

**Entwicklung eines Spektralradiometers
zur Bestimmung von aktinischer
Strahlung und Photolysefrequenzen
in bewölkter Atmosphäre**

Dissertation zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
am Fachbereich Chemie
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

Eva Eckstein
geboren in München

Mainz 2001

Tag der mündlichen Prüfung: 17.10.2001

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird ein neu entwickeltes Spektralradiometer zur Messung von Spektren des solaren aktinischen Strahlungsflusses vorgestellt. Aus den gemessenen Spektren können Photolysefrequenzen beliebiger für die Chemie der Troposphäre interessanter Moleküle bestimmt werden.

Das Meßsystem benutzt ein speziell neu entwickeltes optisches Empfangssystem mit winkelunabhängiger Empfindlichkeit über den gesamten Raum 4π . Über einen Lichtleiter ist dieser optische Kollektor an einen Gitterspektrographen mit einer CCD-Kamera als Detektor angekoppelt. Durch den Einsatz der CCD-Kamera können drei Lichtleiter mit je einem Kollektor in den Spektrographen eingekoppelt und gleichzeitig abgebildet werden. Dies wird zur höhenaufgelösten Messung des aktinischen Flusses verwendet. Die Verwendung eines Einfachmonochromators ermöglicht die schnelle simultane Messung eines Wellenlängenbereiches von 300 nm bis 660 nm, was besonders bei partieller Bewölkung wichtig ist.

Mit Hilfe der Daten des molekularen Absorptionsquerschnitts und der Quantenausbeute werden aus den gemessenen Spektren des aktinischen Strahlungsflusses die Photolysefrequenzen der wichtigsten Moleküle der troposphärischen Chemie wie Ozon ($J(\text{O}^1\text{D})$), Stickstoffdioxid ($J(\text{NO}_2)$), Salpetersäuredampf ($J(\text{HNO}_3)$), Salpetriger Säure ($J(\text{HONO})$), Distickstoff-Pentoxid ($J(\text{N}_2\text{O}_5)$), Wasserstoffperoxid ($J(\text{H}_2\text{O}_2)$), Formaldehyd ($J(\text{HCHO})$), Acetaldehyd ($J(\text{CH}_3\text{CHO})$) und Methylglyoxal ($J(\text{CH}_3\text{COCHO})$) bestimmt.

An Spektren des aktinischen Strahlungsflusses, die während der Feldmeßkampagne BERLIOZ (BERLIn OZonexperiment) gemessen wurden, werden Einflüsse des Aerosols und der Bewölkung auf den aktinischen Fluß in der unteren Troposphäre und die daraus resultierenden Photolysefrequenzen untersucht. Diese Ergebnisse zeigen im dargestellten Vergleich mit Modellrechnungen eine sehr gute Übereinstimmung. Durch den Einfluß von Aerosol ergeben sich Abschwächungen des aktinischen Flusses von maximal 40 %. Der Einfluß partieller Bewölkung zeigt eine Abhängigkeit von der Wellenlänge. Sowohl die Reduktion als auch die Erhöhung gegenüber dem wolkenfreien Fall verstärkt sich mit zunehmender Wellenlänge.

Messungen in verschiedenen Höhen an einem 107 m hohen Turm auf einem Berg (753 m über NN) im Hunsrück werden dazu verwendet den aktinischen Strahlungsfluß innerhalb und oberhalb von Wolken zu untersuchen. Befindet sich der Turm vollständig in Wolken so ergibt sich am Boden im Vergleich zur Turmspitze eine maximale Abschwächung der Strahlung von 70 %. Die Erhöhung des aktinischen Flusses oberhalb von Wolken gegenüber dem wolkenfreien Fall, nimmt mit abnehmender Wellenlänge zu. Weitere Untersuchungen umfassen schneebedeckten Boden und die diffuse Strahlung.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Grundlagen	5
1.1 Grundzüge der Photochemie	5
1.2 Das solare Strahlungsfeld	9
1.3 Definition verschiedener Strahlungsgrößen	13
1.4 Berechnung der Photolysefrequenz	13
2 Experimenteller Aufbau	17
2.1 Aufbau des Spektralradiometers	18
2.1.1 Der Kollektor	18
2.1.2 Der Spektrograph	19
2.1.3 Die CCD-Kamera	22
2.2 Spektrenaufzeichnung und Datenverarbeitung	24
2.2.1 Korrektur des Streulichtes	26
2.3 Kalibrierung des Spektralradiometers	31
2.3.1 Apparatfunktion und Wellenlängenkalibration des Spektrometers	31
2.3.2 Absolutkalibration des Spektrometers	32
2.3.3 Geometrische Kalibration des 4π -Kollektors	39
2.4 Diskussion der Fehlerbeiträge bei der Bestimmung aktinischer Flüsse	46
2.4.1 Systematische Fehler	47
2.4.2 Statistische Fehler	49
2.5 Zusammenfassung	49
3 Bestimmung atmosphärischer Photolysefrequenzen	51
3.1 Praktische Berechnung der Photolysefrequenzen	51
3.2 Auswahl von Literaturdaten des Absorptionsquerschnitts und der Quantenausbeute	52
4 Qualitätssicherung	59
4.1 Meßvergleich November 98	59

4.1.1	Spektraler Vergleich	60
4.1.2	Vergleich der Photolysefrequenzen	62
4.2	Meßvergleich Mai 99	66
4.2.1	Spektraler Vergleich	67
4.2.2	Vergleich der Photolysefrequenzen	68
4.3	Zusammenfassung	69
5	Ergebnisse des “Berlin Ozonexperiments“ BERLIOZ	71
5.1	Meßort bei der BERLIOZ-Kampagne	72
5.2	Ergebnisse der spektralradiometrischen Messungen	73
5.2.1	Bodenalbedo	77
5.3	Vergleich mit anderen Meßdaten	79
5.4	Vergleich mit Literaturdaten	81
5.4.1	Photolysefrequenz $J(\text{O}^1\text{D})$	82
5.4.2	Photolysefrequenz $J(\text{NO}_2)$	84
5.5	Einfluß atmosphärischer Parameter auf Photolysefrequenzen	86
5.6	Einfluß von Aerosol	93
5.7	Einfluß von Wolken auf Photolysefrequenzen	105
5.7.1	Vergleich mit Modellrechnungen	115
5.7.2	Spektrale Effekte der Bewölkung	121
5.8	Zusammenfassung	128
6	Messungen am Fernmeldeturm Morbach3 im Hunsrück	131
6.1	Meßort	131
6.2	Vergleich der 3 verschiedenen Positionen bei wolkenfreien Bedingungen	133
6.3	Ergebnisse bei schneebedecktem Boden	137
6.4	Ergebnisse bei durchbrochener Bewölkung	141
6.5	Messungen in tiefen Wolken	145
6.6	Messungen in und oberhalb tiefer Wolken	150
6.7	Zusammenfassung	155
7	Zusammenfassung und Ausblick	157
A	Experimenteller Aufbau der Kollektoren bei Feldmessungen	163
A.1	Aufbau bei der Feldmeßkampagne BERLIOZ	163
A.2	Aufbau der drei Kollektoren am Fernmeldeturm	165
A.3	Winkelabhängigkeit der Kollektors bei einer 2π Messung	168
B	Moleküldaten	169
	Literaturverzeichnis	174

Einleitung

Die Sonne ist die wichtigste Energiequelle der Erde. Die Umsetzung der eingestrahnten Energie in dem System aus Ozean, festem Erdboden und Atmosphäre ist der eigentliche Antriebsmechanismus der meteorologischen und chemischen Vorgänge in der Erdatmosphäre.

Die einfallende Sonnenstrahlung besitzt im geographischen und zeitlichen Mittel eine Gesamtleistung von 342 W/m^2 . Diese Strahlung erstreckt sich über einen Wellenlängenbereich von kurzweiliger Röntgenstrahlung bis zu etwa $10 \mu\text{m}$ im infraroten Spektralbereich mit einem Maximum bei einer Wellenlänge von etwa 500 nm .

Die Absorption solarer Strahlung mit Wellenlängen kleiner 850 nm ist für die chemischen Prozesse von zentraler Bedeutung. In diesem Spektralbereich sind Photonen in Abhängigkeit von der Wellenlänge in der Lage, verschiedene Moleküle in der Atmosphäre zu spalten (Photolyse). Die meist sehr reaktiven Spaltprodukte initialisieren verschiedene chemische Prozesse. Als Folgeprodukte von Photolysereaktionen spielen das Hydroxyl- (OH) und das Hydroperoxyradikal (HO_2) eine Schlüsselrolle. Bei den Reaktionen dieser Radikale mit Spuren- bzw. Schadstoffen entstehen meist wasserlösliche Produkte, welche dann durch Niederschlag aus der Atmosphäre ausgewaschen werden können.

Die durch Photolysereaktionen initiierten Reaktionsketten führen jedoch nicht ausschließlich zum Abbau von Schadstoffen, teilweise werden auch Schadstoffe gebildet. Ein wichtiges Beispiel in diesem Zusammenhang ist das Ozon (O_3). Atmosphärisches Ozon wird nicht emittiert, sondern ausschließlich durch photochemische Prozesse gebildet. Das Gleichgewicht von Bildung und Abbau von Ozon hängt empfindlich von der Sonneneinstrahlung und den Konzentrationen anderer atmosphärischer Spurenstoffe ab. Der Eintrag anthropogener Schadstoffe in die Atmosphäre führt zu einer Störung des natürlichen Gleichgewichts zwischen Ozon und anderen Spurenstoffen. Dies hat oft eine Erhöhung der Ozonkonzentration in der Troposphäre zur Folge. Wirkt das stratosphärische Ozon als Schutz vor der schädigenden UV-Strahlung, so kann Ozon in zu hoher Konzentration in der Troposphäre toxische Wirkung auf Menschen, Fauna und Flora haben. Das Verständnis der in der Troposphäre stattfindenden Ozonproduktions- und Abbaumechanismen ist daher ein wichtiges Ziel der aktuellen Umweltforschung.

Zur quantitativen Beschreibung der atmosphärisch-chemischen Vorgänge ist die Kennt-

nis der ablaufenden Reaktionen und deren Reaktionsgeschwindigkeiten notwendig. Die Geschwindigkeiten der die Reaktionszyklen initiiierenden Photolysereaktionen sind maßgeblich durch die Strahlungsintensität bestimmt. Diese wird jedoch durch atmosphärische Einflüsse wie Staubteilchen (Aerosol) und Wolken bedeutend beeinflusst.

Für die Prognose von Ozonkonzentrationen ist die Bestimmung von Photolysefrequenzen eine grundlegende Voraussetzung. Theoretische Untersuchungen über den photochemisch relevanten Strahlungstransport (z.B. Madronich [1987b]; van Weele und Duynkerke [1993]; Ruggaber et al. [1994]; Matthijsen et al. [1998]; Reuder und Schwander [1999]; Liao et al. [1999]) beschreiben zwar teilweise die Auswirkungen von Aerosolpartikeln und Wolken auf den Strahlungstransport, Vergleiche der Modellrechnungen mit entsprechenden Messungen sind jedoch selten und beschränken sich auf einzelne Photolysefrequenzen oder integrierte Strahlungsgrößen. Besonders der Einfluß von Wolken ist durch Messungen kaum beschrieben. Dies ist für die Validierung der Strahlungstransportmodelle jedoch wichtig. Ein entscheidender Nachteil der Modellierung ist die Notwendigkeit der genauen Beschreibung der atmosphärischen Eigenschaften, die einen Einfluß auf den Strahlungstransport haben, wie z.B. Aerosol und Wolken. Dies bereitet für reale Bedingungen jedoch Schwierigkeiten. Schnell wechselnde atmosphärische Bedingungen sind mit Modellrechnungen kaum nachzuvollziehen. Besteht das Interesse an den Photolysefrequenzen an einem bestimmtem Ort, so ist somit eine experimentelle Bestimmung unumgänglich.

Die experimentelle Bestimmung der photochemisch relevanten Strahlung beschränkte sich bisher auf die Bestimmung der Photolysefrequenzen von Ozon und von Stickstoffdioxid (NO_2) direkt über die chemische Reaktion mit chemischen Aktinometern (z.B. Bahe et al. [1979]; Dickerson et al. [1982]; Parrish et al. [1983]; Barai und Stedman [1992]; Shetter et al. [1992]; Kelley et al. [1995]) oder über die radiometrische Messung eines eingeschränkten Wellenlängenbereiches (Filterradiometer) (z.B. Junkermann et al. [1989]; Brauers und Hofzumahaus [1992]; van Weele et al. [1995]; Crawford et al. [1999]). Aus diesen Daten wurden die Photolysegeschwindigkeiten anderer wichtiger Reaktionen näherungsweise abgeschätzt. Eine erst seit kurzem angewandte Methode zur Bestimmung verschiedener Photolysefrequenzen ist die Spektralradiometrie (Hofzumahaus et al. [1999]; Shetter und Müller [1999]). Aus der, bei dieser Methode gemessenen, spektral aufgelösten aktinischen Strahlung können mit entsprechenden Moleküldaten verschiedene Photolysefrequenzen berechnet werden. Die bisher existierenden aktinischen Spektralradiometer decken einen Spektralbereich von 290 nm - 420 nm ab. Allerdings tasten diese Geräte das Spektrum ab, d.h. die Strahlung jedes Wellenlängenintervalls wird zu einer anderen Zeit bestimmt. Bei schnell wechselnden atmosphärischen Bedingungen, wie z.B. durchbrochener Bewölkung kann dadurch das Spektrum verzerrt werden. Zudem photolysieren einige Moleküle (z.B. Nitrat-Radikal NO_3 , Glyoxal CHOCHO) auch bei größeren Wellenlängen als 420 nm. Strahlungstransportmodelle berechnen die photochemisch aktive Strahlung bis zu Wellenlängen von 850 nm. Zur Validierung dieser Modelle ist somit ein möglichst

großer Spektralbereich bei der experimentellen Bestimmung abzudecken.

Gegenstand dieser Arbeit ist die spektralradiometrische Bestimmung der photochemisch relevanten Strahlung. Hierzu wurde zunächst ein Spektralradiometer entwickelt, dessen Bauweise von den bisherigen Geräten abweicht. Mit diesem Spektralradiometer kann ein Spektralbereich von 300 nm bis 660 nm zeitgleich aufgezeichnet werden. Unter Verwendung von Literaturdaten der molekularen Photodissoziationsparameter kann aus jedem dieser gemessenen Strahlungsspektren die Photolysefrequenz beliebiger atmosphärischer Moleküle berechnet werden, wobei der Bestimmung unterschiedlicher Photolysefrequenzen jeweils die gleiche Absolutkalibration des Instrumentes zugrunde liegt. Ein weitgehend automatisierter Betrieb des Instruments reduziert den experimentellen Aufwand im Vergleich zum Betrieb prozeßspezifischer direkter Verfahren, wie etwa der chemischen Aktinometrie. Zudem ist erstmals ein spektraler Vergleich der mit Strahlungstransportmodellen berechneten aktinischen Strahlungsintensität mit Messungen über einen großen Wellenlängenbereich möglich.

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung des Einflusses verschiedener Bewölkungssituationen auf die spektrale Verteilung der aktinischen Strahlung. Dazu werden spektralradiometrische Messungen am Boden und auch höhenaufgelöst durchgeführt. Eine weitere Frage, die sich daraus ergibt ist der Einfluß der Wolken auf die verschiedenen Photolysefrequenzen. Desweiteren wird durch Vergleiche mit Modellrechnungen bei verschiedenen atmosphärischen Bedingungen die Zuverlässigkeit dieser Modelle geprüft.

Diese Arbeit gliedert sich in 8 Kapitel. Das erste Kapitel beinhaltet die Grundlagen der Photochemie und der Strahlung in der Troposphäre. Weiterhin werden die wichtigsten Strahlungsgrößen definiert. Der methodische Teil (Kapitel 2 und 3) beschreibt den experimentellen Aufbau des Spektralradiometers sowie die Bewertung der Datenqualität. Dabei werden methodische Aspekte des Meßprinzips betrachtet und die bei der Photolysefrequenzbestimmung eingehenden Moleküldaten erläutert. In Kapitel 4 wird die Qualität der Daten im Vergleich zu einem anderen Spektralradiometer (Hofzumahaus et al. [1999]) bewertet. Kapitel 5 beschreibt die Meßergebnisse der Feldmeßkampagne BERLIOZ (BERLIn OZonexperiment). Beobachtungen zum Verhalten der spektralen Verteilung des aktinischen Strahlungsflusses und der daraus abgeleiteten Photolysefrequenzen unter wolkenfreien und bewölkten Bedingungen werden dort diskutiert. Weiterhin werden Vergleiche mit Modellrechnungen vorgestellt. In Kapitel 6 werden Ergebnisse von höhenaufgelösten Messungen an einem Turm auf einem Berg innerhalb von Wolken dargestellt und diskutiert. Kapitel 7 enthält eine Zusammenfassung der Ergebnisse und einen Ausblick.

Kapitel 1

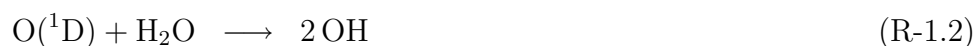
Grundlagen

In der Atmosphäre werden verschiedene Oxidationsprozesse durch die Sonneneinstrahlung angetrieben. Durch Photodissoziation entstehen sehr reaktive Produkte, welche weitere Reaktionsketten starten. Hierdurch werden Spuren- bzw. Schadstoffe, wie z.B. Kohlenwasserstoffe oder Stickoxide, aus der Atmosphäre abgebaut, während andere wie z.B. Ozon produziert werden.

Im folgenden Kapitel sollen die Grundlagen der troposphärischen Photochemie dargelegt und die nach dem derzeitigen Wissensstand wichtigsten und bestimmenden photochemischen Prozesse vorgestellt und diskutiert werden. Außerdem werden die zum Verständnis des UV- und sichtbaren Strahlungsfeldes notwendigen Grundlagen des Strahlungstransports beschrieben, sowie wichtige Begriffe und Größen definiert.

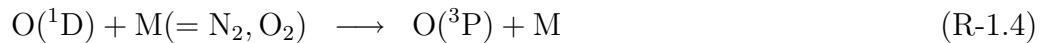
1.1 Grundzüge der Photochemie

Viele am Boden emittierten Spurenstoffe und Schadstoffe werden schon in der Troposphäre durch Oxidationsreaktionen abgebaut oder in andere Verbindungen umgewandelt. Diese chemische Oxidation läuft meistens über Ketten von Radikalreaktionen ab. Eine Schlüsselrolle hat hierbei das Hydroxylradikal (OH), welches einen Großteil der Reaktionsketten initiiert und damit die Lebensdauer vieler Spurenstoffe bestimmt. Deshalb hat die OH-Radikalkonzentration essentiellen Einfluß auf die Schadstoffbelastung der Atmosphäre. Troposphärisches OH wird primär über die Photolyse von Ozon (O_3) durch solare UV-Strahlung bei Wellenlängen $\lambda < 330$ nm bei Anwesenheit von Wasserdampf produziert (Levy [1972]).



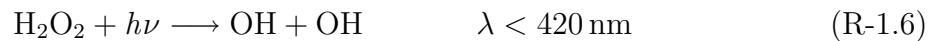
Bei einer Wasserdampfkonzentration von 1% werden etwa 10% des produzierten $O(^1D)$

zu OH umgesetzt (Ehhalt [1999]), während der größte Anteil von $O(^1D)$ durch Stöße mit molekularem Stickstoff bzw. Sauerstoff in den Grundzustand $O(^3P)$ übergeht. $O(^3P)$, das darüberhinaus auch bei der Photolyse von Ozon bei Wellenlängen $\lambda < 1180$ nm entsteht, rekombiniert mit molekularem Sauerstoff unter Rückbildung von Ozon (R-1.5):



M ist ein Stoßpartner, der die überschüssige Energie aufnimmt.

Eine andere Quelle von OH-Radikalen ist die Photolyse von Wasserstoffperoxid (H_2O_2):



Obwohl die Troposphäre nur etwa 10% des Ozons der gesamten Atmosphäre enthält, hat die Ozonkonzentration über die Bildung von OH-Radikalen gemäß Gln. (R-1.1) und (R-1.2) einen starken Einfluß auf die Oxidationskapazität der Troposphäre und somit auf die Lebensdauer der am Boden emittierten Spurenstoffe. Diese Reaktionen reduzieren damit auch die Lebensdauer des OH-Radikals auf wenige Sekunden. Auf globaler Ebene reagiert etwa 75% des OH mit Kohlenstoffmonoxid (CO) und der größte Teil des verbleibenden Rests mit Methan (CH_4) (Crutzen und Zimmermann [1991]). Der Abbau von CO und Kohlenwasserstoffen durch OH initiiert wiederum radikalische Reaktionsketten in denen Ozon (O_3) produziert werden kann und gleichzeitig das OH wieder zurück gewonnen wird. Die Produktion von Ozon hängt stark von der Konzentration der aktiven Stickoxide NO und NO_2 , deren Summe im allgemeinen als NO_x bezeichnet wird, ab (Crutzen [1973]). Bei der Reaktion von OH mit CO entsteht zunächst ein Wasserstoffatom, welches schnell mit molekularem Sauerstoff zu einem Peroxyradikal (HO_2) reagiert (Gln. (R-1.7), (R-1.8)):



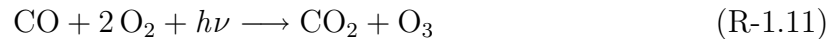
In verschmutzter Luft mit ausreichenden Mengen an Stickoxiden reagiert nun das HO_2 mit NO. Hierbei entsteht NO_2 und ein OH-Radikal wird zurückgewonnen.



Das entstandene NO_2 wird am Tage bei Sonnenschein innerhalb weniger Minuten wieder zu NO und einem Sauerstoffatom im Grundzustand photolysiert, welches über Gl. (R-1.5) zu Ozon reagiert:



Dieser NO induzierte Mechanismus aus den Gln. (R-1.9), (R-1.10) und (R-1.5), in dem ein Sauerstoffatom von einem Peroxyradikal zu einem Ozonmolekül abgegeben wird, ist der wichtigste Mechanismus bei der Bildung von Ozon. Netto erhält man aus den Gln. (R-1.7)-(R-1.10) und Gl. (R-1.5):



Hierbei wird weder OH, HO₂, NO oder NO₂ verbraucht, so daß dieser Zyklus häufiger durchlaufen werden kann, bevor er durch eine Abbruchreaktion beendet wird (Crutzen [1973]). Diese Tatsache, daß bei dem oxidativen Abbau von CO Hydroperoxyradikale (HO₂) gebildet werden, die bei Anwesenheit von Stickstoffmonoxid (NO) gemäß Gl. (R-1.9) wieder in OH rücküberführt werden, gilt für den Abbau vieler Schadgase und ist wohl das wichtigste Merkmal der troposphärischen OH-Chemie. Die Überführung von OH in HO₂ und umgekehrt erfolgt auf einer Zeitskala von Sekunden, weshalb die beiden Radikale oft zu der sogenannten HO_x-Familie zusammengefaßt werden.

Sind die NO_x-Konzentrationen niedrig, so nimmt die Reaktionskette von CO einen anderen Verlauf. In diesem Fall reagiert das in Gl. (R-1.8) entstandene HO₂ mit Ozon zu einem OH und zwei Sauerstoffmolekülen:



In diesem Fall würde die Anwesenheit von CO netto also zu einem Ozonverlust führen:

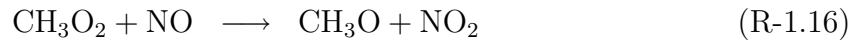


Aber auch hierbei wird weder HO_x (= OH + HO₂) noch NO_x zerstört. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (*k*) von Gl. (R-1.9) ist etwa 4000 mal größer als *k* von Gl. (R-1.12), d.h. der ozonproduzierende Zweig der Kohlenmonoxidoxidation überwiegt den ozonzerstörenden, wenn das NO zu O₃ Verhältnis 1:4000 übersteigt, d.h. für Volumensmischungsverhältnisse über etwa 5-10 x 10⁻¹² (= 5-10 ppt) in der unteren Troposphäre (Crutzen und Zimmermann [1991]). Die Anwesenheit von NO und NO₂ als Katalysatoren spielt bei der Ozonproduktion also eine wichtige Rolle.

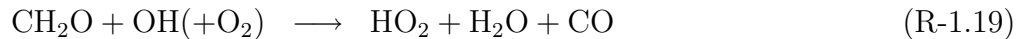
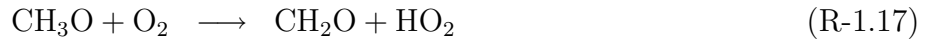
CO in der Atmosphäre kommt zum einen aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe, zum anderen entsteht es auch aus der Methanreaktionskette (Crutzen [1973]; Crutzen und Zimmermann [1991]). Diese Reaktionsfolge beginnt mit dem Angriff des Hydroxylradikals auf Methan,



gefolgt von den Reaktionen



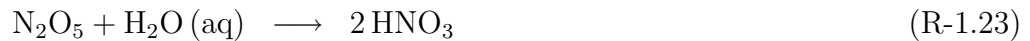
Die Photolyse von NO_2 (Gl. (R-1.10)) gefolgt von der Reaktion (R-1.5) führt zu der Bildung von Ozon. Auch hierbei fungiert das NO_x als Katalysator. Weiterhin reagiert das in Gl. (R-1.16) entstandene CH_3O zu Formaldehyd (CH_2O) welches wiederum photodissoziiert werden oder mit OH unter Bildung von HO_2 reagieren kann:



Die in den Reaktionen (R-1.17) - (R-1.19) gebildeten HO_2 -Radikale können nach (R-1.9) mit NO zu NO_2 reagieren, woraus über die Photolyse von NO_2 (R-1.10) und die Folgereaktion (R-1.5) Ozon produziert werden kann. Aus der Photolyse von Ozon (R-1.1) und Reaktion (R-1.2) kann dann das verbrauchte OH wieder zurückgewonnen werden. Bei der Oxidation von Methan in einer Atmosphäre mit ausreichend NO_x wird HO_x produziert. Etwa 25% mehr HO_x -Moleküle werden in der Form von HO_2 gewonnen, als in Form von OH verbraucht wird. Dieser Gewinn wird durch die Photolyse von Formaldehyd vermittelt, welche als sekundäre Quelle von HO_x -Radikalen wirkt. Die Photolyse von Formaldehyd hat somit unmittelbaren Einfluß auf die HO_x -Konzentration. Formaldehyd ist das erste Produkt der Methanoxidationskette das eine Lebensdauer länger als wenige Sekunden hat, sie kann 5 Stunden oder mehr betragen. Dadurch kann es auch in Regionen unbelasteter Atmosphäre transportiert werden, während die Vorläufersubstanzen nur lokal dort reagieren, wo das Methan mit dem OH reagiert (Ehhalt [1999]). In den beschriebenen Reaktionsketten spielt die Konzentration der Stickoxide eine wichtige Rolle. Diese werden jedoch auch durch photochemische Oxidation abgebaut. Ein wichtiger Abbaumechanismus für NO_x ist die Reaktion mit OH , die zur Bildung von Salpetersäure führt:



HNO_3 wird durch Naß- und Trockendeposition schnell aus der Atmosphäre entfernt. Ein weiterer Abbaumechanismus für NO_x ist die heterogene Zerstörung an nassen Oberflächen, besonders an Wolkentropfen und Aerosolpartikeln (Dentener und Crutzen [1993]). Dieser Mechanismus wird durch die Bildung von Nitratradikalen initiiert:



Da die NO_3 -Radikale am Tage schnell photodissoziiert werden, findet der heterogene Abbau von NO_x signifikant nur in der Nacht statt. Die Lebensdauer von N_2O_5 ist im Winter am größten, da es thermisch instabil ist. Dadurch ist die Lebensdauer von NO_x in nördlichen mittleren Breiten über das ganze Jahr etwa konstant, im Sommer dominiert Reaktion (R-1.20), während im Winter die Reaktionen (R-1.21) - (R-1.23) bestimmend sind.

Zusammenfassend ist zu bemerken, daß die OH-Konzentration entscheidenden Einfluß auf die Konzentration vieler Spurengase hat, da sie deren Abbaureaktionsketten startet. Die OH-Konzentration in der Troposphäre wiederum ist stark abhängig von der O_3 -Konzentration und dem vorhandenen Strahlungsangebot und der damit verbundenen Photolysefrequenzen. Bei der Ozonkonzentration spielt die Anwesenheit des Katalysators NO_x eine entscheidende Rolle, d.h. man hat ein stark gekoppeltes HO_x/NO_x -System. Neben der beschriebenen Auswahl an wichtigsten Reaktionen in der Troposphäre, gibt es natürlich eine Reihe weiterer Reaktionsmechanismen, die für eine vollständige Beschreibung nicht zu vernachlässigen sind, die hier aber nicht vorgestellt werden können. Beim Abbau höherwertiger Kohlenwasserstoffe z.B. entstehen unter anderem Peroxyradikale, die wiederum NO zu NO_2 konvertieren, welches dann wieder zur Ozonproduktion beitragen kann (z.B. Brasseur et al. [1998]).

Für ein quantitatives Verständnis der Kopplung innerhalb des atmosphärisch-chemischen Reaktionssystems ist die Kenntnis der Geschwindigkeiten der für die Bildung und Aufrechterhaltung atmosphärischer HO_x -Konzentrationen wichtigen Photolysereaktionen notwendig.

1.2 Das solare Strahlungsfeld

Die Energie der Sonne ist nicht nur die treibende Kraft atmosphärischer Bewegungen, sondern auch die Ursache photochemischer Reaktionen. Das extraterrestrische solare Strahlungsspektrum kann näherungsweise durch die spektrale Charakteristik eines schwarzen Strahlers mit einer Temperatur von 5770 K beschrieben werden (z.B. Finlayson-Pitts und Pitts [2000]). Verändert wird dieses von der Sonne emittierte Kontinuum jedoch durch selektive Absorption und Reemission der Strahlung in der oberen

Photosphäre. Die dadurch entstandenen Absorptionslinien im Sonnenspektrum heißen Fraunhofer-Linien. Das Spektrum der solaren Strahlung läßt sich in einen ultravioletten (< 400 nm), einen sichtbaren (400 nm bis 780 nm) und einen infraroten (> 780 nm) Spektralbereich einteilen. Im ultravioletten Spektralbereich werden wiederum drei Spektralbereiche unterschieden, der UV-C- (< 280 nm), der UV-B- (280 nm bis 320 nm) und der UV-A-Bereich (320 nm bis 400 nm). Das extraterrestrische Spektrum zwischen 290 nm und 850 nm ist in Abbildung 1.1 dargestellt.

Der extraterrestrische Fluß ist zeitlich nicht konstant. Zum einen variiert aufgrund der elliptischen Erdbahn der extraterrestrische Strahlungsfluß am Ort der Erde im Lauf eines Jahres um $\pm 3.4\%$ (z.B. Roedel [1994]). Die höchste Einstrahlung tritt Anfang Januar auf und die niedrigste Anfang Juli. Zum anderen variiert auch die solare Ausstrahlung. Eine tägliche Variation ist mit der Rotation der Sonne um ihre Achse verknüpft, wobei eine Umdrehung 27 Tage dauert. Diese Variation wird überlagert vom 11-Jahres-Zyklus der magnetischen Sonnenaktivität. Im nahen ultravioletten, sichtbaren und infraroten Spektralbereich beträgt die Veränderung des extraterrestrischen Flusses nur wenige zehntel Prozent und ist deshalb vernachlässigbar. Im Wellenlängenbereich zwischen 100 nm und 200 nm erreicht die Variation jedoch 100 % bis 10 % (Meier et al. [1997]).

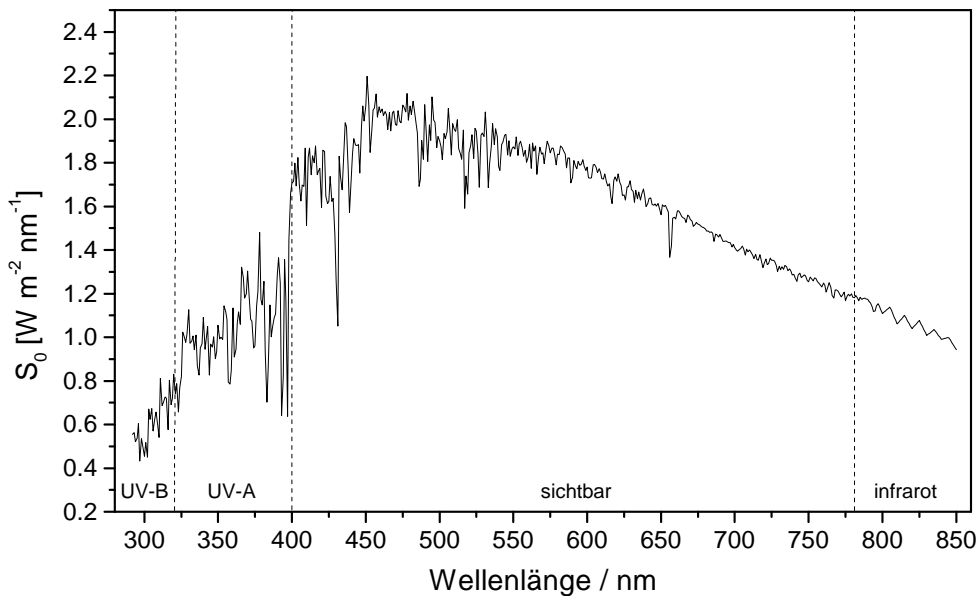


Abbildung 1.1: Extraterrestrischer Strahlungsfluß ($290 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$: SUSIM / Atlas-2-Spektrum aus Woods et al. [1996]; $400 \text{ nm} < \lambda < 850 \text{ nm}$: Spektrum aus WMO [1986]).

Die solare Strahlung trifft auf die äußeren Schichten der Erdatmosphäre als nahezu paralleles Strahlenbündel. Mit dem Eindringen in die Atmosphäre steigt mit zunehmender Eindringtiefe die Häufigkeit der Wechselwirkung zwischen den solaren Photonen und den Luftbestandteilen aufgrund der Zunahme der Teilchendichte an. Dabei führt die Überlagerung von Streuung und Absorption der Photonen zu einer Änderung der räum-

lichen und spektralen Verteilung des atmosphärischen Strahlungsfeldes gegenüber dem extraterrestrischen Strahlungsfluß.

Absorption solarer Strahlung durch Moleküle und Staubpartikel (Aerosol) führt zu einer Entfernung von Photonen aus dem Spektrum. Moleküle wie Sauerstoff (O_2), Stickstoff (N_2) oder Ozon (O_3) zeigen ausgeprägte Absorptionsbanden im ultravioletten (UV) Spektralbereich. Diese Absorptionsbanden von atomarem und molekularem Sauerstoff und molekularem Stickstoff führen zu einer vollständigen Absorption der Strahlung mit Wellenlängen kleiner 200 nm bis in eine Höhe von 50 km. Durch Ozon in der Stratosphäre findet eine starke Absorption der Strahlung im Spektralbereich bis etwa 300 nm statt, so daß solare Strahlung mit Wellenlängen kleiner 290 nm nicht in die Troposphäre eindringen kann (Brasseur et al. [1999]).

Durch Streuprozesse an Molekülen und Partikeln (z.B. Aerosolen oder Wolken) erfolgt eine Änderung der Ausbreitungsrichtung der Photonen, so daß sich das Strahlungsfeld an einem Punkt in der Atmosphäre aus einem Anteil direkter Strahlung aus der Richtung der Sonne und einem Anteil diffuser Himmelsstrahlung zusammensetzt. Luftmoleküle sind in ihrer Ausdehnung um Größenordnungen kleiner als die Wellenlänge der einfallenden Strahlung und verhalten sich deshalb als Rayleigh-Streuzentren. Der Wirkungsquerschnitt der Rayleigh-Streuung nimmt mit zunehmender Wellenlänge mit etwa der vierten Potenz der Wellenlänge ab ($\sigma_{\text{ray}} \sim \lambda^{-4}$). Da somit kurzwellige Strahlung weitaus effektiver gestreut wird, ist deren Anteil der diffusen Himmelsstrahlung höher als der langwelliger Strahlung. Das diffuse blaue Himmelslicht ist darin begründet. Die Streuung an Partikeln, deren Ausdehnung größer ist als die Wellenlänge der einfallenden Strahlung, wird physikalisch durch die Mie-Theorie beschrieben. Die Streueffizienz ist umgekehrt proportional zur Wellenlänge (λ^{-n} , $n < 1$), wobei das genaue Streuverhalten von der Größenverteilung und der Zusammensetzung der Partikel abhängig ist (Finlayson-Pitts und Pitts [2000]).

Die Änderung der spektralen Verteilung der solaren Strahlung am Erdboden durch Absorption und Streuung hängt zum einen von der Konzentration der Moleküle und der Partikel und zum anderen von der Weglänge, welche die Photonen durch die Atmosphäre zurückgelegt haben, ab. Die Weglänge L der direkten Strahlung zu einem Punkt am Erdboden ändert sich mit dem Sonnenstand gemäß dem sogenannten Luftmassenfaktor m (*engl. airmass factor*) (siehe Abb. 1.2):

$$m = \frac{\text{Weglänge der direkten Strahlung durch die Atmosphäre}}{\text{Vertikale Ausdehnung der Atmosphäre}}. \quad (1.1)$$

Dieser kann unter Vernachlässigung der Krümmung der Atmosphäre bis zu Sonnenzenitwinkeln von etwa 70° mit geringem Fehler gemäß Beziehung (1.2) approximiert werden (vergleiche Finlayson-Pitts und Pitts [2000]).

$$m = \frac{L}{h} = \frac{1}{\cos \theta_0} = \sec \theta_0 \quad (1.2)$$

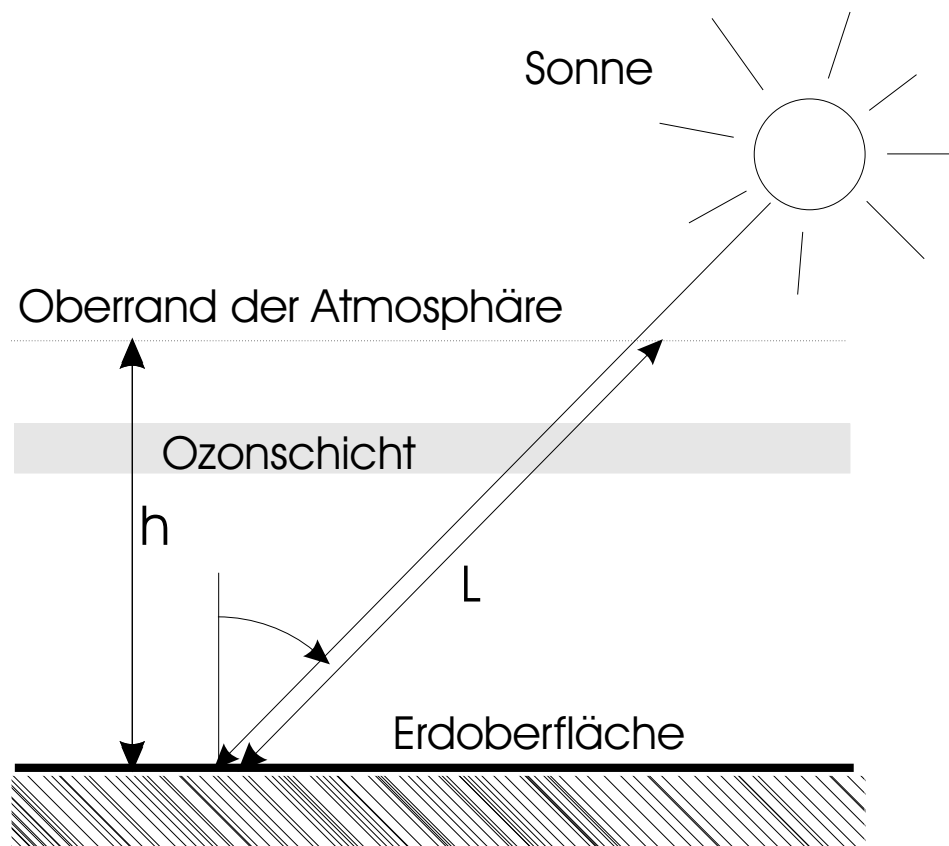


Abbildung 1.2: Skizze zur Definition des Sonnenzenitwinkels θ_0 , der Weglänge L und der Ableitung des Luftmassenfaktors.

Der Sonnenzenitwinkel θ_0 an einem Punkt am Erdboden ist definiert durch den Winkel zwischen der Richtung der Sonne und der Normalen auf die Erdoberfläche.

Der O_3 -Absorptionsquerschnitt fällt bei Wellenlängen größer 290 nm mit zunehmender Wellenlänge stark ab. Dies führt zu der sogenannten UV-B-Kante, einem über mehrere Größenordnungen starken Anstieg der zum Boden gelangenden solaren UV-B-Strahlung mit zunehmender Wellenlänge von 290 nm bis 320 nm. Aufgrund der Zunahme der Weglänge durch die Atmosphäre mit steigendem Sonnenzenitwinkel beobachtet man eine Verschiebung der UV-B-Kante zu größeren Wellenlängen. Auch die natürliche Variabilität der in Dobson-Units ($1 \text{ DU} = 2.67 \cdot 10^{16}$ Moleküle pro cm^2 unter Standardbedingungen) gemessenen vertikalen Ozonsäulendichte ($T(O_3)$) des atmosphärischen Ozons führt zu Änderungen der spektralen Lage der UV-B-Kante und somit zu starken Schwankungen der UV-B Strahlungsintensität am Erdboden. Dabei können neben einem ausgeprägten Jahresgang auch tägliche, lokale Schwankungen von mehreren 10 DU auftreten.

1.3 Definition verschiedener Strahlungsgrößen

Das atmosphärische Strahlungsfeld wird durch die spektrale Strahldichte $L(\lambda, \theta, \phi)$ [$\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{nm}^{-1}\text{sr}^{-1}$] beschrieben. Sie gibt den spektralen Photonenfluß an, der aus dem Raumwinkelement $d\Omega$ aus der Richtung (θ, ϕ) auf ein Flächenelement dA auftrifft ($d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$; θ, ϕ = Polar- und Azimutwinkel im sphärischen Koordinatensystem). Da für die Wechselwirkung von Photonen mit Gasmolekülen keine Vorzugsrichtung existiert, ist die Wahrscheinlichkeit der Wechselwirkung proportional zu dem sogenannten spektralen 'aktinischen' (= photochemisch wirksamen) Strahlungsfluß $F(\lambda)$ [$\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{nm}^{-1}$]. Er ergibt sich über die ungewichtete Integration der Strahldichte über alle Einfallsrichtungen (z.B. Madronich [1987b]):

$$F(\lambda) = \int_{\theta} \int_{\phi} L(\lambda, \theta, \phi) \sin\theta d\theta d\phi \quad (1.3)$$

In der Literatur auch oft diskutiert und für die biologische Wirkung der Strahlung relevant, ist die spektrale Bestrahlungsstärke $E(\lambda)$ [$\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{nm}^{-1}$]. Sie beschreibt den Photonenfluß durch eine horizontale Fläche und berechnet sich über die Integration der mit dem Kosinus des Winkels zwischen der Flächennormalen und dem einfallenden Strahl gewichteten Strahldichte:

$$E(\lambda) = \int_{\theta} \int_{\phi} L(\lambda, \theta, \phi) \cos\theta \sin\theta d\theta d\phi \quad (1.4)$$

Bestrahlungsstärke und aktinischer Fluß sind zwei prinzipiell unterschiedliche Strahlungsgrößen, die allerdings die gleiche physikalische Einheit aufweisen. Die unterschiedliche Wichtung der Strahldichte bei der Berechnung von $E(\lambda)$ und $F(\lambda)$ hat zur Folge, daß die exakte Umrechnung der Bestrahlungsstärke in den aktinischen Fluß nur bei Kenntnis der räumlichen Verteilung der Strahldichte möglich ist. Dies ist in realen meteorologischen Situationen i.a. nicht der Fall. Meßinstrumente zur Bestimmung spektral aufgelöster oder breitbandig integrierter solarer Strahlung sind in den meisten Fällen mit ebenen Empfängerflächen ausgestattet und somit für die Messung der Bestrahlungsstärke konstruiert. Die experimentelle Bestimmung des spektralen aktinischen Strahlungsflusses in der Atmosphäre erfordert somit eine andere noch selten angewandte Meßtechnik, wie die in dieser Arbeit vorgestellte 'Aktinische Spektralradiometrie'.

1.4 Berechnung der Photolysefrequenz

Die Photodissoziation eines Moleküls AB durch Lichtabsorption



wird als ein Prozeß erster Ordnung beschrieben. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_p entspricht der Photolysefrequenz $J(\text{AB} \rightarrow \text{A} + \text{B}) [\text{s}^{-1}]$. Die zeitliche Abnahme der Konzentration des Moleküls AB wird somit durch folgende Gleichung bestimmt:

$$-d[\text{AB}]/dt = k_p \cdot [\text{AB}] = J(\text{AB} \rightarrow \text{A} + \text{B}) \cdot [\text{AB}] \quad (1.5)$$

wobei die eckigen Klammern Konzentrationen kennzeichnen. Die Photolysefrequenz $J(\text{AB} \rightarrow \text{A} + \text{B})$ gibt an mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Molekül AB pro Zeiteinheit unter Einwirkung des Strahlungsfeldes photolysiert wird und zu den Produkten A und B zerfällt. J ist somit keine Konstante sondern hängt von der Intensität der Strahlung, der Fähigkeit des Moleküls die Strahlung zu absorbieren und von der Wahrscheinlichkeit, daß es in die Produkte A und B zerfällt, ab. Deshalb ist die Wahrscheinlichkeit bei der Wellenlänge λ die Produkte A und B aus der Photolyse zu erhalten durch das Produkt aus Absorptionsquerschnitt $\sigma_{\text{AB}}(\lambda)$, aktinischem Strahlungsfluß $F(\lambda)$ und Quantenausbeute $\phi_{\text{A}}(\lambda)$ gegeben:

$$j(\lambda) = \sigma_{[\text{AB}]}(\lambda) \cdot \phi_{\text{A}}(\lambda) \cdot F(\lambda) \quad (1.6)$$

Die Größe $j(\lambda)$ kann als spektrale Photolysefrequenz betrachtet werden. Für unterschiedliche Photolyseprozesse kann $j(\lambda)$ aufgrund unterschiedlicher Gewichtung der Spektralbereiche des solaren Spektrums durch Absorptionsquerschnitt und Quantenausbeute sehr verschieden sein. Diese Unterschiede der spektralen Gewichtung ziehen auch unterschiedliche Eigenschaften der verschiedenen Photolysefrequenzen nach sich. Die Photolysefrequenz $J(\text{AB} \rightarrow \text{A} + \text{B})$ der Bildung der Produkte A und B erhält man durch Integration von $j(\lambda)$ über alle Wellenlängen bei denen alle drei Terme ($F(\lambda)$, σ_{AB} , Φ_{A}) ungleich Null sind (Madronich [1987b]):

$$J(\text{AB} \rightarrow \text{A} + \text{B}) = \int_{\lambda} j(\lambda) d\lambda \quad (1.7)$$

$$= \int_{\lambda} \sigma_{[\text{AB}]}(\lambda) \cdot \Phi_{\text{A}}(\lambda) \cdot F(\lambda) d\lambda \quad (1.8)$$

Absorptionsquerschnitt und Quantenausbeute einer Vielzahl von atmosphärisch relevanten Moleküle sind in der Literatur vorhanden. Kennt man also den spektralen Verlauf des aktinischen Strahlungsflusses an einem bestimmten Ort, so kann die Photolysefrequenz berechnet werden. Der aktinische Strahlungsfluß kann unter idealisierten Bedingungen mit Strahlungstransfermodellen berechnet werden (Madronich [1987b]; Brühl und Crutzen [1989]; Ruggaber et al. [1994]; Blindauer et al. [1996]). Reale meteorologische Bedingungen können jedoch aufgrund von fehlenden Eingangsparametern dabei nicht zugrunde gelegt werden. Vielmehr sind Annahmen über die Zusammensetzung der Atmosphäre notwendig. Auch der Einfluß von Wolken, deren Strukturen sehr komplex und sehr

variabel sind, ist kaum realistisch in die Modelle einzubauen. Diese Unsicherheiten machen die Messung der Photolysefrequenzen im Rahmen von Feldmeßkampagnen unverzichtbar. In der Vergangenheit wurden zur experimentellen Bestimmung von Photolysefrequenzen im wesentlichen zwei Methoden eingesetzt. Bei der chemischen Aktinometrie (z.B. Dickerson et al. [1982]; Shetter et al. [1992]) wird das interessierende Gas in einer Quarzzelle der solaren Strahlung ausgesetzt und nach einer bestimmten Zeit die Konzentration eines oder mehrerer Produkte bestimmt. Mit Beziehung (1.5) kann daraus dann die Photolysefrequenz bestimmt werden. Diese Methode erfordert einen hohen experimentellen Aufwand. Zudem kann nur jeweils ein photolytischer Prozeß bestimmt werden. Die zweite Methode zur Bestimmung atmosphärischer Photolysefrequenzen ist die Filtrerradiometrie. Hier wird die Intensität der Strahlung in einem eingegrenzten Spektralbereich detektiert, der dem Bereich entspricht in dem das zu untersuchende Molekül photolysiert. Diese Geräte bieten den Vorteil der einfachen Handhabung, jedoch ist die Absolutkalibrierung der gewünschten Photolysefrequenz aufwendiger.

Im Rahmen dieser Arbeit bildet Gl. (1.8) die Grundlage der experimentellen Bestimmung atmosphärischer Photolysefrequenzen aus spektralradiometrisch gewonnenen Meßspektren des aktinischen Strahlungsflusses. Mit dieser Methode können beliebige Photolysefrequenzen bestimmt werden insofern die Moleküldaten verfügbar sind. Die Beschreibung und Charakterisierung des experimentellen Aufbaus sind Gegenstand des folgenden Kapitels.

Kapitel 2

Experimenteller Aufbau

Die für die Photolyse von Spurenstoffen relevante Strahlungsgröße ist der aktinische Fluß, d.h. die zu Molekül-Aktivierung führende Strahlung aus dem gesamten Raumwinkel 4π . Während bei unbewölkter Atmosphäre die Strahlung aus dem unteren Halbraum meist kleiner 20% der gesamten Strahlung ist, kann sie bei bewölkter Atmosphäre bis zu 50% betragen, je nachdem, ob man sich in oder oberhalb der Wolke befindet. Bisherige Strahlungsmessungen beziehen sich meist auf die Bestrahlungsstärke, sie beschreibt den Strahlungsfluß durch eine horizontale Fläche. Durch die Wichtung der einfallenden Strahlung mit dem Kosinus des Einfallswinkels unterscheidet sie sich wesentlich vom aktinischen Fluß. Trotzdem wurde teilweise versucht die Photolysefrequenz von NO_2 aus der Bestrahlungsstärke zu bestimmen, was jedoch besonders bei bewölkten Bedingungen zu Abweichungen von $\pm 20\%$ führte (Madronich [1987a]; Shetter et al. [1992]). Die in den letzten Jahren entwickelten aktinischen Spektralradiometer (Hofzumahaus et al. [1999], Shetter und Müller [1999]) tasten einen Wellenlängenbereich von 290 - 420 nm ab und verwenden als Detektor einen Doppelmonochromator, um das Streulicht ausreichend zu unterdrücken. Darüberhinaus detektieren die bisher entwickelten Meßköpfe nur einen Raumwinkel von 2π . Um den gesamten Raumwinkel 4π zu erfassen werden dann zwei Meßköpfe verwendet. Da im Rahmen dieser Arbeit der Einfluß von Wolken auf den aktinischen Fluß untersucht werden soll, wird ein möglichst großer Wellenlängenbereich gewählt, um eine Aussage über die Wellenlängenabhängigkeit des Einflusses der Wolken zu bekommen. Dazu muß die zeitliche Auflösung der Messungen den schnell veränderlichen Wolken angepaßt sein. Deshalb wurde für diese Arbeit eine Kombination aus einem Spektrographen, der den Wellenlängenbereich 300 - 800 nm abdeckt und einer CCD-Kamera als Detektor gewählt, die im Vergleich zu den Abtastverfahren eine simultane Messung aller Wellenlängen erlaubt. Da höhenaufgelöst, gleichzeitig an mehreren Stellen gemessen werden soll, sind Meßköpfe nötig, die Strahlung aus dem gesamten Raumwinkel 4π detektieren. Solche Meßköpfe wurden im Rahmen dieser Arbeit entwickelt.

Im folgenden werden der Aufbau des Spektralradiometers erläutert und die einzelnen

Komponenten vorgestellt. Die Untersuchungen zur Charakterisierung des neuen Meßkopfes und die Absolutkalibration des Spektralradiometers bilden Schwerpunkte der folgenden Abschnitte.

2.1 Aufbau des Spektralradiometers

Der Aufbau eines Kanals des Spektralradiometersystems ist schematisch in Abbildung 2.1 gezeigt.

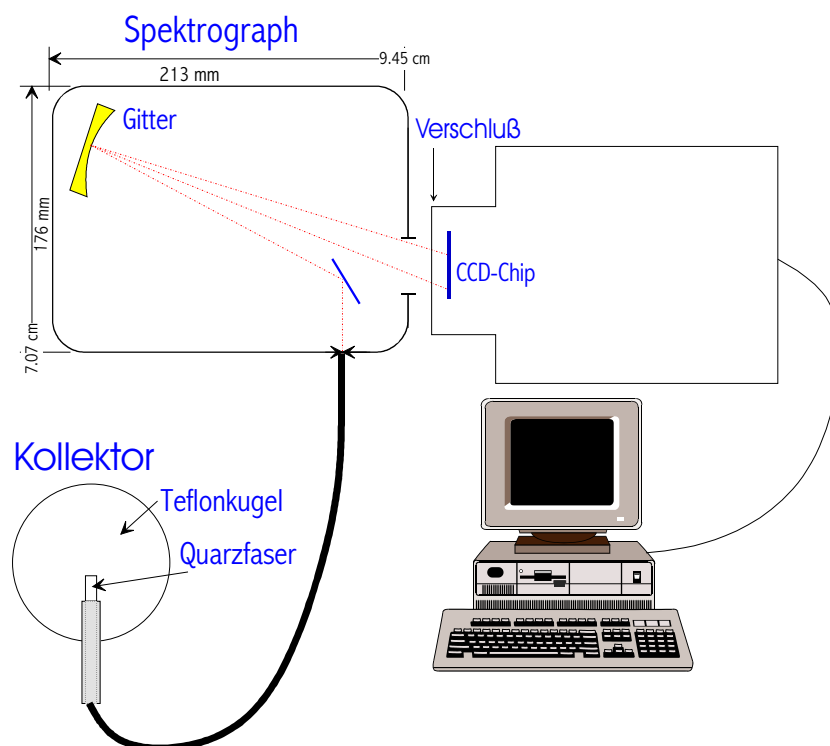


Abbildung 2.1: Experimenteller Aufbau des Spektralradiometers.

Das mit einem speziellen Kollektor (siehe folgender Abschnitt 2.1.1) empfangene Licht wird über eine Quarzfaser an den Eintrittsspalt eines einfachen Gitterspektrographen gebracht und die Faser auf eine CCD-Kamera abgebildet. Die Anordnung ist so gewählt, daß 3 Fasern gleichzeitig abgebildet werden können, deren Licht spektral aufgelöst von der CCD registriert wird. Die Steuerung der CCD, die Datenaufnahme, -speicherung und -weiterverarbeitung erfolgen über einen Personal Computer (PC).

2.1.1 Der Kollektor

Um die solare Strahlung mit winkelunabhängiger Empfindlichkeit nachzuweisen, wurde ein neuer optischer Kollektor (siehe Abb.2.2) entwickelt, der auf dem Prinzip der Viel-

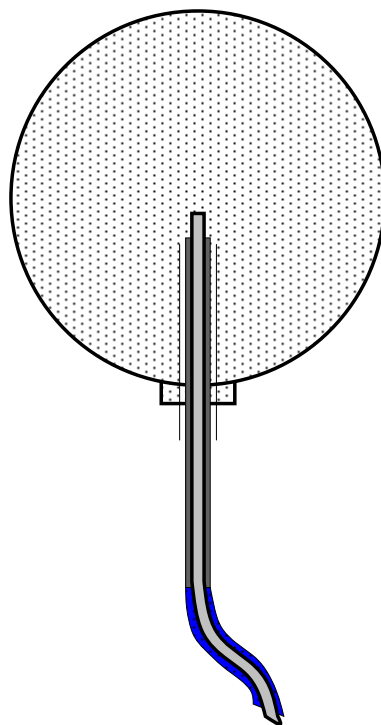


Abbildung 2.2: Kollektor zur Messung der Strahlung unabhängig vom Einfallswinkel.

fachstreuung des Lichtes in Teflon basiert. Er besteht aus einer Teflonvollkugel mit dem Durchmesser von 30 mm. Photonen, die in die Kugel eindringen, ergeben nach einer Vielzahl statistischer Streuprozesse ein isotropes Strahlungsfeld in der Kugel. Aus diesem Strahlungsfeld wird ein geringer Teil des Lichtes über eine Quarzfaser in den Spektrographen geleitet. Die Teflonkugel wird auf ein Röhren ($\varnothing=3$ mm), in das die Quarzfaser eingeklebt ist, aufgeschraubt. Die Position der Quarzfaser wurde experimentell mit Hilfe eines Goniometers ermittelt. Das erhaltene Lichtsignal sollte möglichst unabhängig von dem Raumwinkel sein, unter dem die Photonen auf die Teflonkugel auftreffen (s. Abschnitt 2.3.3). Au Versuchen ergab sich, daß das Faserende sich für bestmögliche Isotropie ca. 3 mm unterhalb des Mittelpunktes der Kugel befinden mußte. Die Lichtleiter (BTO und Ceram Optics) bestehen aus einem Quarzkern mit einem Durchmesser von $600 \mu\text{m}$ und einem Mantel (Cladding) aus dotiertem Quarz. Sie sind mit Polyamid beschichtet. Zum Schutz gegen mechanische Belastung und Witterungseinflüsse sind sie entweder von einer PVC- oder einer Metallschutzhülle umgeben.

2.1.2 Der Spektrograph

Der Spektrograph ist ein kommerzieller, abbildender Gitterspektrograph der Firma Jobin Yvon (CP 200). Er besteht aus einem Umlenkspiegel und einem holographischen, konkaven Gitter (200 Linien/mm), welches den Spektralbereich von 190 bis 820 nm bei einer Fokallänge von 190 mm auf eine Breite von 25 mm dispergiert. Abbildung 2.3 zeigt die

spektrale Effizienz des Gitters laut Herstellerangaben.

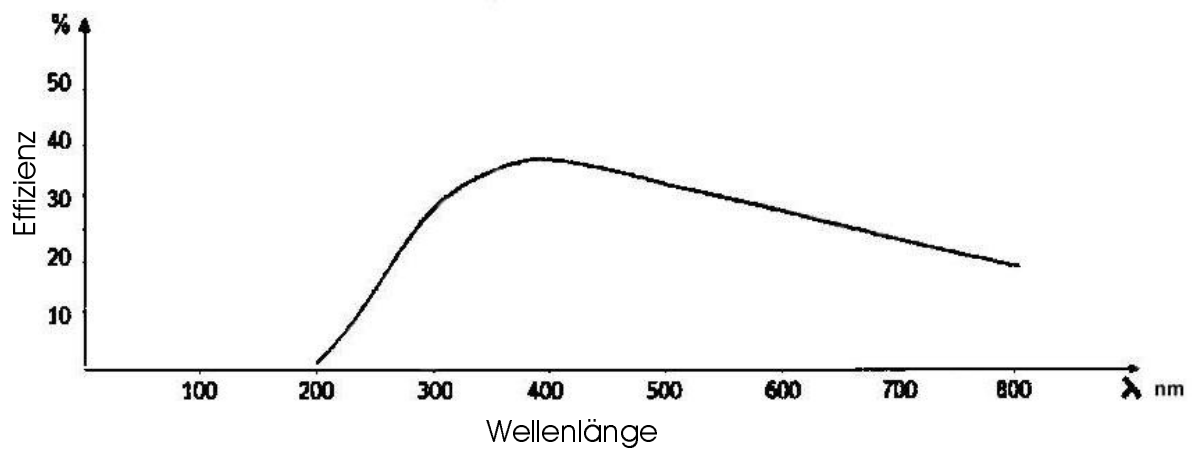


Abbildung 2.3: Spektrale Effizienz des Gitters.

Die Breite des Eintrittsspalt es kann von $50 \mu\text{m}$ bis $150 \mu\text{m}$ variiert werden. Dazu stehen fest vorgegebene Spalte zur Verfügung. Die Höhe eines Spaltes beträgt 8 mm . Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Spalt der Breite $50 \mu\text{m}$ verwendet, so daß eine bestmögliche spektrale Auflösung von $1.8 \text{ nm} - 2.8 \text{ nm}$ erreicht wurde.

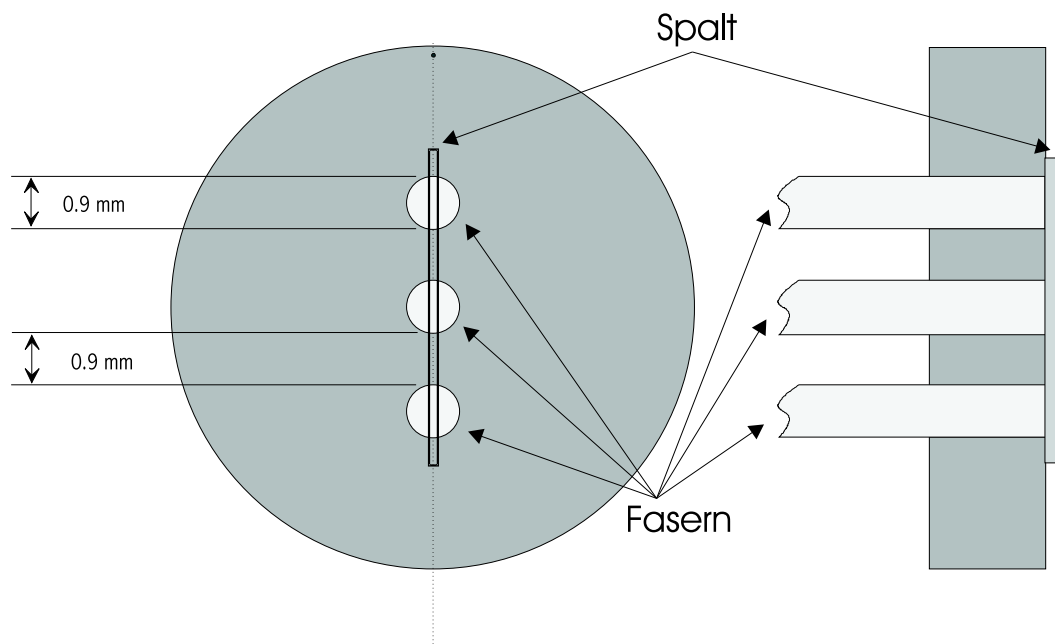


Abbildung 2.4: Einkopplung der Fasern, Frontsicht und Seitenansicht. Die polierten Flächen der Fasern liegen in gleichen Abständen übereinander auf dem Spalt auf.

Einkopplung des Lichtes in den Spektrographen

Drei kurze Fasern (Länge ca. 12 mm) sind auf einer Linie mit Abständen von 0.9 mm in einem Zylinder befestigt, der so auf den Eingang des Spektrographen geschraubt ist, daß die drei polierten Enden der Fasern genau übereinander auf dem Spalt liegen (Abb. 2.4). Der Abstand der Fasern voneinander wurde so gewählt, daß die Höhe des CCD-Chips von 4.6 mm optimal ausgenutzt wird und die Abbildungen der Fasern sich möglichst nicht überlappen. An diese drei kurzen Fasern werden die längeren Fasern, an deren Ende sich je ein Kollektor befindet, gekoppelt. Die Kopplung der Fasern verlief über eine FSMA-Kupplung, in die die an den Faserenden befindlichen FSMA-Stecker eingeschraubt wurden. Die Länge der Fasern betrug zwischen 20 m und 70 m, wobei die 70 m lange Faser in der Mitte angekoppelt war und während der gesamten Zeit, in der Messungen stattfanden nicht ausgetauscht wurde. Unten war zunächst eine 20 m lange Faser (BTO Bungert GmbH) angekoppelt, die aufgrund der Beschädigung im Januar 99 durch eine 30 m lange Faser (Cerma Optec) ausgetauscht wurde. Infolge einer erneuten Beschädigung wurde diese Faser im Januar 00 durch eine 65 m lange Faser der Firma Ceram Optec ausgetauscht. Die oben angekoppelte Faser der Firma Ceram Optec hatte eine Länge von 65 m. Sie wurde durch eine Faser der Firma BTO im Januar 99 ausgetauscht.

Da im Sonnenspektrum die Intensität des sichtbaren Lichtes um mehrere Größenordnungen höher liegt als die des UV, wurde zur genaueren Messung im UV-Bereich bei gegebener Dynamik der CCD hinter dem Eintrittsspalt ein Filter (BG24A, Schott, Dicke = 0.5 mm) montiert, das eine maximale Transmission bei 300 nm besitzt und das sichtbare Licht abschwächt. Die maximale Abschwächung der Intensität um 80% liegt bei ca. 580 nm. Mit zunehmender Wellenlänge steigt die Transmission dann wieder an. Zur Intensitätsreduzierung bei Wellenlängen $>$ ca. 660 nm wurde deshalb das Licht vor der CCD mechanisch abgeblendet. Abbildung 2.5 zeigt den beschriebenen Einfluß des Filters und der Blende auf ein typisches Sonnenspektrum anhand von Beispielen. Zusätzlich ist noch die Transmissionskurve des Filters, die der Hersteller angibt eingezeichnet. Vorweg ist zu bemerken, daß die Spektren unterschiedlich skaliert sind, um eine gute Darstellung zu erreichen. Die absoluten Intensitätsverhältnisse sind dadurch nicht wiedergegeben. Da während der Test-Messungen mit Filter das Gerät nur provisorisch justiert war, ist die Auflösung der Spektren schlechter. Es ist zu erkennen, daß durch den Filtereinbau die Strahlung im Bereich $410 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$ deutlich reduziert ist, so daß die CCD-Kamera im UV-Bereich besser angesteuert werden kann. Durch den Einbau der Blende wird das Intensitätsmaximum im Bereich $660 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$ weiter abgeschwächt. Der Einbau der Teflonkugel reduziert leider das Signal im UV-Bereich wieder. Die Intensität wird durch die Kugel insgesamt stark abgeschwächt.

Der Spektrograph befindet sich in einer auf 35°C temperierten Styrodurbox, um Wellenlängenverschiebungen aufgrund thermischer Ausdehnung des Spektrographen zu ver-

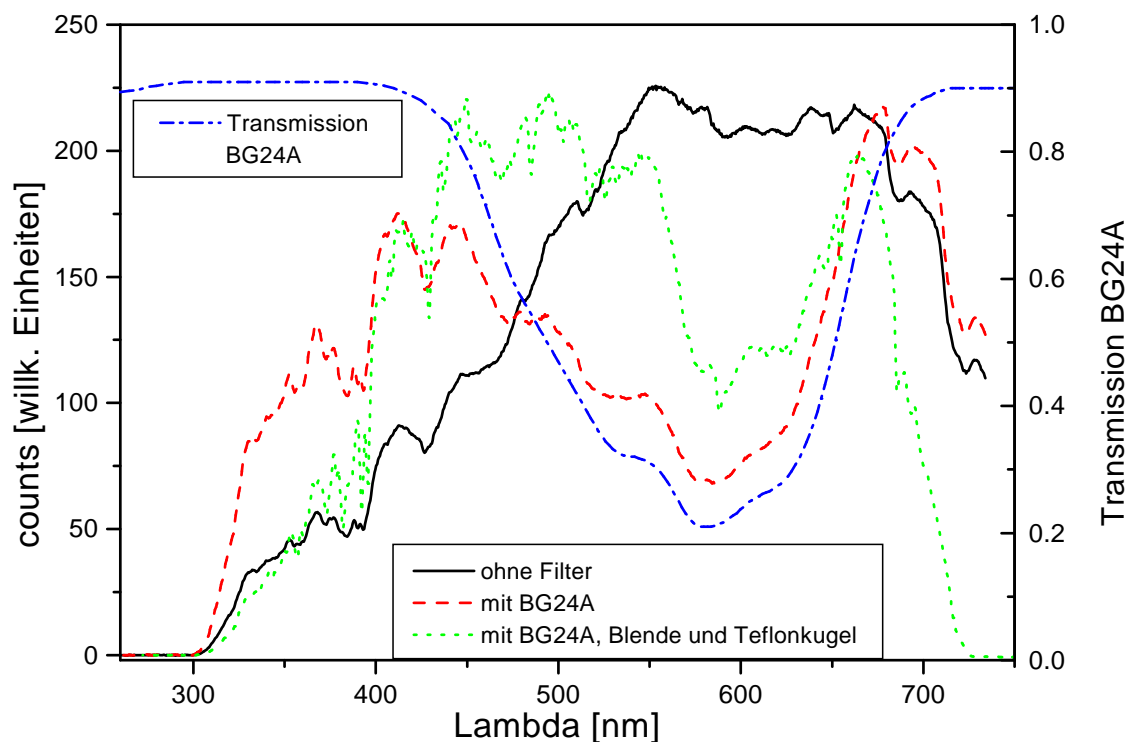


Abbildung 2.5: Vergleich verschiedener Spektren: (—) ohne Filter und ohne Teflonkugel, (- - -) mit Filter BG24A (Fa. Schott) ohne Teflonkugel, (· · · · ·) mit Filter BG24A, mit Teflonkugel und mit Blende, (- · - · -) Transmission des Filters. Die Spektren sind auf einen etwa gleichen Maximalwert skaliert, um die Intensitätsverhältnisse des UV bei gleicher Aussteuerung der CCD darzustellen. Die Intensitätsverhältnisse entsprechen somit nicht der Realität.

meiden.

2.1.3 Die CCD-Kamera

Abbildung 2.6 zeigt das Gehäuse der CCD-Kamera. Sie teilt sich auf in einen quaderförmigen Rumpf mit den Abmessungen $22 \times 13.5 \times 13.5 \text{ cm}^3$ und einen zylindrischen Kopf mit einem Durchmesser von 13 cm und einer Länge von 10.5 cm. Im Kopf der Kamera befindet sich der CCD-Chip hinter einem mechanischen Verschluss (Shutter) mit dem die Belichtungszeit gesteuert werden kann. Außerdem ist der Chip zum Schutz der äußerst empfindlichen Oberfläche vor Einflüssen durch Kondensation von Wasserdampf und chemischen Reaktionen von Gasmolekülen hermetisch in einen Quarzkörper eingeschmolzen. An seiner Rückseite befindet sich zur Kühlung eine dreistufige Peltierkaskade, die die überschüssige Wärmeleistung an einen Flüssigkeitsumlaufkühler abgibt. Mit Wasser als Kühlmittel lassen sich Chiptemperaturen von etwa -64°C erreichen. Der Rumpf des Kameragehäuses enthält 4 Platinen, auf denen der Steuerungsprozessor für den Chip, die

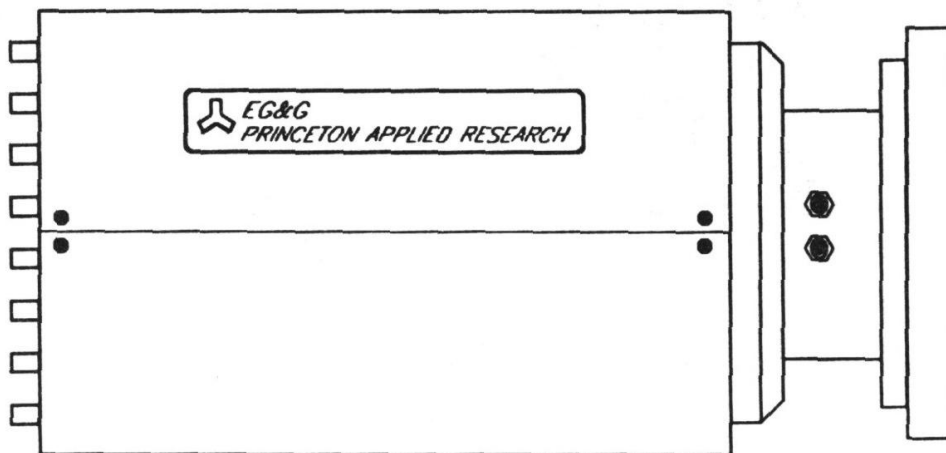


Abbildung 2.6: CCD-Kamera von oben.

Zeit- und Verschlusskontrolle und die Ein-/Ausgabefunktionen implementiert sind. Über zwei Glasfaserkabel findet die Kommunikation zwischen Kamera und Computer statt. Ein 12-poliges Kabel verbindet die Kamera zudem mit einer Stromversorgungseinheit, für den Betrieb von Peltierkühler, Verschluss, Steuerlogik und Chip.

Die CCD-Kamera verwendet einen CCD-Chip der Firma Thomson CSF mit der Modellbezeichnung THX-7885M. Er besteht aus einer Matrix von 1024×256 quadratischen Pixeln, bei einer Pixelbreite von $19 \mu\text{m}$, so daß sich eine Fläche von $19.456 \times 4.864 \text{ mm}^2$ ergibt. Die Pixel stellen die kleinste Einheit des Detektors dar.

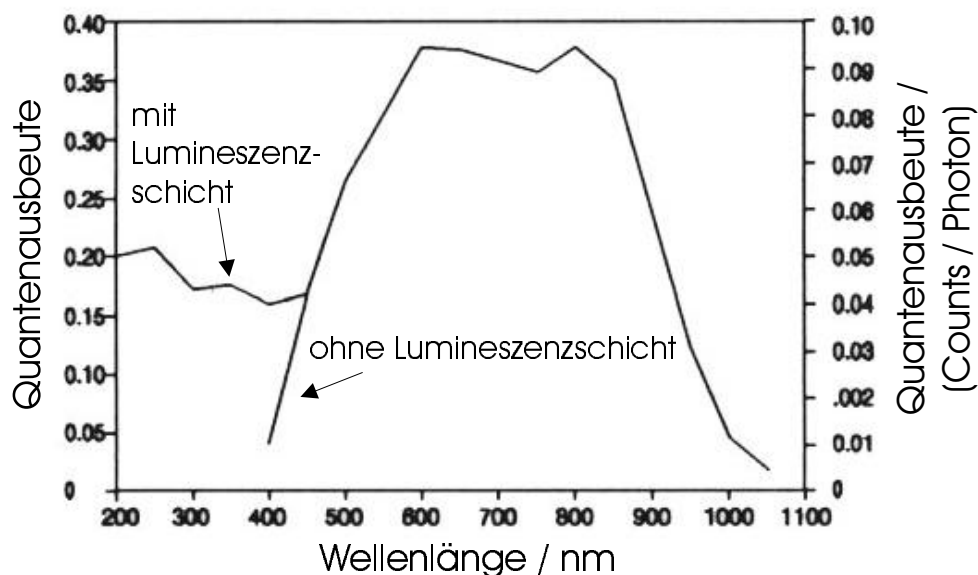


Abbildung 2.7: Quantenausbeute des CCD-Chips. Im Bereich des UV wird die Quantenausbeute durch eine Lumineszenzschicht verbessert.

Abbildung 2.7 zeigt qualitativ den Verlauf der Quantenausbeute des CCD-Chips nach

Herstellerangaben. Bei gewöhnlichen CCD-Chips wird die Quantenausbeute für Wellenlängen < 400 nm sehr gering. Um die Empfindlichkeit des Chips für den Spektralbereich des UV zu erhöhen wurde deshalb bei der Herstellung ein frequenzwandelndes Lumineszenzsubstrat auf der Chipoberfläche aufgebracht, wodurch eine deutlich größere Quantenausbeute im UV-Bereich erreicht wird. Trotzdem ist die Quantenausbeute im Bereich des UV deutlich geringer als im sichtbaren Spektralbereich. Zu beachten ist weiterhin, daß die Lumineszenz-Schicht durch intensive UV-Bestrahlung langsam zerstört wird, weshalb unnötige Bestrahlung mit hohen UV-Intensitäten zu vermeiden ist.

In den Pixeln werden durch den Photoeffekt Elektron-Loch-Paare produziert. Während das Loch abgeführt wird, wird das Elektron hingegen im Pixel gespeichert. Diese erzeugten Elektronen werden beim Ausleseprozeß zu einem Vorverstärker geführt, welcher die Ladung in ein proportionales Spannungssignal umsetzt. Dieses wird an einen Analog-Digital-Wandler mit 18 Bit Bandbreite übermittelt. Am Ende des Ausleseprozesses stehen also die Digitalwerte $c(t)$, deren zeitliche Abfolge die Pixelposition $c(x,y)$ beschreiben. Die Digitalwerte der Pixelpositionen $c(x,y)$ werden über die Glasfaserverbindung an die Steckkarte im PC gesendet. In deren Speicher können die Digitalwerte $c(x,y)$ als CCD-Bild ausgelesen und weiterverarbeitet werden.

2.2 Spektrenaufzeichnung und Datenverarbeitung

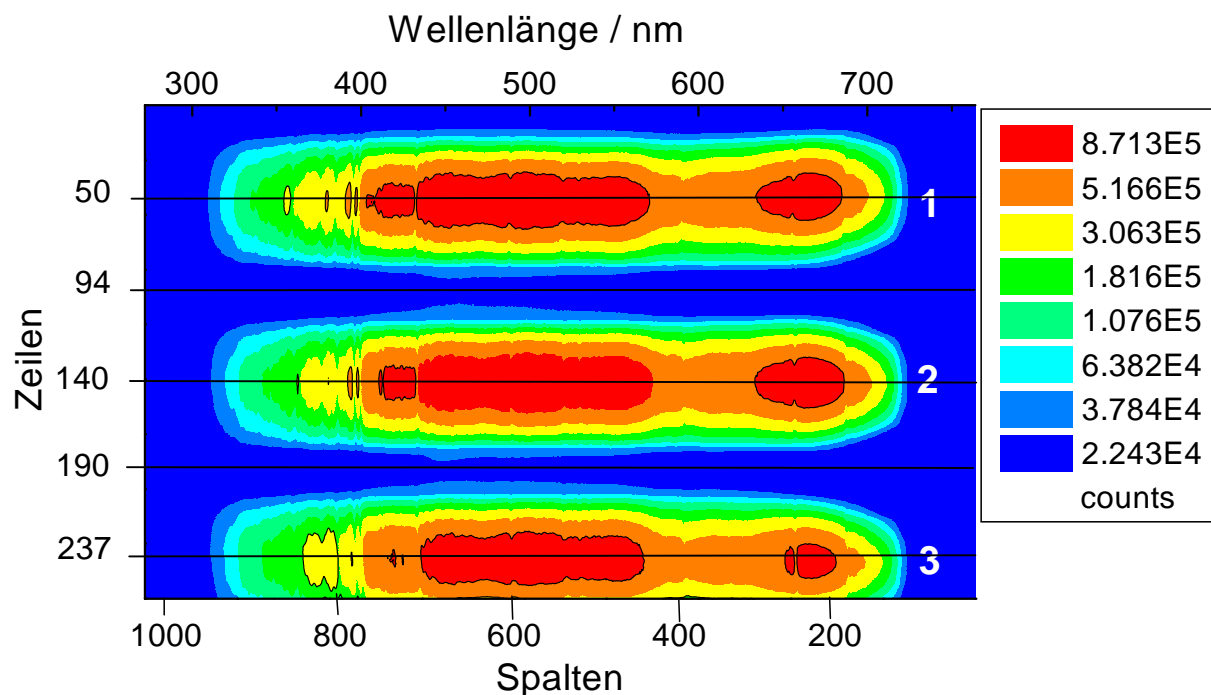


Abbildung 2.8: Bild des ccd-chips von einer Messung bei 3-Faser-Einkopplung. Die Zeilen 94 und 190 wurden als Streulichtspektren verwendet.

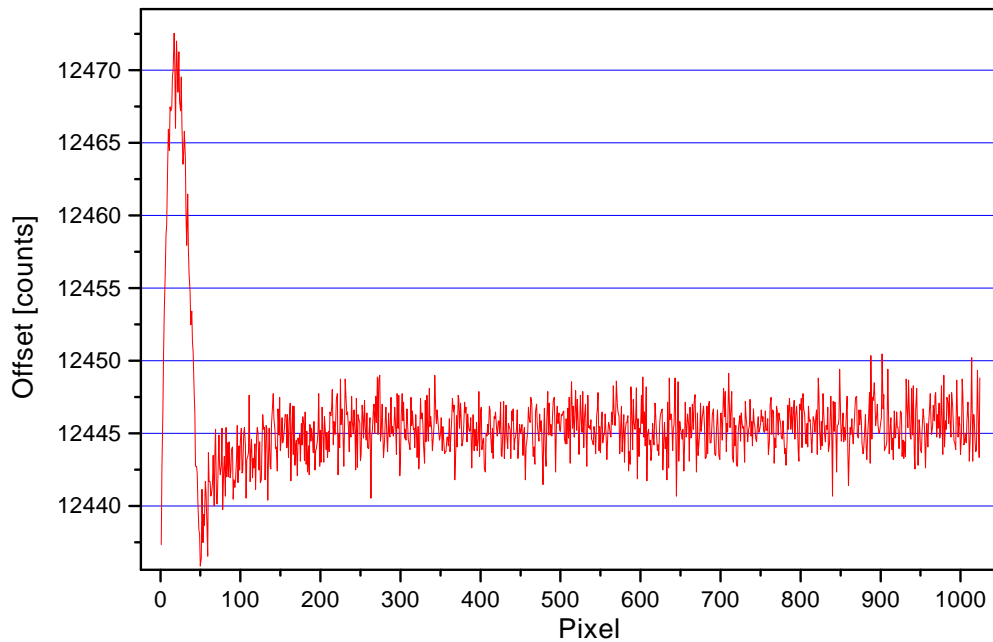


Abbildung 2.9: Offset 10 addierter Zeilen bei einer Belichtungszeit von 1 s. Beinhaltet ist das Ausleserauschen und der Dunkelstrom.

Zur Aufnahme und Verarbeitung der Spektren wurde das für die CCD-Kamera erweiterte Programm “MFC“ Heismann [1996] verwendet. Das Programm bietet die Möglichkeit das gesamte Bild, einzelne Zeilen oder auch Summen mehrerer Zeilen abzuspeichern. Abbildung 2.8 zeigt ein Bild der Intensitätsverteilung auf der CCD von einer Aufnahme drei eingekoppelter Fasern. Die Abbildung einer Faser überdeckt etwa 50 Zeilen. Für das Spektrum einer Faser werden die mittleren 10 Zeilen mit maximaler Intensität addiert, da hier das beste Signal-Rausch-Verhältnis vorliegt. Bei Feldmessungen waren immer drei Kanäle genutzt, d.h. es wurden zunächst bei jeder Messung 3 Spektren gespeichert, für jede Faser ein Spektrum. Zusätzlich wurden zwei Zeilen (Zeile 94 und 190) gespeichert, die im Zwischenraum von jeweils zwei benachbarten Spektren liegen. Diese Signale werden für die Korrektur des Streulichtes benötigt, und werden deshalb im folgenden Streulichtspektren genannt.

Die Aufzeichnung der Spektren erfolgte automatisch. Für eine Messung werden meist mehrere Aufnahmen (Scans) addiert, um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern. Die Belichtungszeit eines Spektrums berechnet sich aus der Belichtungszeit des vorhergehenden Spektrums, indem mit einem Sollwert im Bereich von 500-600 nm verglichen wird. Die Anzahl der Scans wurde in den meisten Fällen so gewählt, daß die Gesamtbelichtungszeit einer Messung etwa zwischen 30 und 60 s während des Tages lag. In der Dämmerung erreichten die Belichtungszeiten bis zu 900 s. Prinzipiell sind auch kürzere Belichtungszeiten bis zu 3 s bei unbewölkter Atmosphäre und Sonnenzenitwinkel $\theta_0 < 45^\circ$ zu erreichen, sofern nur einen Scan durchführt wird. Dadurch wird aber auch der statistische Fehler der

Messung größer und das Signal-Rausch-Verhältnis kleiner, so daß in dieser Arbeit darauf verzichtet wurde.

Um den elektronischen Untergrund (Offset) und den Dunkelstrom (thermisch angeregte Elektron-Loch-Paare) der CCD-Kamera zu bestimmen, wurden mit geschlossenem Shutter Bilder bei verschiedenen Belichtungszeiten aufgenommen. Abbildung 2.9 zeigt 10 addierte Zeilen eines solchen Bildes mit 1 s Belichtungszeit und einem Scan. Das Spektrum ist über dem größten Teil bis auf ein Rauschen von ± 5 counts konstant. Lediglich am Beginn zeigt sich zuerst ein Peak, und danach ein Anstieg zu dem konstanten Wert. Dieser Teil der Spektren wurde jedoch bei der späteren Auswertung nicht berücksichtigt und spielt somit keine Rolle.

Aus verschiedenen Messungen zeigt sich, daß der Offset im Mittel einen Wert von 1246 ± 4 counts pro pixel annimmt und im wesentlichen aus dem Auslesesignal besteht. Die Schwankungen des Offsets werden vermutlich durch Temperaturschwankungen des Verstärkers ausgelöst. Der durch thermische Anregung produzierte Dunkelstrom liegt für eine Belichtungszeit von 900s bei ca. 83 counts, was einem Dunkelstrom von 0.09 ± 0.002 counts s^{-1} entspricht.

2.2.1 Korrektur des Streulichtes

Als Streulicht wird an den Spektrographenwänden und vom Gitter gestreutes Licht bezeichnet, welches fälschlicherweise auf die CCD gelangt. Dieser Abschnitt beschäftigt sich sehr ausführlich mit der Korrektur des Streulichtes, da im Bereich des UV-B aufgrund der geringen Intensität ein großer Fehler durch nicht korrigiertes Streulicht hervorgerufen werden kann. Bei der Herkunft des Streulichtes ist zu bedenken, daß nicht nur Licht in dem interessierenden Bereich $295 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$ in den Spektrographen eingekoppelt wird, sondern auch längerwellige Strahlung, deren Intensität unbekannt ist. Um den Anteil des Streulichtes abzuschätzen, den das von einer Faser eingekoppelte Licht im Bereich der Abbildung dieser Faser produziert, wurden zunächst Messungen mit verschiedenen Kantenfiltern durchgeführt. Diese in Bezug auf Offset und Dunkelstrom schon korrigierten Spektren sind in Abbildung 2.10 gezeigt. Die Spektren ohne Filter und mit einem Kantenfilter, welcher Wellenlängen unterhalb 305 nm abschneidet, zeigen im Bereich zwischen 270 und 298 nm gleiche Intensität und weichen erst oberhalb 298 nm voneinander ab. Da im Bereich von 270-290 nm keine solare Strahlung den Erdboden erreicht, läßt sich schließen, daß das in diesem Bereich gemessene Signal nur fehlgestreutes Licht sein kann. Daher kann dieser Bereich gut zu einer Abschätzung des Streulichtes verwendet werden.

Wäre das Streulicht über die ganze CCD isotrop verteilt müßte ein konstanter Wert von den Spektren abgezogen werden. Die Filtermessungen zeigen jedoch, daß das Signal bei Wellenlängen $> 330 \text{ nm}$ konstant ist und zu kleinen Wellenlängen hin zunimmt. Diese

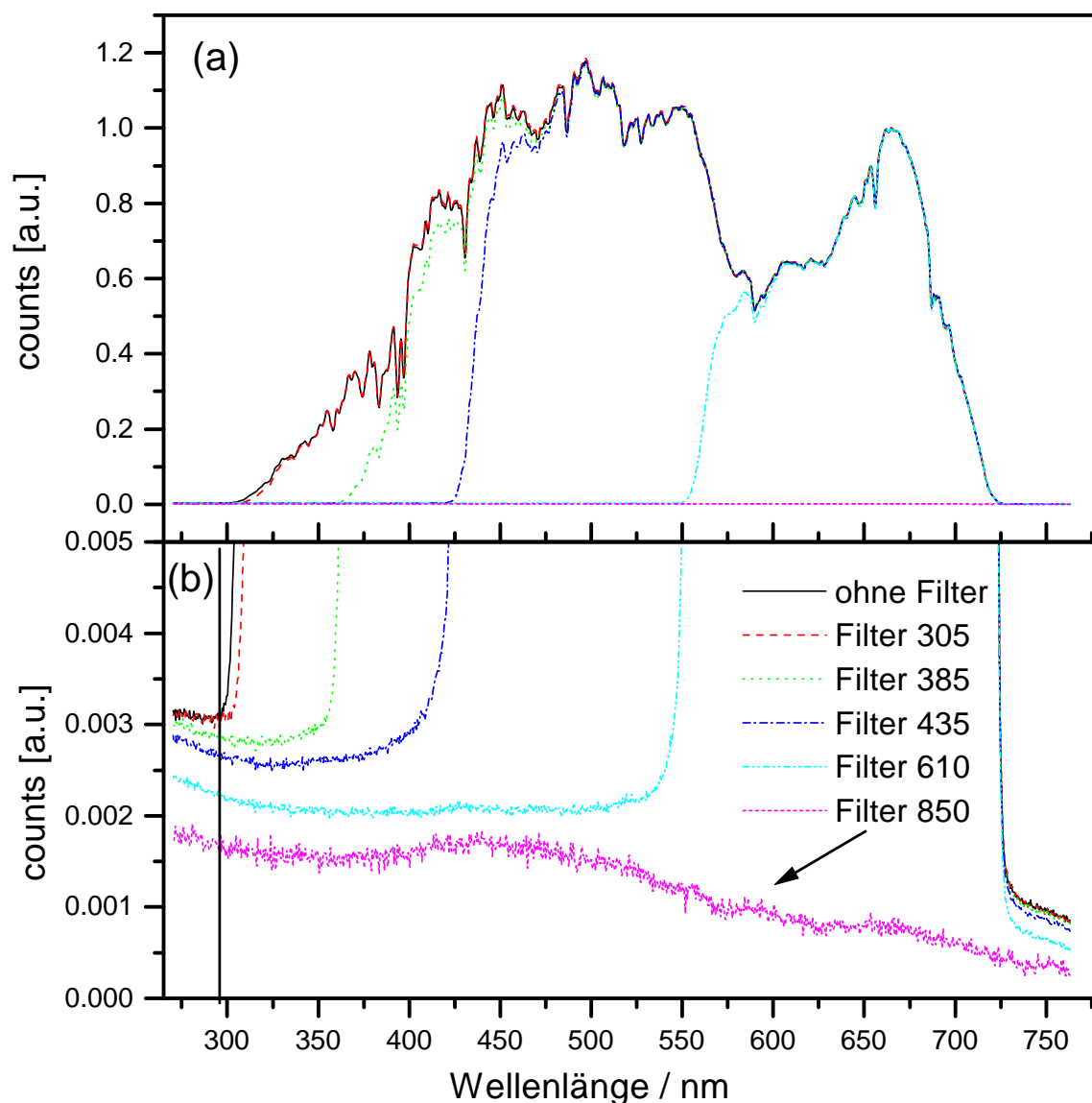


Abbildung 2.10: Spektren aufgenommen mit verschiedenen Filtern bei einer Belichtungszeit von 100 s. Offset und Dunkelstrom sind hier abgezogen. Außerdem sind die Spektren bei 665 nm auf 1 normiert. (a) zeigt die gesamte Amplitude des Spektrums während (b) nur einen Ausschnitt zeigt, um die Intensitätsverhältnisse des Streulichtes zu verdeutlichen. Das mit dem Filter 850 aufgenommene Spektrum wurde zur deutlicheren Darstellung mit etwa einem Faktor vier höher skaliert.

Zunahme ist wahrscheinlich auf gestreutes Licht aus der 0. Ordnung zurückzuführen. Bei der Aufnahme mit dem Filter 850 wird nur Licht eingekoppelt, welches im idealen Fall eines abbildenden Spektrographen für den Wellenlängenbereich $300 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$ die CCD nicht erreichen sollte. Trotzdem zeigt sich ein nicht zu vernachlässigendes Signal, welches mit zunehmender Wellenlänge abnimmt (siehe Abb. 2.10). Zur Korrektur des beschriebenen Streulichtes gibt es nun verschiedene Ansätze:

1. Nimmt man an, daß die Verteilung des Streulichtes unabhängig von der spektralen Verteilung des eingekoppelten Lichtes ist, so würde man die Messung des Filters 850 (im folgenden Spektrum 850) auf den Bereich zwischen 270 und 290 nm skalieren und dann als Streulicht vom gemessenen Spektrum abziehen.
2. Der Anteil, den das Streulicht im Bereich des Spektrums für $\lambda > 450$ nm ausmacht, liegt bei etwa 0.5%. Diesen kann man vernachlässigen und somit eine Konstante, die sich aus dem Mittelwert des Signals im Bereich $270 < \lambda < 290$ nm ergibt, als Streulicht abziehen.

Zusätzlich zu dem Streulicht das von dem dazugehörigen Spektrum selbst erzeugt wird, erhält man noch Streulicht von den anderen beiden Fasern, die bei den Feldmessungen auch Licht in den Spektrographen eingekoppeln. Um das Streulicht dieser anderen Fasern zu charakterisieren, wurden bei Aufnahmen mit nur einer Faser die Bereiche der anderen beiden Fasern betrachtet.

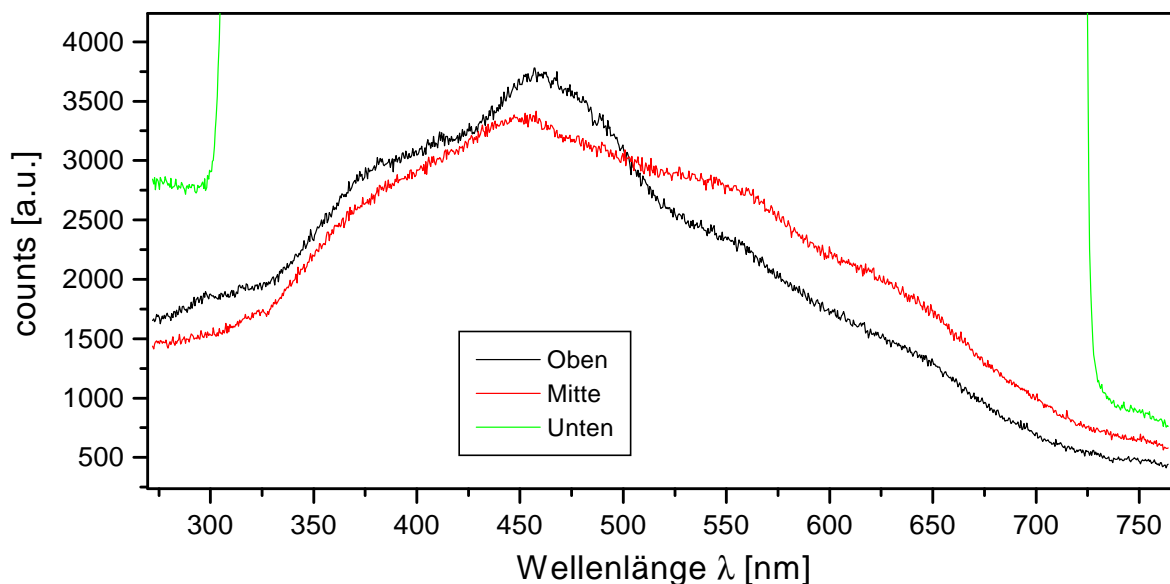


Abbildung 2.11: Messung bei der nur das untere Spektrum eingekoppelt wird. “Mitte“ und “Oben“ zeigen das Streulicht, welches im Bereich der Abbildungen der beiden anderen Spektren von dem unten eingekoppelten Spektrum hervorgerufen wird.

Abbildung 2.11 zeigt als Beispiel die Spektren aus einer Aufnahme, bei unterer Einkopplung. Die Streulichtspektren, Mitte und Oben, zeigen einen unterschiedlichen spektralen Verlauf. Sowohl ihre Intensität als auch die spektrale Verteilung sind abhängig von der Intensität und dem spektralen Verlauf des eingekoppelten Lichtes. Das Streulicht, welches im Abbildungsbereich einer Faser von den anderen zwei Fasern erzeugt wird, erhält man durch Addition der beiden Streulichtspektren, die sich aus den Einzelmessungen mit jeweils einer eingekoppelten Faser ergeben.

Bei Feldmessungen, bei denen immer drei Fasern eingekoppelt werden, wäre nun folgende Korrektur des Streulichtes naheliegend: Beispielhaft wird im folgenden die Korrektur des unteren Spektrums erklärt. Man skaliert die aus den Einzelmessungen der oberen und mittleren Einkopplung erhaltenen Streulichtspektren im unteren Bereich mit einem Faktor, der die Intensitätsverhältnisse der Einzelmessungen und der aktuellen Messungen widerspiegelt, und zieht diese von dem unteren Spektrum ab. Danach subtrahiert man das auf die Intensität im Bereich $270 \text{ nm} < \lambda < 290 \text{ nm}$ skalierte Spektrum 850. Zu bedenken hierbei ist allerdings, daß man mit dieser Korrektur nicht etwaigen spektralen Veränderungen des eingekoppelten Lichtes gerecht wird.

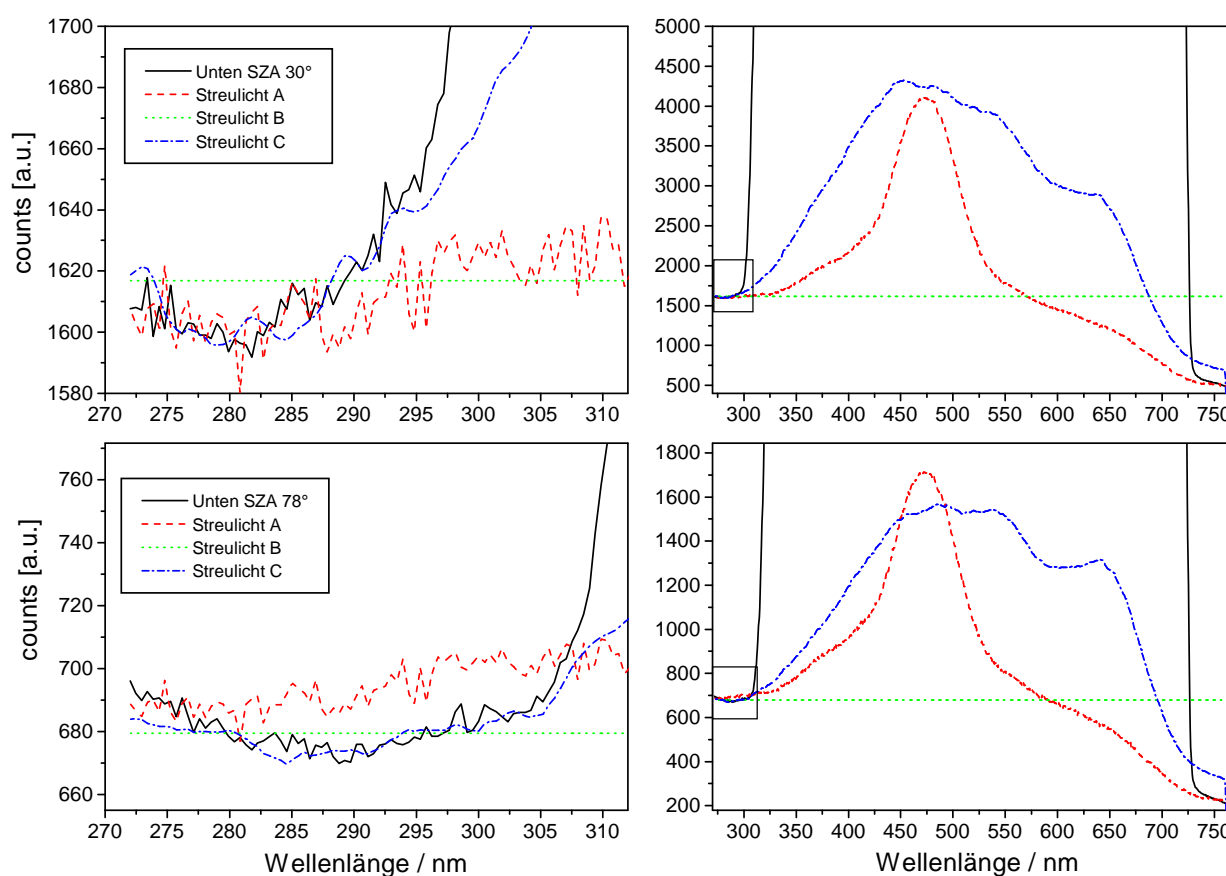


Abbildung 2.12: Spektrum der unteren Einkopplung aus einer Messung mit drei Fasern und drei verschiedenen Streulichtspektren bei zwei verschiedenen Sonnenzenitwinkeln.

Abbildung 2.12 zeigt einen Vergleich verschiedener Streulichtspektren für ein Spektrum der unteren Einkopplung aus einer Messung mit drei Fasern:

- A** Hier setzt sich das Streulicht aus der Summe der beiden Streulichtspektren der oberen und der mittleren Fasern und des auf den Wellenlängenbereich $270 \text{ nm} < \lambda < 280 \text{ nm}$ skalierten Spektrums 850 zusammen.
- B** Hier wurde der Mittelwert des Wellenlängenbereichs $270 \text{ nm} < \lambda < 290 \text{ nm}$ des Spek-

trums gebildet.

C Hier wurde das in Abschnitt 2.2 eingeführte Streulichtspektrum, d.h. das Signal der Zeile 190 (siehe Abb. 2.8) welches dem Minimum zwischen den Abbildungen der mittleren und unteren Einkopplung entspricht, auf den Wellenlängenbereich $270 \text{ nm} < \lambda < 290 \text{ nm}$ des Spektrums skaliert.

Das Streulicht A beschreibt den Verlauf des Spektrums bei einem Sonnenzenitwinkel von 30° im Bereich $270 \text{ nm} < \lambda < 285 \text{ nm}$ sehr gut. Mit zunehmender Wellenlängen bis 295 nm , wird das Streulicht mit dieser Korrektur jedoch unterschätzt. Besonders bei größeren Sonnenzenitwinkeln (siehe 78°) beschreibt dieses Streulicht den Verlauf im Bereich $270 \text{ nm} < \lambda < 295 \text{ nm}$ nicht gut, außerdem wird das Streulicht überschätzt, sofern man es auf den Bereich $270 \text{ nm} < \lambda < 280 \text{ nm}$ skaliert. Man müßte also für verschiedene Sonnenzenitwinkel und auch für verschiedene atmosphärische Bedingungen das Streulicht auf unterschiedliche Bereiche skalieren. Eine Konstante, wie sie durch Streulicht B beschrieben wird beschreibt den Verlauf des Spektrums schlecht. Durch Streulicht C wird der Verlauf des Spektrums im Bereich $270 \text{ nm} < \lambda < 295 \text{ nm}$ und für größere Sonnenzenitwinkel auch bis 308 nm am besten beschrieben. Allerdings überschätzt man hierbei das Streulicht bei größeren Wellenlängen. Aus den verschiedenen Streulichtkorrekturen ergibt sich eine Standardabweichung von $< 1\%$ im Bereich $330 \text{ nm} < \lambda < 660 \text{ nm}$. Für Wellenlängen $< 330 \text{ nm}$ steigt die Abweichung bis auf 20% bei 300 nm an. Da der Effekt einer falschen Streulichtkorrektur im Bereich des UV-B also am größten ist, ist es hier besonders wichtig, das Streulicht möglichst genau zu korrigieren. Der Vergleich der verschiedenen möglichen Streulichtkorrekturen zeigt, daß das Streulichtspektrum der Zeile 190 den Verlauf des Spektrums in dem Bereich, in dem nur Streulicht ein Signal hervorrufen kann, für verschiedene Sonnenzenitwinkel am besten beschreibt. Dieses Korrekturspektrum reagiert also am besten auf verschiedene spektrale Verteilungen des in den Spektrographen eingekoppelten Lichtes. Da diese Streulichtspektren den spektralen Verlauf des eingekoppelten Lichtes jeder Messung widerspiegeln, wird von nun an Streulichtkorrektur C angewandt. Diese Korrektur überschätzt möglicherweise das Streulicht. Vorteilhaft hierbei ist aber, daß diese systematische Überschätzung des Streulichtes relativ zum gemessenen Spektrum gleich bleibt und deshalb durch die Kalibrierung des Spektrographen zumindest teilweise wieder ausgeglichen wird.

Zur Korrektur der Spektren wurden also die Spektren der Zeilen 94 und 190 auf den Mittelwert zwischen 280 und 290 nm normiert und dann von dem jeweiligen Spektrum abgezogen.

2.3 Kalibrierung des Spektralradiometers

Zur Bestimmung der spektral aufgelösten absoluten Intensität des aktinischen Strahlungsflusses $F(\lambda)$ muß das Spektralradiometer sowohl bezüglich der Zuordnung der Wellenlängenposition zur Pixelposition, als auch in Hinsicht auf die Umrechnung des Meßsignals [counts] in Einheiten von Photonenflußdichten [$\text{cm}^{-2} \text{nm}^{-1} \text{s}^{-1}$] kalibriert werden. Die Durchführung und Ergebnisse dieser Kalibration werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

2.3.1 Apparatfunktion und Wellenlängenkalibration des Spektrometers

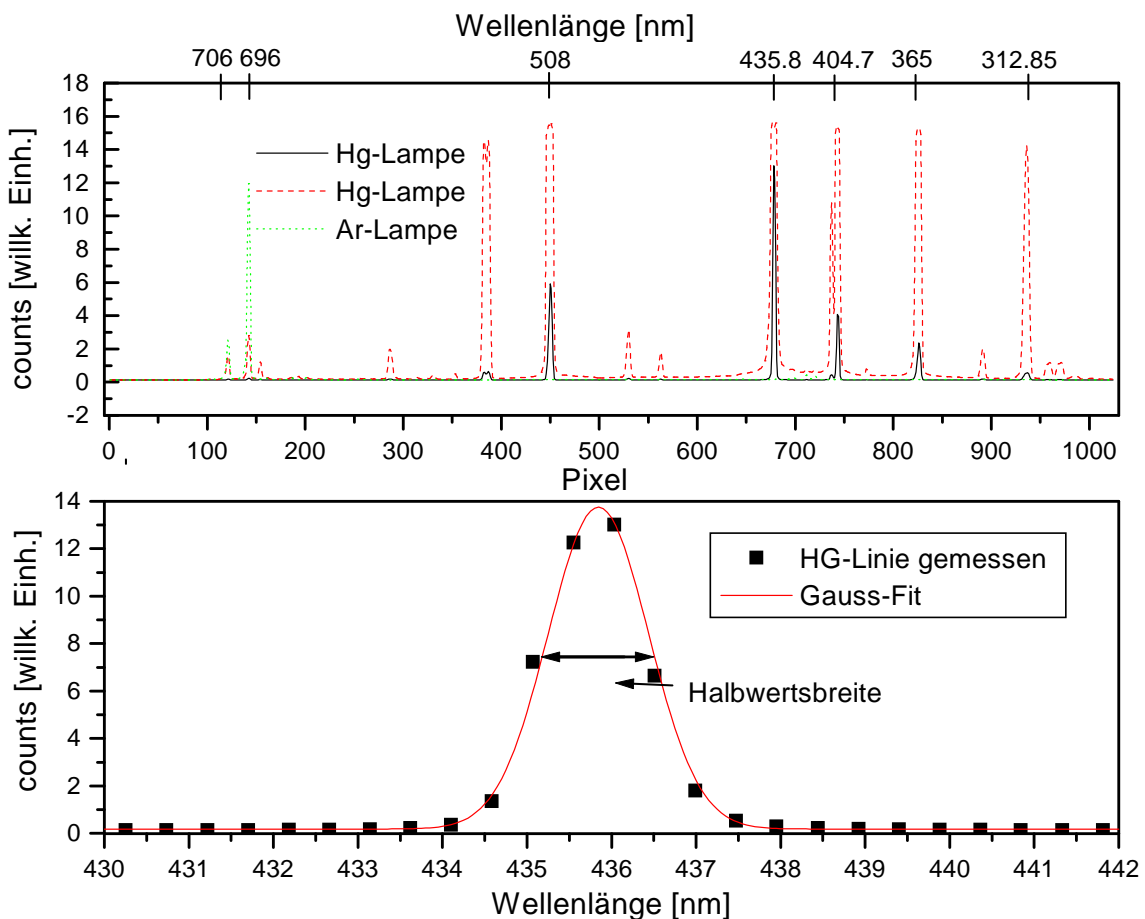


Abbildung 2.13: Oben: Verwendetes Linienspektrum einer Quecksilber- und einer Argon-, Niederdrucklampe zur Wellenlängenkalibration. Zu beachten ist, daß kleine Pixelzahlen großen Wellenlängen entsprechen. In dem Spektrum nimmt die Wellenlänge von links nach rechts ab., Unten: Apparatfunktion des Spektrometers.

Das spektrale Transmissionsprofil eines Spektralapparates wird als Apparatfunktion bezeichnet. Abbildung 2.13 (Unten) zeigt die Apparatfunktion des Spektrographen, wie sie mit einer schmalen Linienemissionsquelle, einer Quecksilber-Niederdrucklampe (Typ

'PenRay' der Firma LOT), im Bereich 430-442 nm, für die im Abschnitt 2.1.2 genannte Spalt- und Gitterkonfiguration experimentell bestimmt wurde. Ihre spektrale Linienbreite, gemessen als Breite der Apparatefunktion bei halber Maximumhöhe (FWHM), beträgt etwa 1.8 nm. Wäre die Abbildung des Spektrographen ideal, und läge der CCD-Chip genau in der Abbildungsebene senkrecht zum Gitter, so hätten alle Linien die gleiche Halbwertsbreite. Geringe Abweichungen der Position des CCD-Chips von der Abbildungsebene durch Verkipfung oder Verdrehen, können jedoch die Auflösung vermindern und damit zu breiteren Linien führen. Zudem stellte sich heraus, daß die Abbildungseigenschaften zum Rand des Gitters schlechter werden, wodurch die Linienbreite bei dem Oberen und Unteren Spektrum etwas größer ist. Die Halbwertsbreite verschiedener Linien variiert demzufolge zwischen 1.8 und 2.8 nm.

Die Wellenlängenkalibration wurde mit Hilfe der Quecksilber-Niederdrucklampe, welche hauptsächlich Linien im ultravioletten Spektralbereich besitzt und außerdem mit einer Argon-Niederdrucklampe (Typ 'PenRay' der Firma LOT), deren Linien im sichtbaren Spektralbereich liegen, durchgeführt. Der Median der Apparatefunktion der verschiedenen Linien wurde der wahren Wellenlängenposition zugeordnet. Um den Median der Linien zu ermitteln wurden die Linien mit einer Gaußfunktion oder einer asymmetrisch doppelt sigmoiden Funktion angepaßt. Durch die so gewonnenen Punktepaare von Wellenlängen und zugehörigem Pixel wurde ein Polynom 3. Grades für den gesamten Wellenlängenbereich gefittet. Die daraus resultierenden Abstände der Pixel sind nahezu äquidistant und liegen im Bereich von 0.47 nm und 0.49 nm. Die Standardabweichung der Wellenlängenkalibration, die sich aus einer Mehrfachbestimmung ergibt, ist < 0.03 nm. Aufgrund von Ausfällen der Temperaturstabilisierung des Spektrographen, kam es während der Meßkampagne BERLIOZ im Sommer 1998 zu Wellenlängenverschiebungen. Diese wurden jedoch korrigiert, indem die gemessenen Spektren an Hand der Fraunhoferlinien verschoben wurden. Das Fraunhoferlinien-Referenzspektrum war gleichzeitig mit dem zur Wellenlängenkalibration aufgenommenen Referenzspektrum aufgezeichnet worden. Um den hieraus resultierenden Fehler zu bestimmen, wurden mehrere Wellenlängenzuordnungen, welche zu verschiedenen Zeiten innerhalb eines Zeitraumes von einem Jahr durchgeführt wurden, so verschoben, daß sie bei einer Wellenlänge von 350 nm aufeinander liegen. Die daraus resultierende Unsicherheit der Wellenlängenzuordnungen wurde zu $\sigma < 0.15$ nm bestimmt.

2.3.2 Absolutkalibration des Spektrometers

Um die aufgezeichneten Signalspektren $I_\lambda(\lambda)$ [counts] in spektral aufgelöste absolute Photonflüsse $F_\lambda(\lambda)$ [$\text{cm}^{-2} \text{nm}^{-1} \text{s}^{-1}$] umzurechnen, ist die Absolutkalibration des Spektralradiometers und die Bestimmung einer spektralen Empfindlichkeitsfunktion $D(\lambda)$ nötig.

$$F(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{D(\lambda)} \quad (2.1)$$

$D(\lambda)$ wurde experimentell mit Hilfe eines Sekundärstandards mit bekannter Emissionscharakteristik ermittelt, indem dessen Signalspektrum bestimmt wurde. Bei Sekundärstandards handelt es sich i.a. um selektierte Quarz / Halogen - Glühlampen, deren wellenlängenabhängige Emission als Bestrahlungsstärke $E(\lambda)$ [$\text{cm}^{-2}\text{nm}^{-1}\text{s}^{-1}$] unter Nennbedingungen durch Vergleich der spektralen Charakteristik des Prüflings mit Primärnormalen (z.B. Physikalisch - Technische Bundesanstalt PTB oder Deutscher Kalibrierdienst DKD) bestimmt und zertifiziert wird. Die bei der Charakterisierung der Sekundärstandards festgelegten Nennbedingungen des genau justierten, elektrischen Stromes durch die Lampe und des festgesetzten Abstandes müssen dann bei der Kalibration des Spektralradiometers exakt reproduziert werden. Insbesondere der Strom durch die Lampe und der Abstand der Lampe zur Empfangsebene des Detektors sind genau einzuhalten, da die Bestrahlungsstärke in der Empfangsebene des Detektors sehr empfindlich von diesen Parametern abhängt. Für eine Änderung des Lampenstroms um 1% wird von den Kalibrierlabors eine 10%ige Änderung von $E(\lambda)$ im Bereich des UV spezifiziert Kraus [1997]. Für die Änderung der Bestrahlungsstärke mit dem Abstand der Lampe zum Empfänger ist oberhalb eines Mindestabstandes, ab dem sich der Strahler als punktförmige Lichtquelle verhält, eine reziprok quadratische Proportionalität zu erwarten (z.B. Bergmann-Schaefer [1978]).

Im hier vorliegenden Fall der Verwendung eines nicht ebenen Detektors als 4π - Empfänger zur Messung des aktinischen Flusses stellt sich die Frage nach einer geeigneten Methode der absoluten spektralen Kalibration. Dazu muß die spektrale Empfindlichkeit des Gesamtsystems, d.h. des Spektrometers in Verbindung mit dem Kollektor für jedes Raumwinkelement $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ bestimmt werden. Da die praktische Durchführung einer solchen Messung schwierig ist, wird das Problem mit Hilfe eines Separationsansatzes folgendermaßen zerlegt:

$$D(\lambda, \theta, \phi) = D_0(\lambda) \cdot Z_p(\lambda, \theta, \phi) \quad (2.2)$$

Hier beschreibt $D_0(\lambda)$ die ausschließlich wellenlängenabhängige Empfindlichkeitsfunktion bei einem Polarwinkel $\theta = 0^\circ$. $Z_p(\lambda, \theta, \phi)$ beschreibt die zur Einfallrichtung $\theta_0 = 0$ relative Empfindlichkeitsfunktion des Kollektors für einfallende Strahlung aus der Richtung (θ, ϕ) . Im Idealfall winkelunabhängiger Empfindlichkeit ergibt sich $Z_p(\lambda, \theta, \phi) = 1$ für alle Raumwinkel. Im realen Fall kann $Z_p(\lambda, \theta, \phi)$ Abweichungen von eins aufweisen, die bei der Umrechnung des Meßsignals in den aktinischen Photonenfluß korrigiert werden müssen (siehe Abschnitt 2.3.3). Die geometrische Empfindlichkeit $Z_p(\lambda, \theta, \phi)$ wird relativ zur Empfindlichkeit bei senkrechtem Einfall ($\theta = 0^\circ$) bestimmt und mit der absoluten spektralen Empfindlichkeit $D_0(\lambda)$ verknüpft. Als Bezugssystem hinsichtlich der Definition der spektralen Empfindlichkeit $D_0(\lambda)$, und der räumlichen Empfindlichkeit $Z_p(\lambda, \theta, \phi)$ ist die axial durch die Kugel, parallel zur Halterung laufende Rotationssymmetrieachse des

Kollektors besonders geeignet. Wählt man bei der Kalibration des Spektralradiometers diese Achse als Einfallrichtung der Strahlung der Kalibriernormalen, so kann man sich die Identität von Bestrahlungsstärke und aktinischem Strahlungsfluß für die ausgewählte Situation senkrechten Einfalls ($\theta = 0^\circ$) zunutze machen (vergl. Abschnitt 1.3).

$$E(\lambda) \equiv F(\lambda) \quad \text{bei } \theta = 0^\circ. \quad (2.3)$$

Unter diesen Bedingungen kann, wie bei einem Bestrahlungsstärkemeßsystem, die spektrale Empfindlichkeit $D(\lambda)$ [$\text{cm}^2 \text{ nm s counts}$] des aktinischen Spektralradiometers als Quotient aus gemessenem Signalspektrum $I_\lambda(\lambda)$ [counts] und dem Spektrum der von der Lampe erzeugten Bestrahlungsstärke $E(\lambda)$ [$\text{cm}^{-2} \text{ nm}^{-1} \text{ s}^{-1}$] gemäß

$$D(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{E(\lambda)}. \quad (2.4)$$

bestimmt werden.

Bei der praktischen Bestimmung von $D(\lambda)$ stellt sich die Frage nach der geeigneten Wahl des Abstandes zwischen Strahler und dem in Einfallrichtung ausgedehnten Empfänger. Entgegen einer ebenen Empfangsfläche bietet der aktinische Kollektor keinen eindeutigen Referenzpunkt an, der zur Abstandsbestimmung zur Lichtquelle gewählt werden sollte. Um einen Referenzpunkt zu bestimmen wird folgende Modellannahme zugrunde gelegt Kraus [1997]. Die von einer Punktlichtquelle ausgehende Strahlung leuchtet den kugelförmigen Kollektor unter senkrechtem Einfall aus. Jedes rotationssymmetrische Oberflächenelement dA der Teflonkugel trägt in unterschiedlichem Ausmaß zum Empfang der entlang der Symmetrieachse einfallenden Strahlung bei. Die unterschiedlichen Beiträge verschiedener Oberflächenelemente dA der Kugel zur gesamten bei senkrechtem Einfall detektierten Strahlung sind dabei jedoch nicht allein durch die Flächenverhältnisse der ebenen Projektionen dA' von dA gegeben, sondern werden auch durch die optischen Eigenschaften der Teflonkugel und die Position der Faser in der Kugel bestimmt (siehe Abb. 2.14). In der Folge verhält sich jedes Flächenelement dA' wie eine Empfangsebene mit eigener effektiver Empfindlichkeit und individuellem Abstand zur Lichtquelle. Die über die Gesamtoberfläche der Kugel effektiv wirksame Empfindlichkeit des Streusystems kann jedoch mit der über den Querschnitt der ebenen Flächenprojektion der Kugel integrierten Empfindlichkeit identifiziert werden, wenn bei der Integration jedes Flächenelement dA' eine der effektiven Transmission des zugehörigen Elementes dA entsprechende Gewichtung erfährt.

Somit kann das Empfangsverhalten der Kugel mit dem einer senkrecht zur Symmetrieachse angeordneten virtuellen Empfangsfläche beschrieben werden, die bei der Bestimmung der absoluten Empfindlichkeit das gleiche $D(\lambda)$ liefert wie das reale Spektralradiometersystem. Die Wichtungsfaktoren sind bei der Integration über die ebene Projektion nicht bekannt, und die Lage der virtuellen Empfangsfläche ist zunächst unbestimmt. Ist

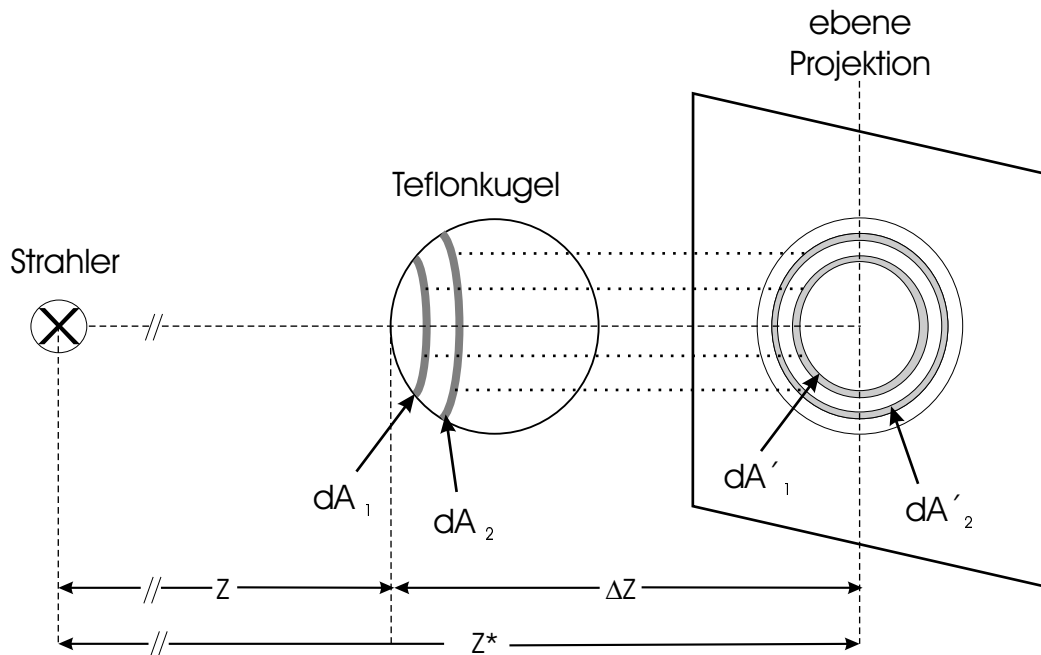


Abbildung 2.14: Definition einer repräsentativen Empfangsebene der Teflonkugel. Darstellung des Flächenelements dA der Kugeloberfläche im Vergleich zur ebenen Projektion dA' .

jedoch die relative Lage Δz dieser virtuellen Ebene in Bezug zu einem Referenzpunkt der Kugel bestimmbar, dann kann der vorgeschriebene Nennabstand der Kalibriernormale zu dem aktinischen Empfangssystem eingestellt, und die Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit $D(\lambda)$ mit einem Bestrahlungsstärkennormal durchgeführt werden. Somit stellt sich die Frage nach der Bestimmung des Wertes Δz , der die Lage der effektiven Empfangsebene der Kugel beschreibt.

Unter der Annahme, daß für das System aus Teflonkugel und Lichtleiter eine ausgezeichnete Position im Abstand Δz zur Spitze der Kugel existiert, die als repräsentativ für die einer ebenen Empfangsfläche angesehen werden kann, muß für diese Position das Abstandsquadratgesetz gelten, nach dem die Strahlung einer Punktlichtquelle umgekehrt proportional zum quadratischen Abstand abnimmt. Für das vorliegende System muß sich somit die gemessene Signalintensität $I(z)$ umgekehrt quadratisch proportional zum Abstand $z^* = z + \Delta z$ (Abb. 2.14) verhalten.

$$I(z) = \text{const.} \cdot \frac{1}{z^{*2}} \quad (2.5)$$

$$= \text{const.} \cdot \frac{1}{(z + \Delta z)^2} \quad (2.6)$$

$$\Rightarrow I^{-1/2}(z) = \text{const.}^{-1/2} \cdot (z + \Delta z) \quad (2.7)$$

Man erwartet daher einen linearen Zusammenhang zwischen $I^{-1/2}(z)$ und z , wobei die Gerade die z -Achse für $I^{-1/2} = 0$ bei $-\Delta z$ schneidet. Zur Bestimmung von Δz wurde in einem vollständig mit schwarzem Stoff abgedunkelten Raum das optische Einlaßsystem bei variablem Abstand z mit einer 250 W Quarz / Halogen - Lampe beleuchtet. Lampe und Teflonkugel waren auf einer mit Verschiebeskala ausgerüsteten optischen Bank montiert, die die kontrollierte Verschiebung von Strahler und Empfänger entlang der optischen Achse ermöglichte. Als Bezugsgröße für die Abstandsmessung wurde der Abstand z zwischen der Glühwendel der Lampe und der Spitze der Kugel gemessen. Der Abstand war mit einer Genauigkeit von ± 2 mm bestimmbar, während die relative Änderung des Abstandes mit einer Genauigkeit von ± 0.5 mm abgelesen werden konnte. Unter Variation des Abstandes zwischen Lichtquelle und Kugel von 120 bis 870 mm wurde das sich ergebende Signal im gesamten Spektralbereich bestimmt.

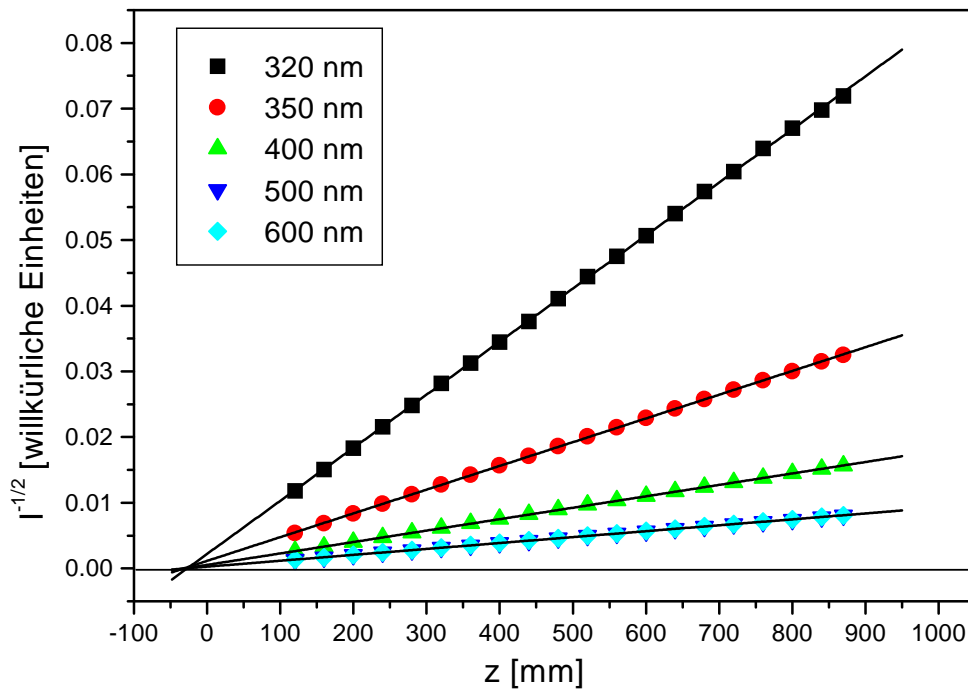


Abbildung 2.15: Auftragung des reziprok quadratischen Meßsignals $I^{-1/2}(z)$ als Funktion des Abstandes z zwischen Strahler und Spitze der Teflonkugel für fünf verschiedene Wellenlängen. Die Linien entsprechen Geradenanpassungen an die Meßpunkte. Die Extrapolation der Anpassungen für $I^{-1/2}(z) = 0$ schneidet die z -Achse bei $-\Delta z$.

Abbildung 2.15 zeigt die Auftragung der bei variablem z gemessenen Signale gemäß der in Gl. 2.7 aufgestellten Abhängigkeit für vier verschiedene Wellenlängen des Kollektors gemessen mit der 70 m langen Faser. Es zeigt sich der erwartete lineare Zusammenhang zwischen $I^{-1/2}$ und z . Aufgrund der Abhängigkeit der Proportionalitätskonstante in Beziehung (2.7) von der absoluten Signalintensität variiert die Geradensteigung mit der Wellenlänge. Die Extrapolation der an die Datenpunkte angepaßten Regressionsge-

raden liefert wie erwartet einen negativen Abszissenabschnitt, der wie oben beschrieben mit einem positiven Wert für Δz identifiziert wird. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über die Ergebnisse der Bestimmung von Δz und die aus der statistischen Genauigkeit der Geradenanpassung resultierenden Fehler.

Tabelle 2.1: Ergebnisse der Messungen zur Bestimmung der Lage der repräsentativen Empfangsebene der Teflonkugeln. Der Fehler 1σ von Δz ist etwa 5 mm.

Wellenlänge [nm]	Δz [mm]	Δz [mm]	Δz [mm]
	65 m Faser	70 m Faser	30 m Faser
320	33.4	27.3	26.1
350	36.0	31.8	34.2
400	34.3	31.2	32.4
500	32.4	30.6	29.4
600	31.0	29.7	27.9

Die bei unterschiedlichen Wellenlängen ermittelten Werte von Δz stimmen im Rahmen des Fehlers überein und zeigen keine signifikante Abhängigkeit von der Wellenlänge. Für die weitere Auswertung wurde der arithmetische Mittelwert $\langle \Delta z \rangle$ aus den 5 Einzelwerten berechnet. Die erfolgreiche Bestimmung der Lage des empfängerseitigen Referenzpunktes für die Abstandszuordnung ermöglicht somit die radiometrische Absolutkalibration unter Verwendung eines Bestrahlungsstärkenormals.

Unter Berücksichtigung des ermittelten Wertes von $\langle \Delta z \rangle$ wurde zur Bestimmung der absoluten spektralen Empfindlichkeit des Spektralradiometers das Signalspektrum eines 1000 W Sekundärstandards unter Einhaltung der Nennbedingungen im Labor vermessen und $D(\lambda)$ für das Gesamtsystem gemäß Beziehung (2.2) bestimmt.

Abbildung 2.16 zeigt den spektralen Verlauf der Bestrahlungsstärke der 1000 W Strahlungsnormale $E(\lambda)$, des gemessenen $I(\lambda)$ Signals bei einem Abstand von 700 mm, und der daraus resultierenden spektralen Empfindlichkeitsfunktion $D(\lambda)$ für eine 20 m lange Faser die im unteren Bereich des Spaltes eingekoppelt wurde. Aufgrund der abnehmenden Transmission der Faser und der Teflonkugel nimmt mit Abnahme der Wellenlänge auch $D(\lambda)$ zu kleinen Wellenlängen hin ab. Für die anderen Fasern sehen $I(\lambda)$ und $D(\lambda)$ ähnlich aus. Aufgrund der abnehmenden Transmission mit zunehmender Länge der Fasern, fällt $D(\lambda)$ jedoch stärker mit abnehmender Wellenlänge ab.

Die experimentell ermittelte spektrale Empfindlichkeit $D(\lambda)$ ist streng genommen nur für die zum Zeitpunkt vorliegende Konfiguration des Gesamtsystems gültig. Neben einer möglichen Drift der spektralen Empfindlichkeit durch Alterung von Komponenten des Systems ist insbesondere bei Änderungen am Aufbau mit einer Änderung von $D(\lambda)$ zu rechnen, die eine Neubestimmung nötig machen. Zum Transport wurden die Fasern vom

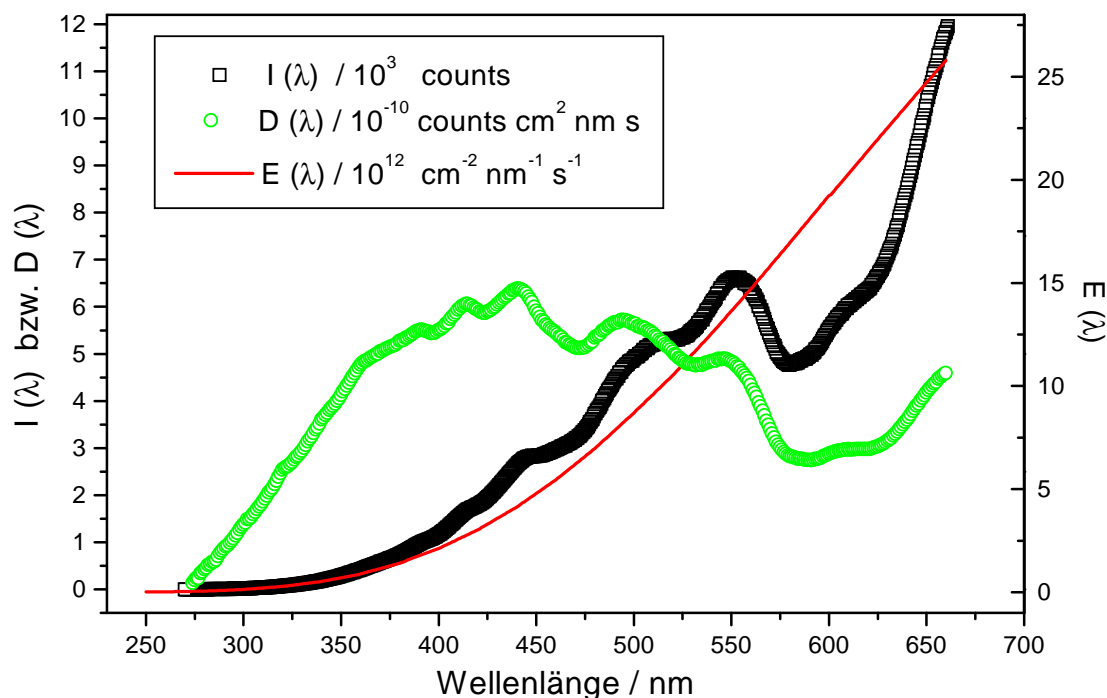


Abbildung 2.16: Gegenüberstellung der von einer 1000 W - Sekundärnormalen unter Nennbedingungen erzeugten spektralen Bestrahlungsstärke $E(\lambda)$, des Meßsignalspektrums $I(\lambda)$ sowie der sich nach Gl. (2.2) ergebenden spektralen Empfindlichkeitsfunktion $D(\lambda)$ für eine 20m-Faser, welche im unteren Teil des Spaltes eingekoppelt wurde.

Spektralradiometer gelöst. Zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit der Kopplung der Fasern wurde eine Meßreihe durchgeführt mit ständigem an- und abkoppeln der Fasern. Die hieraus resultierende Standardabweichung der Messungen liegt bei $< \pm 1.5\%$. Mehrfachmessungen derselben Lampe ohne die Fasern zwischenzeitlich abzukoppeln ergaben eine Standardabweichung von $< \pm 1\%$. Durch das ab- und wieder ankoppeln der Fasern ist folglich keine Neubestimmung von $D(\lambda)$ erforderlich.

Die Kalibration mit dem Strahlungsnormal wurde im November 98 im Labor des Instituts für Atmosphärische Chemie des Forschungszentrums Jülich vorgenommen. Zusätzlich wurden über mehrere Tage Vergleichsmessungen mit deren Spektralradiometer (SRJ) (Hofzumahaus et al. [1999]) auf dem Dach des Instituts durchgeführt. Anfang des Jahres 1999 mußten zwei Fasern ausgewechselt werden, deshalb war eine erneute Kalibration notwendig. Da das Jülicher Labor zu diesem Zeitpunkt nicht verfügbar war, wurden im Juni 1999 nochmals Vergleichsmessungen mit dem SRJ durchgeführt. Die spektrale Empfindlichkeit der nicht ausgewechselten Faser zeigte dabei keine wesentlichen Änderungen. Die Spektren dieser Faser (SRM-2) zeigten im Vergleich zu denen des SRJ sowohl im November 98 als auch im Mai 99 Abweichungen von im Mittel kleiner $\pm 10\%$ (siehe Kapitel 4). Wenige Tage nach dem Meßvergleich wurden mehrere 150 W Quartz/Halogenlampen bei konstanter Stromstärke im Labor in Mainz vermessen. Über die stabil gebliebene

Kalibrierung der 70 m-Faser wurde die von diesen Halogenlampen emittierte Absolutintensität bestimmt, und damit dann die spektrale Empfindlichkeit der beiden neuen Fasern bestimmt. Dies so kalibrierten Spektren des Meßvergleichs im Mai99 zeigten eine Übereinstimmung mit den Spektren des SRJ mit Abweichungen kleiner $\pm 10\%$ (siehe Kapitel 4). Mit diesen Halogenlampen wurde die Stabilität der Kalibration in einem Abstand von zwei Monaten überprüft. Hieraus ergaben sich Abweichung der Kalibration von $< 3\%$, was im Bereich der Ungenauigkeit der Lampenintensität liegt.

2.3.3 Geometrische Kalibration des 4π -Kollektors

Die experimentelle Bestimmung der geometrischen Empfindlichkeit $Z_p(\lambda, \theta, \phi)$ erfolgt durch Messung des Spektrometersignals $I(\lambda, \theta, \phi)$ als Funktion des Polarwinkels θ bei unterschiedlichen Azimutwinkeln ϕ . Die Normierung der Meßsignale $I(\lambda, \theta, \phi)$ auf das bei senkrechtem Einfall ($\theta = 0^\circ$) registrierte Signal liefert die relative Größe $Z_p(\lambda, \theta, \phi)$.

$$Z_p(\lambda, \theta, \phi) = \frac{I(\lambda, \theta, \phi)}{I(\theta = 0^\circ)} \quad (2.8)$$

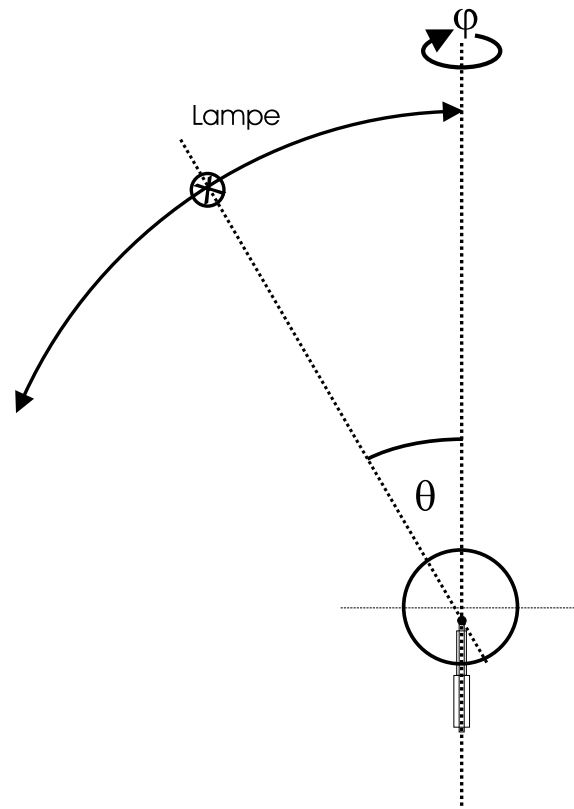


Abbildung 2.17: Schematischer Aufbau zur goniometrischen Bestimmung der geometrischen Empfindlichkeit $Z_p(\lambda, \theta, \phi)$ des Kollektors.

Die Messungen wurden mit Hilfe eines Goniometers in einem mit schwarzen Vorhängen abgedunkelten Raum durchgeführt. Hierbei befand sich der Kollektor in der Mitte des

Goniometers und wurde mit einer Quartz/Halogenlampe, die in der Mitte des drehbar gelagerten Armes befestigt war, unter verschiedenen Polarwinkeln im Bereich $-176^\circ < \theta < 176^\circ$ beleuchtet. Diese Durchführung entspricht der Bestimmung von $Z_p(\lambda, \theta, \phi)$ als Funktion des Polarwinkels θ im Bereich $0^\circ < \theta < 176^\circ$ für zwei verschiedene Azimutwinkel $\phi = 0^\circ$ und $\phi = 180^\circ$. Die Messung wurde in gleicher Form für die Azimutwinkel $\phi = 60^\circ$, $\phi = 240^\circ$, $\phi = 120^\circ$ und $\phi = 300^\circ$ durchgeführt, um die Homogenität der Kugel zu überprüfen. Zur Justierung der Teflonkugel wurde die Faser zunächst ohne Teflonkugel so in die Mitte des Goniometers eingespannt, daß das Faserende genau auf der Drehachse und auf einer Achse mit der Glühwendel der Halogenlampe lag (siehe Abbildung 2.17). Dann wurde die Teflonkugel auf die Faserhalterung aufgeschraubt, so daß das Faserende sich ca. 4 mm unterhalb der Kugelmitte befand. Mit Testmessungen wurde die optimale Position festgestellt, bei dem sich die kleinste Winkelabhängigkeit ergab.

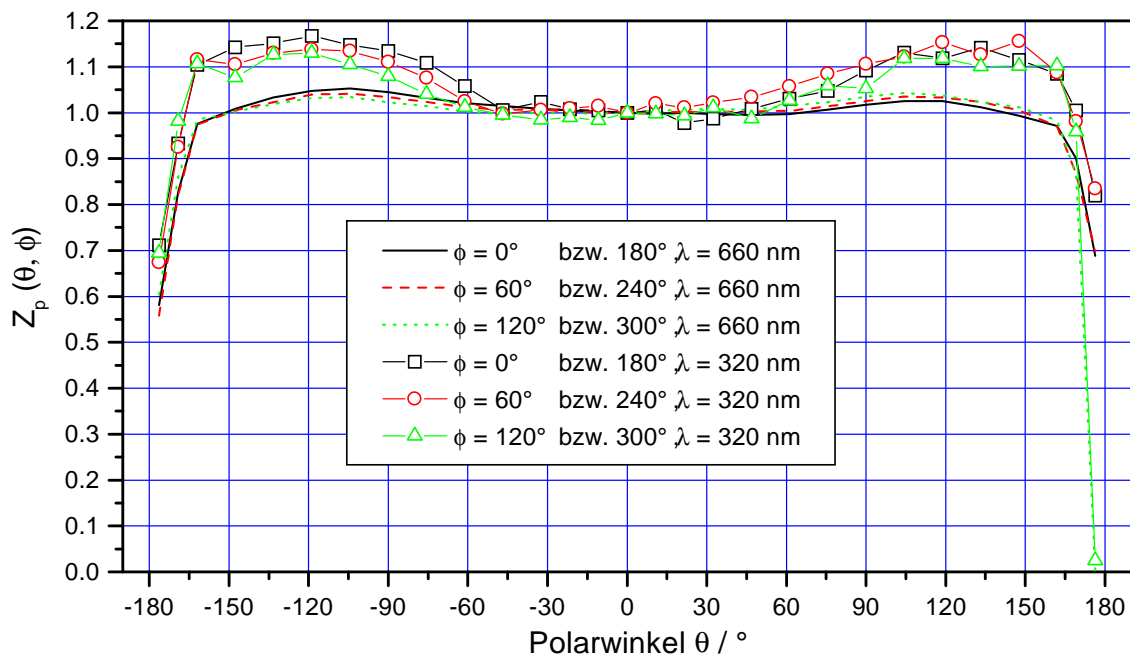


Abbildung 2.18: Goniometrisch bestimmte Abhängigkeit der relativen geometrischen Empfindlichkeit $Z_p(\lambda, \theta, \phi)$ vom Polarwinkel θ des Kollektors der 70m-Faser, für die Wellenlängen von 660 nm und 320 nm bei unterschiedlichen Azimutwinkeln (Quadrate: $\phi = 0^\circ$ und $\phi = 180^\circ$; Kreise: $\phi = 60^\circ$ und $\phi = 240^\circ$; Dreiecke: $\phi = 120^\circ$ und $\phi = 300^\circ$).

Abbildung 2.18 zeigt die bei $\lambda = 660$ nm und $\lambda = 320$ nm gemessenen, auf 1 bei $\theta = 0$ normierten Kurven für $Z_p(\lambda, \theta, \phi)$ der 70 m-Faser als Funktion des Polarwinkels θ im Bereich $-176^\circ < \theta < 176^\circ$, die somit sechs verschiedenen Azimutwinkeln entsprechen. Man erkennt, daß $Z_p(660 \text{ nm}, \theta, \phi)$ im Bereich von $-160^\circ < \theta < 160^\circ$ um weniger als 5% von der idealen Empfindlichkeit von 1 abweicht. Die Abweichung nimmt zunächst mit zunehmendem Polarwinkel bis $|\theta| \approx 104^\circ$ zu und fällt dann ab. Erst für Winkel $|\theta| > 162^\circ$ werden die negativen Abweichungen vom idealen Verhalten größer. Sie re-

sultieren aus der Abschattung durch die Kugel- und Faserhalterung. Der Verlauf von $Z_p(320 \text{ nm}, \theta, \phi)$ ist ähnlich, allerdings sind die Abweichungen größer und erreichen bis zu maximal 17% bei $|\theta| \approx 125^\circ$. Aus Abbildung 2.18 ist weiter zu entnehmen, daß Messungen von $Z_p(\lambda, \theta, \phi)$ bei verschiedenen Azimutwinkeln ϕ keine wesentliche Abhängigkeit der geometrischen Empfindlichkeit von ϕ liefern.

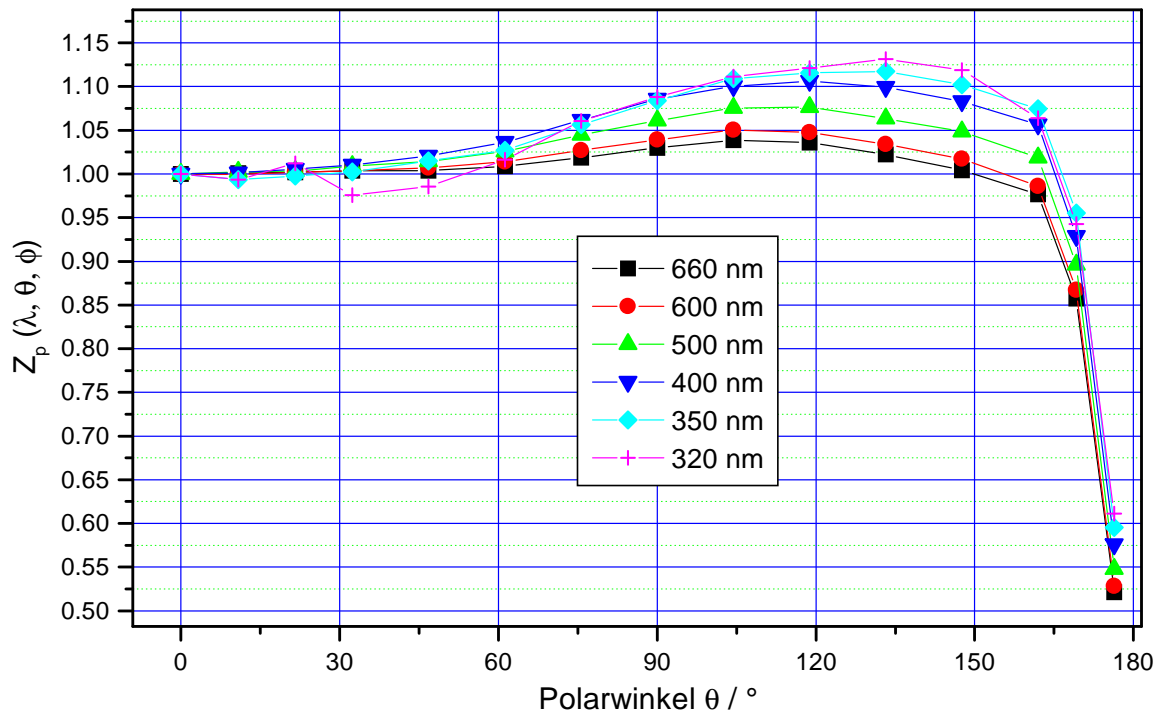


Abbildung 2.19: Mittlere Abhängigkeit der relativen geometrischen Empfindlichkeit $Z_p(\lambda, \theta, \phi)$ des Kollektors der 70m Faser vom Polarwinkel θ bei verschiedenen Wellenlängen.

Die Abhängigkeit von $Z_p(\lambda, \theta, \phi)$ von der Wellenlänge wurde systematisch untersucht. Abbildung 2.19 zeigt $Z_p(\lambda, \theta, \phi)$ gemittelt über alle Azimutwinkel, aufgetragen gegen den Polarwinkel θ bei verschiedenen Wellenlängen. Es ist deutlich eine Zunahme der Winkelabhängigkeit von $Z_p(\lambda, \theta, \phi)$ mit abnehmender Wellenlänge zu beobachten. Im Gegensatz zu Abweichungen vom idealen Wert 1 von $< 5\%$ bei 660 nm, erhält man Abweichungen von 13% bei 320 nm bei einem Polarwinkel von $\theta = 133^\circ$. Für die anderen Fasern sieht der Verlauf ähnlich aus, jedoch erreichen die Abweichungen bei 320 nm teilweise bis zu 35%, wahrscheinlich aufgrund von leicht unterschiedlichen Materialeigenschaften (z.B. Reinheit des Materials). Da die Teflonkugeln die räumliche Verteilung des direkten und diffusen Anteils der solaren Strahlung nicht mit der geforderten Winkelunabhängigkeit über den gesamten Raum ($4\pi \text{ sr}$) detektieren, ergeben sich Meßfehler bei der Feldmessung des aktinischen Strahlungsflusses $F(\lambda)$. Zur näherungsweisen Korrektur der Winkelabhängigkeit wird ein Verfahren angewandt, welches die als Funktion des Polarwinkels θ gemessene

nicht-ideale geometrische Empfindlichkeitsfunktion $Z_p(\lambda, \theta, \phi)$ der Teflonkugel in eine vom Sonnenzenitwinkel θ_0 und von der Wellenlänge λ abhängige Korrekturfunktion $Z_H(\lambda, \theta_0)$ transformiert (Müller [1994], Hofzumahaus et al. [1999]). Zur Herleitung dieser Korrekturfunktion wird ein einfaches Modell der atmosphärischen Strahlungsverteilung am Boden verwendet. Es wird angenommen, daß die diffuse Himmelsstrahlung isotrop verteilt ist. Das gleiche gilt für den aufgrund der Albedo von unten kommenden Beitrag der Strahlung. Die aus einem Raumwinkelement $d\omega$ kommende Strahlung $L(\lambda, \theta, \phi)$ erzeugt das Signal

$$dI(\lambda) = D_0(\lambda)Z_p(\lambda, \theta, \phi)L(\lambda, \theta, \phi)d\omega \quad (2.9)$$

Aufgrund der Rotationssymmetrie der Teflonkugeln kann Gl. (2.9) folgendermaßen vereinfacht werden

$$dI(\lambda) = D_0(\lambda)Z_p(\lambda, \theta)L(\lambda, \theta, \phi)d\omega \quad (2.10)$$

Bei Feldmessungen integriert der Kollektor die atmosphärische Strahlung aus dem gesamten Raum ($4\pi sr$). Daraus erhält man bei einer bestimmten Wellenlänge das Spektrometersignal

$$I = D_0 \int_{4\pi sr} Z_p(\theta)L(\theta, \phi)d\omega \quad (2.11)$$

Führt man eine dimensionslose Größe Z_H ein, erhält man folgende Beziehung zwischen I und dem zu messenden aktinischen Fluß

$$I = D_0 Z_H F(4\pi sr), \quad (2.12)$$

$$Z_H = \frac{1}{F(4\pi sr)} \int_{4\pi sr} Z_p(\theta)L(\theta, \phi)d\omega \quad (2.13)$$

Setzt man $Z_p = 1$ eines idealen $4\pi sr$ aktinischen Fluß-Detektors, so erhält man $Z_H = 1$ und

$$I^{ideal} = D_0 F(4\pi sr) \quad (2.14)$$

Ein Vergleich von Gl. (2.14) mit Gl. (2.12) zeigt, daß Z_H eine Korrekturfunktion für den Detektor mit einer nicht-idealen Winkelabhängigkeit darstellt. Man kann Z_H mit Hilfe von Gl. (2.13) aus der gemessenen Winkelabhängigkeit Z_p (Abb. 2.19) ableiten. Aus den oben genannten Annahmen läßt sich die einfallende Strahlung folgendermaßen ausdrücken:

$$L = L_0 + L \downarrow + L \uparrow, \quad (2.15)$$

$$L_0 = F_0 \delta(\theta_0, \phi_0), \quad (2.16)$$

$$L \downarrow = \frac{F \downarrow}{2\pi}, \quad (2.17)$$

$$L \uparrow = \frac{F \uparrow}{2\pi}, \quad (2.18)$$

wobei L_0 und F_0 die spektrale Strahldichte und den aktinischen Fluß der direkten Strahlung aus der Richtung (θ_0, ϕ_0) der Sonne ist (δ repräsentiert eine Dirac Delta Funktion). $L \downarrow$ und $F \downarrow$ sind die abwärtsgerichteten Anteile der diffusen Himmelsstrahlung, während $L \uparrow$ und $F \uparrow$ die aufwärtsgerichtete Strahlung beschreiben. Nun führt man die Parameter α , β und γ ein, welche das Verhältnis, der direkten, bzw. der aufwärts und der diffusen abwärts gerichteten Strahlung zum gesamten aktinischen Fluß beschreiben:

$$\alpha = \frac{F_0}{F_0 + F \downarrow + F \uparrow} = \frac{F_0}{F(4\pi sr)}, \quad (2.19)$$

$$\beta = \frac{F \uparrow}{F_0 + F \downarrow + F \uparrow} = \frac{F \uparrow}{F(4\pi sr)}, \quad (2.20)$$

$$\gamma = \frac{F \downarrow}{F_0 + F \downarrow + F \uparrow} = \frac{F \downarrow}{F(4\pi sr)}, \quad (2.21)$$

$$F(4\pi sr) = F_0 + F \uparrow + F \downarrow \quad (2.22)$$

Setzt man die Gln. (2.15) - (2.22) in Gl. (2.13) ein, so erhält man

$$Z_H(\theta_0) = \alpha Z_p(\theta_0) + \frac{\gamma}{2\pi} \int_{\text{obererHalbraum}} Z_p d\omega + \frac{\beta}{2\pi} \int_{\text{untererHalbraum}} Z_p d\omega \quad (2.23)$$

Offensichtlich setzt sich Z_H aus drei Beiträgen zusammen. Der erste berücksichtigt den Anteil der direkten Strahlung am Gesamtsignal, der bei einem Sonnenzenitwinkel θ_0 entsprechend dem Wert $Z_p(\lambda, \theta_0)$ der geometrischen Empfindlichkeit detektiert wird. Der zweite Term berücksichtigt den Anteil der diffusen Himmelsstrahlung und der dritte Term berücksichtigt den Anteil, der aus der Bodenalbedo resultiert. Somit ist Z_H bei einer bestimmten Wellenlänge eine Funktion des Sonnenzenitwinkels (SZA) θ_0 und der drei Parameter α und β und γ . Da diese mit unserer Meßmethode nicht bestimmt werden konnten, wurden Modellrechnungen von B. Früh (Früh [2000]) herangezogen. Hierbei wurde zur Lösung der Strahlungstransportgleichung das δ -Vier-Strom Verfahren verwendet. Als Eingabeparameter wurde eine Ozonsäule von 300 DU bei einem Standardozonprofil verwendet. Die Albedo wurde aus Feldmessungen bestimmt (siehe Kapitel 5.2.1) und nimmt mit steigender Wellenlänge zu. Aerosol wurde nicht berücksichtigt. Aus den Rechnungen, welche für Sonnenzenitwinkel von 0° bis 80° in 5° -Schritten durchgeführt wurden, wurden die Verhältnisse α , β und γ in Abhängigkeit von der Wellenlänge bestimmt, welche in Abbildung 2.20 gezeigt sind. Während β für alle Wellenlängen mit zunehmendem Sonnenzenitwinkel stetig abnimmt und γ stetig zunimmt, verhält sich der

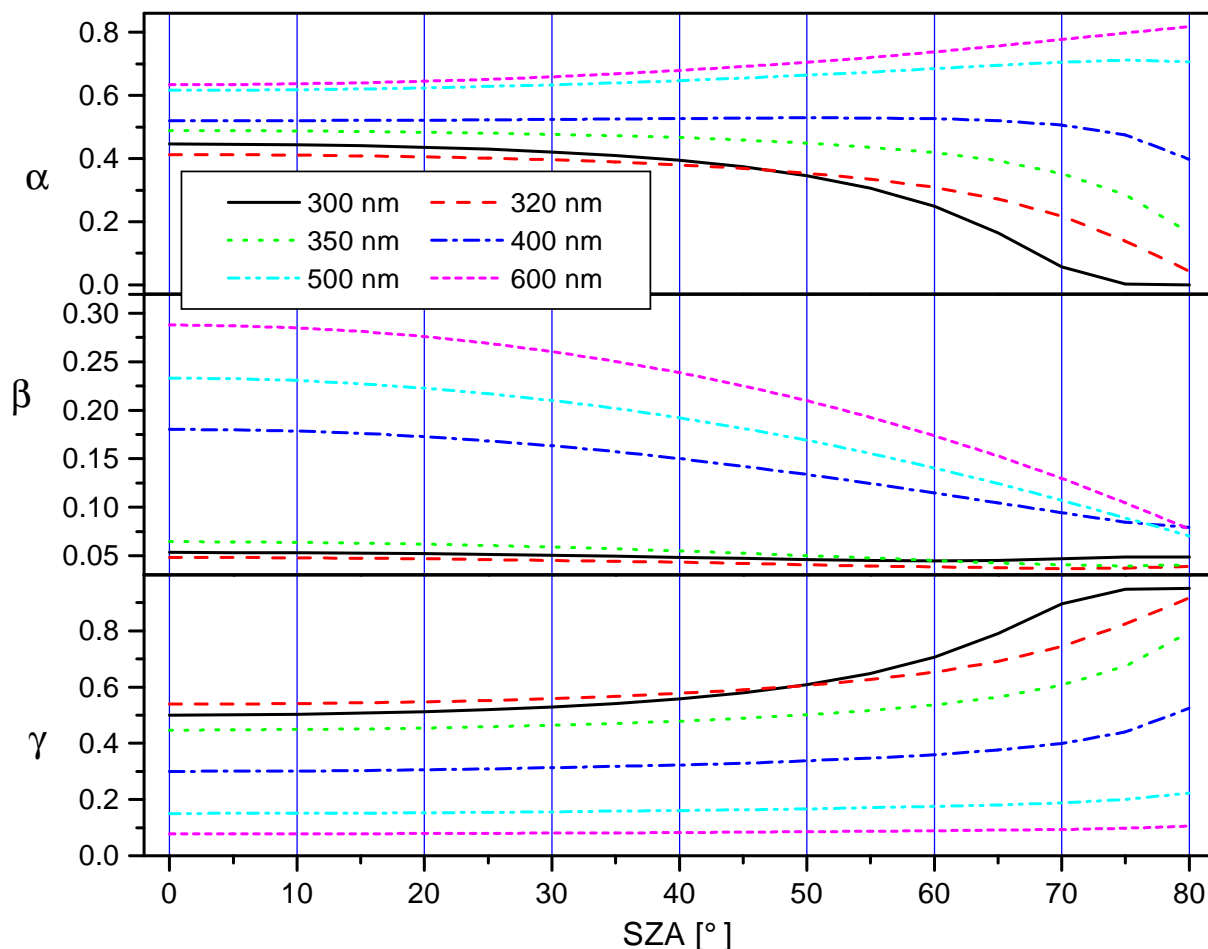


Abbildung 2.20: Anteile α , β und γ von direkter, diffuser aus dem unteren Halbraum und diffuser Strahlung aus dem oberen Halbraum am gesamten aktinischen Fluß.

Parameter α für die verschiedenen Wellenlängen unterschiedlich. Für kurzwellige Strahlung nimmt der Anteil des direkten Lichtes mit steigendem Sonnenzenitwinkel ab, was auf den längeren Lichtweg und die damit verbundene Zunahme der Rayleigh-Streuung in der Atmosphäre zurückzuführen ist. Der Anteil des direkten Lichtes am gesamten aktinischen Fluß im längerwelligen Bereich nimmt hingegen zu. Absolut betrachtet nimmt die direkte Strahlung natürlich ab, sie nimmt aufgrund der starken Wellenlängenabhängigkeit der Rayleigh-Streuung jedoch nicht in dem Maße ab wie die kurzwellige direkte Strahlung. Aus dem Verlauf von α muß im langwelligen Bereich die diffuse Strahlung im Vergleich zur direkten Strahlung mit zunehmendem Sonnenzenitwinkel stärker abnehmen. Aus den Verhältnissen α , β und γ und den experimentell bestimmten $Z_p(\lambda, \theta_0)$ konnte nun nach Gl. (2.23) Z_H in 5° -Schritten im Bereich $0^\circ < \theta_0 < 80^\circ$ berechnet werden. An eine Auftragung von Z_H gegen den Winkel θ_0 konnte gut ein Polynom 5. Grades angepaßt werden. Damit erhält man eine Parametrisierung für Z_H für jede Wellenlänge, die nur noch vom Sonnenzenitwinkel abhängt. Abbildung 2.21 zeigt die Korrekturfunktion Z_H aller drei Kollektoren in Abhängigkeit vom Sonnenzenitwinkel für verschiedene Wellenlängen. Es

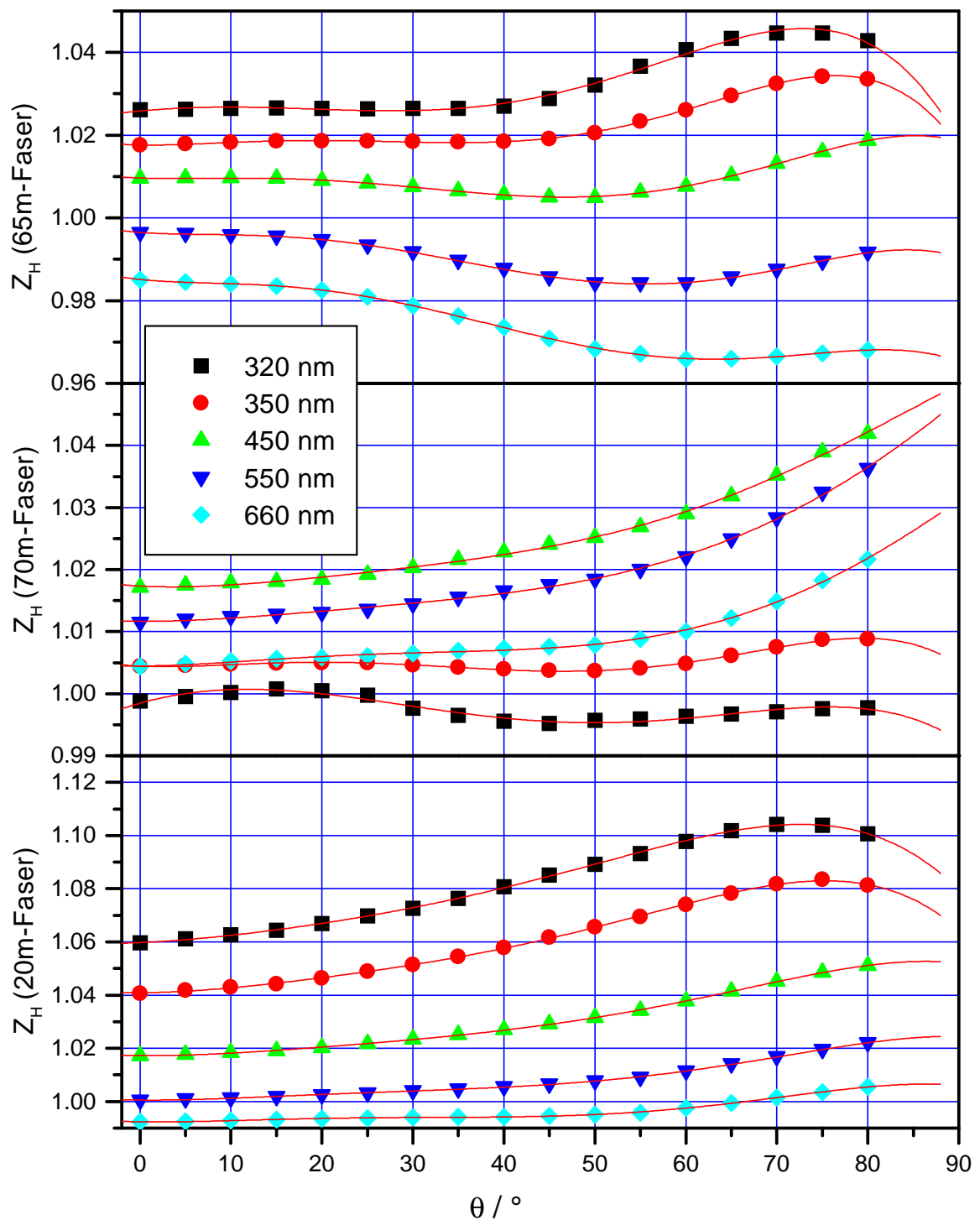


Abbildung 2.21: Mittlere Abhängigkeit der Korrekturfunktion Z_H vom Sonnenzenitwinkel θ_0 der drei Kollektoren bei verschiedenen Wellenlängen, im Juni 1998.

ist deutlich zu erkennen, daß die Korrekturfunktion für alle drei Kollektoren unterschiedlich aussieht und von der Wellenlänge abhängt. Ursache dafür können die Reinheit des Materials und die Bearbeitung sein. Ist der Faserkanal nicht genau radial angeordnet und ist die Kugel nicht ganz rund, so kann es zu Abweichungen kommen. Für Zenitwinkel

$> 90^\circ$ und bei vollständiger Bedeckung des Himmels mit Wolken wird α definitionsgemäß gleich null. In diesen Fällen wird Z_H unabhängig vom Sonnenzenitwinkel. Die Fehler, die sich dadurch für die Korrekturfunktion ergeben, werden zu $< 3\%$ abgeschätzt.

Unter Anwendung der Korrekturfunktion $Z_H(\lambda, \theta_0)$ werden die wellenlängenabhängigen aktinischen Photonenströme mit Hilfe der spektralen Absolutempfindlichkeit $D(\lambda)$ und der gemessenen Signalspektren $I(\lambda)$ nach folgender Beziehung bestimmt:

$$F(\lambda, \theta_0) = \frac{1}{Z_H(\lambda, \theta_0)} \cdot \frac{I(\lambda)}{D(\lambda)} \quad (2.24)$$

Betrachtet man die Abweichungen der in Abbildung 2.21 gezeigten $Z_H(\lambda, \theta_0)$ vom Idealwert eins, so ergeben sich die größten Korrekturen bis zu 12% im kurzwelligen Bereich, d.h. auch für die meisten Photolysefrequenzen ist eine Korrektur notwendig. Die Annahme einer isotropen Verteilung der diffusen Himmelsstrahlung bei der Bestimmung von $Z_H(\lambda, \theta_0)$ ist nur in erster Näherung gültig. Modelluntersuchungen zur räumlichen Verteilung der diffusen Himmelsstrahlung für idealisierte wolkenfreie Bedingungen (Ruggaber et al. [1993]), sowie raumwinkelaufgelöste Messungen der diffusen Strahldichte (Blumthaler et al. [1996]) zeigen, daß die Vielfachstreuung an Luftmolekülen und an Aerosolen zu einer anisotropen Verteilung der diffusen Strahlung führt. Dabei wird eine Abhängigkeit sowohl vom Sonnenzenitwinkel als auch von der Wellenlänge beobachtet. Die Bestimmung von $Z_H(\lambda, \theta_0)$ unter der Annahme einer anisotropen räumlichen Verteilung der diffusen Strahlung führt jedoch zu einem resultierenden Effekt in der Korrekturfunktion von weniger als $\pm 2\%$.

Die geometrische Empfindlichkeit $Z_p(\lambda, \theta, \phi)$ wurde vor und nach jeder Feldmeßkampagne bestimmt. Die daraus resultierende Korrekturfunktion $Z_H(\lambda, \theta_0)$ der 70m-Faser hat sich in der Zeit zwischen den beiden Meßvergleichen in Jülich für Wellenlängen > 350 nm um weniger als 1% geändert. Die Änderung bei kleineren Wellenlängen war etwas größer. Dies ist auf die größeren Ungenauigkeiten, verursacht durch die Streulichtkorrektur, bei kleinen Wellenlängen zurückzuführen.

2.4 Diskussion der Fehlerbeiträge bei der Bestimmung aktinischer Flüsse

In den vorangestellten Abschnitten wurden die experimentellen Grundlagen zur Charakterisierung und Absolutkalibration des im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten aktinischen 4π -Spektralradiometers vorgestellt. In diesem Abschnitt werden die Fehler- bzw. Unbestimmtheitsbeiträge der Charakterisierungsexperimente dargestellt und ein Gesamtfehler der Messung des aktinischen Strahlungsflusses abgeschätzt.

2.4.1 Systematische Fehler

Als systematische Fehlerbeiträge sind zu berücksichtigen:

1. die Ungenauigkeit der spektralen Bestrahlungsstärke der zur Absolutkalibration verwendeten Quarz / Halogen - Standards,
2. die Reproduzierbarkeit der Laborkalibrationsmessungen,
3. der Restfehler nach der Korrektur der nicht-idealen Empfangscharakteristik der Teflonkugeln,
4. die Unbestimmtheit der Wellenlängenkalibration,
5. fehlerhaft korrigiertes Streulicht.

Die berücksichtigten Fehlerbeiträge sind in Tabelle 2.2 aufgeführt. Ein großer Fehlerbeitrag der Kalibration ist die Ungenauigkeit des Sekundärstandards. Dieser wird von Hofzumahaus et al. [1999] aus dem Vergleich verschiedener Sekundärstandards auf 4% abgeschätzt. Die Unsicherheit von Δz von 5 mm führt bei einem Abstand des Sekundärstandards zum Kollektor von 700 mm zu einer Abweichung $< 1\%$. Die Reproduzierbarkeit der Labormessungen wurde der Arbeit von Kraus [1997] entnommen, da die Kalibration in dem Labor des ICG3 des Forschungszentrums Jülich durchgeführt wurde. Der Fehler des aktinischen Flusses aufgrund der Restunbestimmtheit der Wellenlängenkalibration zeigt eine starke Wellenlängenabhängigkeit. Dies wurde untersucht, indem gemessene Spektren um 0.15 nm verschoben wurden und dann das ursprüngliche und das verschobene Spektrum durcheinander geteilt wurden. Während der Fehler für $\lambda > 330$ nm weniger als 1% beträgt, kann im Bereich der UV-B-Kante eine Verschiebung der Wellenlängenzuordnung um 0.15 nm zu einer Unsicherheit in $F(\lambda)$ von mehr als 5% führen. Der abgeschätzte Restfehler nach der Streulichtkorrektur im Bereich $300 \text{ nm} < \lambda < 330 \text{ nm}$ steigt mit zunehmender Wellenlänge aufgrund der stark abfallenden Intensität im UV-B an. Er kann im Bereich $\lambda < 305$ nm bis zu $\pm 10\%$ erreichen. Die Unsicherheit der Korrekturfunktion wurde aufgrund der idealisierten Annahmen, die zu $Z_H(\lambda, \theta_0)$ führen, wurden auf $\pm 2\%$ abgeschätzt. Bei bewölkten Bedingungen kann sie auch bis zu 3% erreichen. Mit abnehmender Wellenlänge nimmt der Fehler der Korrekturfunktion durch die Streulichtkorrektur zu und wird auf $\pm 5\%$ für $\lambda < 330$ nm auf $\pm 10\%$ für Wellenlängen < 310 nm abgeschätzt.

Der geschätzte systematische Gesamtfehler der Absolutbestimmung von $F(\lambda)$ beträgt als Summe der Einzelbeiträge für Wellenlängen > 330 nm $\pm 12\%$ und kann mit abnehmender Wellenlänge auf bis zu 32% bei 305 nm zunehmen. Da die Einzelbeiträge als

Tabelle 2.2: Systematische Fehlerbeiträge bei der Bestimmung aktinischer Strahlungsflüsse.

Fehlerquelle	Fehler in $F(\lambda)$ $\lambda > 330$ nm	$\lambda < 330$ nm	$\lambda < 310$ nm
Genauigkeit des Absolutstandars	± 3 %	± 3 %	± 3 %
Fehler von Δz	$< \pm 1$ %	$< \pm 1$ %	$< \pm 1$ %
Reproduzierbarkeit der Laborkalibration	± 2.5 %	± 2.5 %	± 2.5 %
Wellenlängengenauigkeit (± 0.15 nm)	$< \pm 1$ %	± 3 %	± 5 %
Reproduzierbarkeit der Einkopplung	$< \pm 0.5$ %	$< \pm 0.5$ %	$< \pm 0.5$ %
Fehler der Streulichtkorrektur	$< \pm 2$ %	$< \pm 2$ %	$< \pm 10$ %
Winkelabhängigkeit des Kollektors	± 2 %	± 5 %	± 10 %
Summe:	± 12.0 %	± 17.0 %	± 32 %
Gauß'sche Fehlerfortpflanzung $\sqrt{\sum \Delta^2}$	± 5.0 %	± 7.4 %	± 15.5 %

voneinander unabhängig betrachtet werden können, ist ein durch Gauß'sche Fehlerfortpflanzung bestimmter Fehler von ± 5 % für $\lambda > 330$ nm anzunehmen, welcher auf ± 15.5 % bei 305 nm ansteigt. Der Fehler der, sich für die Photolysefrequenzen ergibt, wird daraus auf ± 5 % für Photolysefrequenzen die durch den Bereich $\lambda > 330$ nm bestimmt sind und auf ± 10 % für Photolysefrequenzen die durch den Bereich $\lambda < 330$ nm bestimmt sind, abgeschätzt.

Bei einer Feldmeßkampagne wurde eine Veränderung der Winkelabhängigkeit Z_p eines Kollektors festgestellt, hervorgerufen durch eine Änderung der Faserposition innerhalb des Röhrchens und somit auch innerhalb der Teflonkugel. Dies kann durch ein Aufweichen des Klebstoffes verursacht worden sein. Ändert sich die Winkelabhängigkeit Z_p des Kollektors, so können größere Fehler des aktinischen Flusses auftreten, worauf in Kapitel 4 noch eingegangen wird. Eine häufige Kontrolle der Winkelabhängigkeit und der Absolutkalibration ist deshalb wichtig.

Ab Mai 99 wurde die Kalibrierung mit kommerziellen Quarz/Halogenlampen durchgeführt, deren absolute Strahlungsintensität mit Hilfe der im November bestimmten spektralen Empfindlichkeit der 70m-Faser festgelegt wurde. Die Ungenauigkeit dieser Lampen in Hinsicht Stabilität ist aller Wahrscheinlichkeit nach größer als die des im November 98 verwendeten Sekundärstandards von ± 3 %. Der Fehler der absoluten Intensität kann somit für die Messungen nach dem Mai 99 größer sein als der in Tabelle 2.2 angegebene. Meßvergleiche, die auf dieser Kalibration beruhen, zeigen jedoch eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Spektralradiometer des Forschungszentrums Jülich (SRJ) (siehe Kapitel 4).

2.4.2 Statistische Fehler

Zu den statistischen Fehlern zählt das Rauschen einer Meßgröße. In dem Fall des hier vorgestellten Spektralradiometers gibt es grundsätzlich drei Rauschkomponenten, das Photonenrauschen, das Dunkelstromrauschen und das Ausleserauschen der CCD-Kamera. Wie in Heismann [1996] beschrieben, überwiegt das Photonenrauschen das Dunkelstrom- und das Ausleserauschen um einen Faktor 100, so daß diese beiden Komponenten vernachlässigt werden können. Für ein Signal zwischen 20000 und 80000 counts / Pixel, was einer durchschnittlichen Aussteuerung der CCD entspricht, liegt das Photonenrauschen zwischen 75 und 150 counts, so daß das Rauschen weniger als 0.5 % des Meßsignals ausmacht. Im Bereich des UV-B kann der Anteil bis zu 1.5 % betragen. Das Rauschen ist allerdings nur bei einer Betrachtung der Intensität an diskreten Wellenlängenpositionen, z.B. von schmalen Absorptionslinien, von Bedeutung. Für die hier vorrangig betrachtete Bestimmung von Photolysefrequenzen, bei denen es sich um spektral integrierte Größen handelt, wird das dem Meßspektrum von $F(\lambda)$ überlagerte Rauschen bei der Integration zu einem großen Teil herausgemittelt, und ist somit für die Abschätzung der Fehler der Photolysefrequenzen unerheblich.

2.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden der Aufbau, das Funktionsprinzip und die Charakterisierung des Spektralradiometers zur Bestimmung aktinischer Flüsse $F(\lambda)$ vorgestellt. Der Aufbau, der sich von anderen bisher existierenden Spektralradiometern unterscheidet, ermöglicht die gleichzeitige und schnellere Messung eines großen Wellenlängenbereiches. Weiterhin wurden neue Meßköpfe entwickelt, die die Strahlung aus dem gesamten Raum (4π sr) nahezu winkelunabhängig detektieren. Ein neuer Gesichtspunkt ist die Möglichkeit der simultanen Messung an drei verschiedenen Orten. Dies wird durch die Verwendung einer CCD-Kamera realisiert. Die Methoden zur Charakterisierung und Kalibrierung des Gerätes wurden vorgestellt. Die systematische Unsicherheit des aktinischen Flusses wird im Wellenlängenbereich $\lambda > 330$ nm zu 5 % abgeschätzt. Mit abnehmender Wellenlänge nimmt sie bis auf 15 % für $\lambda < 310$ nm zu. Der große Spektralbereich von 300-660 nm läßt die Berechnung beliebiger Photolysefrequenzen zu und macht die aktinische Spektralradiometrie zu einem wichtigen Werkzeug atmosphärisch-chemischer Meßtechnik. Die Überprüfung der Qualität der Spektren des aktinischen Flusses im Vergleich zu dem Spektralradiometer des ICG-3 des Forschungszentrums Jülich wird in Kapitel 4 vorgestellt.

Kapitel 3

Bestimmung atmosphärischer Photolysefrequenzen

In diesem Kapitel wird zunächst die Vorgehensweise bei der Bestimmung atmosphärischer Photolysefrequenzen aus Spektren des aktinischen Strahlungsflusses $F(\lambda)$ und der molekularen Photodissoziationsparameter $\sigma(\lambda)$ (Absorptionsquerschnitt) und $\phi(\lambda)$ (Quantenausbeute) gemäß folgender Beziehung erläutert:

$$J(A) = \int_{\lambda} \sigma_{AB}(\lambda) \cdot \Phi_A(\lambda) \cdot F(\lambda) d\lambda. \quad (3.1)$$

Dazu wird die Auswahl und Aufbereitung der Literaturdatensätze von $\sigma(\lambda)$ und $\Phi(\lambda)$ und der Meßspektren von $F(\lambda)$ beschrieben. Desweiteren wird die Frage untersucht, wie sich Fehler der gemessenen aktinischen Spektren und der in der Literatur publizierten Daten für $\sigma(\lambda)$ und $\Phi(\lambda)$ auf die erzielbare Genauigkeit der Bestimmung der Photolysefrequenzen gemäß Gleichung (3.1) auswirken. Die zu erwartende Gesamtunsicherheit der spektralradiometrischen Photolysefrequenzbestimmung wird aus den Einzelbeiträgen der systematischen und statistischen Unbestimmtheit ermittelt, und im Vergleich zu anderen Methoden der Bestimmung atmosphärischer Photolysefrequenzen bewertet.

3.1 Praktische Berechnung der Photolysefrequenzen

Ausgehend von Beziehung (3.1) werden die Photolysefrequenzen mittels der diskretisierten Formulierung des Integralausdrucks gemäß Gl. (3.2) berechnet.

$$J(A) = \sum_{\lambda_0}^{\lambda_E} \sigma_{AB}(\lambda_j) \cdot \Phi_A(\lambda_j) \cdot F(\lambda_j) \Delta\lambda_j \quad (3.2)$$

Madronich und Weller [1990] konnten zeigen, daß die Wahl einer zu groben numerischen Auflösung in Fällen stark strukturierter Absorptionsspektren zu einer drastischen Erhöhung des Fehlers bei der Berechnung von Photolysefrequenzen nach Gleichung (3.2)

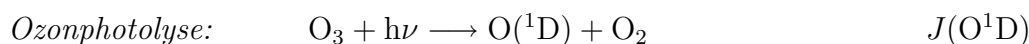
führt. Im Vergleich zu einer Rechnung mit einer Auflösung von 0.1 nm ergab sich ein Fehler $< \pm 2\%$ für die Photolysefrequenzen $J(\text{O}^1\text{D})$ und $J(\text{CH}_2\text{O})$ bei einer Auflösung von 1 nm. Für die im längerwelligen Bereich photolysierenden Substanzen ergaben sich Fehler $< \pm 2\%$ für eine Auflösung ≤ 10 nm. In dieser Arbeit wurden die Datensätze von $\sigma(\lambda)$, $\Phi(\lambda)$ und auf das Wellenlängenraster der Meßspektren interpoliert. Die Wellenlängenintervalle betragen hierbei zwischen 0.47 nm und 0.49 nm, wobei die Auflösung 1.8-2.8 nm beträgt. Die Summation erfolgt in Abhängigkeit von dem zu betrachtenden Photolyseprozeß über ein eindeutig begrenztes Wellenlängenintervall. Die Grenzen des Integrations- bzw. Summationsbereichs werden zu kurzen Wellenlängen durch die starke Abnahme der im Bereich der UV-B-Kante zur Verfügung stehenden Photonenflußdichten, und zu größeren Wellenlängen durch verschwindende Werte des Produktes $\sigma(\lambda) \cdot \phi(\lambda)$ bestimmt, wobei sich die Grenzen im Einzelfall deutlich unterscheiden (siehe Abbn. 3.1 und 3.2). Da in dieser Arbeit die Effekte der Strahlung auf die Photolysefrequenzen untersucht wurden, wurden die Temperaturabhängigkeiten bei der Berechnung der Photolysefrequenzen nicht berücksichtigt. Die Temperaturen während BERLIOZ schwankten im Bereich zwischen 12°C nachts und 30°C am Tag. Nur an einem Tag wurden eine Mittagstemperatur von 35°C erreicht. Die stärkste Abhängigkeit von der Temperatur zeigt die Photolyse von Ozon. Für die Photolyse $J(\text{O}^1\text{D})$ wurde aus dem Vergleich der Photolyse bei 273 K und 298 K eine Abweichung in der Photolysefrequenz von 19% für $\theta_0 = 32^\circ$ und von 25% für $\theta_0 = 60^\circ$ berechnet. Da $J(\text{O}^1\text{D})$ in dieser Arbeit für eine Temperatur von 298 K (25°C) berechnet wurde, betragen die maximalen Abweichung der Temperatur 12.5 K. Daraus wird der systematische Fehler bei der Berechnung von $J(\text{O}^1\text{D})$ aufgrund der Vernachlässigung der Temperatur auf $< \pm 12.5\%$ abgeschätzt. Die Temperaturen bei den Messungen am Fernmeldeturm im Hunsrück betragen teilweise etwa 0°C, deshalb kann hier die Photolysefrequenz $J(\text{O}^1\text{D})$ um bis zu 25% überschätzt sein. Die Fehler der anderen Photolysefrequenzen sind in den jeweiligen Abschnitten aufgeführt.

3.2 Auswahl von Literaturdaten des Absorptionsquerschnitts und der Quantenausbeute

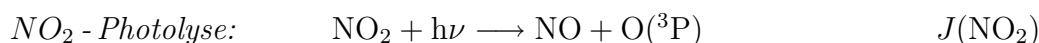
Tabelle 3.1 gibt einen Verweis auf die zur Berechnung der Photolysefrequenzen verwendeten Literaturdatensätze für $\sigma(\lambda)$ und $\Phi(\lambda)$ an. Dabei handelt es sich im wesentlichen um die Literaturarbeiten, die in den Empfehlungen des NASA / JPL - Panels (DeMore et al. [1997]) und der IUPAC (Atkinson et al. [1997]) diskutiert werden. Einige der neueren der in Tabelle 3.1 aufgeführten Arbeiten sind noch nicht in die o.g. Empfehlungen eingeflossen. Eine graphische Zusammenstellung und Übersicht der hier diskutierten Datensätze ist im Anhang gegeben.

Tabelle 3.1: Literaturdatensätze von $\sigma(\lambda)$ und $\Phi(\lambda)$ der in dieser Arbeit betrachteten Photolysefrequenzen.

Substanz	Absorptionsquerschnitt σ	Quantenausbeute Φ
O ₃	DeMore et al. [1997]	Talukdar et al. [1998]
O ₃ Meßvergleich	Daumont et al. [1992]	Talukdar et al. [1998]
NO ₂	Merienne et al. [1995]	DeMore et al. [1997]
HNO ₃	DeMore et al. [1997]	1
HONO	DeMore et al. [1997]	1
N ₂ O ₅	DeMore et al. [1997]	1
H ₂ O ₂	DeMore et al. [1997]	1
CH ₂ O	Meller und Moortgat [2000]	Atkinson et al. [1997]
CH ₃ CHO	Atkinson et al. [1997]	Atkinson et al. [1997]
CH ₃ COCHO	Meller et al. [1991]	Koch und Moortgat [1998]

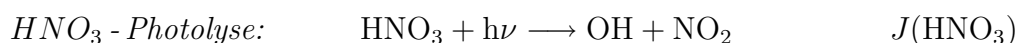


Ozon spielt eine Schlüsselrolle in der Chemie der Troposphäre. Das bei der Photolyse entstehende angeregte Sauerstoffatom ($\text{O}(^1\text{D})$) bildet schnell mit Wasser ein OH-Radikal, das wohl wichtigste Oxidationsmittel in der Troposphäre. Für den Absorptionsquerschnitt wurde der Datensatz der NASA/JPL-Empfehlung verwendet. Bezüglich der $\text{O}(^1\text{D})$ -Quantenausbeute wurden die Daten aus der neueren Veröffentlichung von Talukdar et al. [1998] verwendet. Bislang wurde in den Empfehlungen die Grenzwellenlänge der $\text{O}(^1\text{D})$ -Bildung aus der Ozonphotolyse bei 320 nm angenommen. Diese und andere neuere Arbeiten (Amerding et al. [1995]; Takahashi et al. [1996]) belegen jedoch die Existenz eines allgemein als 'tail' bezeichneten temperaturabhängigen Beitrags schwingungsangeregten Ozons zur $\text{O}(^1\text{D})$ -Quantenausbeute im Bereich von 315-330 nm. Sensitivitätsstudien zeigen, daß der Beitrag des 'tail' einen signifikanten Einfluß auf die berechneten Werte von $J(\text{O}^1\text{D})$ hat (Müller et al. [1995]; Shetter et al. [1996]; Blindauer et al. [1996]) Dieser tail wird auch von Bauer et al. [2000] gezeigt und wurde in die NASA/JPL-Empfehlung 2000 aufgenommen.



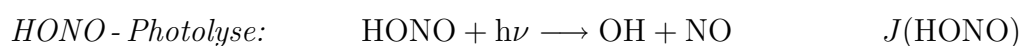
NO₂ spielt eine große Rolle bei der Bildung von Ozon in der Troposphäre. Abweichend von den Empfehlungen wird der Datensatz des NO₂-Absorptionsquerschnitts von Merienne et al. [1995] verwendet. Kraus et al. [2000] verwendeten bei einem Meßvergleich der Spektralradiometrie mit der chemischen Aktinometrie, verschiedenen Datensätze

des NO_2 -Absorptionsquerschnitts zur Berechnung von $J(\text{NO}_2)$. Hierbei zeigte sich eine bessere Übereinstimmung der beiden Meßsysteme bei der Wahl neuerer Datensätze des NO_2 -Absorptionsquerschnitts (z.B. Merienne et al. [1995]) zur Berechnung der NO_2 -Photolysefrequenzen aus den Messungen des aktinischen Flusses. Bei der Wahl der Quantenausbeute wird auf die NASA/JPL-Empfehlung zurückgegriffen. Die Temperaturabhängigkeit des Absorptionsquerschnitts von NO_2 ist bei Temperaturschwankungen von 25° vernachlässigbar.

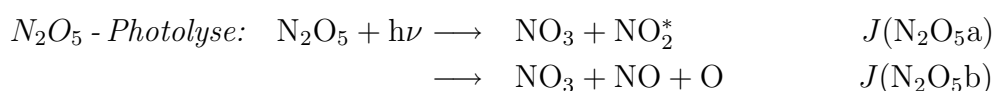


HNO_3 ist ein Reservoir für $\text{NO}_x (= \text{NO} + \text{NO}_2)$ in der Atmosphäre und wird über die Reaktion von OH mit NO_2 gebildet oder über die Hydrolyse von N_2O_5 . Durch die Bildung von HNO_3 in der Troposphäre kann NO_x aus der Troposphäre ausgewaschen werden. Die Photolyse von HNO_3 führt zur Freisetzung von NO_x .

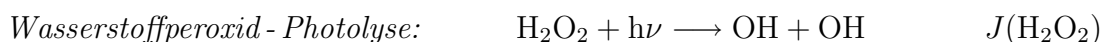
Als Datensatz für den Absorptionsquerschnitt wurde die NASA/JPL-Empfehlung verwendet, welche den Daten von Burkholder et al. [1993] entsprechen. Bei der Quantenausbeute für OH wird wie in JPL empfohlen ein Wert von eins angenommen. Der Fehler der sich aus der Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit des Absorptionsquerschnitts ergibt beträgt bei den Temperaturschwankungen während BERLIOZ maximal $\pm 10\%$.



Aufgrund der Bildung eines OH-Radikals spielt die HONO-Photolyse in der Chemie der Troposphäre eine nicht zu vernachlässigende Rolle. Für den Absorptionsquerschnitt wurden die Daten der NASA/JPL-Empfehlung, die denen von Bongartz et al. [1994] entsprechen, verwendet. Die Werte des stark strukturierten Absorptionsquerschnitts σ_{HONO} liegen mit einer Auflösung von 0.1 nm vor. Für die Quantenausbeute der OH-Bildung aus der HONO-Photolyse wird entsprechend der Empfehlung ein wellenlängenunabhängiger Wert von eins angenommen (DeMore et al. [1997]).



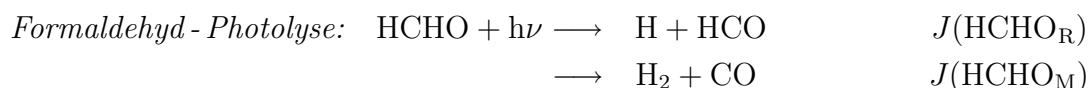
Die Daten des Absorptionsquerschnitts wurden der NASA/JPL-Empfehlung entnommen. Die Quantenausbeute für NO_3 wird entsprechend den Empfehlungen als eins angenommen (DeMore et al. [1997]).



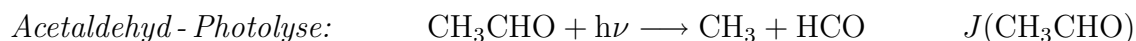
Für die Bestimmung von $J(\text{H}_2\text{O}_2)$ wurde der Datensatz der NASA/JPL-Empfehlung eingesetzt. Die Quantenausbeute der Bildung von OH aus der Photolyse von H_2O_2 wird wellenlängenunabhängig zu Werten von eins angenommen (DeMore et al. [1997]). Der aus der vernachlässigten Temperaturabhängigkeit des Absorptionsquerschnitts beträgt $\pm 4\%$.

Carbonylverbindungen

Atmosphärische Carbonylverbindungen sind Zwischenprodukte bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen (HC). Da Carbonyle durch Photolyse freie Radikale produzieren, schnell mit OH-Radikalen reagieren und einige als Vorläufer von Peroxyacetylnitrat (PAN) dienen, spielen sie eine wichtige Rolle bei der Bildung von Photooxidantien wie z.B. Ozon. Die Photolysefrequenzen folgender ausgewählter Carbonylverbindungen wurden berechnet.

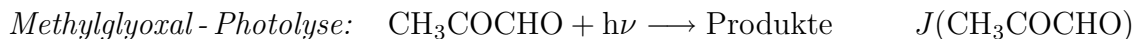


Entgegen der Empfehlungen wird der kürzlich publizierte Datensatz des Formaldehyd-Absorptionsquerschnitts von Meller und Moortgat [2000] verwendet. Dieser Datensatz wurde sehr hoch aufgelöst mit einer Bandbreite von 0.025 nm gemessen und ist in 1 nm-Schritten angegeben. Verglichen mit den bisher empfohlenen Daten des Absorptionsquerschnitts von Cantrell et al. [1991] sind die aus den neuen Absorptionsquerschnitte resultierenden Photolysefrequenzen etwa um 14% größer. Vergleichsmessungen der chemischen Aktinometrie und der Spektralradiometrie werden derzeit am Forschungszentrum Jülich durchgeführt. Erste Ergebnisse deuten darauf hin, daß mit den neuen Absorptionsquerschnitten eine bessere Übereinstimmung der beiden Methoden erzielt wird (Junkermann et al. [2001]). Die Daten der druckabhängigen Quantenausbeute der beiden Produktkanäle wurden entsprechend der IUPAC-Empfehlung verwendet.

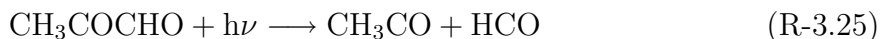


Die Daten des Absorptionskoeffizienten und der Quantenausbeute der Bildung von Methyl-(CH_3) und Formyl-(HCO) Radikalen aus der Acetaldehydphotolyse wurden gemäß der IUPAC-Empfehlung (Atkinson et al. [1997]) verwendet. Andere Produktkanäle als der hier betrachtete, wie z.B. die Bildung von Wasserstoff- und CH_3CO -Radikalen oder die Bildung von Methan und Kohlenmonoxid CO sind unter atmosphärischen Bedingungen

in Bodennähe vollständig vernachlässigbar, da die Grenzwellenlängen der entsprechenden Quantenausbeuten zu Werten < 300 nm verschoben sind (vergleiche z.B. Finlayson-Pitts und Pitts [2000]). Eine Temperaturabhängigkeit des Absorptionsquerschnitts und der Quantenausbeute wurde bisher nicht gezeigt.



Methylglyoxal (MG) ist ein Folgeprodukt aus der Oxidation von Methacrolein (MACR) und Methylvinylketon (MVK), welche wiederum aus der Oxidation von Isopren entstanden sind. Außerdem entsteht MG bei der OH initiierten Oxidation von Hydroxyaceton. In Regionen anthropogen verschmutzter Luft kann MG auch durch die Oxidation von Toluol entstehen. Da MG ein atmosphärischer Vorläufer von HO_2 - und CH_3COO_2 -Radikalen und PAN ist, wurden bei Feldexperimenten Mischungsverhältnisse von 50 ppt gefunden (Munger et al. [1995]; Lee et al. [1995]). Die geringen Konzentrationen von MG in der Troposphäre resultieren aus dem Abbau durch Photolyse, Reaktion mit OH und trockener und nasser Deposition. Für MG wurden die Absorptionsquerschnitte von Meller et al. [1991] und die parametrisierten absoluten wellenlängenabhängigen Quantenausbeuten von Koch und Moortgat [1998] verwendet. Der häufigste Reaktionsweg von MG ist



In Luft reagieren beide Radikale mit Sauerstoff:



Um die unterschiedliche Gewichtung des aktinischen Flusses zu veranschaulichen, die sich aus der Überlagerung mit dem Absorptionsquerschnitt σ und der Quantenausbeute ϕ ergibt, zeigen die Abbildungen 3.1 und 3.2 das Produkt $F(\lambda) \cdot \sigma(\lambda) \Phi(\lambda)$ der beschriebenen Photolysefrequenzen. Der Spektralbereich und die Form des Produktes der unterschiedlichen Photolysefrequenzen unterscheiden sich zum Teil deutlich, vergleicht man z. B. NO_2 und Ozon. Der spektrale Verlauf der Photolyse von HNO_3 liegt eher im Bereich der Photolyse des Ozons. Der relevante Spektralbereich von HONO hingegen kommt eher dem von NO_2 gleich. Die Photolyse von N_2O_5 und von H_2O_2 läuft in einem Spektralbereich ab, der zwischen dem von Ozon und NO_2 liegt. Der radikalische Reaktionsweg der Formaldehydphotolyse verläuft zu einem großen Teil im Bereich des UV-B, die Photolyse des

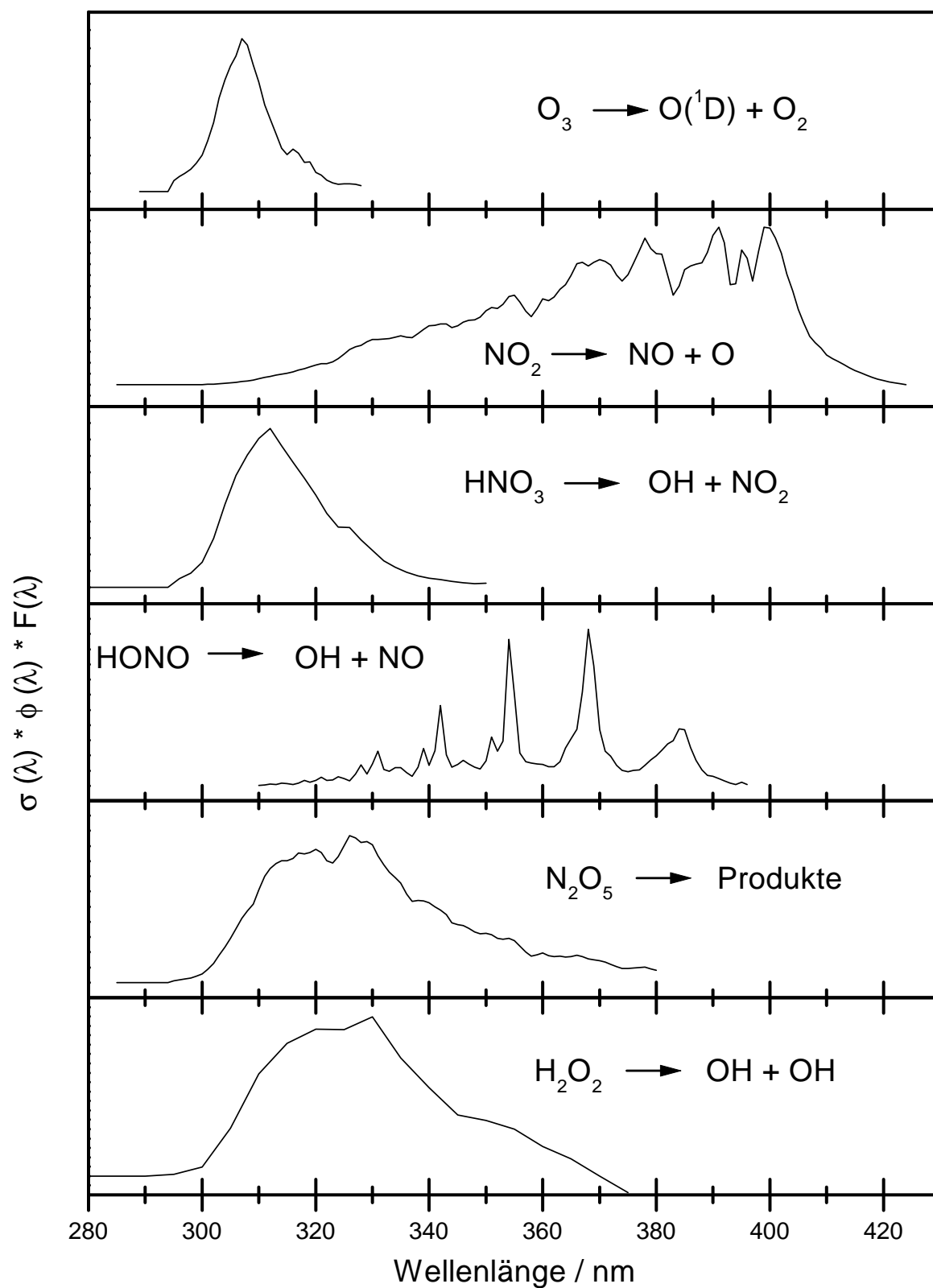


Abbildung 3.1: Vergleich der spektralen Verteilungen der Produkte $\sigma(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \cdot F(\lambda)$ der unterschiedlichen betrachteten Photolysereaktionen.

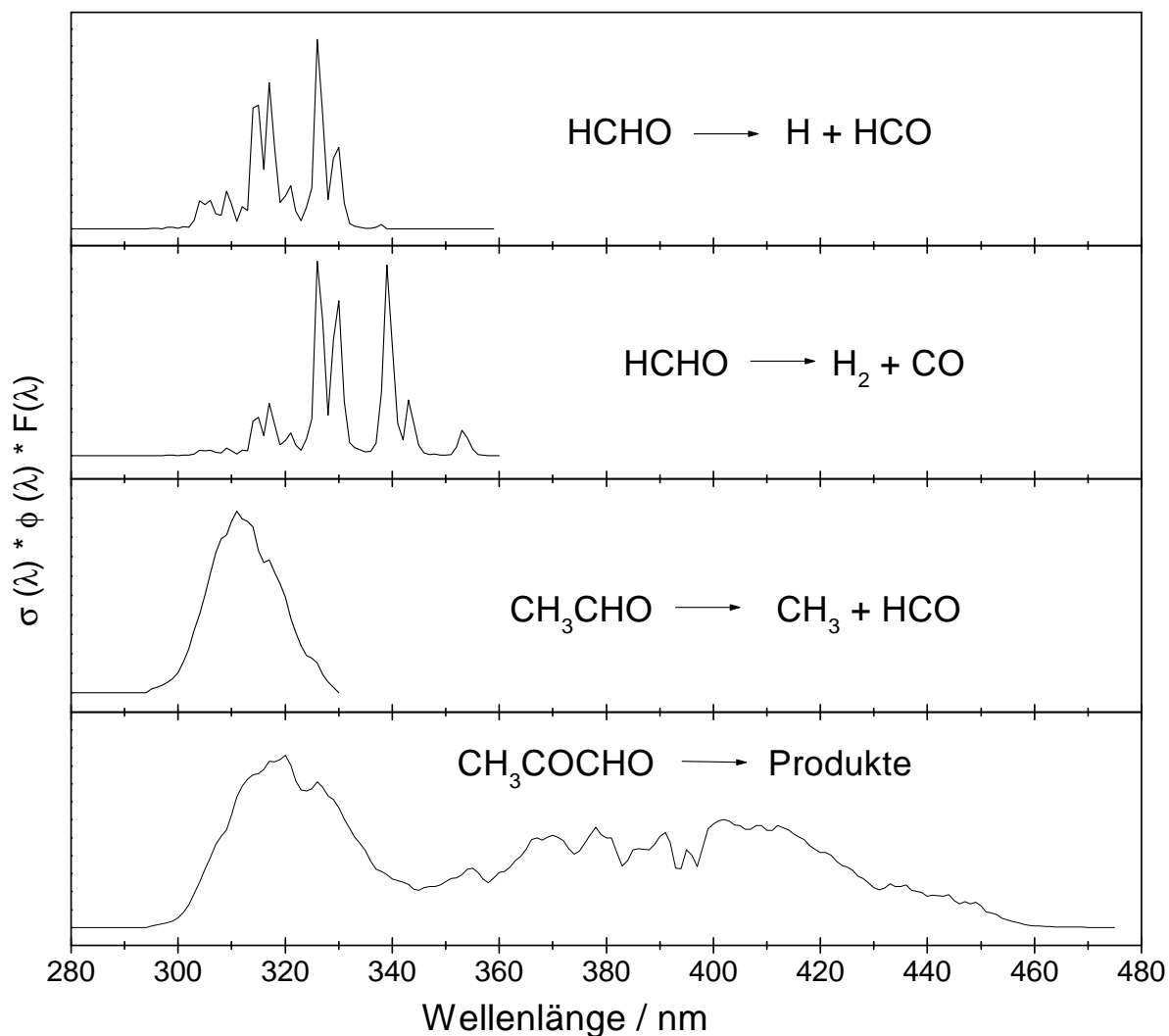


Abbildung 3.2: Vergleich der spektralen Verteilungen der Produkte $\sigma(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \cdot F(\lambda)$ der unterschiedlichen betrachteten Photolysereaktionen.

molekularen Zweiges ist dagegen zu größeren Wellenlängen verschoben. Acetaldehyd photolytisiert ähnlich wie Ozon hauptsächlich im Bereich des UV-B. Die Photolyse von MG verläuft über einen großen Spektralbereich von 300-460 nm. Wie in Kapitel 5 gezeigt wird variiert aufgrund der unterschiedlichen spektralen Gewichtung des aktinischen Flusses die Intensität der Photolysefrequenzen verschieden in Bezug auf die Tageszeit und den Einfluß von Aerosol und Bewölkung.

Kapitel 4

Qualitätssicherung

Nach dem die Fehlerquellen des Spektralradiometers im Kapitel 2 ausführlich diskutiert wurden, folgt nun die Überprüfung der Kalibrierung und der Genauigkeit des Spektralradiometers. Dazu wurden zwei Meßvergleiche mit dem Spektralradiometer des Instituts für Atmosphärische Chemie ICG-3 des Forschungszentrum Jülich (SRJ) durchgeführt. Dieses Gerät bestimmt aktinische Flüsse der oberen Hemisphäre (2π) in einem Wellenlängenbereich von $280 \text{ nm} < \lambda < 420 \text{ nm}$. Es zeigte bei Meßvergleichen von Photolysefrequenzen (Kraus et al. [2000]) gute Übereinstimmung mit anderen unabhängigen Meßverfahren, wie der chemischen Aktinometrie und Filterradiometern. Eine nähere Beschreibung des Jülicher Spektralradiometers findet sich in Hofzumahaus et al. [1999]. Die Meßvergleiche fanden im November 98 und im Mai 99 statt. Es wurden jeweils über mehrere Tage auf dem Dach des ICG-3 gleichzeitige Messungen mit beiden Geräten durchgeführt. Im folgenden wird unser Gerät als SRM und das Jülicher Gerät als SRJ bezeichnet. Die Messungen der drei verschiedenen Fasern werden mit SRM-1 (65 m lange Faser), SRM-2 (70 m lange Faser) und SRM-3 (20 m lange Faser) bezeichnet.

4.1 Meßvergleich November 98

Vom 29.10.98 bis zum 4.11.98 wurden mit den beiden Spektralradiometern auf dem Dach des ICG-3 Spektren mit einer Zeitaufösung von etwa einer Minute aufgenommen. Die meteorologischen Bedingungen waren variabel, zum Teil wolkenfrei, oftmals lag aber auch durchbrochene Bewölkung oder vollständige Bedeckung vor. Da das SRM den aktinischen Fluß des gesamten Raumwinkels (4π) detektiert, wurde zur Abschattung der unteren Hemisphäre für diese Zeit eine mit schwarzem Stoff bespannte Fläche direkt unter die Teflonkugeln montiert. Eine Messung der Winkelabhängigkeit mit schwarzer Fläche ist im Anhang in Abbildung A.7 gezeigt.

Am 4.11.98 wurde das SRM im Labor des ICG-3 mit einer 1000 W Strahlungsnormale (DKD; PTB-traceable), wie in Kapitel 2 beschrieben, kalibriert.

4.1.1 Spektraler Vergleich

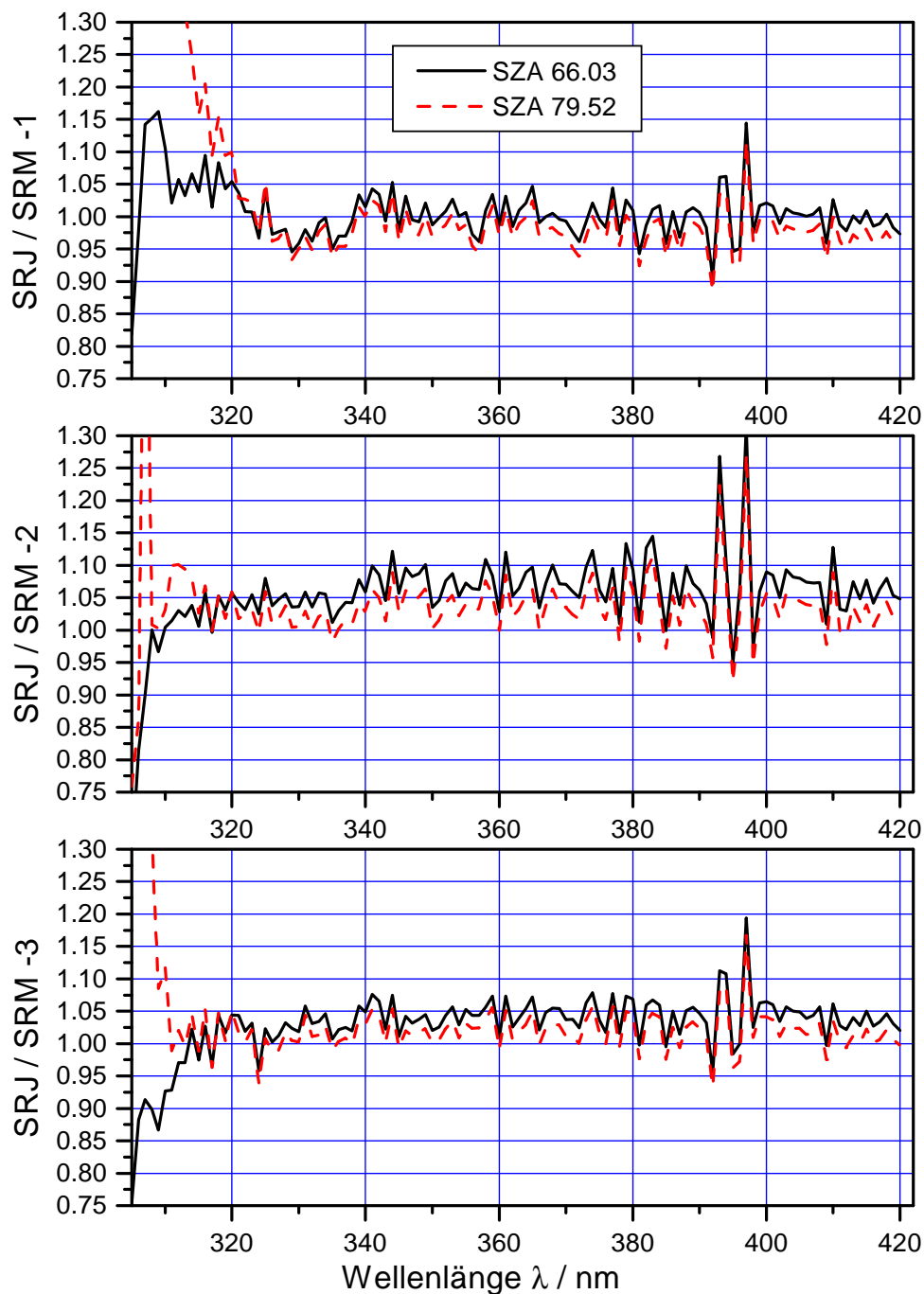


Abbildung 4.1: Verhältnis des Spektralradiometers des Forschungszentrums Jülich (SRJ) zu den drei Fasern des in dieser Arbeit entwickelten Spektralradiometers (SRM) am 03.11.98 bei zwei verschiedenen Sonnenzenitwinkeln.

Abbildung 4.1 zeigt die Verhältnisse von zwei gemessenen Spektren des SRJ zu Messungen der drei Fasern des SRM bei zwei verschiedenen Sonnenzenitwinkeln vom 3.11.98

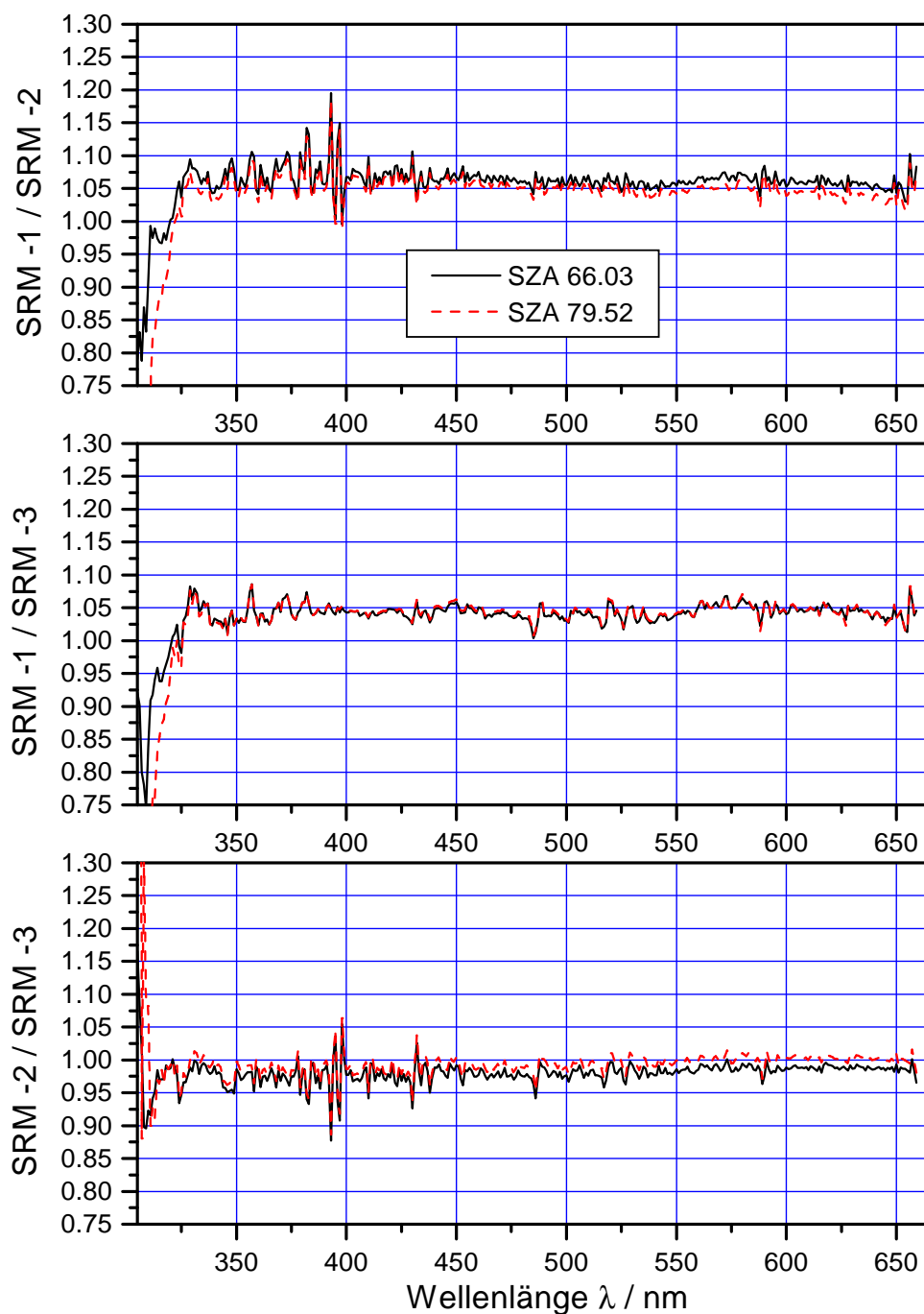


Abbildung 4.2: Verhältnis der drei Fasern des SRM untereinander am 3.11.98 bei zwei verschiedenen Sonnenzenitwinkeln.

bei wolkenfreien Bedingungen. Da sich die Auflösung der beiden Spektralradiometer unterscheidet (SRJ: 1 nm, SRM: 1.8-2.8 nm), wurden die Spektren des SRJ geglättet, so daß die Linienbreiten der beiden Spektralradiometer näherungsweise übereinstimmen und dann das Verhältnis gebildet. Trotzdem verbleibt eine gewisse Reststruktur im Verhältnis

der Spektren.

Die beiden Geräte zeigen eine sehr gute Übereinstimmung. Im Wellenlängenbereich > 310 nm liegen die Abweichungen der Spektralradiometer im Bereich von $\pm 10\%$. Aufgrund der relativ großen Sonnenzenitwinkel zu dieser Jahreszeit ist der aktinische Fluß bei Wellenlängen < 310 nm sehr gering, so daß die Unsicherheit beider Geräte in diesem Bereich größer werden. Die Abweichungen der drei Fasern voneinander zeigen sich in den Verhältnissen in Abbildung 4.2. Sie liegen im Bereich der Unsicherheiten der Messung, innerhalb von $\pm 5\%$ bis $\pm 10\%$ für $\lambda > 310$ nm und nehmen für kleinere Wellenlängen zu. Dies ist wiederum auf den geringen aktinischen Strahlungsfluß in diesem Bereich zurückzuführen. Bei den Verhältnissen von SRM-1 zu SRM-2 und SRM-3 nehmen die Abweichungen schon für $\lambda < 320$ nm zu. In diesem Wellenlängenbereich nimmt die Transmission der 65 m langen Faser von SRM-1 (Ceram Optics) mit abnehmender Wellenlänge stärker ab als die Transmission der anderen beiden Fasern SRM-2 und SRM-3 (BTO). Dadurch ist in diesem Bereich bei SRM-1 der Fehler in der Messung auch größer als bei SRM-2 und SRM-3. Während das Verhältnis von SRM-1 und SRM-3 kaum Strukturen aufweist, zeigen die Verhältnisse mit der 70 m langen Faser (SRM-2) Strukturen, besonders im Bereich der Kalziumlinien bei 393 nm und 397 nm. Dies ist vermutlich auf die unterschiedlichen Abbildungen der Fasern zurückzuführen: Die 70m - Faser (SRM-2) wird in der Mitte des Spaltes des Spektrographen eingekoppelt (siehe Kapitel 2), d.h. ihr Spektrum wird am besten abgebildet und dadurch werden die Absorptionslinien schmal. Die Abbildung des Gitters der anderen beiden Einkopplungen (SRM-1 und SRM-2) ist schlechter, wodurch die Auflösung der Linien geringer wird. Die unterschiedliche Linienbreite der Spektren führt dann in Bereichen starker Absorptionslinien zu größeren Abweichungen. Da die Auflösung der oberen und der unteren Einkopplung ähnlich sind, sind hier auch die Strukturen in deren Verhältnis geringer.

4.1.2 Vergleich der Photolysefrequenzen

Die für die chemischen Modelle relevanten Größen sind, wie in Kapitel 3 dargestellt, die Photolysefrequenzen der verschiedenen Spurenstoffe. Für einen Vergleich der beiden Geräte bei unterschiedlichen Sonnenzenitwinkeln und meteorologischen Bedingungen wurden deshalb die Photolysefrequenzen von $O_3 \rightarrow O(^1D) + O_2$ ($J(O^1D)$) und von $NO_2 \rightarrow NO + O(^3P)$ ($J(NO_2)$) aus den vom 29.11.98 - 4.11.98 aufgenommenen Spektren beider Geräte berechnet. Hierbei wurden für $J(NO_2)$ der Absorptionsquerschnitt von Merienne et al. [1995] und die Quantenausbeute von DeMore et al. [1997], für $J(O^1D)$ der Absorptionsquerschnitt von Daumont et al. [1992] und die Quantenausbeute von Talukdar et al. [1998] verwendet, da diese Daten auch in die Berechnung der Photolysefrequenzen aus den Spektren des SRJ eingingen.

Abbildung 4.3 zeigt den Tagesgang der aus den Spektren der beiden Geräte berech-

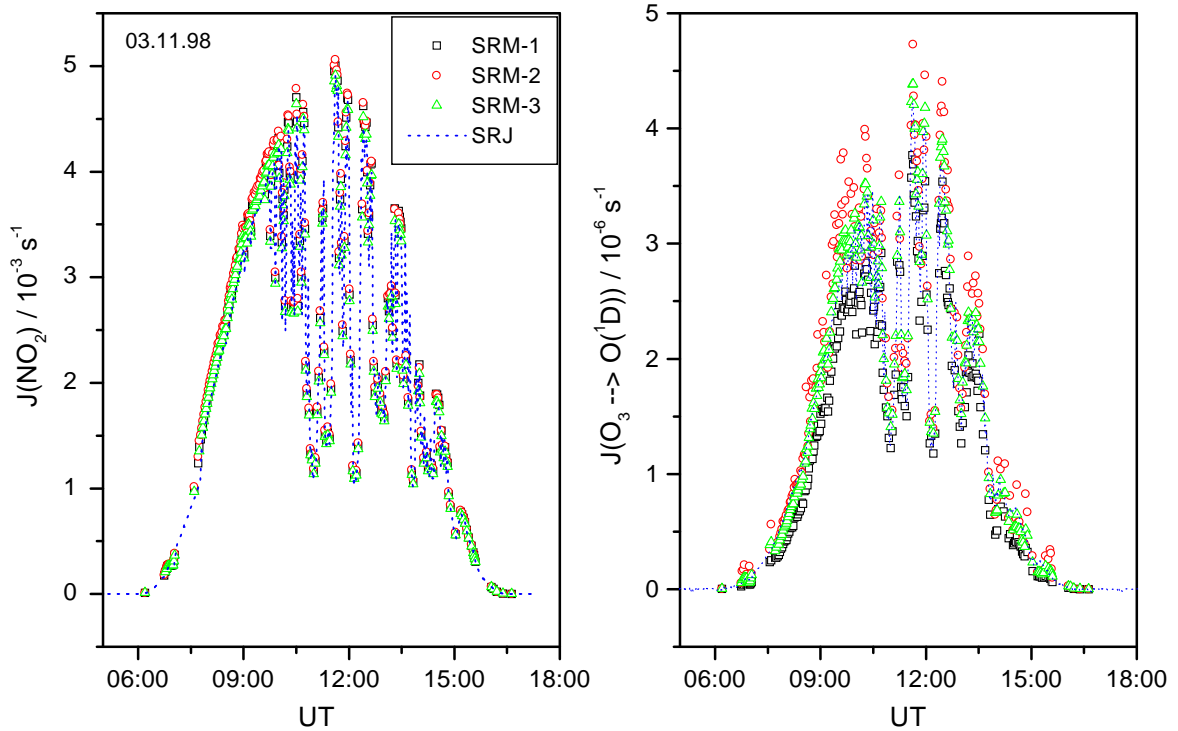


Abbildung 4.3: Tagesgang der Photolysefrequenzen $J(\text{NO}_2)$ und $J(\text{O}^1\text{D})$ vom 03.11.98 auf dem Dach des ICG-3, Forschungszentrum Jülich.

neten Photolysefrequenzen $J(\text{NO}_2)$ und $J(\text{O}^1\text{D})$ vom 03.11.98. Der glatte Tagesgang bis etwa 9:30 UT kennzeichnet einen wolkenfreien Himmel, während die starken Schwankungen danach auf wechselnde Bewölkung hindeuten. Die Übereinstimmung der drei Fasern des SRM mit dem SRJ ist für $J(\text{NO}_2)$ sehr gut. Auch die Photolysefrequenz $J(\text{O}^1\text{D})$ stimmt für SRM-3 sehr gut überein. Die Übereinstimmung der anderen beiden Fasern ist gut, allerdings sind die Schwankungen im Tagesverlauf größer. Die Sonnenstände zu dieser Jahreszeit sind über den ganzen Tag niedrig (Sonnenzenitwinkel $\leq 66^\circ$). Dies führt dazu, daß die Intensität des aktinischen Flusses im Bereich des UV-B, welcher relevant für $J(\text{O}^1\text{D})$ ist, sehr klein ist. Aufgrund der Länge der Fasern von SRM-1 und SRM-2 ist deren Transmission geringer als die von SRM-3. Da der Fehler der Streulichtkorrektur mit der Abnahme der Intensität im UV-B stark zunimmt (bis zu $\pm 14\%$) sind folglich die Abweichungen von $J(\text{O}^1\text{D})$ für SRM-1 und SRM-2 größer und zeigen ein stärkeres Rauschen.

Abbildung 4.4(a) zeigt die Gegenüberstellung der Meßwerte von $J(\text{O}^1\text{D})$ und $J(\text{NO}_2)$ der beiden Spektralradiometer in Form einer Korrelationsauftragung. Für die Darstellung der Korrelation wurden die mit einer Zeitaufösung von etwa 60 s aufgenommenen Daten der beiden Spektralradiometer auf ein gemeinsames Zeitraster mit einer Auflösung von 60 s interpoliert. Die in Abbildung 4.4(a) gezeigten Datensätze der Photolysefrequenz zeigen eine sehr gute lineare Korrelation der Photolysefrequenz $J(\text{NO}_2)$ mit Korrelationskoeffizienten von $r^2 = 0.995$ (SRM-1 und SRM-2) bzw. $r^2 = 0.994$ (SRM-3). Die eingezeichneten

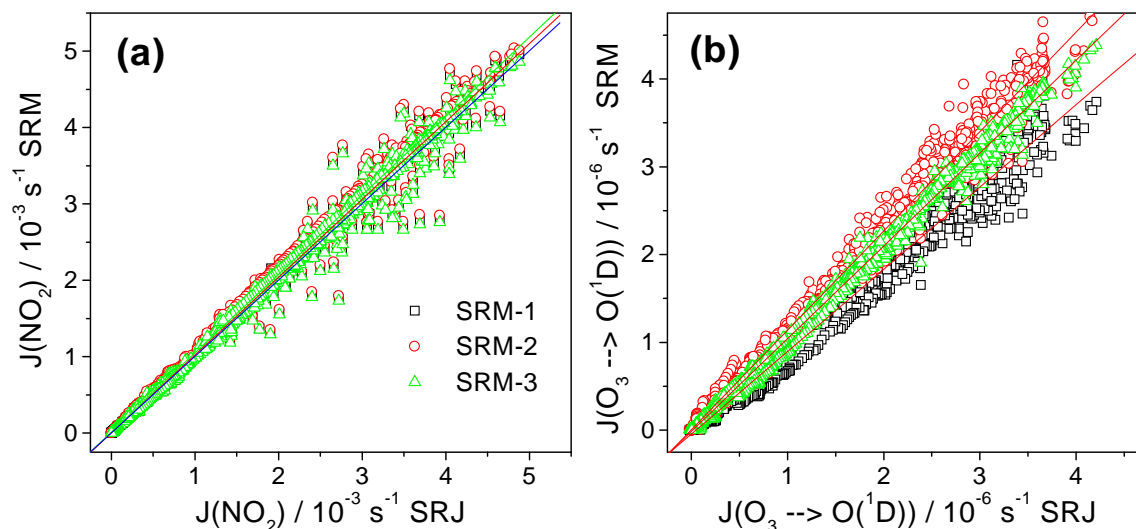


Abbildung 4.4: Korrelationsauftragung aller im Zeitraum vom 30.10.98-4.11.98 mit beiden Spektralradiometern parallel gewonnenen Werte von (a) $J(\text{NO}_2)$ und (b) $J(\text{O}^1\text{D})$. Die eingezeichneten Geraden entsprechen linearen Regressionen.

Linien entsprechen Regressionsgeraden, deren Parameter in Tabelle 4.1 aufgelistet sind.

Die Steigungen der Geraden betragen 1.018 ± 0.003 (SRM-1), 1.033 ± 0.003 (SRM-2) und 1.000 ± 0.003 (SRM-3). Die sehr gute Übereinstimmung des SRM-3 muß jedoch als zufällig angesehen werden, da die systematischen Fehler der beider Spektralradiometer bei $\pm 5\%$ liegen. In Abbildung 4.5 sind die normierten Residuen der Korrelationen aus Abbildung 4.4 als Funktion des Sonnenzenitwinkels aufgetragen. Im Bereich des lokalen Zenitwinkelminimums von ca. 66° bis etwa zu 88° zeigt sich lediglich eine Streuung der Quotienten von ± 0.058 (1σ -Standardabweichung) (SRM-1), ± 0.059 (SRM-2) und ± 0.057 (SRM-3), die ein Maß für die Unsicherheit des Meßvergleichs liefert. Dieser Wert enthält auch Beiträge eines geringfügigen zeitlichen Versatzes der unabhängigen Datenaufnahmesysteme, die bei stark fluktuierendem Wolkenbedeckungsgrad neben dem Rauschen der

Tabelle 4.1: Fitparameter aus den linearen Anpassungen an die Korrelationsauftragung Abbildung 4.4.

Faser	Faserlänge in m	Steigung		Achsenabschnitt		Korrelationskoeffizient	
		$\pm 3 \cdot 10^{-3}$ $J(\text{NO}_2)$	$\pm 3 \cdot 10^{-3}$ $J(\text{O}^1\text{D})$	$J(\text{NO}_2)$	$J(\text{O}^1\text{D})$	$J(\text{NO}_2)$	$J(\text{O}^1\text{D})$
SRM-1	65	1.018	0.936	$4.95 \cdot 10^{-4}$	$-4.15 \cdot 10^{-8}$	0.995	0.989
SRM-2	70	1.033	1.131	$1.65 \cdot 10^{-5}$	$7.92 \cdot 10^{-9}$	0.995	0.993
SRM-3	20	1.0	1.056	$3.54 \cdot 10^{-5}$	$-1.28 \cdot 10^{-8}$	0.994	0.998

Messung zu einer zusätzlichen Streuung der Quotienten führt. Oberhalb von 88° Sonnenzenitwinkel überlagert sich eine systematische Abweichung. Diese könnte durch geringfügige Unterschiede des horizontalen Sichtfeldes der beiden Instrumente bei niedrigen Sonnenständen hervorgerufen werden.

In Abbildung 4.4(b) sind die Korrelationen der Datensätze von $J(\text{O}^1\text{D})$ des SRM-2 und SRM-3 gegenüber dem SRJ gezeigt. Die Datensätze zeigen eine gute lineare Korrelation mit Korrelationskoeffizienten von $r^2 = 0.989$ (SRM-1), $r^2 = 0.993$ (SRM-2) und $r^2 = 0.998$ (SRM-3). Aus den Steigungen der Regressionsgeraden zeigt sich eine geringere Abweichung von $\pm 5.6\%$ des SRM-3 vom SRJ im Vergleich zu den anderen beiden Kollektoren. Hier betragen die Abweichungen $\pm 13.1\%$ (SRM-2) und $\pm 6.4\%$ (SRM-1). Die Streuung der normierten Residuen beträgt im Mittel 0.101 (SRM-1), 0.094 (SRM-2) und 0.052 (SRM-3) für Sonnenzenitwinkel $< 75^\circ$. Die gegenüber dem Vergleich der $J(\text{NO}_2)$ - Datensätze höhere Streuung in der Korrelation der $J(\text{O}^1\text{D})$ - Werte wird durch den erhöhten systematischen Fehler des SRM im Bereich des UV-B besonders bei niedrigen Sonnenständen erklärt. Der Unterschied der residuellen Streuung von SRM-1 und SRM-2 zu SRM-3 wird durch die geringere gemessene Intensität aufgrund der Länge der

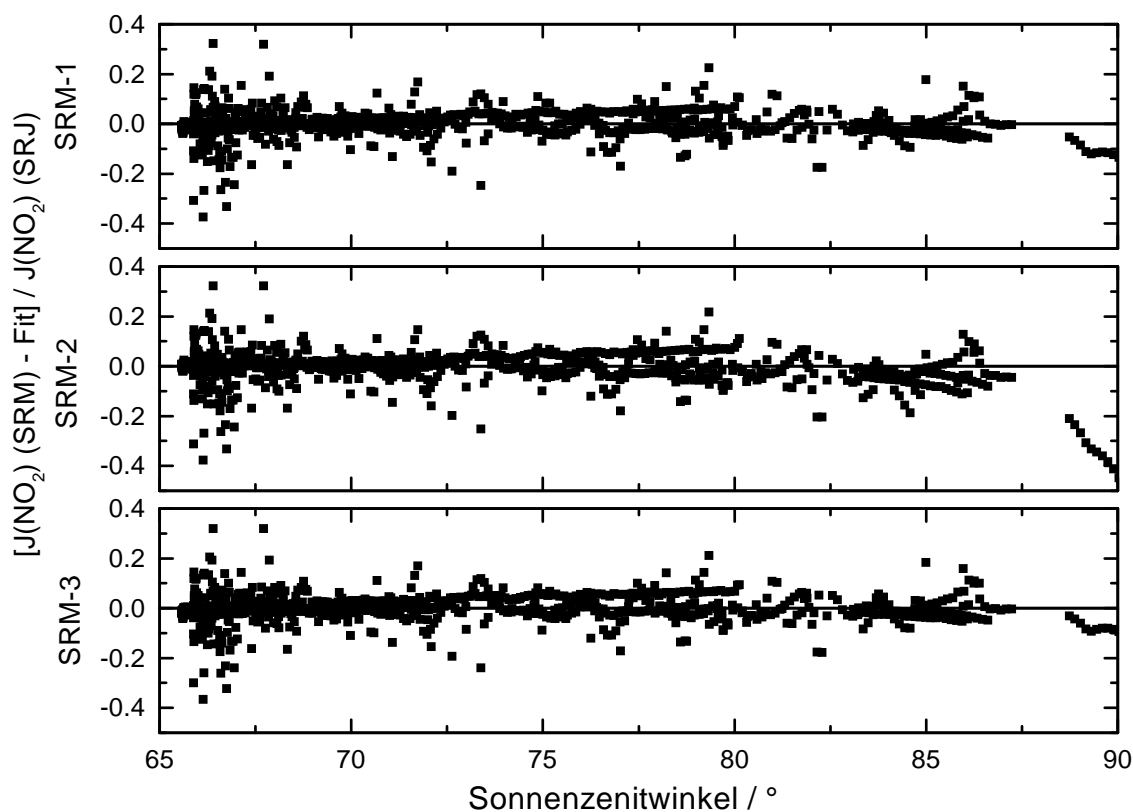


Abbildung 4.5: Auftragung der relativen Abweichungen der $J(\text{NO}_2)$ - Daten des SRM von den Regressionsgeraden in Abbildung 4.4 als Funktion des Sonnenzenitwinkels.

Fasern erklärt.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß die Absolutkalibrationen der beiden Spektralradiometer im Rahmen der Fehler gut übereinstimmen. Lediglich für $J(O^1D)$ werden die Abweichungen schon bei Sonnenzenitwinkeln $< 88^\circ$ größer, liegen allerdings für SRM-3 immer noch innerhalb der kombinierten Meßunsicherheiten.

4.2 Meßvergleich Mai 99

Ein zweiter Meßvergleich mit dem SRJ des Forschungszentrum Jülich wurde vom 18.5.99 bis zum 28.5.99 durchgeführt. Hierbei kamen zwei neue Lichtleiter zum Einsatz. Die 65 m Faser der Firma Ceram Optec des SRM-1 wurde ersetzt durch eine 65 m lange Faser der Firma BTO, da erstere mit einem Metallschlauch umfaßt war und somit für eine bevorstehende Feldmessung auf der Spitze eines Turmes ungeeignet war. Zudem hatte sich bei dem Meßvergleich im November 98 herausgestellt, daß die Transmission der Fasern der Firma BTO gerade im Bereich des UV-B größer war, was bei einer Faserlänge von 65 m von entscheidender Bedeutung ist. Die 20 m Faser des SRM-3 mußte aufgrund einer Beschädigung ersetzt werden. Hier wurde eine 30 m lange Faser der Firma Ceram Optec verwendet. Das Jülicher Gerät war das gleiche, welches auch bei dem Meßvergleich im November 98 verwendet wurde. Der Aufbau befand sich wieder auf dem Dach des ICG-3. Da im Rahmen dieses Meßvergleichs keine Kalibrationsmessungen im Labor des ICG-3 mit einem Sekundärnormal möglich waren, wurde zur Kalibrierung der Spektren des SRM-2 die am 4.11.98 bestimmte spektrale Empfindlichkeit verwendet. Nach dem Meßvergleich wurden Kalibrationsmessungen im Labor in Mainz durchgeführt. Hierbei wurden mit allen drei Fasern nacheinander Spektren von 4 verschiedenen 150 W Quartz/Halogenlampen bei einer konstant gehaltenen Stromstärke von 6.435 A in einem Abstand von 455 mm aufgenommen. Aus der spektralen Empfindlichkeit des SRM-2 vom 4.11.98 wurden die Absolutintensitäten der verschiedenen Lampen bei dieser Stromstärke bestimmt. Aus den so erhaltenen absoluten Intensitäten der Lampen wurden dann wieder die spektralen Empfindlichkeiten des SRM-1 und SRM-3 bestimmt. Für die Kalibrierung der beim Meßvergleich in Jülich aufgenommenen Spektren wurde eine aus den 4 Empfindlichkeitsspektren gemittelte spektrale Empfindlichkeit verwendet.

Die Winkelabhängigkeit des SRM-1 hatte sich nach dem Meßvergleich verändert. Dies kann durch Veränderungen der Position des Kollektors beim Auf- oder Abbau oder durch eine Veränderung der Faser in der Halterung verursacht worden sein. Allerdings wurden die Kalibrationsmessungen im Labor in Mainz erst durchgeführt, nachdem die Winkelabhängigkeit mechanisch wieder korrigiert war. Dies führt zu größeren Abweichungen für die Daten des SRM-1 im Vergleich zum SRJ.

4.2.1 Spektraler Vergleich

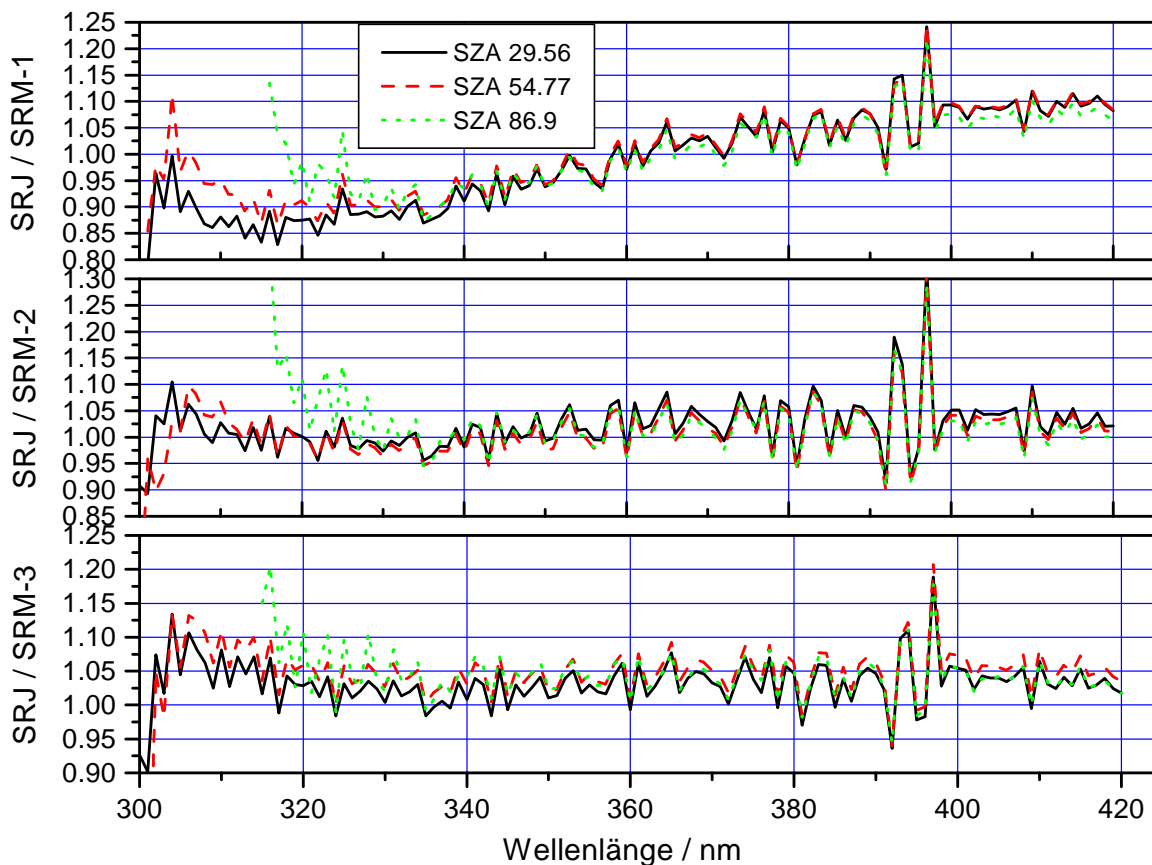


Abbildung 4.6: Verhältnis des SRJ zu den drei Fasern des SRM am 27.05.99 bei drei verschiedenen Sonnenzenitwinkeln.

Abbildung 4.6 zeigt die Verhältnisse der Spektren des SRJ zu denen des SRM bei drei verschiedenen Sonnenzenitwinkel. Während die Verhältnisse des SRM-2 und des SRM-3, ausgenommen der Bereich der starken Absorptionslinien von Kalzium bei $390 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$ weniger als 10% von 1 abweichen, sind die Abweichungen des SRM-1 vom SRJ mit bis zu $\pm 15\%$ größer. Dies liegt an der veränderten Winkelabhängigkeit. Durch eine andere Position der Faser in der Kugel, die auch zu der stärkeren Winkelabhängigkeit führt, ändert sich auch die spektrale Empfindlichkeit. Da mit der veränderten Kugel-Faser-Konfiguration keine Kalibrationsmessungen durchgeführt wurden, sondern erst mit der wieder hergestellten schwachen Winkelabhängigkeit sind hier die Abweichungen größer. Die beiden anderen Fasern SRM-2 und SRM-3 zeigen jedoch wieder eine sehr gute Übereinstimmung mit dem SRJ. Lediglich bei sehr großen Sonnenzenitwinkeln werden die Abweichungen für $\lambda < 310 \text{ nm}$ größer. Die Spektren des SRM-2 und des SRM-3 weichen für Wellenlängen $> 320 \text{ nm}$ nur um $\pm 5\%$ voneinander ab, für $\lambda < 320 \text{ nm}$ liegen die Abweichungen im Bereich von $\pm 8\%$. Die Verhältnisse mit dem

SRM-1 zeigen eine größere Variation, was wiederum auf die Veränderung des Kollektors zurückzuführen ist.

4.2.2 Vergleich der Photolysefrequenzen

Für die Tage 21.5.99 - 22.5.99 und 25.5.99 - 28.5.99, an denen beide Meßgeräte während des gesamten Tages Spektren aufnahmen, wurden wieder die Photolysefrequenzen $J(O^1D)$ und $J(NO_2)$ berechnet. Die Werte aller drei Tage sind in Abbildung 4.7 in Form von Korrelationsauftragungen gezeigt. In den Daten sind sowohl wolkenfreie Situationen als auch Phasen mit wechselnder Bewölkung enthalten.

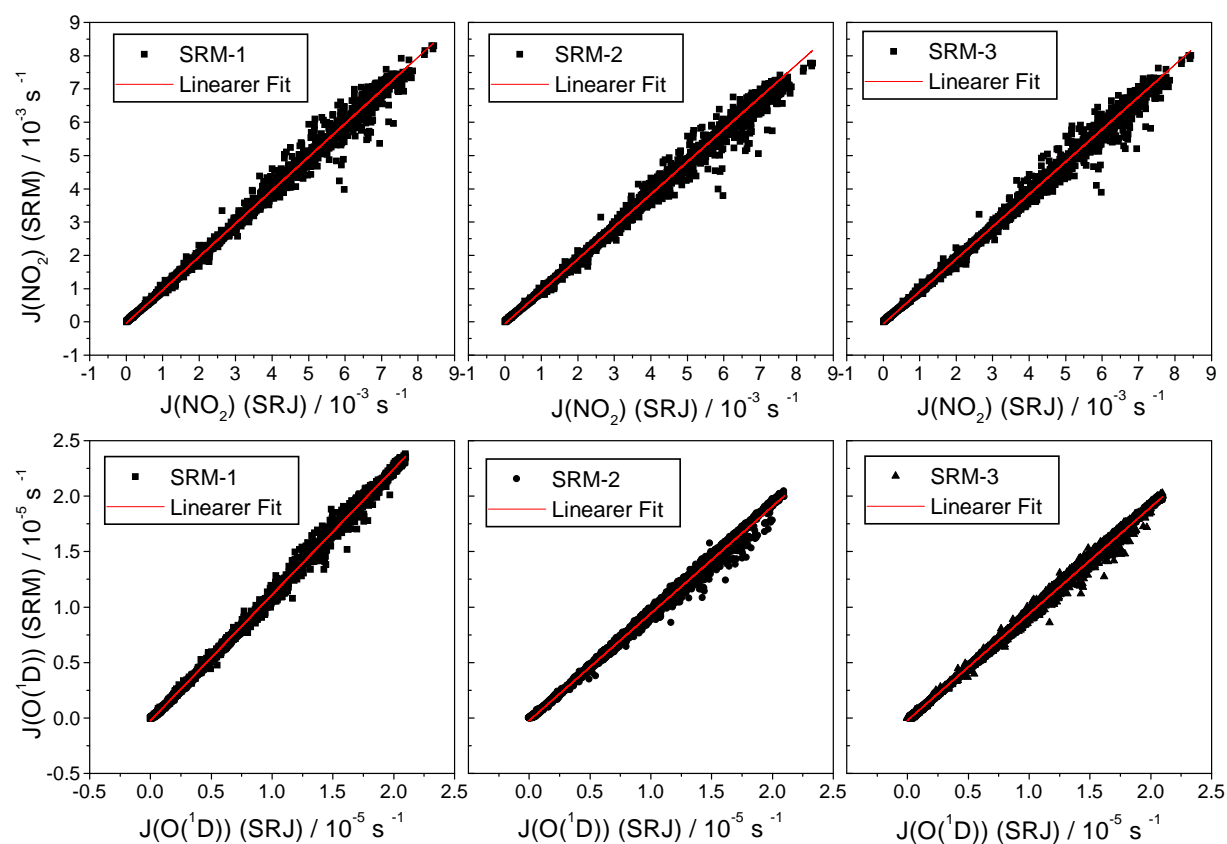


Abbildung 4.7: Korrelationsauftragung aller am 21.5.99 - 22.5.99 und 25.5.99 - 28.5.99 mit beiden Spektralradiometern parallel gewonnenen Werte von $J(NO_2)$ und $J(O^1D)$. Die eingezeichneten Geraden entsprechen linearen Regressionen.

Alle drei Fasern des SRM zeigen eine sehr gute lineare Korrelation mit dem SRJ mit Korrelationskoeffizienten von $r^2 = 0.999$, sowohl für $J(NO_2)$ als auch für $J(O^1D)$. Die Parameter der linearen Regressionen sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Die Steigungen der eingezeichneten linearen Regressionen liegen für $J(NO_2)$ im Bereich zwischen 0.974 und 1.0, was einer mittleren Abweichung von weniger als 5% entspricht. Die sehr gute

Übereinstimmung des SRM-1 muß als zufällig betrachtet werden. Auch für $J(\text{O}^1\text{D})$ findet sich eine sehr gute Übereinstimmung für SRM-2 und SRM-3 mit Steigungen von 0.965 und 0.961, was wiederum Abweichungen $< 5\%$ entspricht. Die größeren Abweichungen des SRM-1 mit einer Steigung von 1.135 erklären sich wiederum aus der Veränderung des Kollektors. Aus den Steigungen der Regressionsgeraden, welche alle, ausgenommen die des $J(\text{O}^1\text{D})$ des SRM-1, kleiner eins sind, geht hervor, daß das SRM im Vergleich zum SRJ die Photolysefrequenzen tendenziell unterschätzt. Eine Abweichung von im Mittel $< 5\%$ kann bereits durch die systematischen Unsicherheiten der beiden Spektralradiometer hervorgerufen werden, und ist daher im Rahmen der Unsicherheit des Meßvergleichs nicht signifikant.

Tabelle 4.2: Fitparameter aus den linearen Anpassungen an die Korrelationsauftragung Abbildung 4.7.

Faser	Faserlänge in m	Steigung		Achsenabschnitt		Korrelationskoeffizient	
		$\pm 1 \cdot 10^{-3}$ $J(\text{NO}_2)$	$\pm 1 \cdot 10^{-3}$ $J(\text{O}^1\text{D})$	$J(\text{NO}_2)$	$J(\text{O}^1\text{D})$	$J(\text{NO}_2)$	$J(\text{O}^1\text{D})$
SRM-1	65	1.0	1.135	$-4.32 \cdot 10^{-5}$	$-2.31 \cdot 10^{-7}$	0.998	0.999
SRM-2	70	0.974	0.965	$-5.94 \cdot 10^{-5}$	$-2.32 \cdot 10^{-7}$	0.998	0.999
SRM-3	30	0.974	0.961	$-6.02 \cdot 10^{-5}$	$-2.12 \cdot 10^{-7}$	0.998	0.999

Für $J(\text{NO}_2)$ zeigt sich für das normierte Residuum der Korrelationen aus Abbildung 4.7 für Sonnenzenitwinkel $< 88^\circ$ lediglich eine Streuung der Quotienten von ± 0.048 (1σ -Standardabweichung) (SRM-1), ± 0.057 (SRM-2) und ± 0.058 (SRM-3). Hier inbegriffen ist auch ein möglicher zeitlicher Versatz der beiden Geräte. Im Falle des $J(\text{O}^1\text{D})$ ergibt sich eine residuelle Streuung von ± 0.065 (SRM-1), ± 0.072 (SRM-2) und ± 0.071 (SRM-3) für Sonnenzenitwinkel $< 78^\circ$.

4.3 Zusammenfassung

Es wurden zwei Meßvergleiche mit dem Spektralradiometer des ICG-3 des Forschungszentrums Jülich in einem zeitlichen Abstand von 6 Monaten vorgestellt. Der Auswertung der Spektren des SRM bei beiden Meßvergleichen lag die Absolutkalibrierung mit einem Sekundärnormal im Labor des ICG-3 vom 04.11.98 zugrunde. Die Korrekturfunktion der relativen Winkelabhängigkeit wurde für jeden Meßvergleich neu bestimmt. Beide Meßvergleiche zeigen eine sehr gute Übereinstimmung der beiden Spektralradiometer. Die spektrale Absolutkalibrierung ist somit über einen Zeitraum von sechs Monaten außer-

ordentlich stabil, es sei denn der Kollektor erfährt mechanische Veränderungen. Die Abweichungen liegen innerhalb der Fehler der beiden Geräte. Somit ist das SRM sehr gut geeignet zur Bestimmung aktinischer Flüsse und daraus resultierender Photolysefrequenzen.

Die bei dem Meßvergleich Mai 99 veränderte Winkelabhängigkeit des Kollektors SRM-1 wurde nach dem Meßvergleich wieder korrigiert und eine neue Kalibration mit den Quarz Halogenlampen in Mainz durchgeführt, so daß sich für die Messungen am Turm für den Kollektor SRM-1 die gleichen Unsicherheiten wie bei SRM-2 und SRM-3 ergeben.

Kapitel 5

Ergebnisse des “Berlin Ozonexperiments“ BERLIOZ

In diesem Kapitel werden Ergebnisse der experimentellen Bestimmung des absoluten spektral aufgelösten aktinischen Strahlungsflusses $F(\lambda)$ und der daraus bestimmten Photolysefrequenzwerte verschiedener atmosphärisch relevanter Spurenstoffe vorgestellt. Die Messungen fanden im Rahmen einer im Juli und August 1998 unter dem Akronym BERLIOZ (BERLIn OZonexperiment) durchgeführten Feldmeßkampagne statt. Die BERLIOZ-Kampagne wurde im Rahmen des Verbundprojektes Troposphärenforschung des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) durchgeführt. Übergeordnetes Ziel dieses Verbundprojektes war es, eine Verbesserung der Ozonsmogvorhersage sowie der Einschätzung der Wirksamkeit von Kontrollmaßnahmen zur Luftreinhaltung durch ein genaueres Prozeßverständnis und die dadurch mögliche Verwendung erweiterter chemischer Module in komplexen Modellen zu erreichen. Das Ziel der BERLIOZ-Kampagne galt der Untersuchung von Transportprozessen und chemischen Umwandlungen in der Abluftfahne von Berlin mit der Schwerpunktlegung auf die Bildung von Ozon und anderen Oxidantien. Die Kampagne erstreckte sich über einen Zeitraum von etwa sechs Wochen vom 12.7.98 bis zum 10.8.98 währenddessen an 14 verschiedenen Meßstationen im Großraum Berlin kontinuierlich eine Vielzahl von Messungen durchgeführt wurde (siehe Abb. 5.1). Diese umfaßten die Bestimmung verschiedener Spurengaskonzentrationen wie O_3 , Stickoxide, CO, Radikale und Peroxide. Weiterhin wurden Vertikalsondierungen durchgeführt und Säulendichten von O_3 und NO_2 mit einem Brewer-Spektrometer ermittelt. Während der Kampagne gab es vier Intensivmeßphasen bei denen zusätzlich Flugzeugmessungen und aufwendigere Bodenmessungen durchgeführt wurden. Während des gesamten Zeitraumes wurden kontinuierlich mit einer zeitlichen Auflösung im Bereich zwischen 30 s und 90 s Spektren des aktinischen Strahlungsflusses $F(\lambda)$ mit den drei Fasern des SRM aufgenommen.

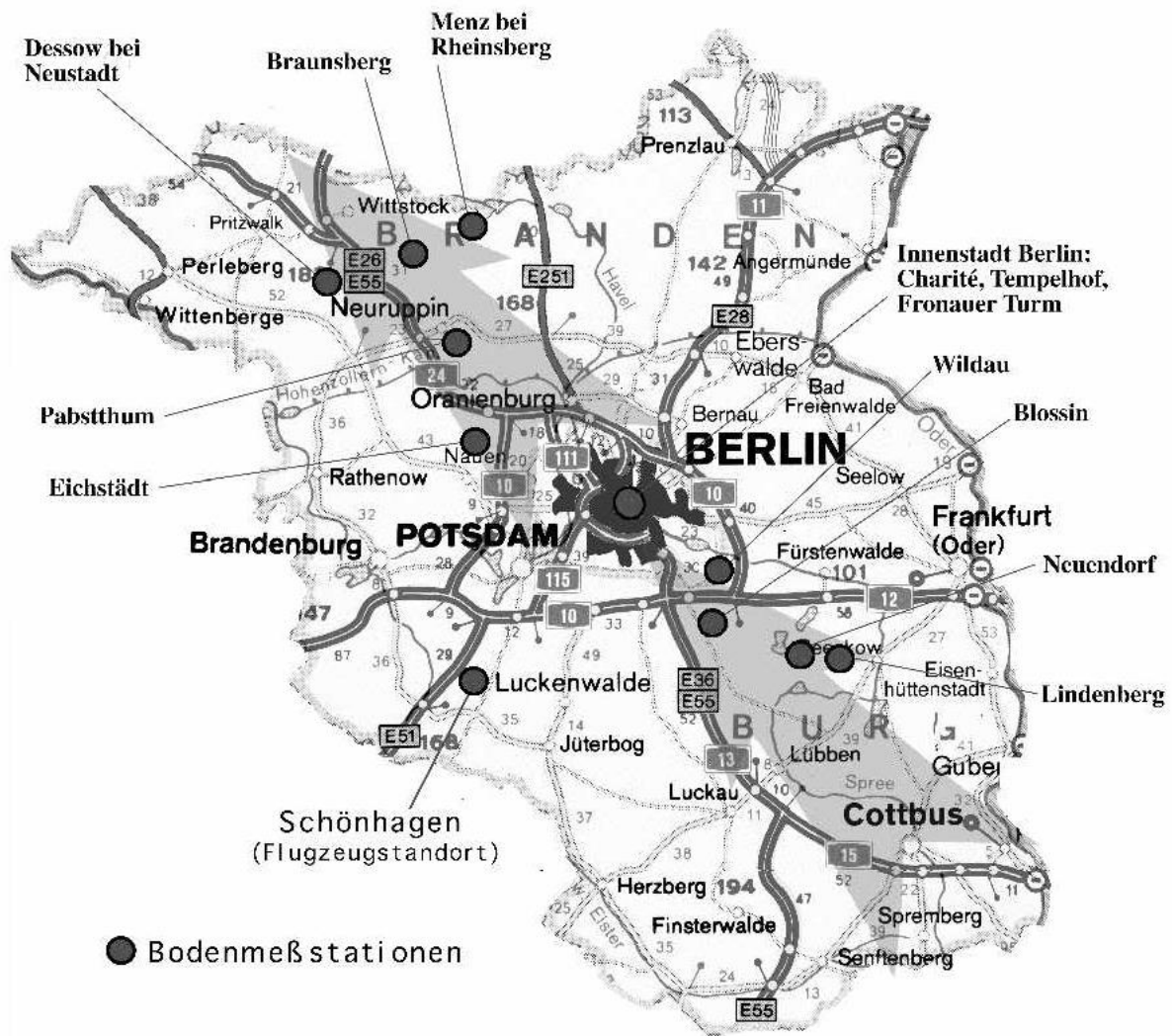


Abbildung 5.1: Übersicht der Meßstandorte bei BERLIOZ.

5.1 Meßort bei der BERLIOZ-Kampagne

Die Messungen des aktinischen Strahlungsflusses mit dem SRM wurden im Zentrum von Berlin auf dem Dach des Charité-Gebäudes (52.53°N , 13.38°O) in 100 m Höhe durchgeführt. Die Geräte befanden sich in einem Container auf dem Dach des Gebäudes. Zwei der Meßköpfe waren einen Meter oberhalb des Containerdachs angebracht, während der dritte Kollektor am Dach des Charité-Gebäudes befestigt war und dadurch teilweise durch den Container und teilweise durch die Klimaanlage der Charité abgeschattet war. Das Sichtfeld des unteren Halbraums umfaßte zum einen das mit dunkler Teerpappe abgedeckte Dach des Gebäudes und zum anderen das Stadtbild, bei dem die Großbaustelle Berlin einen großen Platz einnahm, jedoch auch einige Grünflächen beitrugen. Neben dem SRM befand sich auf dem Gebäude ein Spektralradiometer des Alfred-Wegener-Instituts Bremerhaven zur Bestimmung der spektralen Bestrahlungsstärke in einem Wellenlängen-

bereich von $279.569 \text{ nm} < \lambda < 322.129 \text{ nm}$ in Zeitintervallen zwischen 5 und 20 Minuten (Tüg und Baumann [1994]). Weiterhin wurden mit einem Ozon-Lidar Ozonprofile (Immler [1999]).

5.2 Ergebnisse der spektralradiometrischen Messungen

Im Zeitraum vom 12.7. bis 11.8.98 wurden kontinuierlich während des gesamten Tages für Sonnenzenitwinkel $< 95^\circ$ Spektren mit drei Fasern aufgezeichnet, so daß je Faser mehr als 10000 Spektren des aktinischen Strahlungsflusses im Bereich von 300 nm - 660 nm aufgenommen werden konnten. Die Messungen weisen eine Zeitauflösung zwischen 30 Sekunden und 15 Minuten auf, wobei die Meßdauer von 83% der Spektren weniger als 2 Minuten betrug. Die 31 Meßtage decken eine Vielzahl meteorologischer Bedingungen ab, mit Sonnenzenitwinkeln im Bereich $31^\circ \leq \theta_0 \leq 95^\circ$, vertikale Ozonsäulendichten im Bereich $291 \leq T(\text{O}_3) \leq 385$ und Wolkenbedeckungsgraden von 0-8 Himmelsoktanten bei zeitweiligem Regen.

Aus den gemessenen Spektren des aktinischen Strahlungsflusses wurden entsprechend der in Kapitel 3 beschriebenen Vorgehensweise die Photolysefrequenzen von Ozon $J(\text{O}^1\text{D})$, Stickstoffdioxid $J(\text{NO}_2)$, Salpetersäure $J(\text{HNO}_3)$, Salpetriger Säure $J(\text{HONO})$, Distickstoffpentoxid $J(\text{N}_2\text{O}_5)$, Wasserstoffperoxid $J(\text{H}_2\text{O}_2)$, Formaldehyd $J(\text{HCHO}_R)$ und $J(\text{HCHO}_M)$, Acetaldehyd $J(\text{CH}_3\text{CHO})$ und Methylglyoxal $J(\text{CH}_3\text{COCHO})$ bestimmt. Zusätzlich wurden noch Photolysefrequenzen von Glyoxal ($J(\text{CHOCHO})$), Methylvinylketon ($J(\text{CH}_2 = \text{CHCOCH}_3)$) und Metacrolein ($J(\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO})$) berechnet (siehe Junkermann et al. [2001]), die in dieser Arbeit jedoch nicht betrachtet werden. Zur allgemeinen Charakterisierung des Kampagnenverlaufs sind in Abbildung 5.2 die Zeitreihen der in dieser Arbeit spektralradiometrisch ermittelten Photolysefrequenzen $J(\text{O}^1\text{D})$ und $J(\text{NO}_2)$ gezeigt. Dem gegenüber gestellt sind Datensätze ausgewählter meteorologischer Parameter und Spurenstoffkonzentrationen, die von anderen Autoren im Rahmen der Kampagne bestimmt und für eine Einbeziehung in die weitere Diskussion bereitgestellt wurden. Die meteorologischen Meßgrößen (Temperatur, Druck), sowie die Ozonkonzentrationen sind als 30-Minuten-Mittelwerte in Abbildung 5.2 dargestellt. Die Daten der Ozonsäulendichte $T(\text{O}_3)$ liegen mit einer Auflösung von einem Wert pro Tag vor. Die Daten der Bestrahlungsstärke liegen als zeitliche Mittelwerte im Bereich zwischen 5 und 30 Minuten vor. Die in Abbildung 5.2 gezeigten Strahlungsgrößen $J(\text{O}^1\text{D})$, $J(\text{NO}_2)$ und die über den Wellenlängenbereich $290 \text{ nm} < \lambda < 322 \text{ nm}$ integrierte Bestrahlungsstärke $E [\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}]$ zeigen tageszeitabhängige Variationen ('Tagesgänge'), die für wolkenlose Tage im wesentlichen durch die Änderung des Sonnenzenitwinkels bestimmt sind. Maxima der Strahlungsgrößen zur lokalen Mittagszeit korrespondieren mit Minima des

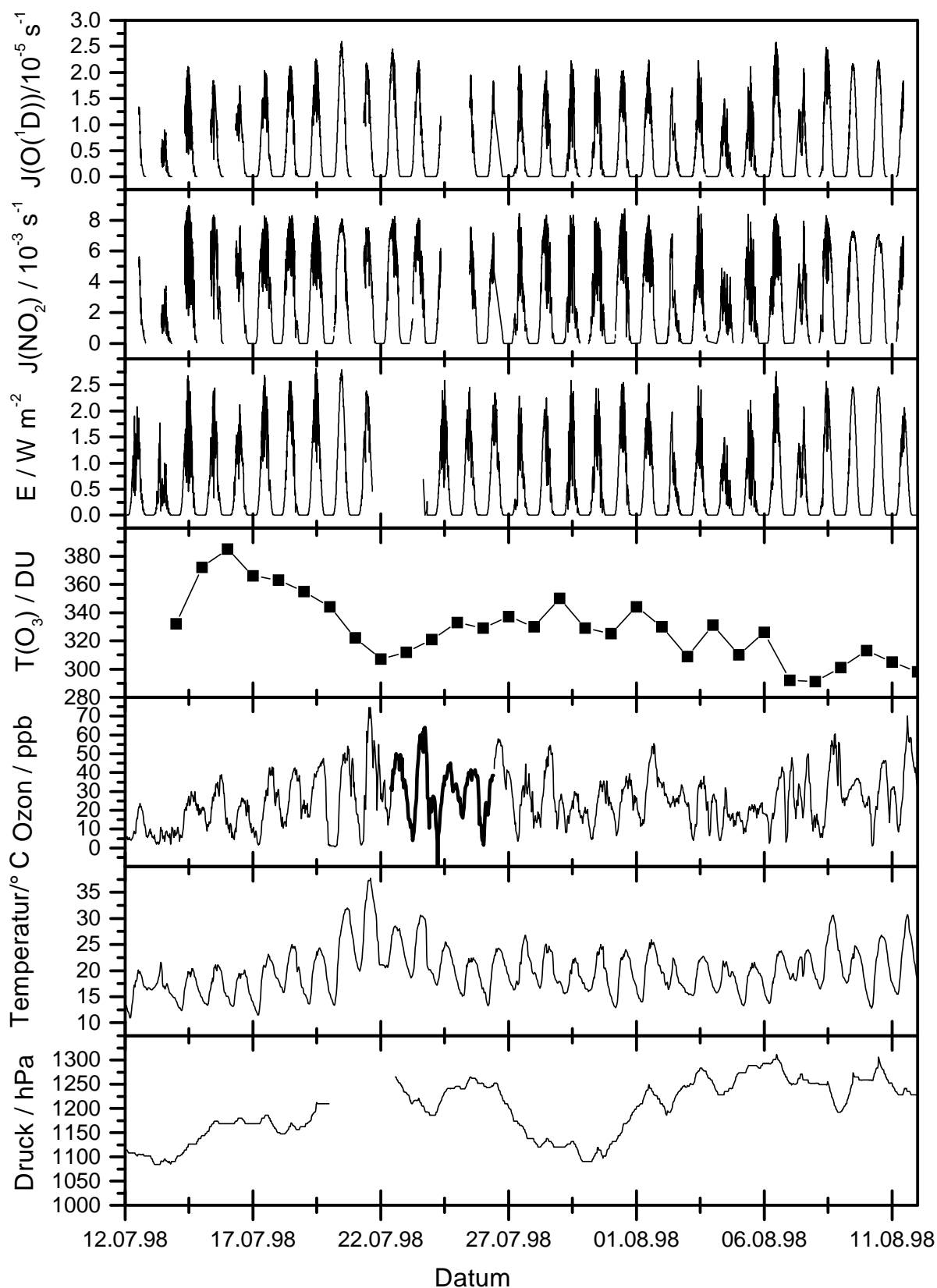


Abbildung 5.2: Übersicht von Zeitreihen ausgewählter Meßgrößen über den Zeitraum 12.07. - 12.08.98 während der Meßkampagne BERLIOZ. Gezeigt sind (von oben nach unten) spektralradiometrisch bestimmte Photolysefrequenzen $J(O^1D)$ und $J(NO_2)$, Bestrahlungsstärke $E(290 \leq \lambda \leq 322)$, Ozonsäulendichte $T(O_3)$, Ozonmischungsverhältnis, sowie Lufttemperatur T und -druck p .

Sonnenzenitwinkels, die im Mittel über den Zeitraum der Kampagne etwa gegen 11:10 UT eingenommen wurden und deren Werte zwischen 30° (12.07.98) und 37° (11.08.98) lagen. Glatte Tagesgänge in Abbildung 5.2 kennzeichnen i.a. Situationen wolkenfreien Himmels (z.B. 20.07.98 und 10.08.98), während kurzzeitige Einbrüche der Meßwerte auf wechselnde Bewölkung hindeuten (z.B. 14.7.98). Auffälliges Merkmal in den Zeitreihen der Strahlungsdaten ist die starke Reduktion des Strahlungsniveaus am 13.07.98, ein Tag an dem die meiste Zeit vollständige Bedeckung des Himmels mit grauen Regenwolken und zeitweiliger Regen vorherrschte.

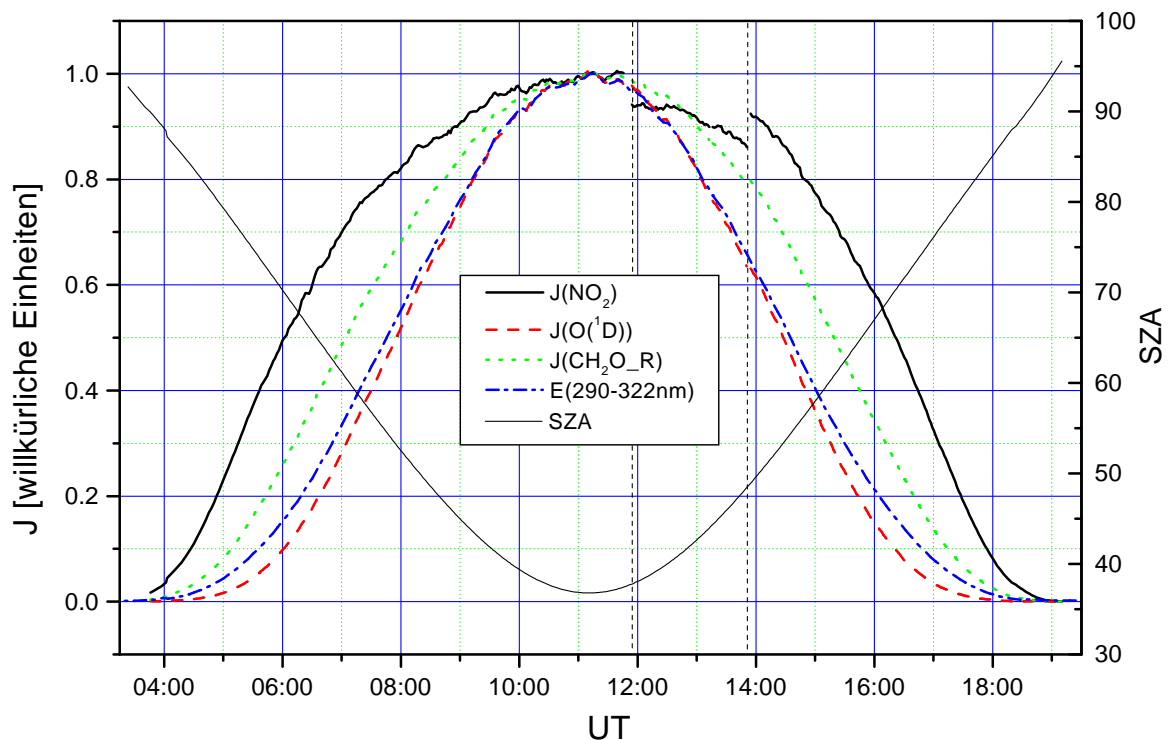


Abbildung 5.3: Gegenüberstellung der am 10.08.98 beobachteten relativen tageszeitabhängigen Variation der Photolysefrequenzen $J(\text{O}^1\text{D})$, $J(\text{NO}_2)$ und $J(\text{CH}_2\text{O}_R)$ und der im Bereich $290 \text{ nm} \leq \lambda \leq 322 \text{ nm}$ integrierten Bestrahlungsstärke E . Die Meßwerte der Strahlungsgrößen wurden auf eins bei minimalem Sonnenzenitwinkel normiert. Zusätzlich ist die Variation des Sonnenzenitwinkels eingezeichnet, dessen Minimum mit dem Maximum der Strahlungsintensität koinzidiert. An diesem Tag wurden annähernd wolkenlose Bedingungen vorgefunden. Der Einbruch von $J(\text{NO}_2)$ zwischen 11:55 und 13:50 UT ist auf die Abdeckung des unteren Halbraums durch eine schwarze Fläche zur Abschätzung des Strahlungsanteils von unten zurückzuführen.

Bei näherer Betrachtung der Tagesgänge der verschiedenen Strahlungsgrößen zeigen sich systematische Unterschiede in deren relativer Form. Abbildung 5.3 vergleicht den Tagesgang der Photolysefrequenzen $J(\text{O}^1\text{D})$, $J(\text{NO}_2)$ und $J(\text{CH}_2\text{O}_R)$ vom 10.8.98,

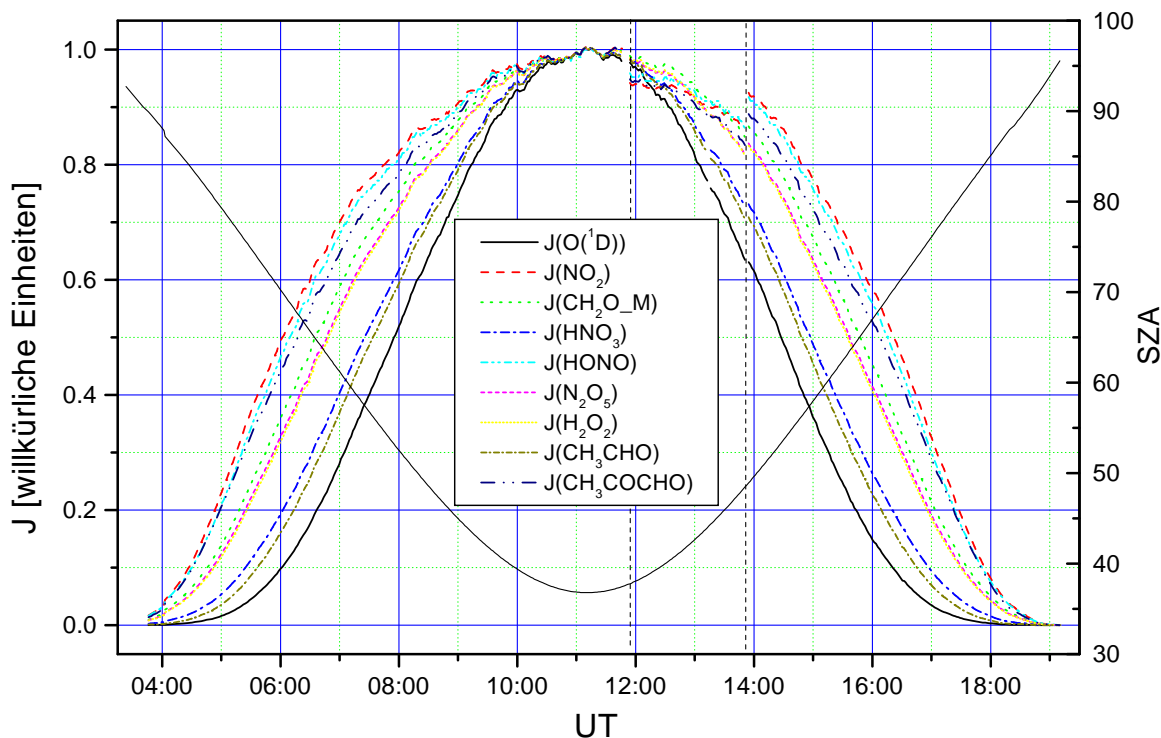


Abbildung 5.4: Gegenüberstellung der am 10.08.98 beobachteten relativen tageszeitabhängigen Variation der Photolysefrequenzen $J(O^1D)$, $J(NO_2)$, $J(HNO_3)$, $J(HONO)$, $J(N_2O_5)$, $J(H_2O_2)$, $J(HCHO_M)$, $J(CH_3CHO)$ und $J(CH_3COCHO)$. Die Meßwerte der Strahlungsgrößen wurden auf eins bei minimalem Sonnenzenitwinkel normiert. Zusätzlich ist die Variation des Sonnenzenitwinkels eingezeichnet. Die reduzierten Werte zwischen 11:55 und 13:50 UT beruhen auf der Abschattung der Strahlung von unten durch eine schwarze Fläche.

einem fast wolkenfreien Tag, normiert auf den jeweiligen Mittagswert. Die unterschiedlichen Photolysefrequenzen weisen unterschiedliche Formen der Tagesgänge auf. Photolysefrequenzen (wie $J(O^1D)$), die durch Strahlung im kurzwelligen UV-B bestimmt werden, haben den schmalsten Tagesgang, wogegen mit zunehmender Verlagerung der spektralen Verteilung des Produktes $\sigma(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \cdot F(\lambda)$ der Photolysefrequenz zu längeren Wellenlängen (z.B. $J(NO_2)$) (siehe Abb. 3.2) eine Verbreiterung des Tagesgangs beobachtet wird. Abbildung 5.4 zeigt den Tagesgang der beim Mittagmaximum auf eins normierten Photolysefrequenzen $J(O^1D)$, $J(NO_2)$, $J(HNO_3)$, $J(HONO)$, $J(N_2O_5)$, $J(H_2O_2)$, $J(HCHO_M)$, $J(CH_3CHO)$ und $J(CH_3COCHO)$. Die Halbwertsbreiten der Tagesgänge aller hier berechneten Photolysefrequenzen bewegen sich im Bereich zwischen der Halbwertsbreite von $J(O^1D)$ und der von $J(NO_2)$.

In der Zeit zwischen 11:55 und 13:50 UT ist deutlich eine Verminderung der Photolysefrequenz $J(NO_2)$ zu erkennen. In diesem Zeitraum war eine schwarze kreisförmige Fläche ($\varnothing = 30$ cm) direkt unterhalb der Kollektoren angebracht, um die vom Boden reflektierte

Strahlung abzuschatten und somit eine Abschätzung über den Anteil des aktinischen Flusses aus der unteren Hemisphäre im Vergleich zum aktinischen Fluß aus dem gesamten Raum (4π sr) zu bekommen. Deutlich wird, daß der vom Boden reflektierte prozentuale Anteil im UV-B deutlich geringer ist, als der Anteil im längerwelligen Bereich, da in der Photolysefrequenz $J(O^1D)$ kaum eine Verminderung sichtbar ist. Hierauf wird näher in Kapitel 5.2.1 eingegangen.

5.2.1 Bodenalbedo

Um eine Abschätzung über die Bodenalbedo am Meßort zu bekommen, der sich in 100 m Höhe über dem Boden befand, war am 10.08.98 in der Zeit zwischen 11:55 und 13:50 UT direkt unterhalb der Kollektoren eine schwarze Fläche ($\varnothing = 30$ cm) angebracht. Hierdurch wurde die Strahlung aus dem unteren Halbraum abgeschattet. In Abbildung 5.3 ist während dieser Zeit deutlich ein Einbruch von etwa 15% im Tagesgang der Photolysefrequenz von $J(NO_2)$ zu erkennen. $J(O^1D)$ hingegen wird durch die Abschattung des unteren Halbraums kaum reduziert. Die Bodenalbedo ist somit im UV-B fast vernachlässigbar, nimmt jedoch mit zunehmender Wellenlänge deutlich zu. Um einen angenäherten spektralen Verlauf der Bodenalbedo zu erhalten wurde folgendermaßen vorgegangen:

Die Albedo A_G ist über das Verhältnis der nach oben gerichteten Bestrahlungsstärke $E^\uparrow(\lambda)$ und der nach unten gerichteten Bestrahlungsstärke $E^\downarrow(\lambda)$ definiert:

$$A_G(\lambda) = \frac{E^\uparrow(\lambda)}{E^\downarrow(\lambda)}. \quad (5.1)$$

Die nach unten gerichtete Strahlungsflußdichte setzt sich zusammen aus dem direkten Anteil $E_{dir}(\lambda)$ und dem diffusen Anteil $E_{diff}(\lambda)$:

$$E^\downarrow(\lambda) = E_{dir}(\lambda) + E_{diff}(\lambda). \quad (5.2)$$

Der gemessene aktinischen Strahlungsfluß $F(\lambda)$ setzt sich aus dem direkten Anteil $F_{dir}(\lambda)$, dem diffusen Anteil aus der oberen Hemisphäre $F_{diff}(\lambda)$ und dem von unten reflektierten Anteil $F^\uparrow(\lambda)$ zusammen:

$$F(\lambda) = F_{dir}(\lambda) + F_{diff}(\lambda) + F^\uparrow(\lambda) \quad (5.3)$$

wobei

$$F^\downarrow(\lambda) = F_{dir}(\lambda) + F_{diff}(\lambda). \quad (5.4)$$

Für den direkten Anteil des aktinischen Flusses kann man annehmen (Madronich

[1987b]):

$$F_{dir}(\lambda) = \frac{E_{dir}(\lambda)}{\cos \theta_0} \quad (5.5)$$

Nimmt man zudem an, daß die diffuse Strahlung, isotrop verteilt ist und die Reflexion am Boden dem Lambert'schen Gesetz folgt, so erhält man aus der Integration der Gleichung (1.3) (Kapitel 1):

$$F_{diff}(\lambda) = 2 \cdot E_{diff}(\lambda) \quad (5.6)$$

$$F^\uparrow(\lambda) = 2 \cdot E^\uparrow(\lambda). \quad (5.7)$$

Setzt man Gleichungen (5.5) - (5.7) in Gleichung (5.1) ein, so erhält man:

$$A_G(\lambda) = \frac{F^\uparrow(\lambda)}{2 \cos \theta_0 F_{dir}(\lambda) + F_{diff}(\lambda)}. \quad (5.8)$$

Für einen Sonnenzenitwinkel von $\theta_0 = 60^\circ$ gilt dann:

$$A_G(\lambda) = \frac{F^\uparrow(\lambda)}{F_{dir}(\lambda) + F_{diff}(\lambda)} = \frac{F^\uparrow(\lambda)}{F^\downarrow(\lambda)}. \quad (5.9)$$

Aus den Messungen des aktinischen Flusses erhält man zum einen den aktinischen Fluß $F(\lambda)$ aus der gesamten Hemisphäre (4π sr), und mit Hilfe der schwarzen Fläche den Fluß $F^\downarrow(\lambda)$. Über

$$F^\uparrow(\lambda) = F(\lambda) - F^\downarrow(\lambda) \quad (5.10)$$

ergibt sich der aktinische Fluß aus der unteren Hemisphäre. Da aus den Messungen eine Aufspaltung von F^\downarrow in den direkten $F_{dir}(\lambda)$ und den diffusen Anteil $F_{diff}(\lambda)$ nicht möglich ist, wurde der Faktor in Gleichung (5.8) $2 \cos \theta_0 = 1$ gesetzt. Somit wurde die Albedo näherungsweise bestimmt mit:

$$A_G(\lambda) = \frac{F(\lambda) - F^\downarrow(\lambda)}{F^\downarrow(\lambda)} \quad (5.11)$$

Die Messungen, aus der die Albedo abgeschätzt wurde, fanden bei einem Sonnenzenitwinkel von $\approx 48^\circ$ statt. Der Faktor $2 \cos \theta_0$ beträgt für diesen Sonnenzenitwinkel 1.32. Die Albedo wird aus der Näherung $2 \cos \theta_0 = 1$ folglich überschätzt. Der Fehler der sich daraus ergibt wurde aus den mit einem Modell berechneten Flüssen $F_{dir}(\lambda)$, $F^\downarrow(\lambda)$ und $F^\uparrow(\lambda)$ auf 10 % bei $\lambda = 300$ nm bis zu 25 % bei $\lambda = 660$ nm abgeschätzt. Abbildung 5.5 zeigt die aus den Messungen des aktinischen Flusses auf dem Gebäude der Charité mit Gleichung (5.11) bestimmte Albedo. Sie zeigt eine deutliche Wellenlängenabhängigkeit. Während im UV-B Bereich die Reflektivität des Bodens fast zu vernachlässigen ist, was auch aus Abbildung 5.3 hervorgeht, steigt sie für $325 \text{ nm} < \lambda < 380 \text{ nm}$ stark an. Für Wellenlängen

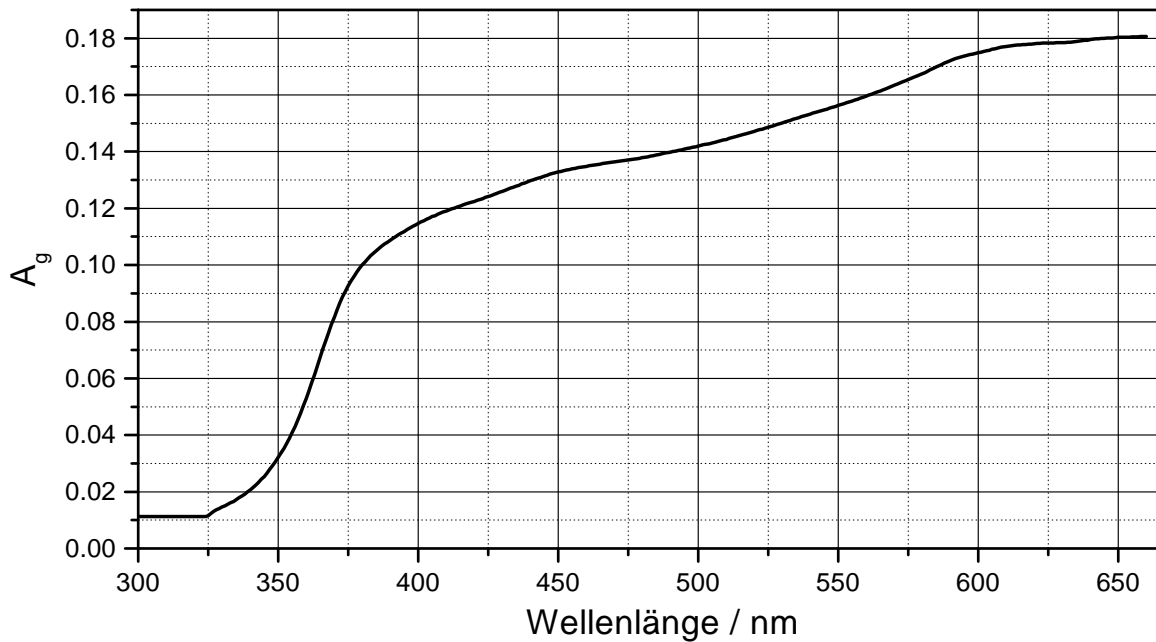


Abbildung 5.5: Aus den Messungen auf dem Charité-Gebäude abgeleitete spektrale Bodenalbedo A_G .

größer 380 nm nimmt sie weiterhin kontinuierlich zu, jedoch mit geringerer Steigung. Die Albedo der Stadt setzte sich zusammen aus Beton, roten Hausdächern, teilweise Bäumen und Asphalt. Die berechnete Albedo liegt in der Größenordnung zwischen der aus Messungen bestimmten Albedo von Beton (Feister und Grewe [1995]), roten Steinen, Asphalt (Webb et al. [2000]) und verschiedener Baumarten (Bowker et al. [1985]).

5.3 Vergleich mit anderen Meßdaten

Während der BERLIOZ-Kampagne wurden neben dem aktinischen Spektralradiometer SRM auf dem Charité-Gebäude auch an anderen Meßstationen Photolysefrequenzen bestimmt. An der Meßstation Pabsthum im Nordwesten von Berlin (Abb. 5.1) waren zwei $J(\text{NO}_2)$ Filtrerradiometer und ein $J(\text{O}^1\text{D})$ Filtrerradiometer aufgebaut. Sie besitzen als optisches Einlaßsystem eine Anordnung mehrerer konzentrischer Quarzglaskuppeln, die durch Sandstrahlung mattiert als Vielfachstreusystem wirken.

Dieses Streukuppelsystem leitet die eintretenden Photonen der solaren Strahlung über einen Quarzstablichtleiter auf ein Nachweissystem, welches aus einer Kombination von optischen Filtern und einem strahlungsempfindlichen Detektor, meist einem Photomultiplier besteht. Durch eine geeignete Wahl der Filter/Detektor-Kombination wird versucht, eine möglichst genaue Übereinstimmung der relativen spektralen Empfindlichkeit des Filtrerradiometers mit dem Wirkungsspektrum $\sigma(\lambda) \cdot \phi(\lambda)$ des zu betrachtenden Photodisso-

zationsprozesses zu erzielen. In diesem Fall ist das unter Einwirkung solarer Strahlung detektierte Signal des Filtrerradiometers proportional zu der zu untersuchenden atmosphärischen Photolysefrequenz, und das Instrument kann durch Vergleich mit einem absoluten Meßverfahren (z.B. der chemischen Aktinometrie) in Einheiten der Photolysefrequenz [s^{-1}] kalibriert werden (siehe Junkermann et al. [1989]; Brauers und Hofzumahaus [1992]).

Abbildung 5.6 zeigt einen Vergleich der Tagesgänge von $J(\text{NO}_2)$ zweier Tage gemessen mit Filtrerradiometern an den Meßstationen Pabsthum (nordwestlich von Berlin) und Blossin (südöstlich von Berlin) mit den mit dem SRM gemessenen Werten auf der Charité in der Innenstadt von Berlin. Die Meßstationen sind in Abbildung 5.1 eingezeichnet, die Entfernung von der Charité zu diesen Stationen beträgt etwa 50 km. In den wolkenfreien Zeiten am 20.07.98, zeigen alle drei Geräte eine relativ gute Übereinstimmung. Sobald jedoch Wolken den Himmel bedecken, treten große Unterschiede zwischen den einzelnen Standorten auf, wie an den Tagesgängen vom 02.08.98 deutlich zu sehen ist. Dies ist auf die starke zeitliche und räumliche Variabilität der Bewölkung zurückzuführen und nicht auf Unsicherheiten der Meßgeräte. Dadurch sind an bewölkten Tagen gemessene Werte der Photolysefrequenzen an einem Ort nicht übertragbar auf andere Orte und ein Vergleich der verschiedenen Stationen an bewölkten Tagen wird unmöglich. Die Steigungen der angepaßten Geraden, welche die Abweichungen der beiden Geräte voneinander beschreiben, betragen für $J(\text{O}^1\text{D})$ 0.92 und für $J(\text{NO}_2)$ 1.03. Die Geräte stimmen somit innerhalb der Fehlergrenzen der Geräte (Filtrerradiometer $\pm 7\%$, SRM $\pm 7\%$) überein. Be-

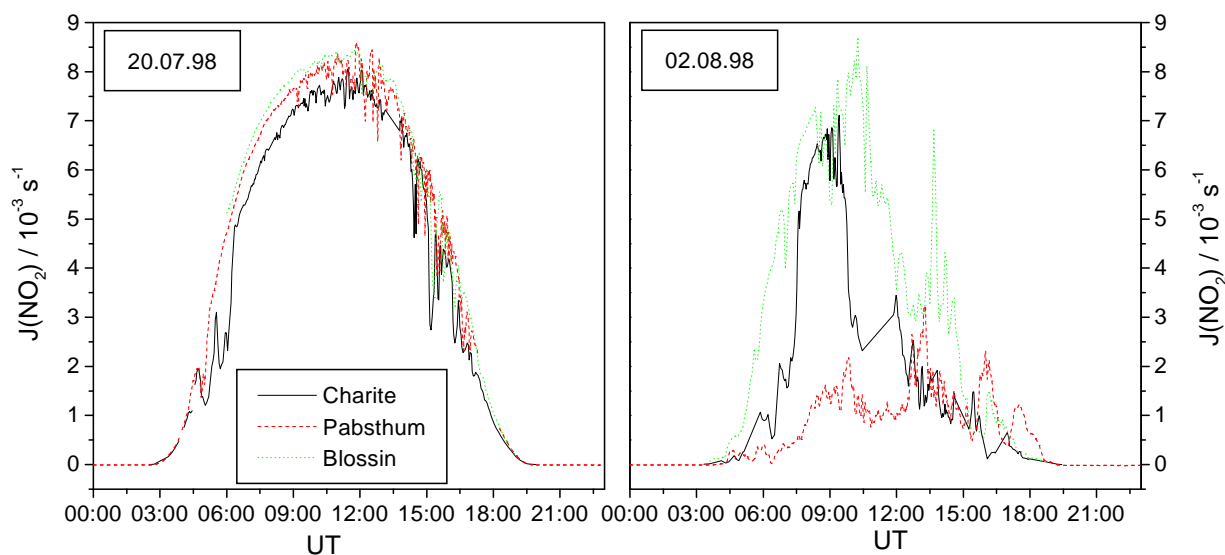


Abbildung 5.6: Tagesgänge vom 20.07.98 und 02.08.98 von $J(\text{NO}_2)$ an den drei Meßstationen Charité (Berlin Mitte), Pabsthum (nordwestlich von Berlin) und Blossin (südöstlich von Berlin) (siehe auch Abb. 5.1).

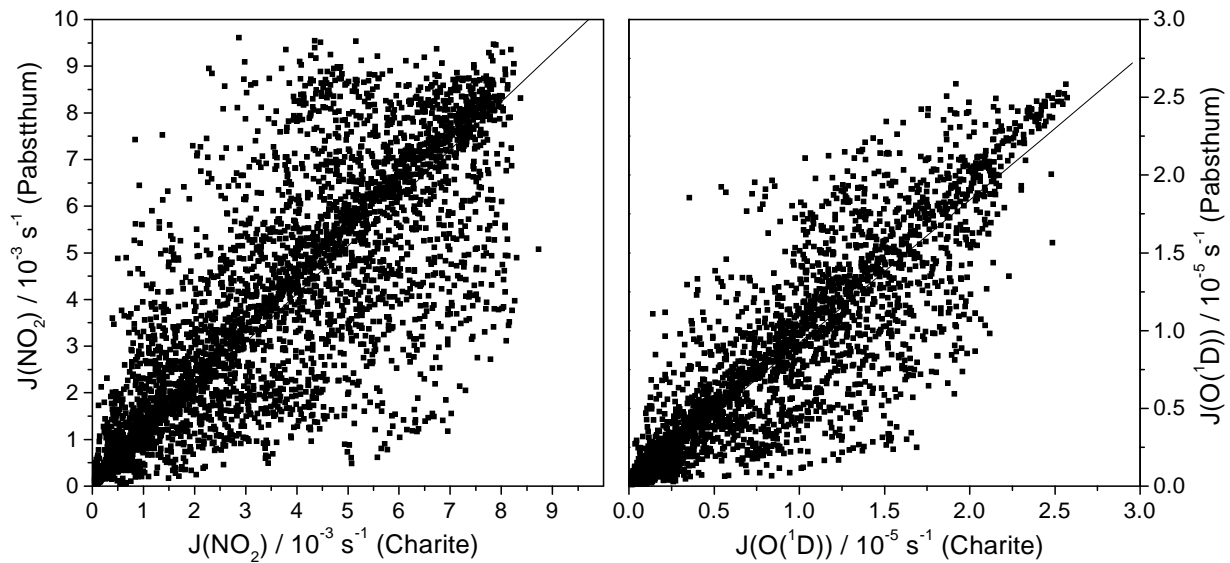


Abbildung 5.7: Korrelationsauftragung der während der gesamten Meßkampagne in Pabsthum gemessenen Werte der Photolysefrequenzen $J(\text{NO}_2)$ (links) und $J(\text{O}^1\text{D})$ (rechts) gegen die zeitgleich auf der Charité bestimmten.

trachtet man die Korrelation der Photolysefrequenzen von $J(\text{O}^1\text{D})$ und $J(\text{NO}_2)$ zwischen der Meßstation Pabsthum - $J(\text{O}^1\text{D})$ wurde auch mit einem Filterradiometer gemessen - und der Meßstation Charité (Abb. 5.7) so zeigt sich bei der Photolysefrequenz $J(\text{NO}_2)$ eine deutlich stärkere Streuung der Daten als bei $J(\text{O}^1\text{D})$. Aus einer durch den Ursprung gezwungenen Geradenanpassung erhält man für $J(\text{NO}_2)$ einen Korrelationskoeffizient von $r^2 = 0.81$, während man für $J(\text{O}^1\text{D})$ einen Korrelationskoeffizient von $r^2 = 0.90$ erhält. Trotz einer größeren Meßungenauigkeit von $J(\text{O}^1\text{D})$ beider Geräte (FR 15%, SRM 10%-15% siehe Kapitel 2.2) ist die Korrelation der Photolysefrequenz von $J(\text{O}^1\text{D})$ zwischen den beiden Meßstationen besser als die von $J(\text{NO}_2)$. Dies gibt einen Hinweis darauf, daß der Einfluß der Bewölkung unterschiedlich auf die verschiedenen Photolysefrequenzen ist. In diesem Fall scheint es, daß $J(\text{NO}_2)$ stärker von der Bewölkung beeinflusst wird als $J(\text{O}^1\text{D})$.

5.4 Vergleich mit Literaturdaten

Infolge der hohen zeitlichen und räumlichen Variabilität des solaren Strahlungsflusses ist der Vergleich gemessener Datensätze von Photolysefrequenzen schwierig, wenn die Messungen nicht zeitgleich am selben Ort durchgeführt wurden. Beschränkt man den Vergleich jedoch auf Daten, die in Bodennähe unter wolkenfreien Bedingungen gewonnen wurden, so sollten sich auch verschiedene Datensätze unter Berücksichtigung ihrer Haupteinflussfaktoren sinnvoll miteinander vergleichen lassen.

5.4.1 Photolysefrequenz $J(\text{O}^1\text{D})$

Die wesentlichen Einflußfaktoren für die Ozonphotolyse im UV sind der Sonnenzenitwinkel θ_0 und die vertikale Ozonsäulendichte $T(\text{O}_3)$. Diese bestimmen das Ausmaß der Absorption kurzwelliger UV-B-Strahlung beim Durchtritt der solaren Strahlung durch die Atmosphäre, und somit die für die Photolyse bodennahen Ozons zur Verfügung stehende Strahlungsintensität. Um den Einfluß unterschiedlicher Zenitwinkel und Ozonsäulendichten auf die beobachteten Meßwerte von $J(\text{O}^1\text{D})$ zu eliminieren, und die Datensätze unterschiedlicher Meßsituationen vergleichbar zu machen, hat sich die Auftragung von Meßwerten der Ozonphotolysefrequenz $J(\text{O}^1\text{D})$ als Funktion der effektiv wirksamen Ozonsäulendichte $T_{\text{eff}}(\text{O}_3)$ etabliert. Dabei ist $T_{\text{eff}}(\text{O}_3)$ als Produkt aus vertikaler Ozonsäulendichte $T(\text{O}_3)$ und dem Luftmassenfaktor m (angenähert mit $1/\cos\theta_0$) definiert:

$$T_{\text{eff}}(\text{O}_3) = T(\text{O}_3) \cdot \frac{1}{\cos\theta_0}. \quad (5.12)$$

Dabei wird angenommen, daß in Höhen oberhalb 25 km der Anteil direkter Strahlung am abwärts gerichteten Strahlungsfluß überwiegt (vergleiche z.B. Herman und Mentall [1982]) und der Großteil der Absorption solarer UV-Strahlung beim Durchtritt der direkten Komponente der abwärts gerichteten solaren Strahlung im Bereich der stratosphärischen Ozonschicht erfolgt. Denn nur in diesem Fall skaliert sich die effektive Absorptionsweglänge der solaren Strahlung beim Durchtritt durch die Atmosphäre mit dem Luftmassenfaktor.

Daß die in Bodennähe beobachteten Werte von $J(\text{O}^1\text{D})$ diese Annahmen weitgehend bestätigen, kann Abbildung 5.8 entnommen werden. Dort werden Datensätze der Photolysefrequenz $J(\text{O}^1\text{D})$ verglichen, die zu unterschiedlichen Zeiten an verschiedenen Orten mit unterschiedlichen Meßgeräten ermittelt wurden. Hofzumaha et al. [1992] verwendeten ein kalibriertes Filterradiometer der in Abschnitt 5.3 beschriebenen Art für Messungen der Ozonphotolysefrequenz im Rahmen einer Schiffskampagne auf dem Atlantischen Ozean. Aus den Messungen unter wolkenfreien Bedingungen entwickelten diese Autoren eine Parametrisierung der Ozon-Photolysefrequenz als Funktion der effektiven Ozonsäulendichte für die Bedingungen geringer Aerosolbelastung und für Meeresniveau. Dagegen wurden die der Parametrisierung von Shetter et al. [1996] zugrunde liegenden chemisch-aktinometrischen Messungen in einer Höhe von 3.5 km über NN am Mauna Loa Observatorium auf Hawaii durchgeführt. Sowohl der Datensatz von Hofzumaha et al. [1992] als auch der Datensatz von Shetter et al. [1996] beinhalten nur den Strahlungsbeitrag aus der oberen Hemisphäre (2π sr). Da der reflektierte Anteil der Strahlung im UV-B-Bereich bei den Messungen auf der Charité sehr gering ist ($< 2\%$), können die Datensätze ohne größere Fehler verglichen werden. Unterschiede zwischen den wolkenfreien Daten des SRM sind auf unterschiedliches Aerosol an verschiedenen Tagen zurückzuführen. Die Abweichungen aller wolkenfreier Meßdaten während der Kampagne BERLIOZ zu der Pa-

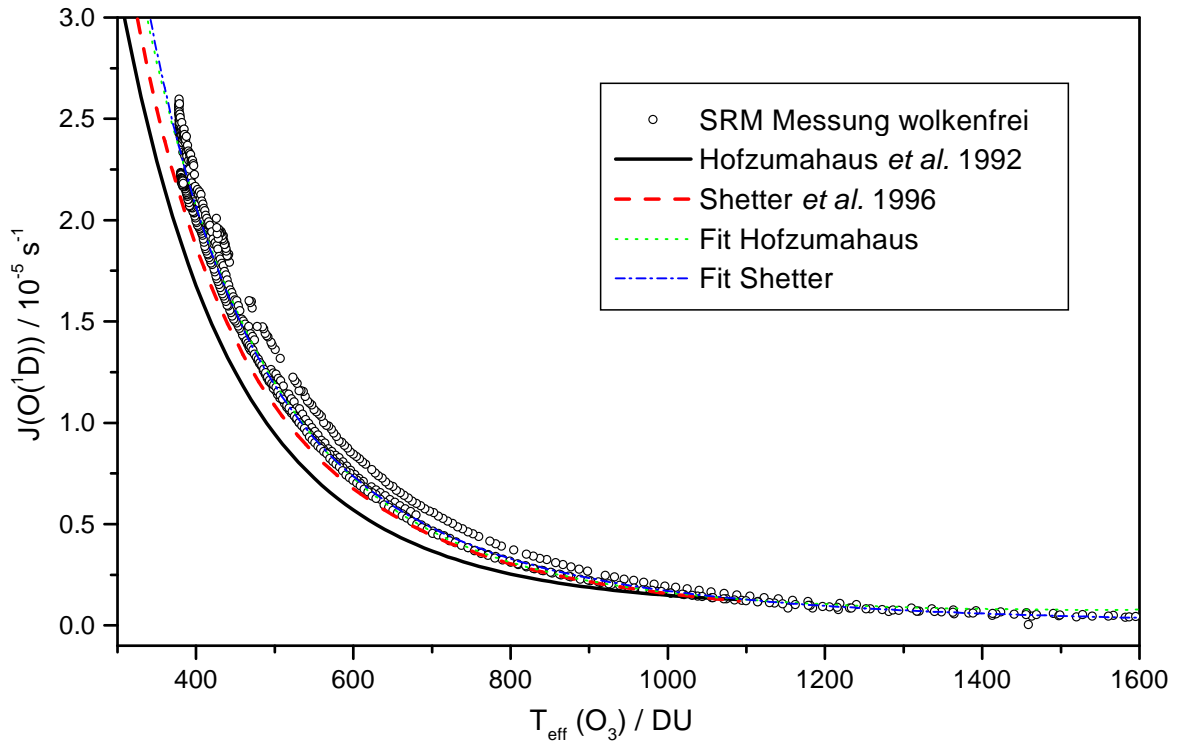


Abbildung 5.8: Vergleich von unter wolkenfreien Bedingungen beobachteten Werten der Ozonphotolysefrequenz $J(\text{O}^1\text{D})$ als Funktion der effektiven Ozonsäulendichte $T_{\text{eff}}(\text{O}_3)$. Während der BERLIOZ-Kampagne aufgenommene nahezu wolkenfreie Werte des SRM der Tage 20.7., 31.7. und 10.08.98 (offene Kreise); Parametrisierungsfunktionen von Hofzumahaus et al. [1992] (durchgezogene Linie) und von Shetter et al. [1996] (gestrichelte Linie). Außerdem eingezeichnet sind die Funktionen von Hofzumahaus et al. [1992] und von Shetter et al. [1996] angepaßt an die Meßwerte dieser Arbeit (gepunktete und strichgepunktete Linie).

Parametrisierungsfunktion von Hofzumahaus et al. [1992] liegen für $31^\circ < \theta_0 < 70^\circ$ zwischen 5% und 30%, die Abweichungen von der Parametrisierungsfunktion von Shetter et al. [1996] liegen für den gleichen Sonnenzenitwinkelbereich zwischen 3% und 20%. Werden die beiden Parametrisierungsfunktion an die Meßdaten des SRM angepaßt, so erhält man für die Parametrisierungsfunktion von Hofzumahaus et al. [1992]

$$J(\text{O}^1\text{D}) = \exp[-8.089 - 7.74 \cdot 10^{-3} \cdot T_{\text{eff}}(\text{O}_3) + 2.5 \cdot 10^{-6} \cdot [T_{\text{eff}}(\text{O}_3)]^2] \quad (5.13)$$

und für die Parametrisierungsfunktion von Shetter

$$\ln[J(\text{O}^1\text{D})] = -8.6613 + 1.6995 \cdot \ln[T_{\text{eff}}(\text{O}_3)] - 0.3429 \cdot (\ln[T_{\text{eff}}(\text{O}_3)])^2. \quad (5.14)$$

Die verschiedenen Datensätze stimmen innerhalb der Unsicherheiten der verschiedenen Meßgeräte gut überein. Dies weist auf eine gute Übereinstimmung der Absolutkali-

brationen der unterschiedlichen Meßtechniken zur Bestimmung von $J(O^1D)$ hin, was den zuverlässigen Zugang zu Messungen dieser wichtigen atmosphärisch-chemischen Größe sicherstellt. Weiterhin läßt sich schließen, daß die Photolysefrequenz $J(O^1D)$ unter den Bedingungen wolkenfreien Himmels in Bodennähe und bei niedriger Bodenalbedo in hohem Maße durch den Sonnenzenitwinkel und die Ozonsäulendichte bestimmt wird. Die Parametrisierungsfunktionen von Hofzumahaus et al. [1992] und Shetter et al. [1996] beschreiben die Abhängigkeit der Ozonphotolysefrequenz von der effektiven Ozonsäule bei wolkenfreien Bedingungen annäherungsweise gut, wobei diese Funktionen im Vergleich zu den experimentellen Daten des SRM während BERLIOZ eher eine zu geringe Abschätzung liefern.

5.4.2 Photolysefrequenz $J(NO_2)$

Abbildung 5.9 zeigt den Vergleich publizierter Datensätze von $J(NO_2)$ mit Messungen im Rahmen dieser Arbeit. Da $J(NO_2)$ nur unwesentlich durch die veränderliche Absorption solarer UV-B-Strahlung durch stratosphärisches Ozon betroffen ist (siehe Abb. 3.2), wird in der Literatur allgemein die Variation des Sonnenzenitwinkels als Haupteinflußfaktor betrachtet. Dementsprechend wurde in Abbildung 5.9 die Auftragung in Abhängigkeit des Sonnenzenitwinkels θ_0 vorgenommen. Dickerson et al. [1982] und Parrish et al. [1983] verwendeten chemische Aktinometer zur Messung von $J(NO_2)$, wobei nur die Strahlung aus der oberen Hemisphäre (2π sr) berücksichtigt wurde. Die Werte von Dickerson et al. [1982] wurden in Colorado in Boulder (1.8 km über NN) und Niwot Ridge (3.0 km über NN), die von Parrish et al. [1983] in einer Meßstation in den Bergen (3.0 km über NN) in Colorado aufgenommen. Beide Autoren geben folgende Parametrisierungsfunktion an, die an ihre Daten angepaßt wurde:

$$J(NO_2) = a \cdot \exp b \cdot \sec\theta_0 \quad (5.15)$$

Obwohl die Daten des SRM die Strahlung aus der gesamten Hemisphäre (4π sr) beinhalten, liegen die Daten deutlich niedriger, als die Daten von Dickerson et al. [1982] und Parrish et al. [1983]. Die Abweichungen der Daten des SRM von den Daten von Dickerson et al. [1982] sind für Sonnenzenitwinkel $\theta_0 < 65^\circ$ kleiner 16%. Die Abweichungen zu den Daten von Parrish et al. [1983] hingegen betragen für $\theta_0 < 65^\circ$ bis zu 30%, für größere Sonnenzenitwinkel ($\theta_0 < 75^\circ$) erreichen die Abweichung 40%. Dies könnte durch den Einfluß des Aerosols erklärt werden. Die Meßstationen von Dickerson et al. [1982] und von Parrish et al. [1983] liegen in ruralen Gebieten mit nur geringer Aerosolbelastung. In der Innenstadt von Berlin dagegen kann die Aerosolbelastung, besonders der Anteil an absorbierenden Rußpartikeln, deutlich größer sein, was zu einer Reduzierung der Photolysefrequenz $J(NO_2)$ führt (Früh et al. [2001]; Dickerson et al. [1997]) (siehe auch Abschnitt 5.6). Das Aerosol hätte jedoch auch Einfluß auf die Photolysefrequenz $J(O^1D)$. Im Be-

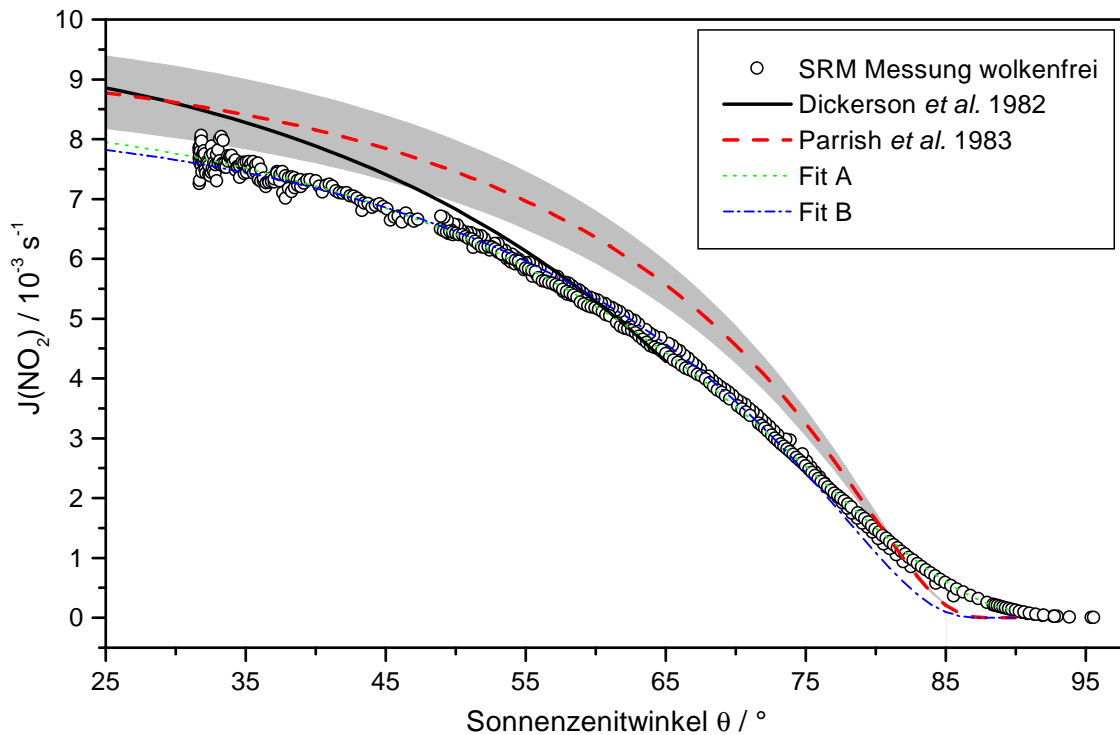


Abbildung 5.9: Vergleich von unter wolkenfreien Bedingungen beobachteten Werten der Photolysefrequenz $J(\text{NO}_2)$ als Funktion der effektiven Ozonsäulendichte $T_{\text{eff}}(\text{O}_3)$. Während BERLIOZ aufgenommene nahezu wolkenfreie Werte des SRM der Tage 20.07., 31.07. und 10.08.98 (offene Kreise); Parametrisierungsfunktionen von Dickerson et al. [1982] (durchgezogene Linie) und von Parrish et al. [1983] (gestrichelte Linie). Der grau hinterlegte Bereich spiegelt den Bereich der Ungenauigkeit von 7% der Parametrisierungsfunktion von Parrish et al. [1983] wieder. Außerdem eingezeichnet sind zwei Funktionen, die an die Meßwerte des SRM angepaßt wurden. Fit A ist eine Parametrisierungsfunktion die denen von Dickerson et al. [1982] und Parrish et al. [1983] entspricht, Fit B ist die Funktion Gl. 5.16.

reich des UV-B überwiegt jedoch die optische Dicke des Ozons der optischen Dicke des Aerosols. Dadurch tritt bei $J(\text{O}^1\text{D})$ der Aerosoleffekt durch den starken Einfluß der Ozonsäulendichte in den Hintergrund.

Die Parametrisierungsfunktion (5.15) wurde an die wolkenfreien Daten des SRM angepaßt. Die erhaltenen Parameter, sowie die Parameter von Dickerson et al. [1982] und von Parrish et al. [1983] sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Die Parametrisierung (5.15) beschreibt die Meßwerte des SRM im Bereich $\theta_0 < 70^\circ$ zwar gut, für größere Sonnenzenitwinkel werden die Abweichungen zu den Meßwerten jedoch sehr groß (siehe Abb. 5.9 Fit A). Deshalb wurde zur Anpassung an die Daten folgende Funktion gewählt, die den Verlauf von $J(\text{NO}_2)$ besser beschreibt:

Tabelle 5.1: Parameter a und b der Parametrisierungsfunktion (5.15).

Parameter	Dickerson et al. [1982]	Parrish et al. [1983]	Diese Arbeit
a	0.0167	0.01305	0.01249
b	-0.575	-0.360	-0.4242

$$J(\text{NO}_2) = \frac{a_1 - a_2}{1 + (\cos \theta_0/x)^p} + a_2 \quad (5.16)$$

Bei der Anpassung dieser Funktion an die Meßdaten in Abbildung 5.9 ergaben sich folgende Parameter: $a_1 = 1.3 \cdot 10^{-4}$, $a_2 = 0.01611$, $x = 0.57488$, $p = 1.66777$.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sowohl die Photolysefrequenz $J(\text{O}^1\text{D})$ als auch $J(\text{NO}_2)$ gute Übereinstimmung mit Literaturwerten zeigen, sofern Aerosoleffekte von 10-20% angenommen werden. Um noch vorhandene Diskrepanzen zu erklären und den Einfluß des Aerosols und anderer atmosphärischer Faktoren zu verstehen, sind weitere Feldmessungen und Modelluntersuchungen nötig.

5.5 Einfluß atmosphärischer Parameter auf Photolysefrequenzen

Die in Abschnitt 5.2 gezeigten systematischen Unterschiede der zenitwinkelabhängigen Variation unterschiedlicher Photolysefrequenzen (vgl. Abb. 5.3 und 5.4) kann bei Betrachtung der spektralen Information, die in Form der Meßspektren des aktinischen Strahlungsflusses vorliegt, verstanden werden.

Dazu wird die unterschiedliche tageszeit- bzw. sonnenzenitwinkelabhängige Variation der Strahlungsintensität in unterschiedlichen Spektralbereichen betrachtet. Abbildung 5.10 zeigt exemplarisch drei am 10.08.98 unter wolkenfreien Bedingungen bei unterschiedlichen Sonnenzenitwinkeln aufgezeichnete Spektren des aktinischen Strahlungsflusses $F(\lambda)$. Man erkennt, daß der Bereich des Spektrums, der durch die Absorption des stratosphärischen Ozons beeinflusst wird (290 nm-330 nm; UV-B), mit der Änderung des Sonnenzenitwinkels θ eine Variation der Absolutintensität um mehrere Größenordnungen erfährt. Mit zunehmendem Sonnenzenitwinkel ergibt sich ein Anwachsen des geometrischen Lichtweges durch die Atmosphäre und somit eine Zunahme des effektiv wirksamen Absorptionpfades. Der Unterschied im längerwelligen Spektralbereich (330 nm-660 nm) zwischen einem Sonnenzenitwinkel von 37° und 80° beträgt im Gegensatz zum UV-B nur einen Faktor zwei bis fünf, da hier kein bzw. nur ein sehr geringer Einfluß der Ozonabsorption gegeben ist. Dieser Effekt wird in Abbildung 5.11 noch verdeutlicht. Hier ist das Verhält-

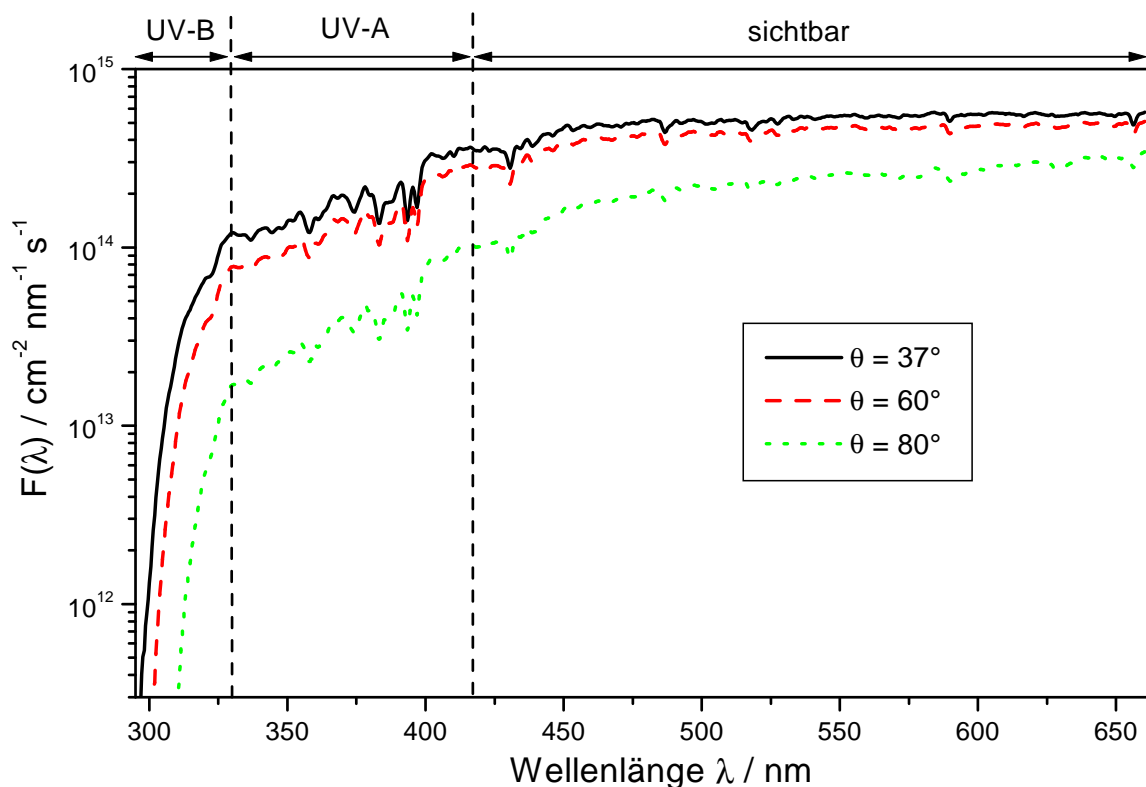


Abbildung 5.10: Meßspektren des aktinischen Strahlungsflusses $F(\lambda)$ bei drei verschiedenen Sonnenzenitwinkeln θ_0 . Im kurzwelligen Bereich, dem UV-B (290 nm-330 nm) erfolgt starke Absorption durch stratosphärisches Ozon. Im Bereich des UV-A (330 nm-420 nm) und im sichtbaren Bereich ist kein bzw. nur ein sehr geringer Einfluß durch Ozon gegeben. Die Spektren wurden am 10.08.98 unter wolkenfreien Bedingungen bei einer Ozonsäulendichte von 305 DU aufgenommen. In den Spektren sind teilaufgelöste Fraunhoferstrukturen erkennbar.

nis der Intensität des aktinischen Strahlungsflusses bei verschiedenen Sonnenzenitwinkeln $F(\lambda, \theta_0)$ und der Intensität des aktinischen Strahlungsflusses $F(\lambda, \theta_{\min})$ bei minimalem Sonnenzenitwinkel von $\theta_0 = 37^\circ$, gemessen am 10.08.98 unter wolkenfreien Bedingungen, aufgetragen. Mit zunehmendem Sonnenzenitwinkel nimmt die Intensität im Bereich des UV-B deutlich stärker ab als im längerwelligen Spektralbereich.

Vergleicht man die Abbildungen 5.10 und 5.11 mit der in Abbildung 3.2 dargestellten spektralen Verteilung des Produktes $\sigma(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \cdot F(\lambda)$ unterschiedlicher Photolyseprozesse, dann erkennt man, daß für den Vergleich unterschiedlicher Photolyseprozesse bei festen Werten des Sonnenzenitwinkels θ_0 eine unterschiedliche relative Gewichtung der spektralen Verteilung von UV-B und längerwelliger Strahlung innerhalb der Photodissoziationsspektren erfolgt. Durch die Änderung der spektralen Position der UV-B-Kante in Abhängigkeit vom Zenitwinkel ergibt sich auch für den Vergleich der relativen Beiträge von

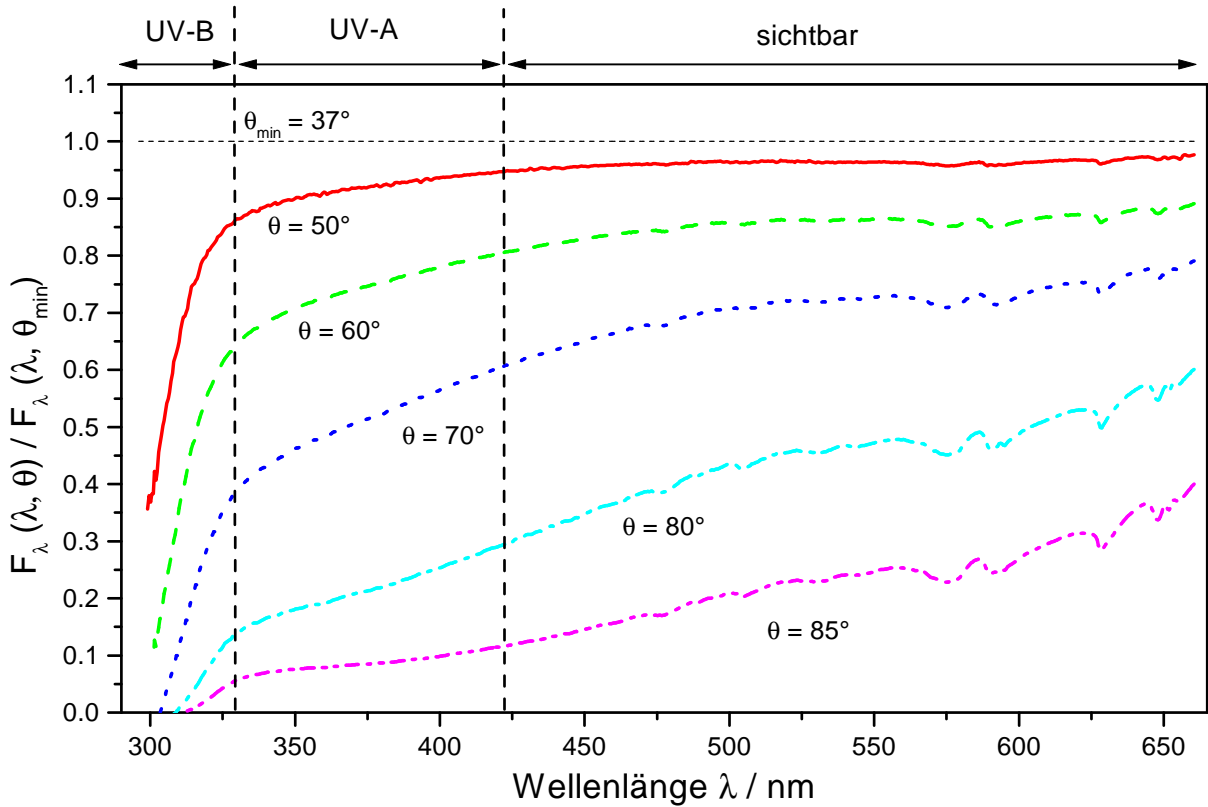


Abbildung 5.11: Zenitwinkelabhängigkeit der spektralen Verteilung des Quotienten $F(\lambda, \theta_0)/F(\lambda, \theta_{\min})$ aus der bei verschiedenen Sonnenzenitwinkeln beobachteten Intensität des aktinischen Strahlungsflusses im Verhältnis zu der zum Zenitwinkelminimum beobachteten Intensität. Die Spektren wurden am 10.08.98 ($\theta_{\min} = 37^\circ$) aufgezeichnet.

UV-B und längerwelliger Strahlung zum Produkt $\sigma(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \cdot F(\lambda)$ eines gegebenen Prozesses bei verschiedenen Werten des Sonnenzenitwinkels (und somit auch der Tageszeit) diese Gewichtung in unterschiedlichem Ausmaß. Dies wird aus dem Vergleich des Produktes $\sigma(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \cdot F(\lambda)$ bei verschiedenen Sonnenzenitwinkeln der Photolysefrequenzen $J(\text{O}^1\text{D})$ und $J(\text{NO}_2)$ (Abb. 5.12) deutlich. Während das Produkt von O^1D von einem Sonnenzenitwinkel von 37° auf 60° drastisch reduziert wird, wirkt sich bei NO_2 die Änderung des Sonnenzenitwinkels viel geringfügiger aus. Der Wert der Photolysefrequenz $J(\text{O}^1\text{D})$, der dem Integral des Produktes $\sigma(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \cdot F(\lambda)$ über den gesamten Wellenlängenbereich entspricht, beträgt bei einem Sonnenzenitwinkel $\theta_0 = 60^\circ$ nur noch 31% des Wertes von $\theta_0 = 37^\circ$. Bei einem Sonnenzenitwinkel von 80° ist das Produkt $\sigma(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \cdot F(\lambda)$ kaum größer null und der Wert von $J(\text{O}^1\text{D})$ beträgt nur noch 1.4% des Wertes von $\theta_0 = 37^\circ$. $J(\text{NO}_2)$ hingegen wird bei $\theta_0 = 60^\circ$ nur auf 74% des Wertes von $\theta_0 = 37^\circ$ reduziert und auch bei 80° ist der Verlauf des Produktes $\sigma(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \cdot F(\lambda)$ noch deutlich größer null. Der Wert von $J(\text{NO}_2)$ beträgt für $\theta_0 = 80^\circ$ immer noch 21% des Wertes von 37° .

Die in den Abbildungen 5.3 und 5.4 beobachtete unterschiedlich ausgeprägte Zenitwinkelabhängigkeit der verschiedenen Photolysefrequenzen ergibt sich somit als unmittelbare

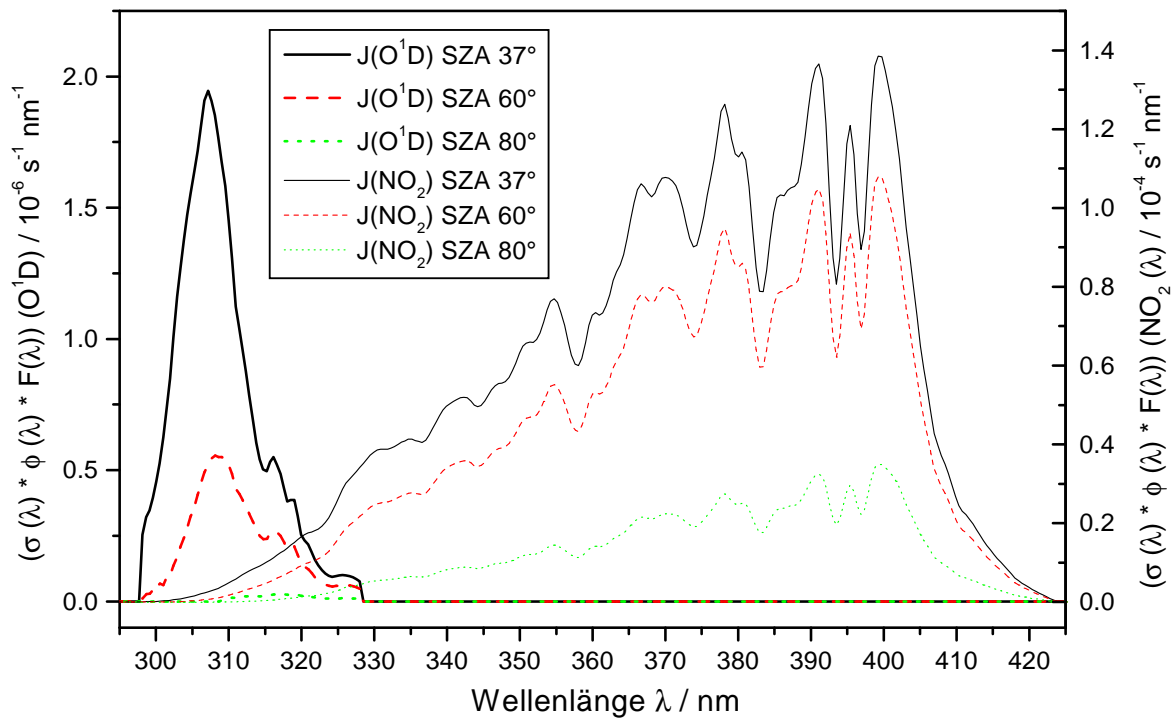


Abbildung 5.12: Zenitwinkelabhängigkeit der spektralen Verteilung des Produktes $\sigma(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \cdot F(\lambda)$ der Photolysereaktion $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_2$ und $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$. Für den aktinischen Fluß $F(\lambda)$ wurden die drei Spektren aus Abbildung 5.10 verwendet.

Folge der unterschiedlichen relativen Gewichtung der Spektralbereiche des UV-B und des langwelligeren Spektralbereichs. Die beobachteten unterschiedlichen Breiten der Tagesgänge unterschiedlicher Photolysefrequenzen ist systematisch und aus den Eigenschaften des Strahlungsfeldes $F(\lambda)$ erklärbar. Darüberhinaus bestätigen diese Beobachtungen die Ergebnisse aus Modellrechnungen verschiedener Photolysefrequenzen, aus denen eine vergleichbare Systematik der unterschiedlichen tageszeitabhängigen Variation verschiedener Photolysefrequenzen gefunden wird (vergleiche z.B. Lantz et al. [1996]). Der Quotient $F(\lambda, \theta_0)/F(\lambda, \theta_{\min})$ zeigt im Spektralbereich $\lambda > 570 \text{ nm}$ kleine Strukturen, die mit zunehmendem Sonnenzenitwinkel stärker werden. Diese Strukturen sind auf Absorptionen durch Wasserdampf in der Atmosphäre zurückzuführen. Durch die Zunahme des geometrischen Lichtweges durch die Atmosphäre mit steigendem Sonnenzenitwinkel nimmt die Absorption des Wasserdampfes zu, was sich dann im Verhältnis zweier Spektren unterschiedlicher Sonnenzenitwinkel bemerkbar macht. Diese Absorptionen spiegeln somit in gewisser Weise den Unterschied des Lichtweges der beiden Spektren wieder.

Die Absolutwerte aller berechneten Photolysefrequenzen von zwei Tagen sind in Abbildung 5.13 aufgetragen. Der Verlauf der Tagesgänge vom 10.08.98, einem wolkenfreien Tag zeigt deutlich die unterschiedliche Abhängigkeit vom Sonnenzenitwinkel in Form der Breite des Tagesganges. Der 06.08.98 war ein Tag mit durchbrochener Bewölkung, dies

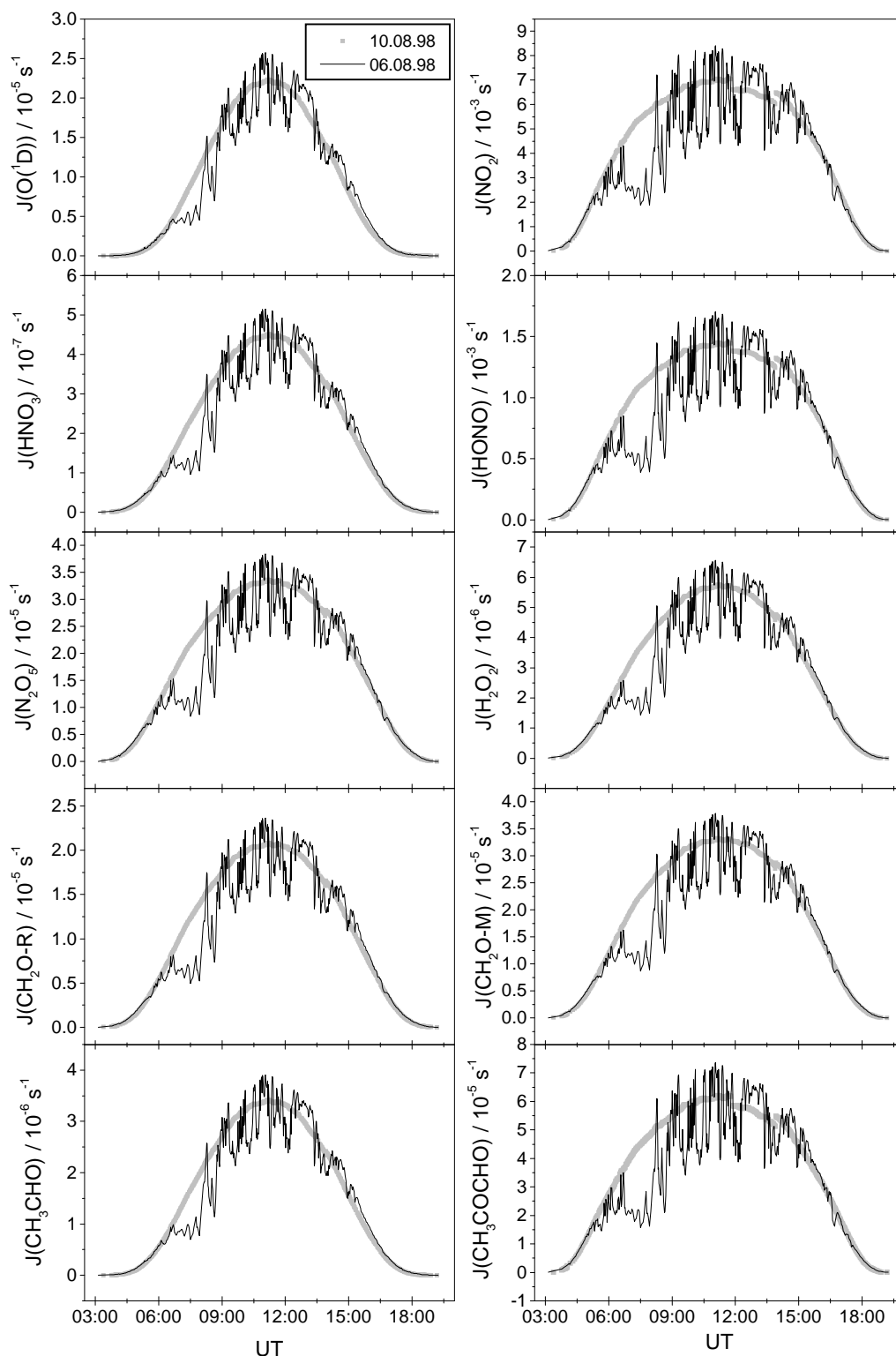


Abbildung 5.13: Meßwerte der Photolysefrequenzen von $J(O^1D)$, $J(NO_2)$, $J(HNO_3)$, $J(HONO)$, $J(N_2O_5)$, $J(H_2O_2)$, $J(HCHO-M)$, $J(CH_3CHO)$ und $J(CH_3COCHO)$ am 06.08.98 einem Tag mit durchbrochener Bewölkung und am 10.08.98 einem wolkenfreien Tag. Die reduzierten Werte am 10.08.98 zwischen 11:55 und 13:50 UT beruhen auf der Abschattung der Strahlung von unten durch eine schwarze Fläche.

macht sich in den starken Schwankungen der Intensitätswerte bemerkbar. Die Ursache der geringeren Werte am 10.08.98 ist zum einen der größere Sonnenzenitwinkel, der minimale Sonnenzenitwinkel am 10.08.98 ist 36.8° , am 06.08.98 hingegen 35.7° . Hinzu kommen Effekte der Bewölkung, welche in Abschnitt 5.7 noch näher diskutiert werden.

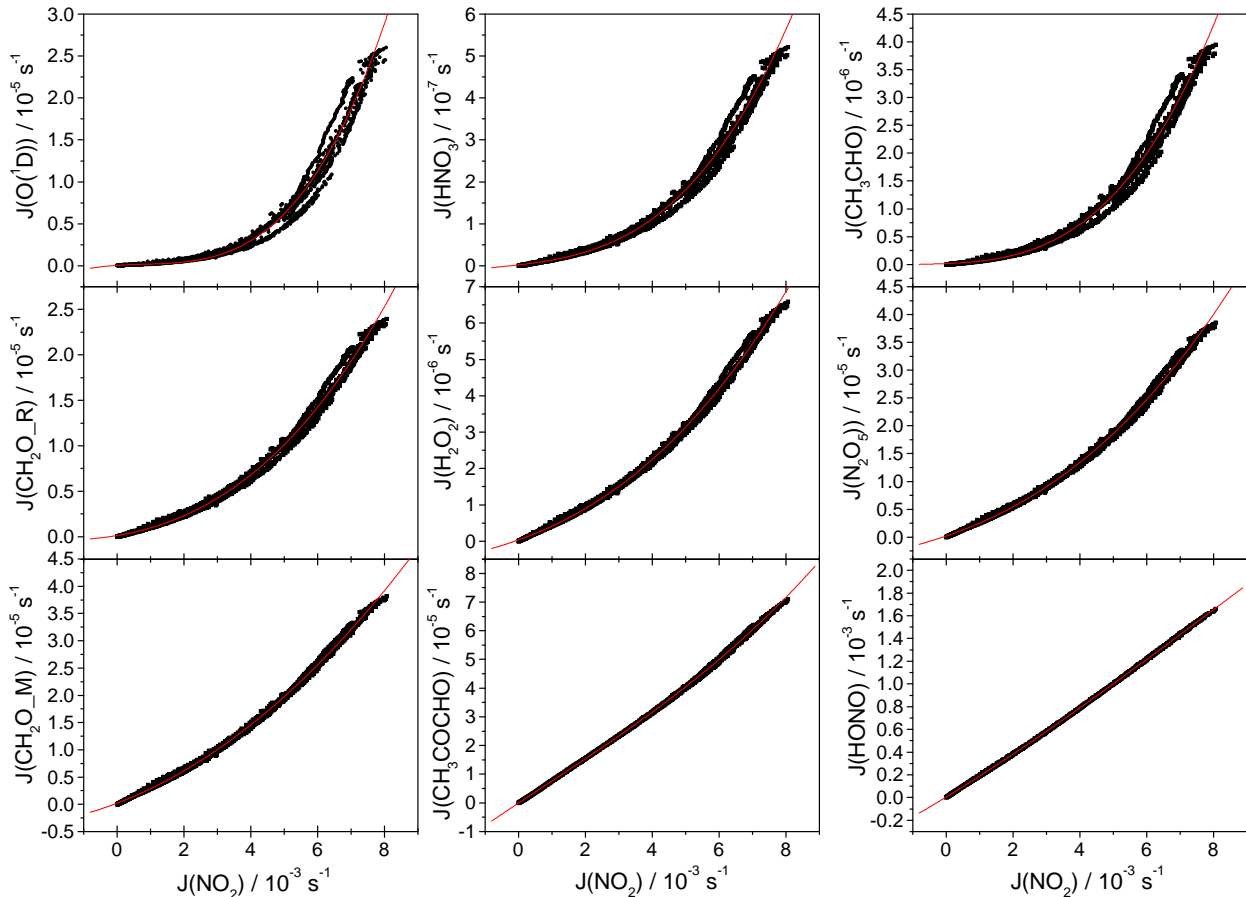


Abbildung 5.14: Korrelationsauftragung der berechneten Photolysefrequenzen $J(\text{O}^1\text{D})$, $J(\text{HNO}_3)$, $J(\text{CH}_3\text{CHO})$, $J(\text{HCHO}_R)$, $J(\text{H}_2\text{O}_2)$, $J(\text{N}_2\text{O}_5)$, $J(\text{HCHO}_M)$, $J(\text{CH}_3\text{COCHO})$ und $J(\text{HONO})$ gegen $J(\text{NO}_2)$. Eingezeichnet sind nur die Werte von überwiegend wolkenfreien Zeiten. Die durchgezogenen Linien sind angepasste Polynome 3. Ordnung.

Aufgrund der individuellen Gewichtung unterschiedlicher Spektralbereiche der verschiedenen Photolysefrequenzen ergibt sich wiederum eine Zenitwinkelabhängigkeit der Verhältnisse von Absolutwerten unterschiedlicher Photolysefrequenzen. Dies wird in Abbildung 5.14 veranschaulicht, in der Korrelationsauftragungen aller in dieser Arbeit berechneten Photolysefrequenzen gegen die Photolysefrequenz $J(\text{NO}_2)$ gezeigt sind. $J(\text{NO}_2)$ wurde als Referenz gewählt, da $J(\text{NO}_2)$ meist bei Feldmeßexperimenten gemessen wird und zudem daraus oft andere Photolysefrequenzen abgeleitet werden. Außerdem photolytisiert NO_2 im Vergleich zu den anderen hier betrachteten Molekülen im langwelligsten Spektralbereich, so daß Unterschiede aufgrund der individuellen spektralen Gewichtung der verschiedenen Photolysefrequenzen verdeutlicht werden. Die Photolyseprozesse, de-

ren spektrale Gewichtung des solaren Strahlungsflusses überwiegend im UV-B Bereich liegt ($J(\text{O}^1\text{D})$, $J(\text{HNO}_3)$, $J(\text{CH}_3\text{CHO})$, $J(\text{CH}_2\text{O}_R)$) zeigen eine starke Krümmung in Abhängigkeit von $J(\text{NO}_2)$. Je näher der bestimmende Spektralbereich eines Photolyseprozesses dem Spektralbereich von $J(\text{NO}_2)$ kommt, desto geringer wird die Krümmung der Korrelationsauftragung ($J(\text{H}_2\text{O}_2)$, $J(\text{N}_2\text{O}_5)$, $J(\text{CH}_2\text{O}_M)$). Photolyseprozesse wie z.B. $J(\text{HONO})$, deren zugrunde liegende Photodissoziationsspektren vergleichbare Spektralbereiche abdecken wie NO_2 , zeigen nahezu lineares Verhalten zu $J(\text{NO}_2)$. Methylglyoxal $J(\text{CH}_3\text{COCHO})$ photolysiert im gesamten Spektralbereich von $300 \text{ nm} < \lambda < 460 \text{ nm}$, so daß sich bei kleinen Werten der Photolysefrequenzen ein lineares Verhalten ergibt, zu größeren Werten jedoch zeigt sich eine leichte Krümmung. Der Zusammenhang zwischen den verschiedenen Photolysefrequenzen und $J(\text{NO}_2)$ kann in allen Fällen durch ein Polynom 3. Ordnung $J(Y) = a + b_1J(\text{NO}_2) + b_2J(\text{NO}_2)^2 + b_3J(\text{NO}_2)^3$ beschrieben werden (siehe durchgezogenen Linien in Abb. 5.14). Die Parameter der verschiedenen Photolysefrequenzen für diese Funktion sind in Tabelle 5.2 aufgeführt.

Tabelle 5.2: Parameter der Anpassung eines Polynoms 3. Ordnung ($J(Y) = a + b_1J(\text{NO}_2) + b_2J(\text{NO}_2)^2 + b_3J(\text{NO}_2)^3$) an die Korrelationsauftragungen.

Photolysefrequenz	a	b_1	b_2	b_3
$J(\text{O}^1\text{D})$	$5.038 \cdot 10^{-8}$	$2.561 \cdot 10^{-4}$	-0.178	74.591
$J(\text{HNO}_3)$	$2.172 \cdot 10^{-9}$	$9.097 \cdot 10^{-6}$	0.00155	0.760
$J(\text{CH}_3\text{CHO})$	$1.697 \cdot 10^{-8}$	$2.491 \cdot 10^{-5}$	0.0119	6.506
$J(\text{CH}_2\text{O}_R)$	$1.247 \cdot 10^{-7}$	$6.186 \cdot 10^{-4}$	0.209	13.368
$J(\text{H}_2\text{O}_2)$	$3.628 \cdot 10^{-8}$	$3.294 \cdot 10^{-4}$	0.0464	2.382
$J(\text{N}_2\text{O}_5)$	$2.0232 \cdot 10^{-7}$	$2.06 \cdot 10^{-3}$	0.259	13.320
$J(\text{CH}_2\text{O}_M)$	$2.242 \cdot 10^{-7}$	0.00234	0.307	1.222
$J(\text{CH}_3\text{COCHO})$	$-4.307 \cdot 10^{-8}$	$7.72 \cdot 10^{-3}$	-0.0549	26.252
$J(\text{HONO})$	$4.817 \cdot 10^{-6}$	0.1798	4.874	-194.444

Der in Tabelle 5.2 angegebene Zusammenhang der verschiedenen Photolysefrequenzen mit $J(\text{NO}_2)$ ist nicht uneingeschränkt gültig. Änderungen z.B. der Ozonsäulendichte und der Aerosolbelastung wirken sich auch unter wolkenfreien Bedingungen auf die Intensitäten der verschiedenen Prozesse in unterschiedlichem Maß aus und führen zu einer Veränderung der Korrelation der unterschiedlichen Größen. Bei Änderungen der Ozonsäulendichte oder der Aerosolbelastung ergibt sich somit für die Betrachtung der Korrelation unter wolkenfreien Bedingungen auf einer Tag-zu-Tag-Basis eine Schar von gekrümmten Kurven unterschiedlicher relativer Lage. Dies ist besonders deutlich für den Fall der Korrelation von $J(\text{O}^1\text{D})$ und $J(\text{NO}_2)$ zu sehen. Um so mehr sich der Spektralbereich der jeweiligen Photolysefrequenzen mit dem von $J(\text{NO}_2)$ überlappt, um so geringer

sind die Abweichungen innerhalb dieser Kurvenscharen. Verbunden mit der stärkeren Krümmung der Kurven ist deshalb gleichzeitig auch eine stärkere Streuung der Daten um die angepaßte Funktion. Der Haupteinfluß auf die Intensität aller betrachteten Photolysefrequenzen ist aber im Fall wolkenfreier Bedingungen immer durch die tageszeitabhängige Variation des Sonnenzenitwinkels gegeben.

5.6 Einfluß von Aerosol

Aerosol kann einen deutlich bemerkbaren Einfluß auf die Strahlungsverteilung in der Atmosphäre haben. Je nach Zusammensetzung und Partikelkonzentration kann das Aerosol die Strahlungsintensität erhöhen oder reduzieren. Absorbierende Aerosole reduzieren den Strahlungsfluß in der Grenzschicht, während rein streuende Aerosole den Strahlungsfluß teilweise erhöhen (Dickerson et al. [1997]; He und Carmichael [1999]). Am Boden jedoch ist meist mit einer reduzierenden Wirkung des Aerosols auf die Strahlungsintensität zu rechnen (Kylling et al. [1998]). Während der BERLIOZ-Kampagne wurden keine direkten Aerosolparameter, wie Anzahlkonzentration, Größe und Zusammensetzung der Partikel, gemessen, was die Interpretation der Daten in Bezug auf die Aerosolbelastung zunächst schwierig macht. Zeitlich etwas verschoben zur BERLIOZ-Kampagne fand jedoch eine Aerosolmeßkampagne (LACE) statt, bei der Meßflüge zur Bestimmung von Aerosolprofilen durchgeführt wurden. M. Wendisch vom Institut für Troposphärenforschung, Leipzig (IFT) (Wendisch et al. [2001]), stellte die mit einer Forward Scattering Spectrometer Probe (FSSP) bestimmten Größenverteilungen der Aerosolpartikel, die während der gesamten Flüge aufgezeichnet wurden zur Verfügung. Zudem wurden bei den Meßflügen auch Temperatur, Druck und relative Feuchte bestimmt. Die Kenntnis dieser Parameter erlaubt die Bestimmung der optischen Eigenschaften der Aerosolpartikel, wie die Vertikalprofile der Streu- und Extinktionskoeffizienten, aber auch der Phasenfunktion mit Hilfe der Mie-Theorie (Lenoble und Brogniez [1984]), welche zur Berechnung des Strahlungsfeldes und der damit verknüpften Photodissoziationsfrequenzen notwendig ist. Zur Abschätzung des Einflusses des Aerosols werden hier zwei aufeinanderfolgende Tage betrachtet, bei denen die Aerosolbelastung deutlich unterschiedlich war. Abbildung 5.15 zeigt die Photolysefrequenzen $J(\text{O}^1\text{D})$ und $J(\text{NO}_2)$ der wolkenfreien Zeiten vom 31.07.98 und 01.08.98 in Abhängigkeit vom Sonnenzenitwinkel. Aufgrund der starken Abhängigkeit des $J(\text{O}^1\text{D})$ von der Ozonsäulendichte ($T(\text{O}_3)$), können die Werte von $J(\text{O}^1\text{D})$ für gleiche Sonnenzenitwinkel bei verschiedenen Ozonsäulendichten ($T(\text{O}_3)(31.07.98) = 344$, $T(\text{O}_3)(01.08.98) = 330$) nicht unmittelbar miteinander verglichen werden. Deshalb wurde aus der mit Gleichung (5.12) berechneten effektiven Ozonsäulendichte, ein effektiver Sonnenzenitwinkel θ_{eff} bei einer angenommenen Ozonsäulendichte von 300 DU berechnet.

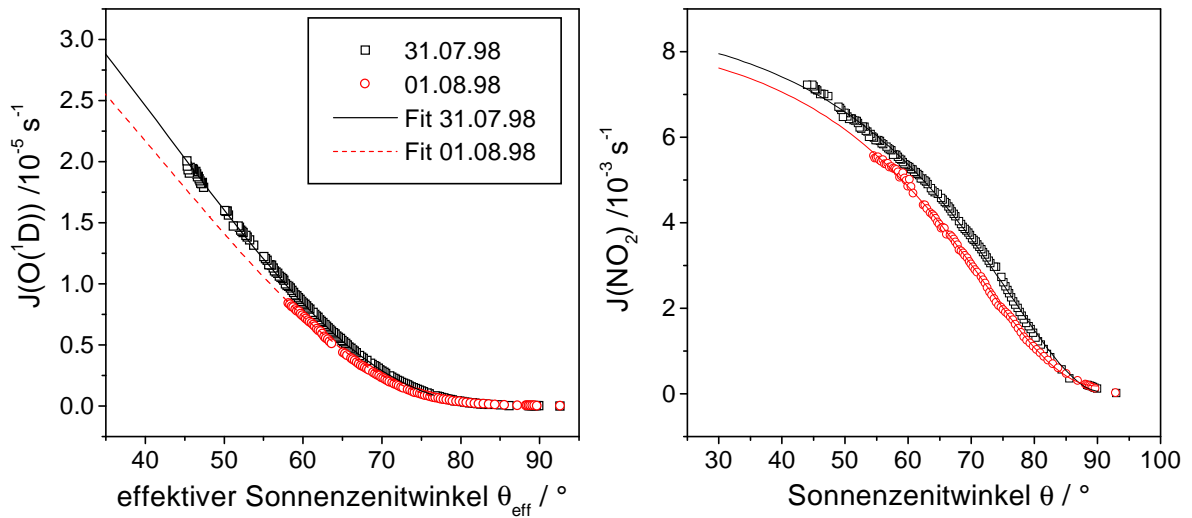


Abbildung 5.15: Photolysefrequenzen $J(\text{O}^1\text{D})$ (links) und $J(\text{NO}_2)$ (rechts) in wolkenfreien Zeiten vom 31.07.98 und vom 01.08.98 aufgetragen gegen den Sonnenzenitwinkel. Außerdem eingezeichnet sind an die wolkenfreien Daten angepaßte Funktionen aus Gl. (5.14) für $J(\text{O}^1\text{D})$ und aus Gl. (5.16) für $J(\text{NO}_2)$.

$$\cos \theta_{\text{eff}} = \frac{300\text{DU}}{T_{\text{eff}}(\text{O}_3)} = \frac{300\text{DU}}{T(\text{O}_3)} \cdot \cos \theta \quad (5.17)$$

Diese Sonnenzenitwinkel wurden in Abbildung 5.15 für die Auftragung von $J(\text{O}^1\text{D})$ verwendet. Zu den tatsächlich gemessenen Werten von $J(\text{O}^1\text{D})$ und $J(\text{NO}_2)$ sind in Abbildung 5.15 auch die angepaßten Funktionen Gl. (5.14) für $J(\text{O}^1\text{D})$ und Gl. (5.16) für $J(\text{NO}_2)$ eingezeichnet. Sowohl für $J(\text{O}^1\text{D})$ als auch für $J(\text{NO}_2)$ sind die Werte vom 01.08.98 deutlich geringer als die vom 31.07.98. Um einen Eindruck über die während BERLIOZ durch Aerosol bedingte Variabilität der Photolysefrequenzen zu bekommen wurde das Verhältnis der angepaßten Funktionen der beiden Tage gebildet (siehe Abb. 5.16a). Dabei wurden die Fits des geringer mit Aerosol belasteten Tages (31.07.98) durch die Fits des stärker belasteten Tages (01.08.98) geteilt. Aus Abbildung 5.16 wird zunächst deutlich, daß die geringere Aerosolkonzentration bei allen Sonnenzenitwinkeln zu höheren Photolysefrequenzen führt. Während das Verhältnis von $J(\text{NO}_2)$ stark zenitwinkelabhängig ist, variiert das Verhältnis von $J(\text{O}^1\text{D})$ nur schwach mit dem Sonnenzenitwinkel ist aber für Sonnenzenitwinkel $35^\circ \leq \theta \leq 60^\circ$ mit 13 %-14.5% deutlich größer als das von $J(\text{NO}_2)$, welches 5 % bei 35° und 10 % bei 60° beträgt. Dies spricht für einen wellenlängenabhängigen Einfluß des Aerosols auf den aktinischen Strahlungsfluss. Am 31.07.98 und am 01.08.98 wurden Meßflüge von M. Wendisch durchgeführt. Aus den hierbei gemessenen Aerosolgrößenverteilungen wurde von B. Früh (Früh [2000]) die optische Dicke des Aerosols bestimmt, welche in Abbildung 5.16b dargestellt ist, wobei für den Brechungsindex Literaturwerte von Shettle und Fenn [1979] für urbanes Aerosol verwendet

wurden. Es zeigt sich für den 01.08.98 eine deutlich stärkere Wellenlängenabhängigkeit, als für den 31.07.98. Der Unterschied der optischen Dicke der beiden Tage nimmt mit abnehmender Wellenlängen zu, so daß sie am 01.08.98 bei 300 nm um einen Faktor 1.5 größer ist als am 31.07.98.

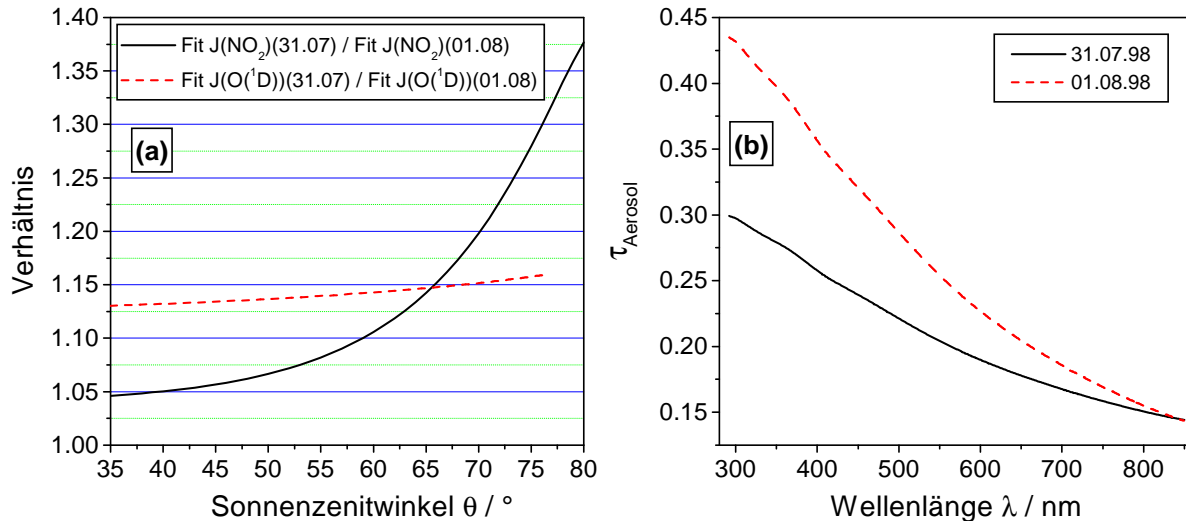


Abbildung 5.16: (a) Verhältnis der in Abb. 5.15 eingezeichneten Fitfunktionen von $J(O^1D)$ und $J(NO_2)$ der beiden Tage. (b) Aus Messungen der Aerosolgrößenverteilung bestimmte optische Dicke des Aerosols vom 31.07.98 und 01.08.98.

Aufgrund der größeren optischen Dicke und den geringeren Werten von $J(NO_2)$ und $J(O^1D)$ am 01.08.98 im Vergleich zum 31.07.98 ergibt sich eine Reduzierung des aktinischen Flusses mit zunehmender Aerosolbelastung. Zum anderen ist der Einfluß des Aerosols abhängig von der Wellenlänge, wobei diese Abhängigkeit stark variieren kann. Dies hängt von der Größenverteilung und von der chemischen Zusammensetzung des Aerosols ab. Zu den gezeigten Tagen wurden von (Früh et al. [2001]) Modellrechnungen mit einem eindimensionalen Strahlungstransportmodell durchgeführt. Hierbei wurde zur Lösung der Strahlungstransportgleichung ein δ -Vier-Strom Verfahren (Liou et al. [1988]) verwendet. Für jeden Tag wurden 26 Simulationen, zu jeder vollen und halben Stunde von 05:00 bis 17:30 UT, zur Beschreibung des jeweiligen Tagesganges des aktinischen Strahlungsflusses und der Photolysefrequenzen $J(O^1D)$ und $J(NO_2)$ durchgeführt. In die Berechnungen ging die in Abschnitt 5.2.1 aus den Messungen des aktinischen Strahlungsflusses abgeleitete Bodenalbedo (Abb. 5.5) ein. Die meteorologischen Parameter, wie Lufttemperatur, Luftdruck, relative Feuchte und Ozonprofil wurden Radiosondenaufstiegen des Deutschen Wetterdienstes (DWD) in Lindenberg ($52.12^\circ N$, $14.07^\circ O$) entnommen, welche während der BERLIOZ-Kampagne täglich jeweils um 6 UTC, 12 UTC und 18 UTC stattfanden. Für die Simulationen in den Zeiten zwischen den Sondenaufstiegen wurden die meteorologischen Parameter aus diesen interpoliert. Oberhalb der Meßhöhe von etwa 30 km wurden

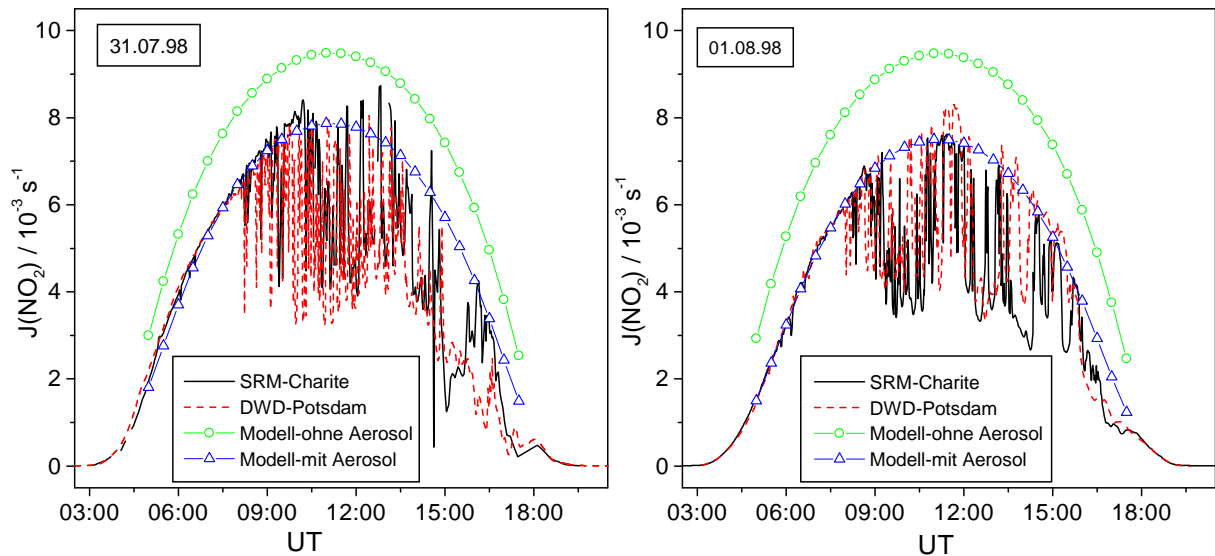


Abbildung 5.17: Vergleich von simulierten und gemessenen Werten der Photolysefrequenz $J(\text{NO}_2)$ vom 31.07.98 (links) und vom 01.08.98 (rechts). Gemessen wurde $J(\text{NO}_2)$ mit dem SRM auf der Charité und mit einem Filtrerradiometer des DWD in Potsdam. Die Modellrechnungen wurden einmal mit und einmal ohne Aerosol durchgeführt.

zur Beschreibung des mittleren Zustandes der Atmosphäre die Werte für Sommer in mittleren Breiten nach McClatchey et al. [1971] verwendet. Das Ozonprofil wurde oberhalb der Sondenaufstiege so skaliert, daß die Ozonsäulendichte mit der in Lindenberg gemessenen übereinstimmte. Eingabeparameter für das Aerosol wurden aus den Flugzeugmessungen von Wendisch et al. [2001] abgeleitet (siehe Früh et al. [2001]). Die in die Rechnungen eingehenden aus den Mie Rechnungen resultierenden optischen Dicken des Aerosols sind in Abbildung 5.16b gezeigt. Meßflüge wurden unter anderem am 31.07.98, 01.08.98 und am 10.08.98 in der Nähe von Lindenberg durchgeführt. Zur Simulation des Strahlungsfeldes wurden die gemessenen Eingabeparameter auf das vertikale Simulationsgitter diskretisiert, mit 50 m Schichten bis 2 km Höhe, 100 m Schichten bis 4 km Höhe, 500 m Schichten bis 10 km Höhe, 1000 m Schichten bis 20 km Höhe und 5000 m Schichten bis 75 km Höhe. Der zur Lösung der Strahlungstransportgleichung benötigte extraterrestrische Fluß entspricht bis zu einer Wellenlänge von $\lambda = 407.8 \text{ nm}$ dem Atlas-3-Spektrum (VanHoosier [1996]). Im anschließenden Wellenlängenbereich bis $\lambda = 419.9 \text{ nm}$ wurde das Atlas-2-Spektrum aus Woods et al. [1996] verwendet. Für Wellenlängen $\lambda > 419.9 \text{ nm}$ wurden die Angaben aus dem WMO [1986] eingesetzt. Das verwendete Absorptionsspektrum von NO_2 wurde Merienne et al. [1995] entnommen.

Abbildung 5.17 zeigt einen Vergleich der simulierten Tagesgänge der Photolysefrequenz $J(\text{NO}_2)$ vom 31.07.98 und vom 01.08.98 mit den auf der Charité gemessenen Werten. Die Simulationen wurden einmal mit Aerosol und um den Einfluß des Aerosols abschätzen zu können ein weiteres mal ohne Aerosol durchgeführt. In Abbildung 5.17 sind außerdem

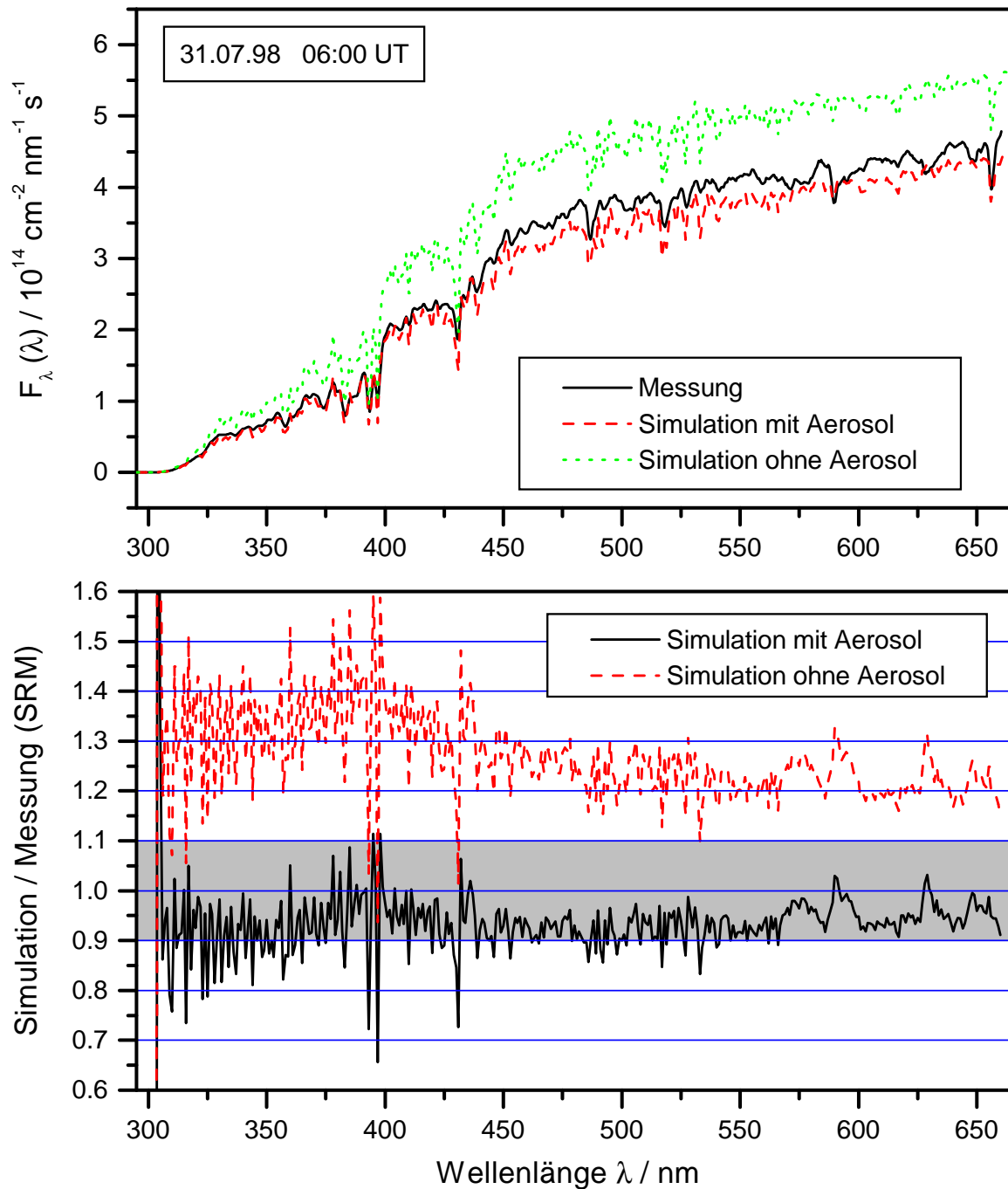


Abbildung 5.18: Gemessener und simulierter aktinischer Fluß $F(\lambda)$ vom 31.07.98 um 06:00 UT (oben). Verhältnis des simulierten und des berechneten aktinischen Flusses (unten). Die Rechnungen wurden einmal mit Aerosol und einmal ohne Aerosol durchgeführt.

Werte von $J(\text{NO}_2)$, die in Potsdam vom DWD mit einem Filtradiometer aufgenommen wurden, eingezeichnet. Da das Filtradiometer nur die aus der oberen Hemisphäre (2π) kommende Strahlung detektiert, wurden die Werte zum Vergleich mit den 4π -Daten des SRM mit einem Faktor 1.13 multipliziert. Der Anteil der Strahlung aus der unteren Hemisphäre von 13% des gesamten aktinischen Strahlungsflusses wurde aus der auf der

Charité ermittelten Bodenalbedo (Abb. 5.5) bestimmt. Die mit Aerosol durchgeführten Rechnungen stimmen für beide Tage sehr gut mit den Messungen des SRM überein, auch die Tagesverläufe der Messungen auf der Charité und in Potsdam zeigen bis etwa 08:00 UT eine sehr gute Übereinstimmung. Die starken Schwankungen der Messungen im weiteren Verlauf weisen auf durchbrochene Bewölkung hin, aber auch hier ist der durch die Bewölkung bedingte Schwankungsbereich beider Geräte ähnlich. Die aus den Simulationen ohne Aerosol hervorgehenden Werte für $J(\text{NO}_2)$ liegen deutlich über den Werten mit Aerosol. Die Reduzierung von $J(\text{NO}_2)$, die sich aus dem Vergleich der Rechnungen mit Aerosol und ohne Aerosol ergeben liegen für den 01.08.98, an dem die größte optische Dichte des Aerosols vorlag, zwischen 20% für $\theta_0 = 34^\circ$ und 40% für einen Sonnenzenitwinkel von $\theta_0 = 70^\circ$.

Die Abbildungen 5.18 und 5.19 zeigen einen Vergleich der berechneten Spektren des aktinischen Strahlungsflusses $F(\lambda)$ mit dem auf der Charité gemessenen aktinischen Fluß vom 31.07.98 um 06:00 UT und um 08:30 UT. In der jeweils unteren Abbildung ist das Verhältnis aus modelliertem und gemessenem aktinischen Fluß gegen die Wellenlänge aufgetragen. Die Verhältnisse von simuliertem und gemessenem Spektrum weisen ein gewisses Rauschen auf, welches durch die unterschiedliche spektrale Auflösung der beiden Spektren entsteht und besonders deutlich im Bereich der Kalzium-Linien bei etwa 396 nm zu sehen ist. Mittelt man über dieses Rauschen liegen die Abweichungen der mit Aerosol berechneten aktinischen Flüsse für beide Zeitpunkte innerhalb $\pm 10\%$ für $\lambda > 310$ nm, wobei die Übereinstimmung für 08:30 UT etwas besser ist als für 06:00 UT. Für kleinere Wellenlängen nehmen die Abweichungen zu, was zum einen auf Unsicherheiten in der Ozonsäulendichte bei den berechneten Spektren, und zum anderen auf den zu kleineren Wellenlängen zunehmenden Fehler der experimentell bestimmten Flüsse zurückzuführen ist. Die Abweichungen der ohne Aerosol berechneten Spektren erreichen bis zu 40% für 06:00 UT im Bereich $300 \text{ nm} < \lambda < 420 \text{ nm}$. Vergleicht man den spektralen Verlauf der beiden Verhältnisse, so nimmt das Verhältnis ohne Aerosol mit zunehmender Wellenlänge ab, während das Verhältnis mit Aerosol für Wellenlängen $\lambda > 420 \text{ nm}$ relativ konstant ist. Dies zeigt somit auch die Wellenlängenabhängigkeit des Aerosols. Im Bereich zwischen $567 \text{ nm} < \lambda < 660 \text{ nm}$ ist im Verhältnis aus Simulation und Messung deutlich die Absorption des Wasserdampfes zu erkennen, welcher in den Modellrechnungen nicht berücksichtigt wurde. Die sehr schmalen Absorptionslinien des Wasserdampfes können mit dem SRM nicht aufgelöst werden, wodurch breite Absorptionsstrukturen entstehen. Aufgrund des längeren Lichtweges bei niedrigem Sonnenstand ist die Absorption des Wasserdampfes bei dem Spektrum um 06:00 UT stärker ausgeprägt als bei dem Spektrum um 08:30 UT. Sehr ausgeprägt sind diese Wasserdampfabsorptionen auch in dem Vergleich der Spektren um 05:57 UT vom 01.08.98 (Abb. 5.20).

Für den 01.08.98 ist ein Vergleich der Rechnungen und der Messungen für 05:57 UT (Abb. 5.20) und 07:03 UT gezeigt (Abb. 5.21), da für diese Zeiten auch Messungen der

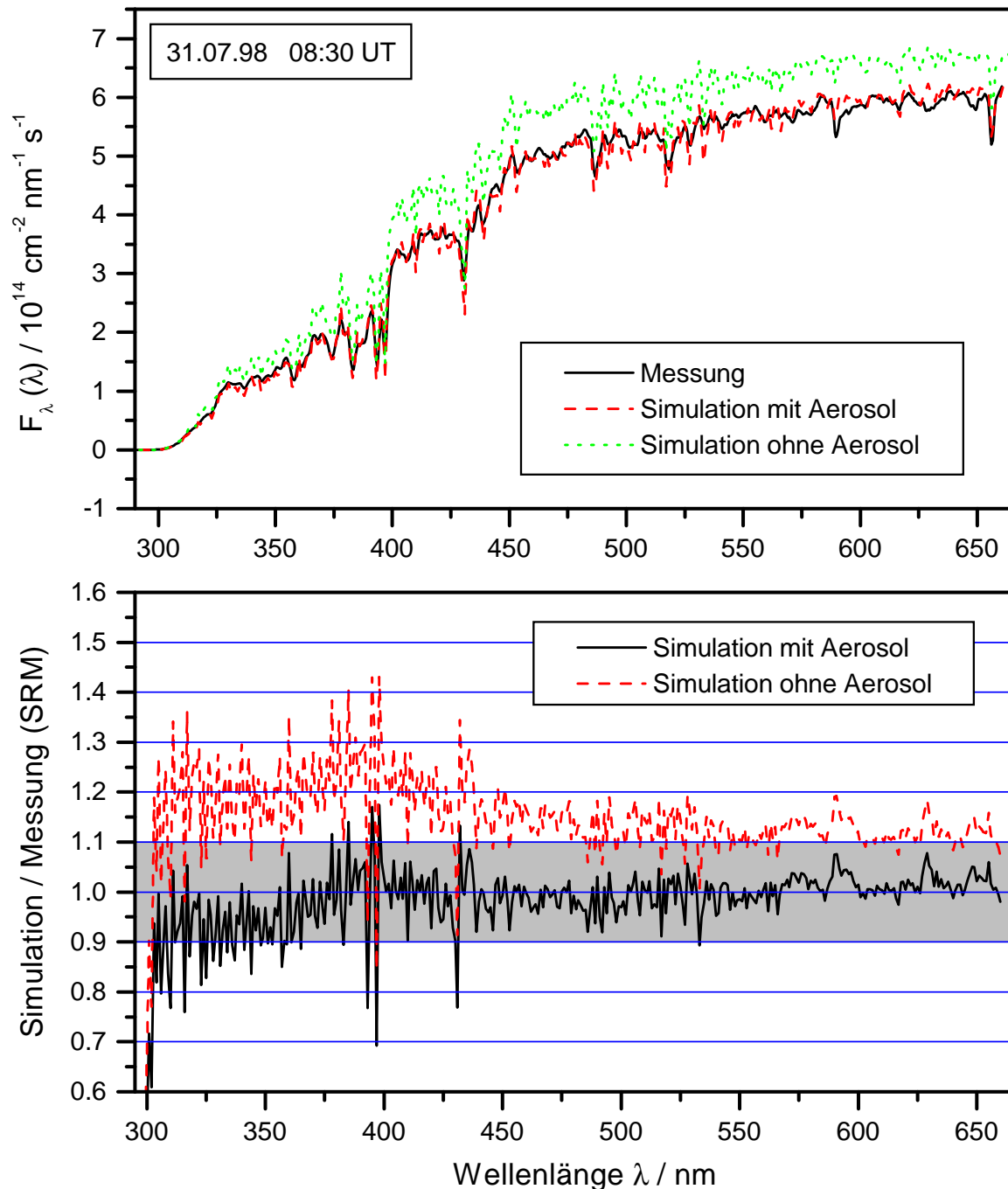


Abbildung 5.19: Gemessener und simulierter aktinischer Fluß $F(\lambda)$ vom 31.07.98 um 08:30 UT (oben). Verhältnis des simulierten und des berechneten aktinischen Flusses (unten). Die Rechnungen wurden einmal mit Aerosol und einmal ohne Aerosol durchgeführt.

spektralen Bestrahlungsstärke $E(\lambda)$ des DWD in Potsdam (SR-DWD) und des auf der Charité stationierten Spektralradiometers des Alfred-Wegener-Instituts Bremerhaven (SR-AWI) vorhanden waren. Die mit Aerosoleinfluß berechneten Spektren des aktinischen Flusses stimmen auch für diesen Tag für beide Zeiten für $\lambda > 310 \text{ nm}$ im Bereich von $\pm 10\%$ mit den Messungen überein. Lediglich für Wellenlängen $\lambda < 310 \text{ nm}$ werden die

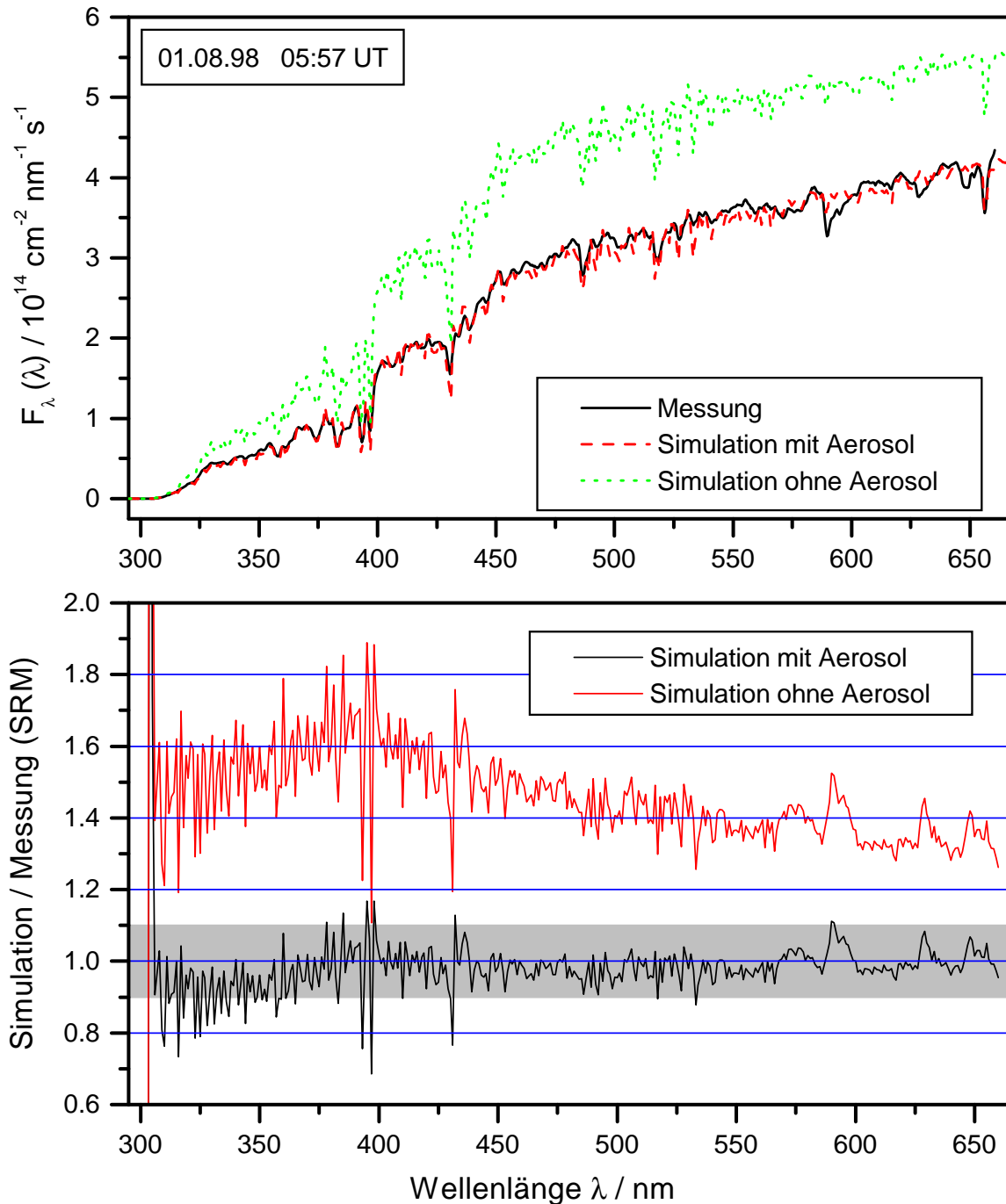


Abbildung 5.20: Gemessener und simulierter aktinischer Fluß $F(\lambda)$ vom 01.08.98 um 05:57 UT (oben). Verhältnis des simulierten und des berechneten aktinischen Flusses (unten). Die Rechnungen wurden einmal mit Aerosol und einmal ohne Aerosol durchgeführt.

Abweichungen aus den oben genannten Gründen größer. Betrachtet man das Verhältnis aus Simulation ohne Aerosol und Messung so sind die Simulationen um 05:57 UT bei 400 nm um 70 % größer als die Messungen. Zu kleinen Wellenlängen nimmt das Verhältnis auf etwa 1.5 bei 310 nm ab, zu größeren Wellenlängen nimmt das Verhältnis auf einen Bereich zwischen 1.3 und 1.4 ab. Das Verhältnis der Simulationen ohne Aerosol zu den

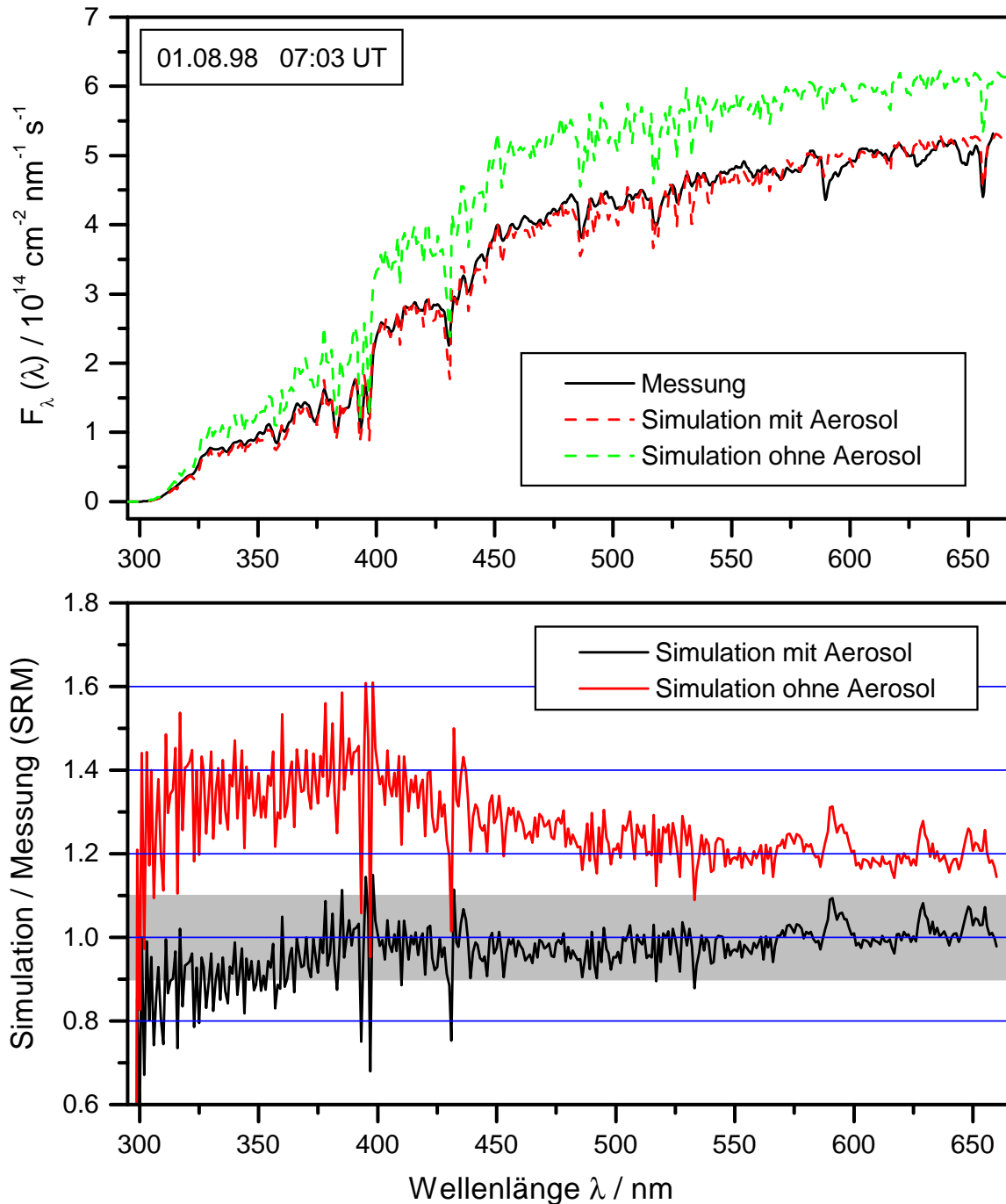


Abbildung 5.21: Gemessener und simulierter aktinischer Fluß $F(\lambda)$ vom 01.08.98 um 07:03 UT (oben). Verhältnis des simulierten und des berechneten aktinischen Flusses (unten). Die Rechnungen wurden einmal mit Aerosol und einmal ohne Aerosol durchgeführt.

Messungen ist somit am 01.08.98 deutlich größer als am 31.07.98. Auch für den Vergleich vom 01.08.98 07:30 UT liegt der Fall ohne Aerosol 30%-40% höher als die Messung bei Wellenlängen $\lambda < 400 \text{ nm}$ und 20% höher im längerwelligen Bereich.

Das Strahlungstransportmodell berechnet neben dem aktinischen Fluß auch die spektrale Bestrahlungsstärke. Diese konnten mit Messungen eines UV-Spektralradiometers

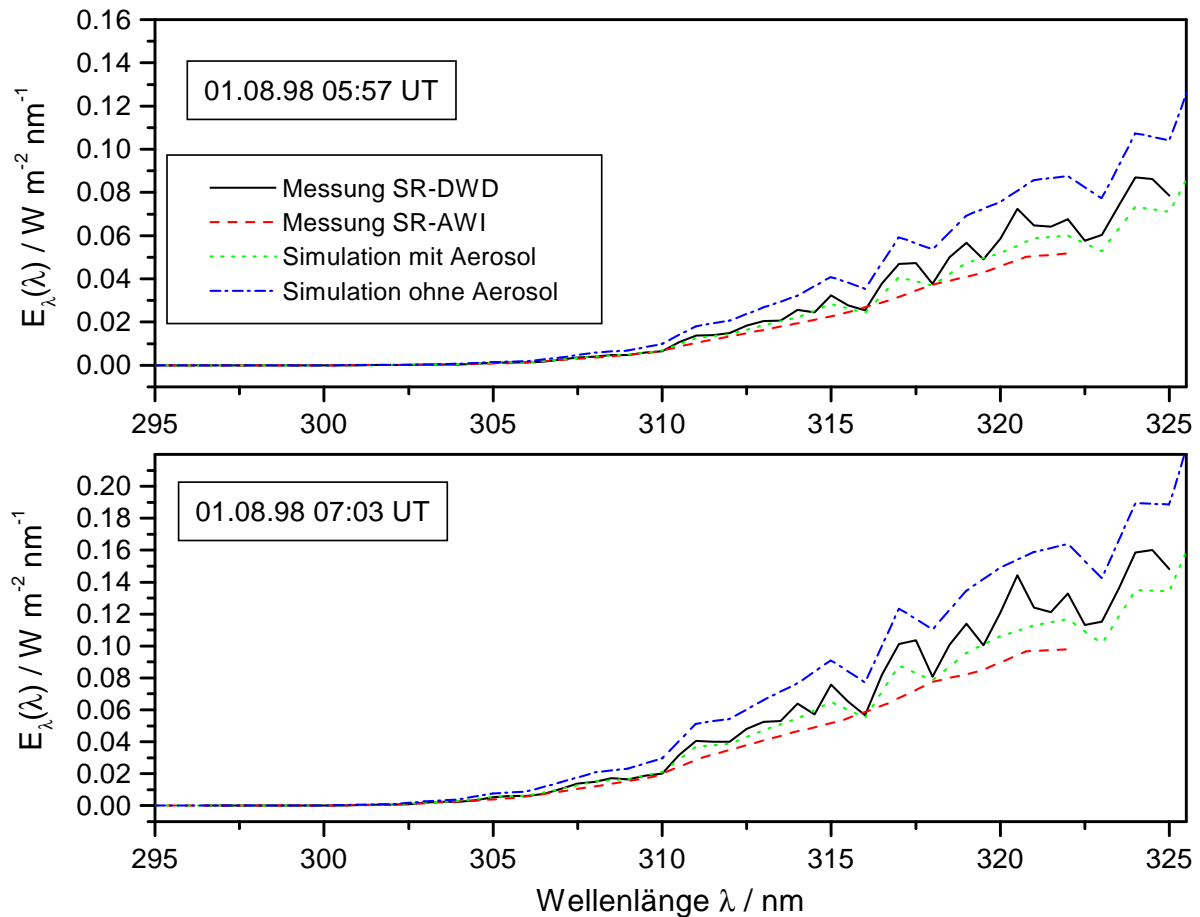


Abbildung 5.22: Gemessene und simulierte Bestrahlungsstärke $E(\lambda)$ vom 01.08.98 um 05:57 UT (oben) und um 07:03 UT (unten). Die Messungen wurden mit dem SR-DWD in Potsdam und mit dem SR-AWI auf der Charité durchgeführt. Die Rechnungen wurden einmal mit Aerosol und einmal ohne Aerosol durchgeführt.

des DWD (SR-DWD) in Potsdam und mit Messungen eines UV-Spektralradiometers des AWI (SR-AWI), welches wie das SRM auf dem Charité-Gebäude aufgebaut war, verglichen werden. Abbildung 5.22 zeigt die gemessene und berechnete Bestrahlungsstärke für den 01.08.98 um 05:57 UT und um 07:03 UT. Die Messungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Rechnungen mit Aerosol. Die Abweichungen für das SR-DWD liegen für beide Zeiten im Bereich zwischen $\pm 15\%$, die Messungen des Gerätes des AWI (SR-AWI) liegen bei 10-20 % geringeren Werten als die Rechnungen mit Aerosol. Allerdings war das SR-AWI teilweise durch einen Container auf dem Dach des Gebäudes abgeschattet, was zu einer Reduzierung der Strahlungsintensität um etwa 10 % führt. Somit stimmen auch die Spektren des AWI-Gerätes sehr gut mit den Rechnungen überein. Die Rechnungen ohne Aerosol liegen etwa 30-60 % höher als die Messungen des SR-DWD und 40-60 % höher als die mit dem SR-AWI gemessenen Werte.

Neben den beiden gezeigten Tagen fanden auch am 10.08.98, einem wolkenfreien Tag, Meßflüge zur Bestimmung der Aerosolparameter statt. Abbildung 5.23 zeigt einen Ver-

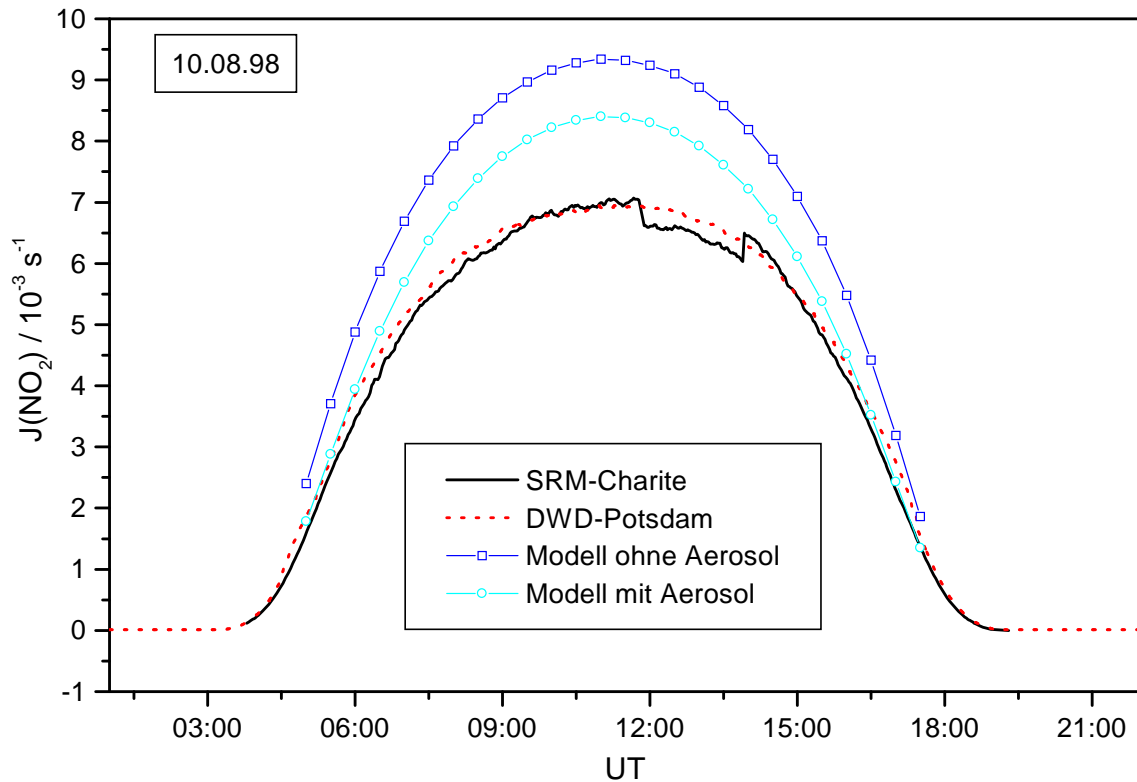


Abbildung 5.23: Vergleich von simulierten und gemessenen Werten der Photolysefrequenz $J(\text{NO}_2)$ vom 10.08.98. Gemessen wurde $J(\text{NO}_2)$ mit dem SRM auf der Charité und mit einem Filtrerradiometer des DWD in Potsdam. Die Modellrechnungen wurden einmal mit und einmal ohne Aerosol durchgeführt. Zwischen 11:55 und 13:50 UT wurde mit dem SRM nur die Strahlung aus dem oberen Halbraum detektiert.

gleich der gemessenen Photolysefrequenz von $J(\text{NO}_2)$ des SRM auf der Charité und des Filtrerradiometers des DWD in Potsdam mit berechneten Werten.

Für diesen Tag stimmen die Simulationen mit den Messungen nicht so gut überein. Die Abweichungen der Simulation mit Aerosol von den gemessenen Daten des SRM betragen um 11:00 UT 20 % für den Fall mit Aerosol und 34 % für die Rechnung ohne Aerosol. Vergleicht man die gemessenen Daten, so stimmen die Daten des DWD in Potsdam auch für diesen Tag mit denen des SRM sehr gut überein. Abbildung 5.24 zeigt einen spektralen Vergleich der simulierten aktinischen Flüsse am 10.08.98 um 08:00 UT mit den auf der Charité gemessenen. Auch hier ist deutlich eine Abweichung des mit Aerosol berechneten aktinischen Flusses vom gemessenen Fluß von bis zu 30 % bei 400 nm zu erkennen. Die Abweichung zu den Berechnungen ohne Aerosol liegen ähnlich wie am 01.08.98 bei etwa 40 % bei 400 nm und 25 % bei 660 nm. Die Ursache dieser starken Abweichungen zwischen Messungen und Modellrechnung ist eine Aerosolschicht in 3-4.5 km Höhe. Diese Schicht enthält Aerosol aus den verheerenden Waldbränden in Canada in der Woche vom 05.-11. August. Sie wurde mit Lidar-Geräten während der LACE-Meßkampagne detektiert. Aus Trajektorienrechnungen (Forster et al. [2001]) zeigte sich der Ursprung dieser Schicht in

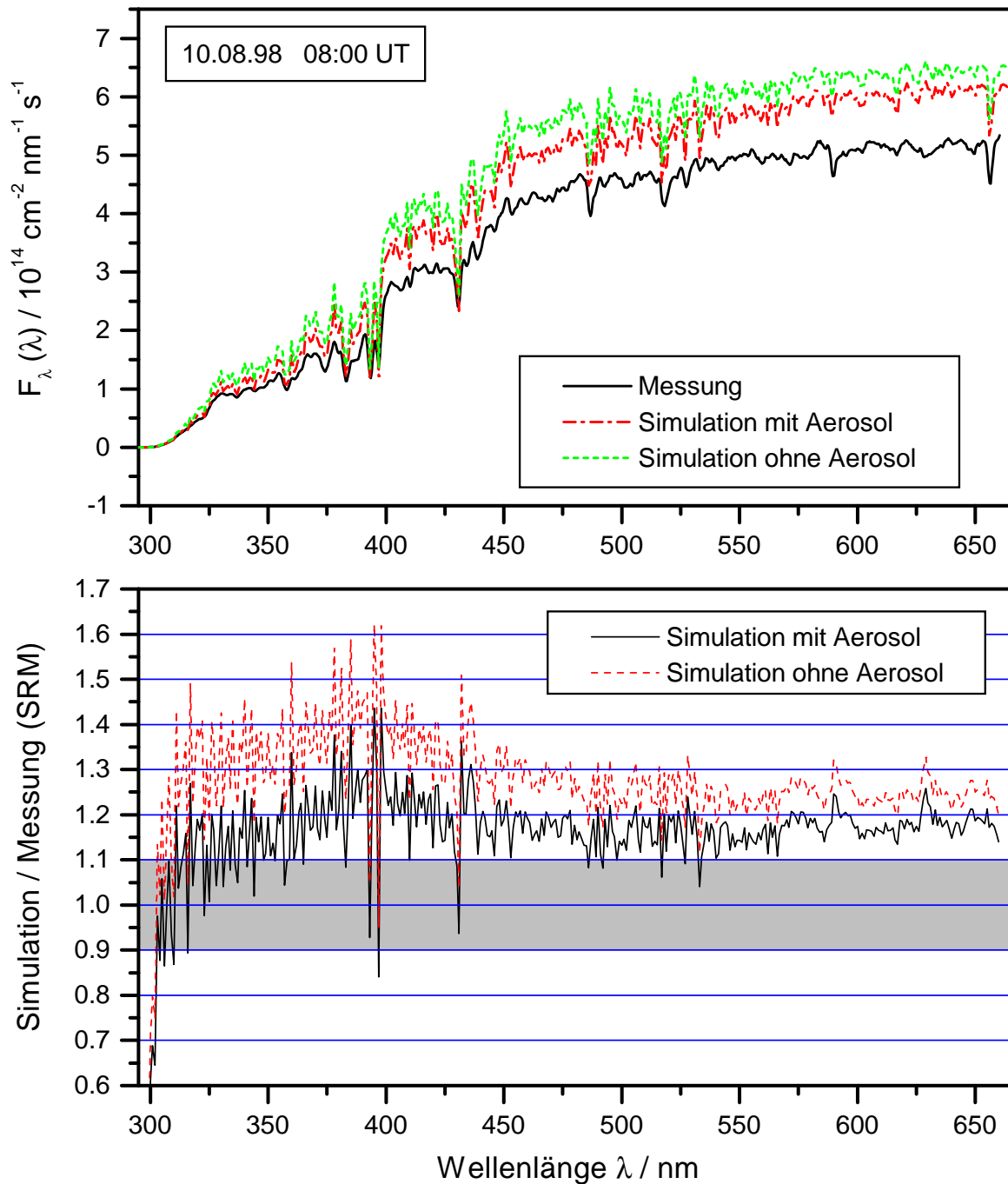


Abbildung 5.24: Gemessener und simulierter aktinischer Fluß $F(\lambda)$ vom 10.08.98 um 08:00 UT (oben). Verhältnis des simulierten und des berechneten aktinischen Flusses (unten). Die Rechnungen wurden einmal mit Aerosol und einmal ohne Aerosol durchgeführt.

Kanada. Diese Schicht ging in die Modellrechnungen vom 10.08.98 nicht ein, wodurch sich die Abweichungen zu den Messungen erklären lassen.

Zusammenfassend ist zu bemerken, daß die gemessenen Flüsse mit dem Modell sehr gut beschrieben werden, sofern die Aerosolparameter bekannt sind. Allerdings kann das Aerosol lokal sehr unterschiedlich sein, so daß nicht unmittelbar atmosphärische Bedin-

gungen von einem Ort auf einen anderen übertragen werden können. Der Einfluß des Aerosols auf die Strahlungsintensität variiert stark mit dem Sonnenzenitwinkel und ist wellenlängenabhängig. Für die beispielhaft vorgestellten BERLIOZ-Messungen liegt die Reduzierung der Strahlungsintensität durch Aerosol je nach Sonnenzenitwinkel zwischen 20 % und 60 % im Bereich des UV. Mit zunehmender Wellenlänge nimmt der Effekt des Aerosols auf 10 bis 40 % bei 660 nm ab.

5.7 Einfluß von Wolken auf Photolysefrequenzen

Wie aus der Betrachtung der Zeitreihen der Photolysefrequenzen in Abbildung 5.2 bereits zu ersehen war, besteht der Einfluß der Bewölkung auf die Photolysefrequenz häufig in einer Abschwächung der Intensität. Kurzzeitige starke Einbrüche bei wechselnder Bewölkung und eine andauernde Reduzierung der Intensität gegenüber wolkenfreien Bedingungen bei Anwesenheit einer geschlossenen Wolkendecke konnten beobachtet werden. Es zeigt sich jedoch, daß bei wechselnder Bewölkung nicht nur eine Reduzierung der Photolysefrequenz, sondern auch eine kurzzeitige Überhöhung gegenüber dem vergleichbaren Wert bei wolkenfreien Bedingungen auftreten kann. Als Beispiel sind in den Abbildungen 5.25, 5.26 und 5.27 Tagesgänge von $J(\text{NO}_2)$ und $J(\text{O}^1\text{D})$ gezeigt. Die Meßwerte sind jeweils durch durchgezogene Linien dargestellt, während die unterlegten gestrichelten Linien den Parametrisierungsfunktionen (5.16) für $J(\text{NO}_2)$ und (5.14) für $J(\text{O}^1\text{D})$ entsprechen. Für den 31.07.98 wurden die Parametrisierungsfunktionen an die wolkenfreie Zeit zwischen 03:30 UT und 08:10 UT angepaßt. Da für den 03.08.98 und den 04.08.98 keine wolkenfreien Zeiten existieren wurden hier die Parameter aus einer Anpassungen an alle während der gesamten Meßkampagne aufgenommenen wolkenfreien Werte verwendet.

Der 31.7.98 begann relativ wolkenfrei, ab etwa 8:10 UT jedoch zog wechselnde Bewölkung auf. Bedeckungsgrade von $3/8$ bis $5/8$ in der Zeit zwischen 08:10 UT und 14:30 UT führten für $J(\text{NO}_2)$ einerseits zu Abschwächungen der Meßwerte im Vergleich zum wolkenfreien Fall von bis zu 50 %, jedoch auch zu Überhöhungen bis zu 16%. Zwischen 14:32 UT und 14:37 UT trat kurz nach einer Erhöhung von 12 % eine sehr starke Abschwächung von 90 % ein. In der Zeit stärkerer Bedeckung im Bereich $5/8 - 6/8$ zwischen 14:45 und 16:00 UT ergaben sich um 60 % bis 80 % erniedrigte Werte. Für $J(\text{O}^1\text{D})$ sieht der Zeitverlauf des Verhältnisses der gemessenen Werte und der erwarteten wolkenfreien Werte ähnlich dem von $J(\text{NO}_2)$. Allerdings erhält man für $J(\text{O}^1\text{D})$ keine Erhöhung im Vergleich zum wolkenfreien Fall. Nimmt man einen Fehler von etwa 10% der Anpassung an, so wären möglicherweise auch die Werte von $J(\text{O}^1\text{D})$ teilweise erhöht, aber nicht in dem Maße wie $J(\text{NO}_2)$. Zudem zeigen sich deutlich geringere Schwankungen im Verhältnis $J(\text{O}^1\text{D})$ (bewölkt) / $J(\text{O}^1\text{D})$ (wolkenfrei). In der Zeit von 08:00 UT und 14:30 UT variieren die Werte des Quotienten zwischen 0.5 und 1, während sich das Verhältnis

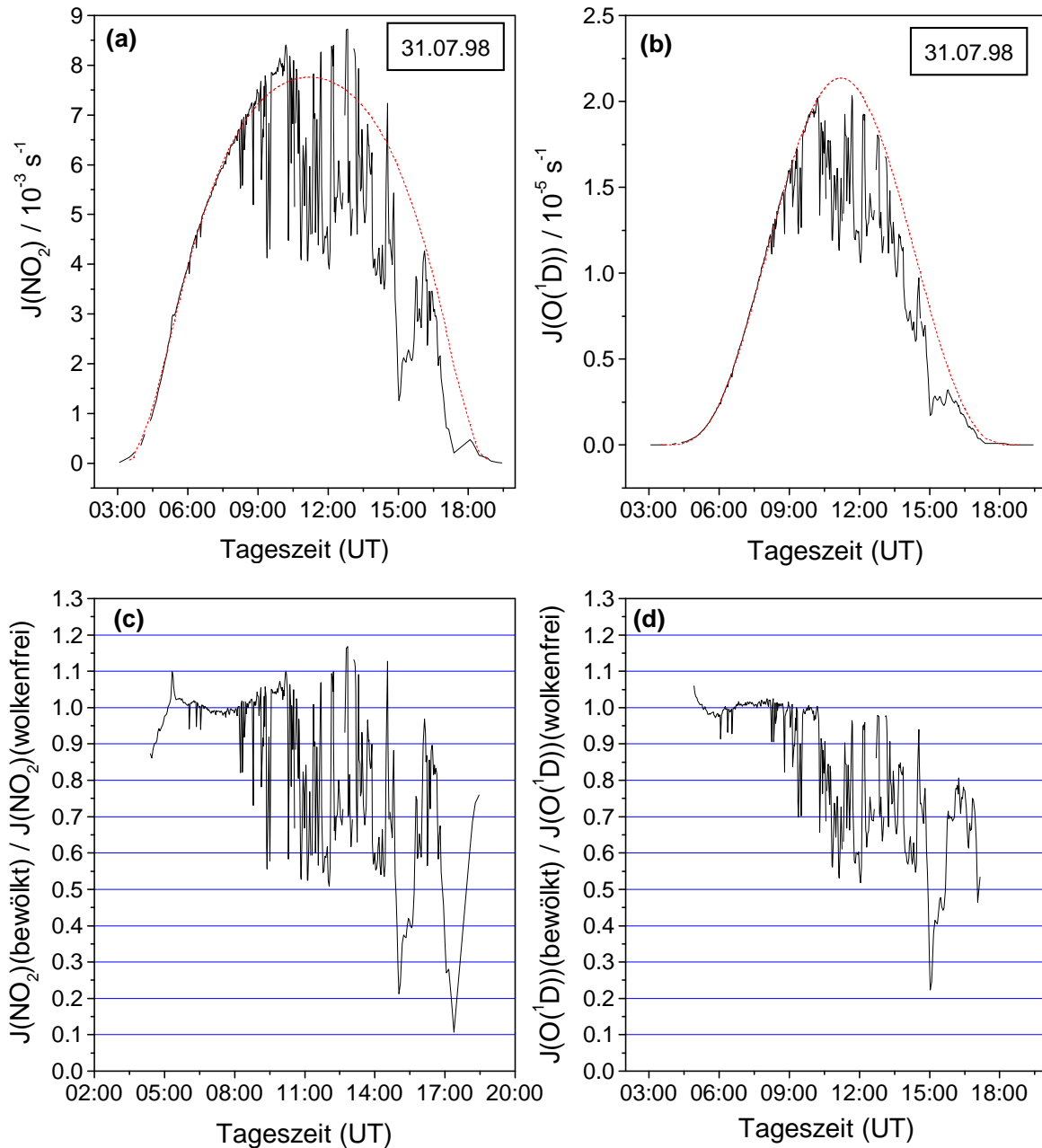


Abbildung 5.25: Vergleich von unter wechselnder Bewölkung (1/8-6/8) gemessenen (durchgezogene Linien) mit den unter wolkenfreien Bedingungen zu erwartenden Werten (gestrichelte Linien) der Photolysefrequenzen von $J(\text{NO}_2)$ (a) und $J(\text{O}^1\text{D})$ (b) am 31.07.98. Die Werte für wolkenfreie Bedingungen sind die an wolkenfreie Zeiten dieses Tages angepaßte Funktionen Gl. (5.16) für $J(\text{NO}_2)$ und Gl. (5.14) für $J(\text{O}^1\text{D})$. In den Abbildungen (c) und (d) sind die Quotienten der in (a) und (b) gezeigten Tagesgänge der gemessenen und wolkenfreien Werte für $J(\text{NO}_2)$ (c) und $J(\text{O}^1\text{D})$ (d) gezeigt.

von $J(\text{NO}_2)$ im Bereich von 0.5 bis 1.16 bewegt. Während zwischen 14:32 UT und 14:37 UT $J(\text{NO}_2)$ erhöht und kurz danach um 90% erniedrigt ist, schwankt der Quotient von $J(\text{O}^1\text{D})$ für diese Zeit nur zwischen 0.94 und 0.44.

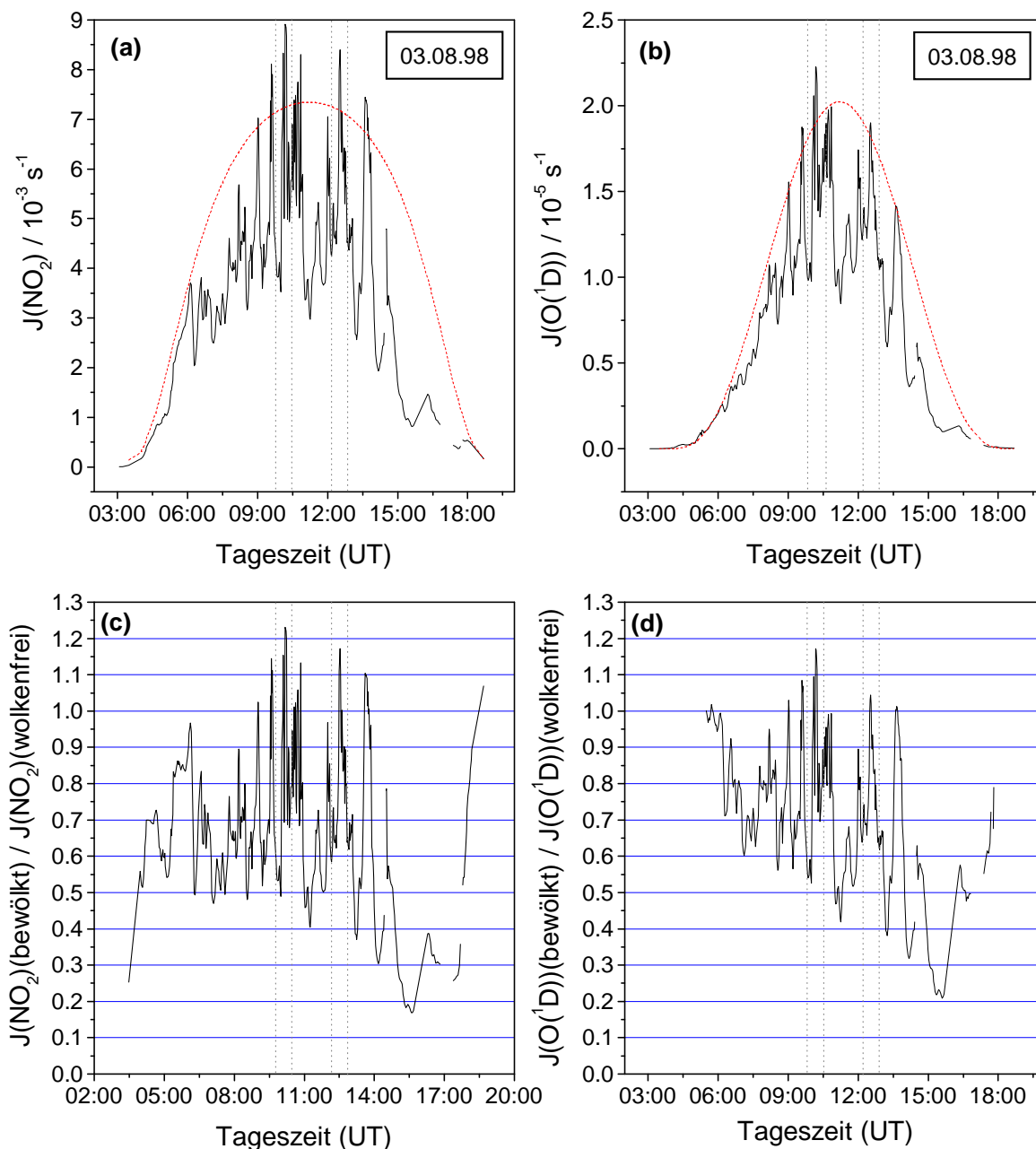


Abbildung 5.26: Vergleich von unter wechselnder Bewölkung (5/8-7/8) gemessenen (durchgezogene Linien) mit den unter wolkenfreien Bedingungen zu erwartenden Werten (gestrichelte Linien) der Photolysefrequenzen von $J(\text{NO}_2)$ (a) und $J(\text{O}^1\text{D})$ (b) am 03.08.98. Die Werte für wolkenfreie Bedingungen sind die an wolkenfreie Zeiten dieses Tages angepaßte Funktionen Gl. (5.16) für $J(\text{NO}_2)$ und Gl. (5.14) für $J(\text{O}^1\text{D})$. In den Abbildungen (c) und (d) sind die Quotienten der in (a) und (b) gezeigten Tagesgänge der gemessenen und wolkenfreien Werte für $J(\text{NO}_2)$ (c) und $J(\text{O}^1\text{D})$ (d) gezeigt.

Abbildung 5.26 zeigt die gemessenen und erwarteten Werte für $J(\text{NO}_2)$ und $J(\text{O}^1\text{D})$ für den 03.08.98. Dieser Tag war bestimmt durch wechselnde Bewölkung mit Bewölkungsgraden im Bereich von 5/8 - 7/8. Im Vergleich zum 31.07.98 sind hier stärkere Abschwächun-

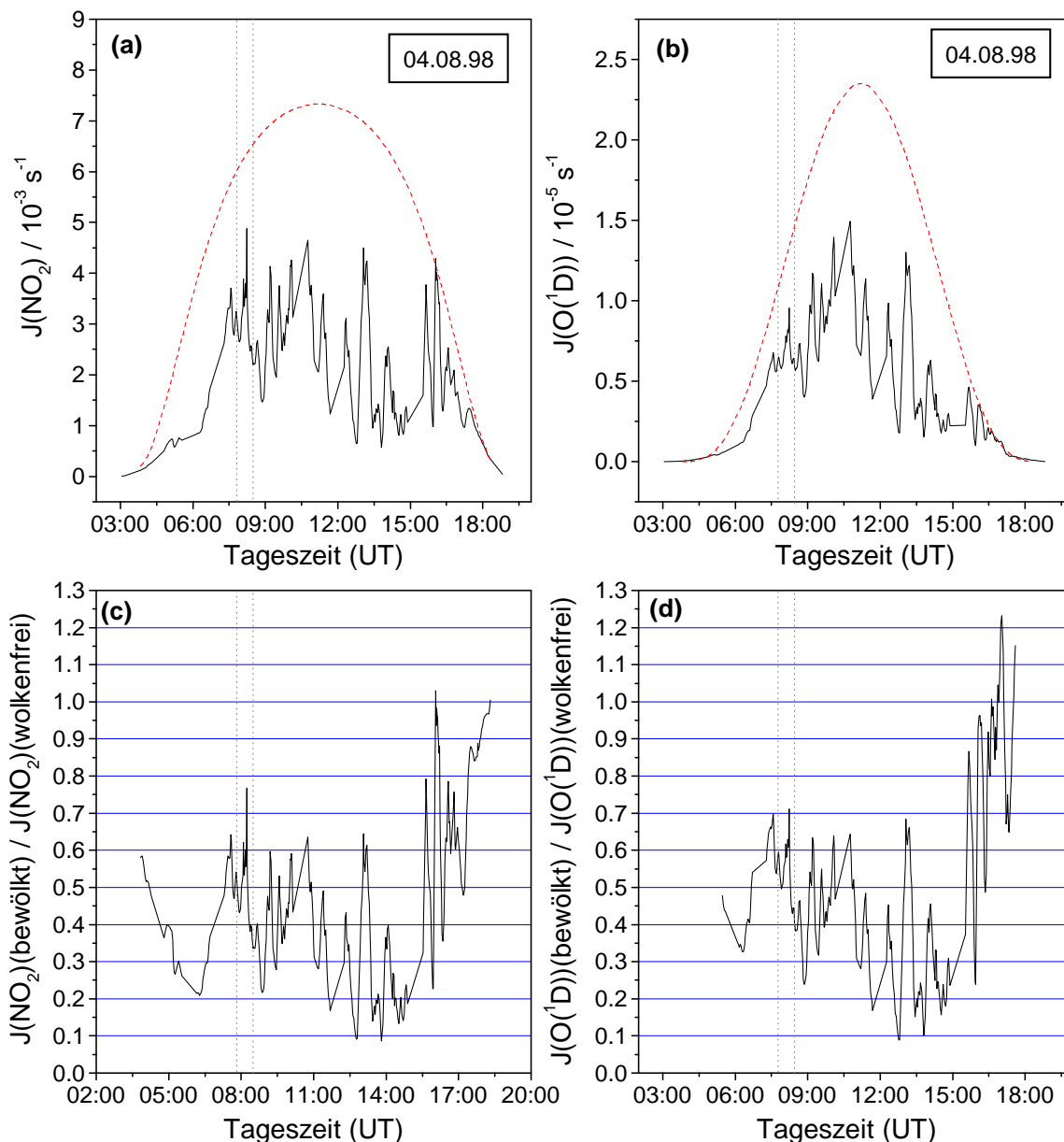


Abbildung 5.27: Vergleich von unter vorwiegend vollständiger Bedeckung (5/8-8/8) und teilweisem Niederschlag gemessenen (durchgezogene Linien) mit den unter wolkenfreien Bedingungen zu erwartenden Werten (gestrichelte Linien) der Photolysefrequenzen von $J(\text{NO}_2)$ (a) und $J(\text{O}^1\text{D})$ (b) am 04.08.98. Die Werte für wolkenfreie Bedingungen sind die an wolkenfreie Zeiten dieses Tages angepaßte Funktionen Gl. (5.16) für $J(\text{NO}_2)$ und Gl. (5.14) für $J(\text{O}^1\text{D})$. Die Abbildungen (c) und (d) zeigen die Quotienten der in (a) und (b) gezeigten Tagesgänge der gemessenen und wolkenfreien Werte für $J(\text{NO}_2)$ (c) und $J(\text{O}^1\text{D})$ (d). Auf den Bereich zwischen den gestrichelten Linien wird in Abschnitt 5.7.2 noch näher eingegangen.

gen (bis zu 70%), aber auch stärkere Erhöhungen (bis zu 23%) der Photolysefrequenz $J(\text{NO}_2)$ zu erkennen. Auch für $J(\text{O}^1\text{D})$ erhält man in diesem Fall Erhöhungen von bis zu 17%. Aber wie am 31.07.98 ist die Schwankungsbreite von $J(\text{O}^1\text{D})$ mit einer Reduzierung

von 68 % und einer Erhöhung von 17 % wieder geringer als die Schwankungsbreite von $J(\text{NO}_2)$, welches um 70 % erniedrigt und um 23 % erhöht ist.

Die Wetterlage am 04.08.98 (siehe Abb. 5.27) bestand aus einer meist vollständigen Bedeckung (8/8) mit zeitweisem Regen, erst ab etwa 15:30 UT lockerte die Bewölkung auf. Sowohl die Werte der Photolysefrequenz $J(\text{NO}_2)$ als auch $J(\text{O}^1\text{D})$ sind hier über den gesamten Tag bis etwa 15:30 UT stark (bis zu 90 %) reduziert im Vergleich zu den erwarteten wolkenfreien Werten. Die Variation der Quotienten der beiden Photolysefrequenzen sind relativ ähnlich, wobei $J(\text{O}^1\text{D})$ am Vormittag nicht so stark abgeschwächt ist wie $J(\text{NO}_2)$. Um 08:14 UT nimmt $J(\text{NO}_2)$ kurzzeitig einen im Vergleich zur restlichen Zeit des Tages relativ hohen Wert an, im Gegensatz zu $J(\text{O}^1\text{D})$, welches für die gleiche Zeit einen kaum höheren Wert zeigt als für den Rest des Tages.

Betrachtet man alle während BERLIOZ gemessenen Werte, so ergibt sich in der Mehrzahl der beobachteten Fälle eine Reduktion der Photolyseintensität gegenüber dem Vergleichsfall unter wolkenfreien Bedingungen. Häufig wird jedoch auch eine Erhöhung der Photolysefrequenz gegenüber dem wolkenfreien Fall von bis zu 20 % für $J(\text{O}^1\text{D})$ und von bis zu 25 % für $J(\text{NO}_2)$ beobachtet. Diese Beobachtungen stehen in Übereinstimmung mit publizierten Messungen anderer Autoren (Shetter et al. [1992]; Mims und Frederik [1994]; Shetter et al. [1996]; van Weele et al. [1995]; Lantz et al. [1996]; Kraus [1997]). Die Ergebnisse von Simulationen geschlossener einheitlicher Bewölkung im Rahmen einfacher Schichtmodelle sagen nur für den Fall sehr geringer optischer Dicken der Wolkenschicht eine Erhöhung des aktinischen Strahlungsflusses durch Reflexionen der Photonen zwischen dem Boden und der Wolkenunterseite vorher (vergleiche Madronich [1987b]; van Weele und Duynkerke [1993]; Ruggaber et al. [1994]; Lantz et al. [1996]). Untersuchungen mit aufwendigeren Simulationen in einer mit durchbrochener Bewölkung durchsetzten Modellatmosphäre zeigen kurzzeitige Erhöhung der Strahlungsintensität im Vergleich zum wolkenfreien Fall durch Reflexionen an den seitlichen Wolkenrändern (Früh [2000]; Junkermann et al. [2001]). Dieser Effekt entspricht den Beobachtungen und erklärt diese qualitativ. Erreicht bei durchbrochener Bewölkung die direkte Strahlung das Meßgerät, so kann sich eine Strahlungserhöhung ergeben. Befindet man sich hingegen im Schatten einer Wolke, so wird der aktinische Strahlungsfluß im Vergleich zum wolkenfreien Fall erniedrigt. Auf Modellrechnungen für durchbrochene Bewölkung wird in Abschnitt 5.7.1 noch näher eingegangen.

Die Quotienten der bewölkten Daten und der erwarteten wolkenfreien Daten in den Abbildungen 5.25, 5.26 und 5.27 deuten auf einen wellenlängenabhängigen Einfluß der Wolken hin. Zur genaueren Überprüfung wurde eine Häufigkeitsverteilung der Quotienten $J(\text{NO}_2)$ (bewölkt) / $J(\text{NO}_2)$ (wolkenfrei) und $J(\text{O}^1\text{D})$ (bewölkt) / $J(\text{O}^1\text{D})$ (wolkenfrei) für Sonnenzenitwinkel $\theta_0 < 45^\circ$ berechnet (siehe Abb. 5.28).

Beide Verteilungen zeigen ihr Maximum bei etwa eins. Dies zeigt, daß die angenommenen wolkenfreien Daten gut mit den gemessenen übereinstimmen. Für die Werte größer

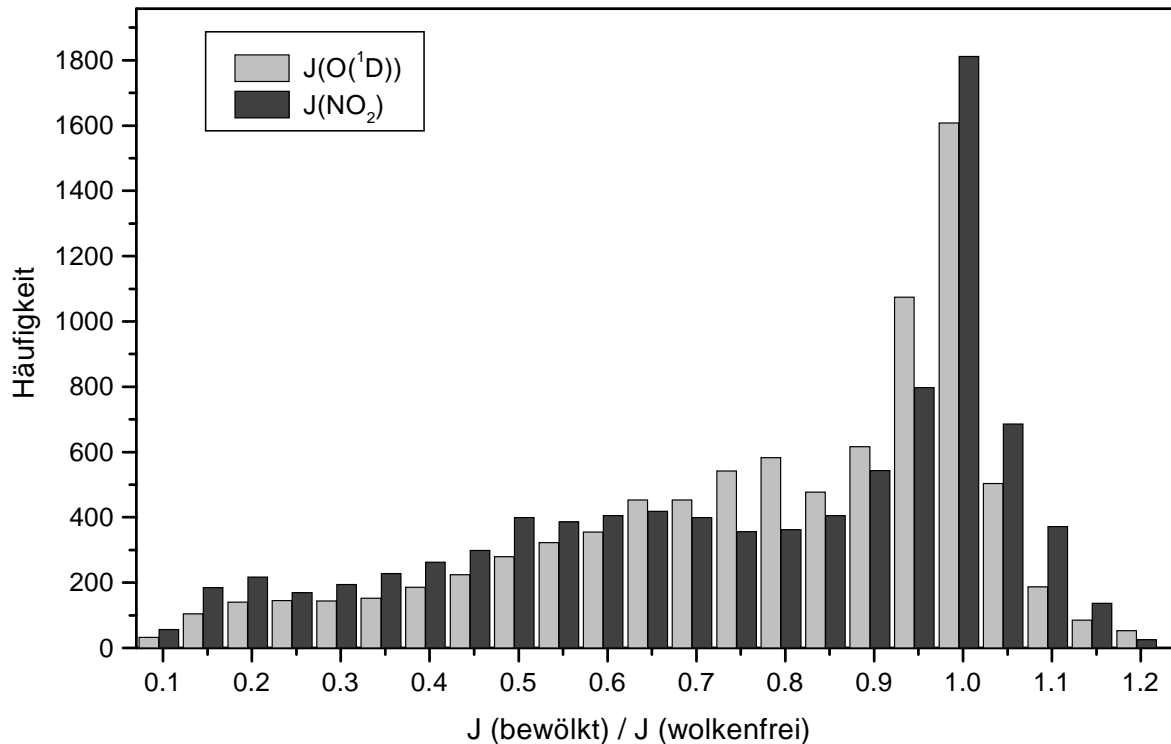


Abbildung 5.28: Häufigkeitsverteilung des Quotienten $J(\text{bewölkt}) / J(\text{wolkenfrei})$ für die Photolysefrequenzen $J(\text{NO}_2)$ (schwarze Balken) und $J(\text{O}^1\text{D})$ (graue Balken) aller während der BERLIOZ Meßkampagne aufgezeichneten Daten für Sonnenzenitwinkel $\theta_0 \leq 45^\circ$.

eins ist der Quotient von $J(\text{NO}_2)$ deutlich höher als der Quotient von $J(\text{O}^1\text{D})$. Der Verlauf des Quotienten von $J(\text{NO}_2)$ zeigt für Werte < 1 ein leichtes Maximum bei etwa 0.6, wohingegen für den Quotienten von $J(\text{O}^1\text{D})$ ein sehr schwach ausgeprägtes Maximum bei 0.8 liegt. Lantz et al. [1996] berechnete eine Häufigkeitsverteilung für den Quotienten aus $J(\text{NO}_2)$ (bewölkt) / $J(\text{NO}_2)$ (wolkenfrei) für Messungen mit einem chemischen Aktinometer am Mauna Loa Observatorium in Hawaii (3.4 km NN, 19.5° N und 155° W) im Herbst 1991. Er erhält eine deutlich bimodale Verteilung des Quotienten mit zwei Maxima bei 0.55 und bei 1.1. Diese Verteilung spiegelt sich in den Daten dieser Arbeit nur schwach wieder. Allerdings berücksichtigte Lantz et al. [1996] nur die bewölkten Messungen während in Abbildung 5.28 alle während der BERLIOZ-Kampagne gemessenen Daten enthält. Die im Gegensatz zu dieser Arbeit stärkeren Überhöhungen von bis zu 40% bei Lantz et al. [1996], können aus den kleineren Sonnenzenitwinkeln ($\theta_{\min} = 20^\circ$) die am Mauna Loa Observatorium im Herbst noch erreicht werden resultieren. Die Beobachtung einer verschieden starken Intensitätsmodulation unterschiedlicher Photolyseprozesse bzw. Strahlungsgrößen unter wechselnder Bewölkung wird auch von anderen Autoren berichtet. Crawford et al. [1999] bestimmte sowohl $J(\text{NO}_2)$ als auch $J(\text{O}^1\text{D})$ bei Meßflügen nahe Christmas Island (2° N, 157° W). Er erhält stärkere Effekte der Wolken auf $J(\text{NO}_2)$ als auf $J(\text{O}^1\text{D})$, allerdings ist der Unterschied von etwa 4% nicht signifikant, berücksich-

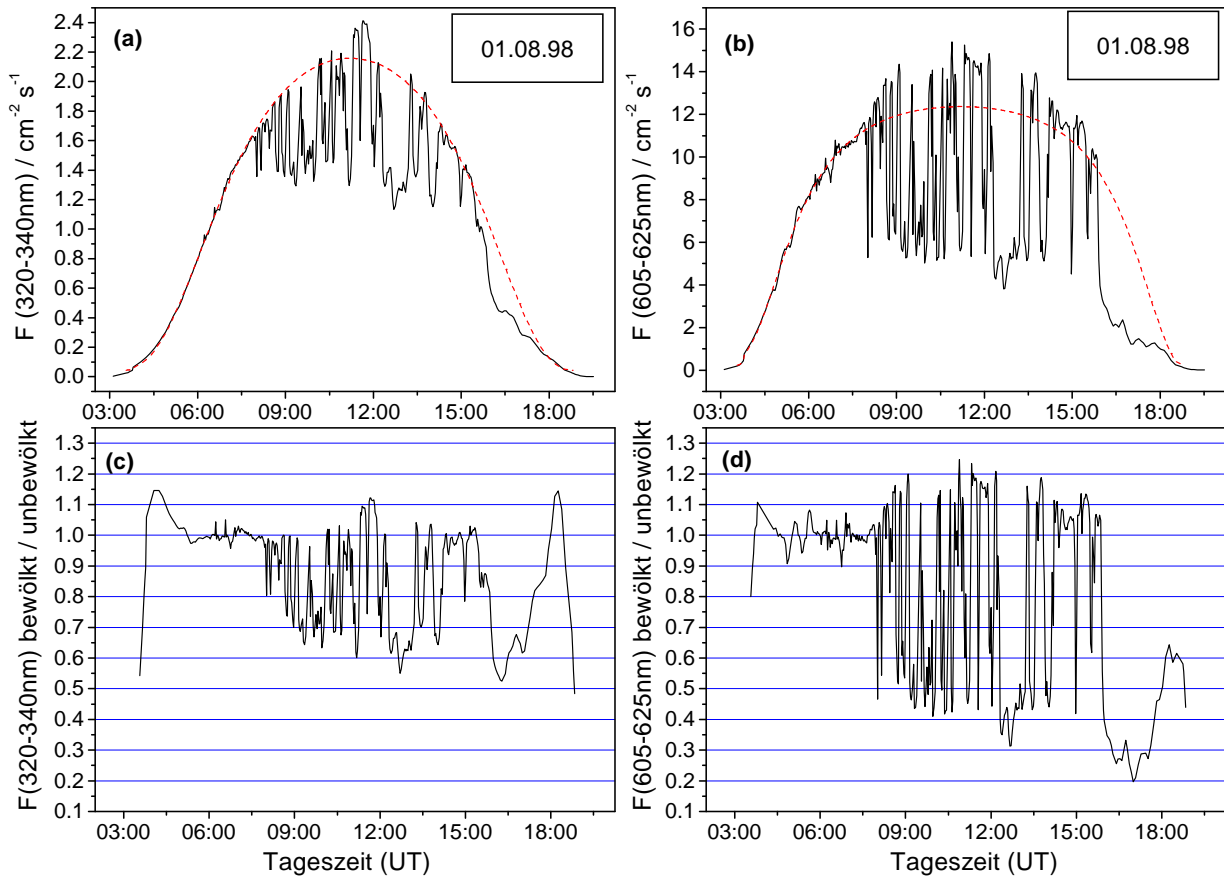


Abbildung 5.29: Vergleich von unter wechselnder Bewölkung (5/8-7/8) gemessenen (durchgezogene Linien) mit den unter wolkenfreien Bedingungen zu erwartenden Werten (gestrichelte Linien) des integrierten aktinischen Flusses im Bereich 320-340 nm (a) und im Bereich 605-625 nm (b) am 01.08.98. Die Werte für wolkenfreie Bedingungen sind die an wolkenfreie Zeiten dieses Tages angepaßte Funktionen Gl. (5.16). In den Abbildungen (c) und (d) sind die Quotienten der in (a) und (b) gezeigten Tagesgänge der gemessenen und wolkenfreien Werte der Integrale I_{kurz} (c) und I_{lang} (d) gezeigt.

tigt man die Unsicherheiten der Modellrechnungen die zur Bestimmung der wolkenfreien Situation verwendet wurden. Junkermann et al. [1989] stellte bei Messungen der Photolysefrequenzen unter bewölkten Bedingungen eine größere Reduktion von $J(\text{NO}_2)$ als von $J(\text{O}^1\text{D})$ fest. Beim Vergleich von Messungen der Globalstrahlung und der Photolysefrequenz $J(\text{O}^1\text{D})$ erhielt Dickerson et al. [1982] einen stärkeren Effekt der Wolken auf die Globalstrahlung als auf $J(\text{O}^1\text{D})$.

Da die Photolysefrequenzen $J(\text{NO}_2)$ und $J(\text{O}^1\text{D})$ nur aus einem kleinen Wellenlängenbereich der gemessenen Spektren hervorgehen, wurden andere spektrale Bereiche integriert, um auch hier die Effekte der Wolken untersuchen zu können. Nimmt man an, daß der Einfluß der Wolken mit steigender Wellenlänge zunimmt, ist es sinnvoll integrierte Bereiche zu wählen, deren Wellenlängenbereich möglichst weit auseinander liegt. Für den Bereich kleiner Wellenlängen wurde das Integral von 320-340 nm gewählt, da hier der

Einfluß der Ozonsäulendichte nicht mehr so groß ist, wie z.B. im Bereich des UV-B. Für große Wellenlängen wurde der Bereich von 605-625 nm integriert, da im Wellenlängenbereich zwischen 625 und 660 nm Absorptionslinien des Wasserdampfes liegen, die die Strahlungsintensität zusätzlich zu den Wolken beeinflussen, was für den Vergleich mit kleineren Wellenlängen ungünstig wäre. An die wolkenfreien Tagesgänge dieser beiden Integrale wurde wie für $J(\text{NO}_2)$ die Funktion (5.16) angepaßt, die die zu erwartenden wolkenfreien Werte für diese Integrale beschreiben. Abbildung 5.29 zeigt den Tagesgang der gemessenen Werte der beiden Integrale und die jeweils angepaßte Funktion (5.16) vom 01.08.98. Der Tagesgang des langwelligen Integrals I_{lang} ist deutlich breiter als der des kurzwelligen Integrals I_{kurz} . In den Abbildungen (c) und (d) sind die Verhältnisse aus bewölkten gemessenen Daten und wolkenfreien berechneten Daten aufgetragen. Hier kommen klar die viel größeren Schwankungen im Verhältnis des langwelligen Integrals als im Verhältnis des kurzwelligen Integrals zum Ausdruck. Das Verhältnis von I_{lang} bewegt sich im Bereich von 0.2 bis 1.25, während das von I_{kurz} nur zwischen 0.5 und 1.15 schwankt.

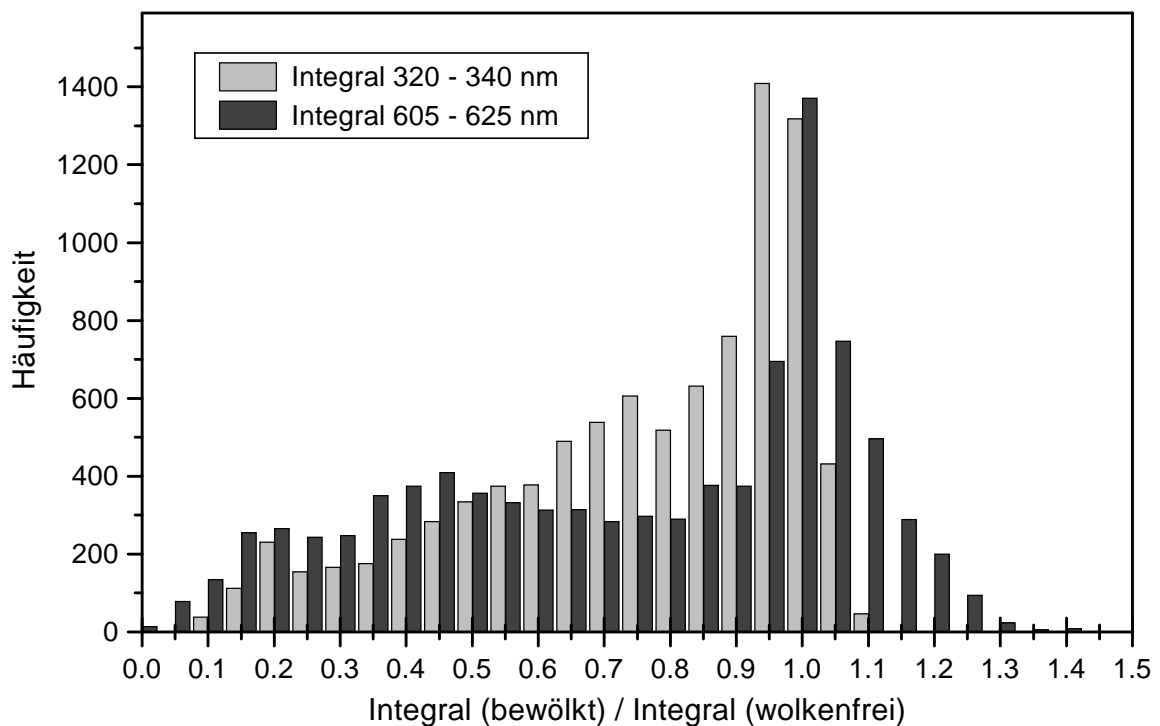


Abbildung 5.30: Häufigkeitsverteilung des Quotienten (bewölkt) / (wolkenfrei) der integrierten Wellenlängenbereiche 605-625 nm (schwarze Balken) und 320-340 nm (graue Balken) (bewölkt) / (wolkenfrei) aller während der BERLIOZ Meßkampagne aufgezeichneten Spektren für Sonnenzenitwinkel $\theta_0 \leq 80^\circ$.

Abbildung 5.30 zeigt ein Histogramm des Quotienten der gemessenen Daten zu den mit der Parametrisierungsfunktion berechneten unbewölkten Werten der Integrale des Bereiches 320-340 nm und 605-625 nm. Hierbei gingen alle während der Kampagne bei

einem Sonnenzenitwinkel $\theta_0 < 80^\circ$ aufgenommenen Spektren ein. Für beide Integrale liegt das Maximum im Bereich zwischen 0.95 und 1.0 was wiederum für eine gute Genauigkeit der Parametrisierung spricht. Der Bereich für Werte größer eins zeigt einen deutlichen Unterschied zwischen den beiden Integralen. Während für I_{kurz} Erhöhungen der Intensität im Vergleich zum wolkenfreien Fall von 10 % auftreten, gibt es für I_{lang} Erhöhungen bis zu 40 %. Auch die Anzahl der Erhöhungen ist für I_{lang} um ein vielfaches größer als für I_{kurz} . Der Verlauf der Häufigkeitsverteilung des Integrals I_{lang} für Werte kleiner eins sieht dem von $J(\text{NO}_2)$ ähnlich mit einem Maximum bei etwa 0.5, während der Verlauf des Integrals I_{kurz} ohne weitere ausgeprägte Maxima dem von $J(\text{O}^1\text{D})$ gleicht.

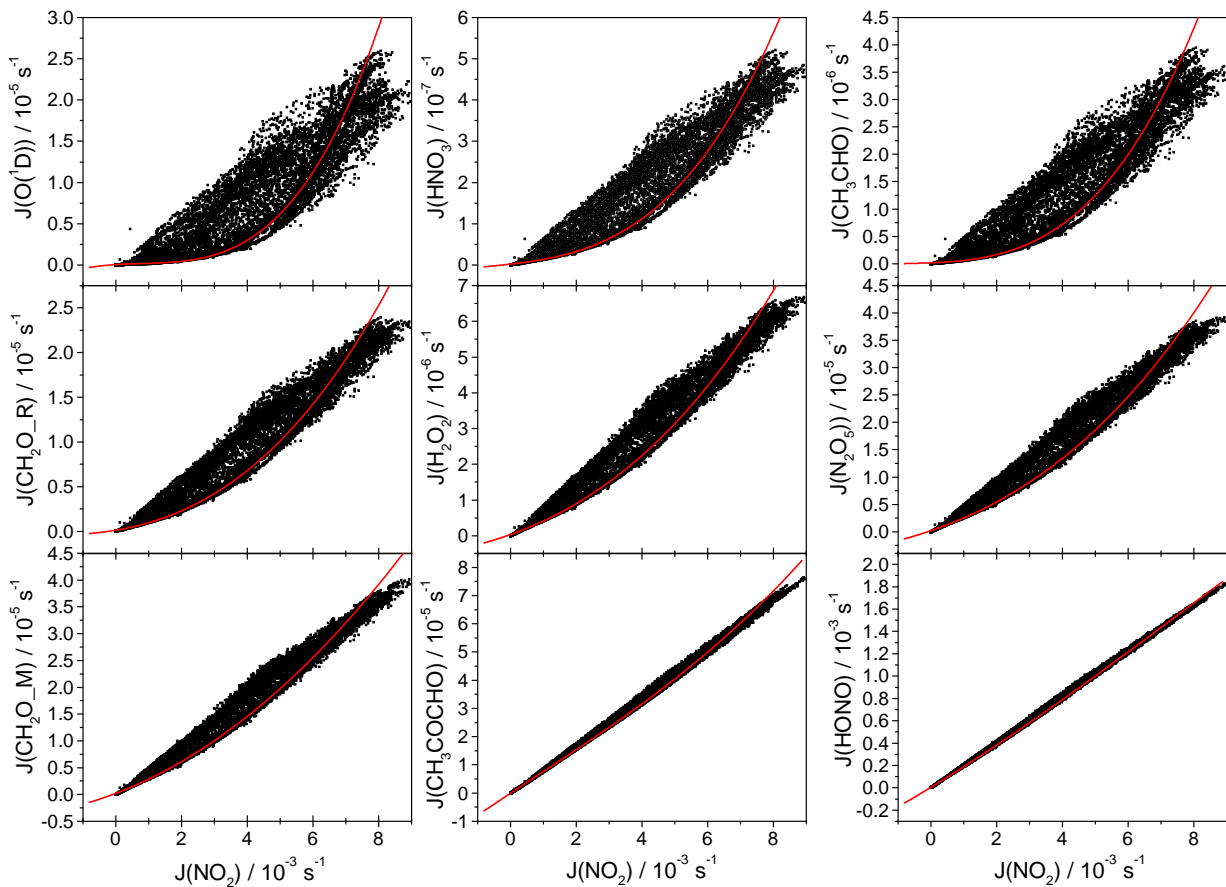


Abbildung 5.31: Korrelationsauftragung der berechneten Photolysefrequenzen $J(\text{O}^1\text{D})$, $J(\text{HNO}_3)$, $J(\text{CH}_3\text{CHO})$, $J(\text{HCHO}_R)$, $J(\text{H}_2\text{O}_2)$, $J(\text{N}_2\text{O}_5)$, $J(\text{HCHO}_M)$, $J(\text{CH}_3\text{COCHO})$ und $J(\text{HONO})$ gegen $J(\text{NO}_2)$. Eingezeichnet sind alle während der Kampagne aufgezeichneten Werte. Die durchgezogenen Linien sind die an die wolkenfreien Zeiten angepaßten Polynome 3. Ordnung aus Abbildung 5.14.

Gibt es einen wellenlängenabhängigen Effekt der Wolken auf den aktinischen Strahlungsfluß, so muß sich dieser auch in dem Verhältnis zweier Photolyseprozesse, die von unterschiedlichen Wellenlängenbereichen bestimmt werden, bemerkbar machen. Im Gegensatz zur Situation unter wolkenfreien Bedingungen (Abb. 5.14) wird bei Einfluß von

Bewölkung eine Streuung in den Quotienten der Photolysefrequenzwerte unterschiedlicher Photolyseprozesse beobachtet. Dies wird aus Abbildung 5.31 deutlich, in der die zu Abbildung 5.14 analogen Auftragungen der Korrelation der verschiedenen Photolysefrequenzen zu $J(\text{NO}_2)$ unter Berücksichtigung aller während der Kampagne aufgezeichneten Daten dargestellt sind. Zur Veranschaulichung der Korrelation während der wolkenfreien Zeiten sind die angepaßten Polynome 3. Ordnung aus Abbildung 5.14 eingezeichnet. Im Gegensatz zu Abbildung 5.14 ist in Abbildung 5.31 die für wolkenfreie Bedingungen beobachtete Krümmung der verschiedenen Korrelationen kaum mehr erkennbar. Vielmehr scheint der Zusammenhang der Photolysefrequenzen mit $J(\text{NO}_2)$ eher linear mit einer mehr oder weniger starken Streuung der Daten. Photolyseprozesse, wie z.B. $J(\text{O}^1\text{D})$, deren Gewichtung des Spektrums sich stark von $J(\text{NO}_2)$ unterscheidet zeigen eine sehr starke Streuung der Daten, während die Korrelation anderer Photolysefrequenzen, wie z.B. $J(\text{HONO})$, deren Gewichtung des Spektrums ähnlich der von $J(\text{NO}_2)$ ist, kaum eine Streuung zeigt und relativ linear verläuft.

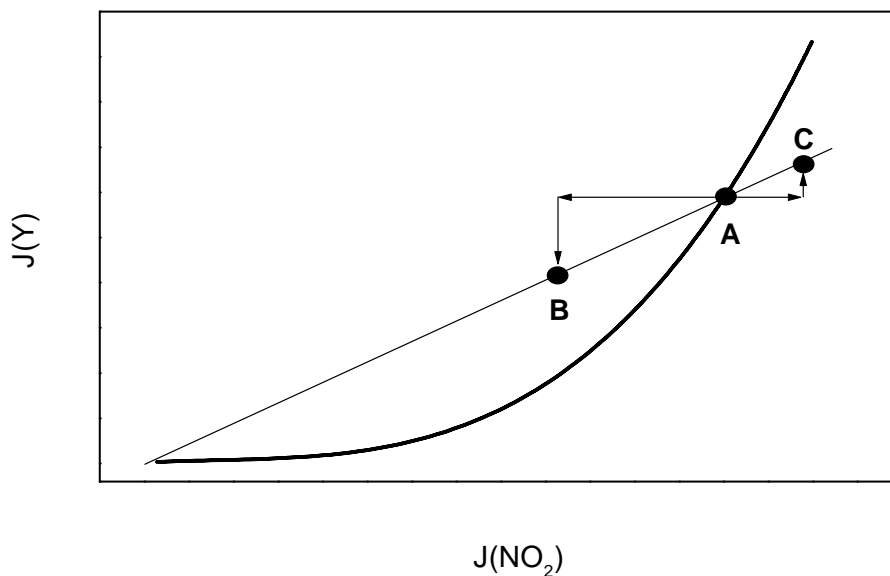


Abbildung 5.32: Skizze zur phänomenologischen Erklärung der Streuung in den Korrelationsauftragungen in Abb. 5.31. Die gekrümmte Kurve entspricht dem zenitwinkelabhängigen Zusammenhang eines Photolyseprozesses $J(Y)$ im kurzwelligen Spektralbereich und $J(\text{NO}_2)$ unter wolkenfreien Bedingungen. Ausgehend von Punkt A kann der Einfluß eines Wolkenereignisses eine Abschwächung (Punkt B) oder Erhöhung (Punkt C) der Intensität beider Photolysefrequenzen bei gleichem Wert des Sonnenzenitwinkel für A, B und C hervorrufen.

Die Form der sich ergebenden Korrelationsauftragungen kann phänomenologisch erklärt werden. Die Korrelationen aller hier gezeigten Photolyseprozesse mit $J(\text{NO}_2)$ zeigen im wolkenfreien Fall eine mehr oder weniger starke konkave Krümmung (siehe Abb.5.32). Diese wird auf die unterschiedliche Sonnenzenitwinkelabhängigkeit aufgrund der unter-

schiedlichen spektralen Gewichtung der verschiedenen Photolyseprozesse zurückgeführt. Ausgehend von einem Punkt A der unter wolkenfreien Bedingungen eindeutigen und zenitwinkelabhängigen Korrelation, kann der Einfluß eines Wolkenereignisses für beide Prozesse eine Abschwächung (Punkt B) oder Erhöhung (Punkt C) der Intensität hervorrufen. Bei einer Abschwächung beider Photolysefrequenzen liegt der Wert also innerhalb, bei einer Erhöhung außerhalb der konkaven wolkenfreien Korrelation. In allen Korrelationsauftragungen in Abbildung 5.31 liegen fast alle Datenpunkte für Werte von $J(\text{NO}_2) < 6 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$ innerhalb der Krümmung liegen, während für größere Werte von $J(\text{NO}_2)$ immer mehr Daten auf der konvexen Seite der Kurve liegen. Werte von $J(\text{NO}_2) > 6 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$ treten bei Sonnenzenitwinkeln $\theta_0 \approx 55^\circ$ auf. Je nach Bewölkungsgrad und Höhe der Wolken gibt es einen Sonnenzenitwinkel bei dem die direkte Strahlung den Boden nicht mehr erreicht. Man befindet sich somit immer im Schatten der Wolke, was zu einer Reduzierung der Strahlungsintensität am Boden führt. Erst für kleinere Sonnenzenitwinkel ist eine Strahlungserhöhung am Boden möglich.

5.7.1 Vergleich mit Modellrechnungen

Die Modellierung der Effekte durchbrochener Bewölkung auf den Strahlungstransport ist nicht mehr mit eindimensionalen Schichtmodellen möglich, da auch innerhalb einer Schicht Inhomogenitäten auftreten. Die Anwendung von 1-dimensionalen Strahlungstransportmodellen zur Bestimmung des mittleren Strahlungsfeldes in durchbrochener Bewölkung führt in Abhängigkeit vom Sonnenzenitwinkel und dem Bedeckungsgrad zu Fehlern von etwa $\pm 30\%$ (Trautmann et al. [1999]). Nur bei sehr großem Bedeckungsgrad, bei welchem lediglich Lücken in einer ansonsten fast homogenen Wolkendecke bleiben, wird der Unterschied zu den 1-dimensionalen Simulationen geringer. Dies ist besonders bei großen Sonnenzenitwinkeln der Fall (Duda et al. [1996]). Bei kleineren Bedeckungsgraden und Sonnenzenitwinkeln erfordern die großen Abweichungen die Verwendung von 3-dimensionalen Strahlungstransportmodellen, in denen die einzelnen Schichten in Gitter eingeteilt sind, wobei den einzelnen Gitterzellen unterschiedliche atmosphärische Parameter zugeordnet werden können. Zum Vergleich mit den Messungen des SRM führte B. Früh (Früh [2000]) Modellrechnungen mit dem 3-dimensionalen Modell SHDOM nach Evans [1993, 1998] durch. Das Strahlungsfeld in einer Gitterzelle ist hier auch von der Extinktion benachbarter Gitterzellen, welche die Strahlung im horizontal inhomogenen Feld durchläuft, beeinflusst. Trautmann et al. [1999] zeigt, daß für eine wolkenfreie Atmosphäre die mit SHDOM berechneten aktinischen Flüsse nur um 0.3% von Rechnungen mit DISORT abweichen. In bewölkter Atmosphäre liegen die Abweichungen bei 2%. Aus den berechneten aktinischen Flüssen wurde die Photolysefrequenz $J(\text{NO}_2)$ berechnet.

Für einen Vergleich der aus dem 3-dimensionalen Modell resultierenden Wolkeneffekte auf die Photolysefrequenz $J(\text{NO}_2)$ mit den Messungen wurde der 6. August 98 ausgewählt,

ein Tag mit durchbrochener Bewölkung. Es wurden 2-dimensionale Berechnungen - die y-Richtung innerhalb einer Schicht wurde als homogen angenommen - unter periodischen Randbedingungen durchgeführt (Früh [2000]). Als Eingabe für die meteorologischen Parameter und molekularen Daten, wurden die gleichen wie in Abschnitt 5.6 verwendet. Aus LIDAR-Messungen von Immler [1999], welche auch auf dem Dach des Charité-Gebäudes durchgeführt wurden, konnte die vertikale Ausdehnung und Position der Wolken von 1500 m bis 2000 m Höhe abgeleitet werden. Die horizontale Ausdehnung einer Wolke wurde mit 350 m angenommen. Der Flüssigwassergehalt der Wolke wurde mit einer Näherung des adiabatischen Flüssigwassergehaltes ermittelt. Er ergab sich zu 0.09 gm^{-3} am Wolkenunterrand und nahm linear mit der Höhe auf 0.89 gm^{-3} am Wolkenoberrand zu. Unterschiedliche Bedeckungsgrade wurden durch die Variation des Abstandes zweier Wolken realisiert. Die horizontale Diskretisierung des Simulationsgebietes erfolgte mit einer Gitterweite von 50 m. Für die vertikale Diskretisierung bis zum Wolkenunterrand in 1.5 km Höhe wurde ein Gitterabstand von 100 m und innerhalb der Wolke von 50 m verwendet. Oberhalb der Wolke wird die Auflösung grober und reicht bis in eine Höhe von 60 km. Aerosol ging in die Rechnungen zunächst nicht ein.

Der Tagesgang der gemessenen Photolysefrequenz $J(\text{NO}_2)$ ($J_{\text{M}}(\text{NO}_2)$) am 06.08.98 zeigt starke zeitliche Schwankungen, welche auf häufig wechselnde Bewölkung schließen lassen (Abb. 5.33). Mit der 2D-Simulation soll nun die gemessene Schwankungsbreite von $J_{\text{M}}(\text{NO}_2)$ mit der aus der Simulation resultierenden Schwankungsbreite von $J_{\text{S}}(\text{NO}_2)$ verglichen werden. Zu jedem Sonnenzenitwinkel erhält man aus der Simulationen einen minimalen (J_{min}) und einen maximalen (J_{max}) Wert für $J_{\text{S}}(\text{NO}_2)$, nämlich den minimalen J_{min} wenn man den Bereich im Schatten der Wolke betrachtet und den maximalen J_{max} wenn man den Bereich betrachtet, in dem auch die direkte Strahlung den Boden erreicht (siehe auch Früh [2000] Kapitel 8.3). Die Schwankungsbreite von $J_{\text{S}}(\text{NO}_2)$ ergibt sich damit aus der Differenz zwischen dem minimalen und dem maximalen $J_{\text{S}}(\text{NO}_2)$ am Boden. Für einen mittleren Wert von $J_{\text{S}}(\text{NO}_2)$ aus der Simulation J_{mit} wird über das gesamte Modellgebiet (A_g in Abb. 5.34) gemittelt, also über die Bereiche im Schatten der Wolke und Bereiche in denen auch die direkte Strahlung den Boden erreicht. Zur Beschreibung des Tagesganges von $J_{\text{S}}(\text{NO}_2)$ wurden 12 Simulationen zu jeder vollen Stunde zwischen 6 und 17 UT durchgeführt. Die meteorologische Situation und die Eigenschaften der Wolke wurden für diese Untersuchung nicht verändert, lediglich der Sonnenzenitwinkel.

Abbildung 5.33 zeigt den aus den Messungen des aktinischen Flusses abgeleiteten Tagesgang von $J_{\text{M}}(\text{NO}_2)$ (durchgezogene Linie) zusammen mit den Ergebnissen der 1-dimensionalen Simulation bei wolkenlosen Verhältnissen bzw. 100 % Bedeckung (gepunktete Linien) und der 3D-Simulation bei drei verschiedenen Bewölkungsgraden ($B_{\text{W}} = 10 \%$, 25% , 50%). Aufgrund der Abschattung durch die Wolke ist $J_{\text{S}}(\text{NO}_2)$ bei 100 % stark vermindert (untere Linie), wobei die prozentuale Verminderung im Vergleich zum wolkenfreien Fall bei kleinen Sonnenzenitwinkeln 81 % und bei großen Sonnenzenitwinkeln

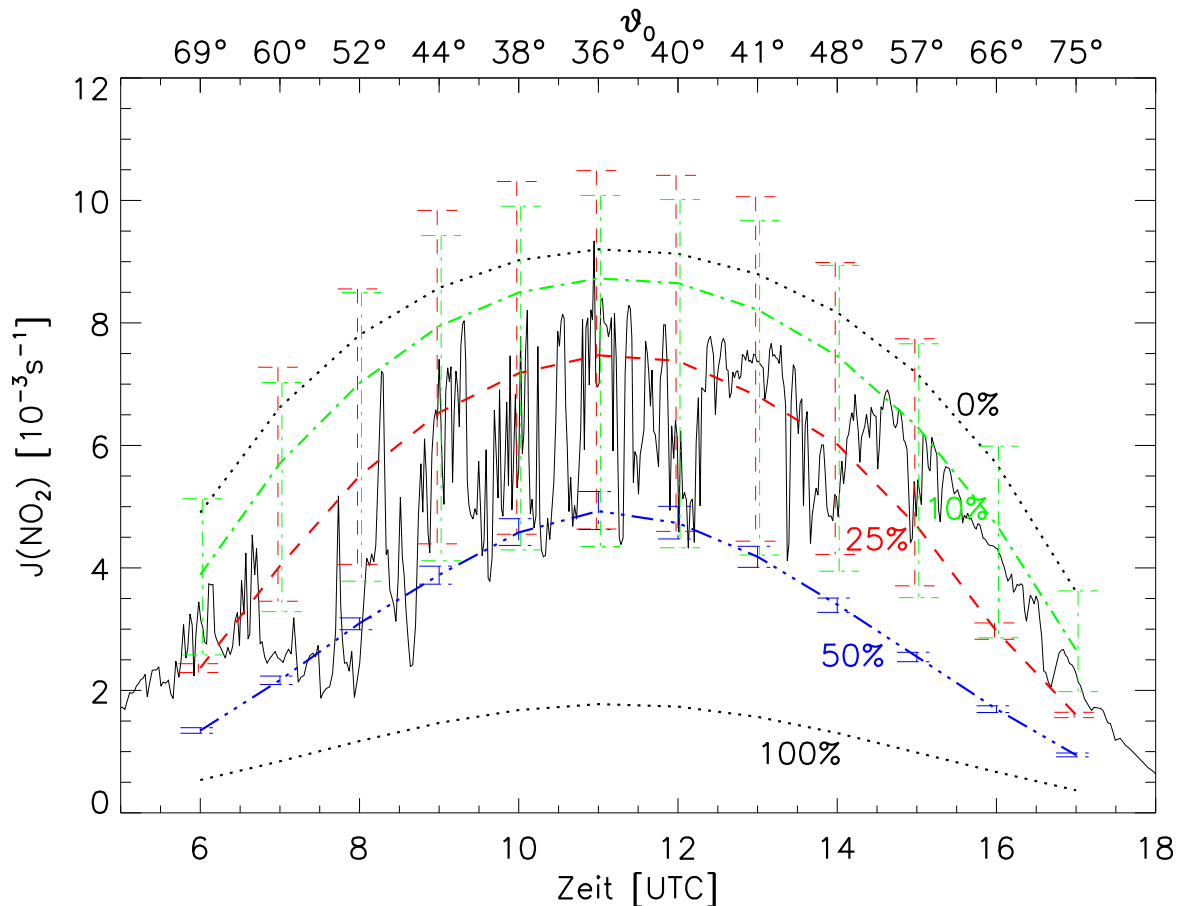


Abbildung 5.33: Tagesgang des gemessenen $J_M(\text{NO}_2)$ (durchgezogene Linie) und des ohne Aerosol simulierten $J_S(\text{NO}_2)$ am 06.08.98 für verschiedene Bewölkungsgrade (B_w): $B_w = 0\%$ und $B_w = 100\%$ (gepunktete Linien), $B_w = 10\%$ (strich-punktiierte Linie), $B_w = 25\%$ (gestrichelte Linie) und $B_w = 50\%$ (strich-dreifach-punktiierte Linie).

bis zu 90% beträgt. Zunächst wird deutlich, daß die mittleren Werte am Boden J_{mit} der 2D-Simulationen alle zwischen den Simulationsergebnissen für 0% und 100% Bedeckung liegen. Zudem werden die minimalen Werte J_{min} von $J_S(\text{NO}_2)$ jeder Simulation nie kleiner als der Wert für $B_w = 100\%$. Die größten am Boden auftretenden Werte J_{max} können jedoch je nach Bedeckungsgrad die Werte für 0% Bedeckung übertreffen.

Die strich-punktiierte Linie zeigt den mittleren Bodenwert von $J_S(\text{NO}_2)$ aus der 2D-Simulation bei einem Bedeckungsgrad $B_w = 10\%$. Zu den Simulationszeitpunkten ist jeweils die Variationsbreite von $J_S(\text{NO}_2)$ durch einen vertikalen Balken gekennzeichnet, der den minimalen J_{min} und den maximalen J_{max} Bodenwert von $J_S(\text{NO}_2)$ verbindet. Die Abweichung des maximalen J_{max} zum mittleren J_{mit} beträgt bei einem Sonnenzenitwinkel $\theta_0 = 36^\circ$ +16% und steigt mit zunehmendem Sonnenzenitwinkel auf +36% bei $\theta_0 = 74^\circ$ an. Die Abweichung des minimalen J_{min} zu J_{mit} ist dagegen bei kleinen Sonnenzenitwinkeln mit -50% bei $\theta_0 = 36^\circ$ größer als bei großen Sonnenzenitwinkeln. Für $\theta_0 = 74^\circ$ beträgt die Abweichung lediglich noch -26%. J_{mit} ist im Vergleich zum wolkenfreien Fall

bei kleinen Sonnenzenitwinkeln um -5% vermindert und bei großen Sonnenzenitwinkeln bis zu 26% . Vergleicht man dazu Abbildung 5.34, so erkennt man, daß bei großen Sonnenzenitwinkeln die Fläche A_d , auf die neben der diffusen auch direkte Strahlung trifft, sehr klein wird. Aus diesem Grund ist die Mittelwertbildung dominiert von der Fläche, auf der die Strahlung durch die Abschattung der Wolke vermindert ist. Der horizontale Mittelwert J_{mit} wird dadurch sehr klein. Bei großen Sonnenzenitwinkeln ist der Fall genau umgekehrt und J_{mit} wird relativ groß. Aus diesem Grund wird die relative Abweichung von J_{max} und auch von $J(\text{wolkenfrei})$ zu J_{mit} mit zunehmendem Sonnenzenitwinkel größer und die Abweichung von J_{min} zu J_{mit} mit zunehmendem Sonnenzenitwinkel kleiner. Zu beachten ist aber, daß die Werte von J_{max} für alle berechneten Sonnenzenitwinkel über den wolkenfreien Werten liegen, mit einer maximalen Erhöhung bei kleinen Sonnenzenitwinkeln von $+10\%$. Die Abweichungen von J_{min} im Vergleich zum wolkenfreien Fall bewegen sich zwischen -47% und -54% .

Die gestrichelte Linie bezieht sich auf die Simulation bei $B_w = 25\%$. In diesem Fall steigt die Abweichung von J_{max} zu J_{mit} von $+40\%$ bei $\theta_0 = 36^\circ$ auf $+80\%$ bei $\theta_0 = 60^\circ$ an. Überschreitet der Sonnenzenitwinkel 60° , so fällt $\Delta J(\text{NO}_2)$ auf $+3\%$ ab. Dies erklärt sich mit Abbildung 5.34. Ab einem bestimmten Grenzwinkel θ_g , der durch den Abstand der Wolken zueinander bestimmt ist, erreicht keine direkte Strahlung mehr den Boden. Da mit zunehmendem Bewölkungsgrad der Abstand zwischen den Wolken immer klei-

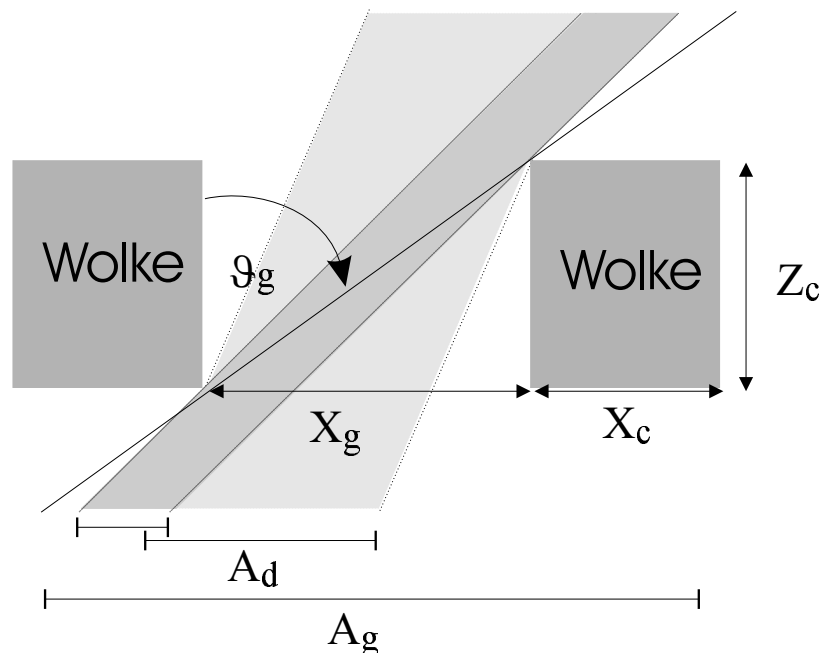


Abbildung 5.34: Skizze zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Wolkenhöhe z_c , horizontaler Wolkenausdehnung x_c , Wolkenlücke x_g , Sonnenzenitwinkel θ_0 und Fläche A_d unterhalb der Wolke, auf welcher direkte Strahlung auftrifft. Die Fläche A_g ist das gesamte Modellgebiet über welches gemittelt wird um J_{mit} zu erhalten.

ner wird, wird auch der Grenzwinkel, bei dem die direkte Strahlung den Boden nicht mehr erreicht immer kleiner. Für $B_w = 10\%$ ist $\theta_g = 81^\circ$, bei $B_w = 25\%$ hingegen ist θ_g nur noch 63° . Für die Simulationen bei Sonnenzenitwinkeln größer 63° erreicht somit keine direkte Strahlung den Boden. Der Schattenwurf der Wolke überdeckt also das ganze Gebiet. Das Strahlungsfeld unterhalb der Wolken wird dadurch nahezu horizontal homogen und die Abweichung von J_{max} zu J_{mit} wird sehr gering. Die Abweichung von J_{min} zu J_{mit} nimmt von -38% bei $\theta_0 = 36^\circ$ auf -3% bei $\theta_0 = 66^\circ$ stetig ab und bleibt für $\theta_0 > 66^\circ$ konstant bei diesem Wert. Im Vergleich zum wolkenfreien Fall beträgt die Abweichung von J_{mit} -19% bei kleinen Sonnenzenitwinkeln und steigt auf bis zu -56% bei großen Sonnenzenitwinkeln an. J_{max} ist für alle $\theta_0 < 63^\circ$ gegenüber den wolkenfreien Werten erhöht, wobei die maximale Erhöhung von 14.7% bei einem Sonnenzenitwinkel von $\theta_0 = 44^\circ$ stattfindet. Hierbei spielen die Reflexionen an den seitlichen Wolkenrändern eine Rolle. Der Anteil der direkten Strahlung, der auf die Wolkenlücke trifft kann zum Teil je nach Sonnenzenitwinkel ungehindert durch die Lücke hindurch, der restliche Anteil trifft auf den seitlichen Wolkenrand. Dieser auf den Wolkenrand treffende Anteil nimmt mit zunehmendem Sonnenzenitwinkel zu. Allerdings kann der seitliche Wolkenrand nur dann vollständig beschienen werden, wenn $\theta_0 < \theta_g$ ist. Ansonsten wird ein Teil des Wolkenrandes durch die benachbarte Wolke abgeschattet. Ein entgegen wirkender Effekt ist die Abnahme der direkten Strahlung mit zunehmendem Sonnenzenitwinkel aufgrund des längeren Lichtweges. Die direkte Strahlung, die auf den seitlichen Wolkenrand trifft wird dadurch verringert. Das Zusammenspiel dieser beiden Effekte führt dazu, daß bei der verwendeten Wolkenkonfiguration die maximale Erhöhung bei einem Sonnenzenitwinkel von $\theta_0 = 44^\circ$ stattfindet. Die Abweichungen von J_{min} liegen zwischen -47% und -56% . Die Simulation mit $B_w = 50\%$ ist durch die strich-dreifach-punktierte Linie gekennzeichnet. Bei diesem Bewölkungsgrad ist $\theta_g = 31^\circ$. Dieser hohe Sonnenstand wird an diesem Tag nicht erreicht, so daß zu keinem Zeitpunkt direkte Strahlung den Boden erreichen kann. Dies führt zu nur sehr kleinen Abweichungen von J_{max} und J_{min} zu J_{mit} . Die Verminderung von J_{mit} im Vergleich zum wolkenfreien Fall liegt zwischen -46% bei $\theta_0 = 36^\circ$ und -74% bei $\theta_0 = 74^\circ$.

Da die in Abbildung 5.33 dargestellten simulierten $J_S(\text{NO}_2)$ aus Simulationen unter Vernachlässigung des Aerosols resultieren, überschätzen diese den gemessenen Wert $J_M(\text{NO}_2)$. Aus der Berliner Wetterkarte wurde aus der Sonnenscheindauer ein mittlerer Bedeckungsgrad über den Tag von 20% ermittelt. Deshalb wurde für den Bedeckungsgrad von 25% und 0% zusätzlich ein Tagesgang in aerosolbelasteter Atmosphäre berechnet. Für das Vertikalprofil der Aerosolanzahlkonzentration und die Verteilungsfunktion der Aerosolpartikel wurden Literaturdaten für eine saubere Atmosphäre von McClatchey et al. [1971] verwendet. Die chemischen Eigenschaften des Aerosols entsprechen trockenem urbanem Aerosol von Shettle und Fenn [1979]. Das Aufquellen der Aerosolpartikel in Folge der Feuchte der umgebenden Luftmasse wurde mit Hilfe der Köhler - Theorie (Pruppacher

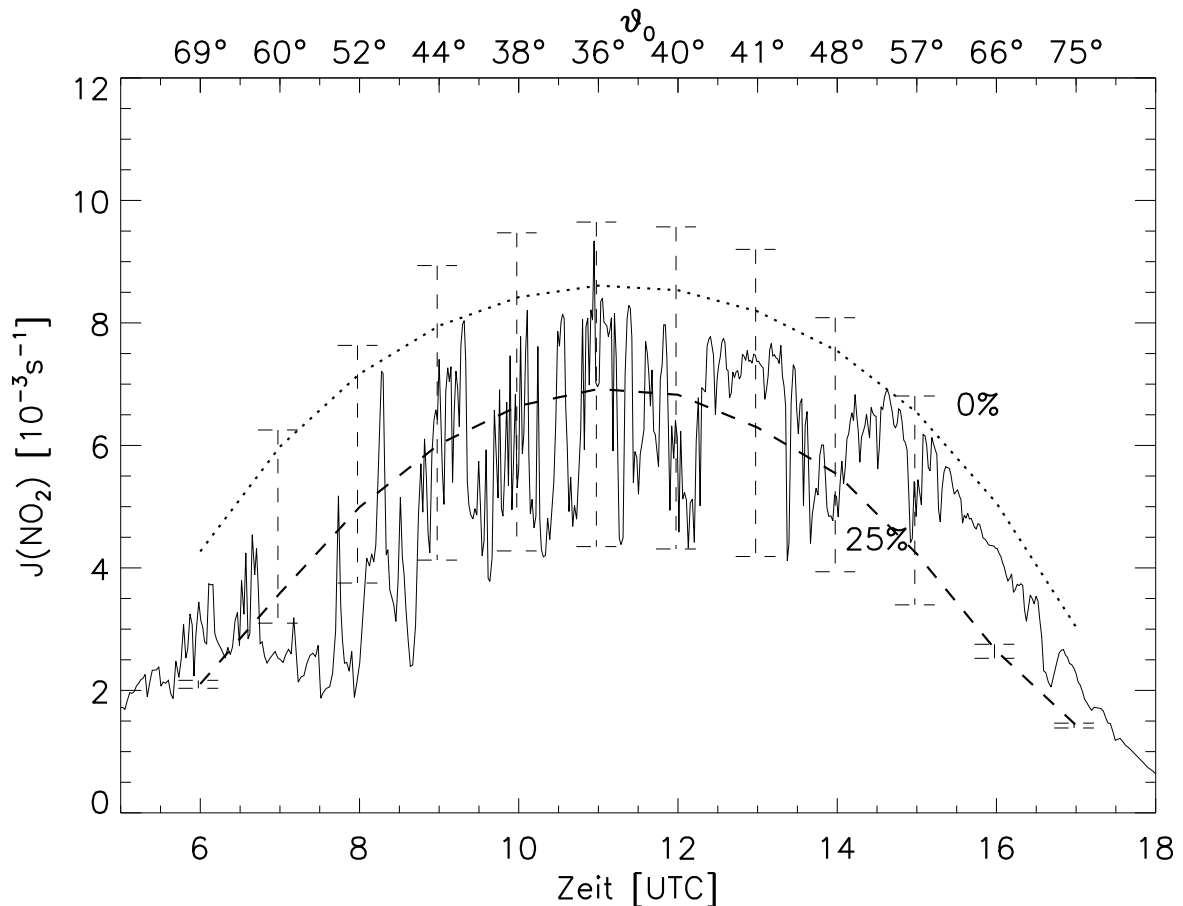


Abbildung 5.35: Tagesgang des gemessenen $J_M(\text{NO}_2)$ (durchgezogene Linie) und simulierten $J_S(\text{NO}_2)$ am 06.08.98 für $B_w = 0\%$ (gepunktete Linien) und $B_w = 25\%$ (gestrichelte Linie) in einer aerosolbelasteten Atmosphäre.

und Klett [1997]) berücksichtigt. Die Aerosolanzahlkonzentration wurde so skaliert, daß eine Sichtweite von 49 km erreicht wurde, was dem Wert aus der Berliner Wetterkarte für diesen Tag entsprach. Dies führte zu einer optischen Dicke des Aerosols von $\tau_{aer} = 0.06$ bei $\lambda = 550$ nm.

Die Rechnungen 0% (gepunktete Linie) und 25% (gestrichelte Linie) Bedeckungsgrad in aerosolbelasteter Atmosphäre sind gemeinsam mit den Messungen (durchgezogene Linie) in Abbildung 5.35 dargestellt. Die vertikalen Balken beschreiben wiederum die Variationsbreite von $J_S(\text{NO}_2)$ bei $B_w = 25\%$ und verbinden J_{\min} mit J_{\max} . Das Aerosol führt zu einer Abnahme von $J_S(\text{NO}_2)$. Im wolkenfreien Fall beträgt diese Reduktion 6.4% im Vergleich zur Simulation ohne Aerosol. Bei $B_w = 25\%$ wird das mittlere J_{mit} am Boden durch den Aerosoleinfluß um 7.4% reduziert. Die prozentualen Abweichungen des minimalen und des maximalen Wertes zum Mittelwert J_{mit} in aerosolbelasteter Atmosphäre entsprechen näherungsweise den prozentualen Abweichungen in aerosolfreier Atmosphäre.

Abbildung 5.35 zeigt deutlich, daß die Schwankungen der gemessenen $J_M(\text{NO}_2)$ -Werte innerhalb der simulierten Variationsbreite von $J_S(\text{NO}_2)$ für aerosolbelastete Atmosphäre

und einen Bedeckungsgrad von 25 % liegen.

5.7.2 Spektrale Effekte der Bewölkung

Die Untersuchungen der integralen Strahlungsgrößen in den vorhergehenden Abschnitten zeigen Unterschiede der Effekte der Wolken auf die verschiedenen Wellenlängenbereiche. Im Gegensatz zu integrierenden Meßinstrumenten, wie Filterradiometern oder chemischen Aktinometern bietet die Spektralradiometrie ein leistungsstarkes Werkzeug zur Untersuchung wellenlängenabhängiger Effekte der Bewölkung, da die spektrale Information in den Spektren des aktinischen Flusses vorliegt. Im Gegensatz zu anderen Spektralradiometern, welche ausschließlich mit Doppelmonochromatoren betrieben werden, die das Spektrum Schritt für Schritt abtasten, erhält man mit dem SRM für alle Wellenlängen eines Spektrums einen Mittelwert der Strahlungsintensität über denselben Meßzeitraum. Dies ist bei der Untersuchung schnell wechselnder atmosphärischer Bedingungen, wie es bei bewölkten Verhältnissen meist der Fall ist, ausgesprochen wichtig. Besonders bei durchbrochener Bewölkung können sich innerhalb von mehreren Sekunden die Strahlungsverhältnisse stark ändern, wie in den Abbildungen 5.25, 5.26 und 5.29 gezeigt wurde.

Um die spektralen Effekte der Bewölkung zu untersuchen wurden Verhältnisse aus Spektren, die bei bewölktem Himmel aufgenommen wurden und Spektren die unter wolkenfreien Bedingungen aufgenommen wurden, gebildet. Für die wolkenfreien Vergleichsspektren wurden aus Spektren, die während wolkenfreien Bedingungen am 20.07.98, 08.08.98, 09.08.98 und 10.08.98 aufgenommen wurden, Mittelwertspektren zu Sonnenzenitwinkeln in 1°-Schritten zwischen $31^\circ \leq \theta_0 \leq 80^\circ$ gebildet. Zu jedem Sonnenzenitwinkel θ_i wurde ein Mittelwertspektrum aus allen wolkenfreien Spektren, die bei einem Sonnenzenitwinkel im Bereich von $\theta_i - 0.5 \leq \theta_0 \leq \theta_i + 0.5$ aufgenommen wurden, bestimmt. Durch Mittelung mehrerer Spektren werden die Unsicherheiten der wolkenfreien Spektren aufgrund variabler atmosphärischer Parameter, wie z.B. Aerosol, minimiert. Die Standardabweichung, die sich für die gemittelten Spektren ergibt, ist für Sonnenzenitwinkel $\theta_0 \leq 70^\circ$ kleiner $\pm 3.5\%$. Für größere Sonnenzenitwinkel steigt die Abweichung auf Werte von $\pm 15\%$ bei $\theta_0 = 80^\circ$ an.

Zunächst wird der 04.08.98, ein Tag mit vollständig bedecktem Himmel mit zeitweisem Regen betrachtet. Abbildung 5.36 zeigt Verhältnisse von 4 Spektren vom 04.08.98 im Vergleich zu wolkenfreien Spektren, die bei gleichem Sonnenstand aufgezeichnet wurden. Die bewölkten Spektren wurden in der Zeit zwischen 08:11 und 08:16 UT aufgenommen. Dieser Bereich ist in Abbildung 5.27 durch die gepunkteten grauen Linien eingerahmt. So wie die Spektren um 08:11:17 und um 08:15:17 UT zeigen die meisten Spektren dieses Tages eine weitestgehend wellenlängenunabhängige Abschwächung der Strahlungsintensität. Der Anstieg des Verhältnisses für Wellenlängen $\lambda < 320$ nm um 08:11:17 und um 08:12:36 UT ist auf Unterschiede in der Ozonsäulendichte der bewölkten und der wol-

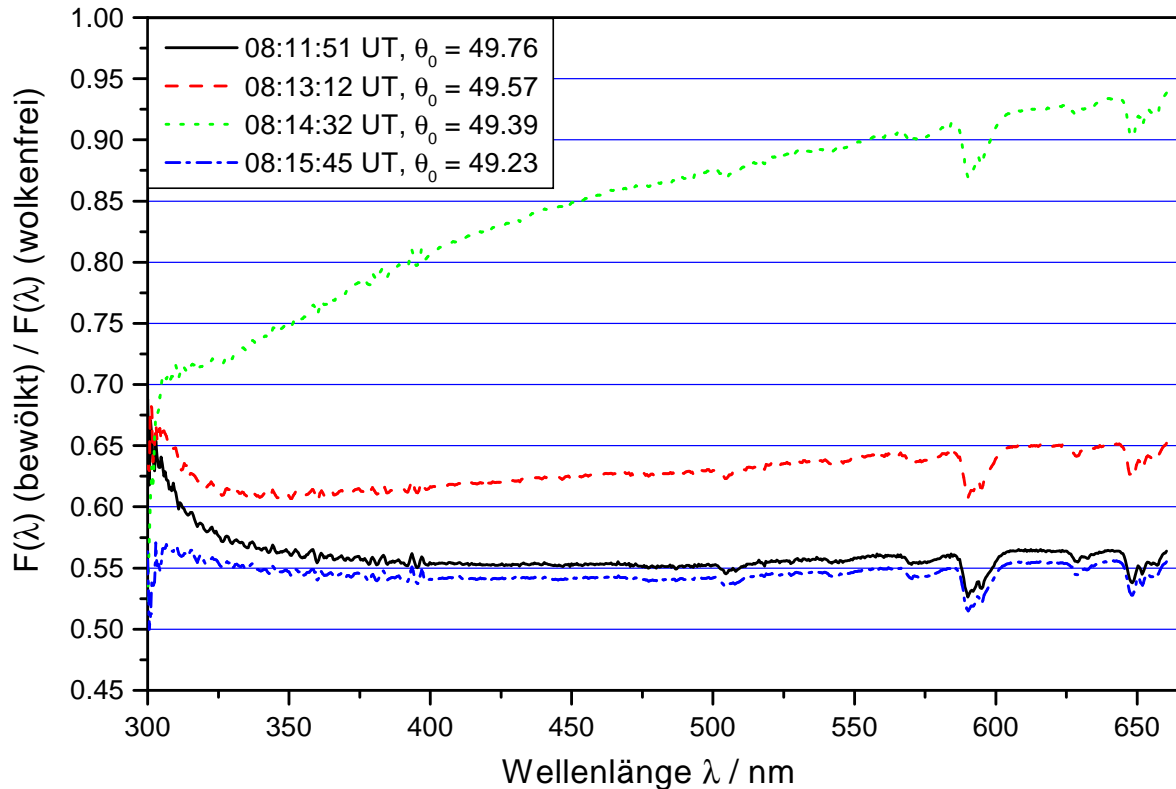


Abbildung 5.36: Verhältnis von bewölkten Spektren vom 04.08.98 und wolkenfreien Spektren. Die bewölkten Spektren wurden aufeinander folgend in der Zeit zwischen 08:11 und 08:16 UT aufgenommen. Die wolkenfreien Spektren wurden an den Tagen 20.07.98, 08.08.98, 09.08.98 und 10.08.98 aufgenommen (siehe Text).

kenfreien Spektren zurückzuführen. Die Abschwächung beträgt zu manchen Zeiten bis zu 90 % (hier nicht abgebildet). Andererseits gibt es auch Fälle wie das Spektrum um 08:13:59 UT, welches dem Maximum in dem markierten Bereich von $J(\text{NO}_2)$ (Abb. 5.27) entspricht, dessen Verhältnis zum wolkenfreien Fall (gepunktete Linie) eine starke Wellenlängenabhängigkeit aufweist. Während die Strahlung im kurzwelligen Bereich um 28 % abgeschwächt ist, nimmt die Abschwächung ab auf nur 6 % bei 660 nm. Auch das Spektrum von 08:12:36 UT zeigt eine leichte Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Der 03.08.98 war ein Tag durchbrochener Bewölkung, wobei der Bewölkungsgrad zwischen $5/8$ und $7/8$ variierte. Hier wurden zwei Zeitabschnitte herausgegriffen in denen sich in der Photolysefrequenz $J(\text{NO}_2)$ eine starke Erhöhung gegenüber dem wolkenfreien Fall zeigte (markierte Zeitabschnitte siehe Abb. 5.26). Abbildung 5.37 zeigt die Verhältnisse der Maxima und der Minima in diesen Zeitabschnitten. Vom ersten Zeitabschnitt ist außerdem das Verhältnis des Spektrums vor dem Minimum eingezeichnet. Dieses zeigt eine schwache Wellenlängenabhängigkeit. Die Verhältnisse der beiden Maxima (10:10:25 UT, 12:31:47 UT) zeigen eine starke Wellenlängenabhängigkeit, wobei das Verhältnis um 12:31.47 UT mit zunehmender Wellenlänge von 1.07 bei 320 nm auf 1.45 bei 660 nm um 38 % ansteigt. Der starke Abfall aller Verhältnisse ist auch hier auf die Unterschiede in

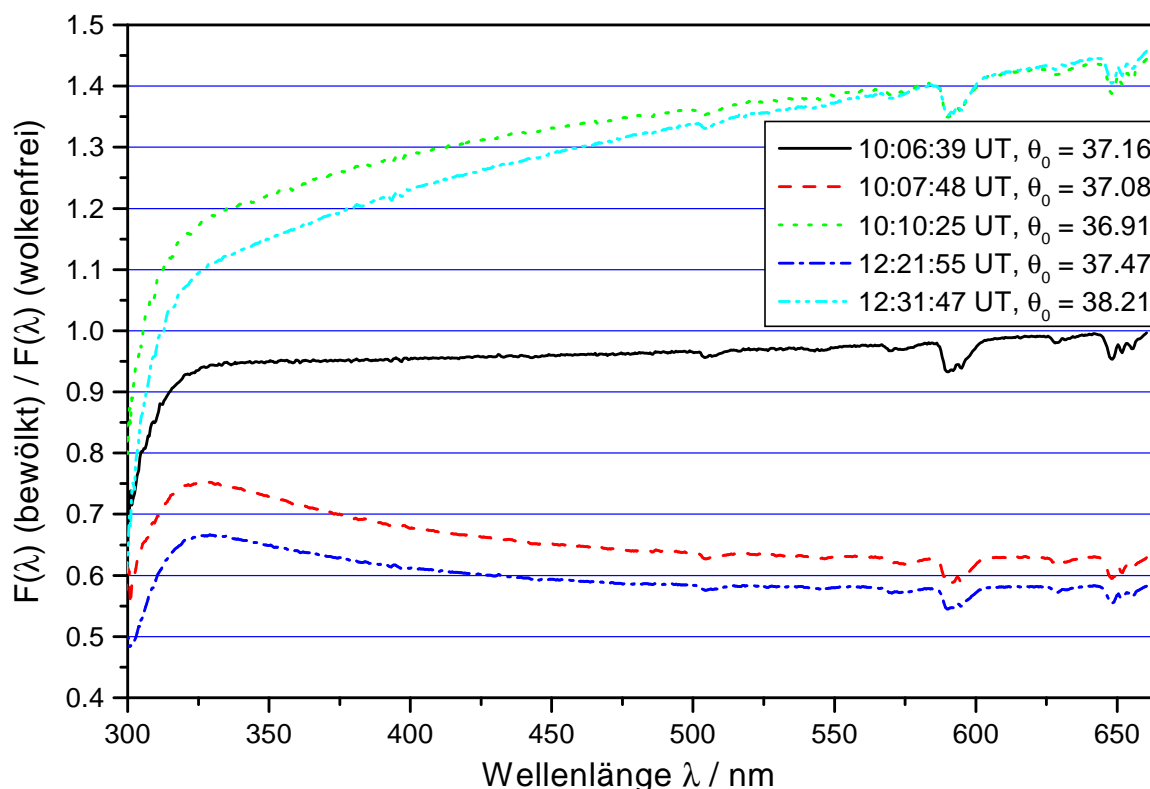


Abbildung 5.37: Verhältnis von Spektren, aufgenommen unter bewölkten Bedingungen vom 03.08.98, zu wolkenfreien Spektren (siehe Text). Die bewölkten Spektren wurden in der Zeit zwischen 10:06 und 10:10 UT und in der Zeit von 12:21 bis 12:32 aufgenommen.

der Ozonsäulendichte der bewölkten und wolkenfreien Spektren zurückzuführen und nicht als Effekt der Bewölkung zu werten. Die Verhältnisse der Minima (10:07:48 UT, 12:21:55 UT) variieren im Gegensatz zu den Verhältnissen vom 04.08.98 mit der Wellenlänge, wobei hier die Abschwächung mit zunehmender Wellenlänge größer wird. Im Vergleich zu den erhöhten Spektren ist die Variation von 12 % mit zunehmender Wellenlänge hier jedoch geringer.

Abbildung 5.38 zeigt den Tagesgang der Photolysefrequenz $J(\text{NO}_2)$ vom 06.08.98. Die gepunkteten Linien markieren die Zeiträume aus denen die zum spektralen Vergleich (Abb. 5.39) verwendeten Spektren stammen. An diesem Tag herrschte durchbrochene Bewölkung mit Bewölkungsgraden zwischen 1/8 und 6/8 vor. Für einen spektralen Vergleich der Bewölkungseffekte wurden zwei Situationen mit stark unterschiedlichem Sonnenzenitwinkel gewählt. Für das Minimum um 05:55:16 UT bei einem Sonnenzenitwinkel von 70° wird eine sehr starke Wellenlängenabhängigkeit des Verhältnisses beobachtet (Abb. 5.39). Es fällt mit zunehmender Wellenlänge von 0.84 bei 320 nm auf 0.32 bei 660 nm ab. Solch eine starke Wellenlängenabhängigkeit des Effektes von Wolken wurde bei den hier untersuchten Tagen nur bei sehr großen Sonnenzenitwinkeln gefunden. Das Maximum um 05:58:49 UT zeigt hingegen nur eine sehr schwache Abhängigkeit von der

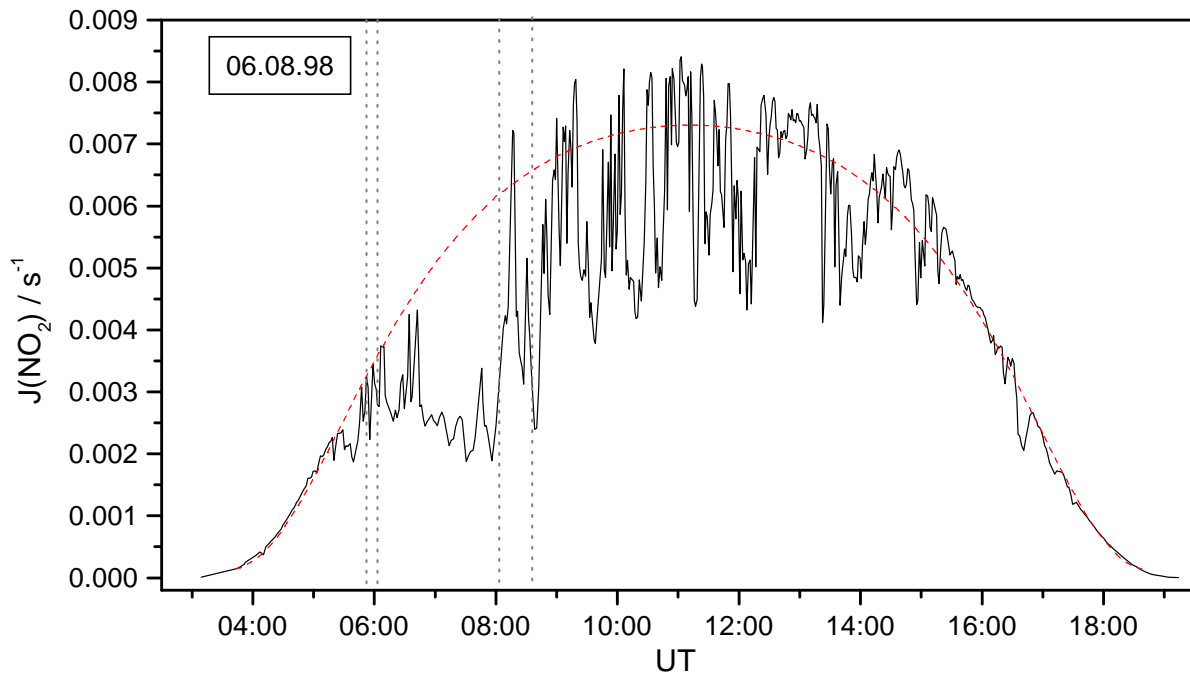


Abbildung 5.38: Tagesgang der gemessenen Photolysefrequenz $J(\text{NO}_2)$ vom 06.08.98. Zusätzlich eingezeichnet sind die parametrisierten wolkenfreien Werte. Die gepunkteten Linien markieren die Zeiträume, denen die Spektren, die in Abbildung 5.39 verwendet wurden, entnommen wurden.

Wellenlänge bei einer leichten Überhöhung der Strahlung bei großen Wellenlängen. Die beiden Verhältnisse der Spektren vor dem Minimum und nach dem Maximum zeigen auch nur eine geringe Variation mit der Wellenlänge. Für den zweiten ausgewählten Zeitraum an diesem Tag erhält man für $J(\text{NO}_2)$ zunächst ein Maximum um 08:16:33 UT nach dem die Strahlungsintensität wieder abfällt und ein Minimum (08:27:25 UT) durchläuft. Dem Minimum folgt ein kurzzeitiger Peak, dessen Wert für $J(\text{NO}_2)$ aber immer noch geringer ist als der Wert unter wolkenfreien Bedingungen. Das Verhältnis des ersten Spektrums in diesem Zeitraum (08:12:15 UT) nimmt von 0.80 bei 320 nm auf 0.58 bei 660 nm ab. Das dann folgende Verhältnis des Maximums (08:16:33 UT) zeigt einen Anstieg mit zunehmender Wellenlänge von 1.1 auf 1.37. Der Quotient des Spektrums von 08:18:56 UT steigt mit zunehmender Wellenlänge leicht an, während das Verhältnis des darauf folgenden Minimums mit zunehmender Wellenlänge schwach abnimmt. Für das Spektrum um 08:30:46 UT, welches dem kurzzeitigen Maximum entspricht, erhält man bei 660 nm kaum eine Erniedrigung der Strahlung (-3%), während für kleine Wellenlängen die Abschwächung auf bis zu 23% bei 320 nm zunimmt.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß der Effekt von Wolken auf den aktinischen Fluß eine deutliche Wellenlängenabhängigkeit aufweisen kann. Besonders in Fällen durchbrochener Bewölkung ist eine wellenlängenabhängige Variation der Strahlungsintensität zu erwar-

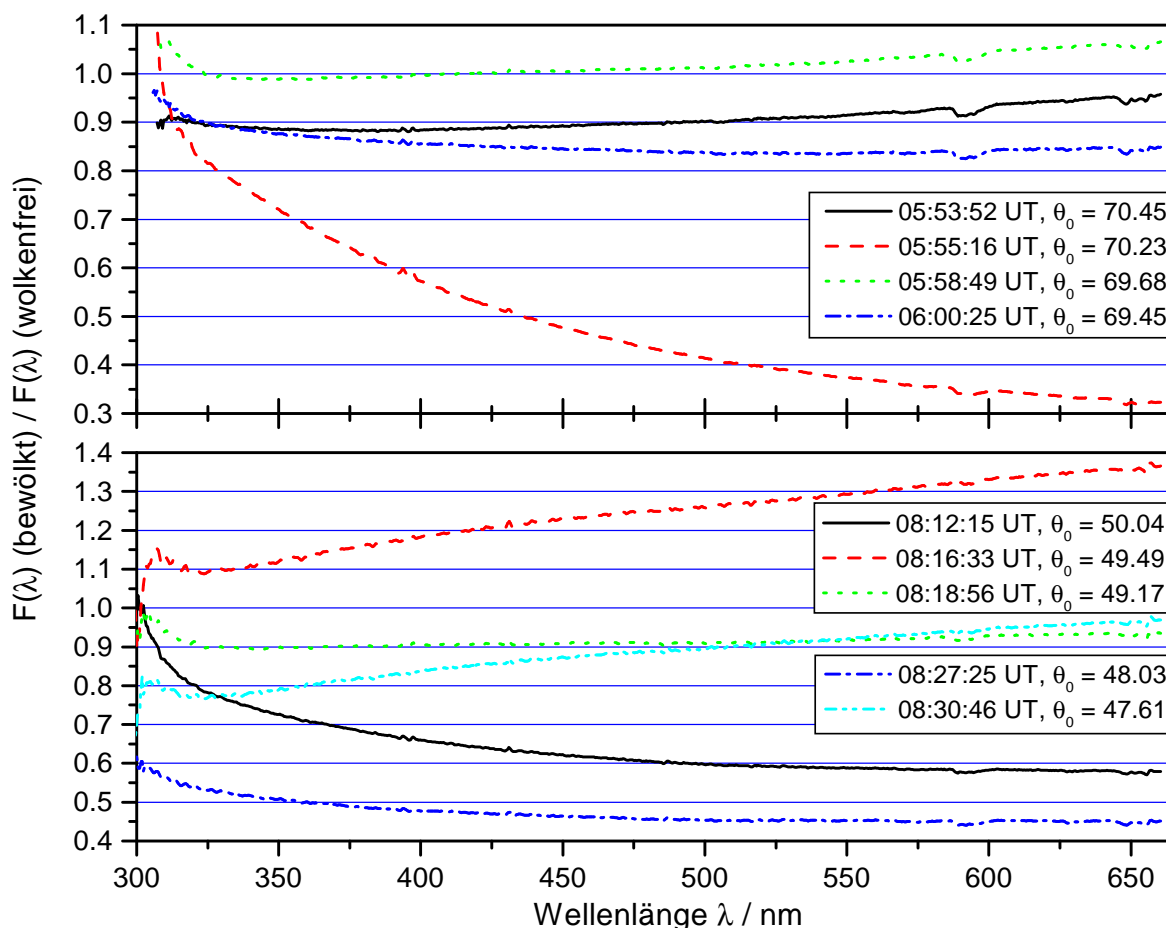


Abbildung 5.39: Verhältnis von bewölkten Spektren vom 06.08.98 und wolkenfreien Spektren (siehe Text). Die bewölkten Spektren wurden in der Zeit zwischen 05:53 und 06:00 UT und in der Zeit von 08:12 bis 08:30 aufgenommen.

ten. Die Wirkungsweise der Wolken ist jedoch sehr komplex. Im Schatten einer Wolke erhält man eine Strahlungserniedrigung. In den meisten Fällen nimmt dieser Effekt mit zunehmender Wellenlänge zu. Zudem scheint der Unterschied zwischen kurzwelliger und langwelliger Strahlung bei großen Sonnenzenitwinkeln größer zu sein. In manchen Fällen jedoch kann auch die kurzwellige Strahlung stärker geschwächt werden als die langwellige. Bei homogenen Wolkenschichten ist kein Wellenlängeneffekt zu beobachten. Eine Erhöhung der Strahlung gegenüber dem wolkenfreien Fall ist bei den hier beobachteten Daten im langwelligen Bereich immer größer als im kurzwelligen, wobei die Stärke dieser Wellenlängenabhängigkeit variieren kann. Abhängigkeiten vom Sonnenzenitwinkel konnten hierbei nicht spezifiziert werden. Diese Effekte könnte man qualitativ folgendermaßen erklären. Wie in Abschnitt 5.7.1 beschrieben, kommen Erhöhungen des aktinischen Flusses durch Reflexionen und Streuung an den seitlichen Wolkenrändern zustande. Es wird also direkte Strahlung in diffuse Strahlung umgewandelt, d.h. der diffuse Anteil der Strahlung wird erhöht. In einer Wolkenlücke (Fläche A_E in Abb. 5.40) erhält man somit den direkten Anteil und den erhöhten diffuse Anteil der Strahlung und somit eine

Erhöhung gegenüber dem wolkenfreien Fall. Während der Anteil der direkten Strahlung bei 660 nm mit zunehmendem Sonnenzenitwinkel zwischen 65 % und 85 % beträgt, liegt er für 320 nm zwischen 41 % und 4 % (siehe Abb. 2.20). Der Anteil der in diffuse Strahlung umgewandelt werden kann, wird somit mit zunehmender Wellenlänge größer. Dies würde den stärkeren Effekt der Erhöhung im längerwelligen Bereich erklären. Befindet man sich im Schatten der Wolke ist die Strahlungsintensität im Vergleich zum wolkenfreien Fall deutlich reduziert. Auch hier erhält man einen wellenlängenabhängigen Effekt. Durch den größeren Anteil der direkten Strahlung im langwelligen Bereich wird auch ein größerer Anteil des aktinischen Flusses an den seitlichen Wolkenrändern reflektiert ($F_{\text{dir,refl}}$ in Abb. 5.40). Dadurch ist der Anteil vom gesamten aktinischen Fluß der seitlich in die Wolke eindringt, und durch Streuung den Boden im Schatten der Wolke erreicht (Fläche A_R in Abb. 5.40), geringer. Die stärkere Erhöhung der Strahlung im langwelligen Spektralbereich innerhalb einer Wolkenlücke führt somit gleichzeitig eine stärkere Reduzierung der Strahlung im Schatten der Wolke mit sich. Da der Unterschied des direkten Anteils des aktinischen Strahlungsflusses zwischen kurzwelliger und langwelliger Strahlung mit steigendem Sonnenzenitwinkel zunimmt - für einen Sonnenzenitwinkel von $\theta_0 = 80^\circ$ beträgt der direkte Strahlungsanteil 85 % bei 660 nm jedoch nur 4 % bei 320 nm - nimmt auch die Wellenlängenabhängigkeit der Reduktion im Schatten der Wolke zu.

Im Fall der Reduzierung der Strahlungsintensität durch eine homogene Wolkenschicht, wirkt die Wolke im Prinzip wie ein Graufilter. Da die Mie-Streuung an den Wolkentropfen kaum von der Wellenlänge abhängt, ist hier kein wellenlängenabhängiger Effekt zu erwarten. Allerdings ist eine Wolkenschicht meist nicht wirklich homogen sondern auch hier kann es Lücken geben in denen die Wolkenschicht dünner wird. Liegt eine inhomogene Wolkenschicht vor, mit einer einheitlichen Wolkenunterkante, jedoch einer variierenden Wolkenoberkante, so erhält man im Prinzip Wolkenlücken oberhalb einer homogenen Wolkenschicht. Diese Wolkenlücken führen wieder einerseits zu Strahlungserhöhungen innerhalb der Wolkenlücke (oberhalb der homogenen Wolkenschicht) und Strahlungserniedrigungen in anderen Bereichen. Durch die homogene Schicht wird dann wiederum die Strahlungsintensität insgesamt reduziert. Man erhält somit eine geringere Reduzierung der langwelligen Strahlung im Vergleich zur kurzwelligen Strahlung, wie z.B im Fall vom Spektrum am 04.08.98 um 08:15:17 UT und am 06.08.98 um 08:30:46 UT.

Diese Ergebnisse der wellenlängenabhängigen Effekte der Bewölkung werden auch unterstützt durch die Modellrechnungen, die zur Abschätzung des Wolkeneinflusses auf die Photolysefrequenz mit dem 3-dimensionalen Modell durchgeführt wurden (siehe Abschnitt 5.7.1). Aus den für die verschiedenen Bewölkungsgrade bei einem Sonnenzenitwinkel von 35.8° berechneten aktinischen Flüssen wurden entsprechend den Messungen, die Verhältnisse mit der wolkenfreien Simulation gebildet. Hierfür wurden die Extremwerte, also maximaler und minimaler aktinischer Fluß des jeweiligen Bewölkungsgrades gewählt. Diese Verhältnisse sind in Abbildung 5.41 gezeigt.

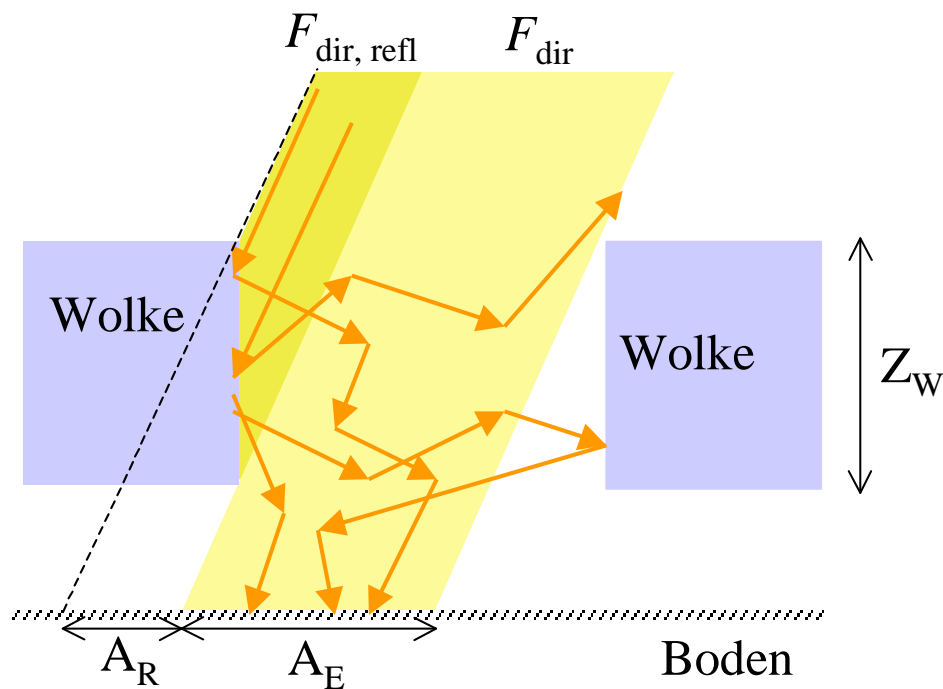


Abbildung 5.40: Skizze zur Beschreibung der Effekte bei durchbrochener Bewölkung.

Für die Bewölkungsgrade 10 % und 25 % zeigen die Verhältnisse eine Abhängigkeit von der Wellenlänge, wobei die langwellige Strahlung sowohl stärker erhöht, als auch stärker geschwächt wird, wie dies auch bei den Messungen der Fall ist. Zudem ist zu erkennen, daß bei $B_w = 25\%$ eine stärkere Erhöhung auftritt als bei $B_w = 10\%$. Die maximale Erhöhung von 40 % bei 660 nm für $B_w = 25\%$ stimmt mit den maximalen Erhöhungen am 03.08.98 in den gemessenen Werten überein. Die Reduzierung der Strahlung ist für $B_w = 10\%$ deutlich stärker als für $B_w = 25\%$. Für $B_w = 25\%$ ist die Wellenlängenabhängigkeit des Verhältnisses des Maximums stärker ausgeprägt als die des Minimums. Der Betrag der Differenz des Verhältnisses bei 850 nm und bei 320 nm, $|F(\lambda)(\text{bewölkt})/F(\lambda)(\text{wolkenfrei})(850 \text{ nm}) - F(\lambda)(\text{bewölkt})/F(\lambda)(\text{wolkenfrei})(320 \text{ nm})|$, beträgt 0.39 für das Maximum und 0.19 für das Minimum bei $B_w = 25\%$. Für $B_w = 10\%$ ergibt sich genau der umgekehrte Fall. Hier hängt das Verhältnis des Minimums stärker von der Wellenlänge ab. Die Differenz des Verhältnisses von 850 nm und 320 nm beträgt 0.19 für das Maximum und 0.41 für das Minimum. Dies spricht dafür, daß eine stärkere Erhöhung in einer Wolkenlücke eine geringere Reduzierung der Strahlung im Schatten der Wolke mit sich bringt. Die Erhöhung der diffusen Strahlung innerhalb der Wolkenlücke wirkt sich vermutlich in einer gesamten Erhöhung der diffusen Strahlung am Boden aus, was der Reduktion im

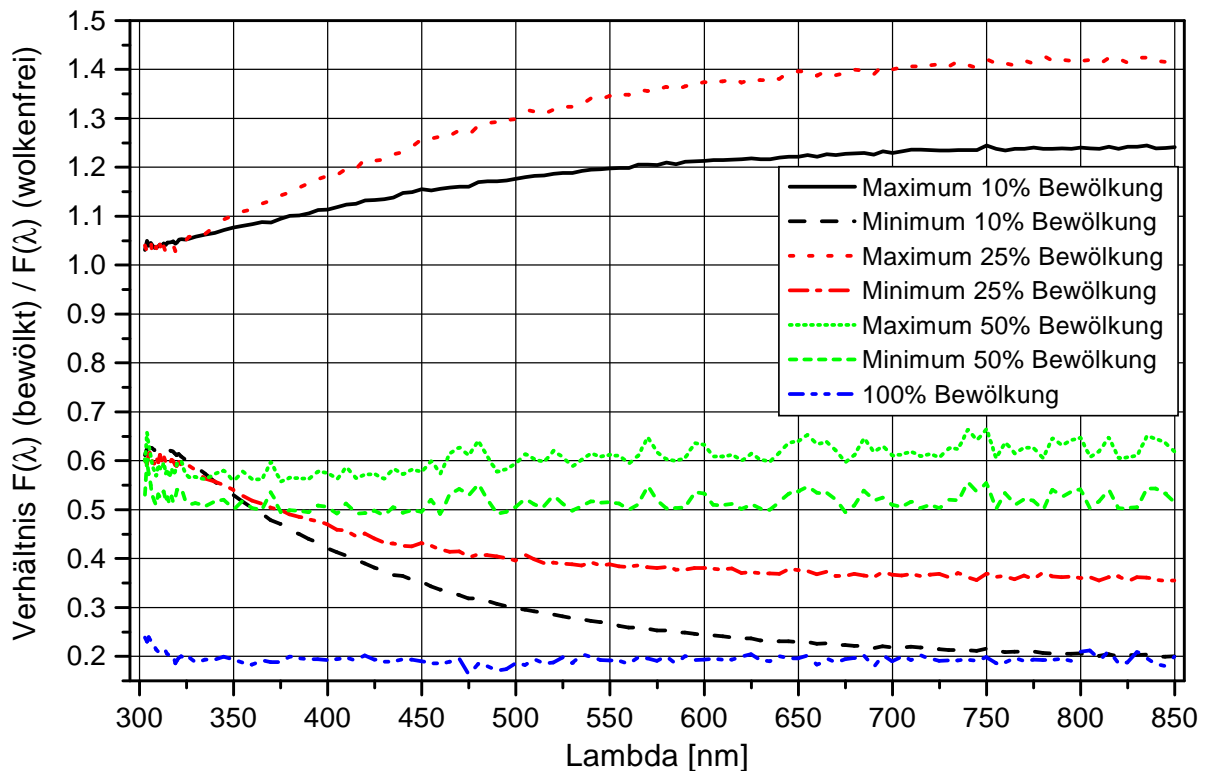


Abbildung 5.41: Verhältnis von berechneten maximalen und minimalen Spektren der Bewölkungsgrade 10 %, 25 %, 50 % und 100 % mit dem wolkenfreien Spektrum bei einem Sonnenzenitwinkel von 35.8° .

Schatten der Wolke durch das Fehlen der direkten Strahlung teilweise entgegen wirkt. Somit ist die Reduktion der Strahlungsintensität um so geringer um so stärker die Erhöhung. Der oben beschriebene wellenlängenabhängige Effekt durch die unterschiedlichen Anteile direkter Strahlung wird dadurch jedoch nicht beeinflusst. Bei $B_w = 50\%$ ist die Strahlung immer reduziert und es ist keine Wellenlängenabhängigkeit zu beobachten. Dies liegt an dem nicht erreichten kritischen Sonnenzenitwinkel von $\theta_g = 31^\circ$. Es erreicht keine direkte Strahlung den Boden, folglich gibt es keine Strahlungserhöhung. Die dennoch vorhandene Differenz zwischen Maximum und Minimum resultiert aus den trotzdem vorhandenen Wolkenlücken in denen mehr diffuse Strahlung den Boden erreicht als direkt unter der Wolke. Für den Bewölkungsgrad von 100 % ist die Strahlungsintensität wie erwartet wellenlängenunabhängig und stark reduziert.

5.8 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse der Messungen des aktinischen Flusses während der Feldmeßkampagne BERLIOZ dargestellt und diskutiert. Zunächst konnte eine gute Übereinstimmung der Photolysefrequenzen $J(O^1D)$ und $J(NO_2)$ mit Literaturdaten und

anderen Meßinstrumenten festgestellt werden. Die verschiedenen berechneten Photolysefrequenzen konnten im wolkenfreien Fall mit einem Polynom 3. Grades aus der Photolysefrequenz $J(\text{NO}_2)$ abgeleitet werden. Bei Bewölkung ist diese Parametrisierung jedoch unbrauchbar. Einflüsse des Aerosols auf den aktinischen Fluß konnten mit Modellrechnungen gut reproduziert werden, wenn die Aerosolparameter etwa bekannt waren. Es ergaben sich Reduktionen des aktinischen Flusses bis zu 40 % gegenüber dem Fall einer reinen Rayleigh-Atmosphäre. Die Analyse durchbrochener Bewölkung zeigte Strahlungserhöhungen und Strahlungserniedrigungen gegenüber dem wolkenfreien Fall. Die Schwankungsbreite der Photolysefrequenz $J(\text{NO}_2)$ konnte mit einem 2-dimensionalen Strahlungstransport-Modell gut beschrieben werden. Aus der Analyse der Spektren des aktinischen Flusses bei verschiedenen Bewölkungssituationen ergab sich eine Wellenlängenabhängigkeit der Bewölkung, speziell der durchbrochenen Bewölkung. Der Effekt der Bewölkung nimmt mit zunehmender Wellenlänge zu, sowohl die Erhöhung als auch die Reduktion der Strahlung. Eine ähnliche Wellenlängenabhängigkeit zeigte auch die Analyse der 2-dimensionalen Modellrechnungen. Die Wellenlängenabhängigkeit wurde mit dem Anteil der direkten Strahlung am gesamten aktinischen Strahlungsfluß erklärt. Durch Streuung der direkten Strahlung an der Wolkenseite wird die diffuse Strahlung erhöht. Je mehr direkte Strahlung vorhanden ist desto mehr kann in diffuse Strahlung transformiert werden. Dies führt einerseits zu einer stärkeren Erhöhung in der Wolkenlücke und dementsprechend zu einer stärkeren Reduzierung der Strahlung im Schatten der Wolke.

Kapitel 6

Messungen am Fernmeldeturm Morbach3 im Hunsrück

Während der BERLIOZ-Feldmeßkampagne wurden Spektren des aktinischen Flusses am Boden für verschiedene Bewölkungssituationen aufgenommen. Diese Messungen zeigten zum einen Reduktionen, zum anderen aber auch Erhöhungen des Strahlungsflusses gegenüber dem wolkenfreien Fall durch den Einfluß durchbrochener Bewölkung. Zur Untersuchung der Strahlungsverteilung innerhalb von Wolken wurden Messungen an einem Turm in drei verschiedenen Höhen durchgeführt. Die Beschreibung und Ergebnisse dieser Messungen sind Inhalt des folgenden Kapitels.

6.1 Meßort

Das SRM wurde an einem Fernmeldeturm auf dem Berg Kahlheidt (753 m über NN) bei Morbach im Hunsrück (48.75° N, 7.12° O) installiert. Die Höhe des Turmes beträgt 107 m. Die drei Fasern des SRM wurden in drei verschiedenen Höhen am Turm angebracht (Abb. 6.1). Die 65 m lange Faser (SRM-1) wurde auf der obersten Plattform in 107 m Höhe am nördlichen Rand, 2 m oberhalb der Plattform ($\varnothing = 5$ m) installiert. Die 22 m lange Faser (SRM-3) war in einer Höhe von 68 m auf einer Plattform mit einem Durchmesser von 16 m installiert. Um Abschattungseffekte und Reflexionen vom Turm durch Abstandsvergrößerung zu minimieren, wurde der Kollektor mit einem Stahlausleger etwa 1.5 m außerhalb der Plattform auf der Nordseite des Turmes montiert. Die Plattform selbst bestand aus einem Gitterrost. Unterhalb dieser Plattform befanden sich zwei weitere Plattformen mit einem Durchmesser von 25 m, wobei der innere Teil der Plattformen bis zu einem Durchmesser von 18 m aus hellem Beton bestand und der äußere Teil ebenfalls aus einem Gitterrost. Die Nordseite des Turmes wurde gewählt, um auch Aussagen über die diffuse Strahlung zu erhalten, wenn die direkte Strahlung vom Turm abgeschattet wird. Der Kollektor der 70 m langen Faser (SRM-2) wurde am Fuß des Turmes in 4 m Höhe an der

Südwestseite des Turmes installiert. Er befand sich oberhalb eines mit dunkler Teerpappe bedeckten 2 m breiten Daches und war 3 m vom Turm entfernt. Das Sichtfeld des Kollektors war teilweise durch Bäume eingeschränkt. Der Turm steht auf einer Lichtung in einem

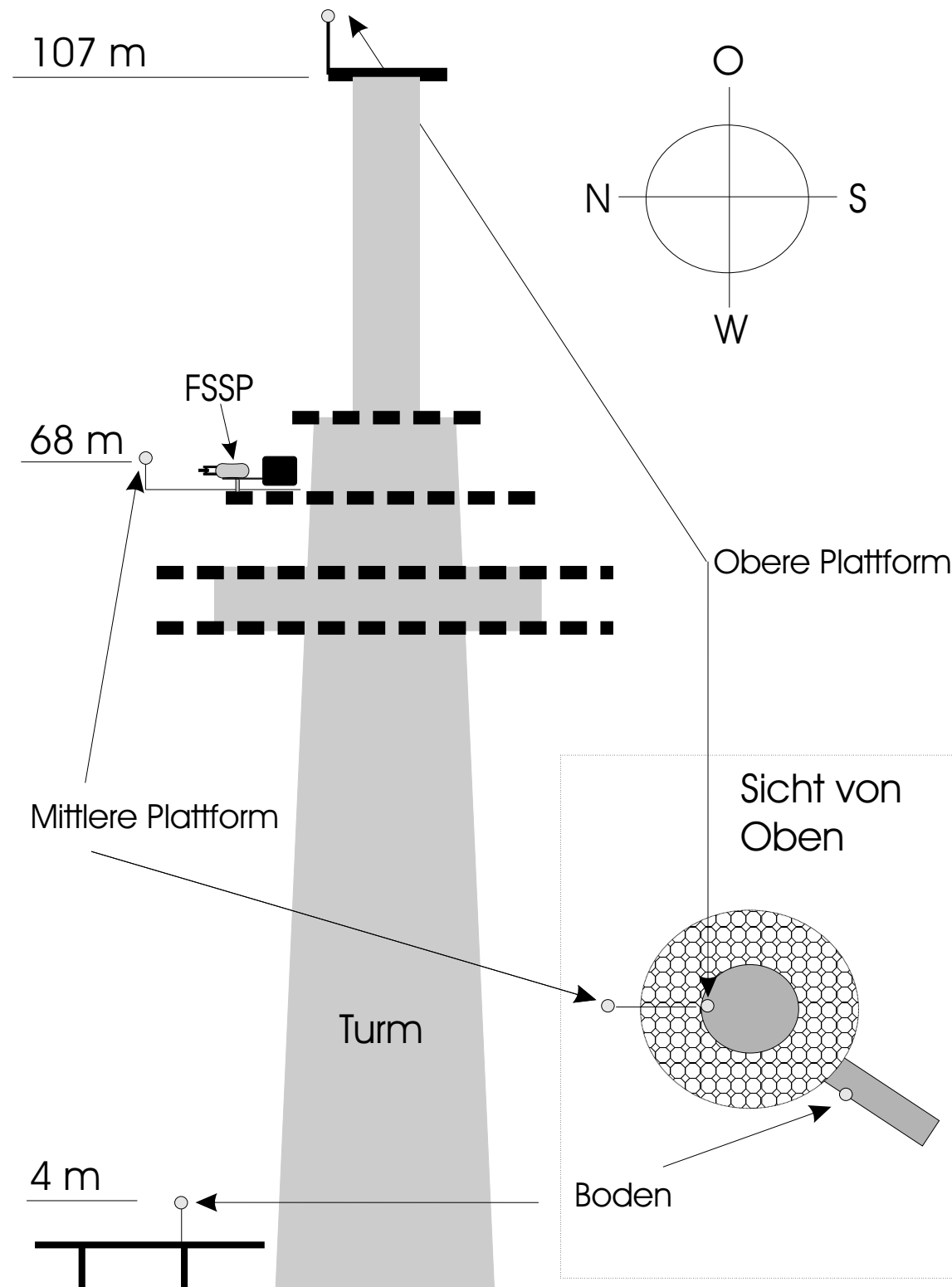


Abbildung 6.1: Skizze des Fernmeldeturmes und der Position der drei Kollektoren.

Wald, so daß die nächsten Bäume etwa 10-30 m entfernt sind. Rund um den Turm ist ein geteilter Platz. Der Wald besteht hauptsächlich aus Nadelbäumen. Auf der Plattform in 68 m Höhe war zur Messung der Tropfengrößenverteilung der Wolken eine Forward Scattering Spectrometer Probe (FSSP) installiert. Eine nähere Beschreibung folgt in Abschnitt 6.5. Fotos zum Meßaufbau befinden sich im Anhang in den Abbildungen A.3, A.4, A.5 und A.6.

6.2 Vergleich der 3 verschiedenen Positionen bei wolkenfreien Bedingungen

Durch die Installation der Kollektoren in verschiedenen Höhen am Turm, ergeben sich Abschattungen von diffuser und direkter Strahlung durch den Turm. Zudem wird Strahlung vom Turm, dessen Wände aus hellgrauem Beton bestehen, gestreut und reflektiert. Um die daraus resultierenden Unterschiede der Strahlungsintensität zwischen den verschiedenen Positionen zu spezifizieren, werden zunächst Messungen betrachtet, die unter wolkenfreien Bedingungen durchgeführt wurden. Zur Darstellung von Zeitreihen wurden für vier verschiedene Wellenlängenbereiche Integrale über ein Intervall von je 20 nm gebildet, von 320-340 nm ($F(\text{Int}340)$), 400-420 nm ($F(\text{Int}420)$), 500-520 nm ($F(\text{Int}520)$) und 605-625 nm ($F(\text{Int}625)$). Um die Messungen der verschiedenen Positionen zu markieren werden die Integrale mit einem Index O für die Turmspitze (z.B. $F_O(\text{Int}340)$), M für die Messungen der mittleren Plattform oder U für die Messung am Fuß des Turmes gekennzeichnet. Die Wellenlängen $\lambda < 320$ nm wurden nicht betrachtet, da dieser Bereich durch die Ozonabsorption dominiert ist. Es wird jedoch angenommen, daß die Unterschiede der Bewölkungseffekte zwischen 300 nm und 320 nm klein sind.

Abbildung 6.2 zeigt den Tagesgang der integrierten Intensitäten des aktinischen Flusses $F(\text{Int}625)$ und $F(\text{Int}340)$ vom 13.10.99, einem wolkenfreien Tag. Die Strahlungsintensität in der Mitte des Turmes und am Boden ist für beide Integrale geringer als auf der Turmspitze. Dies ist auf Abschattungseffekte durch den Turm zurückzuführen. Zwischen 09:00 UT und 11:00 UT (solarer Azimutwinkelbereich $141^\circ \leq \phi_0 \leq 179^\circ$, Bei $\phi_0 = 180^\circ$ steht die Sonne im Süden) zeigt sich ein starker Einbruch der Intensität von $F_M(\text{Int}625)$ und $F_M(\text{Int}340)$. In diesem Zeitintervall wird von dem Kollektor auf der mittleren Plattform nur die diffuse Strahlung detektiert, da die direkte Strahlung durch den Turm vollständig ausgeblendet ist. Das Integral $F_U(\text{Int}625)$ zeigt im Gegensatz zu den Integralen $F_O(\text{Int}625)$ und $F_M(\text{Int}625)$ einen sehr asymmetrischen Tagesgang mit starken Intensitätsschwankungen in den Vormittagsstunden zwischen 07:30 UT und 09:20 UT. Die Schwankungen am Vormittag werden durch den Schatten der teilweise nahestehenden Bäume hervorgerufen. Die Ursache der Asymmetrie des Tagesganges ist der Ort des unteren Kollektors in Bezug auf den Turm und die Sonne. Dies soll anhand der Abbildung

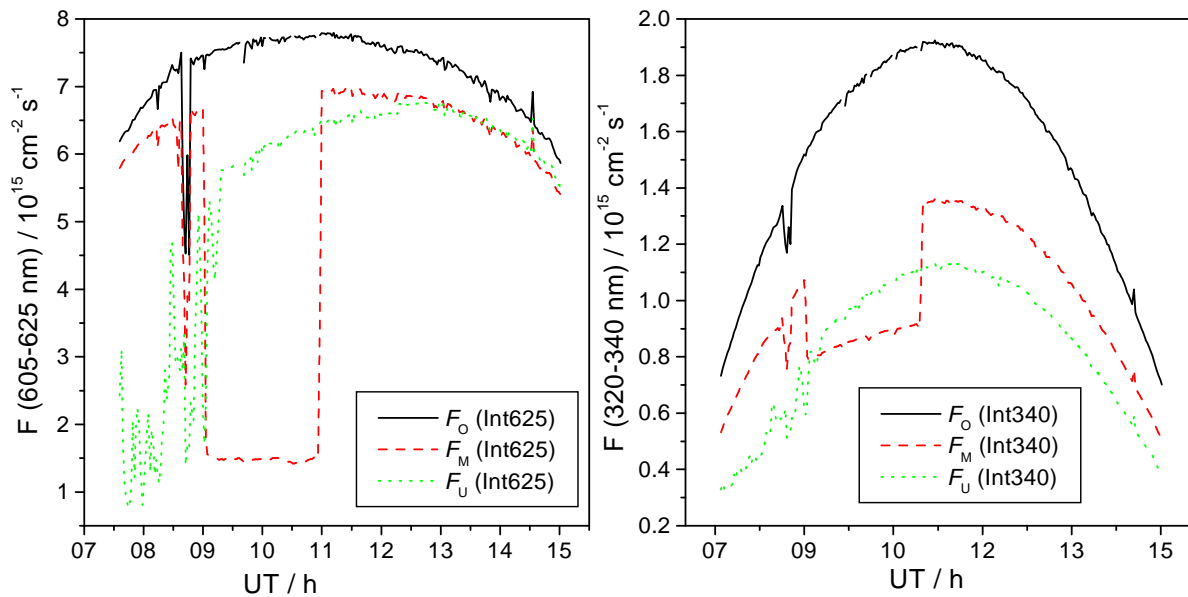


Abbildung 6.2: Integrierter aktinischer Fluß über die Bereiche 605-625 nm (links) und 320-340 nm (rechts) der drei Kollektoren an der Turmspitze auf der mittleren Plattform und am Boden am 13.10.99.

6.3 erläutert werden.

Der untere Kollektor ist im Südwesten des Turmes angebracht, dadurch befindet sich Sonne, Kollektor und Turm nicht bei Sonnenhöchststand ($\theta_{\min}, \phi_0 = 180^\circ$) auf einer Linie, sondern bei einem kleineren Sonnenzenitwinkel (θ_S, ϕ_S). Ein nicht zu vernachlässigender Teil der vom unteren Detektor detektierten Strahlung ist vom Turm reflektierte bzw. gestreute Strahlung. Dieser Anteil ist am größten, wenn Sonne und Kollektor auf einer Linie senkrecht zum Turm stehen, also bei einem Azimutwinkel ϕ_S , denn dann wird die senkrecht auf den Turm eingestrahlte direkte Strahlung auf den Kollektor reflektiert. Die Intensität der direkten Strahlung ist jedoch bei minimalem Sonnenzenitwinkel θ_{\min} am größten. Wäre $\theta_S = \theta_{\min}$ so würde bei minimalem Sonnenzenitwinkel auch am meisten Strahlung vom Turm auf den Kollektor reflektiert und man erhielte einen symmetrischen Tagesgang. Dies ist bei dem unteren Kollektor jedoch nicht der Fall. Maximale mögliche Reflexion vom Turm tritt erst bei einem Sonnenzenitwinkel $\theta_S < \theta_{\min}$ auf. Der Anteil der reflektierten Strahlung bei senkrechtem Einfall (ϕ_S) ist aber so groß, daß sich ein Maximum der Strahlungsintensität bei dem Azimutwinkel ϕ_S ergibt. Dieser Azimutwinkel ϕ_S entspricht dem Maximum im Tagesgang von $F_U(\text{Int625})$. Im Vergleich zu $F_U(\text{Int625})$ ist der Tagesgang von $F_U(\text{Int340})$ kaum asymmetrisch. Hier kommt wieder der starke Unterschied des Anteils direkter Strahlung am gesamten aktinischen Fluß zum tragen. Bei $F_U(\text{Int340})$ ist der Anteil der direkten Strahlung geringer als bei $F_U(\text{Int625})$. Dadurch ist der Anteil der vom Turm reflektierten Strahlung kleiner und wirkt sich dementsprechend geringer auf den gesamten aktinischen Fluß in diesem Wellenlängenbereich aus. Der Unterschied der Anteile direkter Strahlung zwischen der längerwelligen und kürzerwelligen Strahlung wird

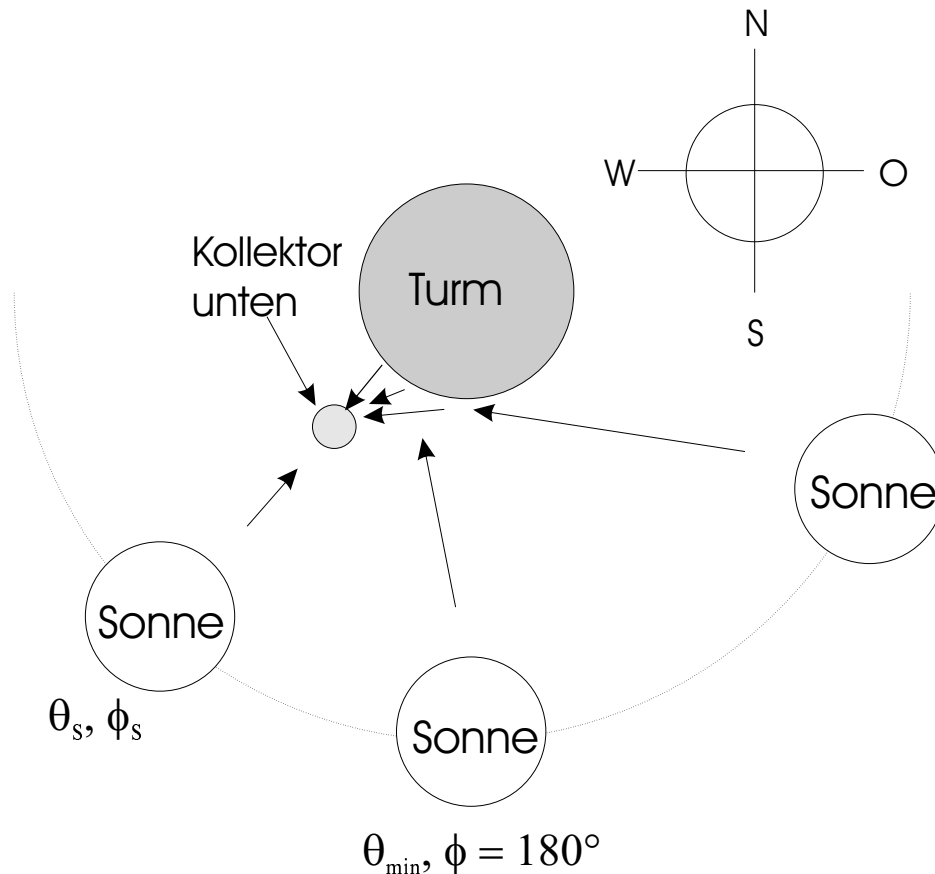


Abbildung 6.3: Skizze zur Veranschaulichung der Geometrie zwischen Sonne unterem Kollektor und Turm.

auch durch den Vergleich des Tagesverlaufs von $F_M(\text{Int340})$ und $F_M(\text{Int625})$ deutlich. In der Zeit zwischen 09:00 UT und 11:00 UT, in der die direkte Strahlung abgeschattet ist, ist $F_M(\text{Int340})$ wesentlich weniger reduziert als $F_M(\text{Int625})$. Aus dem Vergleich der Intensität in der Zeit der Abschattung der direkten Strahlung mit der Intensität kurz vorher und kurz nachher ergibt sich der Anteil der direkten Strahlung. Er beträgt für $F_M(\text{Int625})$ zwischen 23 % (09:00 UT, $\theta_0 = 64^\circ$) und 22 % (11:00 UT, $\theta_0 = 56^\circ$) und für $F_M(\text{Int340})$ 74 % - 68 %. Der aktinische Strahlungsfluß wird im kurzwelligen Bereich dominiert durch die diffuse Strahlung, wodurch der Effekt des am Turm reflektierten direkten Anteil deutlich geringer bzw. kaum mehr zu sehen ist.

Intensitätsverhältnisse der drei Positionen

In diesem Abschnitt werden die Verhältnisse der Intensität von Turmspitze zu mittlerer Plattform (F_O / F_M) und zum Boden (F_O / F_U) der verschiedenen Wellenlängenbereiche betrachtet. Sie werden im folgenden mit VOM (F_O / F_M) und VOU (F_O / F_U) bezeichnet und sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Wie sich in Abbildung 6.2 schon zeigt, sind die Verhältnisse VOM und VOU im kurzwelligen Bereich (Int340) deutlich größer als im

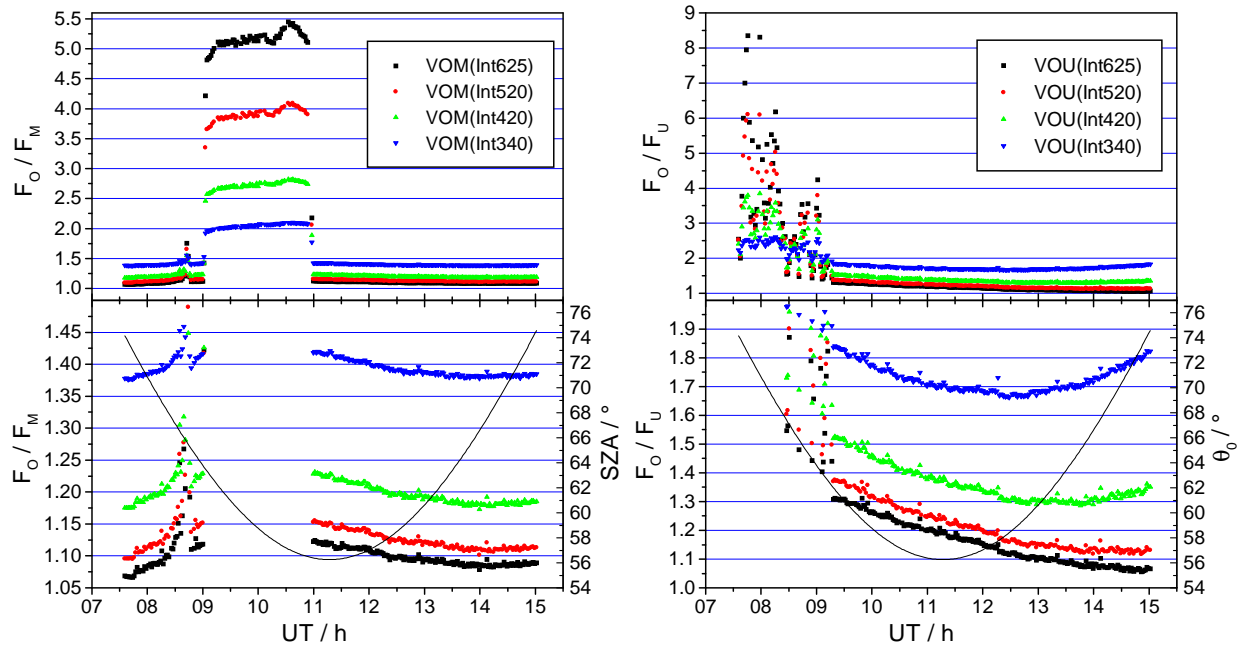


Abbildung 6.4: Verhältnisse der Intensität von Turmspitze zu mittlerer Plattform F_O / F_M (VOM) (links) und zum Boden F_O / F_U (VOU) (rechts) der 4 verschiedenen Integrale am 13.10.99. Die untere Abbildung stellt jeweils den Bereich, in dem keine Abschattung des direkten Lichtes auftritt, vergrößert dar. Zusätzlich ist der Sonnenzenitwinkel (θ_0) auf der rechten Ordinate eingezeichnet.

langwelligen (Int625).

Das Verhältnis VOM (links oben) zeigt eine starke Erhöhung in der Zeit zwischen 09:00 UT und 11:00 UT, wenn kein direktes Licht auf den Kollektor auf der mittleren Plattform fällt. Diese Erhöhung nimmt mit zunehmender Wellenlänge, aufgrund des ansteigenden Anteils direkten Lichtes, zu. Die untere Abbildung stellt das Verhältnis der beiden Meßpunkte für die übrige Zeit vergrößert dar.

Das Verhältnis VOU schwankt bis 09:20 UT stark aufgrund der teilweisen Abschattung durch Bäume, wobei die Stärke der Schwankung mit zunehmender Wellenlänge zunimmt. In der Zeit von 11:00 UT bis 15:00 UT, in der die direkte Strahlung alle drei Kollektoren erreicht (untere Abb. 6.4) nimmt sowohl VOM als auch VOU mit abnehmender Wellenlänge zu. Ursache hierfür ist wieder die Abnahme des direkten Strahlungsanteils am aktinischen Strahlungsfluß mit abnehmender Wellenlänge und damit verbunden geringere vom Turm zurückgestreute Strahlung. Die Verhältnisse variieren sowohl mit dem Sonnenzenitwinkel als auch mit dem Azimutwinkel, und sind somit Funktionen von θ_0 und ϕ_0 . Der zeitliche Verlauf des Verhältnisses VOM ist für alle Wellenlängenbereiche ähnlich. Betrachtet man den Bereich nach 11:00 UT, so nimmt VOM mit zunehmendem Sonnenzenitwinkel ab, bis etwa $\theta_0 = 65^\circ$ (13:50 UT) und bleibt dann konstant. Die Variation des Verhältnisses mit dem Sonnenzenitwinkel beträgt für alle Wellenlängenbereiche 4%. Wolken am Horizont an diesem Tag könnten die Ursache für die größere Variation in den

frühen Morgenstunden sein, da an anderen wolkenfreien Tagen in dieser Zeit das Verhältnis nicht so stark variiert, sondern eher symmetrisch zum Nachmittag ist. Das Verhältnis VOU ist für die verschiedenen Wellenlängenbereiche unterschiedlich. $VOU(Int340)$ ist nahezu symmetrisch, wählt man die Uhrzeit 12:30 UT als Mittelpunkt. Mit zunehmender Wellenlänge wird das Verhältnis jedoch zunehmend asymmetrischer, so daß $VOU(Int625)$ ab 09:20 UT kontinuierlich abfällt. Grund dafür ist der oben beschriebene asymmetrische Tagesgang von $F_U(Int625)$. Die Variation des Verhältnisses VOU zwischen 09:15 UT und 15:00 UT beträgt 16 % für Int340, 24 % für Int420 und 25 % für Int520 und Int625. Aufgrund der kontinuierlichen Veränderung der Verhältnisse vom langwelligen zum kurzwelligen Bereich werden im Folgenden nur noch die beiden Integrale Int340 und Int625 betrachtet.

6.3 Ergebnisse bei schneebedecktem Boden

Die Ergebnisse des vorhergehenden Abschnitts beruhen auf Daten, die bei wolkenlosen Bedingungen bei einer Albedo von grünem überwiegendem Nadelwald aufgenommen wurden. Andere Verhältnisse ergeben sich jedoch, wenn der Boden schneebedeckt ist. Diese

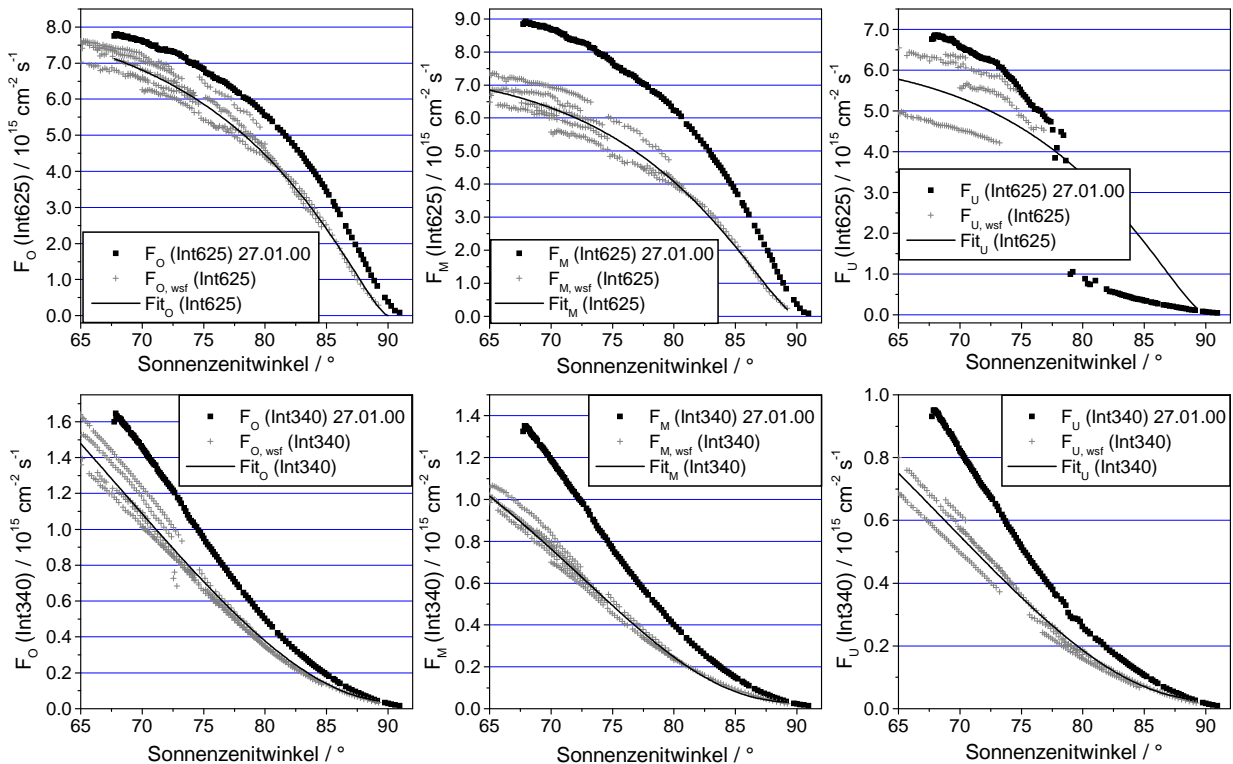


Abbildung 6.5: Auftragung von $F(Int625)$ und $F(Int340)$ (unten) vom 27.01.00 für Turmspitze (links), Turmmitte (mitte) und Boden (rechts), gegen den Sonnenzenitwinkel. Außerdem sind alle wolken- und schneefreien Werte (F_{wsf}) und die jeweils angepaßte Funktion eingezeichnet.

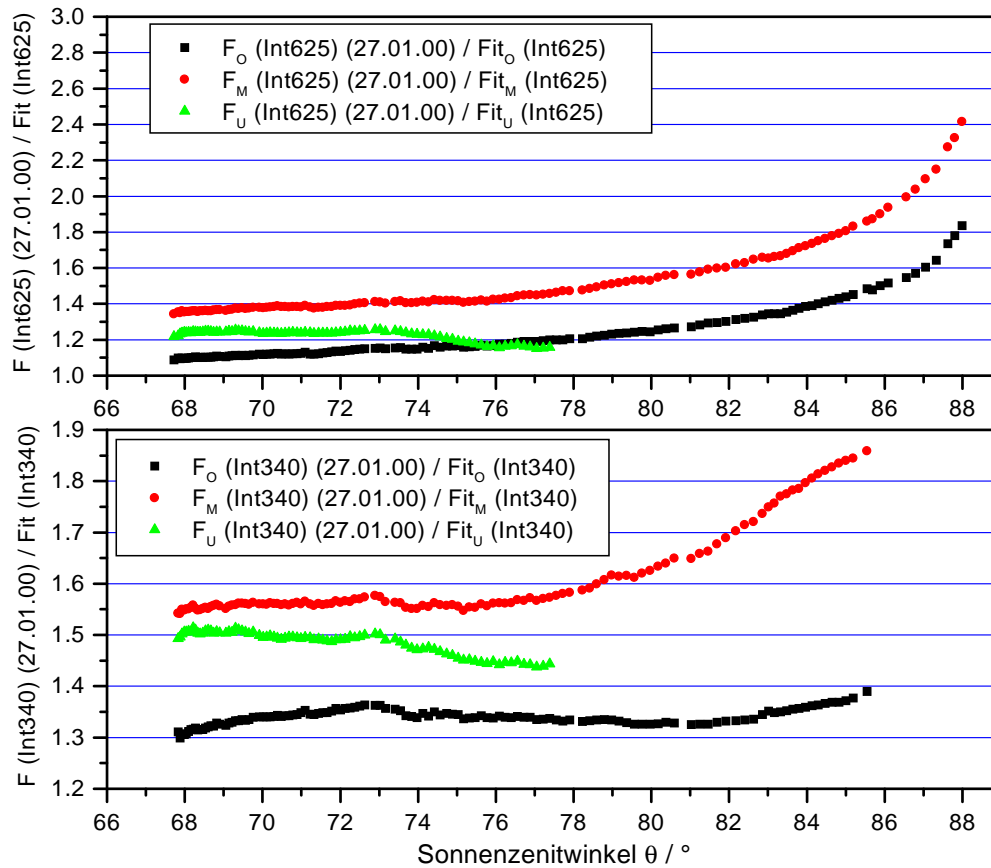


Abbildung 6.6: Verhältnisse der am 27.01.00 mit Schnee gemessenen Intensitätswerte von $F(\text{Int625})$ und $F(\text{Int340})$ aller drei Positionen zu den jeweiligen wolken- und schneefreien Parametrisierungsfunktionen aus Abbildung 6.5.

Bedingungen lagen am 27.01.00, einem wolkenfreien Tag, vor. Der Waldboden und freie Flächen waren vollständig mit Pulverschnee, die Bäume jedoch nur sehr schwach mit Schnee bedeckt und überwiegend dominierte das Grün der Nadelbäume. Um diesen Tag mit den anderen wolken- und gleichzeitig schneefreien Tagen vergleichen zu können, wurden entsprechend Kapitel 5 Funktionen an die wolkenfreien Daten, aufgetragen gegen den Kosinus des Sonnenzenitwinkels, angepaßt. An die logarithmische Auftragung des Integrals $F(\text{Int625})$ wurde ein Polynom 3.Grades angepaßt:

$$\ln[F(\text{Int625})] = a + b_1 \cdot \ln[\cos \theta_0] + b_2 \cdot (\ln[\cos \theta_0])^2 + b_3 \cdot (\ln[\cos \theta_0])^3 \quad (6.1)$$

Die Abhängigkeit vom Sonnenzenitwinkel von $F(\text{Int340})$ wurde mit der Funktion Gl.(5.16) parametrisiert.

Für jede Meßposition am Turm wurden eigene Parameter der Fitfunktionen gefunden. Die auf diese Weise parametrisierten wolken- und schneefreien Werte werden mit Fit und dem Index(O, M oder U) bezeichnet und zum Vergleich mit den Intensitätswerten der Integrale vom 27.01.00 verwendet.

In Abbildung 6.5 sind die Intensitätswerte $F(\text{Int625})$ und $F(\text{Int340})$ im Vergleich

zu den wolken- und schneefreien Daten und die daran angepaßten Funktionen gezeigt. Zunächst fällt bei den wolken- und schneefreien Daten, besonders bei den Werten, die am Boden gemessen wurden eine relativ große Streuung auf. Diese Streuung ist zum einen auf variierende Aerosolkonzentrationen zurückzuführen, zum anderen aber auch auf die Abhängigkeit der Intensität vom Azimutwinkel. Diese macht sich, wie schon in Abschnitt 6.2 und den Abbildungen 6.2 und 6.4 beschrieben wurde, besonders bei den Messungen am Boden aufgrund des asymmetrischen Meßortes bemerkbar. Die Standardabweichungen der gemessenen wolkenfreien Werte von der jeweiligen Parametrisierungsfunktion liegen bei $\sigma = 4.6\%$ für $F_O(\text{Int625})$, $\sigma = 6.7\%$ für $F_M(\text{Int625})$, $\sigma = 9\%$ für $F_U(\text{Int625})$, $\sigma = 7.4\%$ für $F_O(\text{Int340})$, $\sigma = 4.5\%$ für $F_M(\text{Int340})$ und $\sigma = 7.2\%$ für $F_U(\text{Int340})$.

Die Werte vom 27.01.00 für schneebedeckten Boden, mit noch grünen Bäumen, liegen für beide Integrale an allen drei Positionen höher als die wolken- und schneefreien Werte. Besonders ausgeprägt ist die Erhöhung für die Messungen auf der mittleren Plattform des Turmes, sowohl im langwelligen, als auch im kurzwelligen Bereich. Zudem zeigt sich für alle Positionen eine größere Erhöhung der Werte im kurzwelligen Bereich. Die Verhältnisse der Werte vom 27.01.00 aus Abbildung 6.5 zu den jeweiligen Parametrisierungsfunktionen in Abhängigkeit vom Sonnenzenitwinkel sind in Abbildung 6.6 gezeigt. Die Verhältnisse $F_U(\text{Int625})/\text{Fit}_U(\text{Int625})$ und $F_U(\text{Int340})/\text{Fit}_U(\text{Int340})$ werden nur bis zu einem Sonnenzenitwinkel von 77° gezeigt, da bei größeren Sonnenzenitwinkeln teilweise die direkte Strahlung durch Bäume abgeschattet wird.

Die Erhöhung der Strahlung ist sowohl im kurzwelligen, als auch im langwelligen Bereich an der Turmspitze am geringsten und in der Turmmitte am größten. Die Werte der Verhältnisse sind für die Sonnenzenitwinkel von 68° und 85° in Tabelle 6.1 zusammengestellt. Die Verhältnisse von $F_O(\text{Int625})$, $F_M(\text{Int625})$ und auch von $F_M(\text{Int340})$ zeigen eine Abhängigkeit vom Sonnenzenitwinkel, welche für das Verhältnis von $F_M(\text{Int340})$ weniger ausgeprägt ist. Mit zunehmendem Sonnenzenitwinkel ergibt sich eine stärkere Erhöhung

Tabelle 6.1: Werte von $F(\text{Int625})$ (27.01.00) / $\text{Fit}(\text{Int625})$ und $F(\text{Int340})$ (27.01.00) / $\text{Fit}(\text{Int340})$ bei den Sonnenzenitwinkeln $\theta_0 = 68^\circ$ und $\theta_0 = 85^\circ$.

	$\theta_0 = 68^\circ$	$\theta_0 = 85^\circ$
		$\theta_0 = 77^\circ$ für F_U/Fit_U
$F_O(\text{Int625})/\text{Fit}_O(\text{Int625})$	1.09	1.44
$F_O(\text{Int340})/\text{Fit}_O(\text{Int340})$	1.31	1.37
$F_M(\text{Int625})/\text{Fit}_M(\text{Int625})$	1.34	1.81
$F_M(\text{Int340})/\text{Fit}_M(\text{Int340})$	1.54	1.86
$F_U(\text{Int625})/\text{Fit}_U(\text{Int625})$	1.24	1.16
$F_U(\text{Int340})/\text{Fit}_U(\text{Int340})$	1.50	1.44

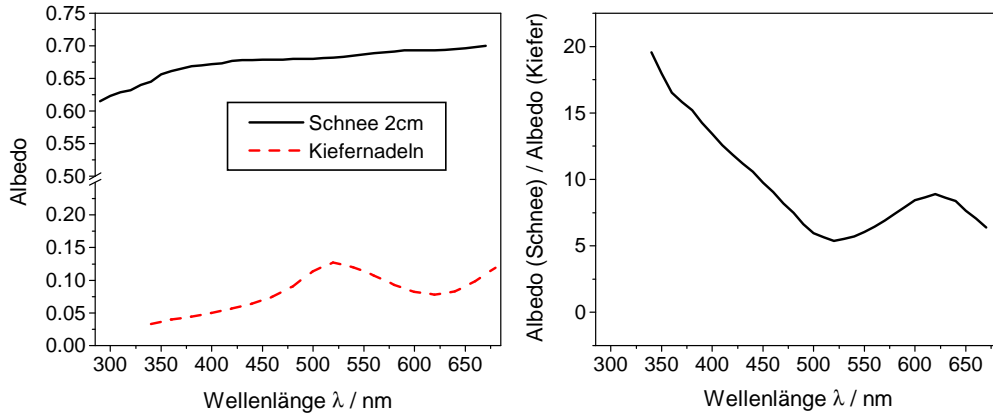


Abbildung 6.7: Links: Albedo von Schnee einer Höhe von 2 cm (Feister und Grewe [1995]) und von Kiefernnadel (Bowker et al. [1985]). Rechts: Verhältnis der Albedo von Schnee zu der von Kiefernnadeln.

gegenüber dem wolkenfreien Fall. Die Verhältnisse in Abbildung 6.6 von F_U hingegen nehmen mit zunehmendem Sonnenzenitwinkel ab, wobei das Verhältnis von $F_U(\text{Int340})$ größer ist als das von $F_U(\text{Int625})$. Für $F_O(\text{Int340})$ steigt das Verhältnis mit zunehmendem Sonnenzenitwinkel zunächst leicht bis $\theta_0 = 73^\circ$ an, fällt dann wieder ab und steigt ab $\theta_0 = 81^\circ$ wieder an. Das Verhältnis variiert nur zwischen 1.3 und 1.4.

Die Ursache für die stärkere Erhöhung der Strahlung durch den schneebedeckten Boden im kurzwelligen Bereich als im langwelligen ist im Unterschied in der Albedo und der stark wellenlängenabhängigen Rayleigh-Streuung zu suchen. Abbildung 6.7 zeigt die Bodenbedo von Kiefernnadel (Bowker et al. [1985]), die in etwa der Albedo des Waldes, in dem sich der Turm befindet, entsprechen sollte und von schneebedecktem Boden, bei einer Schneehöhe von 2 cm (Feister und Grewe [1995]). In der rechten Abbildung ist das Verhältnis der beiden Albeden aufgetragen. Die Bodenbedo von Schnee ist bei 340 nm um einen Faktor 20 größer als die des Waldes, bei 610 nm hingegen nur um einen Faktor 8. Der aktinische Fluß $F(\lambda)$ setzt sich aus einem von oben kommenden Anteil $F_{dir}(\lambda) + F_{diff}(\lambda) = F^\downarrow(\lambda)$ und der vom Boden reflektierten Strahlung F^\uparrow , welche sich aus $F^\downarrow \cdot A_G$ ($A_G = \text{Bodenbedo}$) beschreiben läßt, zusammen. Damit ergibt sich für das Verhältnis aus $F_{Schnee}(\lambda)$ bei schneebedecktem Boden zu $F_{Wald}(\lambda)$ ohne Schnee:

$$\frac{F_{Schnee}(\lambda)}{F_{Wald}(\lambda)} = \frac{F^\downarrow \cdot (1 + A_G(\text{Schnee}))}{F^\downarrow \cdot (1 + A_G(\text{Wald}))} = \frac{1 + A_G(\text{Schnee})}{1 + A_G(\text{Wald})} \quad (6.2)$$

Berechnet man aus den in Abbildung 6.7 dargestellten Werten das Verhältnis Gl. (6.2) so erhält man 1.61 für $\lambda = 340 \text{ nm}$ und 1.57 für $\lambda = 620 \text{ nm}$. Die Bodenbedo erklärt zwar die Erhöhung des aktinischen Flusses durch den Schnee, kann aber nicht allein den Unterschied zwischen der Erhöhung von $F(\text{Int340})$ und $F(\text{Int625})$ erklären. Die stärkere Erhöhung der kurzwelligen Strahlung wird zusätzlich durch Mehrfachstreuung in der Atmosphäre verursacht. Diese ist aufgrund der starken Wellenlängenabhängigkeit

der Rayleigh-Streuung im kurzwelligen Bereich effektiver. Die Streuung und Absorption der am Boden reflektierten Strahlung reduziert den Effekt der Strahlungserhöhung mit zunehmender Höhe. Dies wurde auch schon bei Strahlungserhöhungen oberhalb von Wolken gezeigt (Kylling et al. [1997]). Die Zunahme der Erhöhung der Strahlungsintensität aufgrund der Schneebedeckung gegenüber schneefreiem Boden, mit wachsendem Sonnenzenitwinkel läßt auf eine geringere Abnahme der Albedo mit dem Sonnenzenitwinkel bei schneebedecktem Boden schließen. Die Strahlungsintensität am Boden ist auch bei kleineren Sonnenzenitwinkeln schon durch die umstehenden Bäume beeinflusst, was eine Ursache für die Abnahme des Verhältnisses mit zunehmendem Sonnenzenitwinkel sein kann. Dies ist vermutlich auch der Grund für die geringere Erhöhung der Strahlung im Vergleich zu der mittleren Plattform. Die Strahlung am Boden ist stark beeinflusst durch die grünen Bäume, der Kollektor auf der mittleren Plattform hingegen, sieht einige schneebedeckte Flächen. Hinzu kommt, daß die Bäume von oben weißer aussehen, als von der Seite.

6.4 Ergebnisse bei durchbrochener Bewölkung

Aus den Messungen während der BERLIOZ-Meßkampagne ergaben sich bei durchbrochener Bewölkung Strahlungserhöhungen sowie Strahlungsreduzierungen, die eine Abhängigkeit von der Wellenlänge zeigten. In diesem Abschnitt werden auch die Effekte durchbrochener Bewölkung untersucht, besonders der Einfluß auf die diffuse Strahlung. Die Abschattung der direkten Strahlung durch den Turm auf der mittleren Plattform im Azimutwinkelbereich $141^\circ \leq \phi_0 \leq 181^\circ$ bietet hier die Möglichkeit die diffuse Strahlung gesondert zu betrachten.

Die Abbildungen 6.8 und 6.9 zeigen den Tagesgang vom 13.03.00 und vom 15.03.00 der Integrale Int625 und Int340 gemessen an den drei Turmpositionen. Der 13.03.00 war ein überwiegend wolkenfreier Tag, der 15.03.00 hingegen einen Tag mit durchbrochener Bewölkung. Am 15.03.00 hatte es früh morgens geschneit, so daß rund um den Turm der Boden schneebedeckt war. Auf den Bäumen lag kaum Schnee. Zudem ging der Schnee unterhalb 650 m Höhe über NN schon in Regen über, so daß nur in einem Umkreis von etwa 1 km am Boden Schnee lag, welcher dann über den Tag taute, so daß abends nahezu schneefreie Bedingungen vorlagen. Der 13.03.00 wurde als wolkenfreie Referenz für den 15.03.00 verwendet. Da der 13.03.00 nicht über den gesamten Tag wolkenfrei war wurden die in Kapitel 5 erwähnten Funktionen an den Tagesgang angepaßt, an $F(\text{Int625})$ die Gl. (6.1) und an $F(\text{Int340})$ die Gl. (5.16). Der Tagesgang von $F_U(\text{Int625})$ ist sehr asymmetrisch und kann deshalb nur ungenau mit der Gl. (6.1) beschrieben werden. Deshalb wurde dieser Tagesgang mit einem Polynom 4. Grades (Fit2) in Abhängigkeit vom Azimutwinkel angepaßt. Hierdurch werden zwar früh morgens die Werte überschätzt und am späten Nachmittag die Werte unterschätzt, in der Zeit von 07:00 UT bis 15:00 UT wird der Verlauf

des Tagesganges jedoch gut beschrieben (siehe Abb. 6.8). In den unteren Abbildungen sind die Verhältnisse der gemessenen Werte vom 15.03.00 zu den jeweiligen Parametrisierungen gezeigt. In Abbildung 6.9 sind die entsprechenden Werte und Verhältnisse für $F(\text{Int340})$ aufgetragen. Wie in Kapitel 5 sind deutlich stärkere Effekte der Wolken auf das langwellige Integral als auf das kurzwellige Integral zu sehen. Die minimalen und maximalen Werte der Verhältnisse von $F(\text{Int625})$ und $F(\text{Int340})$ zu den jeweiligen parametrisierten wolkenfreien Werten vom 13.03.00 sind in Tabelle 6.2 aufgeführt. Die Verhältnisses von $F_O(\text{Int625})$ und $F_M(\text{Int625})$ variieren in der Zeit von 07:00 UT bis 15:00 UT zwischen 0.16 und 1.32 ($F_O(\text{Int625})$) und zwischen 0.15 und 1.29 ($F_M(\text{Int625})$), die Verhältnisse von $F_O(\text{Int340})$ und $F_M(\text{Int340})$ hingegen nur zwischen 0.2 und 1.03. Lediglich früh morgens um 06:53 UT ($\theta_0 = 79.5^\circ$) gibt es bei $F_O(\text{Int340})$ eine stärkere Erhöhung von 16 % und am Nachmittag um 15:40 UT ($\theta_0 = 71.9^\circ$) eine Erhöhung von 9 % und für $F_M(\text{Int340})$ von 4.5 %. Allerdings ist bei diesen großen Sonnenzenitwinkeln die Parametrisierung ungenauer, so daß diese Erhöhungen nicht berücksichtigt werden.

Die Intensitätsverhältnisse des Kollektors am Fuß des Turmes unterscheiden sich von den anderen beiden Kollektoren. Hier variiert das Verhältnis von $F_U(\text{Int625})$ zu den parametrisierten Werten ($\text{Fit2}_U(\text{Int625})$) zwischen 0.13 und 1.69 ($1.62 \text{Fit2}_U(\text{Int625})$), und

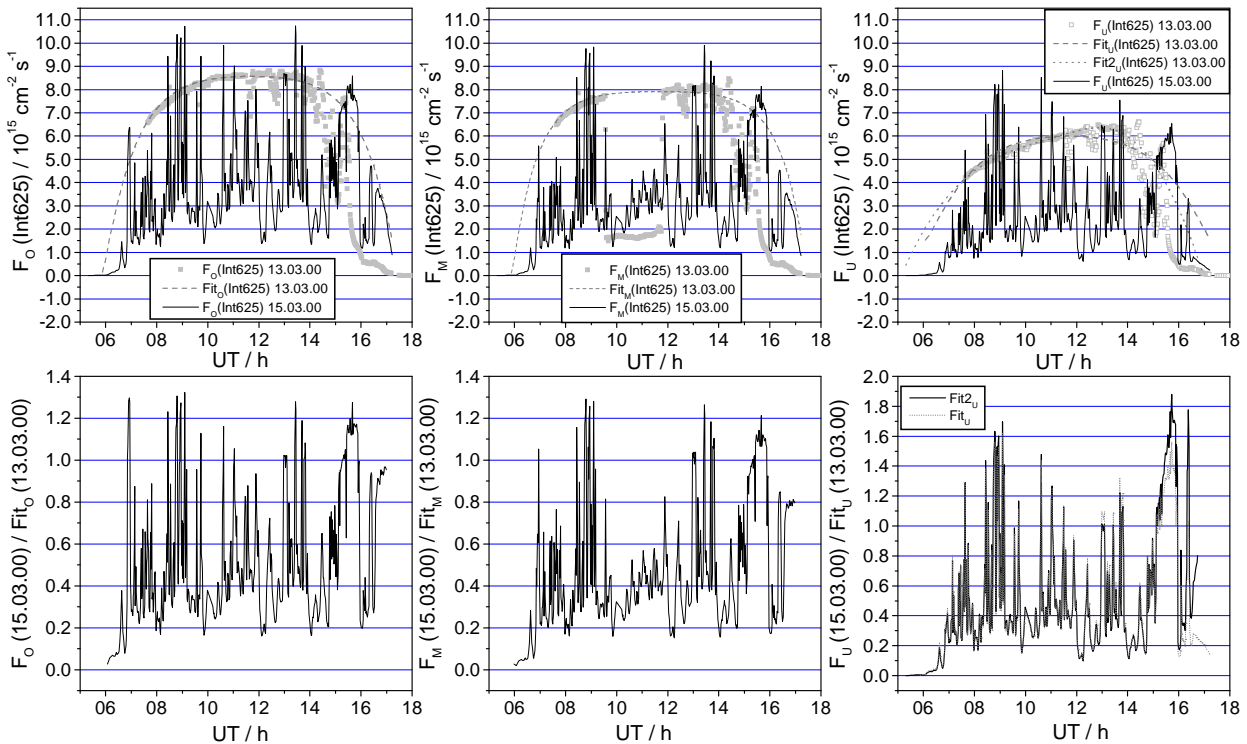


Abbildung 6.8: Tagesgang der gemessenen Integrale Int625 der drei Positionen vom 13.03.00 und vom 15.03.00. Die unteren Abbildungen zeigen die Verhältnisse der gemessenen Tagesgänge vom 15.03.00 zu den an die Werte vom 13.03.00 angepaßten wolkenfreien Parametrisierungen Gl. (6.1). $\text{Fit2}_U(\text{Int625})$ ist ein Polynom 4. Grades in Abhängigkeit vom Azimutwinkel.

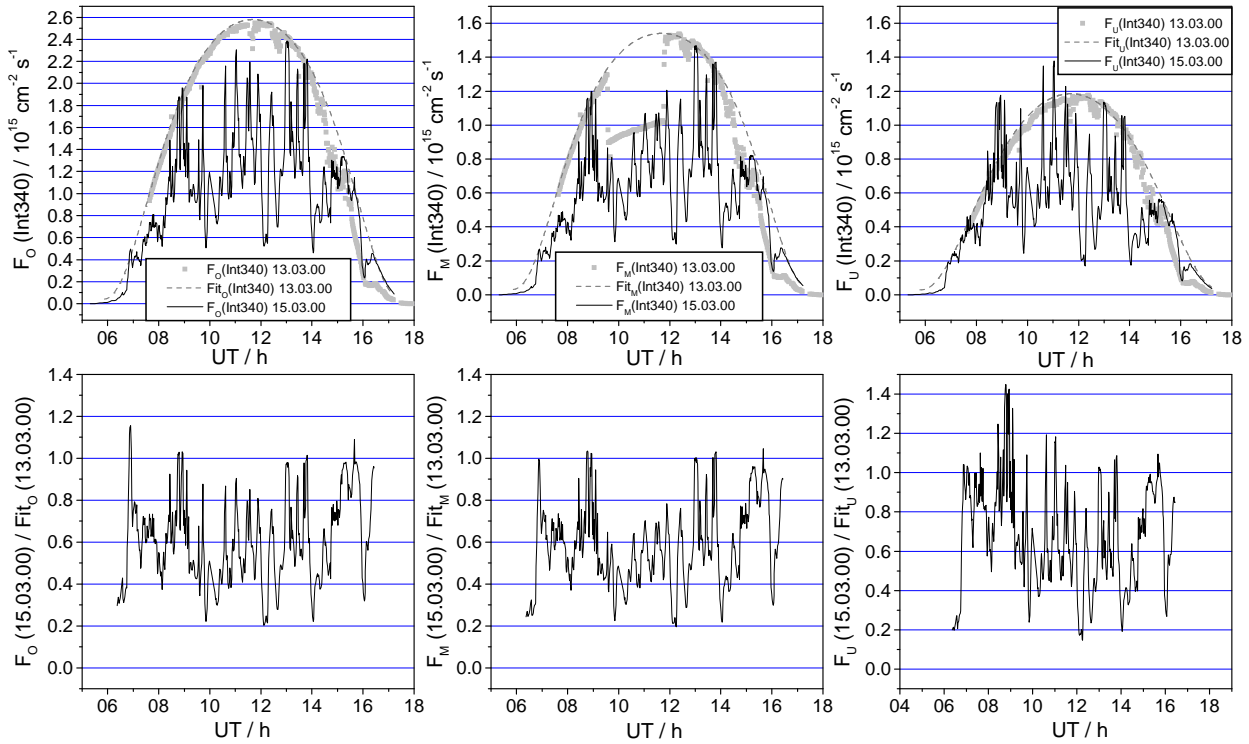


Abbildung 6.9: Tagesgang der gemessenen Integrale Int340 der drei Positionen vom 13.03.00 und vom 15.03.00. Die unteren Abbildungen zeigen die Verhältnisse der gemessenen Tagesgänge vom 15.03.00 zu den an die Werte vom 13.03.00 angepassten wolkenfreien Parametrisierungen Gl. (5.16).

erreicht somit wesentlich größere Werte als im Falle der anderen beiden Kollektoren. Für das kurzwellige Integral $F_U(\text{Int340})$ schwankt das Verhältnis zwischen 0.15 und 1.45. Derart große Strahlungserhöhungen in diesem Wellenlängenbereich wurden während der BERLIOZ-Meßkampagne nicht beobachtet und zeigen sich auch bei den anderen beiden Positionen am Turm nicht. Diese starken Erhöhungen sowohl von $F_U(\text{Int625})$ als auch

Tabelle 6.2: Maximale und Minimale Werte der Verhältnisse $F(\text{Int625})(15.03.00) / \text{Fit}(\text{Int625})(13.03.00)$ und $F(\text{Int340})(15.03.00) / \text{Fit}(\text{Int340})(13.03.00)$ in der Zeit zwischen 07:00 UT und 15:00 UT.

	Minimum	Maximum
$F_O(\text{Int625})/\text{Fit}_O(\text{Int625})$	0.16	1.32
$F_O(\text{Int340})/\text{Fit}_O(\text{Int340})$	0.20	1.03
$F_M(\text{Int625})/\text{Fit}_M(\text{Int625})$	0.15	1.29
$F_M(\text{Int340})/\text{Fit}_M(\text{Int340})$	0.20	1.03
$F_U(\text{Int625})/\text{Fit}_U(\text{Int625})$	0.13	1.69
$F_U(\text{Int340})/\text{Fit}_U(\text{Int340})$	0.15	1.45

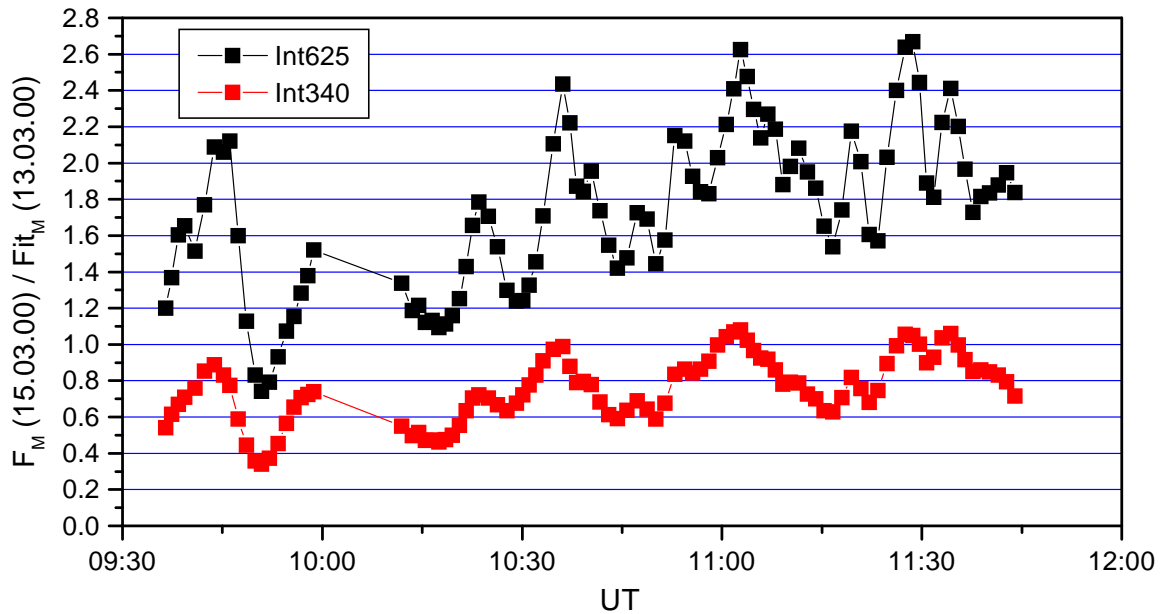


Abbildung 6.10: Verhältnisse der in der Zeit zwischen 09:36 UT und 11:44 UT gemessenen Werte $F_M(\text{Int625})$ und $F_M(\text{Int340})$ vom 15.03.00 zu den an die Werte vom 13.03.00 angepaßten wolkenfreien Parametrisierungen.

von $F_U(\text{Int340})$ sind auf den schneebedeckten Boden zurückzuführen. Der Anteil schneebedeckten Bodens der zu der Bodenbedo des unteren Kollektors beiträgt ist sehr groß. Im Gegensatz dazu sehen die anderen beiden Kollektoren kaum schneebedeckte Flächen sondern überwiegend Wald, so daß der Unterschied in der Bodenbedo zu schneefreien Tagen nicht sehr groß ist. Berücksichtigt man, daß bei schneebedecktem Boden der aktive Fluß $F_U(\text{Int625})$ im wolkenfreien Fall im Mittel um etwa 20 % und $F_U(\text{Int340})$ um 47 % im Gegensatz zu schneefreien Verhältnissen erhöht ist (siehe Abschnitt 6.3 Tabelle 6.1), so bewegen sich die Erhöhungen von $F_U(\text{Int625})$ und $F_U(\text{Int340})$ durch die durchbrochene Bewölkung in etwa dem gleichen Bereich wie die der Intensitäten des oberen und des unteren Kollektors. Dies zeigt sich auch im Tagesgang der Verhältnisse $F_U(\text{Int625})$ und $F_U(\text{Int340})$. Die starken Erhöhungen der Strahlungsintensität sind nur am Vormittag zu sehen, und werden im Laufe des Tages, in dem auch die Schneebedeckung immer mehr abnimmt, geringer. Am Nachmittag sind die Erhöhungen ähnlich groß wie an den anderen Positionen (F_O und F_M).

Einfluß durchbrochener Bewölkung auf die diffuse Strahlung

Ein weiterer Punkt, der hier betrachtet werden soll, ist der Einfluß der durchbrochene Bewölkung auf die diffuse Strahlung. Dafür wurden die in dem Azimutwinkelbereich $141^\circ \leq \phi_0 \leq 181^\circ$ gemessenen Werte verwendet. In diesem Bereich ist die direkte Strahlung auf der mittleren Plattform durch den Turm abgeschattet. Schon in den Abbildungen 6.8 und 6.9 wird deutlich, daß die Erhöhung der diffusen Strahlung im lang-

welligen Bereich weitaus größer ist als im kurzwelligen. Um diese Verhältnisse genauer zu quantifizieren, wurden die wolkenfreien Werte der diffusen Strahlung von $F_M(\text{Int}625)$ und $F_M(\text{Int}340)$ vom 13.03.00 jeweils durch ein Polynom 2. Grades in Abhängigkeit vom Azimutwinkel angepaßt und dann das Verhältnis der in der Zeit zwischen 09:36 UT und 11:44 UT (Azimutwinkelbereich $141^\circ \leq \phi_0 \leq 181^\circ$) gemessenen Werte vom 15.03.00 und der wolkenfreien Parametrisierung gebildet (Abb. 6.10). Die kurzwellige diffuse Strahlung ($F_M(\text{Int}340)$) ist nur selten und nur maximal um 8 % erhöht. Die maximale Reduzierung beträgt 66 %. Im Mittel steigt das Verhältnis mit abnehmendem Sonnenzenitwinkel an, wobei die Schwankungen zwischen lokalen Maxima und Minima bei etwa 0.5 liegen. Das Verhältnis der langwelligen Strahlung ($F_M(\text{Int}625)$) liegt bei höheren Werten als das von $F_M(\text{Int}340)$. Die maximale Erhöhung beträgt 166 %. Reduziert wird die diffuse Strahlung in dem gezeigten Zeitintervall nur einmal zwischen 09:49 UT und 09:53 UT um maximal 26 %. Im Mittel steigt auch in diesem Wellenlängenbereich das Verhältnis mit abnehmendem Sonnenzenitwinkel an, wobei die Schwankungen zwischen lokalen Maxima und Minima des Verhältnisses bei etwa 1 oder darüber liegen, d.h. die lokalen Schwankungen der diffusen Strahlung sind im langwelligen Bereich größer als im kurzwelligen.

Diese Intensitätsverhältnisse der diffusen Strahlung erklären klar die unterschiedlich starken Erhöhungen des aktinischen Flusses von langwelliger und kurzwelliger Strahlung, wie sie schon in Kapitel 5.7.2 beschrieben wurden. Nimmt man an, der Anteil der direkten Strahlung am aktinischen Fluß beträgt im Wellenlängenintervall $605 \leq \lambda \leq 625$ etwa 80 %, und im Intervall $320 \leq \lambda \leq 340$ etwa 40 %, so ergibt sich bei einer Erhöhung des diffusen Strahlungsanteils (20 % Int625, 60 % Int340) von 166 % im Fall des langwelligen Integrals und von 8 % des kurzwelligen Integrals, eine Erhöhung des gesamten aktinischen Flusses von 1.33 für Int625 und 1.05 für Int340, was in etwa den aus den Messungen erhaltenen Ergebnissen entspricht, d.h. mit zunehmender Wellenlänge nimmt die Erhöhung der diffusen Strahlung bei durchbrochener Bewölkung zu. Außerdem zeigt sich aus Abbildung 6.10, daß die diffuse Strahlung nicht nur in den Wolkenlücken, sondern im langwelligen Bereich über ein Zeitintervall von fast zwei Stunden dauerhaft erhöht ist, d.h. auch im Schatten einer Wolke ist die diffuse Strahlung für lange Wellenlängen im Vergleich zum wolkenfreien Fall erhöht.

6.5 Messungen in tiefen Wolken

Ein Hauptziel der Messungen am Turm war die Bestimmung des aktinischen Flusses innerhalb von Wolken in verschiedenen Höhen. Die Ergebnisse der Messungen, bei denen sich der Turm vollständig in einer Wolke befand sind Thema des folgenden Abschnitts. Bei all diesen Messungen befanden sich oberhalb des Turmes auch Wolken, teilweise sogar mehrere Wolkenschichten. Zur Charakterisierung der Wolken wurden auf der mittleren

Plattform, auf der sich auch der mittlere Kollektor befand, Messungen mit einer Forward Scattering Probe (FSSP) durchgeführt. Dieses Gerät bestimmt über die an einem Wassertröpfchen gestreute Intensität eines Laserstrahles die Tropfengrößenverteilung der Wolkentröpfchen. Das FSSP wird normalerweise am Flugzeug betrieben wodurch Luft durch ein Rohr strömt, durch welches der Laserstrahl geleitet wird. Am Turm wurde die Luft mit Hilfe eines Kompressors durch das Meßrohr gesaugt, wobei Geschwindigkeiten von 50 m/s erreicht wurden.

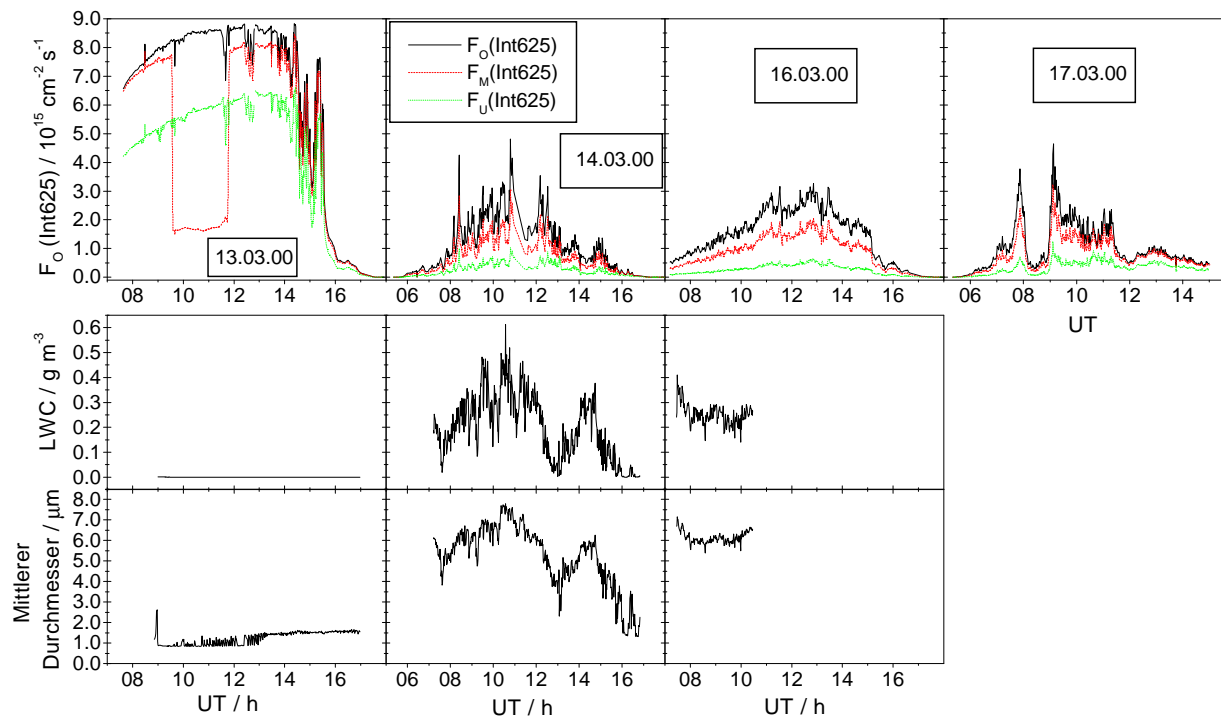


Abbildung 6.11: Oben: Tagesgänge des Integrals Int625 der drei Positionen am Turm vom 13.03.00, 14.03.00, 16.03.00 und 17.03.00. Am 14.03.00, 16.03.00 und 17.03.00 (vormittags) war der Turm vollständig innerhalb der Wolken. Mitte: Mit dem FSSP auf der mittleren Plattform gemessener Flüssigwassergehalt (LWC) der Wolken, Unten: Mittlerer Durchmesser der Wolkentröpfchen. Gegen Mittag des 16.03.00 fiel das Gerät leider aus.

Abbildung 6.11 zeigt die Tagesgänge der drei Positionen vier fast aufeinander folgender Tage im März 2000. Der 13.03.00 wurde im vorigen Abschnitt schon als wolkenfreie Referenz herangezogen und ist hier nochmal zum Vergleich der Intensitätsverhältnisse mit den anderen drei Tagen dargestellt. Am 14.03.00 und 16.03.00 befand sich der Turm den ganzen Tag über in Wolken. Dies wird auch aus den FSSP-Messungen des Flüssigwassergehaltes (Abb. 6.11 Mitte) und des mittleren Durchmessers der Wolkentröpfchen (Abb. 6.11 Unten) deutlich. Am 14.03.00 wurden die Wolken zum Boden hin zeitweise etwas dünner, so daß der Boden von der mittleren Plattform aus sichtbar war. Am 16.03.00 waren die Wolken den ganzen Tag über dicht bis zum Boden, so daß dieser nicht mehr zu sehen war.

Leider fiel das FSSP ab etwa 10:30 UT aus. Aus Beobachtungen der Sichtverhältnisse läßt sich jedoch annehmen, daß die Änderung der Wolkeneigenschaften über den Tag relativ gering war. Am 17.03.00 befand sich der Turm bis etwa 10:00 UT vollständig in Wolken, danach wurde die Bewölkung zum Boden hin dünner und ab 12:00 UT lag der Unterrand der Wolken oberhalb der Turmspitze. Auch für diesen Tag war das FSSP nicht mehr betriebsbereit. An allen drei Tagen befanden sich auch oberhalb des Turmes noch ein oder mehrere Wolkenschichten.

Intensitätsverhältnisse der drei Positionen

Zunächst wird der 17.03.00 betrachtet, da sich der Turm an diesem Tag sowohl bis zum Boden in den Wolken befand, als auch am Nachmittag die Wolken oberhalb des Turmes eine geschlossene Wolkendecke bildeten, der Turm jedoch nicht mehr in Wolken war. Somit erhält man für den Nachmittag einen Vergleich der Intensität an den drei Turmpositionen, wenn nur diffuse Strahlung vorhanden ist.

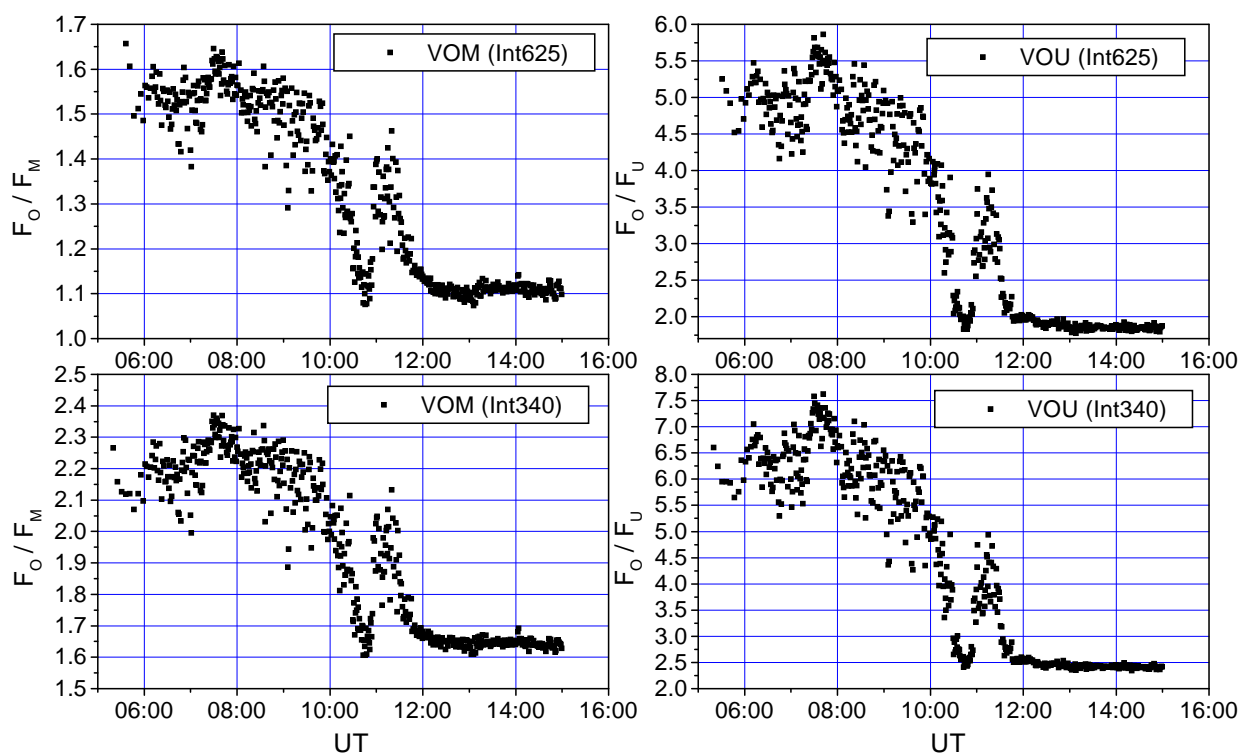


Abbildung 6.12: Verhältnisse VOM (F_O/ F_M) und VOU (F_O/ F_U) der Intensität der Integrale $F(\text{Int625})$ und $F(\text{Int340})$ des oberen Kollektors zu den anderen beiden Kollektoren am 17.03.00.

In Abbildung 6.12 sind die Verhältnisse von VOM (F_O/ F_M) und VOU (F_O/ F_U) der Integrale Int625 und Int340 dargestellt. Der Verlauf aller vier Verhältnisse ist identisch und zeigt deutlich den Verlauf der Bewölkung. Morgens war der Turm bis zum Boden in Wolken. Da die Strahlung innerhalb der Wolken stark abnimmt (Früh [2000]), sind die

Verhältnisse relativ groß. Ab etwa 10:00 UT beginnt die Bewölkung sich anzuheben, und um 10:40 UT befindet sich der Turm nicht mehr in Wolken. Kurz darauf ziehen für nur kurze Zeit wieder tiefere Wolken heran, die das Verhältnis zwischen dem unteren und dem oberen Kollektor wieder ansteigen lassen. Ab 11:45 UT befindet sich eine geschlossene Wolkenschicht oberhalb des Turmes. Aus diesem Zeitintervall zwischen 11:45 UT und 15:00 UT ergeben sich die Verhältnisse der Positionen zueinander die gelten, wenn sich eine geschlossene Wolkendecke oberhalb des Turmes befindet, und somit nur diffuse Strahlung den Turm erreicht. Sie werden mit VOM_{gW} und VOU_{gW} bezeichnet und sind in Tabelle 6.3 in Spalte 1 aufgeführt. Sie liegen für $VOM(Int625)$ bei 1.11, für $VOM(Int340)$ bei 1.64, für $VOU(Int625)$ bei 1.86 und für $VOU(Int340)$ bei 2.43. Die Verhältnisse VOM und VOU ändern sich drastisch in der Zeit von 06:00 UT bis 10:00 UT wenn die Wolken bis zum Fuß des Turmes reichen. Sie werden mit VOM_W und VOU_W bezeichnet. In Tabelle 6.3 sind für die Zeit von 06:00 UT bis 10:00 UT minimale und maximale Werte von VOM_W und VOU_W eingetragen. Die Abschwächung der Strahlung innerhalb der Wolke auf dem Weg zwischen oberem und mittlerem Kollektor am Vormittag, ergibt sich aus

$$Q_{\text{ext}} = 1 - \frac{VOM_W}{VOM_{gW}} \quad (6.3)$$

Die so bestimmte Abschwächung (Extinktion) innerhalb der Wolke ist in den Spalten 5 und 6 der Tabelle 6.3 für Minimum und Maximum des Verhältnisses am Vormittag aufgelistet. Die Abschwächung unterscheidet sich kaum zwischen kurzwelligem und langwelligen Integral, ist also nahezu wellenlängenunabhängig. Dies war zu erwarten, da sich bereits in Kapitel 5 zeigte, daß bei einer homogenen Wolkenschicht die Abschwächung der Strahlung praktisch wellenlängenunabhängig ist. Auch die Streuung innerhalb der Wolke ist nahezu unabhängig von der Wellenlänge.

Tabelle 6.3: Verhältnisse des oberen Kollektors zu den beiden anderen Kollektoren am 17.03.00 bei einer geschlossenen Wolkendecke oberhalb des Turmes V_{gW} und wenn sich der Turm in Wolken befindet V_W .

	nachmittag geschlossene Wolkendecke	Vormittag bewölkt	Vormittag bewölkt	Extinktion Q_{ext} (min)	Extinktion Q_{ext} (max)
	oberhalb Turm				
	V_{gW}	V_W min	V_W max		
VOM (Int625)	1.11	1.47	1.65	0.24	0.32
VOM (Int340)	1.64	2.10	2.37	0.22	0.31
VOU (Int625)	1.86	4.23	5.85	0.56	0.68
VOU (Int340)	2.43	5.5	7.62	0.56	0.68

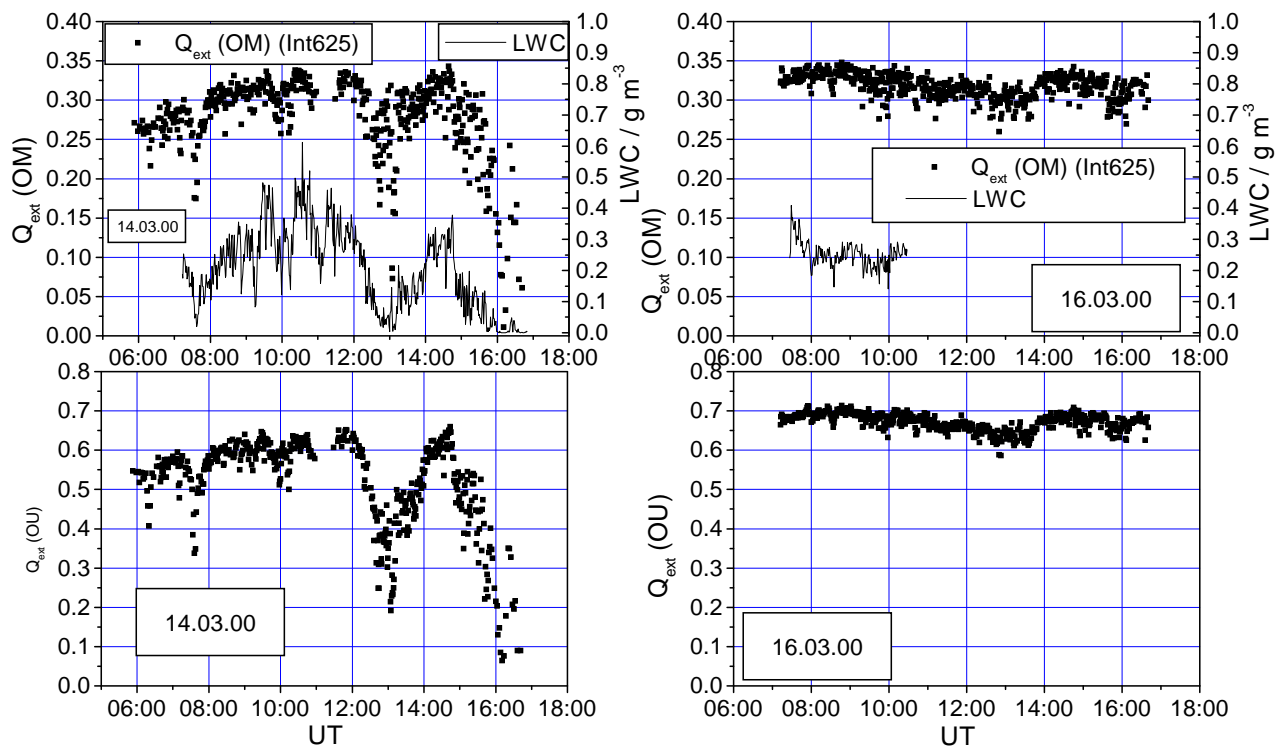


Abbildung 6.13: Tagesgang der Abschwächung $Q_{\text{ext}}(\text{OM})$ von Turmspitze zur Mitte (oben) und von Turmspitze zum Boden $Q_{\text{ext}}(\text{OU})$ (unten). Außerdem eingezeichnet ist der mit dem FSSP auf der mittleren Plattform gemessene Flüssigwassergehalt (LWC).

Rechnet man die Abschwächung auf den Abstand zwischen den Kollektoren um, so erhält man eine Abschwächung von $0.59\% \text{ m}^{-1}$ - $0.82\% \text{ m}^{-1}$ zwischen oberem und mittlerem Kollektor (Abstand 39 m) und $0.52\% \text{ m}^{-1}$ - $0.56\% \text{ m}^{-1}$ zwischen mittlerem und unterem Kollektor (Abstand 64 m). Die unterschiedliche Extinktion innerhalb der Wolke ist ein Hinweis darauf, daß sich die Wolkeneigenschaften mit der Höhe ändern.

Im Hinblick auf die Abschwächung der Strahlung innerhalb der Wolke werden nun die beiden anderen Tage betrachtet. Als Wert für die verschiedenen Verhältnisse V_{gW} zur Berechnung der Extinktion am 14.03.00 und am 16.03.00, werden die in Spalte 1 in Tabelle 6.3 aufgeführten Daten vom Nachmittag vom 17.03.00 verwendet. Da keine Abhängigkeit der Abschwächung von der Wellenlänge gefunden wurde, werden im weiteren nur die Daten von $F(\text{Int625})$ gezeigt.

Abbildung 6.13 zeigt den Tagesgang der Extinktion der Strahlung vom 14.03.00 und vom 16.03.00. Die Abschwächung zwischen Turmspitze und Turmmitte wird im folgenden mit $Q_{\text{ext}}(\text{OM})$, die Abschwächung zwischen Turmspitze und Boden mit $Q_{\text{ext}}(\text{OU})$ bezeichnet. Während am 16.03.00 die Extinktion der Strahlung über den ganzen Tag relativ konstant zwischen Werten von 0.3-0.35 ($Q_{\text{ext}}(\text{OM})$) bzw. 0.6-0.7 ($Q_{\text{ext}}(\text{OU})$) liegt, gibt es im Tagesgang vom 14.03.00 stärkere Schwankungen. Hier variiert die Extinktion zwischen 0.07 und 0.35 ($Q_{\text{ext}}(\text{OM})$) und zwischen 0.2 und 0.65 ($Q_{\text{ext}}(\text{OU})$). Betrachtet man

den Verlauf des Flüssigwassergehaltes, so folgt dieser sehr genau dem Tagesgang der Abschwächung. Nimmt der Flüssigwassergehalt ab, so wird auch die Strahlung weniger stark abgeschwächt. Vergleicht man den Vormittag vom 14.03.00 und vom 16.03.00 so ist die Abschwächung der Strahlung am 16.03.00 etwas stärker. Dies ist auch in Abbildung 6.11 in der Abnahme der Intensität von $F_O(\text{Int625})$ zu $F_U(\text{Int625})$ am 14.03.00 und am 16.03.00 zu sehen. Aus den gemessenen Tröpfchengrößenverteilungen geht hervor, daß am 16.03.00 mehr größere Tröpfchen vorhanden waren. Deshalb ist Q_{ext} am 16.03.00 größer als am 17.03.00.

6.6 Messungen in und oberhalb tiefer Wolken

Als Abschluß dieses Kapitels soll noch ein Tag diskutiert werden, an dem sich in den Morgenstunden der untere Teil des Turmes, bis oberhalb der mittleren Plattform im Nebel befand, die Turmspitze jedoch aus dem Nebel herausragte. Die Höhe des Nebels variierte, so daß sich der obere Kollektor zu manchen Zeitpunkten auch im Nebel befand. Diese Situation ergab sich am 16.11.99.

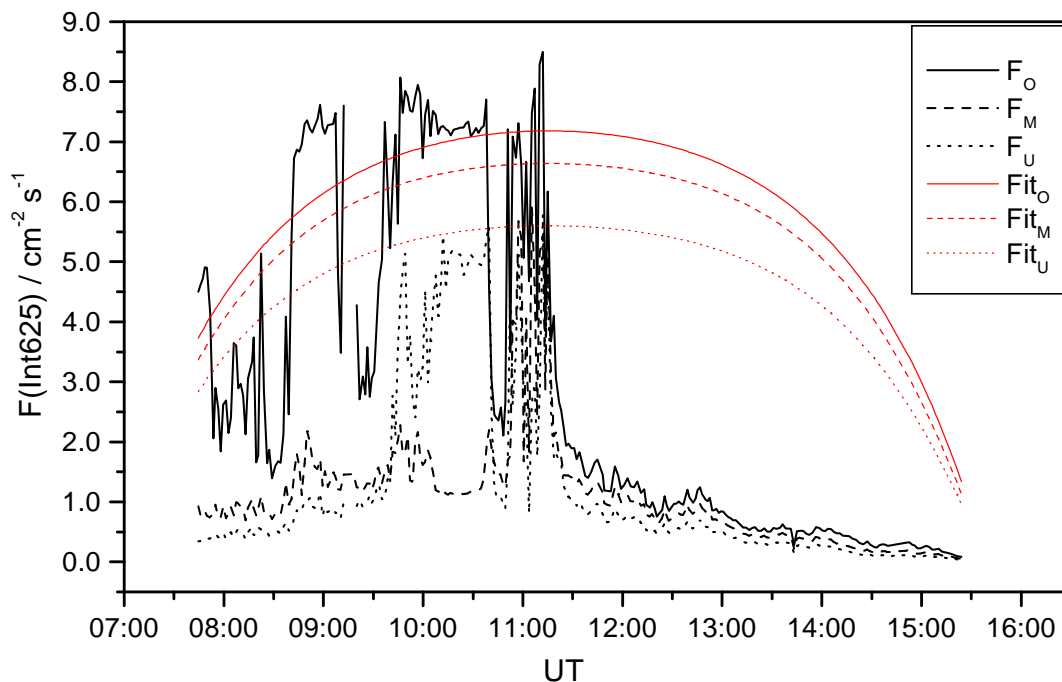


Abbildung 6.14: Tagesgang von $F(\text{Int625})$ vom 16.11.99 an den drei Positionen des Turmes. Zu Vergleich sind die, in Abschnitt 6.3 beschriebenen, parametrisierten wolkenfreien Werte eingezeichnet.

Abbildung 6.14 zeigt den Tagesgang von $F_O(\text{Int625})$, $F_M(\text{Int625})$ und $F_U(\text{Int625})$ vom 16.11.99. Zusätzlich eingezeichnet sind die wolkenfreien Werte die sich aus den in Ab-

schnitt 6.3 ermittelten Parametrisierungen ergeben. Der Tagesgang von $F_O(\text{Int625})$ vom 16.11.99 zeigt deutliche Überhöhungen gegenüber dem wolkenfreien Fall vormittags bis etwa 11:30 UT. Die Tagesgänge von $F_M(\text{Int625})$ und $F_U(\text{Int625})$ hingegen sind bis etwa 09:35 UT im Vergleich zum wolkenfreien Fall stark reduziert. Ab etwa 09:30 UT löst sich der Nebel langsam auf, und zum Teil entstehen auch Wolkenlücken, wodurch die Intensität am Fuß des Turmes ansteigt. Der Anstieg der Intensität auf der mittleren Plattform ist nur gering, da während dieser Zeit bis etwa 10:54 UT die direkte Strahlung durch den Turm abgeschattet ist. Ab 10:05 UT ziehen von Osten langsam Wolken auf, der Himmel über dem Turm ist jedoch wolkenfrei und über den Boden ziehen noch hin und wieder Nebelschwaden. Ab 10:38 UT liegt durchbrochene Bewölkung oberhalb des Turmes vor, so daß an allen drei Positionen die Intensität stark schwankt. Diese durchbrochene Bewölkung geht dann ab 11:30 UT in eine geschlossene Wolkendecke oberhalb des Turmes über. Ab 13:00 UT sinkt die Bewölkung langsam tiefer, so daß ab 14:15 UT der mittlere Kollektor in Wolken ist und ab 14:30 UT sich die Wolken bis zum Boden erstrecken.

Vergleich mit wolkenfreien Daten

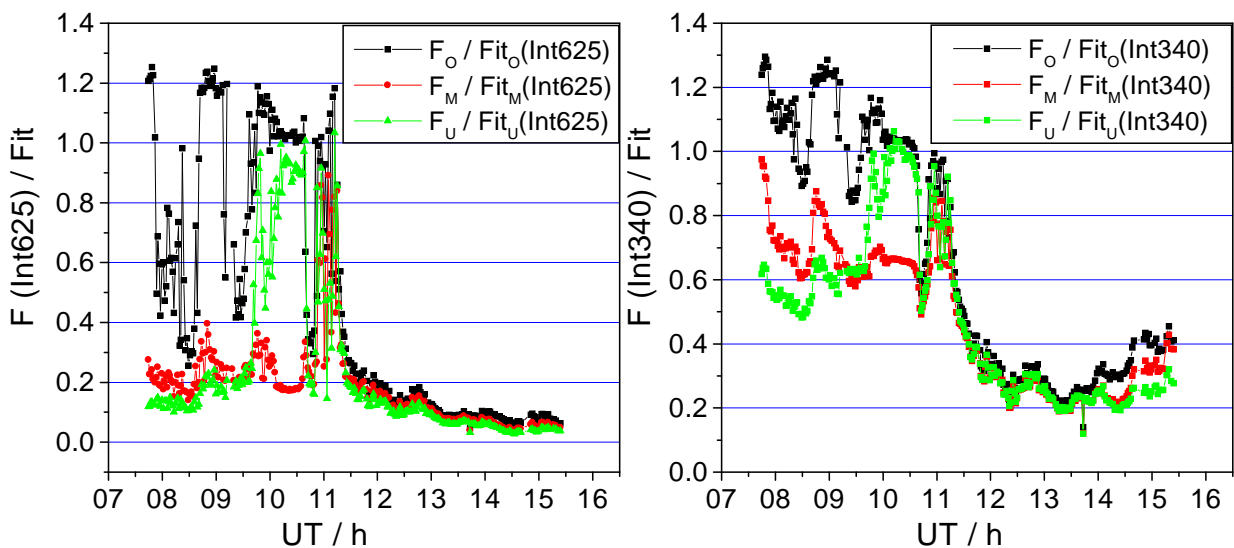


Abbildung 6.15: Verhältnisse von $F(\text{Int625})$ und dem jeweiligen parametrisierten wolkenfreien Werten für Int625 (links) und für Int340 (rechts) vom 16.11.99.

Das Verhältnis $F_O(\text{Int625})$ zum wolkenfreien Fall (Abb.6.15), schwankt am Vormittag zwischen 0.26 und 1.25, am Nachmittag hingegen ist die Intensität dauerhaft um 80 % bis 90 % reduziert. Die Intensitäten von $F_M(\text{Int625})$ und von $F_U(\text{Int625})$ sind sowohl am Vormittag, als auch am Nachmittag stark reduziert. Am Nachmittag ist die Reduktion jedoch größer. Vergleicht man dazu die Verhältnisse von $F(\text{Int340})$, so fällt auf, daß hier die Strahlung nicht so stark reduziert ist. Zudem ist der Unterschied zwischen Vormittag und Nachmittag größer. Für $F_O(\text{Int340})$ erhält man Erhöhungen von bis zu 30 %. Aller-

dings ist die Schwankungsbreite am Vormittag nicht so groß wie für $F_O(\text{Int625})$.

Die Erklärung für die stärkere Erhöhung der kurzwelligen Strahlung an der Turmspitze über den Wolken, ist ähnlich der Erklärung der stärkeren Erhöhung bei schneebedecktem Boden in Abschnitt 6.3. Nimmt man an, daß die Albedo der Wolke unabhängig von der Wellenlänge ist, so ist die Erhöhung der Albedo durch die Wolke bei kleinen Wellenlängen größer, als bei längerwelliger Strahlung. Hinzu kommen Vielfachstreuungseffekte in der Atmosphäre oberhalb der Wolke, die durch die starke Wellenlängenabhängigkeit der Rayleigh-Streuung für kurze Wellenlängen effektiver ist. Die Wahrscheinlichkeit, daß die Photonen wieder zurück in Richtung Wolke gestreut werden ist dadurch erhöht.

Das Ergebnis der Erhöhung der Strahlung oberhalb von Wolken ist in Übereinstimmung mit anderen Autoren. Die Erhöhung beispielsweise der Photolysefrequenz $J(\text{NO}_2)$ oberhalb einer Wolke wurden schon von anderen Autoren in Modellrechnungen (Madronich [1987b]) und auch im Vergleich von Modellrechnungen und Messungen van Weele und Duynkerke [1993]; Früh et al. [2000] beschrieben. de Arellano et al. [1994] bestimmte den im Bereich 330 - 390 nm integrierten aktinischen Fluß während eines Ballonaufstieges durch eine Wolke. Hierbei ergab sich ein um 68 % bis 132 % erhöhter aktinischer Fluß oberhalb der Wolke, welcher innerhalb der Wolke stark abnahm und unterhalb der Wolke um 8 % - 61 % reduziert war. Eine Wellenlängenabhängigkeit, nämlich der stärkeren Erhöhung des aktinischen Flusses im kurzwelligen Bereich zeigt Landgraf [1998] mit Modellrechnungen oberhalb einer homogenen Wolkenschicht. In Bezug auf die Bestrahlungsstärke ergab sich auch bei Kylling et al. [1997] aus Modellrechnungen eine Zunahme der Strahlungserhöhung mit abnehmender Wellenlänge oberhalb einer homogenen Wolkenschicht, wie sie von Seckmeyer et al. [1996] beobachtet wurde.

Betrachtet man die Intensitätsverhältnisse in den Wolken von F_M und F_U in Abbildung 6.15, so ergibt sich für $F(\text{Int340})$ eine geringere Reduktion der Strahlung im Vergleich zu $F(\text{Int625})$, sowohl am Vormittag als auch am Nachmittag. Zudem ist der Unterschied zwischen Vormittag und Nachmittag größer. Auch hier liegt die Ursache in dem Unterschied zwischen Wolkenalbedo und Bodenalbedo. Dies soll an einer vereinfachten Skizze verdeutlicht werden (Abb. 6.16). Der aktinische Fluß oberhalb der Wolke F_O setzt sich aus dem einfallenden aktinischen Fluß F_\downarrow und dem von der Wolke reflektierten Anteil zusammen:

$$F_O = F_\downarrow + F_\uparrow = F_\downarrow + F_\downarrow \cdot A_{W1} = F_\downarrow \cdot (1 + A_{W1}). \quad (6.4)$$

Im folgenden sei die Wolke durch zwei Wolkenschichten beschrieben. Die Streuung in den Wolkenschichten werde vernachlässigt. Der aktinische Fluß zwischen diesen beiden Wolkenschichten F_W setzt sich dann aus dem in die obere Wolkenschicht eindringenden Anteil von F_\downarrow und dem von der unteren Wolkenschicht reflektierten Anteil zusammen:

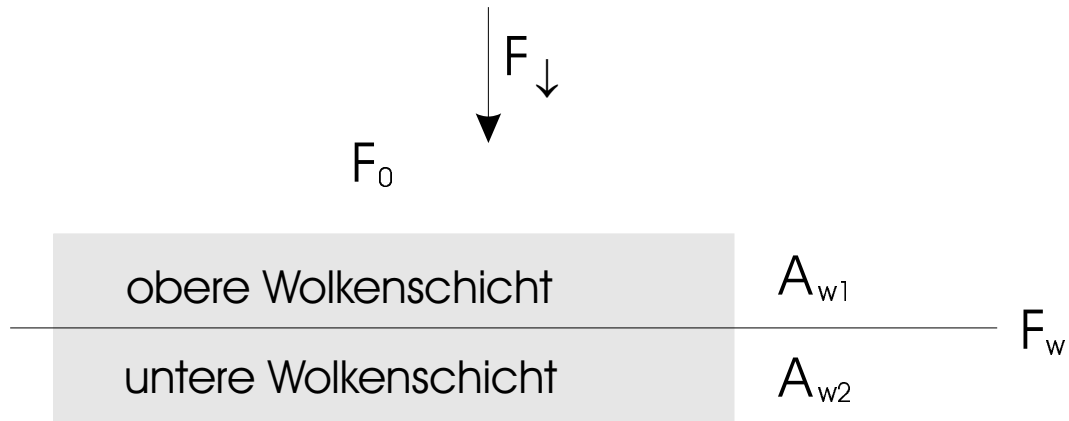


Abbildung 6.16: Skizze zur Veranschaulichung des Einflusses der Albedo der Wolke auf die Strahlungsverhältnisse. A_{w1} ist die Albedo der oberen Wolkenschicht, A_{w2} ist die Albedo der unteren Wolkenschicht, F_{\downarrow} ist der einfallende aktinische Fluß, F_0 ist der aktinische Fluß oberhalb der Wolke und F_w ist der aktinische Fluß in der Wolke.

$$F_w = F_{\downarrow} \cdot (1 - A_{w1}) + F_{\downarrow} \cdot (1 - A_{w1}) \cdot A_{w2} \quad (6.5)$$

$$= F_{\downarrow} \cdot (1 - A_{w1}) \cdot (1 + A_{w2}). \quad (6.6)$$

Im wolkenfreien Fall setzt sich der aktinische Fluß F_{WF} in der Höhe von F_w aus dem von oben kommenden Anteil F_{\downarrow} und der vom Boden der Albedo A_G reflektierten Strahlung zusammen:

$$F_{WF} = F_{\downarrow} \cdot (1 + A_G). \quad (6.7)$$

Bildet man nun das Verhältnis aus dem aktinischen Fluß zwischen den Wolkenschichten F_w und dem wolkenfreien aktinischen Fluß F_{WF} so ergibt sich

$$\frac{F_w}{F_{WF}} = \frac{F_{\downarrow} \cdot (1 - A_{w1}) \cdot (1 + A_{w2})}{F_{\downarrow} \cdot (1 + A_G)} \quad (6.8)$$

$$= \frac{(1 - A_{w1}) \cdot (1 + A_{w2})}{1 + A_G} \quad (6.9)$$

Wird nun angenommen, daß die Albedo der oberen Wolkenschicht A_{w1} und der unteren Wolkenschicht A_{w2} wellenlängenunabhängig ist, so ergibt sich für Gl. (6.9) ein Verhältnis aus einer Konstante $(1 - A_{w1}) \cdot (1 + A_{w2})$ und einem Wert größer eins $(1 + A_G)$, der aber mit der Wellenlänge variiert, da die Bodenalbedo wellenlängenabhängig ist (siehe Abb. 6.7). Mit zunehmender Wellenlänge steigt die Bodenalbedo an, wodurch das Verhältnis F_w/F_{WF} abnimmt. Dieser Zusammenhang erklärt somit teilweise die geringere Abschwächung der kurzwelligen Strahlung innerhalb der Wolke.

In der Zeit zwischen 10:38 UT und 11:30 UT in der durchbrochene Bewölkung vorlag, zeigen sich in den Verhältnissen F / Fit aller drei Positionen bei $F(\text{Int625})$ starke Schwankungen, die für $F(\text{Int340})$ um einiges geringer sind, wie es bei durchbrochener Bewölkung zu erwarten ist. In der Zeit der geschlossenen Wolkendecke ab 11:30 UT, liegen die Verhältnisse von $F(\text{Int625}) / \text{Fit}(\text{Int625})$ bei etwas geringeren Werten als die von $F(\text{Int340}) / \text{Fit}(\text{Int340})$. Dies kann zum einen auf Ungenauigkeiten der Parametrisierung zurückzuführen sein. Zum anderen waren an diesem Tag die Bäume mit Rauheisf bedeckt, was zu einer Erhöhung der Bodenalbedo führt, welche im kurzwelligen Bereich etwas stärker ist als im langwelligen Bereich. Vergleicht man die Werte der Verhältnisse $F(\text{Int625}) / \text{Fit}(\text{Int625})$ miteinander so sind sie etwa gleich groß. Das gleiche gilt für den Vergleich der Verhältnisse $F(\text{Int340}) / \text{Fit}(\text{Int340})$. Ab 13:30 UT senken sich die Wolken wieder ab, wodurch die Verhältnisse von $F(\text{Int340}) / \text{Fit}(\text{Int340})$ aufgrund des Albedoeffektes der Wolken wieder ansteigen. Dabei ist der Anstieg für $F_{\text{O}}(\text{Int340}) / \text{Fit}_{\text{O}}(\text{Int340})$ am größten, gefolgt von $F_{\text{M}}(\text{Int340}) / \text{Fit}_{\text{M}}(\text{Int340})$. Dies zeigt deutlich die zusätzliche Abschwächung der Intensität in der Mitte des Turmes und am Boden durch die Wolken, die sich zwischen Turmspitze und Boden befinden. Dieser Effekt ist bei den Verhältnissen $F(\text{Int625}) / \text{Fit}(\text{Int625})$ aufgrund des geringeren Unterschieds in der Albedo durch die Wolken nur sehr schwach zu sehen.

Intensitätsverhältnisse der drei Positionen

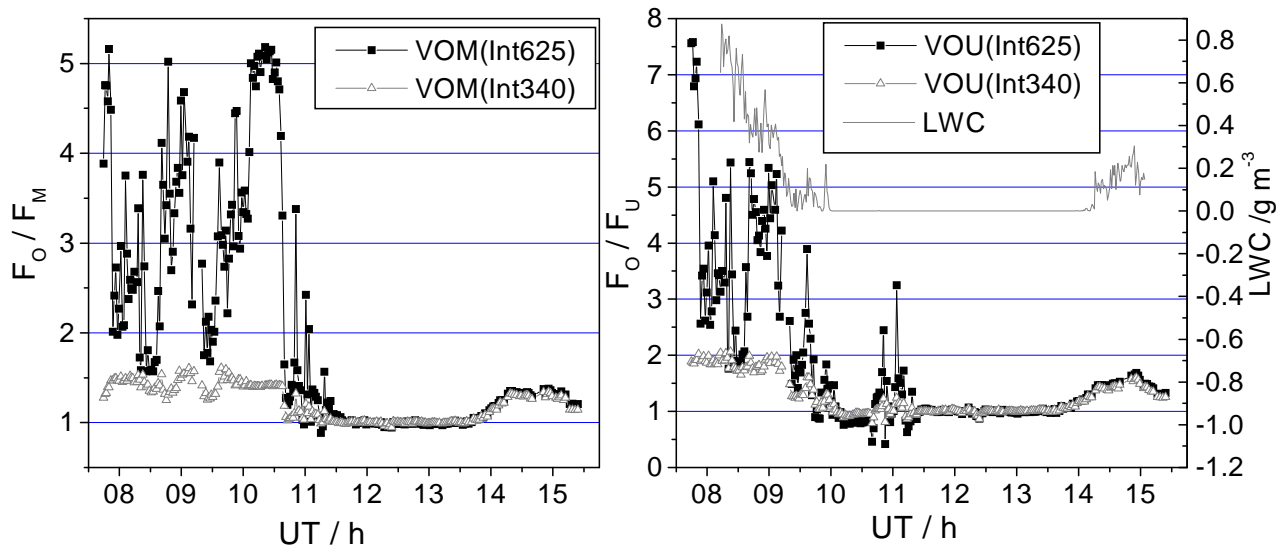


Abbildung 6.17: Verhältnisse von $F_{\text{O}}/F_{\text{M}}$ (links) und $F_{\text{O}}/F_{\text{U}}$ (rechts) der Integrale $F(\text{Int625})$ und $F(\text{Int340})$ vom 16.11.99. Die Verhältnisse wurden normiert auf den Mittelwert des Zeitintervalls von 11:30 UT - 13:30 UT in dem eine geschlossene Wolkendecke oberhalb des Turms lag. In der linken Abbildung ist zusätzlich noch der Flüssigwassergehalt, der auf der mittleren Plattform gemessen wurde, eingezeichnet.

In Abbildung 6.17 sind die Verhältnisse der Intensität an der Turmspitze zu den Intensitäten der anderen beiden Kollektoren gezeigt. Um die Verhältnisse besser vergleichen zu können wurden sie auf das Verhältnis in der Zeit zwischen 11:30 UT - 13:30 UT normiert. In dieser Zeit lag eine geschlossene Wolkendecke oberhalb des Turmes vor. Die Verhältnisse entsprechen also dem Verhältnis V_{gW} der diffusen Strahlung.

Aufgrund der Position des oberen Kollektors oberhalb der Wolken sind die Verhältnisse $VOM(Int625)$ und $VOU(Int625)$ teilweise sehr groß mit Werten von maximal 5.4 für $VOM(Int625)$ und 7.6 für $VOU(Int625)$. Im Vergleich dazu sind die Werte der kurzwelligen Verhältnisse $VOM(Int340)$ und $VOU(Int340)$ eher gering. Dies ist auf den direkten Strahlungsanteil zurückzuführen, der den oberen Kollektor erreicht, den mittleren und unteren Kollektor durch die Wolken jedoch nicht. Da der direkte Strahlungsanteil am aktinischen Fluß im langwelligen Bereich sehr groß ist (bis 80%), im Gegensatz zum kurzwelligen Bereich (etwa 40%), ist auch der Unterschied zwischen den Kollektoren für $F(Int625)$ entsprechend größer. Die starken Schwankungen, entstehen dadurch, daß sich auch der obere Kollektor zu manchen Zeiten in den Wolken befindet, dadurch wird die Intensität von $F_O(Int625)$ durch den Wegfall der direkten Strahlung drastisch reduziert. Bei $F_O(Int340)$ fällt die direkte Strahlung wiederum nicht so stark ins Gewicht.

Der in der rechten Abbildung 6.17 eingezeichnete Flüssigwassergehalt zeigt deutlich die langsame Auflösung des Nebels am Vormittag. Der Anstieg des Flüssigwassergehaltes am späten Nachmittag zeigt, daß die Wolken sich abgesenkt haben. Die Verhältnisse von $F(Int625)$ und $F(Int340)$ steigen in diesem Bereich wieder an. Wie auch in Abschnitt 6.5 zeigt sich hier kein Unterschied in der Wellenlänge. Die Abschwächung die sich in dieser Zeit durch die Wolken ergibt liegt bei maximal 26% von der Turmspitze zur Mitte und bei maximal 37% von der Turmspitze bis zum Boden. Die Abschwächung zwischen Turmmitte und Boden beträgt morgens in der Zeit bis 09:30 UT zwischen 20% und 26%, am Spätnachmittag nur maximal 16%. Dies spiegelt auch der Flüssigwassergehalt wieder, der am Vormittag deutlich höhere Werte erreicht als am Nachmittag.

6.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse der höhenaufgelösten Feldmessungen am Fernmeldeturm in Morbach (Hunsrück) vorgestellt und diskutiert. Aufgrund der Änderung der Bodenalbedo durch Schnee ergaben sich Strahlungserhöhungen im Vergleich zu Messungen ohne Schnee. Der Effekt der Erhöhung war im kurzwelligen Bereich stärker ausgeprägt als im längerwelligen Bereich. Schneebedeckter Boden verursacht bei durchbrochener Bewölkung eine Verstärkung der Strahlungserhöhung. Der aktinische Fluß war kurzzeitig im kurzwelligen bis zu 42% und im langwelligen Bereich bis zu 70% erhöht. Messungen innerhalb der Wolken zeigten eine Abnahme der Strahlung von maximal 70%

auf einem Höhenunterschied von 103 m. Die Abnahme der Strahlung innerhalb der Wolke war wellenlängenunabhängig. Die Extinktion der Strahlung korrelierte mit dem Flüssigwassergehalt. Geringer Flüssigwassergehalt, führte zu einer geringeren Abschwächung der Strahlung. Ergebnisse aus Messungen oberhalb der Wolken zeigten eine Erhöhung der Strahlungsintensität, wobei die kurzwellige Strahlung stärker erhöht war als die langwellige Strahlung. Zurückgeführt wurde dieser Effekt auf die im kurzwelligen Bereich stärker veränderte Albedo und auf Vielfachstreuungseffekte in der Atmosphäre oberhalb der Wolke.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Die Strahlung der Sonne ist die treibende Kraft der Chemie in der Troposphäre. Infolgedessen ist die Kenntnis des Einflusses atmosphärischer Parameter auf den aktinischen Fluß für das Verständnis der chemischen Zusammenhänge von großer Bedeutung. In Photochemie-Transport-Modellen beispielsweise werden Einflüsse von Aerosol und Wolken oft gar nicht oder nur in sehr vereinfachter Weise berücksichtigt. Bei der Modellierung des Strahlungstransports wurden in den letzten Jahren Fortschritte gemacht, der Vergleich mit Messungen des spektralen aktinischen Flusses wurde bisher jedoch nicht ausreichend berücksichtigt. Um den Einfluß der Bewölkung und des Aerosols auf die Strahlung und die verschiedenen Photolysefrequenzen besser zu verstehen, Modelle zu validieren und um beliebige Photolysefrequenzen während photochemischer Meßkampagnen zu bestimmen, wurde in dieser Arbeit ein 4π -Spektralradiometer (SRM) zur Bestimmung aktinischer Flüsse entwickelt.

Für das Meßsystem wurde ein spezieller Kollektor entwickelt, der die Strahlung aus dem gesamten Raum (4π sr) mit gleicher Empfindlichkeit detektiert. Über ein Lichtleiterkabel wird das Signal in den Spektrographen geleitet, der an eine CCD-Kamera gekoppelt ist. Das gemessene Signal ist direkt proportional zum aktinischen Fluß. Insgesamt können bis zu drei Lichtleiter in den Spektrographen eingekoppelt werden, so daß an drei verschiedenen Orten (z.B. in verschiedenen Höhen) simultan gemessen werden kann. Die systematischen Unsicherheiten der gemessenen aktinischen Flüsse liegen bei $\pm 5\%$ für Wellenlängen > 330 nm, und können für Wellenlängen < 330 nm mit abnehmender Wellenlänge auf $\pm 15\%$ für $\lambda < 310$ nm zunehmen.

Bisher entwickelte aktinische Spektralradiometer tasten den Spektralbereich von 290 nm - 420 nm mit einem Doppelmonochromator in diskreten Schritten nacheinander ab. Im Vergleich dazu entstehen durch die Verwendung eines einfachen Gitterspektrographen bei dem in dieser Arbeit entwickelten Gerät entscheidende Vorteile. Aufgrund der gleichzeitigen Bestimmung aller Wellenlängen ist die Messung eines größeren Spektralbereiches (300 nm - 660 nm) in kürzerer Zeit möglich. Der grundlegende Vorteil ist also die schnelle

und gleichzeitige Bestimmung der Intensität aller photochemisch interessierenden Wellenlängen. Dies ist bei der Messung aktinischer Flüsse in bewölkter Atmosphäre essentiell. Ein Abtasten des Spektrums führt bei schnell wechselnden Bedingungen zu Verzerrungen des Spektrums, so daß wellenlängenabhängige Effekte nicht bzw. nur unzureichend bestimmt werden können. Nachteil des hier entwickelten Spektralradiometers im Vergleich zu den anderen Geräten ist die größere systematische Unsicherheit im Bereich des UV-B, die durch Streulicht verursacht wird. Bei der Verwendung eines Doppelmonochromators stellt Streulicht eine zu vernachlässigende Fehlerquelle dar. Da ein wesentliches Ziel dieser Arbeit jedoch die Untersuchung gerade der schnell wechselnden Bewölkungseffekte war, ist der Einfachmonochromators besser geeignet.

Aus den gemessenen Spektren des aktinischen Strahlungsflusses wurden unter Zuhilfenahme von Literaturdaten des molekularen Absorptionsquerschnitts und der Quantenausbeute der spezifischen Produktbildung die Photolysefrequenzen der für die Chemie in der Troposphäre wichtigsten Radikalvorläufer Ozon ($J(O^1D)$), Stickstoffdioxid ($J(NO_2)$), Salpetersäuredampf ($J(HNO_3)$), Salpetriger Säure ($J(HONO)$), Distickstoff-Pentoxid ($J(N_2O_5)$), Wasserstoffperoxid ($J(H_2O_2)$), Formaldehyd ($J(HCHO)$), Acetaldehyd ($J(CH_3CHO)$) und Methylglyoxal ($J(CH_3COCHO)$) berechnet.

Die Qualität der gemessenen Spektren des aktinischen Flusses war sowohl im Vergleich mit dem Spektralradiometer des Forschungszentrums Jülich (SRJ), als auch mit Literaturdaten überzeugend. Sowohl im Vergleich mit dem SRJ als auch der drei Kollektoren untereinander ergaben sich Abweichungen $< 7\%$ für Wellenlängen $> 310\text{ nm}$. Der Unterschied der berechneten Photolysefrequenzen zwischen SRM und SRJ war $< 5\%$. Im Vergleich zu Literaturdaten lagen die Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen.

Der Einfluß des Aerosols auf den aktinischen Fluß wurde an Messungen, die im Rahmen des Feldexperimentes BERLIOZ ((BERLIn OZonexperiment) durchgeführt wurden, untersucht. Es ergab sich eine wellenlängenabhängige Abnahme der Strahlungsintensität mit Zunahme der optischen Dicke des Aerosols. Hierbei wurden Variationen von 13% - 14.5% für $J(O^1D)$ und 5% - 10% $J(NO_2)$ in Abhängigkeit vom Sonnenzenitwinkel innerhalb zweier Tage beobachtet. Vergleiche mit Modellrechnungen unter Einbeziehung gemessener Aerosolgrößenverteilungen zeigten für 2 Tage eine sehr gute Übereinstimmung. Die Abweichungen zu den Messungen lagen innerhalb $\pm 10\%$. Aus dem Vergleich zweier Modellläufe, mit Aerosol und ohne Aerosol, zeigte sich eine Reduzierung der Strahlungsintensität durch Aerosol von maximal 40% im Bereich des UV. Für den 10.08.98 ergab sich eine Überschätzung der Strahlungsintensität von bis zu 30% durch das Modell. Diese Diskrepanz konnte auf eine hoch liegende Aerosolschicht, welche stark rußhaltiges Aerosol, aus den verheerenden Waldbränden in Kanada zu dieser Zeit, enthielt, zurückgeführt werden.

Die Untersuchung der Bewölkungseffekte auf den aktinischen Fluß und verschiedene Photolysefrequenzen war das Hauptziel dieser Arbeit. Hierzu wurden sowohl die BERLIOZ-

Messungen als auch die Messungen in verschiedenen Höhen an einem 107 m hohen Turm auf einem Berg im Hunsrück ausgewertet. Die zunächst beschriebenen Effekte werden am Ende der Zusammenfassung erklärt.

Erstmals gelang es wellenlängenabhängige Effekte experimentell nachzuweisen. Die Analyse des Einflusses durchbrochener Bewölkung ergab sowohl Strahlungserhöhungen als auch Strahlungsreduktionen. Beide Effekte zeigten eine Verstärkung mit zunehmender Wellenlänge, wobei die Stärke der Zunahme mit der Veränderung der Bewölkung variierte. Maximale Erhöhungen lagen ohne Schnee bei 660 nm im Bereich von 45 %, bei 320 nm hingegen nur bei etwa 17 %. Die Reduktion der Strahlung von bis zu 90 % bei einer homogenen Wolkenschicht zeigte nahezu keine Abhängigkeit von der Wellenlänge. Teilweise traten auch bei vollkommener Bedeckung wellenlängenabhängige Effekte auf, so daß die langwellige Strahlung geringer reduziert wurde als die kurzwellige, was eine fraktale Struktur des oberen Wolkenrandes vermuten läßt.

Aus den Messungen am Fernmeldeturm wurde der Einfluß einer durch Schnee veränderten Albedo auf die Strahlung bei bewölkter Atmosphäre untersucht. Hierbei ergibt sich durch die Veränderung der Bodenalbedo durch Schnee eine Verstärkung des Erhöhungseffektes durchbrochener Bewölkung, wobei der Verstärkungseffekt im kurzwelligen Bereich ausgeprägter ist als im langwelligen Bereich. Die maximale Erhöhung der Strahlung bei schneebedecktem Boden lag bei 70 % für langwellige und bei 42 % für kurzwellige Strahlung.

Die Analyse der diffusen Strahlung aus den Messungen am Turm in einer Zeit in der die direkte Strahlung durch den Turm abgeschattet war, ergab, daß bei durchbrochener Bewölkung die diffuse Strahlung im längerwelligen Bereich um bis zu 166 % erhöht ist. Im kurzwelligen Bereich hingegen war die diffuse Strahlung nur maximal um 8 % erhöht. Weiterhin zeigte sich die Erhöhung der diffusen Strahlung bei längeren Wellenlängen nicht nur in den Wolkenlücken, sondern dauerhaft über ein Zeitintervall von 2 Stunden, also auch im Schatten der Wolken. Erstmals wurden Messungen gleichzeitig oberhalb und innerhalb von tiefen Wolken durchgeführt. Messungen im inneren der Wolken ergaben eine wellenlängenunabhängige Abschwächung der Strahlung von maximal 70 % auf einer Höhe von 103 m. Bei der Annahme einer linearen Abnahme der Intensität mit der Höhe entspricht das einer Abschwächung von 0.68% pro m. Zudem zeigte sich aus Messungen des Flüssigwassergehaltes der Wolken in der Mitte des Turmes eine Korrelation der Strahlungsintensität mit dem Flüssigwassergehalt. Mit zunehmendem Flüssigwassergehalt wurde die Strahlung stärker reduziert. Befand sich der Kollektor an der Turmspitze oberhalb der Wolken, so ergaben sich im Vergleich zum wolkenfreien Fall Strahlungserhöhungen von 25 % für die langwellige Strahlung. Hier war die kurzwellige Strahlung mit 30 % jedoch stärker erhöht. Innerhalb der Wolken war die kurzwellige Strahlung nicht so stark reduziert wie die längerwellige.

Die Bewölkungseffekte und deren Abhängigkeit von der Wellenlänge sind auf verschie-

dene Faktoren zurückzuführen. Zum einen nimmt der Anteil der direkten Strahlung mit abnehmender Wellenlänge ab. Weiterhin variiert der Anteil der vom Boden reflektierte Strahlung mit der Wellenlänge. Ein dritter wichtiger Punkt ist die Rayleigh-Streuung in der Atmosphäre, die mit zunehmender Wellenlänge stark abnimmt.

Liegt durchbrochene Bewölkung vor, so kann direkte Strahlung an den Seitenflächen der Wolken gestreut werden. Dies führt dazu, daß die diffuse Strahlung im Bereich der Wolkenlücken erhöht wird. Aufgrund des größeren Anteils direkter Strahlung im langwelligen Bereich nimmt die Erhöhung der diffusen Strahlung mit zunehmender Wellenlänge zu. Dies konnte aus Messungen am Turm bei durchbrochener Bewölkung, während der Zeit der Abschattung der direkten Strahlung, gezeigt werden. Erreicht nun zusätzlich die direkte Strahlung den Boden, so erhält man dort eine Erhöhung der Strahlungsintensität, welche mit zunehmender Wellenlänge stärker wird. Im Schatten der Wolke fehlt jedoch der Anteil der direkten Strahlung, der zur Erhöhung der diffusen Strahlung in der Wolkenlücke beigetragen hat, womit auch die Reduktion mit zunehmender Wellenlänge zunimmt. Strahlungserhöhungen sind nur bei Sonnenzenitwinkeln möglich, die kleiner einem Grenzwinkel sind, ab dem keine direkte Strahlung mehr den Boden erreicht. Dieser ist von der Wolkenhöhe und dem Abstand der Wolken, also dem Bewölkungsgrad abhängig. Erhöht sich die Bodenalbedo, z.B. durch Schnee, ergibt sich eine Verstärkung des Erhöhungseffektes bei durchbrochener Bewölkung. Dieser Verstärkungseffekt beruht zum einen auf der wellenlängenabhängigen Veränderung der Bodenalbedo. Hinzu kommt die Mehrfachstreuung in der Atmosphäre, welche aufgrund der stark wellenlängenabhängigen Rayleigh-Streuung mit abnehmender Wellenlänge zunimmt. Der gleiche Effekt führt zu einer stärkeren Erhöhung der kurzwelligen Strahlung oberhalb der Wolke. Der innerhalb der Wolke im Vergleich zum wolkenfreien Fall erhöhte Strahlungsanteil aus dem unteren Halbraum aufgrund der höheren Albedo der unteren Wolkenschicht im Vergleich zur Bodenalbedo, ist Ursache der geringeren Reduktion der Strahlung im Bereich kleiner Wellenlängen.

Aufgrund der Wellenlängenabhängigkeit der Bewölkungseffekte, erfahren auch verschiedene Photolysefrequenzen, mit unterschiedlich gewichtetem Spektralbereich, nicht den gleichen Einfluß der Wolken. Dies ist ein entscheidender Punkt bei der Modellierung der Chemie in der Troposphäre. Oft werden Photolysefrequenzen der anderen benötigten Substanzen aufgrund fehlender Messungen aus $J(\text{NO}_2)$ abgeleitet. Dies führt bei bewölkten Bedingungen jedoch zwangsläufig zu Fehlern.

2-dimensionale Strahlungstransportrechnungen bei verschiedenen Bewölkungsgraden zeigten ähnliche Abhängigkeiten der Erhöhung und der Reduktion der Strahlung von der Wellenlänge. Auch die Schwankungsbreite des berechneten $J(\text{NO}_2)$ bei durchbrochener Bewölkung stimmte gut mit den Messungen überein.

Die Auswirkungen der wellenlängenabhängigen Bewölkungseffekte der Strahlung auf die Chemie in der Troposphäre wurde in dieser Arbeit nicht untersucht. Dies wäre in Zukunft

wünschenswert. Weiterhin sind Meßkampagnen nötig, bei der möglichst viele atmosphärische Parameter, besonders aber makro- und mikrophysikalische Wolken- und Aerosoleigenschaften bestimmt werden, um die Effekte systematischer untersuchen zu können. Das Institut für Troposphärenforschung (IFT) Leipzig plant anhand des hier entwickelten Gerätes den Aufbau eines Spektralradiometers, welches für Flugzeugmessungen verwendet werden kann. Parallel zu den Flugzeugmessungen sollen Bodenmessungen mit dem in dieser Arbeit entwickelten Spektralradiometer durchgeführt werden. Damit kann die Stärke und Wellenlängenabhängigkeit der Erhöhung der Strahlung oberhalb und im Oberrand der Wolke aber auch die Strahlungsreduktion innerhalb der Wolke, in Abhängigkeit von Wolkentyp und Bewölkungsgrad besser untersucht werden.

Das Gerät ist flexibel einsetzbar, wenn man an der gleichzeitigen Bestimmung des aktinischen Flusses an verschiedene Orten interessiert ist, wie z.B. in Häuserschluchten oder auch in Wäldern. Die Einkopplung von drei Lichtleitern in den Spektrographen bietet prinzipiell die Möglichkeit, die drei Komponenten des aktinischen Flusses der direkten, diffusen und der vom Boden kommenden Strahlung, getrennt, aber gleichzeitig zu bestimmen. Für diese Anwendung ist in Zukunft die Entwicklung entsprechender Meßköpfe notwendig.

Anhang A

Experimenteller Aufbau der Kollektoren bei Feldmessungen

A.1 Aufbau bei der Feldmeßkampagne BERLIOZ

Bei der Feldmeßkampagne BERLIOZ war das Spektralradiometer SRM auf dem Dach des Charité-Gebäudes (52.53° N, 13.38° O) aufgebaut. Die Höhe des Gebäudes beträgt etwa 100 m. In dem Zeitraum vom 12.07.98 bis 11.08.98 wurden dort Messungen des aktinischen Flusses durchgeführt. Die Abbildung A.1 zeigt links den Container der Freien Universität Berlin, welcher auf dem Dach installiert ist. Der Kollektor (SRM-3, 20 m - Faser), dessen Spektren für die Auswertung der BERLIOZ-Daten verwendet wurden, befindet sich an der Ecke auf dem Container (links oben). Weiterhin zu sehen ist der Blick über die Stadt in Richtung Südwesten mit dem Tiergarten im Vordergrund. Abbildung A.2 gibt einen Blick über die Stadt in Richtung Nordosten, um einen Eindruck über die Zusammensetzung der Bodenalbedo aus Hausdächern, Beton und Bäumen zu bekommen. Der Kollektor SRM-2 (70 m-Faser) war auf der anderen Seite auf dem Dach des Containers angebracht, der Kollektor SRM-1 (65 m-Faser) auf dem unteren Dach. Das Dach des Containers hatte eine hellbraune Farbe, das Dach auf dem der Container stand, war mit schwarzer Teerpappe gedeckt.



Abbildung A.1: Aufbau des Kollektors (SRM-3), dessen Spektren zur Auswertung der während der BERLIOZ-Feldmeßkampagne aufgenommen Daten verwendet wurde.



Abbildung A.2: Bild der Stadt in Richtung Südwesten zur Veranschaulichung der Bodenalbido mit einem Kollektor.

A.2 Aufbau der drei Kollektoren am Fernmeldeturm

Im Zeitraum vom 23.09.99 - 19.05.00 wurden auf Fernmeldeturm Morbach3 auf dem Berg Kahlheidt (753 m) im Hunsrück (48.75° N, 7.12° O) Messungen des aktinischen Flusses



Abbildung A.3: Gesamtansicht des Fernmeldeturmes Morbach 3.

in 3 verschiedenen Höhen durchgeführt. Abbildung A.3 zeigt ein Foto des 107 m hohen Turmes. Ein Kollektor war auf der Spitze des Turmes etwa 2 m oberhalb der Plattform auf einer Stahlstange angebracht (Abb. A.4). Seine Meßdaten wurden mit F_O bezeichnet. Mit Hilfe eines Stahlauslegers war der Kollektor dessen Daten mit F_M bezeichnet wurden auf einer Plattform in 65 m Höhe angebracht (Abb. A.5). Auf dieser Plattform befand sich auch das FSSP zur Bestimmung der Tropfengrößenverteilung der Wolken. Mit einer drehbar gelagerten Windfahne wurde es in Windrichtung gedreht. Abbildung A.6 zeigt den Kollektor am Boden (F_U). Er war in 4 m Höhe oberhalb eines Daches in 3 m Entfernung vom Turm angebracht.



Abbildung A.4: Aufbau des Kollektors an der Turmspitze, dessen Meßdaten mit F_O bezeichnet waren.



Abbildung A.5: Aufbau des Kollektors in der Turmmitte, dessen Meßdaten mit F_M bezeichnet waren. Zudem zu sehen ist die Forward Scattering Spectrometer Probe (FSSP) zur Messung der Tröpfchengrößenverteilung der Wolken.



Abbildung A.6: Aufbau des Kollektors am Boden, dessen Meßdaten mit F_U bezeichnet waren.

A.3 Winkelabhängigkeit der Kollektors bei einer 2π Messung

Während der Meßvergleiche im Forschungszentrum Jülich und auch zur Abschätzung der Bodenalbedo bei BERLIOZ wurden Messungen durchgeführt, bei denen eine schwarze Fläche ($\varnothing = 30$ cm) unter der Kugel montiert war, um die aus der unteren Hemisphäre kommende Strahlung abzuschatten. Mit dem in Kapitel 2 beschriebenen Goniometer wurde die Winkelabhängigkeit bestimmt, die sich bei diesem Aufbau mit der schwarzen Fläche ergibt, sie ist Abbildung A.7 gezeigt. Für Winkel $|\theta| > 90^\circ$ fällt die Winkelabhängigkeit stark ab. Für Polarwinkel $|\theta| > 97^\circ$ detektiert der Kollektor nur noch weniger als 30 % der Strahlung und ab $|\theta| > 105^\circ$ kann keine Strahlung mehr in den Kollektor eindringen. Die Überschätzung des aktinischen Flusses aus dem oberen Halbraum (2π) durch Strahlung aus dem unteren Halbraum wird damit auf kleiner 2 % abgeschätzt.

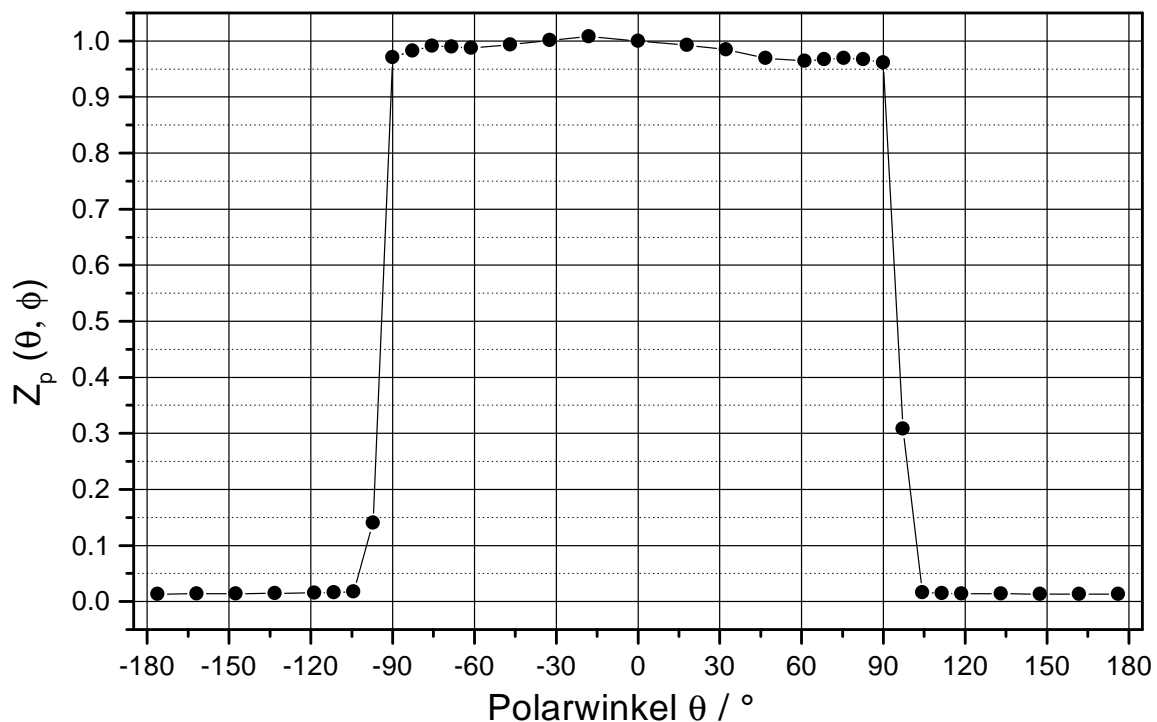


Abbildung A.7: Mittlere Abhängigkeit von $Z_p(\theta, \phi)$ des Kollektors der 65m Faser vom Polarwinkel θ bei einer Wellenlänge von $\lambda = 600$ nm, die sich bei einer Messung ergibt, bei der eine schwarze Fläche ($\varnothing = 30$ cm) unterhalb des Kollektors montiert ist.

Anhang B

Moleküldaten

Tabelle B.1 faßt die in Kapitel 5 untersuchten Photolysefrequenzen mit Literaturverweisen für die verwendeten Absorptionsquerschnitte $\sigma_X(\lambda)$ und Quantenausbeuten $\phi_X(\lambda)$ zusammen. Das in Abbildung B.1 dargestellte wellenlängenabhängige Verhalten des Produktes $\sigma_X(\lambda) \cdot \phi_X(\lambda)$ dieser Photolysereaktionen zeigt den Spektralbereich, in dem die Photodissoziation am Boden stattfindet.

Tabelle B.1: Literaturdatensätze von $\sigma(\lambda)$ und $\Phi(\lambda)$ der in dieser Arbeit betrachteten Photolysefrequenzen.

Substanz	Absorptionsquerschnitt σ	Quantenausbeute Φ
O ₃	DeMore et al. [1997]	Talukdar et al. [1998]
NO ₂	Merienne et al. [1995]	DeMore et al. [1997]
HNO ₃	DeMore et al. [1997]	1
HONO	DeMore et al. [1997]	1
N ₂ O ₅	DeMore et al. [1997]	1
H ₂ O ₂	DeMore et al. [1997]	1
CH ₂ O	Meller und Moortgat [2000]	Atkinson et al. [1997]
CH ₃ CHO	Atkinson et al. [1997]	Atkinson et al. [1997]
CH ₃ COCHO	Meller et al. [1991]	Koch und Moortgat [1998]

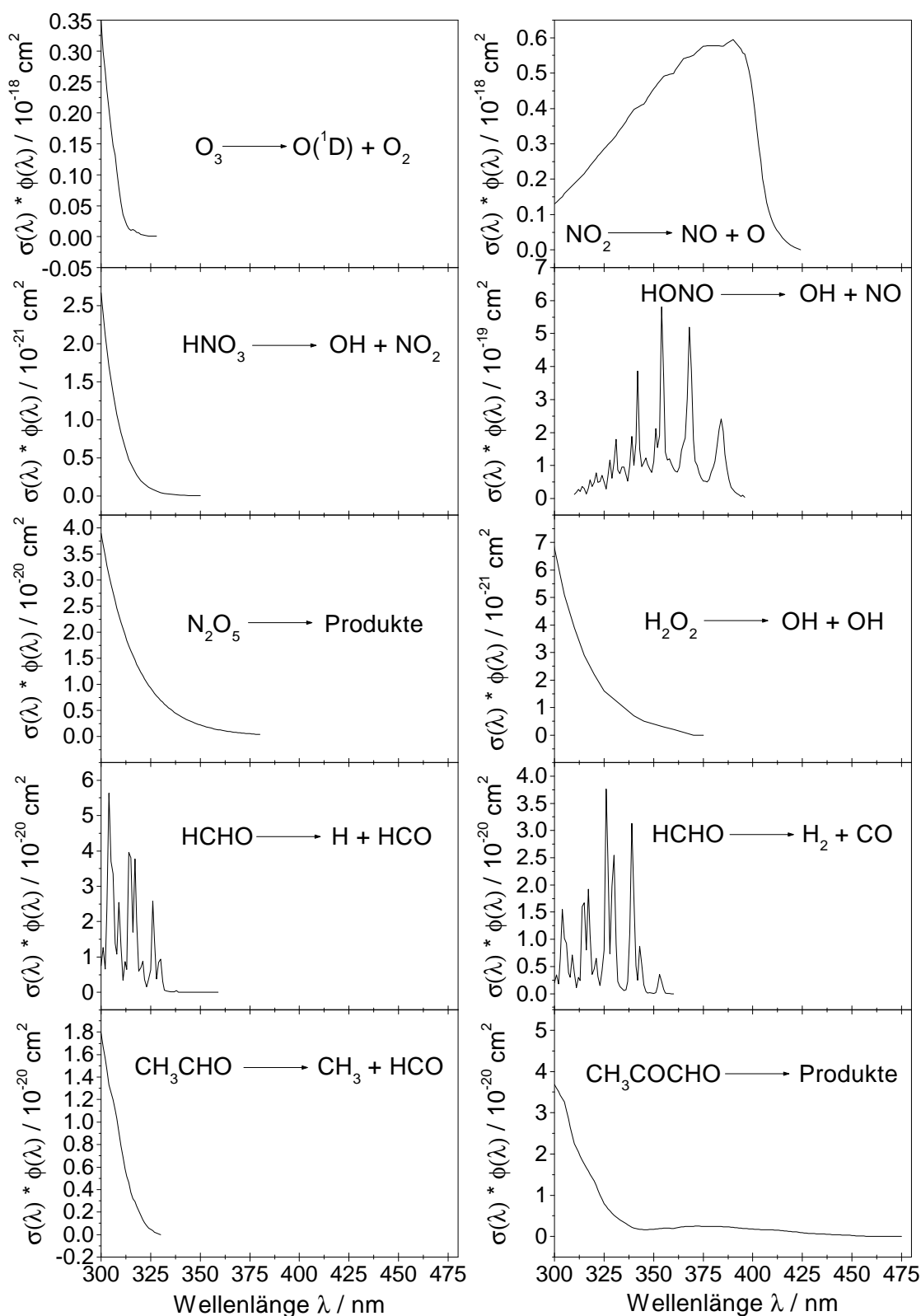


Abbildung B.1: Produkt aus Absorptionsquerschnitt $\sigma(\lambda)$ und Quantenausbeute $\phi(\lambda)$ der in dieser Arbeit berechneten Photolysefrequenzen.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Extraterrestrischer Strahlungsfluß	10
1.2	Skizze zu θ_0 und Luftmassenfaktor	12
2.1	Aufbau des Spektralradiometers	18
2.2	Aufbau des 4π -Kollektors	19
2.3	Spektrale Effizienz des Gitters	20
2.4	Einkopplung der Fasern	20
2.5	Änderung des Spektrums durch Filtereinbau	22
2.6	CCD-Kamera	23
2.7	Quantenausbeute des CCD-Chips	23
2.8	Bild des ccd-chips	24
2.9	Offset 10 addierter Zeilen der CCD-Kamera	25
2.10	Spektren aufgenommen mit verschiedenen Filtern zur Bestimmung des Streulichts	27
2.11	Messung des Streulichts hervorgerufen von einem Kollektor	28
2.12	Vergleich der verschiedenen Streulichtkorrekturen	29
2.13	Wellenlängenkalibration des Spektralradiometers	31
2.14	Definition einer repräsentativen Empfangsebene der Teflonkugel	35
2.15	$I^{-1/2}(z)$ als Funktion des Abstandes z zwischen Strahler und Teflonkugel .	36
2.16	Empfindlichkeitsfunktion $D(\lambda)$ für eine 20m-Faser	38
2.17	Schematischer Aufbau zur goniometrischen Bestimmung der geometrischen Empfindlichkeit	39
2.18	Relative geometrische Empfindlichkeit $Z_p(\lambda, \theta, \phi)$ bei unterschiedlichen Azimutwinkeln	40
2.19	Mittlere relative geometrische Empfindlichkeit $Z_p(\lambda, \theta, \phi)$	41
2.20	Anteile α , β und γ von direkter und diffuser Strahlung am gesamten akti- nischen Fluß	44
2.21	Mittlere Abhängigkeit der Korrekturfunktion Z_H vom Sonnenzenitwinkel θ_0	45
3.1	$\sigma(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \cdot F(\lambda)$ verschiedener Photolysefrequenzen	57
3.2	$\sigma(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \cdot F(\lambda)$ verschiedener Photolysefrequenzen	58

4.1	Verhältnis von Spektren des SRJ zu SRM (03.11.98)	60
4.2	Verhältnis von Spektren der drei Fasern des SRM zueinander	61
4.3	Tagesgang von $J(\text{NO}_2)$ und $J(\text{O}^1\text{D})$ vom 03.11.98	63
4.4	Korrelationsauftragung SRM gegen SRJ von $J(\text{NO}_2)$ und $J(\text{O}^1\text{D})$ (11/1998)	64
4.5	Abweichungen der $J(\text{NO}_2)$ - Daten des SRM von den Regressionsgeraden .	65
4.6	Spektrales Verhältnis des SRJ zu SRM am 27.05.99	67
4.7	Korrelationsauftragung SRM gegen SRJ von $J(\text{NO}_2)$ und $J(\text{O}^1\text{D})$ (05/1999)	68
5.1	Übersicht der Meßstandorte bei BERLIOZ	72
5.2	Zeitreihen ausgewählter Meßgrößen bei BERLIOZ	74
5.3	Relativer Vergleich der Tagesgänge von $J(\text{O}^1\text{D})$, $J(\text{NO}_2)$ und $J(\text{CH}_2\text{O-R})$.	75
5.4	Relativer Vergleich der Tagesgänge aller berechneten Photolysefrequenzen .	76
5.5	Bodenalbedo bei BERLIOZ auf der Charité gemessen	79
5.6	Vergleich von $J(\text{NO}_2)$ und $J(\text{O}^1\text{D})$ verschiedener Bodenstationen	80
5.7	Korrelationsauftragung von $J(\text{NO}_2)$ und $J(\text{O}^1\text{D})$ der in Pabsthum gemessenen Werte gegenüber den zeitgleich auf der Charité bestimmten	81
5.8	Vergleich gemessener $J(\text{O}^1\text{D})$ -Daten mit Literaturwerten	83
5.9	Vergleich gemessener $J(\text{NO}_2)$ -Daten mit Literaturwerten	85
5.10	Einfluß des Sonnenzenitwinkels auf den aktinischen Fluß	87
5.11	Zenitwinkelabhängigkeit der spektralen Verteilung des Quotienten $F(\lambda, \theta_0)/F(\lambda, \theta_{\min})$	88
5.12	Zenitwinkelabhängigkeit von $\sigma(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \cdot F(\lambda)$ von NO_2 und $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}^1\text{D}$.	89
5.13	Tagesgang aller berechneten Photolysefrequenzen von einem wolkenfreien und einem bewölkten Tag	90
5.14	Korrelationsauftragung aller Photolysefrequenzen gegenüber $J(\text{NO}_2)$ bei wolkenfreien Bedingungen	91
5.15	$J(\text{NO}_2)$ und $J(\text{O}^1\text{D})$ bei unterschiedlicher Aerosolbelastung	94
5.16	Vergleich des Aerosoleinflusses vom 31.07.98 und 01.08.98	95
5.17	Vergleich von simulierten und gemessenen Werten von $J(\text{NO}_2)$ vom 31.07. und 01.08.98	96
5.18	Gemessene und simulierte Spektren von $F(\lambda)$ vom 31.07.98 um 06:00 UT .	97
5.19	Gemessene und simulierte Spektren von $F(\lambda)$ vom 31.07.98 um 08:30 UT .	99
5.20	Gemessene und simulierte Spektren von $F(\lambda)$ vom 01.08.98 um 05:57 UT .	100
5.21	Gemessene und simulierte Spektren von $F(\lambda)$ vom 01.08.98 um 07:03 UT .	101
5.22	Gemessene und simulierte Bestrahlungsstärke vom 01.08.98	102
5.23	Simuliertes und gemessenes $J(\text{NO}_2)$ vom 10.08.98	103
5.24	Gemessene und simulierte Spektren von $F(\lambda)$ vom 01.08.98 um 08:00 UT .	104
5.25	$J(\text{NO}_2)$ bei 1/8-6/8 Bewölkung und wolkenfreier Fit (31.07.98)	106
5.26	$J(\text{NO}_2)$ bei 5/8-7/8 Bewölkung und wolkenfreier Fit (03.08.98)	107

5.27	$J(\text{NO}_2)$ bei vollständiger Bedeckung und wolkenfreier Fit (04.08.98)	108
5.28	Häufigkeitsverteilung von $J(\text{bewölkt})/J(\text{wolkenfrei})$ für $J(\text{NO}_2)$ und $J(\text{O}^1\text{D})$	110
5.29	Integriertes $F(\lambda)$ bei wechselnder Bewölkung und wolkenfreier Fit vom 01.08.98	111
5.30	Häufigkeitsverteilung von $F(\lambda)(\text{bewölkt}) / F(\lambda)(\text{wolkenfrei})$ der Integrale .	112
5.31	Korrelationsauftragung aller Photolysefrequenzen gegenüber $J(\text{NO}_2)$ aller während BERLIOZ gemessenen Daten	113
5.32	Phänomenologische Erklärung der Streuung in den Korrelationsauftragungen	114
5.33	Bei verschiedenen Bewölkungsgraden simuliertes und gemessenes $J(\text{NO}_2)$.	117
5.34	Skizze zur Beschreibung des Wolkeneinflusses auf $F(\lambda)$ am Boden	118
5.35	Gemessenes und mit Aerosol- und Wolkeneinfluß simuliertes $J(\text{NO}_2)$	120
5.36	Spektrale Effekte der Bewölkung vom 04.08.98	122
5.37	Spektrale Effekte der Bewölkung vom 03.08.98	123
5.38	$J(\text{NO}_2)$ bei schnell wechselnder Bewölkung (06.08.98)	124
5.39	Spektrale Effekte der Bewölkung vom 06.08.98	125
5.40	Skizze zur Beschreibung der Effekte bei partieller Bewölkung	127
5.41	Spektrale Effekte der partiellen Bewölkung in den Simulationen	128
6.1	Skizze des Aufbaus am Fernmeldeturm	132
6.2	Integrierter aktinischer Fluß der drei Positionen bei wolkenfreien Bedin- gungen (13.10.98)	134
6.3	Skizze zur Veranschaulichung der Geometrie am Turm	135
6.4	Verhältnisse der Intensitäten der drei Turmpositionen vom 13.10.99	136
6.5	$F(\text{Int625})$ und $F(\text{Int340})$ bei schneebedecktem Boden (27.01.00)	137
6.6	Verhältnisse der Daten bei Schnee zu schneefreien Fitfunktionen	138
6.7	Literaturdaten der Albedo von Schnee und Kiefernadeln	140
6.8	Tagesgang von $F(\text{Int625})$ bei durchbrochener Bewölkung (15.03.00)	142
6.9	Tagesgang von $F(\text{Int340})$ bei durchbrochener Bewölkung (15.03.00)	143
6.10	Erhöhung der diffusen Strahlung durch partielle Bewölkung	144
6.11	Tagesgänge von $F(\text{Int625})$, LWC und Mittlerem Tröpfchendurchmesser . .	146
6.12	Verhältnisse VOM (F_O / F_M) und VOU (F_O / F_U) in Wolken	147
6.13	Tagesgang der Abschwächung von F in den Wolken und LWC	149
6.14	Tagesgang von $F(\text{Int625})$ am 16.11.99 (Turmspitze oberhalb Wolken) . . .	150
6.15	Verhältnisse von $F(\text{Int625})$ und wolkenfreien Fitfunktionen (16.11.99) . . .	151
6.16	Skizze zum Einfluß der Wolkenalbedo auf $F(\lambda)$	153
6.17	Verhältnisse von F_O / F_M und F_O / F_U vom 16.11.99	154
A.1	Aufbau eines Kollektors bei BERLIOZ	164
A.2	Foto zur Bodenalbedo bei den Messungen bei BERLIOZ	164

A.3	Ansicht des Fernmeldeturmes Morbach 3	165
A.4	Aufbau des Kollektors an der Turmspitze	166
A.5	Aufbau des Kollektors auf der Mittleren Plattform des Turms	167
A.6	Aufbau des Kollektors am Boden	167
A.7	Winkelabhängigkeit eines Kollektors bei einer 2π -Messung	168
B.1	Produkt $\sigma(\lambda) \cdot \phi(\lambda)$ aller berechneten Photolysefrequenzen	170

Literaturverzeichnis

- Amerding, W., Comes, F. J., und Schülke, B., 1995. O(¹D) Quantum yields of ozone photolysis in the UV from 300 nm to its threshold and at 355 nm. *J. Phys. Chem.*, **99**, 3137–3143.
- Atkinson, R., Baulch, D., Cox, R., Jr., R. H., Kerr, J., Rossi, M., und Troe, J., 1997. Evaluated kinetic photochemical and heterogeneous data from atmospheric chemistry: Supplement V. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, (**26**), 521–1011.
- Bahe, F., Marx, W., Schurath, U., und Röth, E., 1979. Determination of the absolute photolysis rate of ozone by sunlight, $\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}(\text{}^1\text{D}) + \text{O}_2(\text{}^1\Delta_{\text{g}})$, at ground level. *Atmos. Env.*, **13**, 1515–1522.
- Barai, S. und Stedman, D., 1992. Actinometric measurement of $\text{J}[\text{O}_3 \rightarrow \text{O}(\text{}^1\text{D})]$ using a luminol detector. *Geophys. Res. Lett.*, **19(20)**, 2047–2050.
- Bauer, D., D’Ottone, L., und Hynes, A., 2000. O(¹D) quantum yields from O₃ photolysis in the near UV region between 305 and 375 nm. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 1421–1424.
- Bergmann-Schaefer, 1978. *Optik*, Band 3 von *Lehrbuch der Experimentalphysik*. W. de Gruyter, Berlin.
- Blindauer, C., Rozanov, V., und Burrows, J. P., 1996. Actinic flux and photolysis frequency comparison computations using the model PHOTOGT. *J. Atmos. Chem.*, **24**, 1–21.
- Blumthaler, M., Gröbner, J., Huber, M., und Ambach, W., 1996. Measuring spectral and spatial variations of UVA and UVB sky radiance. *Geophys. Res. Lett.*, **23(5)**, 547–550.
- Bongartz, A., Kames, J., Schurath, U., George, C., Mirabel, P., und Ponche, J., 1994. Experimental determination of HONO mass accommodation coefficients using two different techniques. *JAC*, **18**, 149–169.
- Bowker, D. E., Davis, R. E., Myrick, D. L., Stacy, K., und Jones, W. T., 1985. Spectral reflectances of natural targets for use in remote sensing studies. *NASA Reference Publication*, **1139**, 184.

- Brasseur, G., Cox, R., Hauglustaine, D., Isaksen, I., Lelieveld, J., Lister, D., Sausen, R., Schumann, U., Wahner, A., und Wiesen, P., 1998. European scientific assessment of the atmospheric effects of aircraft emissions. *Atmos. Environ.*, **32(13)**, 2329–2418.
- Brasseur, G., Orlando, J., und Tyndall, G., 1999. *Atmospheric Chemistry and Global Change*. Topics in environmental chemistry. Oxford University Press, New York.
- Brauers, T. und Hofzumahaus, A., 1992. Latitudinal variation of measured NO₂ photolysis frequencies over the Atlantic Ocean between 50° N and 30° S. *J. Atmos. Chem.*, **15**, 269–282.
- Brühl, C. und Crutzen, P., 1989. On the disproportionate role of tropospheric ozone as a filter against solar UV-radiation. *Geophys. Res. Lett.*, **16(7)**, 703–706.
- Burkholder, J., Talukdar, R., Ravishankara, A., und Solomon, S., 1993. Temperature dependence of the HNO₃ absorption cross sections. *JGR*, **98(D12)**, 22 937–22 948.
- Cantrell, C., Davidson, J., McDaniel, A., Shetter, R., und Calvert, J., 1991. Temperature dependent formaldehyde cross sections in the near ultraviolet spectral region. *J. Phys. Chem.*, **94**, 3902–3908.
- Crawford, J., Davis, D., Chen, G., Shetter, R., Müller, M., Barrick, J., und Olson, J., 1999. An assessment of cloud effects on photolysis rate coefficients: Comparison of experimental and theoretical values. *J. Geophys. Res.*, **104(D5)**, 5725–5734.
- Crutzen, P., 1973. A discussion of some minor constituents in the stratosphere and troposphere. *Pure Appl. Geophys.*, **106-108**, 1385–1399.
- Crutzen, P. und Zimmermann, P., 1991. The changing photochemistry of the troposphere. *Tellus*, **43AB**, 136–151.
- Daumont, D., Brion, J., Charbonnier, J., und Malicet, J., 1992. Ozone UV spectroscopy I: Absorption cross-sections at room temperature. *J. Atmos. Chem.*, **15**, 145–155.
- de Arellano, J. V.-G., Duynkerke, P. G., und van Weele, M., 1994. Tethered-ballon measurements of actinic flux in a cloud-capped marine boundary layer. *J. Geophys. Res.*, **99(D2)**, 3699–3705.
- DeMore, W., Sander, S., Golden, D., Hampson, R., Kurylo, M., Howard, C., Ravishankara, A., Kolb, C., und Molina, M., 1997. Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, Evaluation number 12. JPL Publication 97-4, California Institute of Technology, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, California.

- Dentener, F. und Crutzen, P., 1993. Reaction of N_2O_5 on tropospheric aerosols: Impact on the global distributions of NO_x , O_3 and OH. *J. Geophys. Res.*, **98**, 7149–7163.
- Dickerson, R., Stedman, D., und Delany, A., 1982. Direct measurement of ozone and nitrogen dioxide photolysis rates in the troposphere. *J. Geophys. Res.*, **87(C7)**, 4933–4946.
- Dickerson, R. R., Kondragunta, S., Stenchikov, G., Civerolo, K. L., Doddridge, B., und Holben, B. N., 1997. The impact of aerosols on solar ultraviolet radiation and photochemical smog. *Science*, **178**, 827–830.
- Duda, D., Stephens, G., Stevens, B., und Cotton, W., 1996. Effects of aerosol and horizontal inhomogeneity on the broadband albedo of marine stratus: Numerical simulations. *J. Atmos. Sci.*, **53**, 3757–3769.
- Ehhalt, D. H., 1999. Photooxidation of trace gases in the troposphere; Plenary Lecture. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 5401–5408.
- Evans, K., 1993. Two-dimensional radiative transfer in cloudy atmospheres: The spherical harmonics spatial grid method. *J. Atmos. Sci.*, **50**, 3111–3124.
- Evans, K., 1998. The spherical harmonics discrete ordinate method for three-dimensional atmospheric radiative transfer. *J. Atmos. Sci.*, **55**, 429–446.
- Feister, U. und Grewe, R., 1995. Spectral albedo measurements in the UV and visible region over different types of surfaces. *J. Photochem. Photobiol.*, **62**, 736–744.
- Finlayson-Pitts, B. und Pitts, J. J., 2000. *Chemistry of the upper and lower atmosphere*. Academic Press, San Diego.
- Forster, C., James, P., Wotawa, G., Wandinger, U., Mattis, I., Althausen, D., Simmonds, P., O'Doherty, S., Jennings, S. G., Kleefeld, C., Schneider, J., Trickl, T., Kreipl, S., Jäger, H., und Stohl, A., 2001. Transport of boreal forest fire emissions from Canada to Europe. *eingereicht bei J. Geophys. Res.*.
- Früh, B., 2000. *Entwicklung und Evaluierung einer Modellhierarchie zur Simulation der aktinischen Strahlung in aerosolbelasteter und bewölkter Atmosphäre*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
- Früh, B., Eckstein, E., Trautmann, T., Wendisch, M., und Feister, U., 2001. Ground-based comparison of measured and calculated actinic and UV radiation - A detailed case study. *in Vorbereitung*.

- Früh, B., Trautmann, T., Wendisch, M., und Keil, A., 2000. Comparison of observed and simulated NO₂ photodissociation frequencies in a cloudless atmosphere and in continental boundary layer clouds. *J. Geophys. Res.*, **105(D8)**, 9843–9857.
- He, S. und Carmichael, G., 1999. Sensitivity of photolysis rates and ozone production in the troposphere to aerosol properties. *J. Geophys. Res.*, **104(D21)**, 26 307–26 324.
- Heismann, B., 1996. *Eine CCD-Kamera zur Messung atmosphärischer Spurenstoffe*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- Herman, J. und Mentall, J., 1982. The direct and scattered solar flux within the stratosphere. *J. Geophys. Res.*, **87(C2)**, 1319–1330.
- Hofzumahaus, A., Brauers, T., Platt, U., und Callies, J., 1992. Latitudinal variation of measured O₃ photolysis frequencies $J(\text{O}^1\text{D})$ and primary OH production rates over the Atlantic Ocean between 50° N and 30° S. *J. Atmos. Chem.*, **15**, 283–298.
- Hofzumahaus, A., Kraus, A., und Müller, M., 1999. Solar actinic flux spectroradiometry: A technique for measuring photolysis frequency in the atmosphere. *Appl. Opt.*, **21**, 4443–4460.
- Immler, F., 1999. *Lidar-Fernerkundung von troposphärischem Ozon und Aerosol in einer urbanen Umgebung*. Dissertation, Freie Universität Berlin.
- Junkermann, W., Brühl, C., Perner, D., Eckstein, E., Trautmann, T., Früh, B., Dlugi, R., Gori, T., Ruggaber, A., Reuder, J., Zelger, M., Hofzumahaus, A., Bohn, B., Kraus, A., Mölders, S., Rohrer, F., Brüning, D., Moortgat, G., Horowitz, A., und Tadic, J., 2001. Actinic radiation and photolysis processes in the lower troposphere: Effect of clouds and aerosols. *J. Atmos. Chem., im Druck*.
- Junkermann, W., Platt, U., und Volz-Thomas, A., 1989. A photoelectric detector for the measurement of photolysis frequencies of ozone and other atmospheric molecules. *J. Atmos. Chem.*, **8**, 203–227.
- Kelley, P., Dickerson, R., Luke, W., und Kok, G., 1995. Rate of NO₂ photolysis from the surface to 7.6 km altitude in clear-sky and clouds. *Geophys. Res. Lett.*, **22(19)**, 2621–2624.
- Koch, S. und Moortgat, G., 1998. Photochemistry of methylglyoxal in the vapor phase. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 9142–9153.
- Kraus, A., 1997. *Experimentelle Bestimmung atmosphärischer Photolysefrequenzen und aktinischer UV-Strahlungsflüsse mittels Spektralspektrometrie*. Dissertation, Universität Köln.

- Kraus, A., Rohrer, F., und Hofzumahaus, A., 2000. Intercomparison of NO₂ photolysis frequency measurements by actinic flux spectroradiometry and chemical actinometry during JCOM97. *Geophys. Res. Lett.*, **27(8)**, 1115–1118.
- Kylling, A., Abold, A., und Seckmeyer, G., 1997. Transmittance of a cloud is wavelength-dependent in the UV-range: Physical interpretation. *Geophys. Res. Lett.*, **24(4)**, 397–400.
- Kylling, A., Bais, A. F., Blumthaler, M., Schreder, J., Zerefos, C. S., und Kosmidis, E., 1998. Effect of aerosols on solar UV irradiances during the Photochemical Activity and Solar Ultraviolet Radiation campaign. *J. Geophys. Res.*, **103(D20)**, 26 051–26 060.
- Landgraf, J., 1998. *Modellierung photochemisch relevanter Strahlungsvorgänge in der Atmosphäre unter Berücksichtigung des Einflusses von Wolken*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
- Lantz, K., Shetter, R., Cantrell, C., Flocke, S., Calvert, J., und Madronich, S., 1996. Theoretical, actinometric, and radiometric determinations of the photolysis rate coefficient of NO₂ during the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment 2. *J. Geophys. Res.*, **101(D9)**, 14 613–14 629.
- Lee, Y., Zhou, X., und Hallock, K., 1995. Atmospheric carbonyl compounds at a rural southeastern United States site. *J. Geophys. Res.*, **100(D12)**, 25 933–25 944.
- Lenoble, J. und Brogniez, C., 1984. A comparative review of radiation aerosol models. *Beitr. Phys. Atmosph.*, **57**, 1–20.
- Levy, H., 1972. Photochemistry of the lower troposphere. *Planet. Space Sci.*, **20**, 919–935.
- Liao, H., Yung, Y. L., und Seinfeld, J. H., 1999. Effect of aerosols on tropospheric photolysis rates in clear and cloudy atmospheres. *J. Geophys. Res.*, **104(D19)**, 23 697–23 707.
- Liou, K., Fu, Q., und Ackermann, T., 1988. A simple formulation of the delta-four-stream approximation for radiative transfer parameterizations. *J. Atmos. Sci.*, **45**, 1940–1947.
- Madronich, S., 1987a. Intercomparison of NO₂ photodissociation and U.V. radiometer measurements. *Atmos. Env.*, **21(3)**, 569–578.
- Madronich, S., 1987b. Photodissociation in the Atmosphere: 1. Actinic Flux and the Effects of Ground Reflections and Clouds. *J. Geophys. Res.*, **92(D8)**, 9740–9752.
- Madronich, S. und Weller, G., 1990. Numerical integration errors in calculated tropospheric photodissociation rate coefficients. *J. Atmos. Chem.*, **10**, 289–300.

- Matthijssen, J., Suhre, K., Rosset, R., Eisele, F. L., III, R. L. M., und Tanner, D. J., 1998. Photodissociation and UV radiative transfer in a cloudy atmosphere: Modeling and measurements. *J. Geophys. Res.*, **103(D13)**, 16 665–16 676.
- McClatchey, R., Fenn, R., Selby, J., Volz, F., und Garing, J., 1971. Optical properties of the atmosphere *AFCL-71-0279. Environmental Research Paper*, (**354**).
- Meier, R. R., Anderson, G. P., Cantrell, C. A., Hall, L. A., Lean, J., Minschwaner, K., Shetter, R. E., Shettle, E. P., und Stamnes, K., 1997. Review Paper: Actinic radiation in the terrestrial atmosphere. *J. Atmos. a. Sol.- Terrest. Phys.*, **59(17)**, 2111–2157.
- Meller, R. und Moortgat, G., 2000. Temperature dependence of the absorption cross sections of formaldehyde between 223 and 323 K in the wavelength range 225–375 nm. *J. Geophys. Res.*, **105(D6)**, 7089–7101.
- Meller, R., Raber, W., Crowley, J., Jenkin, M., und Moortgat, G., 1991. The UV-visible absorption spectrum of methylglyoxal by conventional spectroscopy and modulated photolysis. *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.*, **62**, 163–171.
- Merienne, M., Jenouvrier, A., und Coquart, B., 1995. The NO₂ absorption spectrum. 1. Absorption cross-sections at ambient temperature in the 300–500 nm region. *J. Atmos. Chem.*, **20**, 281–297.
- Mims, F. und Frederik, J., 1994. Cumulus clouds and UV-B. *Nature*, **371**, 291.
- Müller, M., 1994. *Messung der aktinischen ultravioletten Strahlung und der Ozon-Photolysefrequenz in der Atmosphäre mittels Filtrerradiometrie und Spektralradiometrie*. Dissertation, Universität Bonn.
- Müller, M., Kraus, A., und Hofzumahaus, A., 1995. O₃ → O(¹D)) photolysis frequencies determined from spectroradiometric measurements of solar actinic UV-radiation: Comparison with chemical actinometer measurements. *Geophys. Res. Lett.*, **22(6)**, 679–682.
- Munger, J., Jacob, D., Daube, B., Horowitz, L., Keene, W., und Heikes, B., 1995. Formaldehyde, glyoxal, and methylglyoxal in air and cloudwater at a rural mountain site in central Virginia. *J. Geophys. Res.*, **100(D5)**, 9325–93 333.
- Parrish, D., Murphy, P., Albritton, D., und Fehsenfeld, F., 1983. The measurement of the photodissociation rate of NO₂ in the atmosphere. *Atmos. Env.*, **32(14/15)**, 2429–2441.
- Pruppacher, H. und Klett, J., 1997. *Microphysics of clouds and precipitation*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.

- Reuder, J. und Schwander, H., 1999. Aerosol effects on UV radiation in nonurban regions. *J. Geophys. Res.*, **104(D4)**, 4065–4077.
- Roedel, W., 1994. *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre*. Springer-Verlag, Berlin.
- Ruggaber, A., Dlugi, R., und Nakajima, T., 1994. Modelling radiation quantities and photolysis frequencies in the troposphere. *J. Atmos. Chem.*, **18**, 171–210.
- Ruggaber, A., Forkel, R., und Dlugi, R., 1993. Spectral Actinic Flux and Its Ratio to Spectral Irradiance by Radiation Transfer Calculations. *J. Geophys. Res.*, **98(D1)**, 1151–1162.
- Seckmeyer, G., Erb, R., und Albold, A., 1996. Transmittance of a cloud is wavelength-dependent in the UV-range. *Geophys. Res. Lett.*, **23**, 2753–2755.
- Shetter, R., Cantrell, C. A., Lantz, K. O., Flocke, S. J., Orlando, J. J., Tyndall, G. S., Gilpin, T., Fischer, C. A., Madronich, S., Calvert, J. G., und Junkermann, W., 1996. Actinometric and radiometric measurement and modeling of the photolysis rate coefficient of ozone to $O^1(D)$ during Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment 2. *J. Geophys. Res.*, **101(D9)**, 14 631–14 641.
- Shetter, R., McDaniel, A., Cantrell, C., Madronich, S., und Calvert, J. G., 1992. Actinometer and Eppley radiometer measurements of the NO_2 photolysis rate coefficient during the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment. *J. Geophys. Res.*, **97(D10)**, 10 349–10 359.
- Shetter, R. und Müller, M., 1999. Photolysis frequency measurements using actinic flux spectroradiometry during PEM-Tropics mission: Instrumentation description and some results. *J. Geophys. Res.*, **104**, 5647–5661.
- Shettle, E. und Fenn, R., 1979. Models for the aerosols of the lower atmosphere and the effect of humidity variations on their optical properties. *AFGL-TR-79-0214, Environmental Research Papers*, **676**.
- Takahashi, K., Matsumi, Y., und Kawasaki, M., 1996. Photodissociation processes of ozone in the Huggins Band at 308–326 nm: Direct observation of $O(^1D)$ and $O(^3P_j)$ products. *J. Phys. Chem.*, **100**, 4084–4089.
- Talukdar, R., Longfellow, C., Gilles, M., und Ravishankara, A., 1998. Quantum yields of $O(^1D)$ in the photolysis of ozone between 289 and 329 nm as a function of temperature. *Geophys. Res. Lett.*, **25**, 143–146.

- Trautmann, T., Podgorny, I., Landgraf, J., und Crutzen, P. J., 1999. Actinic fluxes and photodissociation coefficients in cloud fields embedded in realistic atmospheres. *J. Geophys. Res.*, **104(D23)**, 30 173–30 192.
- Tüg, H. und Baumann, M. E., 1994. Problems of UV-B radiation measurements in biological research. Critical remarks on current techniques and suggestions for improvements. *Geophys. Res. Lett.*, **21(8)**, 689–692.
- van Weele, M., de Arellano, J. V.-G., und Kuik, F., 1995. Combined measurements of UV-A actinic flux, UV-A irradiance and global radiation in relation to photodissociation rates. *Tellus*, **47B**, 353–364.
- van Weele, M. und Duynkerke, P., 1993. Effects of clouds on the photodissociation of NO₂: Observations and modelling. *J. Atmos. Chem.*, **16**, 231–255.
- VanHoosier, M., 1996. The solar spectrum is available by ftp from <ftp://susim.nrl.navy.mil/pub/atlas3>. Naval Research Laboratory, Washington, D.C.
- Webb, A. R., Stromberg, I., Li, H., und Bartlett, L., 2000. Airborne spectral measurements of surface reflectivity at ultraviolet and visible wavelength. *J. Geophys. Res.*, **105(D4)**, 4945–4948.
- Wendisch, M., Keil, A., Müller, D., Wandinger, U., Wendling, P., Stifter, A., Petzold, A., Fiebig, M., Wiegner, M., Freudenthaler, V., Armbruster, W., von Hoyningen-Huene, W., und Leiterer, U., 2001. Aerosol-radiation interaction in the cloudless atmosphere during LACE 98. Part 1: Measured and calculated solar and spectral surface insulations. *eingereicht bei J. Geophys. Res.*
- WMO, 1986. Atmospheric Ozone 1985. Report 16, World Meteorological Organization (WMO), Global Ozone Research and Monitoring Project, Genf.
- Woods, T., Prinz, D. K., Rottman, G. J., London, J., Crane, P. C., Cebula, R. P., Hilsenrath, E., Brueckner, G. E., Andrews, M. D., White, O. R., VanHoosier, M. E., Floyd, L. E., Herring, L. C., Knapp, B. G., Pankratz, C. K., und Reiser, P. A., 1996. Validation of the UARS solar ultraviolet irradiances: Comparison with the ATLAS 1 and 2 measurements. *J. Geophys. Res.*, **101**, 9541–9569.