{O_3} derzeit möglich ist. Zur Auswertung von Kalibrierungen, die mit Hilfe einer O_2/O_3 -Aktinometrie durchgeführt wurden, ist es deshalb wünschenswert, aus den Meßwerten für P_{NO} die Größe des Profilkfaktors P_{O_3} abzuleiten. Jedoch besitzt der effektive lokale Sauerstoff-Absorptionsquerschnitt im Gegensatz zu $\sigma_{\text{N}_2\text{O}}$ eine räumliche Abhängigkeit innerhalb des Quarzrohres. Die Profilkfaktoren für die beiden Spurengase sind somit nicht identisch. In guter Näherung kann angenommen werden, daß innerhalb des Rohrquerschnitts $\sigma_{\text{O}_2}^{\text{loc}}$ linear von der Sauerstoffsäule abhängig ist. Bei näherungsweise homogener Ausleuchtung in der Bestrahlungszone und einer symmetrischen Geschwindigkeitsverteilung des Gasstromes kann daher zur Bestimmung der mittleren Ozonproduktion der lokale effektive Sauerstoff-Absorptionsquerschnitt bei der halben effektiven Absorptionslänge verwendet werden. $\sigma_{\text{O}_2}^{\text{loc}}(l_{\text{eff}}/2)$ beträgt hier $1,26 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ und ist um ca. 1,5 % größer als $\sigma_{\text{O}_2}^{\text{loc}}(\bar{x}_{\text{M}})$. Der Volumenfluß, der durch die Düse strömt, ist im vorliegenden Fall klein gegenüber dem Gesamtfluß. Der Profilkfaktor P_{O_3} sollte somit ebenfalls um 1 % bis 2 % größer sein als P_{NO} . Auf Grund der Meßfehler insbesondere der Werte für P_{O_3} ist dieser geringfügige Unterschied aus den Meßwerten nicht bestimmbar. Der Mittelwert der eingetragenen Daten für P_{NO} beträgt $1,67 \pm 0,06$. Für P_{O_3} ergibt sich damit der Wert $1,7 \pm 4\%$. Dieser Wert ist als gestrichelte Linie in Abb. 5.8(a) eingezeichnet.

Die Größe des Profilkfaktors wird entscheidend durch die Geschwindigkeitsverteilung der Gasströmung in der Bestrahlungszone bestimmt. In Abb. 5.8(b) sind P_{O_3} und P_{NO} in Abhängigkeit vom Volumenfluß für die Daten der Meßreihe B aufgetragen. Die Profilkfaktoren weisen bei einem Volumenfluß im Bereich von 8 L/min bis 10 L/min ein Maximum auf. Sowohl zu kleineren als auch zu größeren Volumenflüssen hin werden sie kleiner. Im Falle einer laminaren Gasströmung ist das voll ausgebildete Strömungsprofil in dem Quarzrohr parabolisch:

$$v_z(r) = \frac{2Q_0}{\pi R_0^2} \left(1 - \frac{r^2}{R_0^2}\right), \quad (5.35)$$

wobei Q_0 der Gesamtfluß des Gases in der Kalibriereinheit ist. Der Volumenfluß dq , der durch die Fläche eines Rings der Breite dr und des Durchmesser r strömt, ist gegeben durch die Gleichung:

$$dQ(r) = 2\pi r v_z(r) dr. \quad (5.36)$$

Eine Integration dieser Gleichung von 0 bis r' ergibt den Volumenfluß, der durch eine Kreisfläche mit dem Radius r' innerhalb des Quarzrohres strömt:

$$Q(r') = \frac{2Q_0 r'^2}{R_0^2} - \frac{Q_0 r'^4}{R_0^4} \quad (5.37)$$

Löst man diese Gleichung nach r' auf, dann erhält man folgenden Ausdruck als einzig physikalisch sinnvolle Lösung für den Radius R_D , der den Radius des Bereiches in der Mitte des Quarzrohres angibt, aus dem das Gas mit dem Fluß Q_D durch die Düse strömt:

$$R_D = R_0 \sqrt{1 - \sqrt{1 - \frac{Q_D}{Q_0}}} \quad (5.38)$$

Die Photonenflußdichte innerhalb der Bestrahlungszone habe stets den Wert F_0 . Die Ausdehnung s_0 der Zone in z -Richtung sei über den Rohrquerschnitt konstant. Dann ist die Bestrahlungsdosis D , der ein Gaspaket nach Passage der Bestrahlungszone ausgesetzt war, lediglich abhängig von der Entfernung r dieses Gaspakets von der Mittellinie des Quarzrohres.

$$D(r) = F_0 \frac{s_0}{v_z(r)} \quad (5.39)$$

Das mittlere NO -Mischungsverhältnis in einem Gasvolumen, das innerhalb der Kreisfläche mit dem Radius r' die Bestrahlungszone durchströmte, wird nun durch folgende Gleichung beschrieben:

$$x(NO)(r') = 2 \Phi_{5.1a} A_{NO} x(N_2O) \sigma_{N_2O} \frac{\int_0^{r'} D(r) 2 \pi r v_z(r) dr}{Q(r')} \quad (5.40)$$

Nach Einsetzen von Gleichung (5.39) führt man die Integration aus. Mit Hilfe von Gleichung (5.38) ergibt sich nun für das Verhältnis P_{NO}^* des mittleren NO -Mischungsverhältnisses in dem gesamten Gasstrom zu dem in der Düsenluft der Ausdruck:

$$P_{NO}^* = 1 + \sqrt{1 - \frac{Q_D}{Q_0}} \quad (5.41)$$

P_{NO} und P_{NO}^* sind über die folgende Beziehung miteinander verknüpft:

$$P_{NO} = \frac{P_{NO}^* Q_0 - Q_D}{Q_0 - Q_D} \quad (5.42)$$

Der Gasstrom durch die Düse beträgt hier einheitlich 1 L/min. Die Funktion $P_{NO}(Q_0)$ wurde mit obigen Gleichungen berechnet und ist als gestrichelte Linie in Abb. 5.8(b) eingetragen. Der berechnete Profilmfaktor P_{NO} ist stets größer als 2. Tatsächlich weichen die gemessenen Werte für P_{NO} jedoch z. T. erheblich von der berechneten Kurve ab. Dieser Unterschied läßt sich auf zwei Ursachen zurückführen. Aschmutat [1994] legte dar, daß unterhalb eines Volumenflusses von ca. 10 L/min die Transportzeit zwischen Bestrahlung und Trennung von Düsenluft und Abluft so lang ist, daß ein diffusiver Austausch von Spurengasen zwischen den beiden Gasvolumina zu einer merklichen Erniedrigung des Profilmfaktors führt. Diese Erniedrigung wird umso größer, je geringer Q_0 ist.

Bei Volumenflüssen größer als ~ 10 L/min wird die Abweichung durch ein verändertes Strömungsprofil in der Bestrahlungszone erklärt. Die Reynolds-Zahl Re für die Strömung des Gases in dem Quarzrohr ist gegeben durch die Gleichung:

$$Re = \frac{2 Q_0 \rho}{\pi R_0 \eta} \quad (5.43)$$

$$\approx 80 \times \frac{Q_0}{L/min} \quad (5.44)$$

mit den Werten $\rho = 1,3 \text{ Kg m}^{-3}$ für die Dichte und $\eta = 1,85 \times 10^{-5} \text{ Kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für die Viskosität synthetischer Luft. Ist die Reynolds-Zahl kleiner als 2100, kann angenommen werden, daß die Strömung laminar ist. Diese Bedingung ist selbst bei dem größten hier

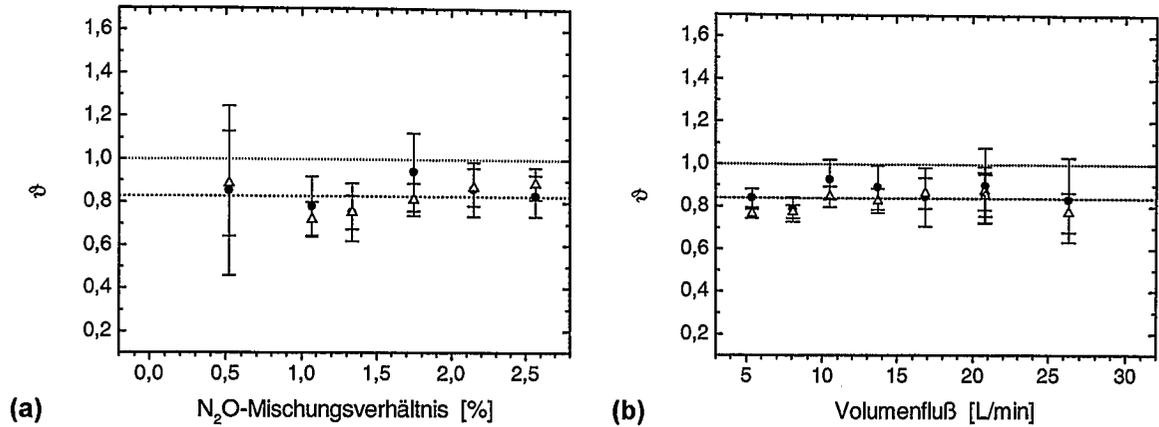


Abb. 5.9: Das Verhältnis ϑ in Abhängigkeit (a) vom N_2O -Mischungsverhältnis, Meßreihe A, $Q_0 = 20$ L/min, und (b) vom Volumenfluß, Meßreihe B, $x(N_2O) = 2\%$. (Δ) gebildet mit den Meßdaten aus der Untersuchung der Abluft, (\bullet) gebildet mit den Meßdaten aus der Untersuchung der Düsenluft, (-----) Mittelwert über alle eingetragenen Werte von ϑ . Die Fehlerbalken geben die 1σ -Vertrauensgrenze an.

verwendeten Volumenfluß von ~ 26 L/min noch erfüllt. Zur Ausbildung des parabolischen Strömungsprofils bedarf es allerdings einer gewissen Anlaufstrecke L_0 (Bird *et al.* [1960]):

$$L_0 = 0,07 \times R_0 Re \quad (5.45)$$

$$\approx 5,2 \text{ cm} \times \frac{Q_0}{\text{L/min}} \quad (5.46)$$

Sie ist linear abhängig von dem Volumenfluß und übersteigt für $Q_0 > 8,5$ L/min die Länge des Rohrabschnitts zwischen Glasfritte und Bestrahlungszone. Bei großen Volumenflüssen ist die Geschwindigkeitsverteilung in der Bestrahlungszone somit nicht mehr vollständig parabolisch ausgeprägt. Der Profilkoeffizient wird mit wachsendem Q_0 kleiner.

Die verhältnismäßig kleinen Auswirkungen der beiden geschilderten Effekte auf die Mischungsverhältnisse der Spurengase in Düsenluft und Abluft treten erst durch die Quotientenbildung bei der Bestimmung von P_{NO} und P_{O_3} deutlich in Erscheinung. In Abb. 5.7(a) und (b) blieben sie weitestgehend verborgen.

5.5.5 Vergleich von NO- und O_3 -Produktion

Die Gleichungen (5.25) sowie (5.30) beschreiben das NO- und O_3 -Mischungsverhältnis, das sich auf Grund der Distickstoffoxid- und Sauerstoffphotolyse in einem Gaspaket einstellt. Durch die Definition des effektiven lokalen Sauerstoff-Absorptionsquerschnitts ist die Bestrahlungsdosis $\int F(\vec{x}) dt$ für beide Photolyseprozesse identisch. Aus dem Quotienten beider Gleichungen kann das Verhältnis ϑ bestimmt werden,

$$\vartheta = \frac{x(NO)}{x(O_3)} \times \frac{\Phi_{O_3} \sigma_{O_2}^{loc}(\vec{x}) x(O_2) + \Phi_{5.1a} A_{O_3} \sigma_{N_2O} x(N_2O)}{(\Phi_{5.1a} A_{NO} + \Phi_{5.1d}) 2 x(N_2O) \sigma_{N_2O}}, \quad (5.47)$$

das eine Vergleichsgröße für das N_2O/NO -Aktinometer und das O_2/O_3 -Aktinometer ist. Mit den Annahmen $\Phi_{5.1d} = 0$ und $\Phi_{5.1a} = 1$ wurde dieses Verhältnis für die einzelnen

Messungen ermittelt. Dabei wurde für $\sigma_{O_2}^{loc}(\bar{x}_M)$ der Wert $(1,24 \pm 0,05) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ verwendet. Im Falle der Messungen in der Abluft wurde $\sigma_{O_2}^{loc} = (1,26 \pm 0,05) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ gesetzt. Dies entspricht dem Wert des effektiven lokalen Sauerstoff-Absorptionsquerschnitts nach Passage der halben effektiven Absorptionslänge. In Abb. 5.9(a) ist ϑ für die Meßreihe A gegen $x(N_2O)$ aufgetragen. Die Daten lassen keine Abhängigkeit des Verhältnisses ϑ von dem N_2O -Mischungsverhältnis erkennen. Abb. 5.9(b) stellt das Ergebnis der ϑ -Bestimmung für die Meßreihe B in Abhängigkeit vom Volumenfluß dar. Auch hier ist ϑ unabhängig von der Abszisse. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen in beiden Graphen die Werte für ϑ aus der Untersuchung der Abluft mit den Werten aus der Untersuchung der Düsenluft gut überein. Der Mittelwert über alle eingetragenen Daten beträgt $\vartheta = 0,84 \pm 0,03$.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Werte, die die beiden Aktinometer für die Bestrahlungsdosis ergeben, in einem festen Verhältnis zueinander stehen. Dieses Verhältnis wird weder vom N_2O -Mischungsverhältnis noch von dem Volumenstrom beeinflusst. Letzterer bestimmt nicht nur die Bestrahlungsdauer sondern auch die Transportzeiten und die Geschwindigkeitsverteilung der Gasströmung. Neben der eigentlichen Meßgröße, der Photonenflußdichte, sind die genannten Größen die entscheidenden Parameter des Strömungsreaktors. Die N_2O/NO -Aktinometrie ist somit eine zuverlässige Methode zur Strahlungsmessung während einer Kalibrierung. Allerdings weicht das Ergebnis beider Aktinometer um einen konstanten Faktor voneinander ab. So werden nur $\sim 84\%$ des NO -Mischungsverhältnisses im N_2O/NO -Aktinometer gemessen, das auf Grund der Ozonmessung und der verwendeten Werte nach Gleichung (5.47) erwartet wird.

Die Ursache für diese Abweichung ist sicherlich keine fehlerhafte Annahme für die Quantenausbeute $\Phi_{5,1d}$. Wäre diese Ausbeute ungleich null, so wäre die Diskrepanz größer. Die Empfindlichkeit des O_3 -Meßgeräts wurde mit einer Unsicherheit kleiner 3% bestimmt, diejenige des NO -Geräts mit einem Fehler kleiner 5%. Eine systematische Fehlbestimmung des NO - oder O_3 -Mischungsverhältnisses – diese müßten um ca. 15% unter- bzw. überschätzt worden sein – ist daher als alleinige Erklärung für den gemessenen Wert von ϑ sehr unwahrscheinlich. Die Ungenauigkeit der Werte für σ_{N_2O} und $\sigma_{O_2}^{loc}$ führt zu einem systematischen Fehlerbeitrag von 1,5% bzw. 4%. Die Ungenauigkeit des Werts für die Quantenausbeute $\Phi_{5,1a}$ ist sicher kleiner als 3%. Der Wert des N_2O -Mischungsverhältnisses ist mit einem systematischen Fehler von 3% behaftet, derjenige des O_2 -Mischungsverhältnisses mit 0,5%. Da sich A_{O_3} hier nur geringfügig von eins unterscheidet, ist der relative Fehler dieses Verzweungsverhältnisses sehr klein ($< 0,5\%$).

A_{NO} wird mit Hilfe von Geschwindigkeitskonstanten berechnet, für die DeMore *et al.* [1997] Fehler zwischen 20% und 30% abschätzten. Die Messungen, auf die DeMore *et al.* ihre Empfehlungen stützen, wurden allerdings nicht unabhängig voneinander für jede Reaktion durchgeführt. Daher kann der Fehler der Größe A_{NO} nicht ohne weiteres mit Hilfe des Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetzes berechnet werden. Greenblatt und Ravishankara [1990] bestrahlten verschiedene Gasmischungen aus N_2 , O_2 und N_2O mit Licht einer Wellenlänge von 194 nm und verglichen experimentell ermittelte und berechnete NO -Ausbeuten. Zur Berechnung verwendeten sie die von DeMore *et al.* empfohlenen Werte der Geschwindigkeitskonstanten. Das mittlere Verhältnis zwischen den gemessenen und berechneten Verzweungsverhältnissen betrug $0,98 \pm 0,09$. Da das O_2 -Mischungsverhältnis in den Gasmischungen lediglich $\sim 2\%$ betrug, stellen die Messungen

im wesentlichen eine Überprüfung des Verhältnisses zwischen dem Literaturwert für $k_{5.2a}$ und demjenigen für $k_{2.3}$ dar.

Die relativen Anteile der Kanäle R 5.2 a und R 5.2 b bei der Reaktion von N_2O und $O(^1D)$ wurden von Cantrell *et al.* [1994] neu bestimmt. Ihre Messungen ergaben für das Verhältnis $k_{5.2a}/k_{5.2}$ den Wert $0,57 \pm 0,04$. Aus den von DeMore *et al.* empfohlenen Werten für $k_{5.2a}$ und $k_{5.2b}$ ergibt sich für $k_{5.2a}/k_{5.2}$ der Wert 0,58. Die Empfehlungen von DeMore *et al.* stützen sich hier auf die Arbeiten von Davidson *et al.* [1979], Volltrauer *et al.* [1979], Marx *et al.* [1979] und Lam *et al.* [1981]. Cantrell *et al.* listeten die Meßergebnisse zahlreicher weiterer Experimentatoren für das Verhältnis $k_{5.2a}/k_{5.2}$ auf.

Die gute Übereinstimmung zwischen den von Greenblatt und Ravishankara bzw. von Cantrell *et al.* gemessenen und den berechneten Verhältnissen läßt darauf schließen, daß die Unsicherheit eines Wertes, der mit Hilfe der empfohlenen Geschwindigkeitskonstanten für das NO-Verzweigungsverhältnis berechnet wird, ebenfalls geringer ist, als es die Fehlerangaben für die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten erwarten lassen. Für das NO-Verzweigungsverhältnis, berechnet mit den von DeMore *et al.* empfohlenen Geschwindigkeitskonstanten, wird ein Fehler von $\pm 15\%$ abgeschätzt. Er beträgt in etwa das 1,5-fache des relativen Fehlers der Verhältnisse, die Greenblatt und Ravishankara sowie Cantrell *et al.* bestimmten. Damit wird dem Sachverhalt Rechnung getragen, daß die überprüften Verhältnisse die Geschwindigkeitskonstante $k_{2.4}$ nicht einschlossen. Der abgeschätzte Fehler von A_{NO} geht als systematische Unsicherheit in die Auswertung aller N_2O/NO -Aktinometermessungen ein. Der Fehler schließt den Fehler der N_2O -Konzentration nicht ein. Denn diese Größe geht mehrfach in die Berechnung einer NO-Ausbeute ein.

Aus allen genannten Fehlerbeiträgen ergibt sich ein systematische Gesamtfehler der ϑ -Bestimmung von 18 %. Dieser Fehler erklärt die Abweichung des Verhältnisses ϑ von dem Wert eins.

Bei den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Messungen war das N_2O -Mischungsverhältnis vergleichsweise klein. A_{NO} ist somit näherungsweise linear abhängig von $x(N_2O)$:

$$A_{NO} \approx c \times x(N_2O), \quad \text{mit } c = \frac{k_{5.2a}}{k_{2.3} x(N_2) + k_{2.4} x(O_2)} \quad (5.26)$$

Mit den von DeMore *et al.* empfohlenen Werten der Geschwindigkeitskonstanten und obiger Fehlerabschätzung erhält man $c = 2,32 \pm 15\%$. Erniedrigt man in Gleichung (5.47) das NO-Verzweigungsverhältnis bzw. nach Einsetzen von Gleichung (5.26) den Faktor c systematisch um 16 %, so erhält man als Mittelwert über alle ϑ den Wert 1,0. Dies entspricht einer Bestimmung von c aus dem Vergleich der Meßergebnisse beider Aktinometer. Für c ergibt sich nun der Wert $1,95 \pm 10\%$. Zum 1σ -Fehler dieses Werts tragen im wesentlichen die oben genannten systematischen Fehler von $x(NO)$, $x(O_3)$, $x(N_2O)$, $\sigma_{O_2}^{loc}$, σ_{N_2O} und $\Phi_{5.1a}$ sowie der statistische Fehler von ϑ bei. Der Fehler des hier erhaltenen Werts für c ist geringer als der abgeschätzte Fehler des Literaturwerts.

5.6 Bewertung des N₂O/NO-Aktinometers

Die in diesem Kapitel dargestellten Untersuchungen haben gezeigt, daß das N₂O/NO-Aktinometer eine zuverlässige Methode zur Messung der Bestrahlungsdosis während einer Kalibrierung ist. Die Grundgleichung (5.8) des neuen Kalibrierverfahrens sei an dieser Stelle noch einmal genannt:

$$[\text{OH}]_{\text{M}} = \frac{[\text{H}_2\text{O}] \Phi_{\text{OH}} \sigma_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{N}_2\text{O}] \Phi_{5.1\text{a}} \sigma_{\text{N}_2\text{O}}} \times \frac{1}{2 A_{\text{NO}}} \times \frac{1}{P_{\text{NO}}} \times \frac{Q'_0}{Q_0} \times \beta \times [\text{NO}]_{\text{Ab}} \quad (5.8)$$

Die relativen Fehler der einzelnen Größen, die in diese Gleichung eingehen, sind in Tabelle 5.2 zusammengetragen. Zudem befinden sich in der Tabelle Verweise auf Abschnitte dieser Arbeit, in denen sich weitere Informationen zur jeweiligen Größe und ihrem Fehler befinden. Die Angabe zur maximalen Abweichung der Quantenausbeute $\Phi_{5.1\text{a}}$ vom Wert 1,0 stützt sich auf die Arbeit von Simonaitis *et al.* [1972]. Diese stellten fest, daß $\Phi_{5.1\text{b}}$ wahrscheinlich gleich Null, sicherlich aber kleiner als 0,05 ist. Da etwa ein Drittel der möglicherweise gebildeten O(¹S)-Atome durch Stöße in O(¹D)-Atome überführt werden, reduziert sich die Wirksamkeit des Kanals auf maximal 3 %. Spinverbotene Dissoziationskanäle wurden nicht berücksichtigt.

Die Ungenauigkeit der Messung der Wasserdampfkonzentration während der Radikalerzeugung und der Meßfehler der NO-Konzentration bei der Strahlungsmessung bestimmen im wesentlichen den statistischen Fehler des neuen Verfahrens. Daneben tragen Unsicherheiten in den Verhältnissen zwischen den Volumenflüssen und zwischen den Photodiodensignalen während beider Kalibrierschritte zum statistischen Fehler bei. Er beträgt insgesamt 3,5 %. Der systematische Fehler wird dominiert durch den Beitrag des NO-Verzweigungsverhältnisses. Aus einem Vergleich von NO- und O₃-Mischungsverhältnis, welche im Strömungsreaktor produziert wurden, wurde A_{NO} , genauer gesagt der Faktor $c = A_{\text{NO}}/x(\text{N}_2\text{O})$, mit einer Unsicherheit von 10 % bestimmt. Der systematische Gesamtfehler einer Empfindlichkeitsbestimmung mit dem neuen Verfahren beträgt 13 % (1σ).

Der absolute Fehler einer Kalibrierung mit Hilfe eines N₂O/NO-Aktinometers ist ähnlich demjenigen einer Kalibrierung unter Verwendung des O₂/O₃-Aktinometers. Der Fehler des zuletzt genannten Verfahrens beträgt etwa 15 % (siehe Abs. 3.5.2) und beruht vor allem auf der Ungenauigkeit der Bestimmung des Ozon-Mischungsverhältnisses (10 %). Es ist geplant, ein NO-Gerät so umzubauen, daß dem zu analysierenden Gas an Stelle von Ozon im Überschuß NO zugesetzt wird. Auf diese Weise soll ein Meßgerät entwickelt werden, mit dem Ozon-Mischungsverhältnisse bis auf wenige ppt genau bestimmt werden können. Die Verwendung eines solchen Geräts würde den statistischen Fehler einer Kalibrierung mit Hilfe eines O₂/O₃-Aktinometers deutlich reduzieren.

Im Vergleich zum O₂/O₃-Aktinometer sind Aufbau und Betrieb des N₂O/NO-Aktinometers wesentlich aufwendiger. Dies schränkt die Anwendung während Meßkampagnen erheblich ein. Der Vorteil der N₂O/NO-Aktinometrie beruht vor allem auf dem Sachverhalt, daß die Grundgleichung des Verfahrens sowie der systematische Fehler einer Kalibrierung weitestgehend unabhängig von experimentenspezifischen Größen ist, da im Gegensatz zum effektiven Sauerstoff-Absorptionsquerschnitt der N₂O-Absorptionsquerschnitt und das NO-Verzweigungsverhältnis unabhängig von den experimentellen

Größe	1 σ -Fehler	siehe in Abs.
$\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$	3 %	4.5
$\sigma_{\text{N}_2\text{O}}$	1,5 %	4.4
Φ_{O_3}	< 1 %	3.1.2
$\Phi_{5.1a}$	< 3 %	5.2.1 und 5.5.1
P_{NO}	3,5 %	5.5.4
Q_0/Q'_0	< 1 %	5.3
β	< 1 %	5.1
A_{NO}	10 %	5.5.5
[H ₂ O]	2 %	3.2
[N ₂ O]	3 %	5.3
[NO] _{Ab}	2,5 % (stat.) / 5 % (syst.)	5.3

Tab. 5.2: 1 σ -Fehler der Größen, die in die Grundgleichung (5.8) des neuen Kalibrierverfahrens eingehen, sowie Verweise auf weitere Informationen. Der angegebene statistische Fehler für [NO]_{Ab} gilt bei einem NO-Mischungsverhältnis von ca. 100 ppt, der systematische Fehler dieser Größe beträgt 5 %.

Aufbauten sind. Das N₂O/NO-Aktinometer ist daher besonders gut dazu geeignet, bei einem Vergleich unterschiedlicher Kalibrieraufbauten als Methode zur Strahlungsmessung verwendet zu werden. Der Vorteil des geringeren statistischen Fehlers der neuen Methode wiegt hierbei den Nachteil eines relativ großen systematischen Fehlers auf.

Im Rahmen der Messung des Profilmfaktors P_{NO} konnte der Profilmfaktor P des herkömmlichen Systems mit bisher unerreichter Genauigkeit ermittelt werden. Dies stellt einen wertvollen Beitrag zur Auswertung der OH- und HO₂-Konzentrationsmessungen dar, die während der ALBATROSS-Kampagne durchgeführt wurden.

Schließlich wurde die Obergrenze für die Quantenausbeute $\Phi_{5.1d}$ mit dem N₂O/NO-Aktinometer neu bestimmt. Mit einer Wahrscheinlichkeit von 98 % ist $\Phi_{5.1d}$ kleiner als 0,0024. Dieser Grenzwert beträgt etwa ein Viertel früherer Angaben (Preston und Barr [1971]). Dieses Ergebnis ist für die Abschätzung der Größe einer etwaigen zusätzlichen NO-Produktionsrate im N₂O/NO-Aktinometer von Bedeutung. Sollten wider Erwarten N₂O-Moleküle über den spinverbotenen Dissoziationskanal R 5.1 d zerfallen, so ist bei einem N₂O-Mischungsverhältnis von 2 % das Verhältnis der NO-Produktionsrate aus R 5.1 d zu der aus R 5.1 a mit einer Wahrscheinlichkeit von gleichfalls 98 % geringer als 5,5 %. Da N₂O in der oberen Atmosphäre photolytisiert wird, gelten diese Überlegungen auch für die Abschätzung von NO-Produktionsraten in der Stratosphäre.

Kapitel 6

Die Feldmeßkampagne ALBATROSS

Die Feldmeßkampagne ALBATROSS (*Air chemistry and LIDAR studies above the Atlantic ocean related to ozone and other tropospheric and stratospheric species*) fand unter der Leitung des Alfred-Wegener-Instituts für Polar- und Meeresforschung, Bremerhaven, vom 5. Oktober bis zum 10. November 1996 an Bord des Forschungsschiffes „Polarstern“ auf einer Fahrt von Europa nach Südamerika statt. 16 Arbeitsgruppen aus mehreren europäischen Ländern beteiligten sich an dieser Kampagne, die der Untersuchung der atlantischen Luftmasse gewidmet war. Ein großer Teil der mitgeführten Meßgeräte analysierte die Konzentrationen zahlreicher organischer und anorganischer Spurengase sowie Strahlungs- und meteorologische Größen vor Ort, d. h. in einer Höhe von etwa 20 m bis ca. 40 m über dem Meeresspiegel. Zusätzlich wurde die Konzentration verschiedener Stoffe auch im Oberflächenwasser gemessen, um ihren Eintrag aus dem Ozean in die planetare Grenzschicht zu untersuchen. Als planetare Grenzschicht wird jener untere Bereich der Troposphäre bezeichnet, in dem das Windprofil von der Bodenreibung beeinflusst ist. Durch Turbulenz ist diese Schicht vergleichsweise gut durchmischt. Während der Kampagnentage, an denen OH-Messungen durchgeführt wurden, erstreckte sie sich vom Meeresspiegel bis in etwa 1,5 km Höhe (Brauers [2000]).

Die Säulenhöhe einiger wichtiger Spurengase in der gesamten Atmosphäre wurde spektrometrisch gemessen. Mit Hilfe von Ballonsonden und LIDAR¹-Instrumenten wurden schließlich Vertikalprofile von Temperatur, Feuchte, Windgeschwindigkeit sowie der Ozon- und Aerosolkonzentration bis weit in die Stratosphäre hinein bestimmt. Einzelheiten des gesamten Meßprogramms sowie die Adressen der jeweiligen Arbeitsgruppen können dem Expeditionsprogramm [1996] entnommen werden.

Die Arbeitsgruppe, die das LIF-Instrument während der ALBATROSS-Kampagne betreute, bestand aus vier Personen². So war es möglich, Wartung und Kalibration des Geräts weitestgehend in die Nachtstunden zu verlagern, während tagsüber die eigentlichen Konzentrationsmessungen stattfanden. Diese dienten in erster Linie folgenden Zielen:

- der ersten und gleichzeitigen Messung der OH- und HO₂-Konzentration in der

¹LIDAR: *Light detection and ranging*

²namentlich Dr. A. Hofzumahaus, Dr. F. Holland, Dr. M. Weber sowie der Autor, Institut für Atmosphärische Chemie, Forschungszentrum Jülich.

tropischen und subtropischen marinen Grenzschicht.

- – zusammen mit den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen – der Erstellung eines umfangreichen Datensatzes, aufgegliedert nach geographischer Breite, an Hand dessen atmosphärenchemische Modelle überprüft und neue Erkenntnisse, z. B. über die Umwandlung vom Ozean emittierter Spurengase und über globale Stoffumsätze, gewonnen werden können.
- dem Vergleich zweier OH-Meßgeräte. Neben dem LIF-Instrument befand sich an Bord ein DOAS-System. Letzteres ist zwar weniger empfindlich als das LIF-Instrument, bedarf jedoch keiner Kalibrierung.

Im folgenden wird zunächst der Meßort, d. h. die Fahrtroute des Schiffes, und die Meßumgebung beschrieben. Danach werden die Meßergebnisse an Hand einiger ausgewählter Zeitreihen vorgestellt. Eine Übersicht über alle während der ALBATROSS-Kampagne mit dem LIF-Instrument gemessenen OH- und HO₂-Konzentrationswerte befindet sich im Anhang dieser Arbeit. Die detaillierte Interpretation dieser Meßergebnisse mit Hilfe eines umfangreichen atmosphärenchemischen Modells würde den Rahmen der vorliegenden Arbeit sprengen und bleibt zukünftigen Arbeiten vorbehalten.

6.1 Meßort und -umgebung

6.1.1 Die Fahrtroute

Die ALBATROSS-Kampagne fand während des Fahrtabschnitts ANT XIV/1 des Forschungsschiffes „Polarstern“ statt, der in Abb. 6.1 dargestellt ist. Er begann mit dem Auslaufen am 5. Oktober 1996 in Bremerhaven und endete am 10. November 1996 in Punta Quilla, Argentinien. Die Fahrtroute verlief durch die Nordsee, nördlich um Island herum und anschließend in Nähe des 30. Längengrads südwärts. Witterungsbedingt konnten OH- und HO₂-Radikalkonzentrationen nur vom 19. bis zum 31. Oktober, das bedeutet zwischen 24° nördlicher und 32° südlicher Breite, gemessen werden. Innerhalb dieses Zeitraums befand sich das Schiff zwischen 025,3° und 031,9° westlicher Länge. Die Innertropische Konvergenz (ITC), jene Tiefdruckrinne, die die nördliche Hemisphäre von der südlichen trennt, wurde am 22.10. bei 08,8° nördlicher Breite und 027,5° westlicher Länge durchfahren. Der höchste Sonnenstand wurde am 27.10. gegen 13:30 Uhr Weltzeit (UT) mit einem Zenitwinkel von 0,8° notiert.

Die Lufttemperatur während des Meßzeitraumes entsprach weitestgehend der Wassertemperatur. Sie betrug maximal 28,5 °C kurz vor Durchfahren der ITC, minimal 17 °C am 31. Oktober. Sowohl Temperatur als auch Feuchtegehalt der Luft änderten sich nur langsam. Über die einzelnen Meßtage hinweg können sie daher als konstant angesehen werden. Auf Grund der in den tropischen und subtropischen Breiten vorherrschenden nord- bzw. südöstlichen Passatwinde und dem nach Süden gerichteten Kurs des Schiffes fiel der scheinbare Wind an Bord vorwiegend aus südöstlicher Richtung ein.

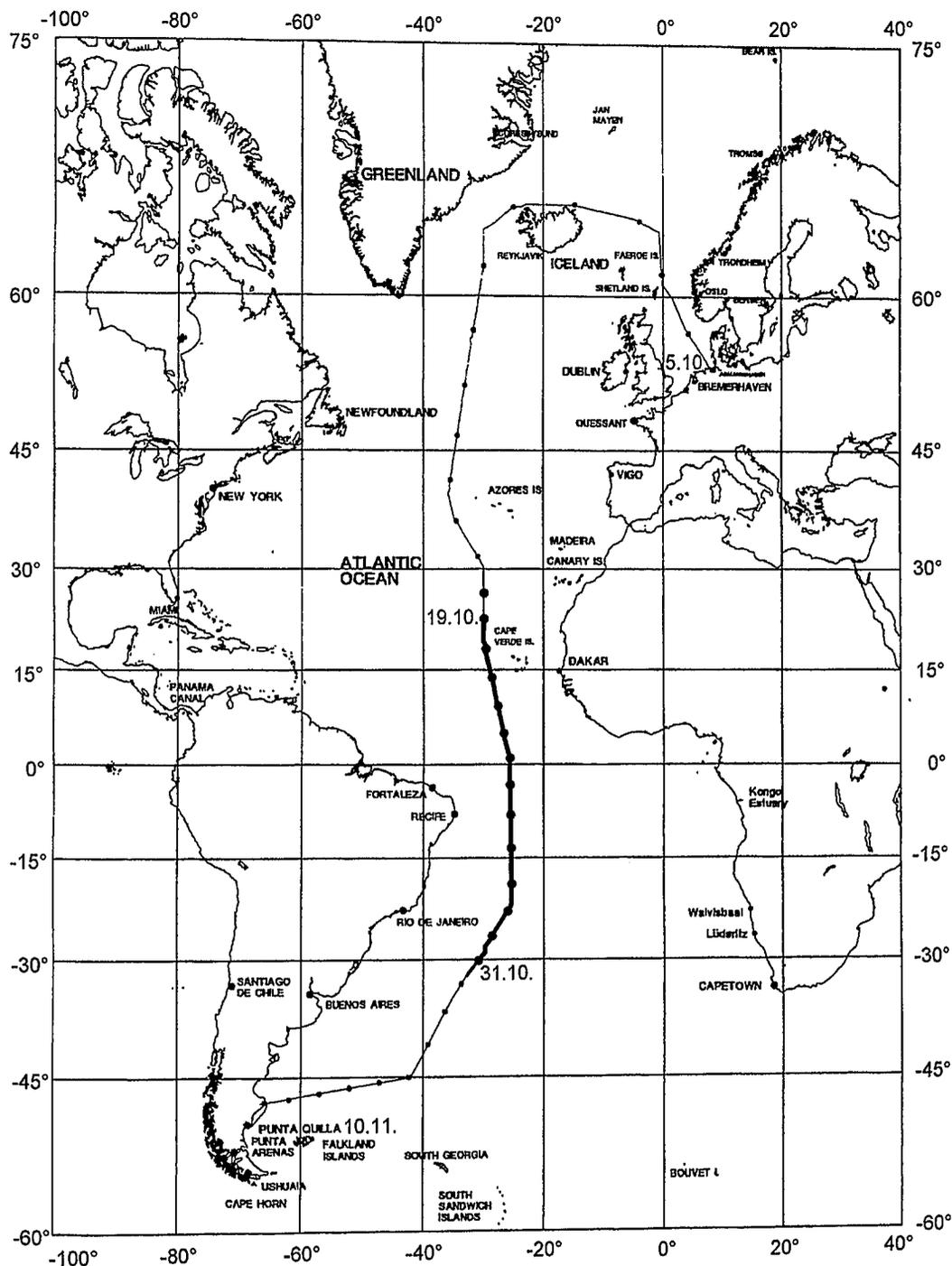


Abb. 6.1: Karte des Atlantischen Ozeans. Die eingetragene Linie gibt die Fahrtroute des Forschungsschiffes „Polarstern“ während der ALBATROSS-Kampagne an. Punkte auf dieser Linie kennzeichnen den Beginn eines Tages, eine Verdickung der Linie den Teil der Strecke, während dessen OH- und HO₂-Konzentrationen mit dem LIF-Instrument gemessen wurden.

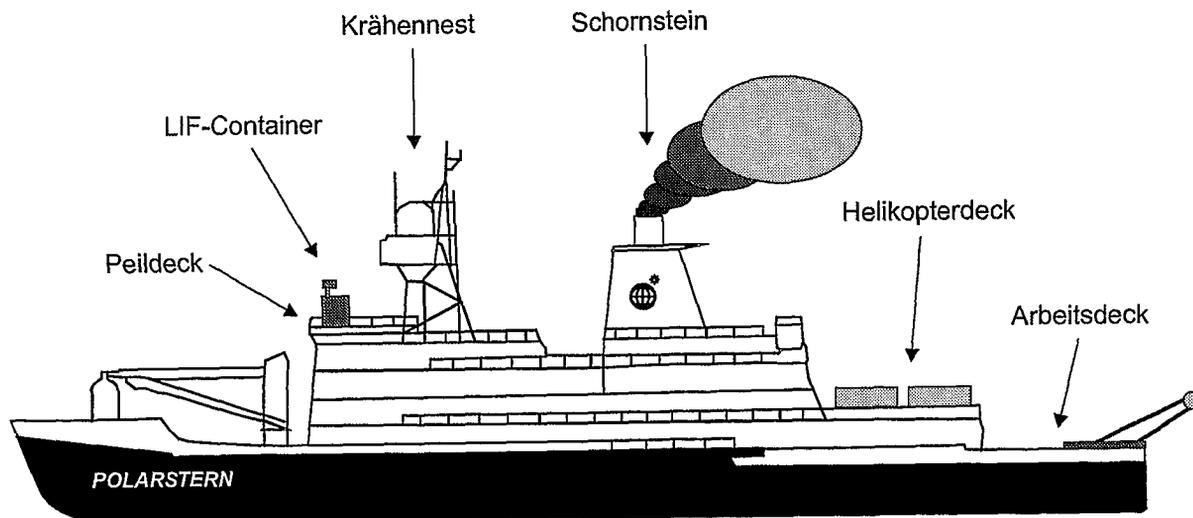


Abb. 6.2: Seitenansicht des Forschungsschiffes „Polarstern“. Der LIF-Container befand sich während der ALBATROSS-Kampagne auf dem Peildeck in einer Höhe von etwa 25 m über dem Meeresspiegel. Die Entfernung zum Schornstein betrug ca. 35 m.

6.1.2 Das Umfeld des LIF-Experimentes auf dem Schiff

Der LIF-Container stand während der ALBATROSS-Kampagne auf dem Peildeck des Forschungsschiffes „Polarstern“, die Einlaßdüsen befanden sich in einer Höhe von ca. 29 m über dem Meeresspiegel. Auf Grund der relativ freien Anströmung durch den Fahrtwind, ist dieses Deck der bevorzugte Ort zur Messung von Spurengaskonzentrationen. Die schiffseigenen meteorologischen Meßsysteme befinden sich im Krähennest. Das Helikopterdeck im Windschatten des Schornsteins war Standplatz der Fernerkundungssysteme, beispielsweise der LIDAR-Geräte.

Einen Überblick über die Anordnung der OH-Meßsysteme auf dem Peildeck vermittelt Abb. 6.3. Das LIF-Instrument befand sich auf der Backbordseite, im vorderen Teil dieses Decks. Auf der Steuerbordseite stand ein weiterer Container, in dem das zweite OH-Meßgerät untergebracht war. Dieses Instrument beruht auf dem Verfahren der differentiellen optischen Absorptionsspektroskopie, kurz DOAS. Wegen der geringen Größe atmosphärischer OH-Konzentrationen wird ein UV-Laserstrahl mehrfach zwischen zwei Spiegelsystemen hin- und hergeworfen, um die notwendige Absorptionsstrecke von mindestens 2 km Länge zu erreichen. Eines der Spiegelsysteme befand sich auf dem Dach des LIF-Containers. Der vielfach gefaltete UV-Laserstrahl lief, vom Bug aus gesehen, ca. 1,5 m hinter den Einlaßdüsen des LIF-Instrumentes vorbei. Ebenfalls auf dem Dach des LIF-Containers befanden sich ein Spektralradiometer zur Messung von Photolysefrequenzen sowie ein Ultraschallanemometer. An einem Ausleger, der neben dem LIF-Container ca. 4,5 m über das Peildeck hinaus nach Backbord ragte, war die Ansaugleitung eines CO-Meßgeräts angebracht. Die Ansaugstelle eines NO-Meßgeräts befand sich an der Frontreling des Peildecks in Nähe des DOAS-Containers. An der Reling war ebenfalls ein Mast befestigt, an dem, ergänzend zu den Messungen im Krähennest, weitere meteorologische Daten erfaßt wurden. Zwei Ozonanalysatoren bestimmten schließlich die O₃-Konzentration auf der Backbord- und der Steuerbordseite des Peildecks.

Der Schornstein des Schiffs befindet sich etwa 30 m hinter dem Peildeck. Zur Beantwortung der Frage, ob die Abgasfahne eine Spurengasmessungen auf dem Peildeck beeinträchtigte, ist die Kenntnis über die Richtung und den Betrag $|u'|$ des scheinbaren Windes, gemessen im Krähenest, von ausschlaggebender Bedeutung. Die Windrose in Abb. 6.3 legt das Bezugssystem der Richtungsangabe fest. Die Richtung eines Windes, der von vorne einfällt, betrage 0° , eines Windes aus Steuerbord querab 90° . Die Auswertung der CO-Messungen ergab einen Windsektor von $+60^\circ$ bis -150° , an dem eine Verunreinigung der Probenluft durch die Abgasfahne wahrscheinlich ist (Gautrois [1999]). Weitere Hinweise auf eine etwaige Kontamination der Luft über dem Peildeck geben die Meßwerte der NO- und Ozonkonzentration (Weller *et al.* [2000], Brauers *et al.* [2000]).

Das UV-Licht des DOAS-Systems besitzt eine Wellenlänge von 308 nm. Die Photonenenergie reicht somit aus, gemäß R.2.1 Ozon zu spalten und über R.2.2 OH-Radikale zu erzeugen. Unter ungünstigen Umständen kann eine von Steuerbord kommende Luft-

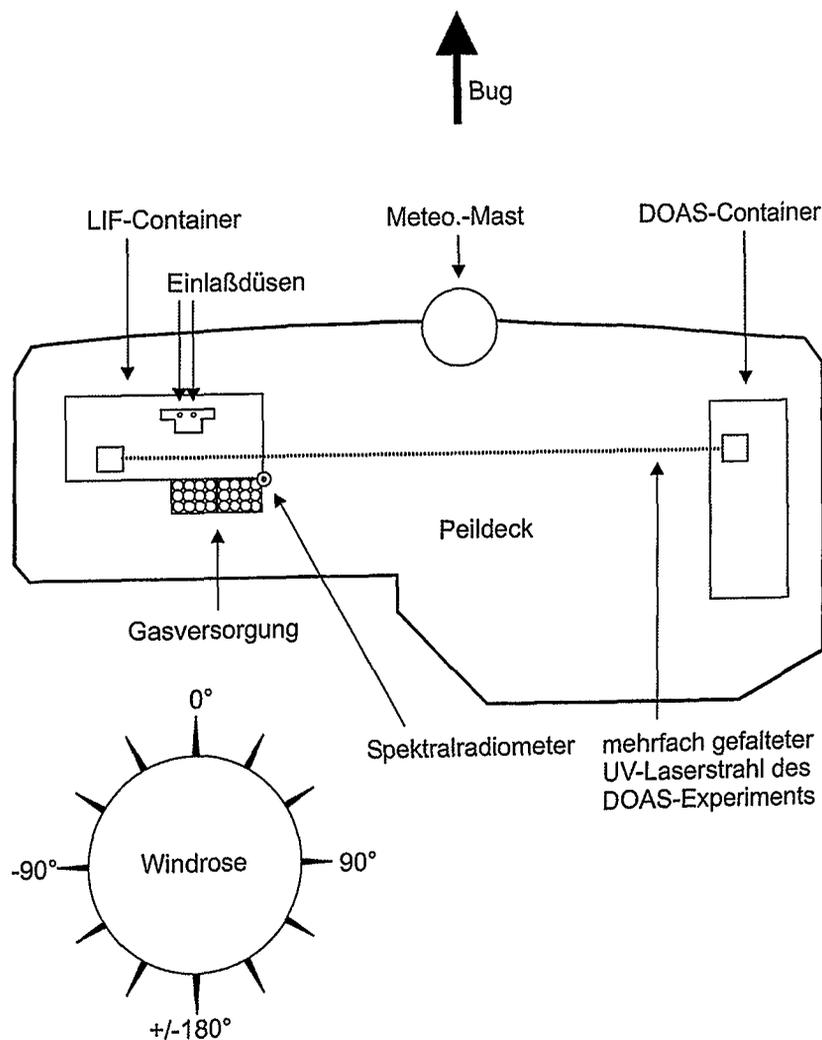


Abb. 6.3: Aufsicht auf das Peildeck des Forschungsschiffes „Polarstern“. Während der ALBATROSS-Kampagne stand der LIF-Container in der vorderen Hälfte dieses Decks auf der Backbordseite.

masse entlang des Laserstrahls mit OH-Radikalen angereichert und anschließend über die Einlaßdüsen des LIF-Geräts geweht werden. Bei querab einfallendem Wind und bei Verwirbelungen besteht zudem die Gefahr, daß die zu untersuchende Luftmasse auf dem Peildeck und/oder den Containerdächern Spurengase aufnimmt, die mit den kurzlebigen HO_x-Radikalen reagieren. Die Vermutung ist naheliegend, daß eine hierdurch bewirkte Verfälschung der gemessenen Radikalkonzentrationen desto unwahrscheinlicher ist, je gleichmässiger die Einlaßdüsen des LIF-Instruments von vorne angeweht werden. Der relative Wind auf dem Dach des LIF-Containers wurde gemessen. u_x , seine Komponente in Längsrichtung des Schiffs, sei negativ, wenn der Wind von vorne einfällt. Der Wert von u_x an den verschiedenen Meßtagen des LIF-Systems ist gemeinsam mit dem Betrag und der Richtung des scheinbaren Windes sowie den Meßergebnissen der NO-Messung im Anhang dargestellt. Die Daten ergänzen die dort aufgeführten OH- und HO₂-Konzentrationswerte. Sie erleichtern eine Beurteilung der Radikalmessungen in Hinblick auf mögliche schiffsbedingte Einflüsse.

6.2 Ausgewählte Meßergebnisse

6.2.1 Tagesgang der OH- und HO₂-Konzentration am 30.10.96

Am 30.10.96, bei etwa 27° südlicher Breite, wehte beständig ein kräftiger Wind von vorne. Seine Richtung lag zwischen -5° und $+30^\circ$. Die an diesem Tag gemessenen NO-Mischungsverhältnisse liegen sämtlich im Bereich der Nachweisgrenze des Meßgeräts (Weller *et al.* [2000], siehe auch Abb. A.11). Während des Zeitraumes der Radikalmessungen von 6:00 Uhr morgens bis 21:20 Uhr abends betrug das O₃-Mischungsverhältnis nahezu konstant 24 ppb (Brauers [2000]), das CO-Mischungsverhältnis 58 ppb und das CH₄-Mischungsverhältnis ca. 1,75 ppm (Gautrois [1999]). Diese Meßergebnisse sind ein verlässliches Zeichen dafür, daß keine Kontamination der Probenluft stattfand. Des weiteren enthalten die OH- und HO₂-Datensätze dieses Tages nur geringe Meßlücken. Die am 30. Oktober gemessenen OH- und HO₂-Konzentrationen werden deshalb hier eingehender vorgestellt und mittels eines sehr einfachen Modells interpretiert. Sie sind in Abb. 6.4 in Abhängigkeit von der Tageszeit aufgetragen. Deutlich ist ein Maximum der Konzentrationen um die Mittagszeit zu erkennen. Die Sonne erreichte an diesem Tag ihren Höchststand um 13:40 Uhr. Die OH-Konzentration betrug zu dieser Zeit etwa $4 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$, die HO₂-Konzentration ca. $3,4 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$. Wegen der geringen NO- und Ozon-Mischungsverhältnisse in der atlantischen Reinstluft ist die Rezyklierungsrate der OH-Radikale klein, so daß das Verhältnis von HO₂- zu OH-Konzentration einen Wert von ungefähr 85:1 annimmt. In den frühen Morgenstunden und späten Abendstunden streuen die OH- und HO₂-Meßwerte um null. Beispielhaft ist der statistische Fehler (1σ) einiger Meßwerte eingetragen. Dieser Fehler beträgt für die OH-Messungen zur Mittagszeit etwa $\pm 10\%$ des Meßwerts, für die HO₂-Meßwerte etwa $\pm 5\%$. Neben dem statistischen Fehler, der durch das Rauschen der Zählraten verursacht wird, muß bei einer Betrachtung der Absolutwerte auch der Fehler der verwendeten Empfindlichkeitswerte berücksichtigt werden. Auf die Größe dieses systematischen Fehlers wurde bereits in Abs. 3.5.2 für die OH- und in Abs. 3.5.3 für die HO₂-Meßwerte ausführlich eingegangen.

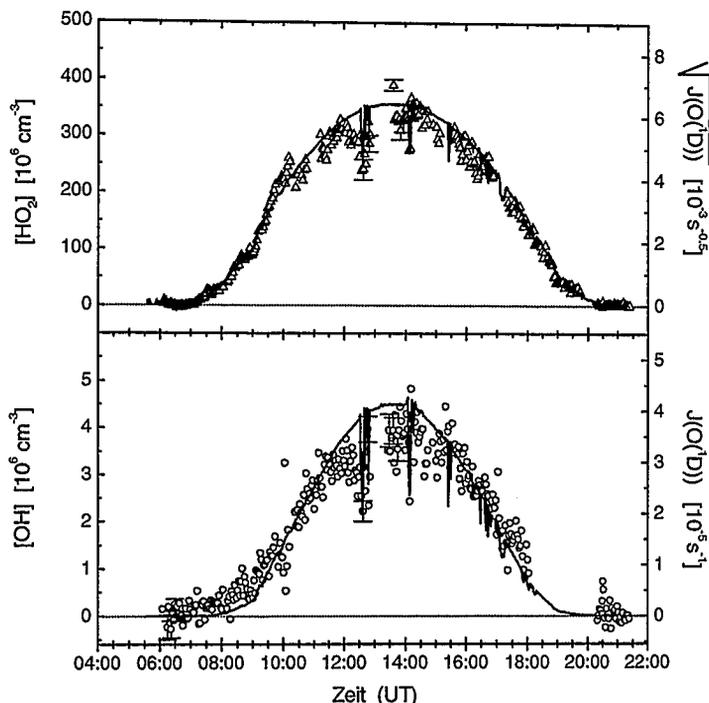


Abb. 6.4: Am 30.10.96 gemessene HO_2 -Konzentrationen (Δ , oben) und OH -Konzentrationen (\circ , unten) in Abhängigkeit von der Tageszeit. Beispielhaft sind an einigen Meßpunkten die statistischen Fehler eingetragen. Die durchgezogene Linie gibt im unteren Graphen die Größe der Photolysefrequenz $J(\text{O}^1\text{D})$, im oberen Graphen die Wurzel aus $J(\text{O}^1\text{D})$ an.

Auf Grund der kurzen Lebensdauer τ der Radikale scheidet ein Transport als Ursache für eine Änderung ihrer Konzentration im allgemeinen aus. In einem solchen Fall ist die Änderung der Konzentration eines Stoffes X gleich der Differenz aus Produktionsrate Π und Destruktionsrate $\frac{[X]}{\tau}$.

$$\frac{d[X]}{dt} = \Pi - \frac{[X]}{\tau} \quad (6.1)$$

Ebenfalls wegen der Kürze ihrer Lebensdauern steht die Konzentration der Radikale stets im Gleichgewicht mit der Umgebung, d.h. gemessen an der Lebensdauer der Radikale verlaufen Änderungen in der Umgebung sehr langsam ab. Die Annahme der Quasistationarität, $\frac{d[X]}{dt} = 0$, ist somit gerechtfertigt. Hiermit ergibt sich für die Konzentration der kurzlebigen Radikale folgender Zusammenhang:

$$[X] = \Pi \tau \quad (6.2)$$

Zur qualitativen Erklärung der tageszeitlichen Variation der gemessenen OH - und HO_2 -Konzentrationen wird nun das in Abb. 6.5 dargestellte, sehr stark vereinfachte chemische Modell verwendet: Hydroxylradikale entstehen aus der Photolyse des Ozons und reagieren mit Methan oder Kohlenmonoxid unter Beteiligung von Sauerstoff zu Hydroperoxy- bzw. Methylperoxyradikalen. Letztere werden zerstört durch Reaktionen untereinander. Eine Rückbildung der OH -Radikale, in Abb. 6.5 durch einen gestrichelten Pfeil angedeutet, finde nicht statt. Ebenso wird die Produktion von HO_2 -Radikalen durch die Photolyse von Formaldehyd vernachlässigt.

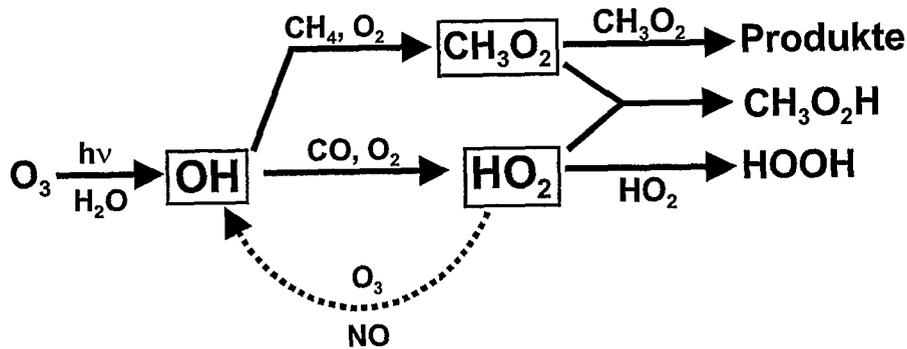


Abb. 6.5: Stark vereinfachtes Modell zur Chemie des OH- und HO₂-Radikals in Reinstluft. Die durch einen gestrichelten Pfeil angedeutete Rückbildung des OH-Radikals findet nicht statt.

Für die Produktionsrate der OH-Radikale gilt nun ohne Einschränkung Gleichung (2.4), für ihre Lebensdauer Gleichung (2.6). Gemäß Gleichung (6.2) erhält man:

$$[\text{OH}] = \frac{2 k_{2.2} [\text{H}_2\text{O}]}{\sum_i k_i [\text{X}_i]} \frac{1}{k_{2.6} [\text{CO}] + k_{2.17} [\text{CH}_4]} [\text{O}_3] J(\text{O}^1\text{D}) \quad (6.3)$$

Im Vergleich zur Photolysefrequenz $J(\text{O}^1\text{D})$ änderten sich alle anderen in diese Gleichung einfließenden Größen während des Meßtages quasi nicht. Der beobachtete Tagesgang der OH-Konzentration sollte somit allein durch die Proportionalität zu $J(\text{O}^1\text{D})$ erklärt werden können. Zur Überprüfung dieses Zusammenhangs ist in den Graphen der OH-Konzentration in Abb. 6.4 auch der zeitliche Verlauf der Photolysefrequenz $J(\text{O}^1\text{D})$ eingetragen. Die zugehörige Ordinatenachse befindet sich auf der rechten Seite. Die $J(\text{O}^1\text{D})$ -Daten wurden mit Hilfe des Spektralradiometers gemessen, das sich auf dem Dach des LIF-Containers befand (Kraus und Hofzumahaus [2000]). Die Kurve der Photolysefrequenz spiegelt recht gut den Tagesgang der OH-Konzentration wider.

Gemeinsam mit der OH-Konzentration ist nach dem angenommenen Modell auch die Produktionsrate der HO₂-Radikale proportional zu $J(\text{O}^1\text{D})$. Ihre Lebensdauer ist hingegen von ihrer eigenen Konzentration und von der Konzentration der Methylperoxyradikale abhängig:

$$\tau_{\text{HO}_2} = \frac{1}{2 k_{2.14} [\text{HO}_2] + k_{2.16} [\text{CH}_3\text{O}_2]} \quad (6.4)$$

Mit der Annahme, daß die CH₃O₂-Konzentration proportional zur HO₂-Konzentration ist, erhält man nun eine lineare Beziehung zwischen der Konzentration der HO₂-Radikale und der Wurzel aus der Photolysefrequenz.

$$[\text{HO}_2] \sim \sqrt{J(\text{O}^1\text{D})} \quad (6.5)$$

Die Wurzel aus $J(\text{O}^1\text{D})$ wurde daher in die Auftragung der HO₂-Konzentration in Abb. 6.4 eingezeichnet. Die Übereinstimmung des Verlaufs beider Kurven ist augenfällig.

Tatsächlich ist die Lebensdauer der CH₃O₂-Radikale länger als diejenige der HO₂-Radikale. Dieser Sachverhalt liegt u. a. darin begründet, daß die Größe der Geschwindigkeitskonstante der Gesamtreaktion R.2.19 ungefähr ein Viertel derjenigen der Reaktion

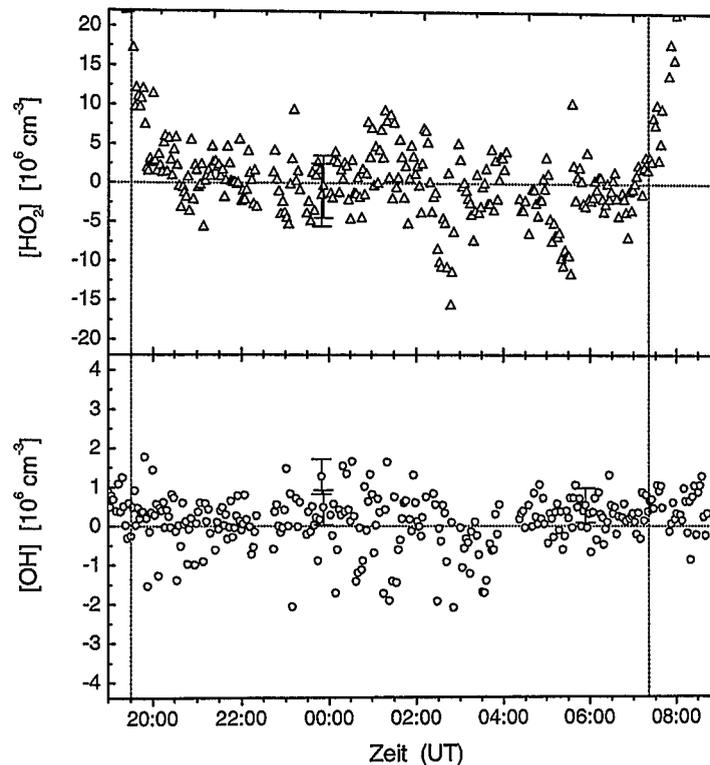


Abb. 6.6: In der Nacht vom 25. auf den 26. Oktober gemessene HO_2 -Konzentrationen (Δ , oben) und OH -Konzentrationen (\circ , unten) in Abhängigkeit von der Tageszeit. Beispielfhaft sind die statistischen Fehler einiger Meßpunkte eingetragen. Die Zeitpunkte des Sonnenuntergangs und -aufgangs sind durch gestrichelte Linien kenntlich gemacht.

R2.14 beträgt (DeMore *et al.* [1997]). Die tageszeitlichen Konzentrationsverläufe der beiden Peroxyradikale in Reinstluft sind jedoch ähnlich. Trotz der zahlreichen Vereinfachungen ist das hier angenommene Modell in der Lage, den am 30. Oktober beobachteten Verlauf sowohl der OH - als auch der HO_2 -Konzentrationen qualitativ recht gut zu erklären.

Eine Proportionalität zwischen $J(\text{O}(^1\text{D}))$ und der OH -Konzentration zeigte sich auch bei einer Analyse der während der bereits erwähnten POPCORN-Kampagne gemessenen Daten (Holland *et al.* [1998], Ehhalt und Rohrer [2000]). Hier wurde dieser Zusammenhang erstmals in einer marinen Luftmasse mit verschwindend geringem NO -Mischungsverhältnis durch Messung belegt. Eine lineare Beziehung zwischen dem Signal eines Radikalverstärkers und der Wurzel aus $J(\text{O}(^1\text{D}))$ wurde 1995 bei auflandigem Wind an den Küsten von Irland (*Mace Head*) und Tasmanien (*Cape Grim*) gefunden (Carpenter *et al.* [1997]). Im Signal eines Radikalverstärkers spiegeln sich in weitgehend unbekannter Gewichtung neben der Konzentration des HO_2 -Radikals auch diejenigen weiterer organischer Peroxyradikale wider.

6.2.2 Nächtliche OH - und HO_2 -Konzentrationen

In der Nacht vom 25.10.96 auf den 26.10.96 wurde das LIF-Instrument nicht kalibriert, sondern die Messung der Radikalkonzentrationen fortgesetzt. Das Ergebnis ist in Abb.

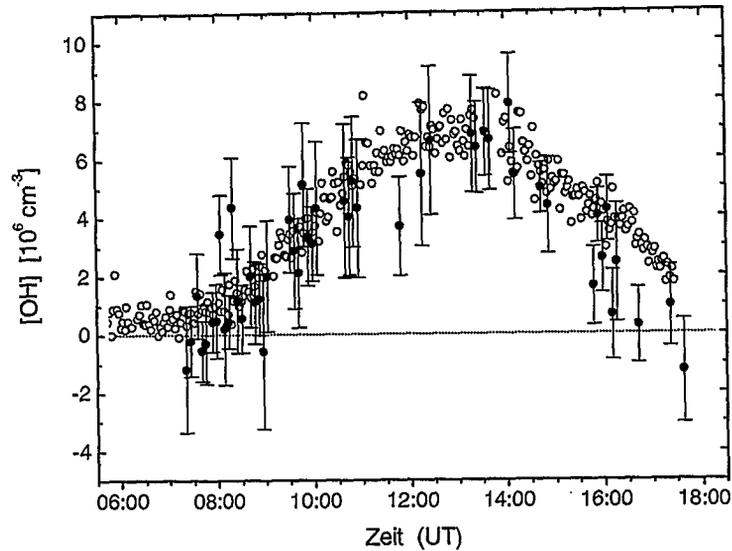


Abb. 6.7: Tagesgang der OH-Konzentration am 27.10.96, gemessen mit dem LIF-Instrument (\circ) und dem DOAS-System (\bullet , Brauers *et al.* [2000]). Die eingetragenen Fehlerbalken geben den statistischen Fehler (1σ) der DOAS-Messungen an.

6.6 dargestellt. Ein Blick auf die in Abb. A.6 und Abb. A.7 dargestellten Stützmessungen zeigt, daß während der ganzen Nacht ein gleichmäßiger Wind von vorne über das Containerdach wehte. Der heftige Wind führte zu starkem Seegang. Dieser schlägt sich in der Streuung der OH-Meßwerte nieder, da durch die Schiffsbewegungen der Laserstrahl hin und wieder die Blenden der Blendenarme streifte. Offensichtliche Ausreißer in den OH-Meßwerten wurden aus dem in Abb. 6.6 aufgetragenen Datensatz entfernt.

Die Meßwerte der OH-Konzentration liegen während des dargestellten Zeitraums um die Nulllinie verteilt. Die Streuung aller Datenpunkte zwischen 21:00 Uhr und 06:00 Uhr beträgt $7 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$, der Mittelwert $0,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-3}$. Dieser Wert entspricht dem Fehler der Interferenzkorrektur der OH-Meßzelle. Der Mittelwert der HO_2 -Meßwerte in diesem Zeitraum beträgt $-0,6 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$, die Streuung $4 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$. Auch hier liegt der Mittelwert im Bereich des Fehlers der Interferenzkorrektur.

Im Unterschied zum Verlauf der OH-Konzentration setzte sich der abendliche Abfall der HO_2 -Konzentration auch nach dem Sonnenuntergang noch fort. Dieser ereignete sich gegen 19:30 Uhr. Erst ab etwa 21:00 Uhr streuen die Meßwerte gleichmäßig um den nächtlichen Mittelwert. Der verzögerte Abfall des HO_2 -Signals ist vermutlich auf die CH_3O_2 -Querempfindlichkeit der HO_x -Meßzelle und die längere Lebensdauer dieses Radikals zurückzuführen.

6.2.3 Vergleich zweier OH-Meßgeräte

Wie bereits erwähnt, befand sich neben dem LIF-Instrument noch ein weiteres OH-Nachweisgerät an Bord des Forschungsschiffes „Polarstern“. Die OH-Meßwerte des DOAS-Instruments sind mit einem systematischen Fehler von lediglich 7 % behaftet, der sich aus der Ungenauigkeit des Werts des OH-Absorptionsquerschnitts ergibt. Der statistische Fehler der DOAS-Meßwerte, die während der ALBATROSS-Kampagne

ne-Kampagne gemessen wurden, ist jedoch mit ca. $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ deutlich größer als derjenige der LIF-Meßwerte. In Abb. 6.7 sind die OH-Konzentrationen, die mit beiden Systemen am 27.10. gemessen wurden, in Abhängigkeit von der Tageszeit aufgetragen. Der Tag wurde aus zwei Gründen ausgewählt. Zum einen liegen für diesen Tag eine ausreichende Anzahl sowohl an DOAS- als auch an LIF-Meßwerten vor, zum anderen lassen die Stützdaten keine Verschmutzung der Luftmasse über dem Peildeck erkennen. Während des morgendlichen Anstiegs der OH-Konzentration liegen die Datensätze beider Meßsysteme sehr gut übereinander. Auch zur Mittagszeit messen beide Geräte übereinstimmende Konzentrationswerte. Lediglich am frühen Abend deutet sich ein Unterschied an, die Ursache hierfür ist bis jetzt unbekannt. Verglichen mit der möglichen Abweichung von über 20 %, die sich aus den systematischen Fehlern beider Methoden ergibt, ist die Übereinstimmung zwischen beiden Systemen hervorragend. Sie bestätigt die Güte des Kalibrierverfahrens der OH-Zelle.

Beide OH-Systeme wurden auch während der bereits erwähnten POPCORN-Kampagne eingesetzt. Ein Vergleich der OH-Meßdaten der Systeme ergab einen statistischen Fehler des Proportionalitätsfaktor $\alpha = \frac{[\text{OH}]_{\text{LIF}}}{[\text{OH}]_{\text{DOAS}}}$ von 4 % (Brauers *et al.* [1996]). Der Wert von α ist davon abhängig, welche Quecksilberlampe man als diejenige betrachtet, die während der damaligen Feldkalibrierungen eingesetzt wurde (siehe Abs. 4.8). Aus den POPCORN-Daten und den Absorptionsquerschnittsmessungen in Kapitel 4 ergibt sich daher für α eine Spanne von 0,8 bis 1,04. Ein detaillierter Vergleich der OH-Meßdaten, die während der ALBATROSS-Kampagne mit beiden Systemen gewonnen wurden, steht noch aus.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Ein Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Überprüfung des Kalibrierverfahrens eines LIF-Instruments, mit dem OH- und HO₂-Konzentrationen in der Atmosphäre gemessen werden. Das Verfahren beruht auf der Erzeugung von HO_x-Radikalen mittels Wasserdampfphotolyse und der Strahlungsmessung durch O₂/O₃-Aktinometrie. Als Lichtquelle dient die 185-nm-Emissionslinie einer Quecksilber-Niederdrucklampe. Eine Untersuchung der Emissionsspektren ergab, daß die Halbwertsbreite dieser Linie bis zu 40 pm beträgt und je nach Exemplar und Betriebsbedingung der Lampe schwankt. Zudem besitzt die Linie einen ausgeprägten Schweif, der bis zu einer Wellenlänge von 200 nm nachweisbar war.

Im Bereich dieser Vakuum-ultravioletten Lampenemission variiert der Sauerstoff-Absorptionsquerschnitt auf Grund der Schuman-Runge-Banden um bis zu fünf Größenordnungen. Es mußte daher ein lokaler effektiver Querschnitt eingeführt werden, der von der spektralen Photonenflußdichte am Ort der Absorption abhängig ist. Dementsprechend wurden für verschiedene Lampen und Betriebsbedingungen in Abhängigkeit von der jeweils passierten Sauerstoffsäule unterschiedliche effektive Querschnitte bestimmt. Messungen, bei denen diese Einflußgrößen reproduziert wurden, ergaben jedoch stets übereinstimmende Werte des O₂-Absorptionsquerschnitts. Die verschiedenen Abhängigkeiten des effektiven Querschnitts beeinträchtigen somit nicht die Zuverlässigkeit des Kalibrierverfahrens.

Eine Analyse vorhandener Spektren des Wasserdampf-Absorptionsquerschnitts zeigte, daß für dieses Gas die Einführung eines effektiven Querschnitts nicht erforderlich ist. Allerdings widersprechen sich verschiedene Literaturangaben für $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}(185 \text{ nm})$. Der Wert wurde daher im Rahmen dieser Arbeit neu bestimmt; er beträgt $(7,1 \pm 0,2) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ in guter Übereinstimmung mit jüngsten Messungen von Cantrell *et al.* [1997].

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bezüglich der O₂- und H₂O-Absorptionsquerschnitte sind nicht nur von zentraler Bedeutung für die hier beschriebenen OH- und HO₂-Meßdaten sondern auch für die Auswertung zahlreicher weiterer Radikal-Konzentrationsmessungen. War bisher die Unsicherheit über die Größe der O₂- und H₂O-Absorptionsquerschnitte bestimmend, so wird derzeit die Genauigkeit des Kalibrierverfahrens vor allem durch den Fehler der Ozonmessung vorgegeben. Es ist geplant, ein NO-Meßgerät so umzubauen, daß mit ihm Ozonkonzentrationen mit wesentlich größerer Genauigkeit als bisher gemessen werden können. Die Verwendung eines solchen Instruments würde den Fehler einer Kalibrierung weiter reduzieren.

Auf Basis eines $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}$ -Aktinometers wurde ein alternatives Kalibrierverfahren entwickelt, bei dem nach Erzeugung und Vorlage einer Radikalkonzentration der Wasserdampf durch Distickstoffoxid ersetzt wird. Der N_2O -Absorptionsquerschnitt ist über die Breite der VUV-Lampenemission quasi konstant. Als Folgeprodukt der N_2O -Photolyse entsteht NO, dessen Mischungsverhältnis sehr präzise gemessen werden kann. Durch einen Vergleich der im Strömungsreaktor erzeugten NO- und O_3 -Mischungsverhältnisse wurde das NO-Verzweigungsverhältnis mit einem Fehler von 10 % ermittelt. Diese Ungenauigkeit bestimmt maßgeblich den systematischen Fehler der Strahlungsmessung mit Hilfe des $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}$ -Aktinometers. Im Rahmen ihrer systematischen Fehler stimmen die Meßwerte des neuen Verfahrens mit denen des bisherigen O_2/O_3 -Aktinometers überein. Der Sachverhalt, daß die jeweils ermittelten Strahlungsflüsse in einem festen Verhältnis zueinander stehen, bestätigt die Zuverlässigkeit beider Methoden. Die $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}$ -Aktinometrie liefert ein von experimentenspezifischen Größen weitgehend unabhängiges Ergebnis mit sehr kleinem statistischen Fehler. Ihr Einsatz als Strahlungsmeßmethode bei zukünftigen Vergleichsmessungen zwischen verschiedenen Kalibrierbauten wird daher empfohlen.

Mit Hilfe des $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}$ -Aktinometers konnte eine wichtige Größe des Kalibrierstands, der Profilmfaktor, mit bisher unerreichter Genauigkeit vermessen werden. Dieser Faktor trägt der Inhomogenität der Spurengasbildung im Strömungsreaktor Rechnung und geht in die Bestimmungsgleichung der erzeugten Radikalkonzentration ein. Ferner ergab die Auswertung der Messungen zur $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}$ -Aktinometrie eine neue Obergrenze für die Quantenausbeute eines spinverbotenen Dissoziationskanals des N_2O -Moleküls, und zwar für die direkte Bildung von NO bei der Spaltung durch VUV-Licht. Die hier gemessene Grenze von 0,24 % beträgt ein Viertel älterer Angaben (Preston und Barr [1971]). Da Distickstoffoxid in der oberen Atmosphäre gespalten wird, ist dieses Ergebnis auch für die Abschätzung von NO-Produktionsraten in der Stratosphäre von Bedeutung.

Die erstmalige Messung der OH- und HO_2 -Radikalkonzentration in der tropischen und subtropischen Grenzschicht über dem Atlantik bildete einen weiteren Schwerpunkt dieser Arbeit. Im Rahmen der Feldmeßkampagne ALBATROSS wurden mit dem LIF-Instrument an Bord des Forschungsschiffes „Polarstern“ im Oktober 1996 zahlreiche Tagesgänge dieser Radikale gewonnen. Die Messungen decken einen Bereich von 24° nördlicher bis 32° südlicher Breite ab. Stützmessungen lassen darauf schließen, daß zumeist die marine Hintergrundatmosphäre untersucht wurde. Die Messungen eines Tages wurden mit Hilfe eines sehr einfachen Modells interpretiert, welches die Reaktion zwischen Peroxyradikalen als einzige HO_2 -Senke zuläßt und die Rezyklierung von OH-Radikalen vernachlässigt. Es zeigte sich, daß dieses Modell den beobachteten tageszeitlichen Verlauf der Radikalkonzentrationen sehr gut widerspiegelt. Die OH-Konzentration erwies sich im wesentlichen als proportional zur Photolysefrequenz $J(\text{O}(^1\text{D}))$, die HO_2 -Konzentration korrelierte mit der Wurzel dieser Strahlungsgröße. Eine tiefergehende Interpretation der Meßergebnisse unter Zuhilfenahme von Konzentrationswerten weiterer Spurengase und mit Hilfe eines umfangreichen atmosphärenchemischen Modells steht noch aus.

Die Messung der HO_x -Radikalkonzentration während der Nacht ergab erwartungsgemäß verschwindend geringe Werte. Dieser Sachverhalt weist auf die Güte der Korrektur von Querempfindlichkeiten des Meßsystems hin. Ein Vergleich mit einem zweiten mitgeführten OH-Instrument, welches keiner Kalibrierung bedarf, bestätigte die Zuverlässigkeit der Empfindlichkeitsbestimmung des LIF-Instruments.

Anhang

A OH- und HO₂-Tagesgänge während der ALBATROSS-Kampagne

In den folgenden Abbildungen sind alle OH- und HO₂-Konzentrationen, die während der ALBATROSS-Kampagne mit dem LIF-Gerät gemessen wurden, in Form von Tagesgängen dargestellt. Daneben sind solche Meßdaten aufgetragen, die wichtige Hinweise zur Bewertung der OH- und HO₂-Konzentrationen geben.

Im einzelnen sind dargestellt (von oben nach unten):

- Die Richtung des scheinbaren Windes, gemessen im Krähenest (POLDAT [1996]).
- $|u'|$, der Betrag des scheinbaren Windes, gemessen im Krähenest (durchgezogene Linie, POLDAT [1996]), und u_x , die Komponente des relativen Windes in Fahrtrichtung, gemessen auf dem Dach des LIF-Containers, (gestrichelte Linie, Brauers [2000]).
- NO-Mischungsverhältnis, gemessen an der Frontreling des Peildecks (Weller *et al.* [2000]) Die Nachweisgrenze des Meßgeräts von 3 ppt ist durch eine gestrichelte Linie kenntlich gemacht. Meßwerte unter 3 ppt wurden auf diesen Wert angehoben.
- HO₂-Konzentration, gemessen mit dem LIF-Instrument. Zur Auswertung wurden die in Tabelle 3.1 aufgelisteten Empfindlichkeitswerte der HO_x-Zelle verwendet.
- OH-Konzentration, gemessen mit dem LIF-Instrument. Zur Auswertung wurden die in Tabelle 2.2 und Abs. 3.5.2 angeführten Empfindlichkeitswerte der OH-Zelle verwendet.

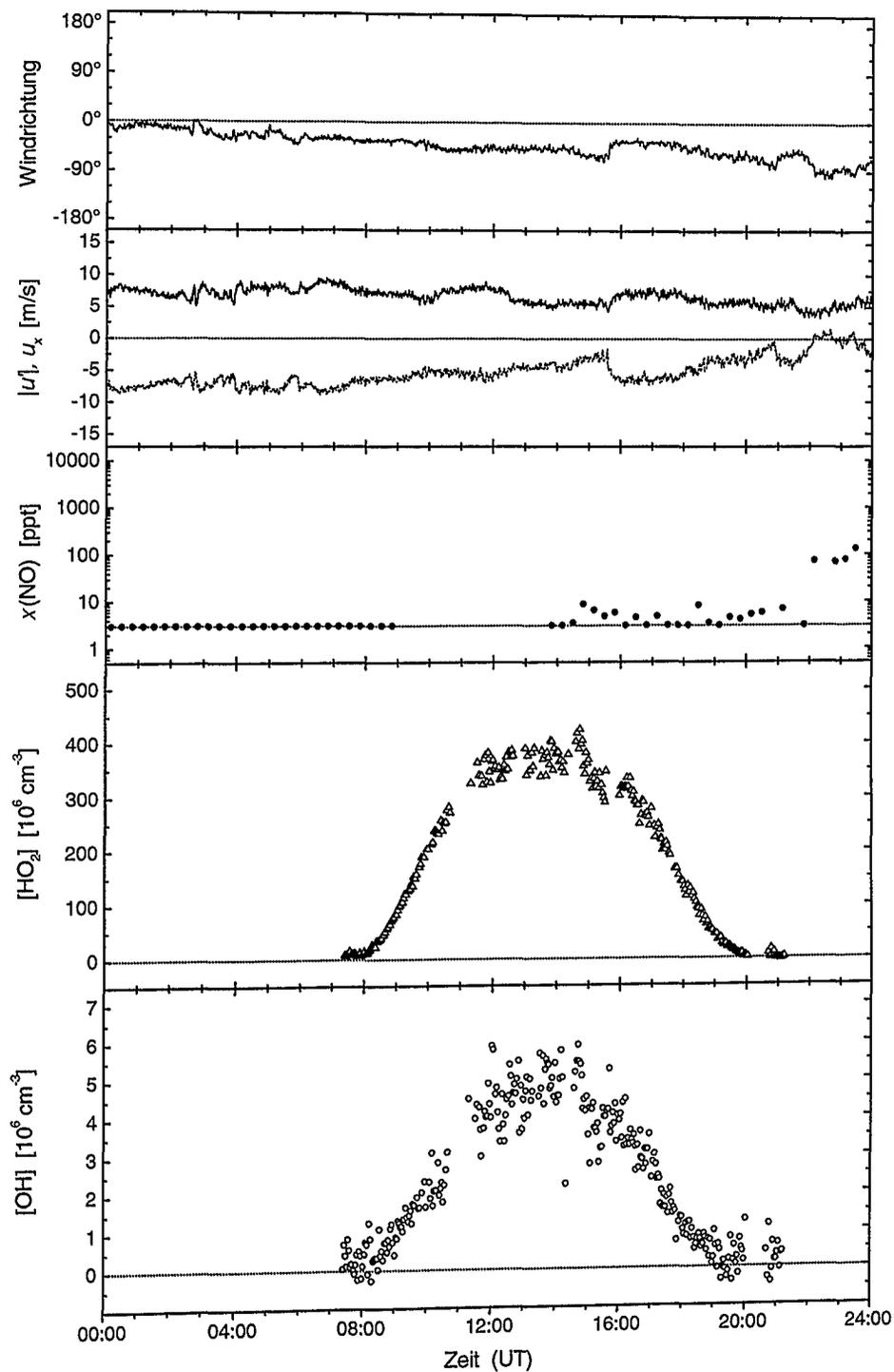


Abb. A.1: Tagesgang der OH- und HO₂-Konzentration sowie weiterer Stützdaten am 19.10.96. Weitere Erklärungen befinden sich auf Seite 96.

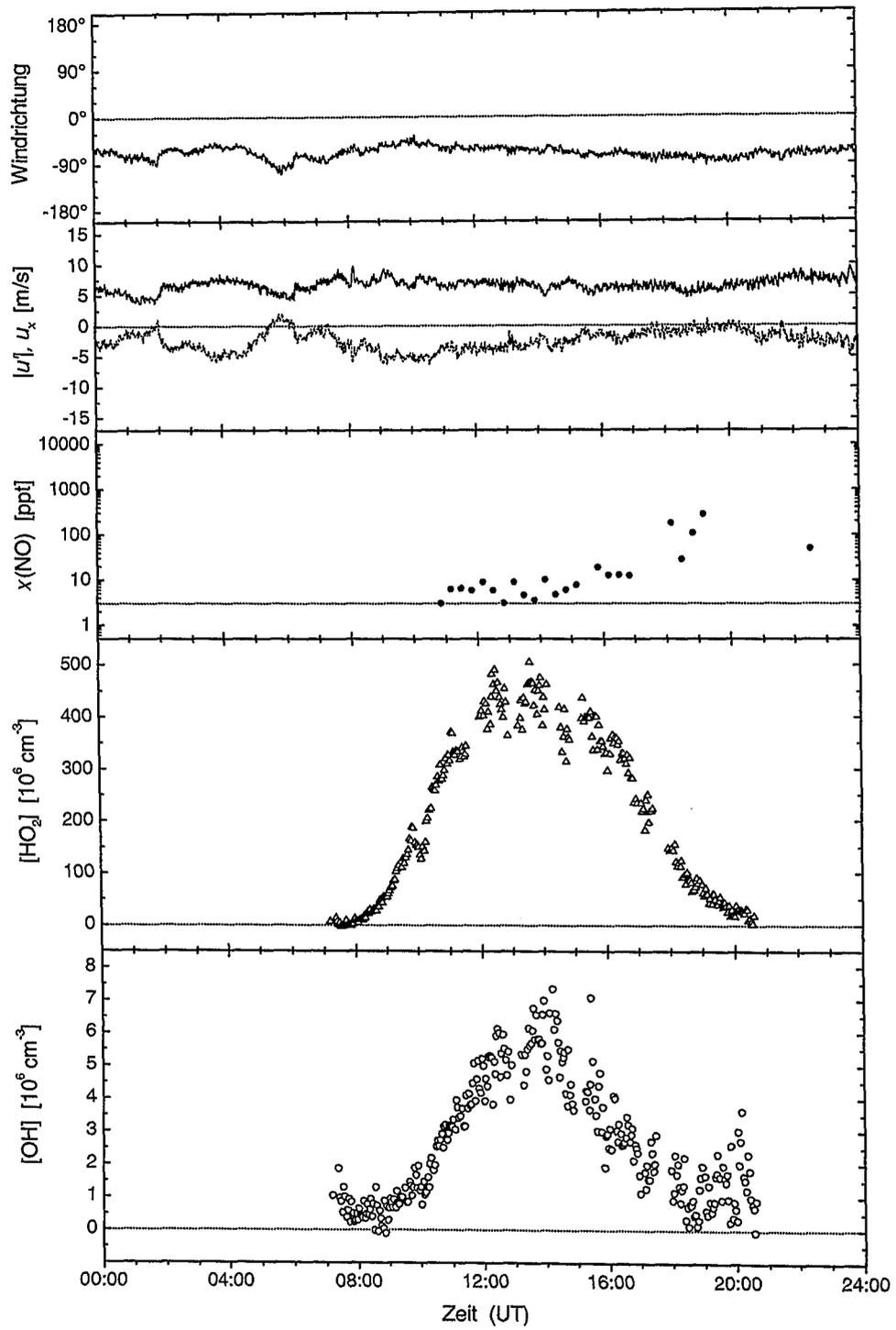


Abb. A.2: Tagesgang der OH- und HO₂-Konzentration sowie weiterer Stützdaten am 20.10.96. Weitere Erklärungen befinden sich auf Seite 96.

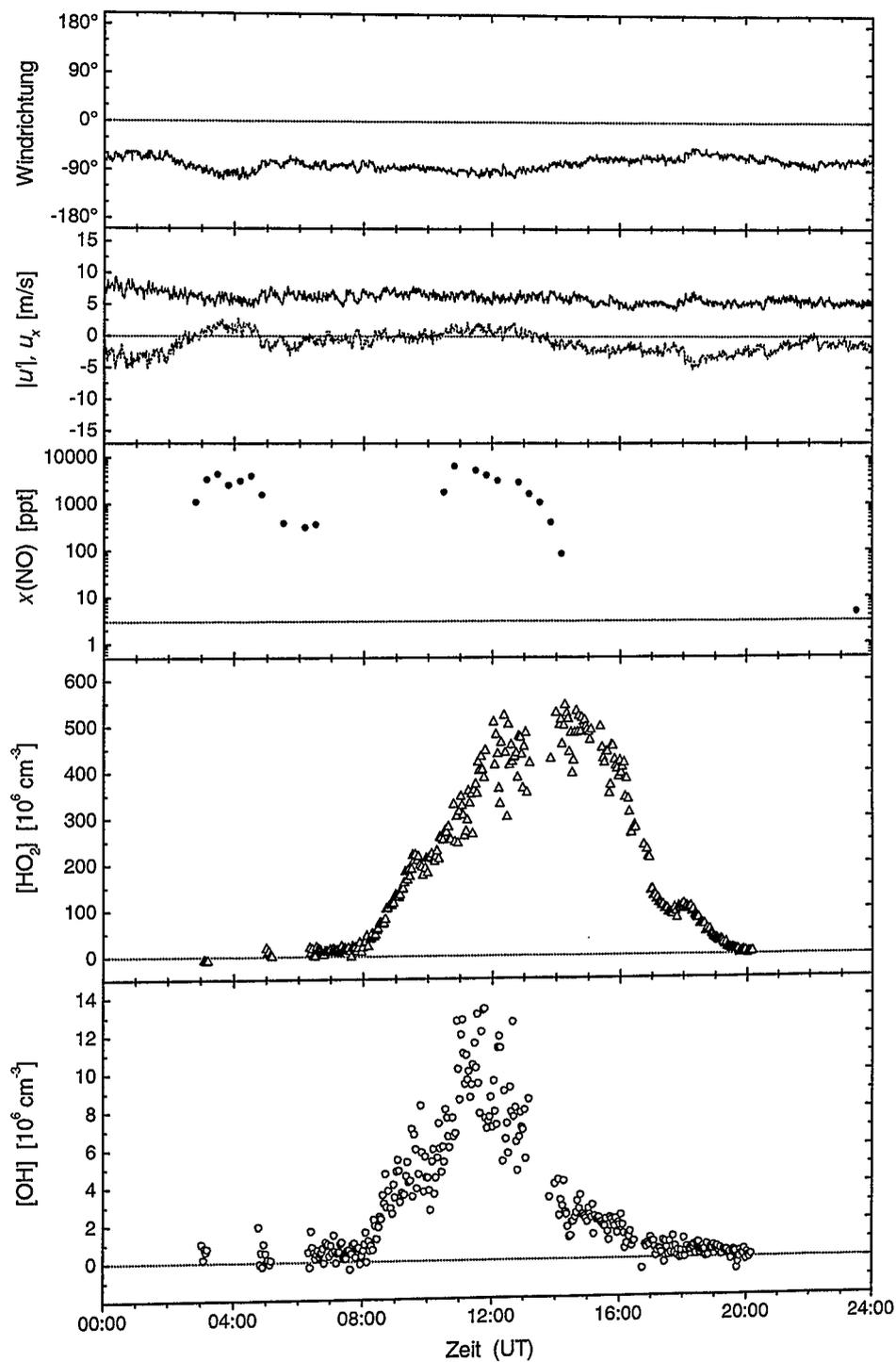


Abb. A.3: Tagesgang der OH- und HO₂-Konzentration sowie weiterer Stützdaten am 21.10.96. Weitere Erklärungen befinden sich auf Seite 96.

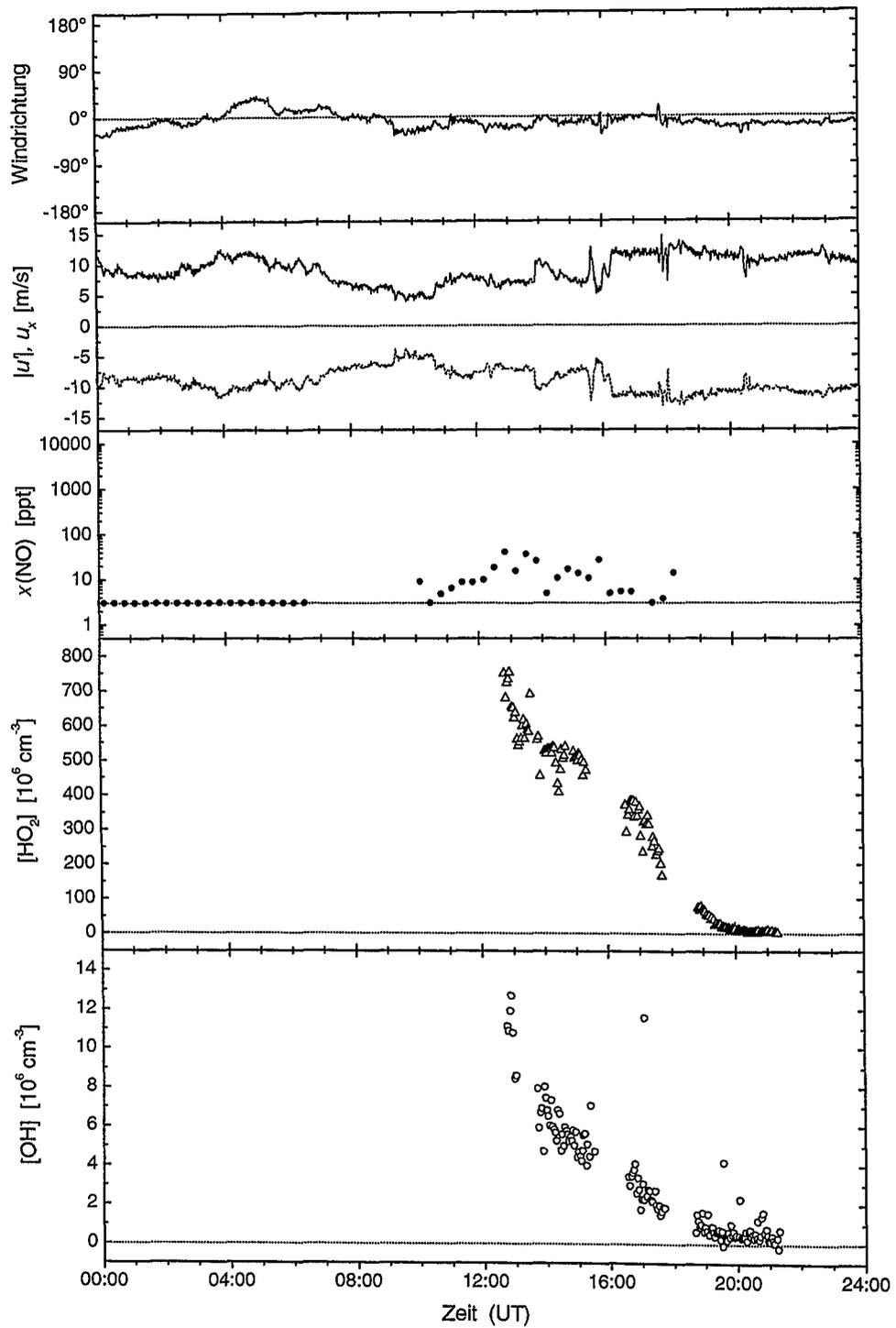


Abb. A.4: Tagesgang der OH- und HO₂-Konzentration sowie weiterer Stützdaten am 23.10.96. Weitere Erklärungen befinden sich auf Seite 96.

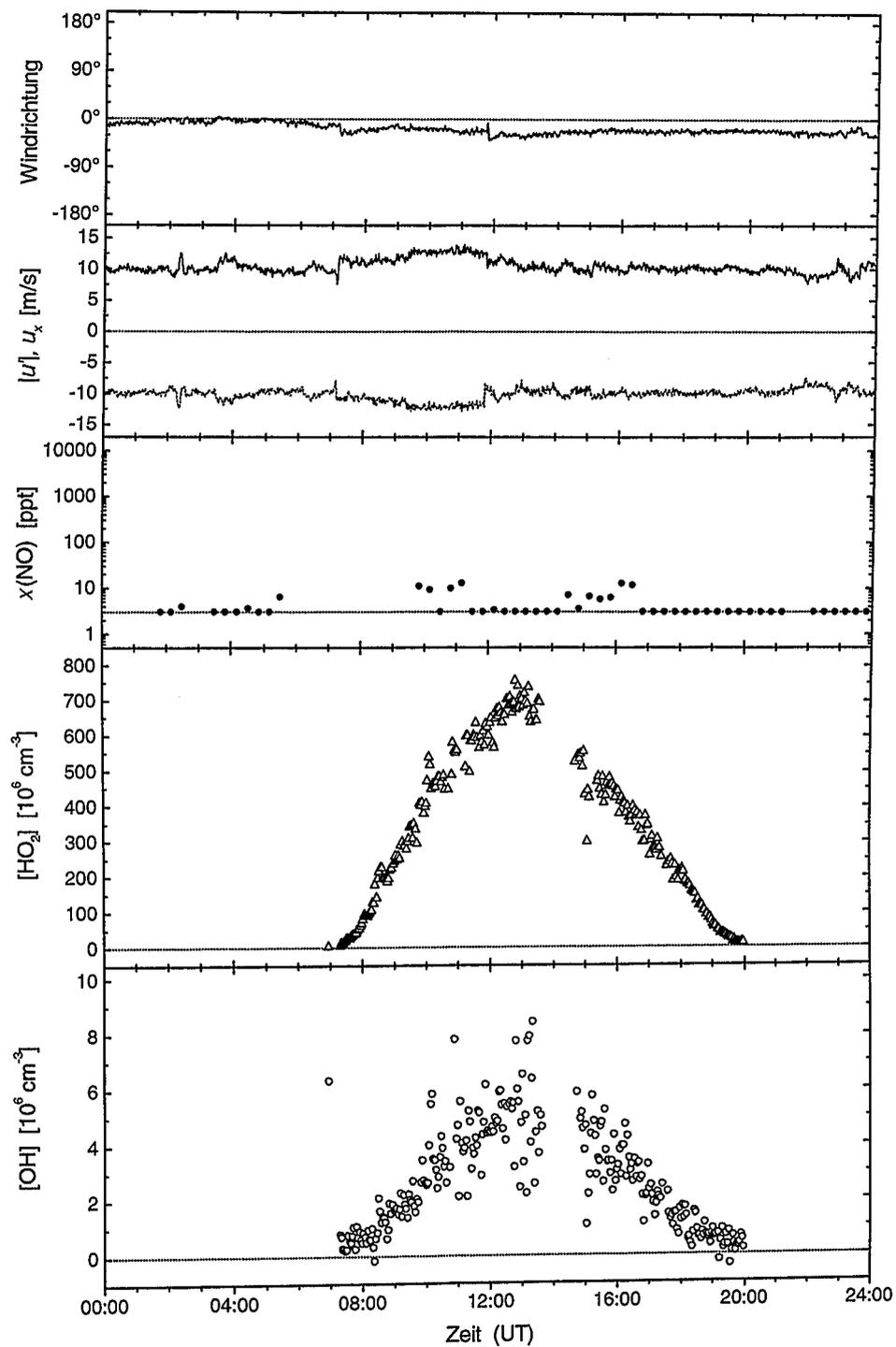


Abb. A.5: Tagesgang der OH- und HO₂-Konzentration sowie weiterer Stützdaten am 24.10.96. Weitere Erklärungen befinden sich auf Seite 96.

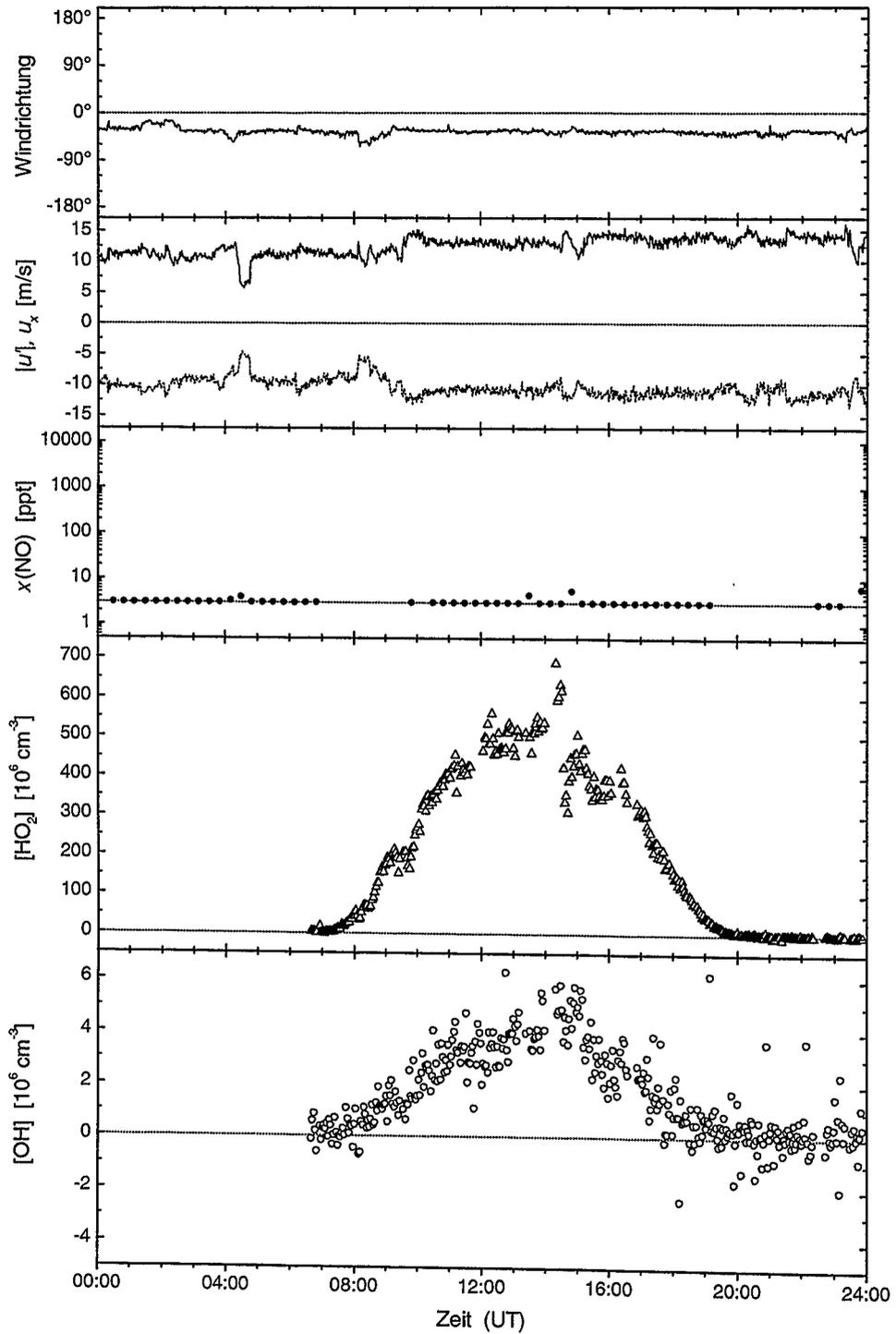


Abb. A.6: Tagesgang der OH- und HO₂-Konzentration sowie weiterer Stützdaten am 25.10.96. Weitere Erklärungen befinden sich auf Seite 96.

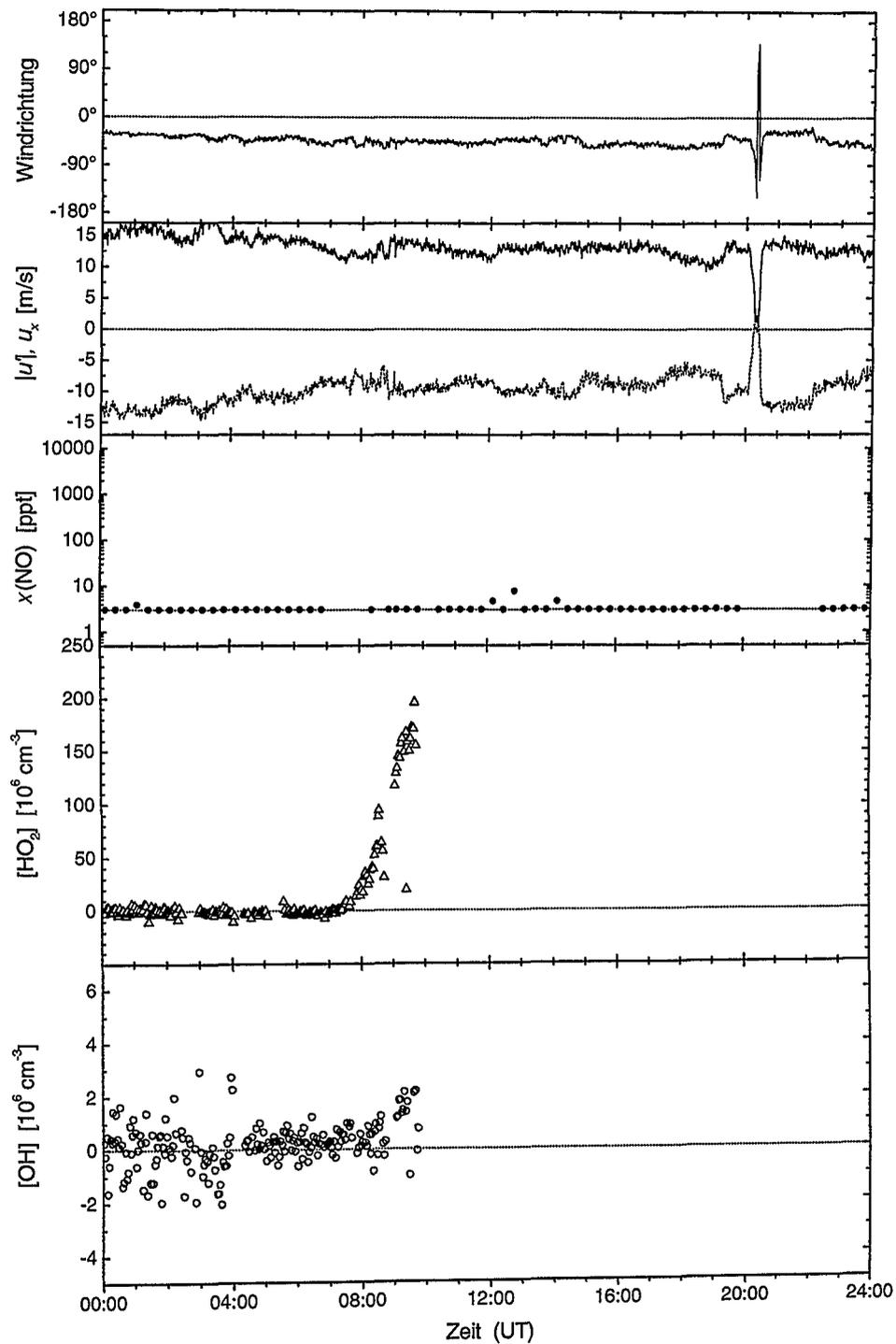


Abb. A.7: Tagesgang der OH- und HO₂-Konzentration sowie weiterer Stützdaten am 26.10.96. Weitere Erklärungen befinden sich auf Seite 96.

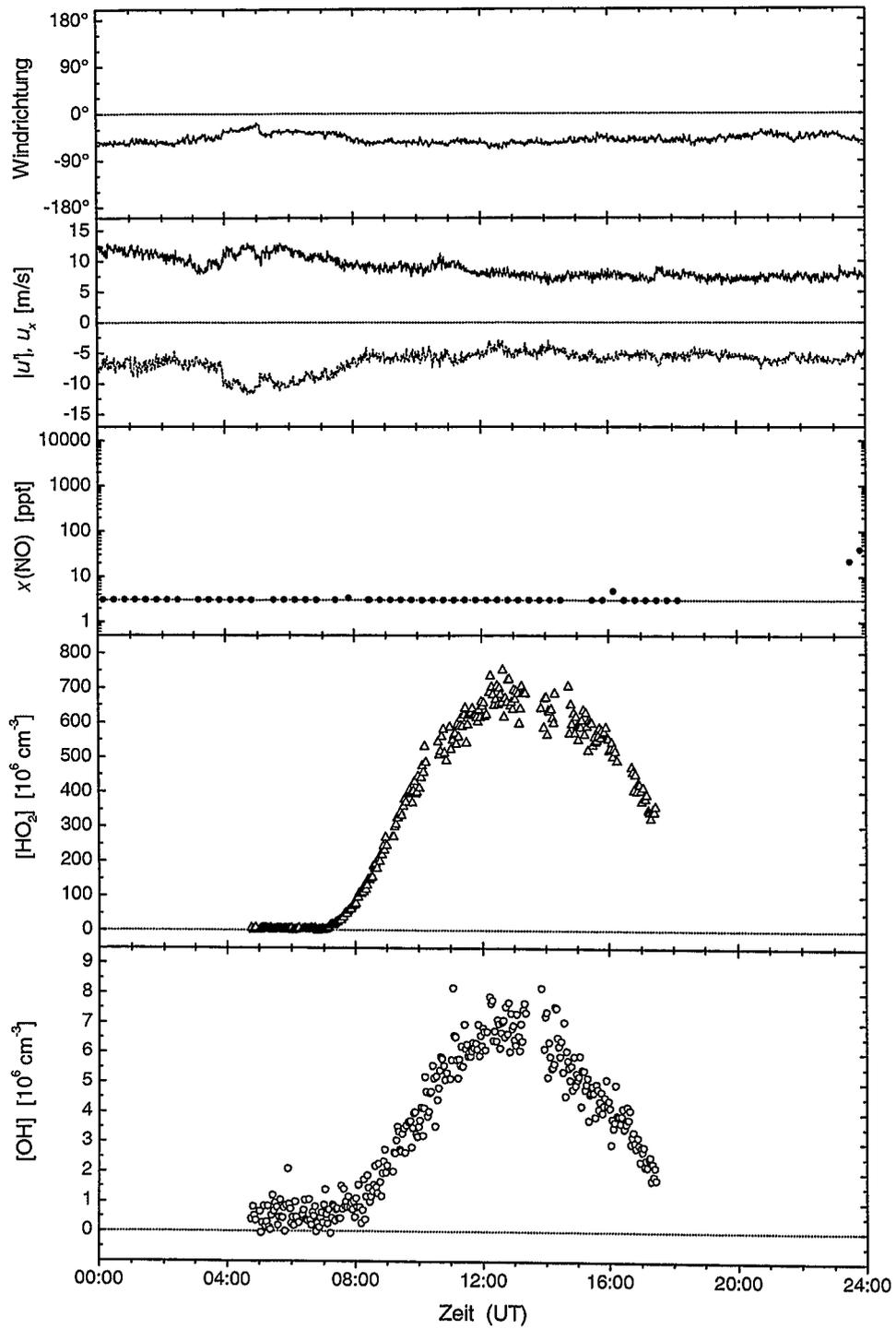


Abb. A.8: Tagesgang der OH- und HO_2 -Konzentration sowie weiterer Stützdaten am 27.10.96. Weitere Erklärungen befinden sich auf Seite 96.

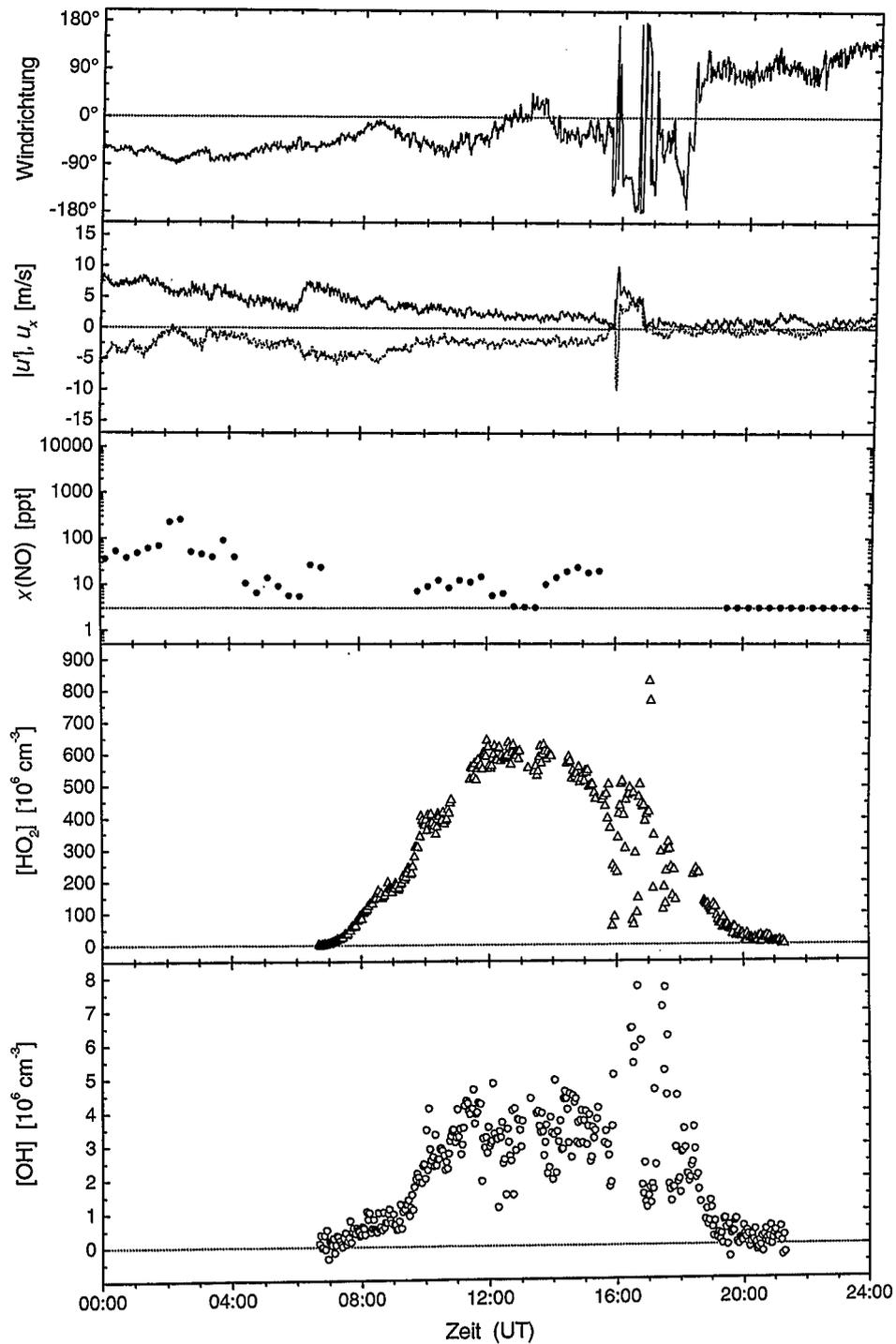


Abb. A.9: Tagesgang der OH- und HO₂-Konzentration sowie weiterer Stützdaten am 28.10.96. Weitere Erklärungen befinden sich auf Seite 96.

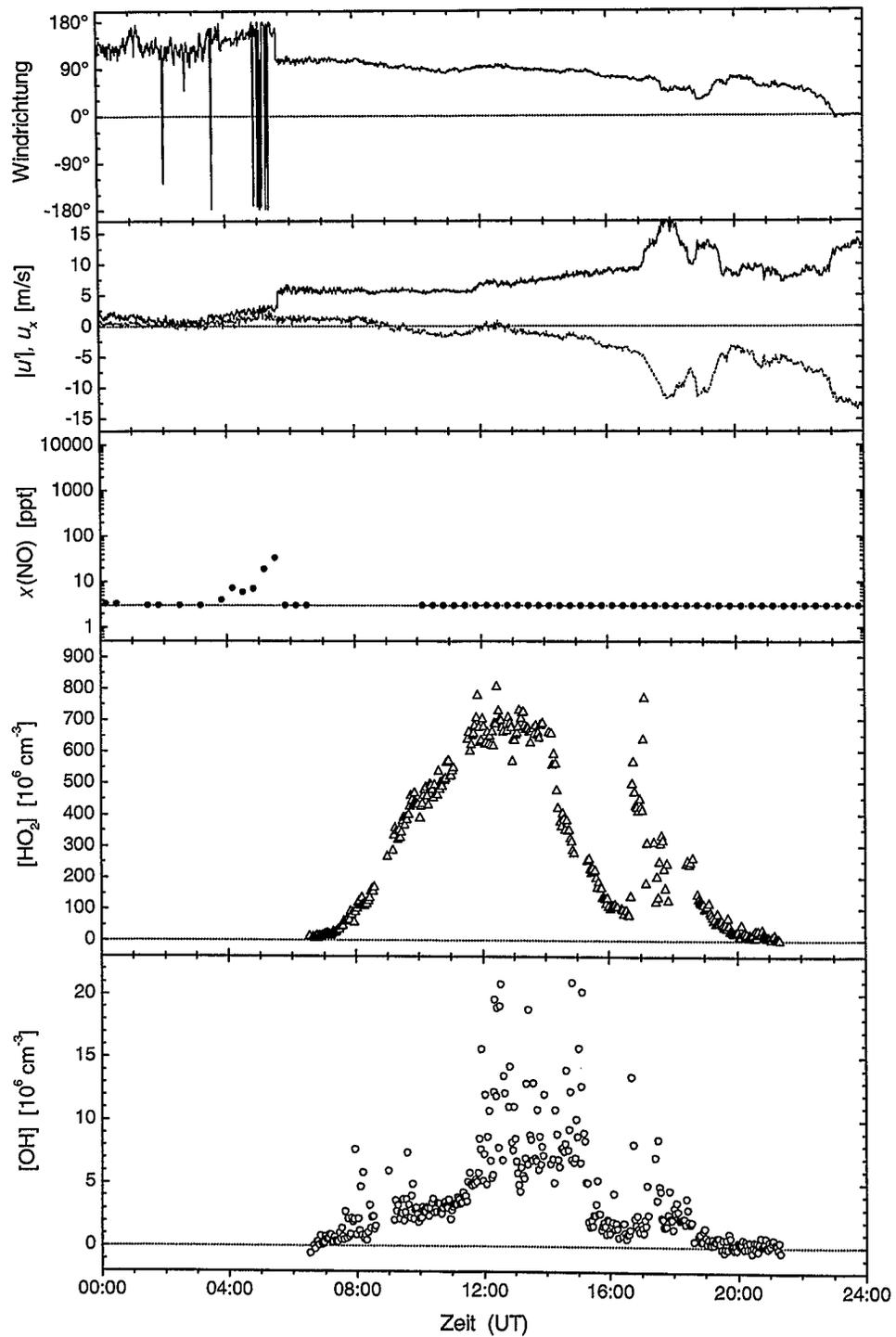


Abb. A.10: Tagesgang der OH- und HO₂-Konzentration sowie weiterer Stützdaten am 29.10.96. Weitere Erklärungen befinden sich auf Seite 96.

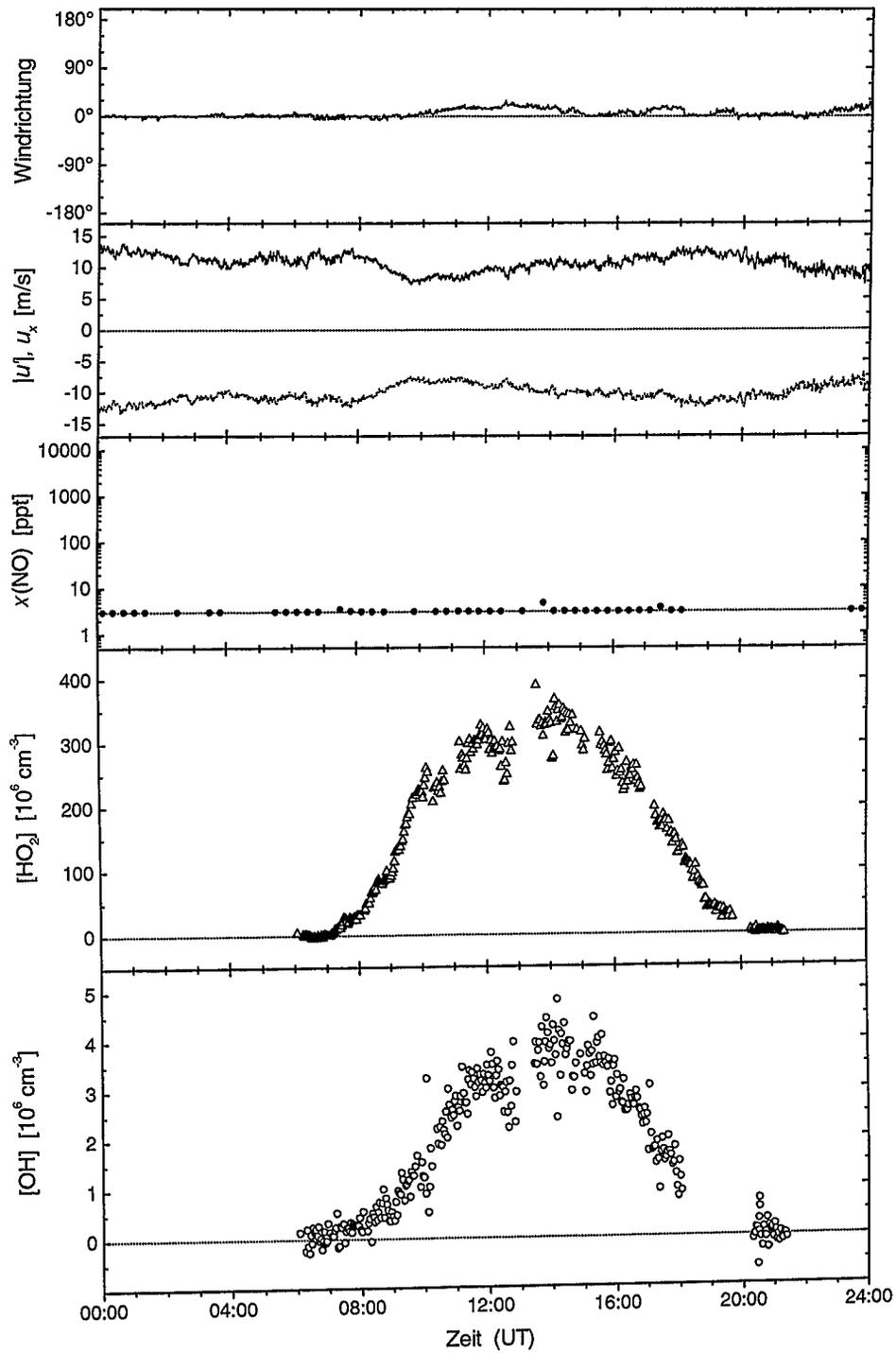


Abb. A.11: Tagesgang der OH- und HO₂-Konzentration sowie weiterer Stützdaten am 30.10.96. Weitere Erklärungen befinden sich auf Seite 96.

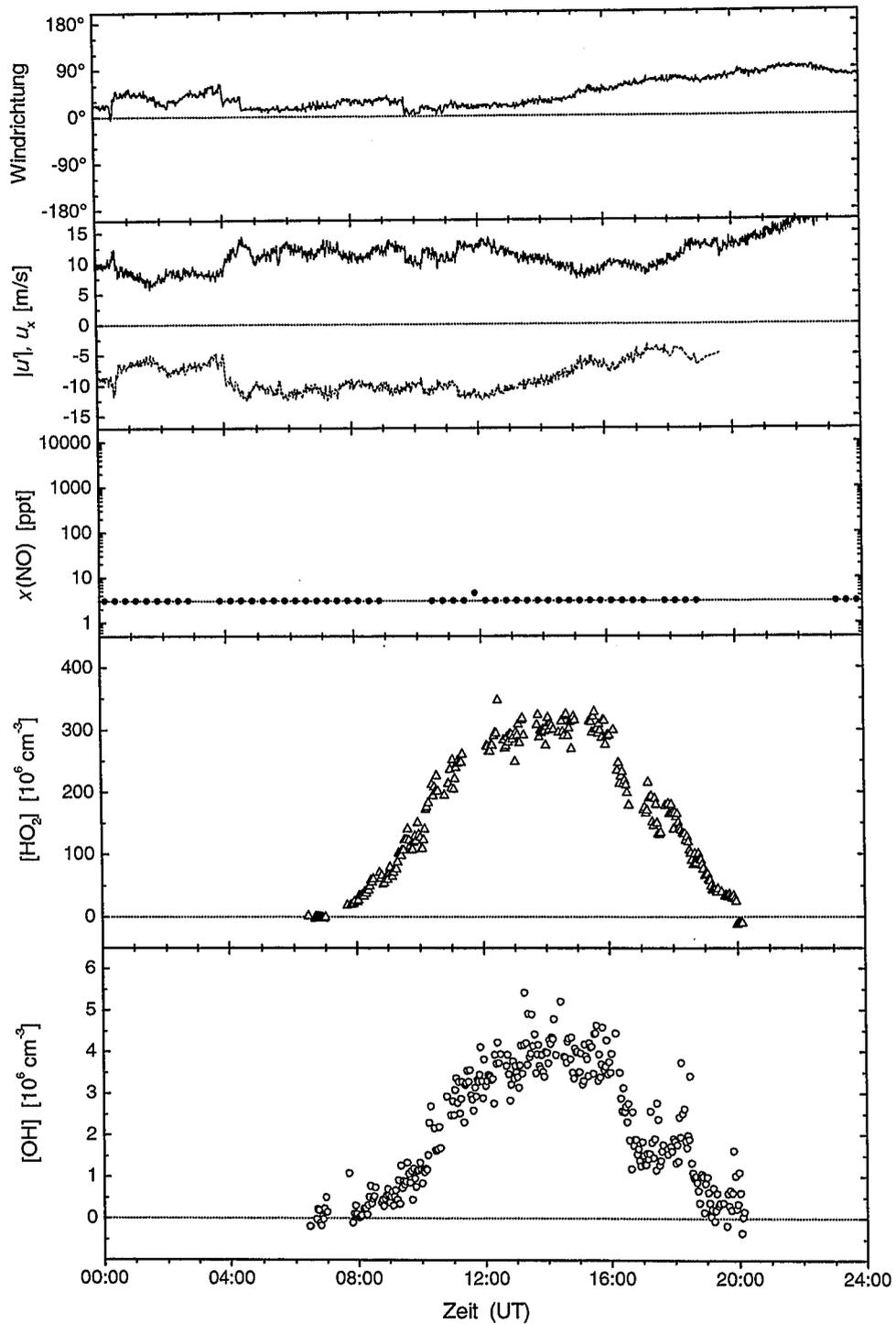


Abb. A.12: Tagesgang der OH- und HO₂-Konzentration sowie weiterer Stützdaten am 31.10.96. Weitere Erklärungen befinden sich auf Seite 96.

Literaturverzeichnis

- Anderer, P., The radiation of low-pressure Hg-Ar discharges in tubes with small diameters, *J. Appl. Phys.*, *69*, 1224–1230, 1991.
- Aschmutat, U., Photolyse von Wasserdampf/Luft-Gemischen bei 185 nm in einem Strömungsrohr zur Kalibration troposphärischer OH-/HO₂-Meßverfahren, *Dissertation*, Universität Köln, 1994.
- Aschmutat, U., M. Hessling, F. Holland, and A. Hofzumahaus, A tunable source of hydroxyl (OH) and hydroperoxy (HO₂) radicals: In the range between 10⁶ and 10⁹ cm⁻³, in *Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants 2*, edited by G. Angeletti and G. Restelli, 811–816, European Commission, Brüssel, 1994.
- Bahe, F. C., W. N. Marx, U. Schurath, and E. P. Röth, Determination of the absolute photolysis rate of ozone by sunlight, O₃ + hν → O(¹D) + O₂(¹Δ_g), at ground level, *Atmos. Environ.*, *13*, 1515–1522, 1979.
- Barnes, B. T., Intensities of λ 1850 and λ 2537 in low-pressure mercury vapor lamps with rare gas present, *J. Appl. Phys.*, *31*, 852–854, 1960.
- Beckey, H. D., W. Groth, H. Okabe, and H. J. Rommel, Die Bestimmung der Lichtintensität von Niederdruck-Quecksilberlampen bei 1849 Å, *Z. Naturforschung*, *19 a*, 1511–1513, 1964.
- Beneking, C., and P. Anderer, Radiation efficiency of Hg-Ar surface wave discharges, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, *25*, 1470–1482, 1992.
- Bird, R. B., W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, *Transport phenomena*, John Wiley & Sons, New York, 1960.
- Black, G., and G. Porter, Vacuum ultra-violet flash photolysis of water vapour, *Proc. Roy. Soc. A*, *266*, 185–197, 1962.
- Black, G., R. L. Sharpless, T. G. Slinger, and D. C. Lorents, Quantum yields for the production of O(¹S), N(²D), and N₂(A ²Σ_u⁺) from the vacuum uv photolysis of N₂O, *J. Chem. Phys.*, *62*, 4266–4273, 1975.
- Brauers, T., pers. Mitteilung, Institut für Atmosphärische Chemie, Forschungszentrum Jülich, 2000.

- Brauers, T., U. Aschmutat, U. Brandenburger, H.-P. Dorn, M. Hausmann, M. Heßling, A. Hofzumahaus, F. Holland, C. Plass-Dülmer, and D. H. Ehhalt, Intercomparison of tropospheric OH radical measurements by multiple folded long-path laser absorption and laser induced fluorescence, *Geophys. Res. Lett.*, *23*, 2545–2548, 1996.
- Brauers, T., M. Hausmann, A. Bister, A. Kraus, and H.-P. Dorn, OH radicals in the boundary layer of the Atlantic ocean: first measurements by long-path laser absorption spectroscopy, *Geophys. Res. Lett.*, *eingereicht*, 2000.
- Brüning, D., pers. Mitteilung, Institut für Atmosphärische Chemie, Forschungszentrum Jülich, 1998.
- Callies, J., Absorptionsspektroskopischer Nachweis von Hydroxyl-Radikalen in der Troposphäre, *Dissertation*, Universität Köln, 1988.
- Cantrell, C. A., R. E. Shetter, and J. G. Calvert, Branching ratios for the $O(^1D) + N_2O$ reaction, *J. Geophys. Res.*, *99*, 3739–3743, 1994.
- Cantrell, C. A., A. Zimmer, and G. S. Tyndall, Absorption cross sections for water vapor from 183 to 193 nm, *Geophys. Res. Lett.*, *24*, 2195–2198, 1997.
- Capetanakis, F. P., F. Sondermann, S. Höser, and F. Stuhl, Temperature dependence of the quenching of $O(^1S)$ by simple inorganic molecules, *J. Chem Phys.*, *98*, 7883–7887, 1993.
- Carpenter, L. J., P. S. Monks, B. J. Bandy, S. A. Penkett, I. E. Galbally, and C. P. Meyer, A study of peroxy radicals and ozone photochemistry at coastal sites in the northern and southern hemispheres, *J. Geophys. Res.*, *102*, 25417–25427, 1997.
- Chou, C. C., J. G. Lo, and F. S. Rowland, Primary processes in the photolysis of water vapor at 174 nm, *J. Chem. Phys.*, *60*, 1208–1210, 1974.
- Crowley, J. N., pers. Mitteilung, Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz, 1997.
- Davidson, J. A., C. J. Howard, H. I. Schiff, and F. C. Fehsenfeld, Measurements of the branching ratios for the reaction of $O(^1D_2)$ with N_2O , *J. Chem. Phys.*, *70*, 1697–1704, 1979.
- DeMore, W. B., C. J. Howard, S. P. Sander, A. R. Ravishankara, D. M. Golden, C. E. Kolb, R. F. Hampson, M. J. Molina, and M. J. Kurylo, Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, evaluation number 12 (JPL 97-4), technical report, California Institute of Technology, Pasadena, California, 1997.
- Dickerson, R. R., D. H. Stedman, W. L. Chameides, P. J. Crutzen, and J. Fishman, Actinometric measurements and theoretical calculations of $j(O_3)$, the rate of photolysis of ozone to $O(^1D)$, *Geophys. Res. Lett.*, *6*, 833–836, 1979.
- Dickerson, R. R., D. H. Stedman, and A. C. Delany, Direct measurement of ozone and nitrogen dioxide photolysis rates in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, *87*, 4933–4946, 1982.

- Drummond, J. W., A. Volz, and D. H. Ehhalt, An optimized chemiluminescence detector for tropospheric NO measurements, *J. Atmos. Chem.*, *2*, 287–306, 1985.
- Ehhalt, D. H., Gas phase chemistry of the troposphere, chapter 2, in *Global aspects of atmospheric chemistry*, edited by R. Zellner, Steinkopff-Verlag, Darmstadt, 1999.
- Ehhalt, D. H., and F. Rohrer, Dependence of the OH concentration on solar UV, *J. Geophys. Res.*, *105*, 3565–3571, 2000.
- Engel, V., and R. Schinke, Isotope effects in the fragmentation of water: The photodissociation of HOD in the first absorption band, *J. Chem. Phys.*, *88*, 6831–6837, 1988.
- Engel, V., R. Schinke, and V. Staemmler, Photodissociation dynamics of H₂O and D₂O in the first absorption band: A complete *ab initio* treatment, *J. Chem. Phys.*, *88*, 129–148, 1988.
- Engel, V., V. Staemmler, R. L. Vander Wal, F. F. Crim, R. J. Sension, B. Hudson, P. Andresen, S. Hennig, K. Weide, and R. Schinke, Photodissociation of water in the first absorption band: A prototype for dissociation on a repulsive potential energy surface, *J. Chem. Phys.*, *96*, 3201–3213, 1992.
- Expeditionsprogramm Nr. 43, Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung, Bremerhaven, Oktober 1996.
- Finkelburg, W., *Kontinuierliche Spektren*, Julius Springer, Berlin, 1938.
- Gautrois, M., Untersuchung organischer Spurengase in der Troposphäre: Globale Verteilungen, jahreszeitliche Variationen und langfristige Trends, *Dissertation*, Gesamthochschule Duisburg, 1999.
- German, K. R., Direct measurement of the radiative lifetimes of the A²Σ⁺(ν' = 0) state of OH and OD, *J. Chem. Phys.*, *62*, 2584–2587, 1975.
- Greenblatt, G. D., and A. R. Ravishankara, Laboratory studies on the stratospheric NO_x production rate, *J. Geophys. Res.*, *95*, 3539–3547, 1990.
- Herzberg, G., *Molecular spectra and molecular structure I: Spectra of diatomic molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1974.
- Heßling, M., *In-situ* Messung troposphärischer Hydroxylradikale mittels Laser-induzierter Fluoreszenz, *Dissertation*, Universität Bonn, 1996.
- Hofzumahaus, A., T. Brauers, U. Aschmutat, U. Brandenburger, H.-P. Dorn, M. Hausmann, M. Heßling, F. Holland, C. Plass-Dülmer, M. Sedlacek, M. Weber, and D. H. Ehhalt, Reply, *Geophys. Res. Lett.*, *24*, 3039–3040, 1997.
- Holland, F., M. Heßling, and A. Hofzumahaus, *In situ* measurement of tropospheric OH radicals by laser-induced fluorescence – A description of the KFA instrument, *J. Atmos. Sci.*, *52*, 3393–3401, 1995.

- Holland, F., U. Aschmutat, M. Heßling, A. Hofzumahaus, and D. H. Ehhalt, Highly time resolved measurements of OH during POPCORN using laser-induced fluorescence spectroscopy, *J. Atmos. Chem.*, *31*, 205–225, 1998.
- Hubrich, C., and F. Stuhl, The ultraviolet absorption of some halogenated methanes and ethanes of atmospheric interest, *J. Photochem.*, *12*, 93–107, 1980.
- Hudson, R. D., and L. J. Kieffer, Absorption cross sections of stratospheric molecules, in *The Natural Stratosphere of 1974*, 5–156–5–194, CIAP Monograph 1, 1975.
- Johnson, P. D., Excitation of Hg^+ 1942 Å in the high-current–low-pressure discharge, *Appl. Phys. Lett.*, *18*, 381–382, 1971a.
- Johnson, P. D., Mercury resonance radiation in the high-current, low-pressure discharge, *J. Opt. Soc. Am.*, *61*, 1451–1454, 1971b.
- Junkermann, W., U. Platt, and A. Volz-Thomas, A photoelectric detector for the measurement of photolysis frequencies of ozone and other atmospheric molecules, *J. Atmos. Chem.*, *8*, 203–227, 1989.
- Kedzierski, W., J. Supronowicz, A. Czajkowski, J. B. Atkinson, and L. Krause, High-resolution spectroscopy of the $\text{G}0_u^+ \leftarrow \text{A}0_g^+$ transition in the $(^{202}\text{Hg})_2$ excimer, *J. Mol. Spectrosc.*, *173*, 510–531, 1995.
- Koedam, M., A. A. Kruihof, and J. Riemens, Energy balance of the low-pressure mercury-argon positive column, *Physica*, *29*, 565–584, 1963.
- Koperski, J., J. B. Atkinson, and L. Krause, The $\text{G}0_u^+(6^1\text{P}_1)\text{-X}0_g^+$ excitation and fluorescence spectra of Hg_2 excited in a supersonic jet, *J. Mol. Spectrosc.*, *184*, 300–308, 1997.
- Kraus, A., and A. Hofzumahaus, pers. Mitteilung, Institut für Atmosphärische Chemie, Forschungszentrum Jülich, 2000.
- Kreher, J., and W. Stern, Increased power concentration and its effect on the discharge parameters of the low pressure Hg-rare gas positive column
I. variation of current, *Contrib. Plasma Phys.*, *28*, 185–200, 1988.
- Kreher, J., and W. Stern, Increased power concentration and its effect on the discharge parameters of the low pressure Hg-rare gas positive column
II. variation of the tube radius, *Contrib. Plasma Phys.*, *29*, 181–196, 1989.
- Kuhn, H., and K. Freudenberg, Über das Absorptionsspektrum des Quecksilberdampfes, *Z. Physik*, *76*, 38–54, 1932.
- Lam, L., D. R. Hastie, B. A. Ridley, and H. I. Schiff, Measurements of the relative rate constants for the quenching of $\text{O}(^1\text{D})$ atoms by N_2O and N_2 and the branching ratio of the N_2O reaction at 23 and -96° , *J. Photochem.*, *15*, 119–130, 1981.

- Lanzendorf, E. J., T. F. Hanisco, N. M. Donahue, and P. O. Wennberg, Comment on: "The measurement of tropospheric OH radicals ..." by Hofzumahaus *et al.* and "Intercomparison of tropospheric OH radical ..." by Brauers *et al.*, *Geophys. Res. Lett.*, *24*, 3037–3038, 1997.
- Levy, H., Photochemistry of the lower troposphere, *Planet. Space Sci.*, *20*, 919–935, 1972.
- Maaßen, S., Aufbau einer OH-Wellenlängenreferenzzelle für den Nachweis von OH-Radikalen mittels laserinduzierter Fluoreszenz, *Diplomarbeit*, Fachhochschule Aachen, Abteilung Jülich, 1993.
- Marx, W., F. Bahe, and U. Schurath, The NO yield of $O(^1D) + N_2O$ as function of kinetic energy, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, *83*, 225–230, 1979.
- McEwan, M. J., G. M. Lawrence, and H. M. Poland, Vacuum uv photolysis of N_2O , *J. Chem. Phys.*, *61*, 2857–2859, 1974.
- Minschwaner, K., and D. E. Siskind, A new calculation of nitric oxide photolysis in the stratosphere, mesosphere, and lower thermosphere, *J. Geophys. Res.*, *98*, 20401–20412, 1993.
- Müller, M., Messung der aktinischen ultravioletten Strahlung und der Ozon-Photolysefrequenz in der Atmosphäre mittels Filtrerradiometrie und Spektralradiometrie, *Dissertation*, Universität Bonn, 1994.
- Okabe, H., *Photochemistry of small molecules*, John Wiley & Sons, New York, 1978.
- Paraskevopoulos, G., and R. J. Cvetanovic, Competitive reactions of the excited oxygen atoms, $O(^1D)$, *J. Am. Chem. Soc.*, *91*, 7572–7577, 1969.
- POLDAT – Datenbank des Forschungsschiffs „Polarstern“, Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung, Bremerhaven, 1996.
- Preston, K. F., and R. F. Barr, Primary processes in the photolysis of nitrous oxide, *J. Chem. Phys.*, *54*, 3347–3348, 1971.
- Read, T. B., Measurements of the resonance radiation from low-pressure mercury rare gas discharges, *Brit. J. Appl. Phys.*, *15*, 837–841, 1964.
- Reader, J., and C. H. Corliss, Line spectra of the elements, in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, edited by D. R. Lide, CRC Press, Boca Raton, 1994.
- Reader, J., C. J. Sansonetti, and J. M. Bridges, Irradiances of spectral lines in mercury pencil lamps, *Appl. Opt.*, *35*, 78–83, 1996.
- Rohrer, F., and D. Brüning, A high precision actinometer for the determination of the photolysis frequency of NO_2 , *Geophys. Res. Lett.*, *submitted*, 1999.
- Sansonetti, C. J., M. L. Salit, and J. Reader, Wavelengths of spectral lines in mercury pencil lamps, *Appl. Opt.*, *35*, 74–77, 1996.

- Schulz, M., M. Heitlinger, D. Mihelcic, and A. Volz-Thomas, Calibration source for peroxy radicals with built-in actinometry using H₂O and O₂ photolysis at 185 nm, *J. Geophys. Res.*, *100*, 18811–18816, 1995.
- Schürgers, M., and K. H. Welge, Absorptionskoeffizient von H₂O₂ und N₂H₄ zwischen 1200 und 2000 Å, *Z. Naturforschung*, *23 a*, 1508–1510, 1968.
- Scott, P. M., K. F. Preston, R. J. Andersen, and L. M. Quick, The reaction of the electronically excited oxygen atom O(¹D₂) with nitrous oxide, *Can. J. Chem.*, *49*, 1808–1817, 1971.
- Seinfeld, J. H., and S. N. Pandis, *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change*, John Wiley and Sons, New York, 1998.
- Selwyn, G., J. Podolske, and H. S. Johnston, Nitrous oxide ultraviolet absorption spectrum at stratospheric temperatures, *Geophys. Res. Lett.*, *4*, 427–430, 1977.
- Simonaitis, R., R. I. Greenberg, and J. Heicklen, The photolysis of N₂O at 2139 Å and 1849 Å, *Int. J. Chem. Kinet.*, *4*, 497–512, 1972.
- Singh, H. B., *Composition, chemistry, and climate of the atmosphere*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1995.
- Slinger, T. G., and G. Black, O(¹S) interactions – the product channels, *J. Chem. Phys.*, *68*, 989–997, 1978.
- Stevens, P. S., J. H. Mather, and W. H. Brune, Measurement of tropospheric OH and HO₂ by laser-induced fluorescence at low pressure, *J. Geophys. Res.*, *99*, 3543–3557, 1994.
- Stief, L. J., W. A. Payne, and R. B. Klemm, A flash photolysis-resonance fluorescence study of the formation of O(¹D) in the photolysis of water and the reaction of O(¹D) with H₂, Ar, and He, *J. Chem. Phys.*, *62*, 4000–4008, 1975.
- Stuhl, F., and K. H. Welge, Deactivation of O(¹S) and O₂(b¹Σ_g⁺), *Can. J. Chem.*, *47*, 1870–1871, 1969.
- Tanner, D. J., and F. L. Eisele, Present OH measurement limits and associated uncertainties, *J. Geophys. Res.*, *100*, 2883–2892, 1995.
- Thompson, B. A., P. Harteck, and R. R. Reeves, Jr., Ultraviolet absorption coefficients of CO₂, CO, O₂, H₂O, N₂O, NH₃, NO, SO₂, and CH₄ between 1850 and 4000 Å, *J. Geophys. Res.*, *68*, 6431–6436, 1963.
- Ung, A. Y.-M., and R. A. Back, The photolysis of water vapor and reactions of hydroxyl radicals, *Can. J. Chem.*, *42*, 753–763, 1964.
- van Zee, R. D., S. C. Blankspeer, and T. S. Zwier, Direct spectroscopic determination of the Hg₂ bond length and an analysis of the 2540 Å band, *J. Chem. Phys.*, *88*, 4650–4654, 1988.

- Vermeil, C., M. Cottin, and J. Masanet, Vacuum U.V. photochemistry of light and heavy water vapours, in *The chemistry of ionization and excitation*, edited by G. R. A. Johnson and G. Scholes, 69–76, Taylor and Francis, London, UK, 1967.
- Volltrauer, H. N., W. Felder, R. J. Pirkle, and A. Fontijn, O(¹D)/N₂O branching ratio at 290 K, *J. Photochem.*, *11*, 173–181, 1979.
- Washida, N., Y. Mori, and I. Tanaka, Quantum yield of ozone formation from photolysis of the oxygen molecule at 1849 and 1931 Å, *J. Chem. Phys.*, *54*, 1119–1122, 1971.
- Watanabe, K., and M. Zelikoff, Absorption coefficients of water vapor in the vacuum ultraviolet, *J. Opt. Soc. Am.*, *43*, 753–755, 1953.
- Weber, M., Entwicklung und Einsatz eines Instrumentes zur Bestimmung der Konzentration von HO₂-Radikalen in der Troposphäre, *Dissertation*, Universität Köln, 1998.
- Weiß, K., Konstruktion und Charakterisierung einer OH-Quelle für den Nachweis von OH-Radikalen mittels laserinduzierter Fluoreszenz, *Diplomarbeit*, Fachhochschule Aachen, Abteilung Jülich, 1994.
- Weller, R., A. Boddenberg, S. Gäb, O. Schrems, and M. Gautrois, Meridional distribution of hydroperoxides and formaldehyde in the marine boundary layer of the Atlantic (48°N – 35°S) measured during the ALBATROSS campaign, *Geophys. Res. Lett.*, *eingereicht*, 2000.
- Winter, N. W., Theoretical assignments of the electronic states of nitrous oxide, *Chem. Phys. Lett.*, *33*, 300–304, 1975.
- Yoshino, K., D. E. Freemann, and W. H. Parkinson, High resolution absorption cross-section measurements of N₂O at 295–299 K in the wavelength region 170–222 nm, *Planet. Space Sci.*, *32*, 1219–1222, 1984.
- Yoshino, K., J. R. Esmond, A. S.-C. Cheung, D. E. Freeman, and W. H. Parkinson, High resolution absorption cross sections in the transmission window region of the Schumann-Runge bands and Herzberg continuum of O₂, *Planet. Space Sci.*, *40*, 185–192, 1992.
- Yoshino, K., J. R. Esmond, D. E. Freeman, and W. H. Parkinson, Measurements of absolute absorption cross sections of ozone in the 185 nm to 254 nm wavelength region and the temperature dependence, *J. Geophys. Res.*, *98*, 5205–5211, 1993.
- Yoshino, K., J. R. Esmond, W. H. Parkinson, K. Ito, and T. Matsui, Absorption cross section measurements of water vapor in the wavelength region 120 to 188 nm, *Chem. Phys.*, *211*, 387–391, 1996.
- Yu, M., and M. Dolg, Covalent contributions to bonding in group 12 dimers M₂ (M = Zn, Cd, Hg), *Chem. Phys. Lett.*, *273*, 329–336, 1997.

Tabellenverzeichnis

2.1	Bedeutung des OH-Radikals beim Abbau wichtiger Spurengase	4
2.2	Betriebsdaten der Meßzellen während der ALBATROSS-Kampagne . . .	19
3.1	Tagesmittelwerte der OH- und HO ₂ -Empfindlichkeit der HO _x -Zelle	29
4.1	Breite der 185-nm-Linie verschiedener Hg-Niederdrucklampen	37
4.2	Effektive O ₂ -Absorptionsquerschnitte der Lampe Hg 10 bei verschiedenen Positionen	49
4.3	Effektive O ₂ -Absorptionsquerschnitte der Lampe Hg 10 an verschiedenen Tagen	50
4.4	Effektive O ₂ -Absorptionsquerschnitte für verschiedene Hg-Lampen	51
5.1	Herstellerangaben über Beimengungen im Distickstoffoxid	61
5.2	Fehlerbeiträge einzelner Größen in der N ₂ O/NO-Aktinometrie	81

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Personen meinen Dank aussprechen, die zum Erfolg der Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle gebührt den Referenten mein Dank für ihr Interesse an dieser Dissertation. Herr Prof. Dr. D. H. Ehhalt gab mir die Möglichkeit, diese Arbeit an seinem Institut anzufertigen. Herr Prof. Dr. W. Urban war spontan bereit, die Promotion von seiten der Universität Bonn zu betreuen.

Großen Dank schulde ich auch Herrn Dr. A. Hofzumahaus für die hervorragende Betreuung der Arbeit, für die stete Unterstützung und viele wertvolle Ratschläge. Für Fragen aller Art stand er jederzeit zur Verfügung.

Den weiteren Mitgliedern der LIF-Gruppe, namentlich Herrn Dr. F. Holland, Herrn Stephan Mölders, Herrn Dr. J. Schäfer, Herrn Dr. M. Siese und Herrn Dr. M. Weber, danke ich für die ausgezeichnete Zusammenarbeit und viele anregende Diskussionen.

Herr Dr. F. Rohrer und Herr D. Brüning gaben zahlreiche Hinweise zum Umgang mit dem NO-Gerät. Herr Dr. Theo Brauers übernahm die mühselige Aufgabe, sämtliche Meßdaten der ALBATROSS-Kampagne zu sammeln und zu ordnen. Frau Helga London war eine unermüdliche Stütze in allen EDV-Angelegenheiten. Allen anderen Mitgliedern des ICG-3 sei ebenfalls für das gute Arbeitsklima und manche Hilfestellung gedankt.

Den Teilnehmern der ALBATROSS-Kampagne danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit sowie für die Bereitstellung von Meßergebnissen. Der Besatzung des Forschungsschiffes Polarstern möchte ich für ihre tatkräftige Unterstützung auf See danken.

Die ausgezeichnete Infrastruktur des Instituts und des Forschungszentrums war dem Gelingen der Arbeit sehr zuträglich. Den Mitgliedern der Institutswerkstätten danke ich für die sorgfältige und zügige Bearbeitung aller Aufträge. Frau Berger und Frau Sieben hielten mir in vielen organisatorischen Angelegenheiten den Rücken frei. Die Mitarbeiterinnen der Zentralbibliothek halfen bereitwillig bei Literaturrecherchen.

Diese Dissertation wurde finanziell unterstützt von der Europäischen Union unter den Projektnummern ENV4 CT95 0003 und ENV4 CT95 0005.

Forschungszentrum Jülich



Jül-3848
Februar 2001
ISSN 0944-2952