

**Modellstudien zur arktischen stratosphärischen  
Chemie im Vergleich mit Meßdaten**

**Model Studies on the Arctic Stratospheric Chemistry  
compared to Measurements**

---

**Veronika Eyring**

**Ber. Polarforsch. 320 (1999)  
ISSN 0176 - 5027**

Veronika Eyring  
Institut für Umweltphysik  
Universität Bremen, FB 1  
Kufsteiner Straße  
D-28359 Bremen  
email: vroni@atm.physik.uni-bremen.de

Die vorliegende Arbeit ist die inhaltlich unveränderte Fassung einer Dissertation, die am 15. Februar 1999 am Fachbereich 1 der Universität Bremen zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) angenommen wurde.

# Inhalt

Inhalt	1
Überblick	4
Abstract (englisch)	5
Einleitung	7
<b>I Grundlagen</b>	<b>11</b>
<b>1 Chemie und Physik der Stratosphäre</b>	<b>13</b>
1.1 Der vertikale Aufbau der Atmosphäre . . . . .	13
1.2 Dynamische Prozesse und Größen . . . . .	14
1.2.1 Potentielle Temperatur . . . . .	14
1.2.2 Polarer Vortex . . . . .	16
1.2.3 Potentielle Vortizität . . . . .	16
1.3 Stratosphärische Chemie . . . . .	17
1.3.1 Photochemie des Ozons . . . . .	17
1.3.2 Transportprozesse . . . . .	17
1.3.3 Katalytische Zyklen . . . . .	17
1.3.4 Quellgase . . . . .	20
1.3.5 Gestörte Chemie in polaren Regionen . . . . .	23
1.3.6 Ozontrends . . . . .	26
<b>2 Strahlungstransport und Inversionsverfahren</b>	<b>29</b>
2.1 Elektromagnetische Strahlung . . . . .	29
2.2 Die Strahlungstransportgleichung . . . . .	30
2.2.1 Der Absorptionskoeffizient . . . . .	32
2.2.2 Der Streukoeffizient und die Phasenfunktion . . . . .	35
2.2.3 Näherungen der Strahlungstransportgleichung . . . . .	36
2.3 Inversionsverfahren . . . . .	37
2.3.1 Inversionsmethoden . . . . .	38
2.3.2 Fehleranalyse . . . . .	39

<b>3</b>	<b>Photochemische Modelle der Atmosphäre</b>	<b>43</b>
3.1	Allgemeines . . . . .	43
3.2	Bi- und Trimolekulare Reaktionen . . . . .	45
3.3	Photolysereaktionen . . . . .	48
3.4	Heterogene Reaktionen . . . . .	49
3.4.1	Flüssige Sulfataerosole . . . . .	50
3.4.2	Polare Stratosphärische Wolken (PSCs) . . . . .	51
3.4.3	Heterogene Reaktionsgeschwindigkeiten . . . . .	55
<b>II</b>	<b>SUMAS/ASUR-Messungen</b>	<b>61</b>
<b>4</b>	<b>Instrumentenbeschreibung</b>	<b>63</b>
<b>5</b>	<b>Datenanalyse für HO<sub>2</sub></b>	<b>67</b>
5.1	Motivation . . . . .	67
5.2	Meteorologische Bedingungen in den Wintern 1994/95 und 1995/96 . . . . .	68
5.3	HO <sub>2</sub> Datenauswertung . . . . .	69
5.3.1	Beschreibung des Inversionsverfahrens für HO <sub>2</sub> . . . . .	69
5.3.2	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	78
5.3.3	Vergleich der Ergebnisse mit anderen Messungen . . . . .	80
5.4	Zusammenfassung: HO <sub>2</sub> Datenanalyse . . . . .	85
<b>III</b>	<b>Das Modell BRAPHO</b>	<b>87</b>
<b>6</b>	<b>Entwicklung und Validation</b>	<b>89</b>
6.1	Aufbau von BRAPHO . . . . .	89
6.1.1	Das Photolysemodell PHOTOGT . . . . .	90
6.1.2	Das heterogene Chemiemodul . . . . .	93
6.1.3	Die chemische Datenbank . . . . .	93
6.1.4	Die Integrationsroutine ASAD . . . . .	95
6.2	Integration von BRAPHO . . . . .	96
6.3	Vergleich mit einem Standardmodell . . . . .	96
6.3.1	Vergleichsszenario in mittleren Breiten in 40 km . . . . .	97
6.3.2	Vergleichsszenario in der Antarktis in 20 km . . . . .	98
6.4	OFP-Modellvergleich . . . . .	102
6.5	Bisherige Modellstudien mit BRAPHO . . . . .	104
6.6	Zusammenfassung: BRAPHO . . . . .	105
<b>7</b>	<b>Modellstudien des ClO Tagesganges</b>	<b>107</b>
7.1	Motivation und Einleitung . . . . .	107
7.2	Planung und Durchführung der Messungen . . . . .	111
7.3	Vergleich der Modell- und Meßergebnisse . . . . .	114

7.4 Zusammenfassung: ClO-Tagesgang . . . . .	120
<b>8 Modellstudien im SESAME-Winter 1994/95</b> . . . . .	<b>123</b>
8.1 Meteorologische Situation . . . . .	123
8.2 Ballon- und Flugzeugmessungen am 11.2.1995 . . . . .	124
8.3 Methodik der Modellstudien . . . . .	127
8.4 Vergleich Modell und Messungen . . . . .	129
8.4.1 Chloraktivierung . . . . .	129
8.4.2 Ozon . . . . .	133
8.4.3 N <sub>2</sub> O . . . . .	134
8.4.4 Stickstoff-Familie . . . . .	134
8.4.5 Cl <sub>y</sub> . . . . .	141
8.5 Sensitivitätsstudien . . . . .	143
8.6 Zusammenfassung: Modellstudien im SESAME-Winter . . . . .	147
<b>IV Zusammenfassung und Ausblick</b> . . . . .	<b>151</b>
<b>A Messungen von HO<sub>2</sub></b> . . . . .	<b>157</b>
<b>B Inversionsergebnisse von HO<sub>2</sub></b> . . . . .	<b>161</b>
<b>C Ergebnisse von BRAPHO zum Vergleich mit MPBM</b> . . . . .	<b>169</b>
<b>Literaturverzeichnis</b> . . . . .	<b>175</b>
Liste der verwendeten Abkürzungen . . . . .	190
Abbildungsverzeichnis . . . . .	191
Tabellenverzeichnis . . . . .	193
Danksagung . . . . .	195

## Überblick

Neben der Messung von Profilen zur Beobachtung der Veränderung vertikaler Spurengasverteilungen ist die Modellierung der Atmosphäre zunehmend wichtiger geworden, um unseren derzeitigen Kenntnisstand zu überprüfen und die Prognosefähigkeit der Modelle zu verbessern. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das photochemische Modell BRAPHO (BRemen's Atmospheric PHOtochemical model) entwickelt, das zur Modellierung in polaren Gebieten optimiert wurde. Es unterscheidet sich von anderen Modellen vor allem durch eine exakte Behandlung der Photolyseraten auch bei hohen Sonnenzenitwinkeln und einer genauen Modellierung der heterogenen Chemie. BRAPHO wurde mit einem Standard-Stratosphärenmodell validiert. Ziel der Arbeit war es, die Chemie der am Ozonabbau beteiligten Familien  $\text{ClO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  und  $\text{HO}_x$  im arktischen Vortex durch den Vergleich von Modellen mit Messungen zu überprüfen.

Im Winter ist der ClO-Dimer Zyklus hauptverantwortlich für den Ozonabbau in der polaren unteren Stratosphäre. Zeitlich hochaufgelöste ClO-Messungen des SUMAS/ASUR<sup>1</sup>-Radiometers wurden mit Modellergebnissen verglichen. Die Messungen konnten mit dem Modell sehr gut reproduziert werden, wodurch die Ratenkonstanten des ClO-Dimer Zyklusses bestätigt wurden. Es konnte gezeigt werden, daß im Gegensatz zur Antarktis nicht nur der ClO-Dimer Zyklus, sondern auch die Reaktionen von ClO mit BrO vor allem bei hohen Sonnenzenitwinkeln einen signifikanten Einfluß auf den Tagesgang von ClO haben. Erstmalige Messungen eines  $\text{HO}_2$ -Profils im polaren Vortex ermöglichten die  $\text{HO}_x$ -Chemie bezüglich  $\text{HO}_2$  unter polaren Bedingungen zu studieren. Die Meßergebnisse konnten ebenfalls mit Modellstudien belegt werden. Innerhalb des Vortex befindet sich aufgrund der erhöhten ClO-Konzentration weniger  $\text{HO}_2$  als außerhalb und aufgrund der geringeren Sonneneinstrahlung weniger  $\text{HO}_2$  als in mittleren Breiten.

Im Rahmen der SESAME<sup>2</sup>-Kampagne wurden am 11.2.1995 koordinierte Messungen mit dem SUMAS/ASUR-Radiometer, dem MIPAS-B2<sup>3</sup>-Instrument und Ballonsonden innerhalb des polaren Vortex durchgeführt, bei denen nahezu die komplette Chlor- und Stickstoff-Familie gemessen wurde. Dieser kombinierte Datensatz bot die Möglichkeit eines ausführlichen Modellvergleichs. Die Messungen von ClO,  $\text{O}_3$ , NO und  $\text{N}_2\text{O}$  konnten gut durch das Modell reproduziert werden. Das modellierte HCl-Profil wich deutlich von den SUMAS/ASUR Messungen ab und lieferte zu wenig HCl. Inhomogenitäten des Vortex und das  $\text{Cl}_y$ -Budget der Messungen wiesen jedoch darauf hin, daß die HCl Messung nicht konsistent mit dem übrigen Datensatz aus dem polaren Vortex war, sondern wahrscheinlich die Messung von Luft aus mittleren Breiten war. Ein Vergleich zwischen Modellstudie und Messungen zeigte, daß die größte Diskrepanz im  $\text{NO}_x$  zu erkennen ist. Das Modell lieferte deutlich weniger  $\text{NO}_2$  und somit ein niedrigeres  $\text{NO}_x$  zu  $\text{NO}_y$ -Verhältnis als es vom MIPAS-B2-Instrument gemessen wurde. Mehrere mögliche Ursachen dazu wurden in Sensitivitätsstudien ausgeschlossen. Es wurde gezeigt, daß das  $\text{NO}_x$ -Defizit Problem aus heutiger Sicht nicht ausreichend verstanden ist, da alle infrage kommenden Ursachen qualitativ und quantitativ keine Lösung lieferten.

<sup>1</sup>Submillimeter-Atmospheric Sounder/Airborne Submillimeter SIS Radiometer

<sup>2</sup>Second European Stratospheric Arctic and Midlatitude Experiment

<sup>3</sup>Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding, Balloon-borne version 2

## Abstract

Beside measurements of atmospheric trace gases, modeling has been recognised to be of increasing importance to improve our knowledge of the atmosphere and the prognostic capabilities of chemical models. Within this work the photochemical model BRAPHO (BRemen's Atmospheric PHOtochemical model) has been developed and optimised for its use in polar regions. BRAPHO emphasises on the exact treatment of photolysis rates even at high solar zenith angles and the use of a state-of-the-art heterogeneous chemistry module. BRAPHO has been validated with a standard chemical model.

The aim of this thesis was to investigate the families responsible for ozone destruction ( $\text{ClO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  and  $\text{HO}_x$ ) through a comparison of model studies and measurements inside the Arctic winter stratosphere.

The ClO-dimer cycle is mainly responsible for ozone depletion in the polar lower winter stratosphere. Temporally high resolved measurements of ClO taken with the SUMAS/ASUR<sup>1</sup>-radiometer were compared to model calculations to examine our understanding of the diurnal variation of ClO. Measurements and model calculations were in good agreement, why the reaction rates of the ClO dimer cycle could be confirmed. In contrast to an antarctic scenario this work shows, that not only the ClO dimer cycle is important for the diurnal variation of ClO, but also the reactions of ClO plus BrO have a significant influence at high solar zenith angles.

For the first time it was possible to measure  $\text{HO}_2$  inside the polar vortex. In addition model results support the reliability of the measured profile. Compared to a mid-latitude scenario less  $\text{HO}_2$  was found inside the polar vortex due to less solar radiation and enhanced ClO levels.

Within the SESAME<sup>2</sup>-campaign a coordinate measurement on 11 February 1995 with the SUMAS/ASUR-radiometer, the MIPAS-B2<sup>3</sup>-instrument and balloon sondes was performed, where nearly all species of the chlorine and nitrogen family have been measured. The data set offers the opportunity for an intensive model comparison.

Model results of ClO,  $\text{O}_3$ , NO and  $\text{N}_2\text{O}$  compare well with the measured profiles. This means that the difference between model and measurement is less than uncertainties of the measurement itself. The modeled HCl profile provides less HCl than the SUMAS/ASUR-measurements. Inhomogeneities of the vortex and the  $\text{Cl}_y$ -budget of the measurements support the hypothesis, that the HCl profile was a measurement of mid-latitude air masses. When comparing measurements and model results the largest discrepancy was found in the  $\text{NO}_x$ -family. The model underestimates the  $\text{NO}_2$  and therefore the  $\text{NO}_x/\text{NO}_y$ -ratio in comparison to the MIPAS-B2-measurements. Due to sensitivity studies various reasons could be excluded as the cause of this problem. Within this work it has been shown that the  $\text{NO}_x$  deficit can not be explained with our current understanding of stratospheric chemistry.

---

<sup>1</sup>Submillimeter-Atmospheric Sounder/Airborne Submillimeter SIS Radiometer

<sup>2</sup>Second European Stratospheric Arctic and Midlatitude Experiment

<sup>3</sup>Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding, Balloon-borne version 2



# Einleitung

Der Höhenbereich der Erdatmosphäre oberhalb der Troposphäre von ca. 12-50 km wird als Stratosphäre bezeichnet. Stratosphärische Luft besteht zu ca. 99.96% aus Stick- und Sauerstoffmolekülen sowie aus Edelgasen und zu 0.0035% aus CO<sub>2</sub>. Die verbleibenden 0.005% sind Spurengase. Eines der bedeutendsten Spurengase ist Ozon, das mehrere wichtige Funktionen besitzt: Es absorbiert die solare Strahlung in einem Wellenlängenbereich von 200 bis ca. 320 nm und hält somit die für lebende Organismen schädliche UV-B Strahlung fern. Diese Absorption ist desweiteren verantwortlich für den vertikalen Temperaturverlauf der Stratosphäre, da die Lichtabsorption eine direkte Umwandlung von Strahlungsenergie in thermische Energie bedeutet. Das Ozon wirkt also als Wärmequelle, was ein Ansteigen der Temperatur mit der Höhe zur Folge hat. Durch seine Eigenschaft, im Infraroten zu absorbieren, ist Ozon außerdem ein Treibhausgas. Eine Änderung der Konzentration hat deshalb auch Auswirkungen auf das Klima.

Durch anthropogene Einwirkung haben sich die Ozonkonzentrationen global verändert. Schon im Jahre 1974 schlugen Molina und Rowland [1974] vor, daß die vom Menschen in die Atmosphäre emittierten Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe (FCKWs) eine wichtige Rolle in der Ozonchemie spielen. FCKWs sind chemisch praktisch inert und werden wegen dieser Eigenschaft als Kältemittel in Kühlaggregaten, als Treibmittel in Spraydosen, als Blähmittel in synthetischen Schäumen und als Lösungsmittel zum Reinigen verwendet. Wegen der hohen Stabilität können FCKWs nur durch Einwirkung hochfrequenter Sonnenstrahlen abgebaut werden. Da sie Licht im Spektralbereich zwischen 200 und 300 nm absorbieren, geschieht dies nur in großen Höhen. Durch die Photolyse der FCKWs in der Stratosphäre entsteht aktives Chlor in Form von Cl und ClO, welches dann durch katalytische Zyklen die Ozonkonzentration verändern kann.

Durch die Entdeckung des Ozonlochs in der Antarktis [Farman *et al.*, 1985] wurde deutlich, daß die Atmosphäre Gefahren ausgesetzt ist. In der Arbeit wurden im antarktischen Frühjahr gemessene Ozonsäulen der letzten Jahre präsentiert und ein substantieller Rückgang beobachtet.

Auch durch Satellitendaten [Stolarski *et al.*, 1986] konnte diese Beobachtung bestätigt werden, und schon zwei Jahre später wurde die Erklärung geliefert, daß heterogene Reaktionen auf stratosphärischen Aerosolen aktives Chlor aus Reservoirgasen freisetzen und dieses aktive Chlor durch katalytische Zyklen zum Ozonabbau beiträgt [Crutzen und Arnold, 1986; McElroy *et al.*, 1986; Solomon *et al.*, 1986; Solomon, 1990].

1989 wurde erstmals auch ein Ozonrückgang im arktischen Frühjahr beobachtet [Hofmann *et al.*, 1989].

All dies hatte politische Konsequenzen zur Folge. Im Montrealer Protokoll von 1987 und in seinen Verbesserungen in London 1990 und Kopenhagen 1992 [UNEP, 1987; Rowlands, 1993] wurde festgelegt, daß die Emissionen von halogenierten und auch bromierten Kohlenwasserstoffen (Halone) drastisch verringert werden müssen. Da die Lebensdauer der FCKWs aber sehr groß ist, dauert es Jahrzehnte, bis diese in der Stratosphäre abgebaut werden. Bei sofortiger Einstellung aller halogenierten Kohlenwasserstoffe rechnet man bis zu 50 Jahren, bis der Chlorgehalt wieder abnimmt [Roeth, 1994]. Der momentane Anteil von organischem Chlor in der Stratosphäre liegt bei ca. 3.4 ppb [Schmidt *et al.*, 1994]. Man erwartet, daß die Konzentration von 1975 von 2 ppb Chlor in der Atmosphäre erst um das Jahr 2050 wieder erreicht wird.

Auch wenn das Montrealer Protokoll mit seinen Verbesserungen eingehalten wird, und inzwischen erwiesen ist, daß das beobachtete Ozonloch durch erhöhte Chlorkonzentrationen entsteht, so ist das komplexe System der Stratosphäre im Detail noch nicht verstanden. Es bedarf auch in der Zukunft eines Zusammenspiels von Messungen und theoretischen Simulationen mit Computermodellen, um auf weitere Gefahren der für das Leben auf der Erde wichtigen Stratosphäre hinzuweisen.

Die globalen Modelle sind inzwischen in der Lage, den gemessenen Ozonabbau in den polaren Regionen zu modellieren, jedoch wurde in WMO [1995] berichtet, daß der Ozonabbau nicht quantitativ reproduziert und vorhergesagt werden kann. In der Arktis wird der Ozonabbau von den Modellen in einer Höhe von ca. 21 km um einen Faktor zwei unterschätzt [Woyke, 1998].

Ziel dieser Arbeit ist es, die am Ozonabbau beteiligten Familien  $\text{ClO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  und  $\text{HO}_x$  auf offene Fragen und Unsicherheiten zu untersuchen und so eine Überprüfung der arktischen stratosphärischen Chemie zu ermöglichen.

Eine zentrale Rolle der polaren winterlichen Chemie spielt der ClO-Dimer Zyklus, der in der unteren Stratosphäre wichtigster Abbauzyklus für Ozon ist [Anderson *et al.*, 1991]. Die Reaktionskonstanten wurden bislang nur für ein antarktisches Szenario untersucht [Shindell, 1995], in der Arktis jedoch fehlen solche Vergleiche. Mittels einer Modellstudie des ClO-Tageganges liefert diese Arbeit durch den Vergleich mit zeitlich hochaufgelösten Messungen die Möglichkeit, den ClO-Dimer Zyklus als mögliche Quelle für Fehler mit großen Auswirkungen im Ozonabbau in den Modellen zu untersuchen.

Ein immer noch ungeklärtes Problem ist die drastische Diskrepanz, die sich zwischen gemessenem und modelliertem  $\text{NO}_x$  in der Stratosphäre ergibt [European Commission, 1997]. Das  $\text{NO}_x$ -Defizit Problem wird im Rahmen dieser Arbeit mittels eines ausführlichen Vergleichs von Messungen während des Winters 1994/95 mit einem eindimensionalen Modell untersucht. Der Vergleich der Modellergebnisse mit Messungen sowohl der nahezu gesamten  $\text{NO}_y$ -, wie auch  $\text{Cl}_y$ -Familie erlaubt erstmals eine ausführliche Untersuchung, die die Kopplung zwischen den beiden Familien einschließt.

Innerhalb des polaren Vortex fehlen bislang Messungen von  $\text{HO}_x$ . Die Arbeit liefert durch die ersten Messungen von  $\text{HO}_2$  innerhalb des polaren Vortex und den Vergleich mit Modellen die Möglichkeit, die am Ozonabbau beteiligte dritte Familie  $\text{HO}_x$  auf eventuelle Diskrepanzen zwischen Modell und Messung zu untersuchen. Dafür wurde ein Auswerteverfahren entwickelt, welches die Datenanalyse der im Submillimeterwellenlängenbereich gemessenen relativ schwachen  $\text{HO}_2$ -Linie erlaubt.

Um die Modellstudien durchführen zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Box- und Trajektorienmodell entwickelt, das insbesondere für Sensitivitätsstudien in polaren Gebieten einsetzbar ist. Es wurde deshalb auf eine exakte Berechnung der Photolyseraten auch bei hohen Sonnenzenitwinkeln geachtet und außerdem ein dem aktuellen Stand der Wissenschaft entsprechendes Modell zur Berechnung heterogener Reaktionsgeschwindigkeiten eingebaut.

Im **ersten Teil** der Arbeit werden wichtige Grundlagen bereitgestellt. Im **ersten Kapitel** wird der aktuelle Kenntnisstand der in der Stratosphäre ablaufenden chemischen Prozesse erläutert, sowie die für die Arbeit wichtigen physikalischen Größen erklärt. Im **zweiten Kapitel** werden die Grundlagen des Strahlungstransports und der Inversionstheorie bereitgestellt, die für das Verständnis der im Rahmen der Arbeit durchgeführten Datenanalyse nötig sind. Im **dritten Kapitel** wird ein Überblick über photochemische Modelle gegeben.

Im **zweiten Teil** wird in **Kapitel vier** eine Beschreibung des SUMAS/ASUR-Instrumentes gegeben, mit dem die  $\text{HO}_2$ -Messungen durchgeführt wurden. In **Kapitel fünf** folgt die Erklärung der Datenauswertung von  $\text{HO}_2$ . Es werden die erste Messungen von  $\text{HO}_2$  in der Arktis vorgestellt und mit anderen Messungen aus mittleren Breiten und Modellen verglichen.

Der **dritte Teil** der Arbeit stellt in **Kapitel sechs** eine Beschreibung des im Rahmen dieser Arbeit entwickelnden Modells BRAPHO (BRemen's Atmospheric PHOtochemical model), sowie eine ausführliche Validation durch einen Vergleich mit bereits erprobten Modellen vor. In den folgenden Kapiteln werden wichtige Fragen der arktischen Ozonchemie diskutiert. In **Kapitel sieben** werden die Reaktionsgeschwindigkeiten des in polaren Regionen wichtigen ClO-Dimer Zyklusses, sowie der Einfluß der Reaktionen ClO/BrO auf den Tagesgang von ClO untersucht. In **Kapitel acht** werden ungeklärte Fragen, wie z.B. das  $\text{NO}_x$ -Defizit Problem, mittels eines Modellvergleichs mit einem während des SESAME-Winters 1994/1995 gemessenen Datensatzes von Flugzeug- und Ballonmessungen analysiert.

Im **vierten Teil** der Arbeit werden die Ergebnisse zusammengefaßt und ein Ausblick gegeben.



# Teil I

## Grundlagen



# Kapitel 1

## Chemie und Physik der Stratosphäre

In diesem Kapitel werden die physikalischen und chemischen Grundlagen der Stratosphäre dargestellt. Um die Stratosphäre in die Gesamtheit der Erdatmosphäre einordnen zu können, wird zuerst der vertikale Aufbau der Atmosphäre erläutert. Anschließend werden die für die Arbeit wichtigen dynamischen Größen sowie die in der Stratosphäre ablaufenden chemischen Prozesse erklärt. Eine ausführliche Beschreibung der atmosphärischen Dynamik ist z.B. in Brasseur und Solomon [1984] und Roedel [1994] zu finden. Bekannte Lehrbücher zur Chemie der Atmosphäre sind z.B. Wayne [1991] und Seinfeld und Pandis [1998].

### 1.1 Der vertikale Aufbau der Atmosphäre

Der Druck  $p$  der Atmosphäre nimmt mit steigender Höhe  $z$  nach der barometrischen Höhenformel exponentiell ab:

$$(1.1) \quad p = p_0 \cdot \exp\left(-\int_{z(p_0)}^z \frac{1}{H(z)} dz\right)$$

$H(z) = RT(z)/Mg(z)$  wird als Skalenhöhe bezeichnet, wobei  $R$  die Gaskonstante,  $T(z)$  die Temperatur der Höhe  $z$ ,  $M$  das molare Gewicht der Luft und  $g(z)$  die Erdbeschleunigung ist. Die Skalenhöhe gibt die Höhe an, bei der der Druck auf  $1/e$  seines ursprünglichen Wertes abgefallen ist. Mit einem mittleren molaren Gewicht der Luft von  $M_{Luft} = 28.97 \text{ g/mol}$  ergibt sich für eine näherungsweise von der Höhe unabhängige Temperatur und Erdbeschleunigung eine Skalenhöhe von 7.26 km. Eine Lufthülle mit konstantem Druck  $p_0$  wäre also nur ca. 7 km dick. Die Annahme einer mittleren Luftmasse kann nur in der Homosphäre, der Schicht, in der turbulente Prozesse für eine gute Durchmischung sorgen, gemacht werden. Dies gilt in der Erdatmosphäre für einen Höhenbereich von 0 bis ca. 80 km. In der darüberliegenden Heterosphäre sind die Gase je nach ihrem entsprechenden Molekulargewicht verteilt.

Die Einteilung der Atmosphäre in die verschiedenen Schichten, sowie Druck- und Temperaturverlauf sind in Abbildung 1.1 dargestellt.

Der Temperaturverlauf der Erdatmosphäre ist durch mehrere Prozesse bestimmt. In der

unteren Schicht, der sogenannten Troposphäre, nimmt die Temperatur mit steigender Höhe ab. Durch das atmosphärische Fenster zwischen 400 und 800 nm dringt solare Strahlung bis zum Erdboden vor. Durch Absorption erwärmt sich der Erdboden und gibt die Wärme an die Luft ab. Die erwärmte Luft steigt auf und dehnt sich dabei aus, da der Druck mit der Höhe abnimmt. Durch das Aufsteigen kühlt sich die Luft nahezu linear ab. Je nachdem, ob feuchte oder trockene Luft aufsteigt<sup>1</sup>, schwankt der Temperaturabfall zwischen -5 und -10 K/km. Die Strahlungskühlung durch die Abstrahlung von Wasserdampf im Infraroten führt zu einer Wärmesenke am oberen Rand der Troposphäre. Durch das Zusammenspiel dieser Prozesse ergibt sich der typische Temperaturverlauf in der unteren Schicht der Atmosphäre. Die Troposphäre wird nach oben hin begrenzt durch ein Temperaturminimum, der Tropopause, die in den Tropen bei ca. 17 bis 18 km mit ca. -70 °C, in höheren Breiten bei ca. 9 bis 13 km mit ca. -50 °C liegt.

An die Troposphäre schließt sich die Stratosphäre an, deren Temperaturprofil von der Absorption von UV-Strahlung durch Ozon bestimmt ist. Ozon mit maximalem Mischungsverhältnis zwischen 30 und 35 km absorbiert UV-Strahlung im Bereich zwischen 200 und 320 nm, den sogenannten Hartley-Huggins-Banden. Dieser Erwärmung steht die Abstrahlung thermischer Strahlung hauptsächlich durch CO<sub>2</sub> (15 μm), Ozon (9.6 μm), und Wasserdampf (80 μm) entgegen. Die Stratosphäre wird begrenzt durch ein lokales Temperaturmaximum in ca. 50 km Höhe mit ca. 0 °C, der sogenannten Stratopause.

Darüber schließt sich die Mesosphäre an, in der die Temperatur bis zur Mesopause in ca. 80 km wieder auf einen Wert um die -100 °C absinkt. In diesem Bereich ist nicht mehr genügend Ozon vorhanden, um der Strahlungskühlung im Infraroten entgegenzutreten.

Darüber schließt sich die Thermosphäre an, in der solare Strahlung zwischen 100 und 200 nm von den Hauptbestandteilen der Luft, O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>, absorbiert wird und zur Erwärmung führt. Die Temperatur steigt auf Werte über 1500 K an. Bei Wellenlängen kleiner als 150 nm führt die solare Strahlung außerdem zur Ionisation der Luftmoleküle. Ab einer Höhe von ca. 80 km spricht man deshalb auch von der Ionosphäre.

## 1.2 Dynamische Prozesse und Größen

An dieser Stelle werden kurz die für die Arbeit wichtigen dynamischen Größen und Prozesse erläutert.

### 1.2.1 Potentielle Temperatur

Die potentielle Temperatur ist ein Maß für die Summe an thermischer und potentieller Energie. Sie gibt den Energieinhalt eines Luftpaketes an und ist definiert als die Temperatur, die ein Luftpaket annehmen würde, wenn es adiabatisch, d.h. ohne Wärmeenergie

---

<sup>1</sup>Beim Aufsteigen feuchter Luft wird die Verdampfungswärme des Wassers frei, die der expandierenden Luft zugute kommt und einen Teil des Entzuges an innerer Energie kompensiert.

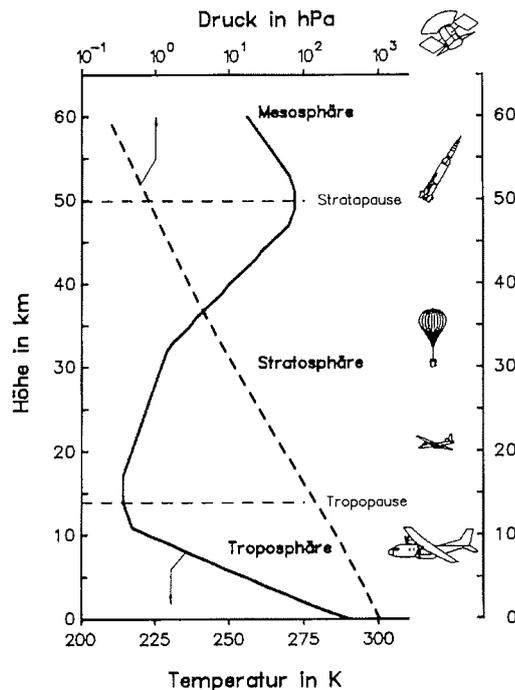


Abbildung 1.1: Temperatur- und Druckverlauf mit der Höhe sowie die sich daraus ergebende Einteilung der Atmosphäre (aus Roeth [1994]).

mit seiner Umgebung auszutauschen, auf den Normaldruck  $p_0$  komprimiert würde:

$$(1.2) \quad \theta = T \cdot \left(\frac{p_0}{p}\right)^\kappa$$

$T$  ist die Temperatur,  $p$  der Druck und  $\kappa = R/c_p$ , wobei  $R$  die Gaskonstante und  $c_p$  die spezifische Wärme bei konstantem Druck ist. Durch adiabatische Verschiebung des Luftpaketes ändert sich demzufolge die potentielle Temperatur nicht, wohl aber Temperatur und Druck. Flächen gleicher potentieller Temperatur werden als Isentropen bezeichnet, da eine eindeutige Beziehung zwischen Entropie und potentieller Temperatur herstellbar ist. Solange keine diabatischen Vorgänge<sup>2</sup> stattfinden, bewegt sich ein Luftpaket auf Flächen gleicher potentieller Temperatur. In der Atmosphäre ist dies auf einer Zeitskala von ca. 10 Tagen der Fall [Bauer *et al.*, 1994; Sparling *et al.*, 1997], so daß die potentielle Temperatur auf dieser Zeitskala oft als Höhenkoordinate verwendet wird.

<sup>2</sup>Diabatische Prozesse sind z.B. das Freiwerden von latenter Wärme bei Verdunstung von Wasserdampf oder die Strahlungswärmung durch UV-Absorption bzw. Strahlungskühlung durch Emission langwelliger Strahlung

### 1.2.2 Polarer Vortex

In der nördlichen und südlichen Hemisphäre bildet sich im Winter und Frühjahr der polare Vortex aus. Sein Zustandekommen ist hauptsächlich auf den großen breitenabhängigen Temperaturgradienten zurückzuführen, da es im Winter, wenn also die polaren Regionen in Dunkelheit liegen, dort zu einer starken Abkühlung kommt. Dieses Abkühlen der Luft hat ihr Absinken zur Folge. Typische Werte für das Absinken in der Nordhemisphäre liegen zwischen 120 und 200 K potentieller Temperatur [Müller *et al.*, 1996]. Durch das Absinken der Luftmassen baut sich eine westliche Strömung mit großen Windgeschwindigkeiten bis 100 m/s auf [Wayne, 1991].

Im Winter ist die stark rotierende Luftmasse relativ abgeschlossen gegen Austausch mit Luft aus mittleren Breiten. Die quantitative Bestimmung der Luftmenge, die sich aus dem Vortex mit der aus mittleren Breiten mischt, ist noch immer eine offene Frage und Teil der zur Zeit stattfindenden Kampagnen (z.B. [THESEO, 1999]). Der Vortex in der Südhemisphäre ist aufgrund der unterschiedlichen Topographie stabiler als der in der Nordhemisphäre. Dadurch kommt es dort zu einer stärkeren Isolation der Luftmassen und zu kälteren Temperaturen.

### 1.2.3 Potentielle Vortizität

Die potentielle Vortizität ist ein Maß für den Drehimpuls eines Luftwirbels, die als wesentlichen Term die Vertikalkomponente des atmosphärischen Drehimpulsvektors enthält. Sie wird abgeleitet aus der absoluten Vortizität  $\zeta$ , die definiert ist als die Wirbelstärke des Windfeldes  $\vec{V}$  in vertikaler Richtung  $z$  ( $x$  und  $y$  sind die horizontalen Komponenten).

$$(1.3) \quad \zeta = (\vec{\nabla} \times \vec{V})_z = \frac{\partial v_y}{\partial x} - \frac{\partial v_x}{\partial y}$$

Die potentielle Vortizität (PV) nach Ertel [1942] berücksichtigt eine thermisch geschichtete Atmosphäre, in der nur adiabatische Prozesse ablaufen dürfen und wird geschrieben als [Holton, 1972]

$$(1.4) \quad PV = -g(\zeta + 2\Omega \sin \Phi) \frac{\partial \theta}{\partial p} \quad ,$$

wobei  $\theta$  die potentielle Temperatur,  $p$  der Druck,  $g$  die Erdbeschleunigung,  $\Omega$  die Winkelgeschwindigkeit der Erde und  $2\Omega \sin \Phi$  der Coriolisparameter ist.

Solange keine diabatischen Prozesse stattfinden, ist die potentielle Vortizität eine Erhaltungsgröße.

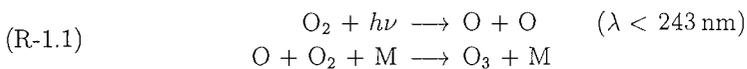
Innerhalb des polaren Vortex sind die PV-Werte hoch, außerhalb niedrig, was eine Möglichkeit bietet, Luft innerhalb des Vortex von Luft außerhalb des Vortex zu unterscheiden. Auf einer isentropen Fläche ist der Gradient am Vortexrand am größten. Der Wirbelrand kann also z.B. durch den größten Gradienten in der PV definiert werden.

Eine Trajektorie, sprich der Weg eines Luftpaketes, kann demzufolge aus PV-Daten abgeleitet werden. Die Luftpakete bewegen sich auf Linien gleicher potentieller Vortizität entlang von isentropen Flächen.

## 1.3 Stratosphärische Chemie

### 1.3.1 Photochemie des Ozons

Die erste Erklärung der Ozonschicht wurde 1930 von Chapman [1930] vorgeschlagen. Der Chapman-Zyklus beruht auf einem Reaktionssystem mit Sauerstoff. Ozon wird dabei durch die Reaktion von atomarem mit molekularem Sauerstoff gebildet,



und durch Photolyse und die Reaktion mit atomarem Sauerstoff wieder zerstört:



M ist dabei ein Stoßpartner, in der Atmosphäre meist  $N_2$  und  $O_2$ . Für die Bildung von Ozon muß also atomarer Sauerstoff zur Verfügung stehen, der in Höhen oberhalb von 20 km durch die Photodissoziation von  $O_2$  entsteht.

Die Summe von O und  $O_3$  wird oft zur Familie des ungeraden Sauerstoffs  $O_x$  zusammengefaßt [Brasseur und Solomon, 1984]. Die Idee beruht darauf, daß durch die Photolyse von Ozon dieses zwar zerstört wird, jedoch durch die Reaktion ein atomarer Sauerstoff entsteht. Dieser wiederum reagiert sehr schnell mit Sauerstoff, um wieder Ozon zu bilden. Atomarer Sauerstoff wird deshalb eine zu Ozon äquivalente Spezies genannt.

Berücksichtigt man ausschließlich den Chapman-Zyklus, so ergäbe sich im photochemischen Gleichgewicht eine Ozonschicht mit einem Konzentrationsmaximum bei ca. 25 km Höhe.

### 1.3.2 Transportprozesse

Desweiteren erwartet man nach dem Chapman-Zyklus, daß in Regionen größter Sonneneinstrahlung, also in den Tropen, auch das Ozonmaximum zu finden ist. Eine globale Verteilung von Ozon als Funktion der Höhe ist in Abbildung 1.2 dargestellt. Aufgrund der allgemeinen Zirkulation in der mittleren Atmosphäre wird permanent Ozon in höhere Breiten und niedrigere Höhen transportiert, wodurch die maximalen Ozonkonzentrationen weit entfernt von den Tropen in hohen Breiten liegen. Die Zeit für den Transport vom Äquator zu den Polen beträgt 3 bis 4 Monate. Am Äquator befindet sich das Maximum in einer Höhe von 25 km, über den Polen zwischen 15 und 20 km. In Höhen oberhalb 35 km ist die Lebensdauer von Ozon so klein, daß Transportprozesse keine Rolle mehr spielen und die Ozonkonzentration lokal bestimmt wird. Ozon befindet sich hier im photochemischen Gleichgewicht [Seinfeld und Pandis, 1998].

### 1.3.3 Katalytische Zyklen

Modelle, die die globale Zirkulation, aber nur den Chapman-Zyklus berücksichtigen, überschätzen die Ozonkonzentration um bis zu 30%. Die Idee eines katalytischen  $HO_x$ -

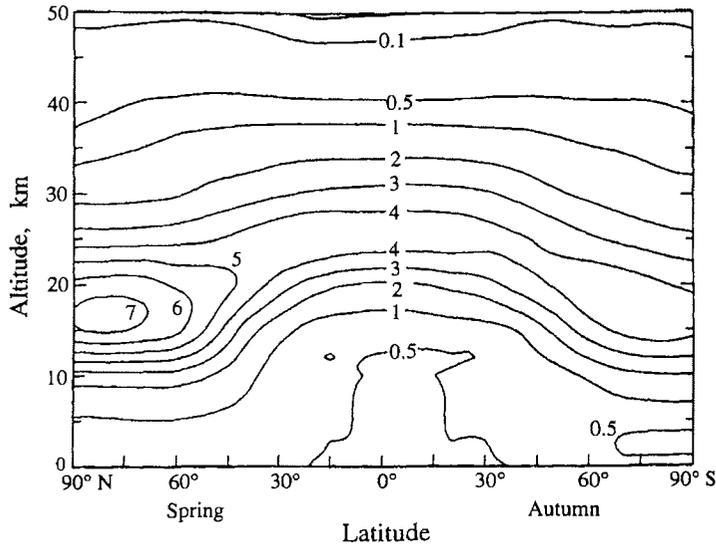
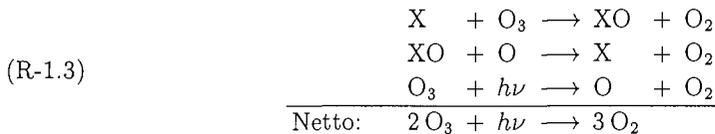


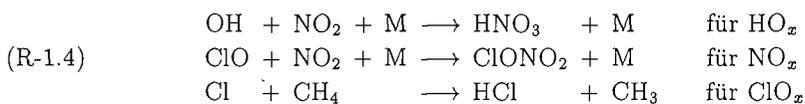
Abbildung 1.2: Zonal gemittelte globale Ozonverteilung (Einheit  $10^{12}$  Moleküle  $\text{cm}^{-3}$ ) als Funktion der Höhe (aus Seinfeld und Pandis [1998]).

Zyklus wurde erstmals von Bates und Nicolet [1950] vorgeschlagen. Der entscheidende Durchbruch gelang mit der Arbeit von Crutzen [1970], für die er zusammen mit Molina 1995 den Nobelpreis erhielt. In der Arbeit wurde die Rolle der Stickstoffoxyde in der Stratosphäre herausgestellt. Der katalytische  $\text{NO}_x$ -Zyklus ist unterhalb von 40 km maßgeblich für den Ozonabbau verantwortlich. Folgearbeiten erklärten die Rolle der Chlorverbindungen [Stolarski und Cicerone, 1974; Molina und Rowland, 1974].

Katalytische Zyklen sind von der Form



wobei der Katalysator  $\text{X}=\text{H}, \text{OH}, \text{NO}, \text{Cl}$  oder  $\text{Br}$  dabei nicht verbraucht wird. Ein einziges Radikal  $\text{X}$  kann deshalb viele Ozonmoleküle zerstören, bevor es durch eine andere Reaktion gestoppt wird. Die wichtigsten Reaktionen, die die katalytischen Zyklen abbrechen, indem die Radikale  $\text{X}$  in Reservoirgasen gebunden werden, sind:



Die Wichtigkeit der einzelnen Zyklen in Abhängigkeit von der Höhe für ein Szenario in mittleren Breiten ist in Abbildung 1.3 dargestellt. Es gibt jedoch noch andere wichtige

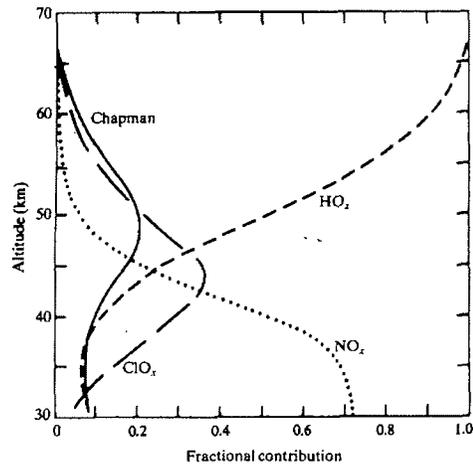
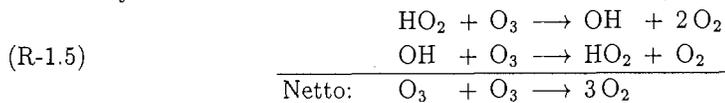


Abbildung 1.3: Anteil des Chapman,  $\text{HO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  und  $\text{ClO}_x$  Zyklus an der Verlustrate an ungeradem Sauerstoff als Funktion der Höhe für ein Szenario in mittleren Breiten (aus WMO [1985]).

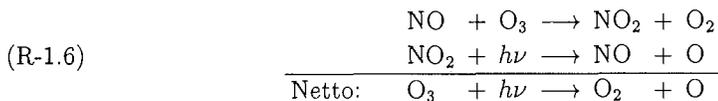
Zyklen, die nicht in das eben genannte Schema passen. In der unteren Stratosphäre ist z.B. der Zyklus



wichtig, da er keinen atomaren Sauerstoff benötigt, dessen Konzentration in diesen Höhen sehr niedrig ist. Er trägt hier zu 30 bis 50% zum Ozonabbau bei [Seinfeld und Pandis, 1998].

Desweiteren wichtig sind sogenannte *Null- und Halte-Zyklen*.

Unter *Null-Zyklen* versteht man solche, die X und XO austauschen, dabei jedoch keinen ungeraden Sauerstoff in geraden umwandeln, z.B.



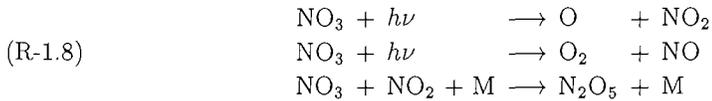
Sie sind nur insofern wichtig, daß an ihnen teilnehmende Radikale nicht zum Zerstören von Ozon zur Verfügung stehen.

*Halte-Zyklen* sind Zyklen, bei denen die Radikale nur vorübergehend gebunden sind, jedoch durch andere Reaktionen wieder freigesetzt werden können. Ein Beispiel ist das

temporäre Reservoirgas  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Damit  $\text{N}_2\text{O}_5$  entstehen kann, muß zunächst  $\text{NO}_3$  gebildet werden, was durch die Reaktion von  $\text{NO}_2$  mit  $\text{O}_3$  geschieht:

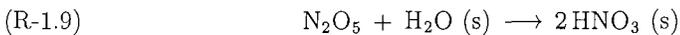


$\text{NO}_3$  hat dann mehrere Möglichkeiten zu reagieren:



$\text{N}_2\text{O}_5$  kann nun durch Photolyse oder thermisch wieder in  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}_3$  zerfallen. Die typische Lebensdauer von  $\text{N}_2\text{O}_5$  in einer Höhe von 40 km ist in der Größenordnung von Stunden, die in 30 km in der Größenordnung von Tagen, da  $\text{N}_2\text{O}_5$  im Bereich von 200 bis 400 nm mit dem Bereich der Ozonabsorption überlappt und somit die Lebensdauer von der darüberliegenden Ozonsäule abhängig ist.

Außerdem ist bei Anwesenheit von Aerosolen die Hydrolyse von  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,



wichtig.  $\text{H}_2\text{O} (\text{s})$  steht für ein Wassermolekül auf der Oberfläche von Teilchen. Die entsprechende Reaktion in der Gasphase hingegen ist sehr langsam.

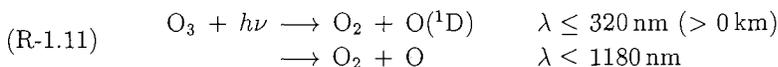
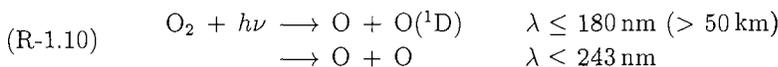
Auch gekoppelte Zyklen zwischen den einzelnen Familien sind von Bedeutung. Für eine ausführliche Erörterung aller wichtigen katalytischen Zyklen sei auf Seinfeld und Pandis [1998] und Wayne [1991] verwiesen, für deren unterschiedliche Bedeutung an der Ozonzerstörung auf Lary [1997].

### 1.3.4 Quellgase

Im folgenden Kapitel sollen kurz die Quellen von  $\text{O}_x$ ,  $\text{HO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{ClO}_x$  und  $\text{BrO}_x$  dargestellt werden.

- $\text{O}_x = \text{O} + \text{O}({}^1\text{D}) + \text{O}_3$

Ungerader Sauerstoff ( $\text{O}$  und  $\text{O}_3$ ) wird zusammengefaßt zur Familie  $\text{O}_x$ . Die einzige Quelle für  $\text{O}_x$  in der Stratosphäre ist  $\text{O}_2$ . Durch Photolyse von Sauerstoff und Ozon entsteht sowohl atomarer Sauerstoff im Grundzustand  $\text{O}$ , als auch angeregter atomarer Sauerstoff  $\text{O}({}^1\text{D})$ :



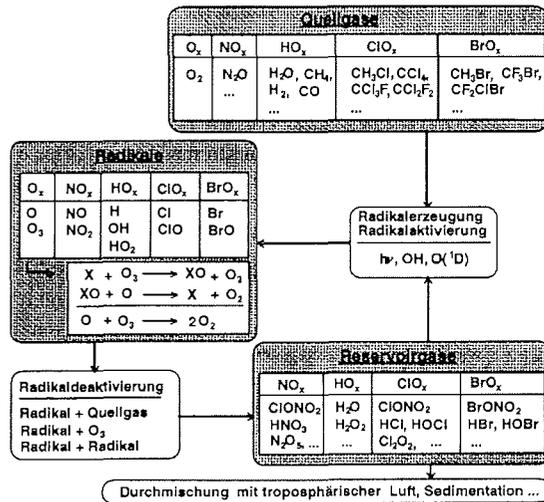
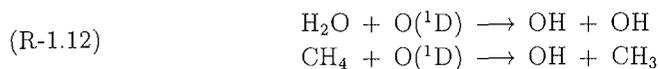


Abbildung 1.4: Zusammenspiel zwischen Quell- und Reservoirgasen, sowie Radikalen (aus Urban [1998]).

Atomarer Sauerstoff im angeregten Zustand entsteht außerdem durch die Photolyse von N<sub>2</sub>O. Atomarer Sauerstoff im Grundzustand ist ein Photodissoziationsprodukt vieler Photolysereaktionen (NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, ClOO, OCIO) und entsteht desweiteren bei der Quenchingreaktion von O(<sup>1</sup>D), bei der das angeregte Sauerstoffatom seine Energie durch Stöße mit einem Partner M (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) abgibt und in den Grundzustand zurückkehrt.

• **HO<sub>x</sub> = H + OH + HO<sub>2</sub>**

Die Hauptquellen von OH-Radikalen in der Stratosphäre sind die Reaktionen von Wasser und Methan mit O(<sup>1</sup>D):

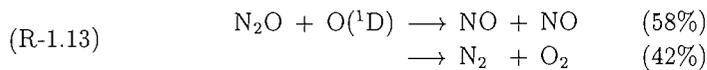


Die erste Reaktion von R-1.12 ist die Quelle von OH in der Troposphäre, in der unteren Stratosphäre sind beide Reaktionen wichtig.

CH<sub>4</sub> wird an der Erdoberfläche produziert und in die Stratosphäre transportiert. Aufgrund der niedrigen Temperatur in der Tropopause friert das meiste Wasser aus der Troposphäre aus, so daß nur ca. die Hälfte des stratosphärischen Wassers aus der Troposphäre kommt. Die andere Hälfte des Wasseranteils entsteht durch die Oxydation von Methan. Typische Wasserkonzentrationen liegen bei 3-6 ppm, die Summe von CH<sub>4</sub> und zwei H<sub>2</sub>O-Molekülen um die 7 ppm.

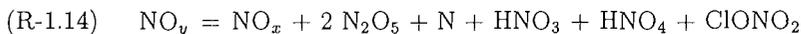
- $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{NO}_3$

Stratosphärische  $\text{NO}_x$  entsteht hauptsächlich durch das in der Troposphäre meist durch natürliche Prozesse erzeugte  $\text{N}_2\text{O}$ .  $\text{N}_2\text{O}$  ist chemisch sehr stabil und hat deshalb eine hohe Lebensdauer, was ihm ermöglicht, in die Stratosphäre vorzudringen. Es absorbiert Licht zwischen 173 und 240 nm [DeMore *et al.*, 1997] und kann deshalb nur in hohen Höhen photolytisch gespalten werden. Ungefähr 90% des gesamten  $\text{N}_2\text{O}$  in der Stratosphäre wird durch Photolyse zerstört und es entsteht  $\text{N}_2$  und  $\text{O}(^1\text{D})$ . Das übrige  $\text{N}_2\text{O}$  reagiert mit  $\text{O}(^1\text{D})$  zu



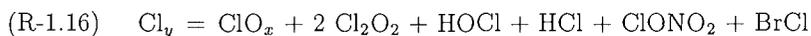
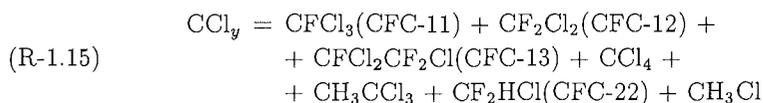
Der erste Zerfallskanal stellt die Hauptquelle von  $\text{NO}_x$  in der Stratosphäre dar. Ein geringer Beitrag von  $\text{NO}$  entsteht außerdem durch die Ionisation von  $\text{N}_2$ . Es ist jedoch unwahrscheinlich, daß ein großer Beitrag von  $\text{NO}$  aus hohen Höhen in die Stratosphäre gelangt.

$\text{NO}_2$  wird tagsüber rasch photolysiert, so daß das meiste  $\text{NO}_x$  während des Tages in der Form von  $\text{NO}$  vorliegt. In der Nacht wird  $\text{NO}_2$  dann über die Reaktionen von  $\text{NO}$  mit  $\text{O}_3$ ,  $\text{HO}_2$  und  $\text{ClO}$  zurückgebildet. Der gesamte anorganische Stickstoff in der Stratosphäre wird zusammengefaßt zur Familie  $\text{NO}_y$ :



- $\text{ClO}_x = \text{Cl} + \text{ClO} + 2\text{Cl}_2 + 2\text{Cl}_2\text{O}_2$ :

Die einzige natürliche Quelle von  $\text{ClO}_x$  ist Methylchlorid ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ), das hauptsächlich von Ozeanen emittiert wird. Ein Vulkanausbruch bildet eine Ausnahme, da dann Chlor auch in der Form von  $\text{HCl}$  in die Stratosphäre gelangen kann. Der natürliche Beitrag an Chlor in der Stratosphäre liegt bei weniger als 20% [WMO, 1995]. Die Hauptquelle von Chlor in der Stratosphäre ist anthropogenen Ursprungs, nämlich die Photolyse von FCKWs<sup>3</sup>. Das gesamte organische Chlor wird zusammengefaßt zur Familie  $\text{CCl}_y$ , das anorganische zu  $\text{Cl}_y$ :



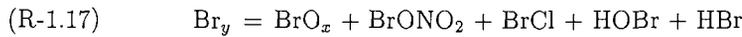
- $\text{BrO}_x = \text{Br} + \text{BrO}$

Die natürlichen Quellen von Brom in der Stratosphäre sind Methylbromid ( $\text{CH}_3\text{Br}$ ), das hauptsächlich von den Meeren emittiert wird, aber auch in der Landwirtschaft als Pilzbekämpfungsmittel und bei Biomassenverbrennung entsteht (ca. 6.5 ppt),

---

<sup>3</sup>Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe

$\text{CH}_2\text{Br}_2$  mit ca. 2.5 ppt und Bromoform, das hauptsächlich in polaren Regionen entsteht, da es von Eisalgen produziert wird (ca. 1 ppt). Anthropogene Quellen sind vor allem bromierte Kohlenwasserstoffe (Halone). Der natürliche Beitrag an Brom in der Stratosphäre beträgt also ca. 10 ppt, der aus anthropogenen Quellen ungefähr gleich viel, so daß momentan der Bromgehalt der Stratosphäre auf maximal 20 ppt geschätzt wird. Durch Oxydations- und Photolyseprozesse entsteht  $\text{BrO}_x$ . Das gesamte anorganische Brom der Stratosphäre wird zusammengefaßt zur Familie  $\text{Br}_y$ :



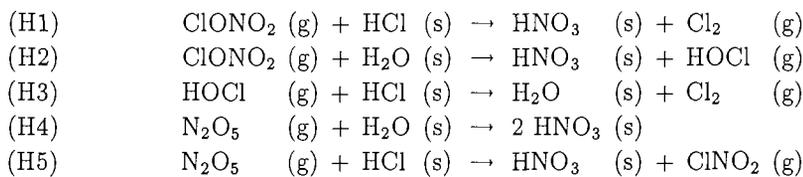
Das Zusammenspiel zwischen Reservoir- und Quellgasen sowie der Radikale ist in Abbildung 1.4 zu sehen.

### 1.3.5 Gestörte Chemie in polaren Regionen

In den polaren Gebieten ändert sich die Situation im Winter drastisch. Wie in Kapitel 1.2.2 beschrieben, bildet sich im Winter über den Polen ein Vortex aus, indem aufgrund der Dunkelheit und der damit verbundenen Strahlungskühlung sowie der Isolation der Luftmassen extrem tiefe Temperaturen vorherrschen können. Diese tiefen Temperaturen begünstigen die Bildung von PSCs (*Polar Stratospheric Clouds*). Auf diesen Aerosolen können nun heterogene Reaktionen ablaufen, die wesentlich schneller als die entsprechenden Gasphasenreaktionen sind. Eine genaue Beschreibung der heterogenen Reaktionen und der PSCs ist in Kapitel 3.4 zu finden.

#### Chloraktivierung

Die heterogenen Reaktionen können innerhalb weniger Tage zu einer kompletten Freisetzung von aktivem Chlor ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HOCl}$ ,  $\text{ClONO}_2$ ) aus den Reservoirgasen von Chlor ( $\text{ClONO}_2$ ,  $\text{HOCl}$ ,  $\text{HCl}$ ) führen [Newman *et al.*, 1993]. Dabei reagieren Moleküle in der Gasphase ( $\text{ClONO}_2$ ,  $\text{HOCl}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ) mit in Aerosolen gelösten Stoffen ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) zu aktiven Chlorverbindungen in der Gasphase und in Aerosolen gebundenes  $\text{HNO}_3$  bzw.  $\text{H}_2\text{O}$ . Man spricht von einer Vorkonditionierung.



(g) bedeutet dabei, daß sich das jeweilige Molekül in der Gasphase, (s) in der flüssigen oder festen Phase befindet.

Reaktion (H4) enthält zwar keine Chlorspezies, hat aber Einfluß auf die Partitionierung von Chlor in der Stratosphäre, da es  $\text{N}_2\text{O}_5$  während der Polarnacht in  $\text{HNO}_3$  umwandelt.

Das so verlorene  $\text{N}_2\text{O}_5$  kann nicht mehr zu  $\text{NO}_2$  photolytisiert werden, was durch die Reaktion mit  $\text{ClO}$  der Chloraktivierung durch die Bildung von  $\text{ClONO}_2$  entgegensteuern würde.

Sobald die ersten Sonnenstrahlen die polaren Gebiete erreichen, werden die Chlorprodukte  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HOCl}$  und  $\text{ClNO}_2$  photolytisiert und es entstehen  $\text{ClO}$  und  $\text{Cl}$ , die dann durch katalytische Zyklen effektiv Ozon abbauen. Abgebrochen wird der Ozonabbau in der sogenannten Erholungsphase nach Aufbruch des Vortex im Frühjahr, in der das aktive Chlor langsam wieder in seine Reservogase umgewandelt wird. Der Schematische Ablauf der zeitlichen Entwicklung der stratosphärischen Chlorchemie im polaren Winter ist in Abbildung 1.5 zu sehen.

### Bromaktivierung

Es wurde lange Zeit angenommen, daß heterogene Bromverbindungen keine Rolle spielen, da die Reservogase  $\text{HBr}$  und  $\text{BrONO}_2$  unter stratosphärischen Bedingungen sehr leicht photolytisiert werden und somit fast das gesamte Brom in der Form von aktivem Brom ( $\text{Br}$  und  $\text{BrO}$ ) vorliegt. Es wurde dabei vermutet, daß das größte Reservoir von Brom während der Nacht  $\text{BrONO}_2$  ist [Toohey *et al.*, 1990]. Führt man die Hydrolyse von  $\text{BrONO}_2$  ein, so könnte auch nachts Brom in  $\text{HOBr}$  konvertiert werden. Es gibt auch Bedingungen, z.B. in der Dunkelheit, in der die folgenden heterogenen Reaktionen durch die Aktivierung von Brom eine wichtige Rolle spielen können [Hanson und Ravishankara, 1995; Hanson *et al.*, 1996; Lary *et al.*, 1996]:

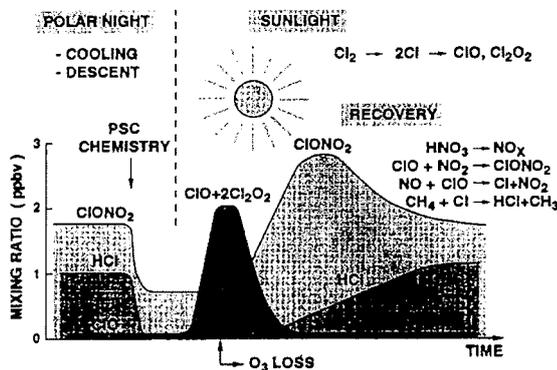
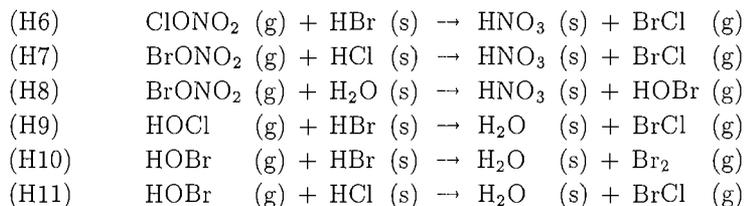
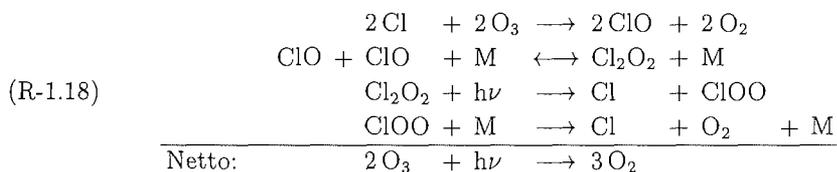


Abbildung 1.5: Zeitliche Entwicklung der stratosphärischen Chlorchemie im arktischen Winter (aus Webster *et al.* [1993]).



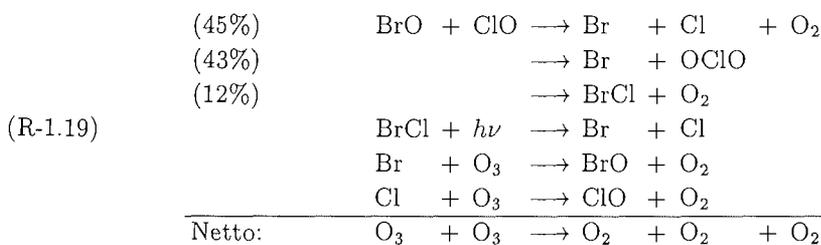
### Katalytische Zyklen im polaren Vortex

Da die Sonnenzenitwinkel in hohen Breiten im Winter und Spätwinter noch relativ hoch sind und somit die Konzentration von atomarem Sauerstoff in der unteren Stratosphäre gering ist, sind die in Kapitel 1.3.3 aufgeführten katalytischen Zyklen im polaren Winter nicht von großer Bedeutung für den Ozonabbau. Aufgrund der erhöhten ClO-Konzentrationen und der tiefen Temperaturen innerhalb des Vortex ist vielmehr der von [Molina und Molina, 1987] vorgeschlagene ClO-Dimer Zyklus wichtig [Anderson *et al.*, 1991]:



Eine ausführliche Beschreibung des ClO-Dimer Mechanismus erfolgt in Kapitel 7.

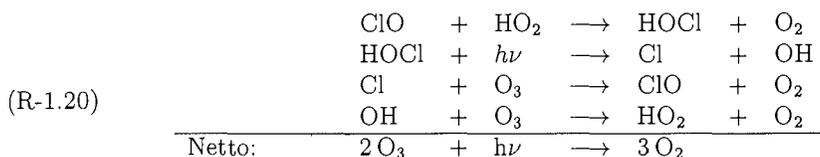
Eine weitere wichtige Rolle für den Ozonabbau im polaren Vortex spielt der Zyklus von ClO mit BrO, der ca. 5-10% beiträgt [McElroy *et al.*, 1986]:



Die Reaktion von ClO mit BrO bietet drei Zerfallskanäle. Der zweite Kanal ist die bislang einzige bekannte Quelle für die Bildung von OClO in der Stratosphäre. OClO wird zu ClO und O photolysiert und bildet also wieder ungeraden Sauerstoff, weshalb die Reaktion nicht zum Ozonabbau beiträgt und im Zyklus nicht mehr aufgeführt wird.

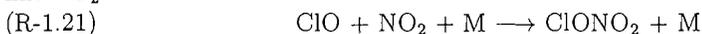
Weiterhin liefert der HOCl-Zyklus in polaren Regionen einen Beitrag zum Ozonabbau

[Solomon *et al.*, 1986]:



### Denitrifizierung und Dehydration

Weitere, mit der Bildung von PSCs zusammenhängende wichtige Prozesse sind Denitrifizierung und Dehydration. Sie treten dann ein, wenn mit  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  angereicherte PSC-Teilchen so groß werden ( $>5 \mu\text{m}$ ), daß sie aufgrund von Gravitation ausfallen und eine Umverteilung von  $\text{NO}_y$  und  $\text{H}_2\text{O}$  bewirken.  $\text{NO}_y$  und  $\text{H}_2\text{O}$  werden dann der Stratosphäre entzogen, wodurch weniger  $\text{NO}_x$  und  $\text{HO}_x$  zur Verfügung stehen. Die wichtigste Reaktion, die aktives Chlor in Reservoorgase umwandelt, ist aber die Reaktion von ClO mit  $\text{NO}_2$



Wird also  $\text{NO}_2$  entfernt, so kann auch weniger ClO in  $\text{ClONO}_2$  übergeführt werden. Dieses ClO kann weiterhin Ozon abbauen. Denitrifizierung und Dehydration sind aufgrund von tieferen Temperaturen und länger anhaltenden tiefen Temperaturen in der Antarktis häufiger und stärker als in der Arktis. Denitrifizierung wird allerdings sowohl in der Antarktis [Fahey *et al.*, 1990] als auch in der Arktis [Fischer *et al.*, 1997; Sugita *et al.*, 1998] beobachtet.

### 1.3.6 Ozontrends

Der Ozonabbau in der Antarktis ist aufgrund des dort stabiler ausgeprägten Vortex (siehe Kapitel 1.2.2) und der damit verbundenen tieferen Temperaturen sowie der in der Antarktis stärker stattfindenden Denitrifizierung größer als der in der Arktis.

Seit der Entdeckung des Ozonlochs 1985 [Farman *et al.*, 1985] wurden im Oktober jährlich starke Ozonverluste über der Antarktis beobachtet. Der Ozonverlust erstreckt sich dabei über den gesamten antarktischen Kontinent [Stolarski *et al.*, 1986]. 1985 wurden ca. 30% Ozonverlust registriert, inzwischen fehlen bis zu 70% des Gesamtzons [Johnson *et al.*, 1994]. Ozongesamtsäulen von weniger als  $100 \text{DU}^4$  wurden beobachtet [NOAA, 1993]. Dieser extrem starke Ozonverlust steht mit dem Ausbruch des Mt. Pinatubo im Jahre 1991 in Verbindung.

Auch in mittleren Breiten wurde ein sinkender Ozontrend registriert. Im Zeitraum zwischen 1974 bis 1994 wurde eine Abnahme von 4-5% pro Dekade beobachtet [WMO, 1995].

<sup>4</sup>Die Ozonsäulen werden in Dobsonheiten (DU) angegeben. 100 DU entsprechen einer Säulenhöhe von 1 mm bei Standard-Druck und -Temperatur.

In der Arktis wurde erstmals 1989 [Hofmann *et al.*, 1989] Ozonzerstörung beobachtet. Auch hier ist ein steigender Trend des Ozonverlustes registriert worden. Die Ozonabbauraten erreichten im Winter 1991/92 mit ca. 1% pro Tag ähnliche Größenordnungen wie die in der Antarktis [Rex, 1993]. Im Winter 1995/96 wurden besonders hohe Ozonverluste registriert [Müller *et al.*, 1997].

Da der Anteil von Chlor- und Bromverbindungen nach dem Montrealer Protokoll 1987 und seinen Verbesserungen ungefähr im Jahre 2000 seinen Höchststand erreicht, wird erwartet, daß auch dann der Ozonabbau langsam zurückgehen kann. Dennoch bleiben viele Fragen offen. Es ist z.B. nicht geklärt, warum die Temperatur in den letzten Wintern in der Arktis sehr tief waren und somit einen starken Ozonabbau ermöglichten. Dies kann mit einer natürlichen Schwankung zusammenhängen. Es kann aber auch sein, daß die niedrigeren Ozonwerte weniger UV-Strahlung absorbieren konnten und die Temperaturen deshalb so niedrig waren. Wäre das der Fall, so könnte man tatsächlich eine Erholung der Ozonschicht erwarten. Eine weitere Möglichkeit wäre das Ansteigen von Treibhausgasen wie z.B. CO<sub>2</sub>. Diese könnten mehr thermische Strahlung in den Weltraum abstrahlen, was eine Kühlung der Stratosphäre zur Folge hätte. Wäre dies der Fall, so könnte man keine baldige Erholung der Stratosphäre erwarten [Stolarski, 1997].



# Kapitel 2

## Strahlungstransport und Inversionsverfahren

In Teil II der Arbeit werden mittels eines Radiometers im Submillimeterwellenlängenbereich aufgenommene Spektren analysiert. An dieser Stelle werden die Grundlagen, die für eine solche Auswertung benötigt werden, bereit gestellt. In Kapitel 2.1 wird ein Überblick über die elektromagnetische Strahlung, wie sie von einem schwarzen Körper und auch näherungsweise von der Sonne und der Erde abgestrahlt werden, gegeben. Die Modellierung und Lösung des Strahlungsfeldes innerhalb der Erdatmosphäre wird in Kapitel 2.2 durch die Formulierung der Strahlungstransportgleichung erläutert. Kapitel 2.3 schließlich beschäftigt sich mit der Theorie des Inversionsverfahrens, die angewandt wird, um aus den gemessenen Spektren z.B. Volumenmischungsverhältnisse (VMR) der im Spektrum emittierenden Spurengase zu ermitteln. Eine ausführliche Beschreibung des Strahlungstransportes in der Atmosphäre ist z.B. in Liou [1980] zu finden. Die Inversionstheorie, wie sie hier dargestellt wird, ist hauptsächlich Rodgers [1976] und Rodgers [1990] entnommen.

### 2.1 Elektromagnetische Strahlung

Die Strahlung eines Schwarzkörpers ist von der Temperatur  $T$  und der Frequenz  $\nu$  abhängig und wird durch die Planck-Funktion

$$(2.1) \quad B_\nu(T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{\exp(\frac{h\nu}{kT}) - 1}$$

beschrieben, wobei  $B_\nu(T)$  die Dimension [ $W m^{-2} Hz^{-1} sr^{-1}$ ] besitzt. Dabei ist  $h$  die Planck-Konstante,  $k$  die Boltzmann-Konstante und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit. Die Frequenz der maximalen Strahlungsenergie ist direkt proportional zur Temperatur. Dieses folgt unmittelbar aus der Ableitung der Planck-Funktion nach der Frequenz (Wien'sches Verschiebungsgesetz):

$$(2.2) \quad \nu_{max} = 0.941 \frac{3k}{h} T.$$

Für die Sonne mit einer Temperatur von ca. 6000 K ergibt sich dadurch eine spektrale Energieverteilung im Wellenlängenbereich von ca. 1 bis 3500 nm und einem Frequenzmaximum im sichtbaren Bereich bei  $\lambda_{max} \approx 480$  nm. Die aufgenommene Energie wird von der Erdatmosphäre entsprechend der niedrigeren Temperatur von ca. 300 K im Wellenlängenbereich zwischen ca. 8 bis 13  $\mu\text{m}$  wieder abgegeben. Das Maximum liegt im Infraroten bei  $\lambda_{max} \approx 9660$  nm. Die Einteilung des elektromagnetischen Spektrums in die verschiedenen Spektralbereiche ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Zusätzlich sieht man im unteren Teil der Abbildung eine schematische Darstellung der Transmission über den gesamten Frequenzbereich. Deutlich erkennbar sind die atmosphärischen Fenster im Sichtbaren und im thermischen Infrarot (ca. 10  $\mu\text{m}$ ).

Ist  $(h\nu/kT) \ll 1$  so gilt für das Plancksche Strahlungsgesetz die Rayleigh-Jeans-Näherung, da sich die Exponentialfunktion nähern läßt durch:

$$(2.3) \quad \exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) \simeq 1 + \frac{h\nu}{kT}$$

Eingesetzt in Gleichung 2.1 ergibt sich für die Verteilung der spektralen Strahlungsenergie

$$(2.4) \quad B_\nu(T) \simeq \frac{2\nu^2 k}{c^2} T$$

Die Strahlungsenergie ist demnach proportional zur Temperatur, und es kann statt der gemessenen spektralen Leistung eine Helligkeitstemperatur  $T_B$  angegeben werden:

$$(2.5) \quad T_B = \frac{c^2}{2\nu^2 k} B_\nu(T)$$

Die Rayleigh-Jeans-Näherung ist bei einer durchschnittlichen Temperatur von 300 K auf der Erde ab einer Wellenlänge von ca. 1 mm (300 GHz) gültig. Es ist jedoch trotzdem allgemein üblich, die spektrale Leistung in Helligkeitstemperaturen anzugeben, auch wenn die Rayleigh-Jeans-Approximation nicht mehr gilt. Die Helligkeitstemperatur wird dann analog zu Gleichung 2.5 definiert, wobei  $B_\nu(T)$  die Planck-Funktion aus Gleichung 2.1 ist.

## 2.2 Die Strahlungstransportgleichung

Das Strahlungsfeld innerhalb der Atmosphäre wird beschrieben durch die Radianz  $I$ . Sie ist ein Maß für die Lichtenergie  $dE$ , die auf eine Oberfläche  $dA$  pro Zeiteinheit  $dt$ , Wellenlänge  $d\lambda$  und Raumwinkelement  $d\Omega$ , aufgespannt durch den Polarwinkel  $\theta$  bzw. durch dessen Kosinus  $\mu$  und den Azimutwinkel  $\phi$ , trifft:

$$(2.6) \quad I(\lambda, \theta, \phi) = dE / (dA dt d\lambda d\Omega)$$

Ihre Einheit ist  $[\text{W m}^{-2} \text{sr}^{-1} \text{nm}^{-1}]$  bzw.  $[\text{Photonen s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{sr}^{-1} \text{nm}^{-1}]$ . Sie ist nicht zu verwechseln mit der Irradianz, die den Energiefluß pro Fläche und Zeit angibt (Einheit  $[\text{W}$

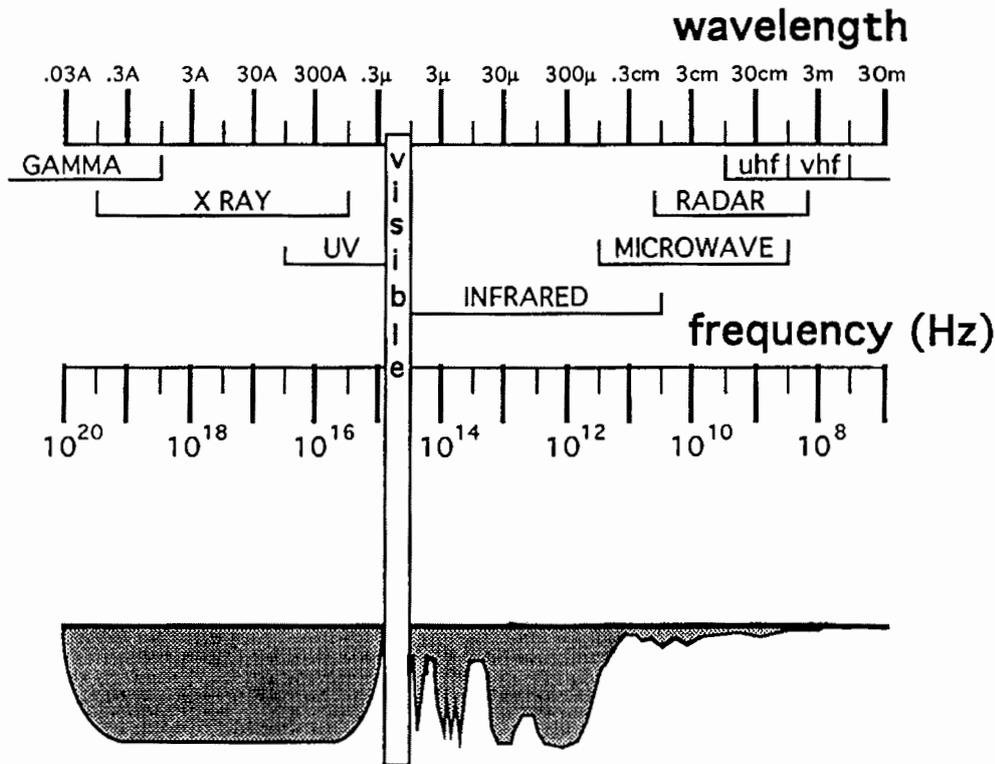


Abbildung 2.1: Einteilung des elektromagnetischen Spektrums und schematische Darstellung der atmosphärischen Transmission.

m<sup>-2</sup>]). Die Strahlungstransportgleichung im thermodynamischen Gleichgewicht beschreibt die infinitesimale Änderung der Intensität  $dI$  entlang einer infinitesimalen Strecke  $dz$  und lässt sich allgemein schreiben als [Liou, 1980]:

$$(2.7) \quad \mu \frac{dI(z, \mu, \phi)}{dz} = -\sigma_e (I(z, \mu, \phi) + \epsilon(z, \mu, \phi)) .$$

Die Quellfunktion  $\epsilon(z, \mu, \phi)$  ist definiert als:

$$(2.8) \quad \epsilon(z, \mu, \phi) = (1 - \tilde{\omega}) B_\nu(T) + \frac{\tilde{\omega}}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 p(z, \mu, \phi, \mu', \phi') I(z, \mu', \phi') d\mu' d\phi' ,$$

wobei die Einfachstreueralbedo das Verhältnis von Streuung  $\sigma_s$  und gesamter Extinktion  $\sigma_e$  beschreibt:

$$(2.9) \quad \tilde{\omega} = \frac{\sigma_s}{\sigma_e}$$

Der Extinktionskoeffizient setzt sich zusammen aus der Summe des Absorptionskoeffizienten  $\sigma_a(z)$  und dem Streukoeffizienten  $\sigma_s(z)$ :

$$(2.10) \quad \sigma_e(z) = \sigma_a(z) + \sigma_s(z)$$

Der erste Term von Gleichung 2.7 beschreibt also die Abschwächung der Strahlung durch Absorption oder Streuung und der zweite Term beschreibt die Zunahme an Photonen durch Emission bzw. Streuung. Ist der Quellterm null, so geht die Gleichung über in das Lambert-Beer-Gesetz.

### 2.2.1 Der Absorptionskoeffizient

Absorption findet statt, wenn ein Photon einer bestimmten Energie von einem Molekül aufgenommen wird und dieses Molekül in einen angeregten Zustand versetzt. Der Absorptionskoeffizient beschreibt die Wechselwirkung der einfallenden elektromagnetischen Strahlung mit einem Molekül. Für einen einzelnen Übergang der Frequenz  $\nu_{ij}$  vom Niveau  $i$  nach  $j$  ist der Absorptionskoeffizient  $\alpha_{\nu_{ij}}$  mit Einheit  $[\text{cm}^{-1}]$  gegeben durch:

$$(2.11) \quad \alpha_{\nu_{ij}} = N \sigma(\nu_{ij}, T) S(\nu_{ij}, P, T)$$

$N$  ist die Teilchenzahldichte mit der Einheit  $[\text{Teilchen cm}^{-3}]$ ,  $\sigma$  der Absorptionsquerschnitt mit Einheit  $[\text{cm}^2 \text{ Teilchen}^{-1}]$  und  $S$  eine Linienformfunktion. Diese Größen sollen im folgenden erklärt werden.

#### Teilchenzahldichte

Mit Hilfe der idealen Gasgleichung  $pV = nkT$  läßt sich die Teilchenzahldichte  $N$  in Volumenmischungsverhältnis (VMR) umrechnen, wobei das Volumenmischungsverhältnis eines Spurengases definiert wird aus dem Quotienten des Partialdrucks  $p_{\text{partial}}$  und des Gesamtdrucks  $p_{\text{ges}}$ :

$$(2.12) \quad \text{VMR} = \frac{p_{\text{partial}}}{p_{\text{ges}}}$$

Für die Teilchendichte  $N$  ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$(2.13) \quad N = \frac{n}{V} = \frac{p_{\text{partial}}}{kT} = \frac{\text{VMR} \cdot p_{\text{ges}}}{kT}$$

Demnach ist der Absorptionskoeffizient nach Gleichung 2.11 und 2.13 proportional zum VMR.

#### Absorptionsquerschnitt

Der Absorptionsquerschnitt  $\sigma(\nu_{ij}, T)$  ist druckunabhängig und beschreibt die Liniestärke. Er ist nach Waters [1976] gegeben durch:

$$(2.14) \quad \sigma(\nu_{ij}, T) = \frac{8\pi^3 \nu_{ij} \mu^2}{3hc} \frac{1}{Q} \left( e^{-\frac{E_i}{kT}} - e^{-\frac{E_j}{kT}} \right) g_j |\Phi_{ij}|^2$$

Dabei ist  $\mu$  der Betrag des Dipolmomentes,  $E_i$  bzw.  $E_j$  das untere bzw. obere Energieniveau und  $g_j$  das statistische Gewicht des unteren Zustandes.  $Q = \sum_i \xi_i \exp(-E_i/kT)$  ist die Zustandssumme, wobei  $\xi_i$  der Entartungsgrad des  $i$ -ten Niveaus ist. Die Zustandssumme kann laut Gordy und Cook [1970] als Produkt der elektronischen, der vibratorischen und der rotatorischen Zustandssummen geschrieben werden.  $1/Q(\exp(-E_i/kT) - \exp(-E_j/kT))$  ist die Differenz zwischen den Besetzungen des oberen und des unteren Zustandes und  $\Phi_{ij}$  ist ein Matrixelement, das die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen dem Übergang von  $i$  nach  $j$  angibt. Der Absorptionsquerschnitt hängt nur von den quantenmechanischen Parametern eines Moleküls und von der Temperatur ab. Für die einzelnen Moleküle und Übergänge sind diese Werte in Tabellen wie z.B. Pickett *et al.* [1985] aufgelistet.

### Linienformfunktion

Der dritte Faktor in Gleichung 2.11 ist die Linienformfunktion. Die natürliche Breite einer Linie ist durch die Unsicherheit der Lebensdauer des angeregten Zustandes durch die Unschärferelation gegeben:

$$(2.15) \quad \Delta t \Delta E \approx \frac{h}{2\pi}$$

Für die natürliche Linienbreite  $\Delta\nu$  ergibt sich demzufolge

$$(2.16) \quad \Delta\nu = \Delta E/h \approx 1/(2\pi\Delta t)$$

Im Submillimeterwellenlängenbereich bei einer Frequenz von ca. 650 GHz ergibt sich nach einer Umrechnung [Gordy und Cook, 1970] eine natürliche Linienbreite von ca.  $5 \cdot 10^{-3}$  Hz, die gegenüber den nun folgenden Verbreiterungsmechanismen vernachlässigbar ist.

Ein wichtiger Verbreiterungsmechanismus ist die Dopplerverbreiterung. Ein Molekül in einem bestimmten Quantenzustand strahlt elektromagnetische Strahlung der Frequenz  $\nu_{ij}$  ab. Entsprechend der Temperatur bewegt sich das Molekül mit einer bestimmten Geschwindigkeit  $\mathbf{v}$ , die mit der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung berechnet werden kann:

$$(2.17) \quad f(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m}{2kT}v^2\right)$$

Die Bewegung hat eine Dopplerfrequenzverschiebung  $\nu = \nu_{ij}(1 + \frac{v_b}{c})$  zur Folge, wobei  $v_b$  die Geschwindigkeit in Beobachtungsrichtung ist und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit. Aufgelöst nach  $v_b$  und eingesetzt in Gleichung 2.17 erhält man nach Normierung eine gaußförmige Formfunktion

$$(2.18) \quad S_{Doppler}(\nu, \nu_{ij}, T) = \frac{1}{\Delta\nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left(-\ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_{ij}}{\Delta\nu_D}\right)^2\right) ,$$

wobei die Dopplerhalbwidthsbreite gegeben ist durch

$$(2.19) \quad \Delta\nu_D = \frac{\nu_{ij}}{c} \sqrt{\frac{2kT}{m} \ln 2} .$$

Ein anderer wichtiger Verbreiterungsmechanismus ist die Druckverbreiterung. Durch Kollision der Moleküle verändert sich die potentielle Energie, die von der relativen Position und der Orientierung der Moleküle abhängig ist. Bei der Berechnung der Energieniveaus kommt demnach zum ursprünglichen Hamilton-Operator zusätzlich ein Störterm hinzu, der das Linienspektrum verändert, so daß auch Photonen absorbiert werden können, die nicht mit den ursprünglichen Resonanzen übereinstimmen. Eine aus der Druckverbreiterung resultierende Linienform ist die von Vleck und Weisskopf [1945]:

$$(2.20) \quad S_{VFW}(\nu, \nu_{ij}, p, T) = \frac{1}{\pi} \left( \frac{\nu}{\nu_{ij}} \right)^2 \left( \frac{\Delta\nu_p}{(\nu - \nu_{ij})^2 + \Delta\nu_p^2} + \frac{\Delta\nu_p}{(\nu + \nu_{ij})^2 + \Delta\nu_p^2} \right)$$

$\Delta\nu_p$  ist der Druckverbreiterungsparameter, der gegeben ist durch  $\Delta\nu_p = 1/(2\pi t_s)$ , wobei  $t_s$  die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen ist. Die Halbwertsbreite der druckverbreiterten Spektrallinie besitzt eine Temperaturabhängigkeit, die durch die folgende Gleichung beschrieben werden kann [Fulde, 1976]:

$$(2.21) \quad \Delta\nu_p = \Delta\nu_p^0 \frac{p}{p_0} \left( \frac{T}{T_0} \right)^{-x}$$

Dabei ist  $x$  ein Wert ungefähr zwischen 0.5 und 1 und  $\Delta\nu_p^0$  ist der Druckverbreiterungsparameter bei  $T = T_0$  und  $p = p_0$ . Um diese Linienverbreiterung in Modellen berücksichtigen zu können, müssen also  $\Delta\nu_p^0$  und die Temperaturabhängigkeiten  $x$  durch Messungen oder theoretische Rechnungen vorgegeben werden.

Im Submillimeter- und Millimeterwellenlängenbereich kann die Van-Vleck-Weisskopf Linienform durch die Lorentz-Form genähert werden, da der zweite Term von Gleichung 2.20 vor allem in der Linienmitte klein ist:

$$(2.22) \quad S_{Lorentz}(\nu, \nu_{ij}, p, T) = \frac{1}{\pi} \left( \frac{\nu}{\nu_{ij}} \right)^2 \frac{\Delta\nu_p}{(\nu - \nu_{ij})^2 + \Delta\nu_p^2}$$

Im *Far wing*-Bereich, sprich weit entfernt von der Linienmitte, gewinnt der zweite Term der Van-Vleck-Weißkopf Linienform an Bedeutung.

Die resultierende Formfunktion, die sich aus Faltung der druckverbreiterten Lorentzform (Gleichung 2.22) und der Doppler-Formfunktion (Gleichung 2.18) ergibt, ist die Voigt-Funktion, wobei man annimmt, daß die Prozesse unabhängig sind:

$$(2.23) \quad S_{Voigt} = \int_{-\infty}^{\infty} S_{Doppler}(\nu - \nu', \nu_{ij}) S_{Lorentz}(\nu, \nu') d\nu'$$

In unteren Schichten der Atmosphäre (im Submillimeterwellenlängenbereich bis ca. 80 km, im nahen Infrarot bis ca. 40 km) ist die Druckverbreiterung dominant, darüber die Dopplerverbreiterung. Eine genauere Beschreibung der Verbreiterungsmechanismen ist in Rosenkranz [1993] zu finden.

### 2.2.2 Der Streukoeffizient und die Phasenfunktion

Streuung entsteht durch die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit den Molekülen der Atmosphäre, indem die einfallende Strahlung die Ladungsschwerpunkte der Moleküle verschiebt und sie dadurch periodisch polarisiert. Die Folge ist, daß die Moleküle zu erzwungenen Schwingungen angeregt werden und wiederum Strahlung, nämlich die Streustrahlung, abstrahlen. Diese wird mit Hilfe des Streuquerschnittes mit der Einheit [ $\text{cm}^2 \text{ Teilchen}^{-1}$ ] und der Phasenfunktion beschrieben. Die Phasenfunktion ist dabei eine auf eins normierte Funktion, die die Richtungsabhängigkeit der gestreuten Strahlung als Funktion des Streuwinkels  $\gamma$  angibt, wobei der Streuwinkel der Winkel zwischen einfallender und gestreuter Strahlung ist. Das Produkt aus Streuquerschnitt und Teilchenzahldichte der Streuer  $N$  wird analog zum Absorptionskoeffizienten als Streukoeffizient  $\sigma$ , mit Einheit [ $\text{cm}^{-1}$ ] bezeichnet.

Man unterscheidet verschiedene Arten von Streuung, die durch das Verhältnis der Größe der Streuzentren  $a$  zur Wellenlänge charakterisiert werden und sich vor allem in ihrer Winkel- und Wellenlängenabhängigkeit stark unterscheiden. Sind die Streuzentren  $a$  klein gegenüber der Wellenlänge  $\lambda$  ( $a \ll \lambda$ ), so findet Rayleigh-Streuung statt. Streuung bei der die Größe der Streuer nicht mehr klein gegenüber der Wellenlänge ist ( $a \approx \lambda$ ), wird als Mie-Streuung bezeichnet. Es soll nun kurz auf diese beiden Arten der Streuung eingegangen werden:

- **Rayleigh-Streuung** ( $a \ll \lambda$ )

Rayleigh-Streuung findet in der Atmosphäre hauptsächlich an Luftmolekülen statt, daneben aber auch an kleineren Aerosolen mit Durchmessern von unter  $0.1 \mu\text{m}$ . Der Streuquerschnitt und damit die Intensität der Rayleigh-Streuung ist in guter Näherung proportional zu  $\lambda^{-4}$ , wobei  $\lambda$  die Wellenlänge der einfallenden Strahlung ist. Die Rayleigh-Streuung ist also extrem wellenlängenabhängig, wobei kurzwelliges Licht stärker gestreut wird als langwelliges. Außerdem ist der Streuquerschnitt über den Brechungsindex druck- und temperaturabhängig. Die Phasenfunktion  $p_r(\gamma)$  und damit die Intensität der Rayleigh-Streuung ist für sphärische Streuer gegeben durch

$$(2.24) \quad p_r(\gamma) = \frac{3}{4}(1 + \cos^2\gamma) \quad .$$

Die Winkelabhängigkeit der Rayleigh-Streuung ist im Vergleich zur Mie-Streuung schwach. Es handelt sich nahezu um eine isotrope Streuung ( $p_\gamma = \text{const}$ ). In der Atmosphäre sind hauptsächlich  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  für die Streuung verantwortlich. Da die Rayleigh-Theorie für sphärische Streuer entwickelt wurde, muß für diese linearen Moleküle ein Depolarisationsfaktor eingeführt werden.

- **Mie-Streuung** ( $a \approx \lambda$ )

Mie-Streuung findet in der Atmosphäre an Aerosolpartikeln, Dunstteilchen und auch an Wolken- oder Nebeltröpfchen statt. Der Streuquerschnitt der Mie-Streuung ist je nach Größe der Streuer abhängig von  $\lambda^{-1}$  bis  $\lambda^{-1.5}$ . Die Mie-Streuung hat also eine schwache Wellenlängenabhängigkeit, was z.B. der Grund dafür ist, daß Wolken

weiß erscheinen. Die Phasenfunktion der Mie-Streuung kann nicht mehr analytisch ausgedrückt werden, sondern muß numerisch berechnet werden. Ihre Abhängigkeit vom Streuwinkel ist sehr stark. Sie besitzt ein ausgeprägtes Vorwärtsstreuverhalten.

Eine genauere Beschreibung der Streutheorie ist z.B. in [van de Hulst, 1981] gegeben.

### 2.2.3 Näherungen der Strahlungstransportgleichung

#### Näherungen im Mikrowellenlängenbereich

Der Mikrowellenlängenbereich erstreckt sich von einer Wellenlänge von ca. 10 cm bis 100  $\mu\text{m}$ , was einem Frequenzbereich von 3 GHz bis 3 THz entspricht. Er wird aufgeteilt in den Zentimeter- (10 bis 1 cm), Millimeter- (1 cm bis 1 mm) und Submillimeterwellenlängenbereich (1 mm bis 100  $\mu\text{m}$ ).

Da also in diesem spektralen Bereich in der Stratosphäre der Teilchenradius  $a$  ( $\leq 10 \mu\text{m}$ ) klein gegenüber der Wellenlänge ist, werden Streuprozesse meist vernachlässigt. Es gilt somit, daß der Streukoeffizient  $\sigma_s(z)$  näherungsweise null ist, und damit nach Gleichung 2.9 die Einfachstreuung null wird. Der Quellterm  $\epsilon$  wird zu  $\epsilon(z, \mu, \phi) = (1 - \sigma_a) B_\nu(T)$  und die Strahlungstransportgleichung 2.7 vereinfacht sich zur Schwarzschild-Gleichung:

$$(2.25) \quad \mu \frac{dI(z, \mu, \phi)}{dz} = -\sigma_a (I(z, \mu, \phi) + B_\nu(T)) .$$

Durch Integration der Schwarzschild-Gleichung erhält man die Strahlungstransportgleichung für den Mikrowellenlängenbereich:

$$(2.26) \quad I_\nu(z_E) = I_\nu(z_0) e^{-\tau_\nu(z_0, z_E)} + \int_{z_0}^{z_E} \alpha_\nu(z) B_\nu(T(z)) e^{-\tau_\nu(z_0, z)} dz$$

Dabei ist  $I_\nu(z_E)$  die Strahlung bei einer bestimmten Frequenz  $\nu$  am Endpunkt  $z_E$  und  $I_\nu(z_0)$  die am Startpunkt  $z_0$ .  $\tau$  ist, allgemein formuliert, das Integral über den Extinktionskoeffizienten (siehe Gleichung 2.10) von einer bestimmten Höhe  $z_0$  bis  $\infty$  und wird als optische Tiefe bezeichnet:

$$(2.27) \quad \tau = \int_{z_0}^{\infty} \sigma_e(z') dz'$$

Das bestimmte Integral von einer Höhe  $z_0$  bis zu einer Höhe  $z$  der optischen Tiefe wird als optische Dicke oder Opazität bezeichnet und durch  $\tau_\nu(z_0, z)$  gekennzeichnet. Im Mikrowellenlängenbereich kann  $\sigma_e(z')$  in Gleichung 2.27 durch  $\sigma_a(z')$  ersetzt werden. Der erste Summand in Gleichung 2.26 beschreibt die Strahlung, die von außerhalb der Atmosphäre eingestrahlt wird und auf dem Weg zum Empfänger durch die Atmosphäre abgeschwächt wird (kosmische Hintergrundstrahlung). Der zweite Summand beschreibt die Eigenemission der Atmosphäre, die auf dem Weg zum Empfänger abgeschwächt wird. Um das Integral numerisch zu lösen, wird die Atmosphäre in sphärische Schichten konstanter Temperatur unterteilt.

Im Millimeterwellenlängenbereich gilt die Rayleigh-Jeans Näherung (siehe Gleichung 2.4) noch, im Submillimeterwellenlängenbereich nicht mehr.

Eine genaue Beschreibung über die Fernerkundung im Mikrowellenlängenbereich ist in Janssen [1993] zu finden.

### Näherungen im sichtbaren und im UV-Bereich

Der sichtbare Bereich erstreckt sich von einer Wellenlänge von ca. 400 bis 700 nm, der UV-Bereich von ca. 180 bis 400 nm. In diesem Wellenlängenbereich kann Eigenemission der Atmosphäre vernachlässigt werden, da die Erde einem Schwarzkörper von ca. 300 K entspricht und daher nur ca. 0.4% ihrer Energie bei Wellenlängen kleiner als  $5 \mu\text{m}$  emittiert [Goody und Yung, 1989]. Demzufolge ist  $B_\nu(T)$  in Gleichung 2.8 null und der Quellterm besteht nur noch aus der in Richtung des Empfängers gestreuten Strahlung der Sonne. Im Gegensatz zum Mikrowellenlängenbereich sind Streuprozesse nicht vernachlässigbar, was den Strahlungstransport komplexer macht.

## 2.3 Inversionsverfahren

Die von einem Sensor gemessene Strahlung  $I_\nu$  enthält Informationen über atmosphärische Parameter, die implizit in der Strahlungstransportgleichung enthalten sind. Solche Parameter sind z.B. die Volumenmischungsverhältnisse von Spurengasen. Das Ziel ist es also in diesem Fall, aus dem gemessenen Spektrum VMRs der in dem entsprechenden Spektralbereich emittierenden Moleküle zu erhalten.

Um das Problem zu lösen, wird zunächst einmal die gemessene Strahlung  $\mathbf{y}$  als Funktion der gesuchten atmosphärischen Parameter  $\mathbf{x}$ , sowie der Modellparameter  $\mathbf{b}$  geschrieben:

$$(2.28) \quad \mathbf{y} = F(\mathbf{x}, \mathbf{b})$$

Diese Gleichung wird als Vorwärtsmodell bezeichnet.

Unter Modellparametern versteht man die Parameter, die für das Vorwärtsmodell vorgegeben, jedoch nicht invertiert werden, wie z.B. bei der Inversion von Spurengasprofilen spektroskopische Parameter, Temperatur- und Druckprofile oder aber auch Volumenmischungsverhältnisse bei Temperaturinversionen. Da diese Parameter nur mit einer bestimmten Genauigkeit bekannt sind, ist das verwendete Vorwärtsmodell also abhängig von  $\mathbf{x}$  und  $\hat{\mathbf{b}}^1$ , wobei  $\hat{\mathbf{y}}$  das aus  $\mathbf{x}$  und  $\hat{\mathbf{b}}$  berechnete Spektrum ist:

$$(2.29) \quad \hat{\mathbf{y}} = F(\mathbf{x}, \hat{\mathbf{b}}) \quad .$$

Das Inversionsmodell läßt sich dann schreiben als

$$(2.30) \quad \hat{\mathbf{x}} = I(F(\mathbf{x}, \mathbf{b}) + \epsilon_y, \hat{\mathbf{b}}, \mathbf{c}) \quad ,$$

wobei  $\hat{\mathbf{x}}$  ein Schätzwert der gesuchten atmosphärischen Parameter ist und  $\mathbf{c}$  Parameter sind, die nur in der Inversion, nicht aber im Vorwärtsmodell vorkommen (z.B. *a priori*-Information).  $F(\mathbf{x}, \mathbf{b}) + \epsilon_y$  ist das mit Fehlern behaftete gemessene Spektrum.

---

<sup>1</sup>Parameter, deren Werte nur mit einer endlichen Genauigkeit in das Modell eingehen bzw. vom Modell berechnet werden, werden mit einem 'Dach' gekennzeichnet

### 2.3.1 Inversionsmethoden

Es gilt nun Gleichung 2.30 zu lösen. Gesucht ist die Lösung, die die Differenz zwischen Messung und Schätzung gewichtet mit den Meßfehlern  $\sigma_i$  minimiert. Dazu wird zunächst der mittlere quadratische Fehler definiert, der gegeben ist durch:

$$(2.31) \quad \chi^2 = \sum_i \frac{(y_i - \hat{y}_i)^2}{\sigma_i^2}$$

Sind die Meßfehler  $\sigma_i$  untereinander korreliert, so muß die Kovarianzmatrix  $\mathbf{S}_y$  eingeführt werden und der mittlere quadratische Fehler ist

$$(2.32) \quad \chi^2 = (\mathbf{y} - \hat{\mathbf{y}})^T \mathbf{S}_y^{-1} (\mathbf{y} - \hat{\mathbf{y}})$$

Dabei bedeutet  $\mathbf{y}^T$  die Transponierte von  $\mathbf{y}$  und  $\mathbf{S}^{-1}$  die Inverse der quadratischen und nichtsingulären Matrix  $\mathbf{S}$ . In der Praxis hat sich gezeigt, daß das Inversionsverfahren alleine durch die Minimierung von  $\chi^2$  instabil ist. Deshalb wird eine zusätzliche Nebenbedingung eingeführt, die das Verfahren stabilisiert. Es wird gefordert, daß der Abstand zwischen der gesuchten Lösung  $x$  und einer *a priori* angegebenen Information über die Lösung  $x_0$  minimal wird. Die Gewichtung dieser Nebenbedingung kann über die *a priori*-Fehlerkovarianzmatrix  $\mathbf{S}_{x_0}$  eingestellt werden. Ist also die *a priori*-Information mit einem großen Fehler behaftet, so ist die Gewichtung des *a priori* klein, ist der Fehler klein, so ist die Gewichtung groß. Die gesuchte Zielfunktion  $\mathbf{E}(\hat{\mathbf{x}})$ , die minimiert werden muß, ist demnach:

$$(2.33) \quad \mathbf{E}(\hat{\mathbf{x}}) = \left\{ (\mathbf{y} - \hat{\mathbf{y}})^T \mathbf{S}_y^{-1} (\mathbf{y} - \hat{\mathbf{y}}) \right\} + \left\{ (\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}_0)^T \mathbf{S}_{x_0}^{-1} (\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}_0) \right\}$$

Die Minimierung von Abstandskwadrate wird als *Least-Squares*-Verfahren bezeichnet. Geht zusätzlich eine *a priori*-Information mit ein, so wird das Verfahren in der Fernerkundung als *Optimal-Estimation-Methode* (OEM) [Rodgers, 1976] bezeichnet, die in dieser Arbeit zur Inversion der Daten herangezogen wurde. Andere Verfahren der Inversionstheorie zur Bestimmung von Spurengasprofilen im Submillimeterbereich sind z.B. in Wehr [1996] und Wohlgenuth [1997] dargestellt.

#### Iterative Inversion des Vorwärtsmodells

Volumenmischungsverhältnisse von Molekülen z.B. gehen linear in den Absorptionskoeffizienten (Gleichung 2.11 und 2.13) und somit in die Strahlungstransportgleichung ein. Der Absorptionskoeffizient bestimmt aber auch die optische Dicke, so daß das Problem nichtlinear wird. Ist die Opazität im gemessenen Frequenzbereich klein, d.h. daß die Atmosphäre relativ durchlässig ist, so kann das Problem als näherungsweise linear betrachtet werden. Gleichung 2.29 kann dann einfach durch Inversion gelöst werden. Ist die lineare Näherung ( $\tau \ll 1$ ) nicht mehr gültig, was bedeutet, daß nicht nur das interessierende Molekül, sondern auch eine oder mehrere in der Nähe liegende Spektrallinien zur Opazität beitragen, so wird Gleichung 2.30 mit Hilfe eines iterativen Verfahrens, wie das Newton-Verfahren,

gelöst. Dazu wird das Vorwärtsmodell um einen Linearisierungspunkt  $\hat{\mathbf{x}}_n$  entwickelt und die Taylorreihe nach dem ersten Glied abgebrochen:

$$(2.34) \quad \mathbf{y} \approx F(\hat{\mathbf{x}}_n, \hat{\mathbf{b}}) + \mathbf{K}_{\hat{\mathbf{x}}_n} (\mathbf{x} - \hat{\mathbf{x}}_n)$$

$F(\hat{\mathbf{x}}_n, \hat{\mathbf{b}})$  ist das Vorwärtsspektrum am Linearisierungspunkt  $\hat{\mathbf{x}}_n$  und  $\mathbf{K}_{\hat{\mathbf{x}}_n}$  die Jacobi-Matrix ausgewertet an der Stelle  $\hat{\mathbf{x}}_n$  mit Dimension  $(m \times k)$ :

$$(2.35) \quad \mathbf{K}_{\hat{\mathbf{x}}_n} = \left( \begin{array}{ccc} \frac{\partial F_1}{\partial x_1} & \cdots & \frac{\partial F_1}{\partial x_k} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial F_m}{\partial x_1} & \cdots & \frac{\partial F_m}{\partial x_k} \end{array} \right) \bigg|_{\hat{\mathbf{x}}_n}$$

Die Jacobi-Matrix bildet die Differenz zwischen geschätzten und wahren Profilen auf die Differenz zwischen geschätzten und gemessenen Spektren in der linearen Approximation ab und wird auch als Gewichtsfunktionenmatrix bezeichnet. Man sieht dieses, wenn Gleichung 2.34 wie folgt geschrieben wird:

$$(2.36) \quad (\mathbf{y} - \hat{\mathbf{y}}_n) = \mathbf{K}_{\hat{\mathbf{x}}_n} (\mathbf{x} - \hat{\mathbf{x}}_n)$$

Ein Iterationschema zur Lösung von Gleichung 2.33 ist nach Rodgers [1976] gegeben durch:

$$(2.37) \quad \hat{\mathbf{x}}_{n+1} - \hat{\mathbf{x}}_n = \underbrace{\left( \mathbf{S}_{\mathbf{x}_0}^{-1} + \mathbf{K}_{\hat{\mathbf{x}}_n}^T \mathbf{S}_{\mathbf{y}}^{-1} \mathbf{K}_{\hat{\mathbf{x}}_n} \right)^{-1}}_{\mathbf{S}_{\hat{\mathbf{x}}_n}} \cdot \left( \mathbf{K}_{\hat{\mathbf{x}}_n}^T \mathbf{S}_{\mathbf{y}}^{-1} (\mathbf{y} - \hat{\mathbf{y}}_n) + \mathbf{S}_{\mathbf{x}_0}^{-1} (\mathbf{x}_0 - \hat{\mathbf{x}}_n) \right)$$

$\hat{\mathbf{x}}_{n+1} - \hat{\mathbf{x}}_n$  ist dabei die Schrittweite  $\Delta \hat{\mathbf{x}}_n$  des Verfahrens und  $\mathbf{K}_{\hat{\mathbf{x}}_n}$  ist die Jacobi-Matrix des jeweiligen Linearisierungspunktes  $\hat{\mathbf{x}}_n$ .  $\mathbf{S}_{\hat{\mathbf{x}}_n}$  ist die Kovarianzmatrix der Lösung der  $n$ -ten Iteration. Die Lösung des Verfahrens ist durch  $\hat{\mathbf{x}}_{n+1} = \hat{\mathbf{x}}_n + \Delta \hat{\mathbf{x}}_n$  gegeben, wobei als Startwert z.B. das *a priori*-Profil  $\mathbf{x}_0$  und als Abbruchkriterium ein vorgegebener Wert der Änderung der Zielfunktion 2.33 verwendet werden kann.

### 2.3.2 Fehleranalyse

#### Linearisierung des Inversionsmodells

Um eine Fehleranalyse durchzuführen, wird das Inversionsmodell zunächst mit Hilfe der Transferfunktion  $T$  dargestellt und um die Linearisierungspunkte  $\hat{\mathbf{x}}$  und  $\hat{\mathbf{b}}$  linearisiert. Die Fehler der Inversionsparameter  $\mathbf{c}$  werden durch die *a priori*-Kovarianzmatrix in der Inversion berücksichtigt. Als Linearisierungspunkt für  $\mathbf{x}$  wird von nun an die *a priori*-Information  $\mathbf{x}_0$  verwendet, so daß sich folgende Gleichung ergibt:

$$(2.38) \quad \begin{aligned} \hat{\mathbf{x}} &= I(F(\mathbf{x}, \mathbf{b}) + \epsilon_y, \hat{\mathbf{b}}, \mathbf{c}) \equiv T(\mathbf{x}, \mathbf{b}, \mathbf{c}) \\ &\approx T(\mathbf{x}_0, \hat{\mathbf{b}}, \mathbf{c}) + \frac{\partial I}{\partial \mathbf{F}} \epsilon_y + \frac{\partial I}{\partial \mathbf{F}} \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathbf{x}} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) + \frac{\partial I}{\partial \mathbf{F}} \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathbf{b}} (\mathbf{b} - \hat{\mathbf{b}}) \end{aligned}$$

Führt man die Matrizen

$$(2.39) \quad \mathbf{D}_\xi = \partial \mathbf{I} / \partial \xi \quad \text{und} \quad \mathbf{K}_\rho = \partial \mathbf{F} / \partial \rho \quad ,$$

wobei  $\xi$  und  $\rho$  für  $x$ ,  $y$  und  $b$  stehen, ein, so erhält man mit  $T(\mathbf{x}_0, \hat{\mathbf{b}}, \mathbf{c}) = \mathbf{x}_0$

$$(2.40) \quad \hat{\mathbf{x}} = \mathbf{x}_0 + \mathbf{D}_y \epsilon_y + \mathbf{D}_y \mathbf{K}_x (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) + \mathbf{D}_y \mathbf{K}_b (\mathbf{b} - \hat{\mathbf{b}})$$

und mit der Auflösungsmatrix (im englischen *Averaging kernel matrix*)

$$(2.41) \quad \mathbf{A} = \mathbf{D}_y \mathbf{K}_x$$

ergibt sich der totale Fehler der Inversion zu

$$(2.42) \quad \hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x} = \underbrace{\mathbf{D}_y \epsilon_y}_{\text{Meßfehler}} + \underbrace{(\mathbf{A} - \mathbf{E})(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)}_{\text{Glättungsfehler}} + \underbrace{\mathbf{D}_y \mathbf{K}_b (\mathbf{b} - \hat{\mathbf{b}})}_{\text{Modellparameterfehler}} \quad ,$$

wobei  $\mathbf{E}$  die Einheitsmatrix ist.  $\mathbf{K}_x$  ist die Jacobi-Matrix von  $\mathbf{F}$  nach  $\mathbf{x}$  und wird als Gewichtsfunktion bezeichnet.  $\mathbf{K}_b$  gibt die Sensitivität der Inversion auf die Modellparameter an.  $\mathbf{D}_y$  ist die Jacobi-Matrix von  $\mathbf{I}$  nach  $\mathbf{F}$ , also die Ableitung des Inversionsmodells nach dem Vorwärtsmodell. Sie wird als Beitragsfunktionenmatrix (im englischen *contribution function*) bezeichnet, da jede Spalte von  $\mathbf{D}$  den Beitrag zur Lösung angibt, der durch eine bestimmte Änderung des entsprechenden Elementes von  $\mathbf{y}$  hervorgerufen wird.

Folgende Fehler sind also in Gleichung 2.42 enthalten:

- **Der Meßfehler**

Der Meßfehler  $\epsilon_y$  geht in den Inversionsfehler aufgrund der Fehlerfortpflanzung mit dem Betrag  $\mathbf{D}_y \epsilon_y$  ein. Die Fehlerkovarianzmatrix  $\mathbf{S}_y$  des Spektrums, die man aus der Statistik des gemessenen Spektrums und eventuell bekannten Korrelationen der Kanäle erhält, liefert zur Kovarianzmatrix der Inversion den Beitrag:

$$(2.43) \quad \mathbf{S}_M = \mathbf{D}_y \mathbf{S}_y \mathbf{D}_y^T$$

- **Der Glättungsfehler**

Betrachtet man nur den zweiten Term von Gleichung 2.42, so erkennt man, daß die Auflösungsmatrix  $\mathbf{A}$  eine Möglichkeit bietet, den Einfluß von Messung und *a priori*-Information auf das Inversionsergebnis zu quantifizieren:

$$(2.44) \quad \hat{\mathbf{x}} = \mathbf{A} \mathbf{x} + (\mathbf{E} - \mathbf{A}) \mathbf{x}_0$$

Im Idealfall ist demnach  $\mathbf{A}$  gleich der Einheitsmatrix und die geschätzte Lösung  $\hat{\mathbf{x}}$  entspricht den wahren Atmosphärenparametern  $\mathbf{x}$ . Im Normalfall ist die Auflösungsmatrix ungleich der Einheitsmatrix. Die Matrix beschreibt dann die Glättung der invertierten Parameter  $\hat{\mathbf{x}}$  gegenüber den wahren Parametern  $\mathbf{x}$ . Anders ausgedrückt bedeutet dies, daß das wahre Profil innerhalb des Glättungsfehlers schwanken kann, ohne daß dies von der Inversion gesehen wird. Im Englischen wird dieser Fehler

als *Null-Space-Error* bezeichnet. Die Glättungsfehler-Kovarianzmatrix  $\mathbf{S}_N$ , die zur Fehleranalyse verwendet wird, ist für den *a priori*-Wert  $\mathbf{x}_0$  als Linearisierungspunkt gemäß der Fehlerfortpflanzung gegeben durch:

$$(2.45) \quad \mathbf{S}_G = (\mathbf{A} - \mathbf{E}) \mathbf{S}_{\mathbf{x}_0} (\mathbf{A} - \mathbf{E})^T$$

- **Der Modellparameterfehler**

Die Kovarianzmatrix der Modellparameterfehler ist  $\mathbf{S}_b$ . Sie gibt die Unsicherheit der geschätzten Parameter  $\hat{\mathbf{b}}$  und deren Korrelation an. Der dritte Summand in Gleichung 2.42 gibt den Einfluß der systematischen Fehler der Modellparameter auf die Inversion an. Die durch Fehlerfortpflanzung resultierende Fehlerkovarianzmatrix für den Modellparameterfehler in der Inversion lautet:

$$(2.46) \quad \mathbf{S}_S = \mathbf{D}_y \mathbf{K}_b \mathbf{S}_b \mathbf{D}_y^T \mathbf{K}_b^T$$

- **Der Gesamtfehler der Inversion**

Der totale statistische Fehler der Inversion ist gegeben aus der Summe der Kovarianzmatrizen von Meß- und Glättungsfehler:

$$(2.47) \quad \mathbf{S}_{stat} = \mathbf{S}_M + \mathbf{S}_G$$

Der Gesamtfehler der Inversion ist die Summe der Kovarianzmatrizen von Meß-, Glättungs- und Modellparameterfehler:

$$(2.48) \quad \mathbf{S}_{total} = \mathbf{S}_M + \mathbf{S}_G + \mathbf{S}_S$$

Weitere Information zur Fehleranalyse bei der OEM-Methode ist in Rodgers [1990] zu finden.



## Kapitel 3

# Photochemische Modelle der Atmosphäre

Im Rahmen dieser Arbeit ist ein photochemisches Modell zur Modellierung der stratosphärischen Chemie entwickelt worden, dessen Komponenten in Kapitel 6 vorgestellt werden. In diesem Kapitel werden die Grundlagen für ein solches Modell bereitgestellt. Dafür wird zunächst das Prinzip eines photochemischen Modells erläutert und im folgenden die möglichen Reaktionstypen sowie die zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten erklärt. Ein ausführlicher Überblick über die Funktionsweise von atmosphärischen Modellen wird z.B. in Graedel und Crutzen [1993] oder Seinfeld und Pandis [1998] gegeben.

### 3.1 Allgemeines

Ein photochemisches Modell beschreibt die Konzentrationsänderungen aller vorgegebenen Moleküle mit der Zeit. Im allgemeinen erfolgen diese Änderungen durch chemische Prozesse, Transport, Emission oder Deposition. Unter Emission versteht man z.B. das Eindringen von FCKWs (Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe) in die modellierte Stratosphäre und unter Deposition z.B. den Verlust von  $\text{HNO}_3$  angereicherter Luft in tiefere Schichten, die vom Modell nicht mehr berücksichtigt werden. Da die dynamischen und chemischen Prozesse auf sehr verschiedenen Zeitskalen ablaufen, kann man die Prozesse getrennt betrachten. Für die Konzentrationen aller  $n$  im Modell berücksichtigten Moleküle, die zusammengefaßt werden zu einem Vektor  $y$  der Dimension  $n$ , ergibt sich für die Entwicklung von  $y$  mit der Zeit  $t$  die folgende Gleichung:

$$(3.1) \quad \left(\frac{dy}{dt}\right) = \left(\frac{dy}{dt}\right)_{\text{transport}} + \left(\frac{dy}{dt}\right)_{\text{chemie}} + \left(\frac{dy}{dt}\right)_{\text{emission/deposition}}$$

Die rechte Seite von Gleichung 3.1 läßt sich schreiben als die Differenz aus Gesamtproduktion  $P$  und Gesamtverlust  $L$ .

$$(3.2) \quad \boxed{\frac{dy}{dt} = P - L}$$

Die durch chemische Prozesse hervorgerufene Produktion und der Verlust für ein bestimmtes Molekül  $i$  lassen sich wie folgt berechnen:

$$(3.3) \quad P_{i,\text{chemie}} = \sum_{j,l \neq i} k_{jl} y_j y_l + \sum_{l \neq i} J_l y_l$$

$$(3.4) \quad L_{i,\text{chemie}} = y_i \left( \sum_l k_{il} y_l + J_i \right)$$

Dabei sind  $k_{jl}$  bzw.  $k_{il}$  die Geschwindigkeitskonstanten der entsprechenden Reaktion,  $y_j$  bzw.  $y_l$  die Konzentrationen des Moleküls  $j$  bzw.  $l$  und  $J_i$  bzw.  $J_l$  die Photolysefrequenzen.

Modelle berücksichtigen je nach Dimensionsgrad und zur Verfügung stehender Rechenzeit unterschiedliche Prozesse im Detail. Um dies zu erklären, soll im folgenden ein kurzer Überblick über die unterschiedlichen Modelle gegeben werden:

0-Dimensionale Modelle, auch Boxmodelle genannt, sind Modelle bei denen die Chemie innerhalb einer Box simuliert wird. In der Box befinden sich bestimmte Moleküle, deren Anfangskonzentrationen vorgegeben werden. Das Modell berechnet dann deren zeitliche Entwicklung wie z.B. einen Tagesgang, indem Druck und Temperatur vorgegeben werden und der Sonnenzenitwinkel eine Funktion der Zeit ist. Bewegt sich die Box entlang einer Trajektorie, so spricht man von Trajektorienmodellen (Lagrangesches Modell) [Müller *et al.*, 1994]. Eine Trajektorie ist der Weg, den ein Luftpaket im Laufe der Zeit durchläuft. Druck und Temperatur sind dann, ebenso wie der Sonnenzenitwinkel, eine Funktion der Zeit. Bei 0D-Modellen wird die Dynamik, sprich der Transport, vernachlässigt. Dafür können aber die chemischen Prozesse sehr detailliert beschrieben werden, ohne daß große Rechenzeiten benötigt werden. Probleme entstehen vor allem bei der Initialisierung, da dafür meist keine Messungen zur Verfügung stehen und auf Modellergebnisse aus z.B. zweidimensionalen Modellen zurückgegriffen werden muß.

Will man z.B. höhenaufgelöste Flugzeug- oder Ballonmessungen mit einem Modell vergleichen, so werden 1D-Modelle verwendet [Chance *et al.*, 1996]. Dazu werden verschiedene Boxen übereinander gestapelt um die verschiedenen Höhen zu simulieren. Je nach Zeitskala, auf der das Modell laufen soll, wird eventuell vertikaler Austausch zwischen den Boxen zugelassen. Auch 1D-Modelle können chemische Prozesse sehr detailliert behandeln, vernachlässigen aber horizontale Austauschprozesse.

Für globale Simulationen wie z.B. die Modellierung gemessener Ozonkonzentrationen [Solomon *et al.*, 1996], sind mindestens 2D-Modelle nötig. 2D-Modelle besitzen zwei räumliche Dimensionen, meist Höhe und Breite und mitteln zonal, d.h. man macht die Annahme, daß sich die Konzentration der Spurengase wesentlich weniger in zonaler Richtung, also von West nach Ost ändert, als in vertikaler und meridionaler Richtung. Der Vorteil dieser Modelle liegt darin, daß die Dynamik relativ genau behandelt werden kann. Es müssen allerdings aus Gründen der Rechenzeit gegenüber den niedriger dimensionalen Modellen Vereinfachungen bei der Behandlung der chemischen Prozesse gemacht werden. Bei den 3D-Modellen unterscheidet man entkoppelte und gekoppelte Modelle. Bei den entkoppelten Modellen, wie z.B. SLIMCAT [Chipperfield *et al.*, 1997] oder REPROBUS [Lefevre *et al.*, 1994] werden von einem meteorologischen Modell Winde, Temperaturen,

Wasserdampf und Wolkenverteilung im Voraus berechnet. Mit diesen Daten wird dann das Modell getrieben und die chemischen Prozesse simuliert. Der Vorteil ist, daß man auf zonale Mittelung verzichtet und globale Verteilungen berechnen kann. Der Nachteil ist, daß man Rückkopplungen von Veränderungen einzelner Spurengaskonzentrationen mit der Dynamik nicht implementieren kann. Demzufolge sind solche Modelle nicht geeignet für Langzeituntersuchungen in der Stratosphäre, da ja die simulierte, sich verändernde Ozonkonzentration auf jeden Fall Einfluß auf dynamische Prozesse hat. Um solche Langzeitstudien durchzuführen, benötigt man gekoppelte Modelle. Bei dieser Art von Modellen wird ein allgemeines Zirkulationmodell mit einem chemischen Modell gekoppelt. Bislang sind solche Modelle aber nur für einfache Szenarien wie die  $N_2O$ -Verteilung realisiert. Eine ausführliche Behandlung von Dynamik und Chemie sprengt die heute zur Verfügung stehenden Rechenkapazitäten [Steil *et al.*, 1997].

Da im Rahmen dieser Arbeit ein Trajektorienmodell und dessen Erweiterung zu einem 1D-Modell entwickelt und angewandt wurde und aufgrund der Zeitskala weder Transport noch Emission oder Deposition berücksichtigt wurden, soll im folgenden nur auf die Änderungen durch chemische Prozesse eingegangen werden. Für eine ausführliche Beschreibung von Transportvorgängen sei auf [Brasseur und Solomon, 1984] verwiesen.

Um die zeitliche Entwicklung von Molekülkonzentrationen durch chemische Prozesse berechnen zu können, müssen alle Reaktionen, an denen die Moleküle teilnehmen, bekannt sein. Allgemein unterscheidet man fünf verschiedene Reaktionsarten, die in den folgenden Kapiteln beschrieben werden sollen:

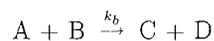
1. Bimolekulare Reaktionen:  $A + B \xrightarrow{k_b} C + D$
2. Trimolekulare Reaktionen:  $A + B + M \xrightarrow{k_t} AB + M$
3. Thermische Zerfälle:  $AB + M \xrightarrow{k_{th}} A + B + M$
4. Photolysereaktionen:  $A + h\nu \xrightarrow{J} C + D$
5. Heterogene Reaktionen:  $A + B \xrightarrow{k_{het}} C + D$

$k_b$  ist die Reaktionskonstante für bimolekulare Reaktionen,  $k_t$  die für trimolekulare und  $k_{th}$  die für thermische Reaktionen.  $J$  ist die Photolysefrequenz und  $k_{het}$  die Geschwindigkeitskonstante für heterogene Reaktionen (siehe Kapitel 3.4).  $k_b$ ,  $k_t$  und  $k_{th}$  sind in Tabellen wie z.B. in JPL 1997 [DeMore *et al.*, 1997] aufgelistet,  $J$  und  $k_{het}$  müssen im Modell berechnet werden.

## 3.2 Bi- und Trimolekulare Reaktionen

### Bimolekulare Reaktionen

Unter bimolekularen Reaktionen versteht man Reaktionen, bei denen zwei Moleküle A und B miteinander reagieren und die Produkte C und D bilden:



Um die Konzentrationsänderung des Moleküls A in einem Modell zu berücksichtigen, muß also die Geschwindigkeitskonstante  $k_b$  bekannt sein, die über die folgende Gleichung definiert ist:

$$(3.5) \quad \frac{d[A]}{dt} = -k_b[A][B]$$

Bimolekulare Reaktionen sind demzufolge Reaktionen zweiter Ordnung, da die zeitliche Änderung der Moleküle proportional zum Produkt aus zwei Molekülkonzentrationen ist. Die Geschwindigkeitskonstante  $k_b$  berechnet sich nach dem experimentell gefundenen Arrhenius-Gesetz:

$$(3.6) \quad k_b = A_r e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$A_r$  ist der Arrhenius-Faktor,  $E_a$  ist die Aktivierungsenergie,  $R$  ist die Gaskonstante und  $T$  die Temperatur. Der Faktor  $\exp(-E_a/RT)$  gibt den Bruchteil von Molekülen an, die eine Energie größer als die Aktivierungsenergie haben, denn nur dann kann die Reaktion stattfinden. Der Energieunterschied vor und nach der Reaktion ist die Reaktionsenthalpie  $\Delta H$ . Ist  $\Delta H < 0$ , so spricht man von einer exothermen Reaktion, ist  $\Delta H > 0$ , von einer endothermen Reaktion. Arrhenius-Faktor und Aktivierungsenergie werden im Labor gemessen und für die einzelnen Reaktionen in Tabellen zur Verfügung gestellt.

Für die Messung der Aktivierungsenergie wird zunächst die Ordnung der Reaktion bestimmt und die Geschwindigkeitskonstante  $k_b$  bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Trägt man dann den Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante gegen  $1/T$  auf, so ergibt sich nach Gleichung 3.6 eine Gerade aus deren Steigung man die Aktivierungsenergie ableiten kann. Theoretisch kann die Geschwindigkeitskonstante mit Hilfe der Kollisions-Theorie oder der *Transition-State*-Theorie hergeleitet werden [Wayne, 1991].

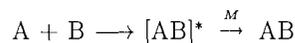
Die Geschwindigkeitskonstanten für bimolekulare Reaktionen können also in den Modellen relativ einfach über das Arrhenius-Gesetz berechnet werden. Das Arrhenius-Gesetz gilt in einem Temperaturbereich von ca. 200-300K, solange die Reaktionen nicht druckabhängig sind. Druckabhängig können all jene Reaktionen sein, bei denen sich ein stabiles Zwischenprodukt  $[AB]^*$  bildet. Druckabhängig wird die Reaktion, wenn die Lebensdauer des Zwischenzustandes in die Größenordnung kommt, wo sich der Zwischenzustand durch Kollision mit anderen Molekülen deaktivieren kann. Man spricht dann von indirekten bimolekularen Reaktionen, wohingegen die erstgenannten direkte bimolekulare Reaktionen sind. Ein Beispiel einer indirekten bimolekularen Reaktion ist die Reaktion von OH mit  $HNO_3$ . Je nach Energie des Zwischenproduktes  $[AB]^*$ , die abhängig ist von Druck und Temperatur, erfolgt der Zerfall wieder in die Moleküle A und B oder in C und D.



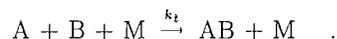
Die Berechnung der druckabhängigen bimolekularen Reaktionen ist komplizierter und wird in den Tabellen explizit angegeben.

### Trimolekulare Reaktionen

Trimolekulare Reaktionen sind Reaktionen bei denen zwei Moleküle A und B miteinander reagieren und einen Zwischenzustand  $[AB]^*$  bilden, der dann durch Kollision mit einem anderen Molekül in das Produkt AB zerfällt:



Faßt man die Reaktion zusammen, so lassen sich trimolekulare Reaktionen auch schreiben als



Die Geschwindigkeitskonstante wird definiert über die Gleichung

$$(3.7) \quad \frac{d[A]}{dt} = -k_t[A][B].$$

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_t$  für trimolekulare Reaktionen ist auf Grund des Stoßprozesses mit einem dritten Partner (in der Atmosphäre meist  $O_2$  oder  $N_2$ ) temperatur- und druckabhängig, wodurch die Berechnung kompliziert wird. Da die Druckabhängigkeit in die Reaktionskonstante mit eingebaut ist, und die Geschwindigkeit der Reaktion somit proportional zu den Konzentrationen der beiden Ausgangsmolekülen ist, spricht man von einer Reaktion pseudo 2. Ordnung.  $k_t$  läßt sich in Modellen mit Hilfe einer Parametrisierung berechnen [Troé, 1983]:

$$(3.8) \quad k_t = k(M, T) = \left( \frac{k_0(T)[M]}{1 + (k_0(T)[M]/k_\infty(T))} \right) F(M, k_0(T), k_\infty(T))$$

Dabei ist  $k_0(T)$  die Reaktionskonstante im Grenzfall geringen Drucks und  $k_\infty(T)$  die im Grenzfall hohen Drucks. Mit Hilfe der Funktion  $F(M, k_0(T), k_\infty(T))$  wird der Bereich zwischen den Grenzfällen beschrieben. Sie kann nach der folgenden Gleichung analytisch berechnet werden:

$$(3.9) \quad F(M, k_0(T), k_\infty(T)) = K^x, \quad \text{wobei } x = \{1 + [\log_{10}(k_0(T)[M]/k_\infty(T))]^2\}^{-1}$$

$K$  ist ein Parameter, der für jede Reaktion einzeln bestimmt werden kann und unter Umständen auch temperaturabhängig ist. Er kann jedoch in guter Näherung für alle Reaktionen als konstanter Wert (0.6) angenommen werden [DeMore *et al.*, 1997]. Die Temperaturabhängigkeit von  $k_0$  bzw.  $k_\infty$  läßt sich aus der bei 300 K gemessenen Geschwindigkeitskonstanten nach dem folgenden Ausdruck berechnen:

$$(3.10) \quad k_{0(\infty)}(T) = k_{0(\infty)}^{300}(T/300)^{-n(m)}$$

$n$  ist der an die Meßergebnisse angepaßte Exponent für  $k_0$ ,  $m$  der für  $k_\infty$ . Somit sind für die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit für trimolekulare Reaktionen die Tabellierung der vier Parameter  $k_0^{300}$ ,  $n$ ,  $k_\infty^{300}$  und  $m$  nötig [DeMore *et al.*, 1997]. Die Parameter werden entweder durch Messungen bestimmt oder mit Modellen nach der RRKM<sup>1</sup>-Theorie berechnet [Wayne, 1991].

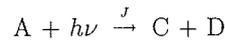
Die Rückreaktionen trimolekularer Reaktionen werden als thermische Zerfallsreaktionen bezeichnet.

---

<sup>1</sup>Rice Ramsberger Kassel Marcus

### 3.3 Photolysereaktionen

Photolysereaktionen sind Reaktionen erster Ordnung. Dabei absorbiert ein Molekül A ein Photon der Energie  $h\nu$  und zerfällt anschließend in die Moleküle C und D:



Damit diese Reaktion stattfinden kann, muß die Energie des Photons größer sein als die chemische Bindungsenergie des Moleküls A. Um die Konzentrationsänderung des Moleküls A durch Photolyse mit der Zeit in einem Modell berücksichtigen zu können, ist die Berechnung der Photolysefrequenz  $J$  notwendig, die folgendermaßen definiert ist:

$$(3.11) \quad \frac{d[A]}{dt} = -J[A]$$

Die Einheit der Photolysefrequenz ist  $[s^{-1}]$ . Das Produkt aus Photolysefrequenz und Konzentration des Ausgangsmoleküls A wird als Photolyserate bezeichnet und hat die Einheit [Teilchen  $cm^{-3} s^{-1}$ ].

Die Photolysefrequenz  $J(z, \Theta)$  für ein Luftpaket in der Atmosphäre ist abhängig von der Höhe  $z$  und dem Sonnenzenitwinkel (SZW)  $\Theta$ :

$$(3.12) \quad J(z, \Theta) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \mathcal{F}(\lambda, \Theta) \cdot \sigma(\lambda, T(z)) \cdot \varphi(\lambda, T(z)) d\lambda \quad ,$$

$\mathcal{F}(\lambda, \Theta)$  ist der aktinische Fluß bei einem bestimmten Sonnenzenitwinkel  $\Theta$  mit Einheit [Photonen  $s^{-1} cm^{-2} nm^{-1}$ ]. Der aktinische Fluß ist die Strahlung, die auf einen bestimmten Punkt aus allen Richtungen trifft [Madronich, 1987]. Er wird mit Hilfe eines Strahlungstransportprogrammes berechnet, was die Strahlungstransportgleichung 2.7 löst. Die Lösung der Strahlungstransportgleichung ergibt zunächst die Radianz  $I$ . Für die Berechnung des aktinischen Flusses ist es nun nicht nur wichtig, die Strahlung aus einer Richtung zu wissen, sondern es muß die von allen Richtungen auf das Volumenelement einfallende Strahlung bekannt sein. Demnach ergibt sich der aktinische Fluß direkt aus der bekannten Radianz  $I$  durch Integration über alle Raumwinkel:

$$(3.13) \quad \mathcal{F}(\lambda) = \int_{\omega} I(\lambda, \Theta, \phi) d\omega \quad \text{wobei} \quad \omega = \sin\theta d\theta d\phi.$$

$\sigma(\lambda, T)$  ist der Absorptionsquerschnitt des Moleküls A, gegeben durch Gleichung 2.14 mit Einheit [ $cm^2$  Teilchen $^{-1}$ ]. Die Absorptionsquerschnitte werden im Labor gemessen und anschließend für die Benutzung in Modellen tabelliert. Sie sind wellenlängenabhängig und können auch temperatur- und druckabhängig sein.  $\varphi(\lambda, T)$  ist die Quantenausbeute mit Einheit [Photon $^{-1}$ ], die die Wahrscheinlichkeit angibt, daß ein Molekül wenn es ein Photon absorbiert, auch in den entsprechenden Zerfallskanal photodissoziiert. Auch die Quantenausbeuten sind z.B. in DeMore *et al.* [1997] tabelliert. Absorptionsquerschnitte und Quantenausbeute am Beispiel von  $O_3$  sind in Abbildung 3.1 dargestellt.

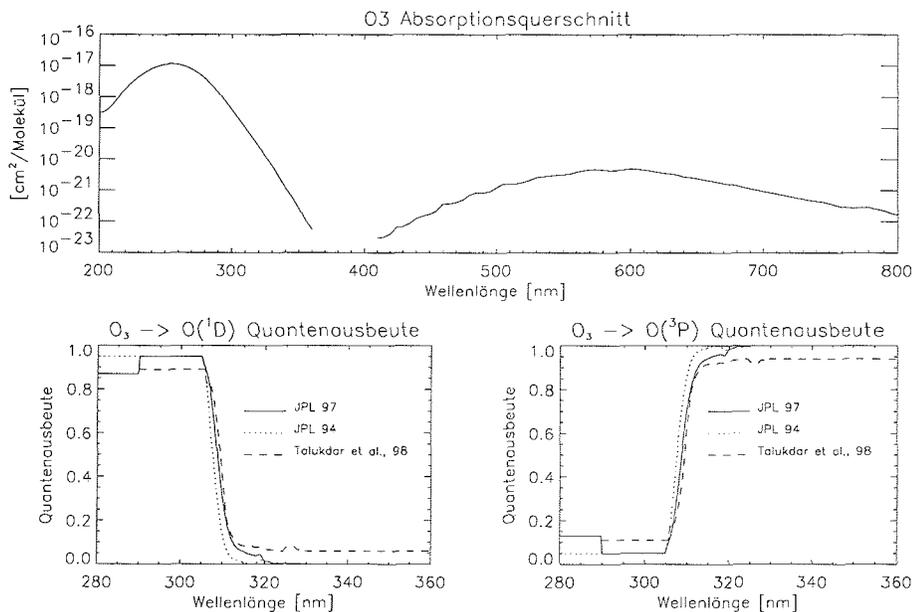


Abbildung 3.1: Absorptionsquerschnitte von Ozon (oben) und Quantenausbeute für die beiden möglichen Zerfallskanäle des Ozons im Wellenlängenbereich zwischen 280 und 360 nm (unten).

### 3.4 Heterogene Reaktionen

Der beobachtete Ozonabbau kann nicht alleine durch homogene, sprich Gasphasenchemie, erklärt werden (siehe Kapitel 1.3.5). Einen wesentlichen Beitrag zum Ozonabbau liefert die heterogene Chemie. Unter heterogener Chemie faßt man allgemein alle Reaktionen zusammen, bei denen die Reaktionspartner in verschiedenen Phasen vorliegen. Dies kann z.B. der Fall sein, wenn ein Molekül in der Gasphase in oder auf einem festen oder flüssigen Teilchen reagiert. In der Stratosphäre treten solche Teilchen in der Form von flüssigen Sulfataerosolen oder polaren stratosphärischen Wolken (*Polar Stratospheric Clouds*, PSCs) auf. Vor allem unter kalten Bedingungen, wie sie im Winter in den polaren Regionen gegeben sind, wird durch heterogene Reaktionen an PSCs inaktives Chlor in Form von z.B.  $ClONO_2$  und  $HCl$  in aktives Chlor umgewandelt ( $HOCl$ ,  $ClNO_2$  und  $Cl_2$ ). Dieser Prozeß wird auch Vorkonditionierung genannt. Sobald im Frühjahr die ersten Sonnenstrahlen die Stratosphäre erreichen, photolysiert das aktive Chlor, und es bildet sich atomares Chlor und  $ClO$ , das dann über katalytische Zyklen wie z.B. dem  $ClO$ -Dimer Zyklus (siehe Kapitel 7) Ozon abbaut. Reaktionen auf flüssigen Sulfataerosolen spielen vor allem in mittleren Breiten eine große Rolle. Wenn man heterogene Reaktionen in Modellen berücksichtigen will, so müssen die Bildungsmechanismen der Partikel sowie deren Zustand (flüssig oder fest) möglichst genau bekannt sein. Genau dort aber bestehen nach

dem derzeitigen Wissensstand noch erhebliche Lücken, da es äußerst schwierig ist, die Teilchen unter atmosphärischen Bedingungen im Labor zu messen [European Commission, 1997].

Ein kritischer Parameter bei der Bildung von PSCs ist die Temperatur. Diese wird in Modellen in der Regel aus meteorologischen Analysen, wie z.B. dem ECMWF<sup>2</sup>, genommen. Diese Analysen werden aufgrund von Messungen und Interpolationen erstellt. Sie umfassen jedoch keine kleinskaligen Schwankungen. Besonders in der Arktis kann es lokal zu starken Temperaturschwankungen im Bereich von bis zu 10 K [European Commission, 1997] kommen, die durch Leewellen ausgelöst werden. Leewellen sind orographisch, z.B. durch Gebirge, ausgelöste Wellen. Ihre Amplituden können um die 100 m liegen. Ein sich in der Aufwärtsbewegung befindendes Luftpaket wird adiabatisch abgekühlt, und es können sich lokal PSCs bilden [Carslaw *et al.*, 1998]. Die Beschreibung von Leewellen in Modellen ist äußerst schwierig. Die Erstellung von einer Leewellenklimatologie und deren Einsatz in Modellen bietet eine Möglichkeit, diese Temperaturschwankungen besser erfassen zu können. Momentan werden solche hochaufgelösten Temperaturvorhersagen [Dörnbrack *et al.*, 1998; Wirth *et al.*, 1999] zur Unterstützung der Flugplanung während der THESEO-Kampagne [THESEO, 1999] eingesetzt.

Ein weiterer wichtiger Prozeß ist die Denitrifizierung (siehe Kapitel 1.3.5). Dadurch wird einer bestimmten Schicht der Stratosphäre  $\text{HNO}_3$  durch Sedimentation von mit  $\text{HNO}_3$  angereicherten PSC-Teilchen entzogen, was zu einer Verminderung von reaktiven Stickstoff führt und damit zur Folge hat, daß weniger aktives Chlor ( $\text{ClO}$ ) durch die Reaktion mit  $\text{NO}_2$  in das Reservoirgas  $\text{ClONO}_2$  zurückgebildet wird. Dadurch ist verstärkter Ozonabbau möglich. In der Antarktis geht mit der Denitrifizierung eine Dehydration einher, was einem Entzug von Wasser in einem bestimmten Höhenbereich entspricht.

### 3.4.1 Flüssige Sulfataerosole

Die Hauptquelle für Sulfat in der Stratosphäre ist die Oxydation von COS [Crutzen, 1976] und  $\text{SO}_2$  (Schwefeldioxyd). COS entsteht durch biologische Prozesse, sowie durch Verbrennung von Biomasse und Fossilien und ist aufgrund seiner hohen Lebensdauer von ca. 50 Jahren in der Troposphäre global in relativ großen Mengen vorhanden (VMR  $5 - 6 \cdot 10^{-10}$ ), weshalb es auch die Stratosphäre erreichen kann.  $\text{SO}_2$  wird besonders bei Vulkanausbrüchen in hohen Mengen in die Stratosphäre gebracht. COS und  $\text{SO}_2$  werden dann zu Schwefelsäure oxydiert und liegen in der Form von flüssigen Sulfataerosolen ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ ) vor. Diese flüssigen Sulfataerosole bilden in einem Höhenbereich zwischen der Tropopause und ca. 25 - 35 km [Turco *et al.*, 1982] eine Sulfatschicht. Die Teilchen haben typischerweise einen Radius von ca.  $0.1 \mu\text{m}$ , mit maximalen Konzentrationen zwischen 1-10 Teilchen/ $\text{cm}^3$  in einer Höhe ca. 5-10 km oberhalb der Tropopause. Nach dem Ausbruch des Mt. Pinatubo im Jahre 1991 waren die Werte stark erhöht, ab den Wintern 1994/1995 jedoch wurden wieder Werte wie vor dem Ausbruch beobachtet [Müller *et al.*, 1995].

Da an flüssigen Sulfataerosolen heterogene Reaktionen ablaufen können, die entscheiden-

<sup>2</sup>European Center for Medium Weather Forecast

de Auswirkungen auf das chemische Gleichgewicht haben, müssen heterogene Reaktionen an flüssigen Sulfataerosolen in Modellen zu jeder Jahreszeit und in allen Breiten berücksichtigt werden, wenn man sich für den genannten Höhenbereich interessiert.

Desweiteren können flüssige Sulfataerosole bei tiefen Temperaturen  $\text{HNO}_3$  und andere Substanzen aufnehmen, wodurch sich sowohl die Zusammensetzung als auch das Volumen der Tropfen ändert. Dadurch ändern sich auch die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen. Man spricht bei diesen Teilchen dann von PSCs vom Typ I (siehe Kapitel 3.4.2). Unter bestimmten Bedingungen können diese flüssigen Teilchen in einen festen Zustand übergehen. Wie die Reaktionen im Detail ablaufen und wie die Geschwindigkeitskonstanten berechnet werden, wird in Kapitel 3.4.3 erläutert.

### 3.4.2 Polare Stratosphärische Wolken (PSCs)

#### Klassifizierung

Polare stratosphärische Wolken bilden sich typischerweise während eines kalten Winters in den polaren Regionen je nach den vorherrschenden Temperaturen zwischen 15 und 25 km. Dort fallen die Temperaturen aufgrund der Bildung des polaren Vortex (siehe Kapitel 1.2.2) und der nicht vorhandenen Sonnenstrahlung so tief, daß die Entstehung der PSCs möglich wird. Mit Hilfe von Lidarmessungen wurden die beobachteten PSCs in zwei verschiedene Klassen eingeteilt [Poole und McCormick, 1988]: PSCs vom Typ I bilden sich 5-8 K oberhalb des Frostpunktes und PSCs vom Typ II sind Eisteilchen, die sich nur unterhalb des Frostpunktes bilden [Steele *et al.*, 1983]. Da sich das Volumen von PSCs vom Typ I nicht alleine durch Eisteilchen oder durch die Aufnahme von Wasser durch flüssige Sulfataerosole erklären ließ, schlugen unabhängig voneinander Crutzen und Arnold [1986] und Toon *et al.* [1986] vor, daß diese Art von PSCs durch die Aufnahme von  $\text{HNO}_3$  erklärt werden kann. Dieser Vorschlag wurde von Hanson und Mauersberger [1988] mit Hilfe von Labormessungen untermauert, die zeigten, daß unter stratosphärischen Bedingungen  $\text{NAT}^3$  existieren kann. Wiederum durch Lidarmessungen wurden PSCs vom Typ I in zwei Klassen unterteilt [Browell *et al.*, 1990; Toon *et al.*, 1990]: PSCs vom Typ Ia sind depolarisierende, nicht sphärische Teilchen (wahrscheinlich feste Hydrate von  $\text{HNO}_3$ ), und PSCs vom Typ Ib sind nicht depolarisierende, sphärische und damit höchstwahrscheinlich flüssige Teilchen.

#### Phasenübergänge

Der Ausgangspunkt zur Bildung von PSCs sind flüssige Sulfataerosole. In Übereinstimmung mit verschiedenen Beobachtungen ging man bei der Bildung von PSCs lange vom 3-Stufen-Konzept aus [Poole und McCormick, 1988]. Im ersten Schritt frieren flüssige Sulfataerosole bei tiefen Temperaturen (ca. 200-215 K), und es bildet sich  $\text{SAT}^4$ .  $\text{SAT}$ -Teilchen können als feste Kondensationskeime für die Bildung von  $\text{NAT}$  dienen. Fällt die

---

<sup>3</sup>Nitric Acid Trihydrate =  $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

<sup>4</sup>Sulfuric Acid Tetrahydrate =  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Temperatur weiter unter die Gleichgewichtstemperatur von NAT ( $T \approx 195 \text{ K}$ ), so kann sich im zweiten Schritt NAT auf den gefrorenen SAT-Partikeln bilden. Dabei kondensiert  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  und die NAT-Teilchen werden größer. Erreicht die Temperatur den Eisfrostpunkt ( $T_{\text{Eis}} < 190 \text{ K}$ ), so bildet sich im dritten Schritt Eis auf den bestehenden NAT/SAT-Teilchen. Bei steigender Temperatur verdampft zunächst das Eis und gibt somit  $\text{H}_2\text{O}$  an die Gasphase zurück, dann verdampft NAT und gibt  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  an die Gasphase zurück, und bei weiter steigender Temperatur verdampft SAT und gibt  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  an die Gasphase zurück. Das 3-Stufen-Konzept ist in Abbildung 3.2 auf der linken Seite dargestellt. Das 3-Stufenkonzept hat die Messungen der American Antarctic Campaign (AAOE 1987) gut erklärt, die einen sprunghaften Anstieg des Volumens bei Erreichen der NAT-Temperatur zeigten [Fahey *et al.*, 1989].

Messungen in der Arktis allerdings konnten das 3-Stufenkonzept nicht bestätigen [Dye *et al.*, 1992]. Ein Vergleich der Messungen mit thermodynamischen Modellen zeigt eine gute Übereinstimmung bei der Annahme, daß flüssige Sulfataerosole bei tiefen Temperaturen  $\text{HNO}_3$  aufnehmen und bis zum Eisfrostpunkt flüssig bleiben (siehe Abbildung 3.2 rechter Pfad und Abbildung 3.3). Erst wenn sich einmal Eis gebildet hat, kann Eis als Kondensationskerne für NAT und SAT dienen [Koop *et al.*, 1995]. Bei wieder steigender Temperatur wird somit der linke Pfad von Abbildung 3.2 durchlaufen. Diese Annahme würde auch erklären, warum die Messungen in der Antarktis mit dem 3-Stufen-Konzept übereinstimmten, die in der Arktis aber nicht, da in der Antarktis tiefere Temperaturen vorherrschen und somit fast alle Luftmassen im polaren Vortex Temperaturen tiefer als den Eisfrostpunkt erfahren haben. Dadurch ist es bei der Modellierung stratosphärischer Luftmassen besonders in der Arktis wichtig, die Geschichte des jeweiligen Luftpaketes zu kennen.

Eine andere Hypothese ist z.B. die von Molina *et al.* [1993], daß die flüssigen Sulfateilchen bei sinkenden Temperaturen  $\text{HNO}_3$  aufnehmen und bis zur NAT-Temperatur flüssig bleiben. Unterhalb von ca. 195 K friert dann NAT aus.

Eine weitere Hypothese ist die, einen dritten PSC I Typ (PSCs vom Typ Ic) einzuführen, der aus amorphen Teilchen besteht [Tabazadeh und Toon, 1996]. Untermuert wird die Annahme durch Laboruntersuchungen, die zeigen, daß bei steigenden Temperaturen eine Kristallisation zu beobachten ist, was typisch für glasartige Substanzen ist [Stein *et al.*, 1995]. Auf der anderen Seite sind die Temperaturen für binäre und ternäre  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  Lösungen, bei denen sich amorphe Zustände bilden können, unterhalb von 165 K, so daß die Hypothese fraglich wird.

Ein konkreter Beweis, daß eine der Annahmen richtig und die anderen falsch sind, existiert zum jetzigen Zeitpunkt nicht.

### Zusammensetzung flüssiger Aerosole

Grundlage, um die Löslichkeit von Gasen in flüssigen Aerosolen zu berechnen, ist das Henrysche Gesetz, welches das Gleichgewicht eines Stoffes  $y_i$  in wässriger Lösung  $y_{i(aq)}$  mit dem Dampfdruck  $y_{i(gas)}$  beschreibt:

$$(3.14) \quad y_{i(gas)} \rightleftharpoons y_{i(aq)}$$

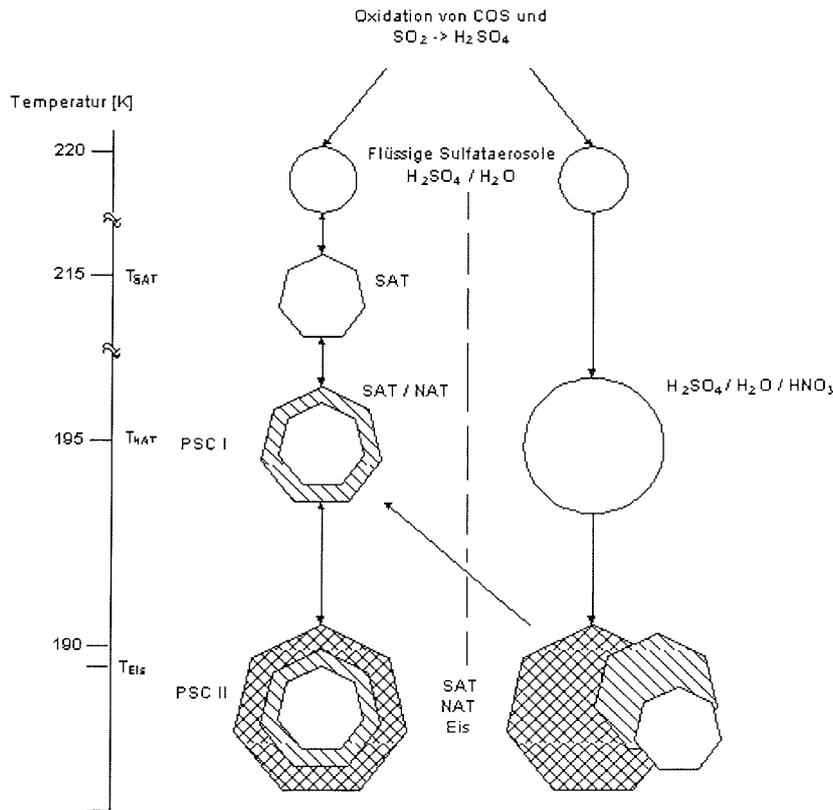


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Phasenübergänge in Abhängigkeit von der Temperatur bei der Bildung von PSCs: Auf der linken Seite ist das 3-Stufen-Konzept dargestellt, auf der rechten Seite bleiben die Teilchen bis zum Eisfröstpunkt flüssig.

Dieses Gleichgewicht wird berechnet durch

$$(3.15) \quad H_i = \frac{m_i \gamma_i}{p_i},$$

wobei  $H_i$  die Henrykonstante ist und  $p_i$  der Gleichgewichtsdampfdruck des Moleküls  $y_i$ .  $m_i$  ist die gesuchte Konzentration des Stoffes  $y_i$  in der flüssigen Phase und  $\gamma_i$  ist der Aktivitätskoeffizient. An Gleichung 3.15 erkennt man, daß die Löslichkeit außer vom Gleichgewichtsdampfdruck von zwei Faktoren beeinflußt wird: Zum einen ist die Löslichkeit des Stoffes  $y_i$  in der flüssigen Phase abhängig von der Henrykonstanten  $H_i$  und zum anderen von der Aktivität des Stoffes  $\gamma_i$ . Die Henrykonstante ist eine Funktion der Temperatur. Sie wird mit sinkender Temperatur größer, d.h. die Löslichkeit steigt bei sinkender Temperatur. Der Aktivitätskoeffizient ist eine komplexe Funktion der Zusammensetzung des

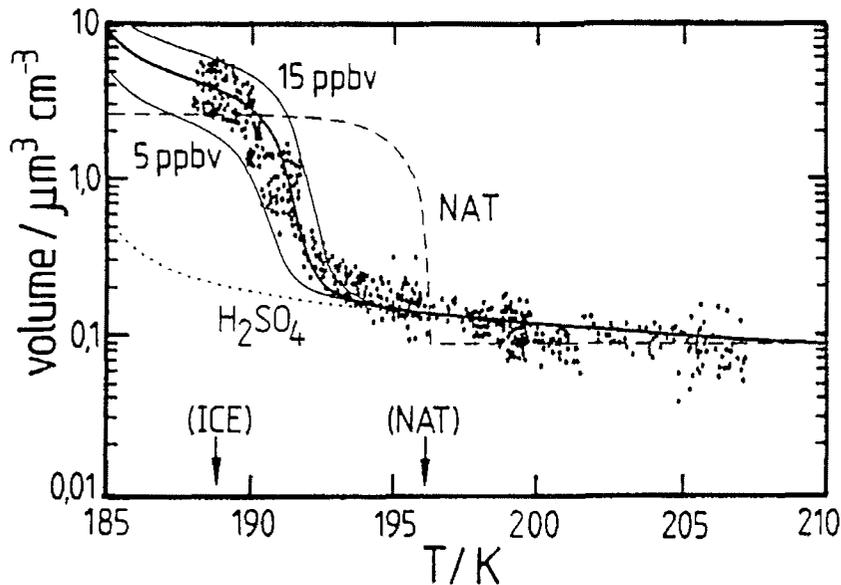


Abbildung 3.3: Volumenmessungen stratosphärischer Teilchen von [Dye *et al.*, 1992] im Vergleich mit Modellen: Die durchgezogene Linie sind Modellrechnungen bei denen Aerosole  $\text{HNO}_3$  aufnehmen und bis zum Frostpunkt flüssig bleiben, die gestrichelte Linie sind Modellrechnungen bei denen NAT auf flüssigen Sulfataerosolen friert und die gepunktete Linie sind Modellrechnungen der Volumenänderung von flüssigen Sulfataerosolen ohne  $\text{HNO}_3$ -Aufnahme. Die Punkte sind die Messungen von [Dye *et al.*, 1992]. Die Ergebnisse sind für 55 hPa, 5 ppm  $\text{H}_2\text{O}$  und 10 ppb  $\text{HNO}_3$ , die dünnen Linien für 5 ppb bzw. 15 ppb  $\text{HNO}_3$ .

Tropfens und in geringerem Ausmaß eine Funktion der Temperatur. Er ist für unendlich verdünnte Lösungen 1 und für hochkonzentrierte Lösungen, wie sie in der Stratosphäre vorkommen, einige Größenordnungen größer als 1. Steigt  $\gamma_i$  so sinkt die Löslichkeit. Bei der Anwendung in Modellen wird oftmals eine effektive Henrykonstante  $H_i^*$  definiert:

$$(3.16) \quad H_i^* := \frac{H_i}{\gamma_i} \Rightarrow m_i = H_i^* p_i.$$

Da flüssige stratosphärische Aerosole nicht nur aus  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  bestehen, sondern auch  $\text{HBr}$ ,  $\text{HOCl}$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{HNO}_3$  aufnehmen, müssen die Löslichkeiten all dieser Moleküle berücksichtigt werden. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daß auch noch weitere Stoffe, wie z.B.  $\text{HOBr}$  [Hanson und Ravishankara, 1995; Lary *et al.*, 1995] und auch Jod-Spezies [Solomon *et al.*, 1994] eine Rolle spielen. Die Löslichkeit all dieser Moleküle steigt mit sinkender Temperatur, zum einen wegen des Temperatureffektes und zum anderen wegen der sinkenden  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentration im Aerosol.

$\text{HBr}$  ist von den oben genannten das löslichste Molekül. Bei Temperaturen kleiner 191 K ist

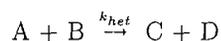
HBr bereits komplett aus der Gasphase verschwunden. HCl ist schon wesentlich weniger leicht löslich. Es wäre bei Temperaturen kleiner als 186 K aus der Gasphase verschwunden. Bei der unter stratosphärischen Bedingungen niedrigsten Temperatur für flüssige Aerosole ist HCl zu ungefähr 40% aus der Gasphase entfernt. HOCl ist nicht gut löslich und bleibt im wesentlichen in der Gasphase. Die Konzentrationen von HBr, HCl und HOCl im Aerosol sind sehr niedrig (<1%), so daß sie weder bei der Berechnung des Volumens eine Rolle spielen noch die physikalischen Eigenschaften der Aerosole ändern. Sie haben aber sehr wohl einen großen Anteil an der Ozonzerstörung in polaren Gebieten. Zum Beispiel steigt die Löslichkeit von HCl zwischen 210 K (typisch für Temperaturen in der Stratosphäre in mittleren Breiten) und 190 K (typisch für Temperaturen in der Stratosphäre in polaren Regionen) um einen Faktor von  $10^8$  [Hanson und Ravishankara, 1994]. Bei 192 K sind  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  die Hauptbestandteile flüssiger Aerosole und auch  $\text{HNO}_3$  kann unter stratosphärischen Bedingungen nahezu komplett der Gasphase entzogen sein.

Um die Zusammensetzung der flüssigen Aerosole in Modellen zu berechnen, gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten. Eine ist, Gleichgewichtsdampfdrücke und Löslichkeiten unter stratosphärischen Bedingungen im Labor zu messen und dann an die Daten Interpolationsgleichungen zu fitten, die als Funktion von Temperatur und Gleichgewichtsdampfdruck die Aerosolzusammensetzungen vorhersagen können [Molina *et al.*, 1993; Hanson und Ravishankara, 1993]. Die wesentlichen Nachteile dieser Methode sind, daß zum einen Messungen unter stratosphärischen Bedingungen nicht leicht sind und nicht den gesamten Bereich abdecken, und zum anderen die Menge an Daten, die nötig sind um z.B. ein quaternäres System wie  $\text{HCl-HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  zu beschreiben, sehr groß ist. Eine andere Methode zur Berechnung der Zusammensetzung flüssiger Aerosole ist die Verwendung thermodynamischer Modelle [Carslaw *et al.*, 1995a; Luo *et al.*, 1995]. Aktivitätskoeffizienten, Henrykonstanten, Gleichgewichtsdampfdruck und andere thermodynamischen Größen werden aus einer einzigen Größe, nämlich der überschüssigen Gibbschen Energie durch Differentiation abgeleitet [Carslaw und Peter, 1997]. Dadurch bleiben die Modelle auch bei Extrapolationen hin zu niedrigeren Temperaturen selbstkonsistent.

Der größte Nachteil dieser Modelle ist deren komplexe Gleichungen, die die Anwendung in atmosphärenchemischen Modellen erschweren. In Carslaw *et al.* [1995b] wird ein analytischer Ausdruck zur Berechnung der Zusammensetzung von flüssigen Aerosolen gegeben, der an ein ausführliches, selbstkonsistentes thermodynamisches Modell [Carslaw *et al.*, 1995a] angepaßt wurde.

### 3.4.3 Heterogene Reaktionsgeschwindigkeiten

Heterogene Reaktionen sind Reaktionen erster Ordnung, die an festen oder flüssigen Teilchen stattfinden:



Demnach ergibt sich für die zeitliche Änderung der Konzentration des Moleküls A

$$(3.17) \quad \frac{d[A]}{dt} = -k_{het}[A]$$

wobei  $k_{het}$  die Geschwindigkeitskonstante der heterogenen Reaktion ist.

Um die Geschwindigkeitskonstanten berechnen zu können, muß man zunächst wissen, ob es sich um eine Reaktion an festen oder flüssigen Teilchen handelt. Für Reaktionen mit festen Teilchen ist die Diffusion innerhalb des Teilchens sehr langsam, so daß näherungsweise nur die Oberfläche wichtig ist, wohingegen bei einer Reaktion mit einem flüssigen Teilchen die Oberfläche und das Volumen wichtig sind. Im folgenden werden Reaktionsgeschwindigkeiten und -wahrscheinlichkeiten an flüssigen Aerosolen mit dem Index  $l$ , solche an festen mit Index  $s$  bezeichnet.

### Geschwindigkeitskonstanten an flüssigen Aerosolen

Für Reaktionen an flüssigen Aerosolen kann man die Geschwindigkeitskonstante nach der folgenden Gleichung berechnen [Ravishankara, 1997]:

$$(3.18) \quad k_{het,l} = \frac{\omega \gamma_l A_s}{4}$$

$\omega$  ist die mittlere thermische Geschwindigkeit, gegeben durch

$$(3.19) \quad \omega = \sqrt{8k_B T / \pi m} \quad ,$$

wobei  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Temperatur und  $m$  die Molmasse ist.  $\gamma_l$  ist die Reaktionswahrscheinlichkeit<sup>5</sup> an flüssigen Teilchen und  $A_s$  ist die Oberfläche der Teilchen.

In der thermischen Geschwindigkeit steckt dabei die geringste Unsicherheit, da sie nur von der gegebenen Temperatur abhängt. Die Größen der Oberfläche und der Reaktionswahrscheinlichkeit jedoch sind mit starken Unsicherheiten behaftet. Die Reaktionswahrscheinlichkeit gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, daß bei einem Stoß eines Moleküls mit einem Teilchen eine Reaktion abläuft. Die Berechnung ist kompliziert, da sie von verschiedenen Parametern abhängig ist. Auch die Berechnung der Oberfläche in den Modellen ist von mehreren Parametern abhängig.

Eine schematische Darstellung zur Berechnung heterogener Reaktionswahrscheinlichkeiten ist in Abbildung 3.4 gezeigt.

#### Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeit

Um die Reaktionswahrscheinlichkeit für flüssige Teilchen zu bestimmen, muß man die physikalischen und chemischen Prozesse betrachten, die während der Reaktion ablaufen. Diese sind:

---

<sup>5</sup>im englischen *uptake coefficient*

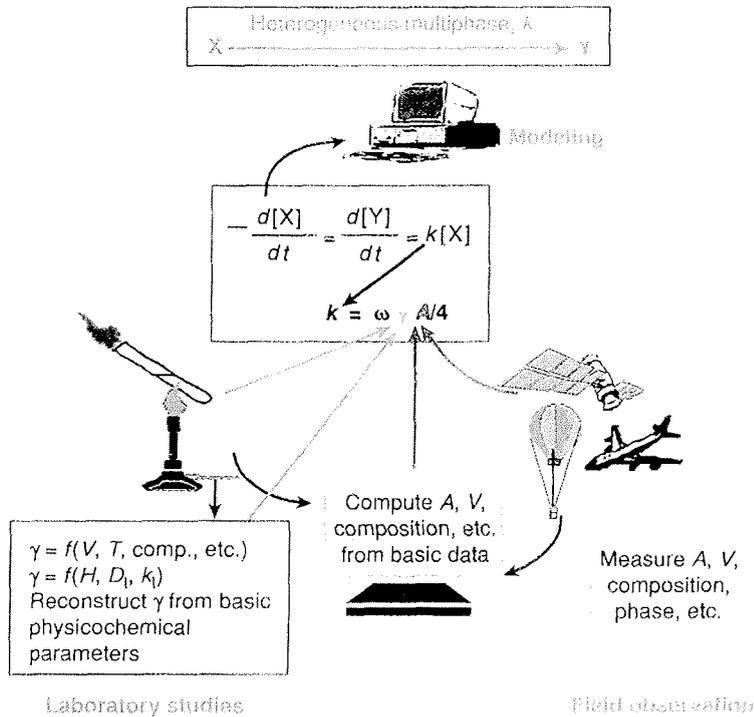


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Berechnung heterogener Reaktionsgeschwindigkeiten (aus [Ravishankara, 1997]).

1. Diffusion eines Moleküls in der Gasphase zur Oberfläche des Tropfens, abhängig von Druck, Wasserdampfgehalt der Luft und dem Gasphasendiffusionskoeffizienten
2. Aufnahme des Moleküls in der flüssigen Phase abhängig vom *Accommodation*-Koeffizienten
3. Diffusion innerhalb des Tropfens, abhängig vom Diffusionskoeffizienten in der Flüssigkeit und vom radialen Konzentrationsgradienten
4. Reaktion in der flüssigen Phase, abhängig von der Geschwindigkeitskonstanten und der Konzentration des Reaktionspartners

Der *Accommodation*-Koeffizient  $\alpha$  gibt dabei die Wahrscheinlichkeit an, daß ein Molekül, das die Oberfläche streift, auch vom Tropfen aufgenommen wird. Sie ist meist groß gegenüber der Reaktionswahrscheinlichkeit.  $\gamma_l$  gibt die Wahrscheinlichkeit an, daß bei Berührung

eines Moleküls mit einem flüssigen Tropfen eine Reaktion stattfindet.  $\gamma_l$  läßt sich nach der folgenden Formel berechnen, wenn man Gasdiffusion vernachlässigt [Hanson *et al.*, 1994]:

$$(3.20) \quad \frac{1}{\gamma_l} = \frac{1}{\alpha} + \frac{\omega}{4HRT\sqrt{k^l D_l}} \frac{1}{\coth(\frac{r}{l}) - \frac{l}{r}}$$

$H$  ist die effektive Henry-Konstante in [Mol Atmosphäre<sup>-1</sup>],  $R$  ist die Gaskonstante in [Atmosphäre Mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>],  $T$  ist die absolute Temperatur in [K],  $k^l$  ist die Geschwindigkeitskonstante für den Verlust von A in der flüssigen Phase,  $D_l$  ist der Diffusionskoeffizient von A in der flüssigen Phase,  $r$  ist der Radius des Tropfens und  $l = \sqrt{D_l/k^l}$  ist eine effektive Länge, die ein Maß für die Tiefe innerhalb des Tropfens liefert, bei der die Reaktion stattfindet. Da  $\alpha$  zu einer guten Näherung groß gegenüber  $\gamma_l$  ist [Hanson *et al.*, 1994], läßt sich Gleichung 3.20 schreiben als

$$(3.21) \quad \gamma_l = \frac{4HRT\sqrt{k^l D_l}}{\omega} \left[ \coth\left(\frac{r}{l}\right) - \frac{l}{r} \right] = \gamma_0 \cdot F(r, l) \quad ,$$

wobei

$$\begin{aligned} \gamma_0 &= 4HRT\sqrt{k^l D_l}/\omega \quad \text{und} \\ F(r, l) &= \coth\left(\frac{r}{l}\right) - \frac{l}{r} \quad . \end{aligned}$$

$\gamma_0$  ist die Massenreaktionswahrscheinlichkeit<sup>6</sup>,  $F(r, l)$  ist eine Formfunktion.

Wenn  $l \ll r$ , dann reagiert der Reaktant nahe der Oberfläche, was bedeutet, daß das Volumen eine geringe Rolle spielt.  $F(r, l)$  geht in diesem Fall gegen 1 und  $\gamma_l$  ist somit unabhängig vom Radius, und die Geschwindigkeit, mit der die Reaktion abläuft, ist nach Gleichung 3.18 proportional zur Oberfläche der Aerosole. Wenn  $l \gg r$ , dann findet die Reaktion weit innerhalb des Tropfens statt.  $F(r, l)$  geht in diesem Fall gegen  $r/(3l)$ , was bedeutet, daß  $\gamma_l$  proportional zum Radius und die Reaktionsgeschwindigkeit nach Gleichung 3.18 proportional zum Volumen ist.

#### Bestimmung der Oberfläche der Teilchen

Um die Oberfläche von flüssigen Teilchen zu bestimmen, muß zunächst die Zusammensetzung bekannt sein, aus der das Volumen bestimmt werden kann. Dieses hängt im wesentlichen ab von den Konzentrationen von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O und HNO<sub>3</sub>, die in dem Tröpfchen vorhanden sind. Für eine genauere Beschreibung zur Berechnung der Zusammensetzung eines Tröpfchens sei auf [Carslaw *et al.*, 1995b] verwiesen.

#### Geschwindigkeitskonstanten an festen Partikeln

Die Geschwindigkeitskonstante für heterogene Reaktionen an festen Teilchen berechnet sich nach Turco *et al.* [1989] gemäß

$$(3.22) \quad k_{het,s} = \frac{\gamma_s \pi r^2 \omega [A] n}{1 + 3\gamma_s r / (4l_a)} \quad ,$$

<sup>6</sup>im englischen *bulk reaction probability*

wobei  $\gamma_s$  die Reaktionswahrscheinlichkeit<sup>7</sup> für eine Reaktion auf festen Teilchen [DeMore *et al.*, 1997],  $r$  der Radius,  $\omega$  die mittlere thermische Geschwindigkeit,  $[A]$  die Konzentration des Moleküls A in Molekülen pro  $\text{cm}^3$ ,  $n$  die Teilchenzahldichte und  $l_a$  die mittlere freie Weglänge ist.  $\omega$  ist nur eine Funktion von  $T$ ,  $l_a$  eine Funktion von  $T$  und  $p$  [Pruppacher und Klett, 1978]. Kritische Parameter bei der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten sind vor allem die Reaktionswahrscheinlichkeit und das Volumen der Teilchen, von dem aus auf den Radius geschlossen werden kann. Diese beiden Größen sollen deshalb kurz diskutiert werden.

#### *Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeit*

Die Reaktionswahrscheinlichkeit gibt die Wahrscheinlichkeit an, daß eine Reaktion stattfindet, wenn ein Molekül in der Gasphase mit einer festen Oberfläche zusammentrifft. Für feste Teilchen ist  $\gamma_s$  eine Konstante oder allenfalls eine Funktion der Temperatur. Gemessen wird er z.B. mit Hilfe eines *flow tube*-Reaktors [Hanson und Ravishankara, 1991].

#### *Bestimmung des Volumens*

Feste Teilchen in der Stratosphäre liegen im allgemeinen entweder als NAT (Nitric Acid Trihydrat) oder Eis vor. Die Entstehung der PSCs hängt von der aktuellen Temperatur und den Partialdrücken von Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) und Wasserdampf ab. Ihre Bildung ist demzufolge abhängig von der Übersättigung einer Luftmasse gegenüber NAT und Eis. Der Gleichgewichtsdampfdruck von  $\text{HNO}_3$  über NAT ist dabei

$$(3.23) \quad \ln(P_{\text{HNO}_3}^{eq}) = m(T) \cdot \ln(P_{\text{H}_2\text{O}}) + g(T) \quad ,$$

wobei

$$m(T) = -2.7836 - 0.00088T$$

und

$$g(T) = 90.8556 - 26242.6/T + 0.0213885T,$$

der über Eis

$$(3.24) \quad \ln(P_{\text{H}_2\text{O}}^{eq}) = 24.306 - 6144.9/T.$$

Beide Ausdrücke sind aus [Hanson und Mauersberger, 1988] entnommen.  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  und  $P_{\text{HNO}_3}$  sind die Partialdrücke in hPa,  $T$  ist die Temperatur in Kelvin. Sind der Dampfdruck von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  bekannt, so können aus Gleichung 3.23 und 3.24 die Temperaturen  $T_{\text{NAT}}$  und  $T_{\text{Eis}}$  berechnet werden. Bei tiefen Temperaturen kann also der Dampfdruck von  $\text{HNO}_3$  den Gleichgewichtsdampfdruck von  $\text{HNO}_3$  übersteigen, und es kann sich somit NAT bilden. Dye *et al.* [1992] haben beobachtet, daß sich NAT-Teilchen erst bei einer Unterkühlung von ca. 3 K in der Arktis bilden. Wenn sich NAT bildet, wird der Gasphase  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  entzogen. Da  $\text{H}_2\text{O}$  ungefähr 500 mal so häufig in der Stratosphäre vorliegt

<sup>7</sup>im englischen *sticking coefficient*

wie  $\text{HNO}_3$ , wird der Gasphase relativ gesehen wesentlich mehr  $\text{HNO}_3$  als  $\text{H}_2\text{O}$  entzogen. Beim Verdampfen der festen Teilchen wird dieses wieder freigesetzt, sofern es nicht zu Denitrifizierung oder Dehydration kam. NAT bildet sich in der Stratosphäre ungefähr 7 K oberhalb von Eis.

Das überschüssige  $\text{HNO}_3$  ( $\Delta\text{HNO}_3$ ) wird definiert als die Differenz zwischen Dampfdruck  $P_{\text{HNO}_3}^{\text{gas}}$  und dem Gleichgewichtsdampfdruck  $P_{\text{HNO}_3}^{\text{eq}}$

$$(3.25) \quad \Delta\text{HNO}_3 = P_{\text{HNO}_3}^{\text{gas}} - P_{\text{HNO}_3}^{\text{eq}} \quad .$$

$\Delta\text{HNO}_3$  ist somit die Menge, die für die Bildung von NAT zur Verfügung steht. Das Volumen berechnet sich dann bei der Annahme einer monodispersen Größenverteilung als

$$(3.26) \quad V = \frac{\Delta\text{HNO}_3 M_{\text{NAT}}}{N_A \rho_{\text{NAT}} n_{\text{NAT}}} \quad ,$$

wobei  $M_{\text{NAT}}$  das Molekulargewicht von NAT (117, da  $\text{NAT} = \text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) ist,  $N_A$  die Avogadro-Zahl,  $\rho_{\text{NAT}}$  die Dichte von NAT ( $1.6 \text{ g/cm}^3$ ) und  $n_{\text{NAT}}$  die Teilchenkonzentration der NAT-Teilchen ist. Sie wird laut Drdla und Turco [1991] als  $n_{\text{NAT}} = 1 \text{ cm}^{-3}$  angegeben. Die Berechnung des Eisvolumens ist analog, wobei  $M_{\text{Eis}} = 18.0152$ , die Dichte von Eis  $0.917 \text{ g/cm}^3$  beträgt und als Teilchendichte  $n_{\text{Eis}} = 10^{-2} \text{ cm}^{-3}$  [Drdla und Turco, 1991] angenommen werden kann. Aus dem Volumen läßt sich auf den Radius schließen und die Reaktionsgeschwindigkeit kann dann nach Gleichung 3.22 berechnet werden.

**Teil II**  
**SUMAS/ASUR-Messungen**



# Kapitel 4

## Instrumentenbeschreibung

Das SUMAS/ASUR<sup>1</sup>-Radiometer ist ein Submillimeter-Heterodyn-Empfänger, der thermische Emissionslinien von ClO, HCl, N<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub> und HO<sub>2</sub>, die durch Rotationsübergänge der entsprechenden Moleküle im Frequenzbereich zwischen 624 und 654 GHz entstehen, mißt. Mit dem Instrument wurden die im Rahmen dieser Arbeit analysierten HO<sub>2</sub>-Spektren gemessen. Das Instrument wird auf dem Forschungsflugzeug FALCON des Deutschen Forschungszentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR) eingesetzt. Das Flugzeug fliegt in ca. 11 km Höhe, um die in diesem Spektralbereich hohe Absorption von troposphärischem Wasserdampf zu vermindern. Die Systemrauschktemperatur des

Molekül	Linienfrequenz [GHz]	Horizontale Auflösung [km]	Druckverbreiterungsparameter		
			$\Delta\nu_p^0$ [MHz hPa <sup>-1</sup> ]	x	Referenz
ClO	649.4480	≤ 35	2.09	0.85	[Cohen <i>et al.</i> , 1994]
HCl	625.9175	≤ 12	2.620	0.68	[Buffa, 1992]
<sup>16</sup> O <sub>3</sub>	625.3715	≤ 12	2.071	0.76	[HITRAN 96]
N <sub>2</sub> O <sup>(1)</sup>	627.7517	≤ 12	2.148	0.792	[Hawkins <i>et al.</i> , 1983]
N <sub>2</sub> O <sup>(2)</sup>	652.8338	≤ 25	2.116	0.8	[HITRAN 96]
HO <sub>2</sub>	649.7015	≤ 200	3.1	0.75	[de Zafra <i>et al.</i> , 1984]

Tabelle 4.1: Linienfrequenzen der von SUMAS/ASUR gemessenen Moleküle, sowie die in den Inversionen verwendeten Druckverbreiterungsparameter.

Instrumentes ist durch den Einsatz eines mit Helium gekühlten SIS<sup>2</sup>-Mischers klein (<750 K). Dadurch sind räumlich hochaufgelöste Messungen möglich, so daß z.B. ClO mit einer horizontalen Auflösung kleiner als 35 km gemessen werden konnte [Urban, 1998]. Um die Linien spektral aufzulösen, werden eine Filterbank und ein akusto-optisches Spektrometer (AOS) verwendet. Die Meßfrequenzen der Moleküle, sowie deren horizontale

<sup>1</sup>Submillimeter-Atmospheric Sounder/Airborne Submillimeter SIS Radiometer

<sup>2</sup>Superconductor-Insulator-Superconductor

Auflösung sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Eine Modellrechnung für den SUMAS/ASUR-Frequenzbereich zwischen 620 und 655 GHz ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

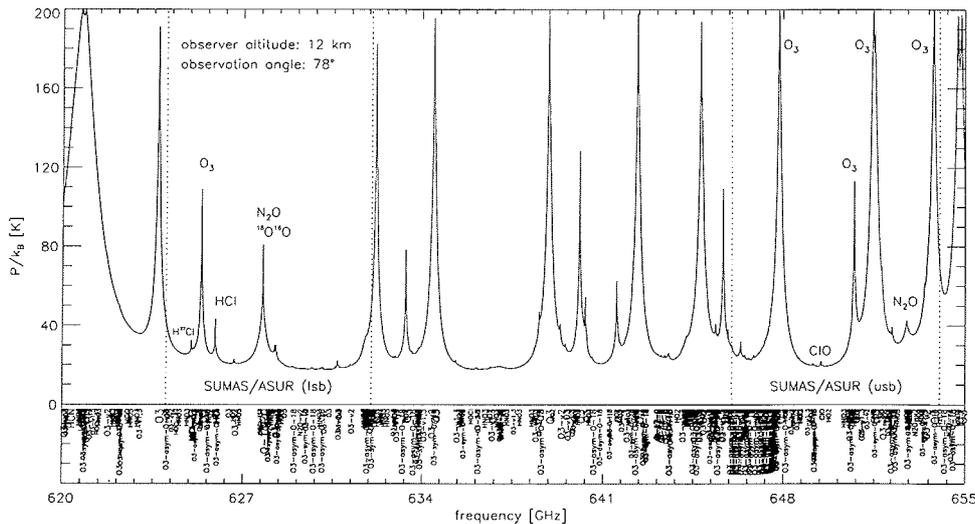


Abbildung 4.1: Modellrechnungen für den SUMAS/ASUR-Frequenzbereich zwischen 620 und 655 GHz bei einer Flughöhe von 12 km und einem Beobachtungszenitwinkel von  $78^\circ$  (entnommen aus [Urban, 1998]).

Für eine genauere Beschreibung der Meßtechnik im Submillimeterwellenlängenbereich wird auf [Vowinkel, 1988], für die des Instrumentes auf [Urban, 1998] verwiesen. An dieser Stelle sei nur kurz der Aufbau des Instrumentes dargestellt. Das atmosphärische Signal gelangt durch ein aus Polyethylen hergestelltes Flugzeugfenster in das Innere des Flugzeuges, wo es mit Hilfe einer Quasi-Optik in den SIS-Mischer eingekoppelt wird. Der erste Lokaloszillator arbeitet mit einer Frequenz zwischen 106 und 107 GHz, die durch einen nachgeschalteten Schottky-Dioden-Verdoppler und -Verdreifacher versechsfacht wird. Die Frequenz des Lokaloszillators wird mit Hilfe einer PLL<sup>3</sup>-Schaltung stabilisiert, so daß eine Frequenzstabilität von  $\Delta\nu/\nu < 1 \cdot 10^{-7}$  erreicht wird. Die Frequenz zwischen 636 und 642 GHz wird ebenfalls in den Mischer eingekoppelt und das Signal wird auf eine erste Zwischenfrequenz von ca. 11 GHz heruntergemischt. Im Dewar befindet sich zusätzlich zur SIS-Diode ein HEMT<sup>4</sup>-Verstärker, der das Signal verstärkt. Das heruntergemischte Signal wird weiter verstärkt und durch einen Bandpaßfilter auf eine Bandbreite von  $11.08 \pm 0.65$  GHz beschränkt. Nachgeschaltet wird eine zweite Mischerstufe, die ebenfalls verstärkt und in ihrer Bandbreite eingeschränkt wird, so daß sich der Ausgangsfrequenzbereich von  $3.7 \pm 0.65$  GHz ergibt. Diese Frequenz kann mit herkömmlichen

<sup>3</sup>Phase-Lock-Loop

<sup>4</sup>High-Electron-Mobility-Transistor

elektronischen Bauelementen analysiert werden. Inzwischen ist die Bandbreite der ersten Zwischenfrequenz auf  $11.4 \pm 2$  GHz erweitert worden, um ein schnelleres Umschalten zwischen den Spektrallinien ClO, HCl, O<sub>3</sub> und N<sub>2</sub>O zu ermöglichen [Bremer, 1997]. Die zweite Frequenzbandbreite wurde auf  $3.7 \pm 1$  GHz erweitert, so daß nun die größte zur Verfügung stehende Spektrometerbandbreite genutzt werden kann.

Geeicht wird das System, indem ein drehbarer Spiegel periodisch das Atmosphärensignal sowie zwei Eichlasten in das System einkoppelt. Für die heiße Eichlast wird Absorbermaterial bei Raumtemperatur und für die kalte Eichlast flüssiger Stickstoff verwendet. Pro Spiegelstellung wird 2s lang integriert, so daß sich theoretisch alle 4s, praktisch wegen Totzeiten für Spiegelpositionierung und Spektrometerauslesen ca. alle 6-7s eine kalibrierte Atmosphärentemperatur ergibt. Der bis hierhin beschriebene Teil des Experimentes wird als Frontend bezeichnet.

Zur spektralen Analyse des Signal werden eine Filterbank und ein akusto-optisches Spektrometer verwendet. Die Filterbank besteht aus drei verschiedenen Einheiten unterschiedlicher Kanalbreiten. Die inneren 10 Kanäle haben eine Auflösung von 8 MHz, die sich daran anschließenden 4 Kanäle auf jeder Seite haben eine Auflösung von 40 MHz, und die jeweils außen liegenden 5 Kanäle eine von 80 MHz. Insgesamt besitzt die Filterbank 28 Kanäle und deckt einen Frequenzbereich von  $\nu_0 \pm 600$  MHz ab, wobei  $\nu_0$  die Mittenfrequenz ist. Bei der Messung wird die Filterbank so eingestellt, daß die Linie, die detektiert werden soll in der Mitte, also bei  $\nu_0$  liegt. Die Auflösung des AOS beträgt 0.89 MHz über die gesamte Bandbreite des Spektrometers (ca. 1.5 GHz) und ist damit wesentlich besser als die der Filterbank. Der zum Schluß beschriebene Teil des Instrumentes wird als Backend bezeichnet. Ein Blockdiagramm des Instrumentes ist in Abbildung 4.2 dargestellt.

Die ersten Messungen mit dem SUMAS/ASUR-Empfänger wurde 1991/1992 im Rahmen der EASOE<sup>5</sup>-Kampagne durchgeführt. Der Schwerpunkt dieser Kampagne war die Messung von ClO im polaren Vortex. Wegen der geringen Empfindlichkeit und Stabilität des eingesetzten Instrumentes konnten nur die Moleküle HCl, O<sub>3</sub> und jeweils ein ClO-Profil pro Flug gemessen werden [Wehr *et al.*, 1994; Crewell *et al.*, 1994; Wehr *et al.*, 1995]. 1993 wurde das optimierte Instrument zur Validation der von dem satellitengestützten Instrument UARS/MLS gemessenen ClO-Profile eingesetzt [Crewell *et al.*, 1994]. Während der SESAME<sup>6</sup>-Kampagnen 1993/94 und 1994/95 wurde erstmals der mit flüssigem Helium gekühlter SIS-Mischer von SRON Groningen verwendet [Mees *et al.*, 1995], wodurch die Empfindlichkeit des Instrumentes erheblich gesteigert werden konnte. Es war zudem möglich eine N<sub>2</sub>O-Linie bei 627.752 GHz zu messen. Die Systemrauschtemperatur im Einseitenbandbetrieb konnte nun auf Werte unter 700 K gesenkt werden. Eine weitere Verbesserung der Systemempfindlichkeit war die Anpassung eines akusto-optischen Spektrometers (AOS) [Urban, 1998], das in der SESAME-Kampagne 1995 zum ersten Mal eingesetzt wurde. Die aus dieser Kampagne resultierenden Ergebnisse sind in Wohlgemuth *et al.* [1996] zu finden. Während der SESAME-Kampagne 1995 wurde

<sup>5</sup>European Arctic Stratospheric Ozone Experiment

<sup>6</sup>Second European Stratospheric Arctic and Midlatitude Experiment

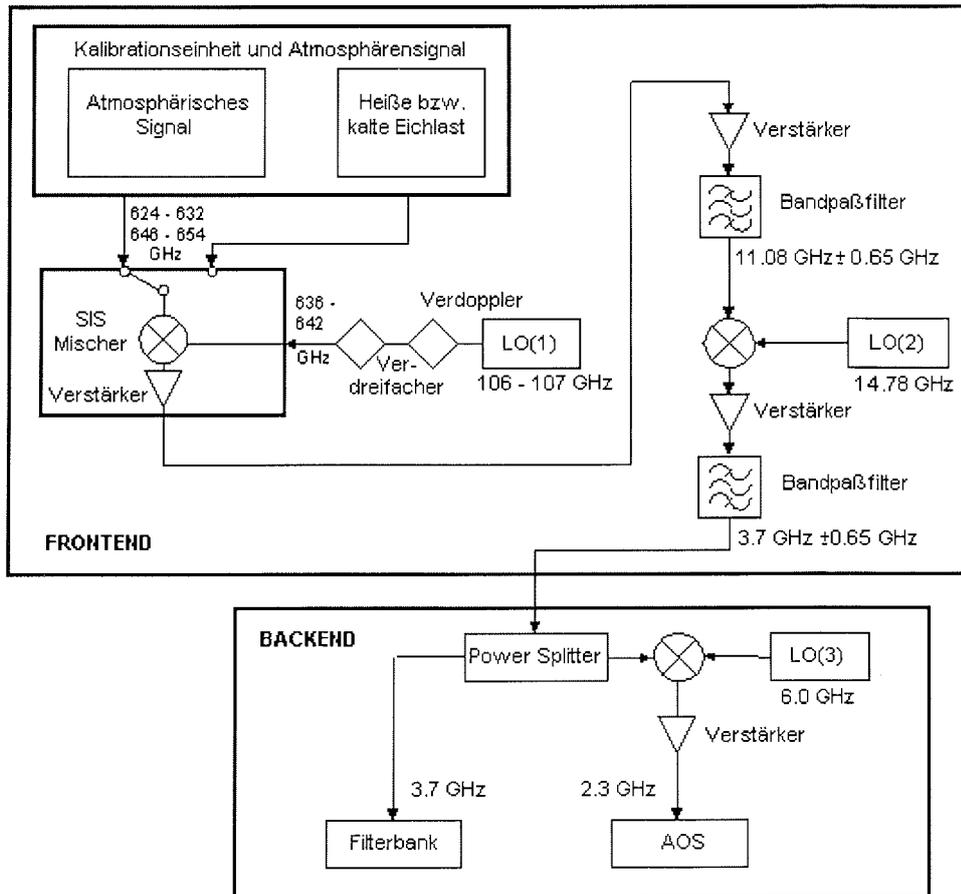


Abbildung 4.2: Blockdiagramm des SUMAS/ASUR-Experimentes.

zudem ein vom englischen Rutherford Appleton Laboratory (RAL) entwickeltes Frontend im 500 GHz-Bereich eingesetzt [Siddans *et al.*, 1995], wodurch es möglich war, zusätzlich zu ClO, O<sub>3</sub> und N<sub>2</sub>O auch HNO<sub>3</sub> zu messen. Durch die Verwendung eines über die gesamte Bandbreite hochauflösenden Spektrometers konnte 1994/95 zum ersten Mal HO<sub>2</sub> im ClO-Spektrum gemessen werden. Die Auswertung dieser Messung wurde im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt. Desweiteren wurde ClO mit einer horizontalen Auflösung von kleiner als 35 km, HCl, O<sub>3</sub> und N<sub>2</sub>O bei 627.752 GHz mit einer horizontalen Auflösung kleiner als 12 km und N<sub>2</sub>O bei 652.833 GHz mit einer horizontalen Auflösung von kleiner 25 km entlang der Flugbahn gemessen. Die Ergebnisse sind bis auf die HO<sub>2</sub>-Messungen in Urban [1998] zusammengestellt.

# Kapitel 5

## Datenanalyse für HO<sub>2</sub>

In diesem Kapitel wird ein Verfahren dargestellt, das es ermöglicht, die relativ schwache HO<sub>2</sub>-Linie im ClO-Spektrum der SUMAS/ASUR-Messung zu invertieren. Dazu wird aufbauend auf schon existierende Inversionsprogramme für ClO und Ozon insbesondere die Korrektur der Baseline ausführlich berücksichtigt.

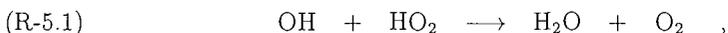
Da für HO<sub>2</sub> bislang wenige Messungen existieren und die hier vorgestellten Messungen die ersten innerhalb des Vortex sind, sind die hier dargestellten Messungen ein wichtiger Beitrag, um das heutige Verständnis der HO<sub>x</sub>-Chemie zu überprüfen.

### 5.1 Motivation

HO<sub>2</sub> wird mit OH und H zusammengefaßt zur HO<sub>x</sub>-Familie. Wie in Kapitel 1.3.4 beschrieben entsteht HO<sub>x</sub> durch Reaktionen mit Wasser, genauer durch die Photolyse von H<sub>2</sub>O und zwar oberhalb von ca. 80 km hauptsächlich im Bereich der Lyman- $\alpha$ -Linie und zwischen 60 und 80 km im Bereich der Schumann-Runge-Banden. Unterhalb von ca. 60 km sind die Reaktionen von Wasser und Methan mit O(<sup>1</sup>D) für die HO<sub>x</sub>-Bildung verantwortlich.

Die HO<sub>x</sub>-Familie dominiert den Ozonabbau in der oberen Stratosphäre. In der mittleren und unteren Stratosphäre beeinflusst HO<sub>x</sub> den Ozonverlust indirekt, indem es mit NO<sub>x</sub> und ClO<sub>x</sub> wechselwirkt. Eine genaue Kenntnis der Profile ist deshalb wichtig, um den Ozonabbau richtig modellieren zu können.

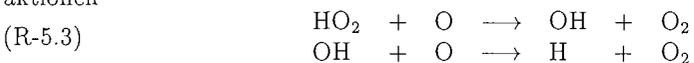
Zerstört wird HO<sub>x</sub> hauptsächlich durch die Reaktion



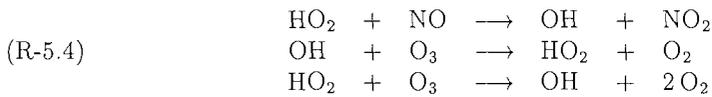
in der unteren und mittleren Stratosphäre auch durch die Reaktion



Für die Partitionierung innerhalb der HO<sub>x</sub>-Familie sind oberhalb von ca. 40 km die Reaktionen



und unterhalb von 40 km die Reaktionen

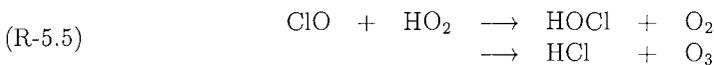


verantwortlich. Das H-Atom, das in der zweiten Reaktion von R-5.3 entsteht, reagiert sofort mit O<sub>2</sub>, um HO<sub>2</sub> zu bilden.

Aus diesen Betrachtungen ergeben sich für die einzelnen Spezies der HO<sub>x</sub>-Familie Konzentrationen, die mit steigender Höhe ansteigen. Desweiteren weisen sie einen starken Tagesgang auf, da Produktion von HO<sub>x</sub> nur am Tage erfolgt und die Konzentrationen am Abend schnell abfallen [Salawitch *et al.*, 1994].

Messungen von HO<sub>2</sub> wurden bislang nur in mittleren Breiten und erstmals 1998 auch im polaren Frühjahr durchgeführt (siehe Kapitel 5.3.3). In dieser Arbeit werden die ersten Messungen von HO<sub>2</sub> innerhalb des polaren Vortex präsentiert und mit Messungen aus mittleren Breiten verglichen.

Man erwartet bei erhöhten ClO-Werten innerhalb des polaren Vortex aufgrund der Reaktion von ClO mit HO<sub>2</sub>



niedrigere HO<sub>2</sub>-Werte als außerhalb des Vortex.

Aufgrund der höheren Sonneneinstrahlung und der somit höheren O(<sup>1</sup>D)-Konzentrationen erwartet man in mittleren Breiten mehr HO<sub>2</sub> als in den winterlichen Polargebieten.

Beide Aussagen sollen mit Hilfe der Messungen überprüft werden.

## 5.2 Meteorologische Bedingungen in den Wintern 1994/95 und 1995/96

Verglichen mit den vorausgegangenen Jahren wiesen die beiden Winter 1994/95 und 1995/96 beide sehr kalte Temperaturen in der Stratosphäre auf.

Der Winter 1994/95 war sehr kalt von Anfang Dezember bis Anfang Februar und dann nochmals Mitte März. In diesem Zeitraum fielen die Temperaturen unter 195 K, so daß sich PSCs vom Typ I bilden konnten. Die PSCs erstreckten sich dabei über einen großen Höhenbereich. Auch PSCs vom Typ II konnten in den kalten Perioden vereinzelt auftreten. Die ASUR-Flugkampagne fand im Zeitraum vom 2.2.1995 bis zum 15.2.1995 und dann nochmal vom 3.3.1995 bis zum 8.3.1995 statt, also immer in einer relativ warmen Periode dieses Winters. Der Polarwirbel lag zu Anfang der Kampagne weit östlich von Kiruna, von wo aus die Flüge gestartet wurden, so daß er nicht vom Forschungsflugzeug erreicht werden konnte. Ab dem 9.2.1995 hatte er sich soweit westlich verschoben, daß nun Messungen innerhalb des Wirbels durchgeführt werden konnten und bereits am 11.2.1995 lag Kiruna im Zentrum des Wirbels. Deutlich erhöhte ClO-Werte bis 1.5 ppb in 20 km

Höhe wurden gemessen [Wohlgemuth *et al.*, 1995]. Die Flüge, bei denen HO<sub>2</sub> detektiert wurde, fanden Anfang März von Kiruna aus in südliche Richtung statt. Der Vortex lag zu diesem Zeitpunkt nördlich von Kiruna, so daß die Messungen außerhalb des Vortex waren.

Der Winter 1995/96 war der kälteste Winter, der seit Beginn der Aufzeichnungen vor 30 Jahren durch die Freie Universität Berlin gemessen wurde [European Commission, 1997]. Die Temperaturen waren durchgehend von Anfang Dezember bis in den März hinein so tief, daß sich PSCs vom Typ I über große Flächen und in hoher vertikaler Ausdehnung bilden konnten. Auch PSCs vom Typ II konnten sich in einer Höhe von 30 hPa wiederholt bilden [European Commission, 1997]. Die ASUR-Flugkampagne fand im Zeitraum vom 22.2. bis zum 6.3.1996 statt. Kiruna lag während der Kampagne teils am Rand und teils innerhalb des Polarwirbels. Innerhalb des Wirbels wurden ClO-Profile mit Spitzenmischungsverhältnissen bis 2.0 ppbv in 20 km Höhe gemessen [Urban, 1998], was praktisch einer kompletten Aktivierung allen anorganischen Chlors in der unteren Stratosphäre entspricht [Shindell, 1995]. Zugleich wurden extrem niedrige HCl-Werte von ca. 0.5 ppbv im Höhenbereich von 16 bis 20 km festgestellt.

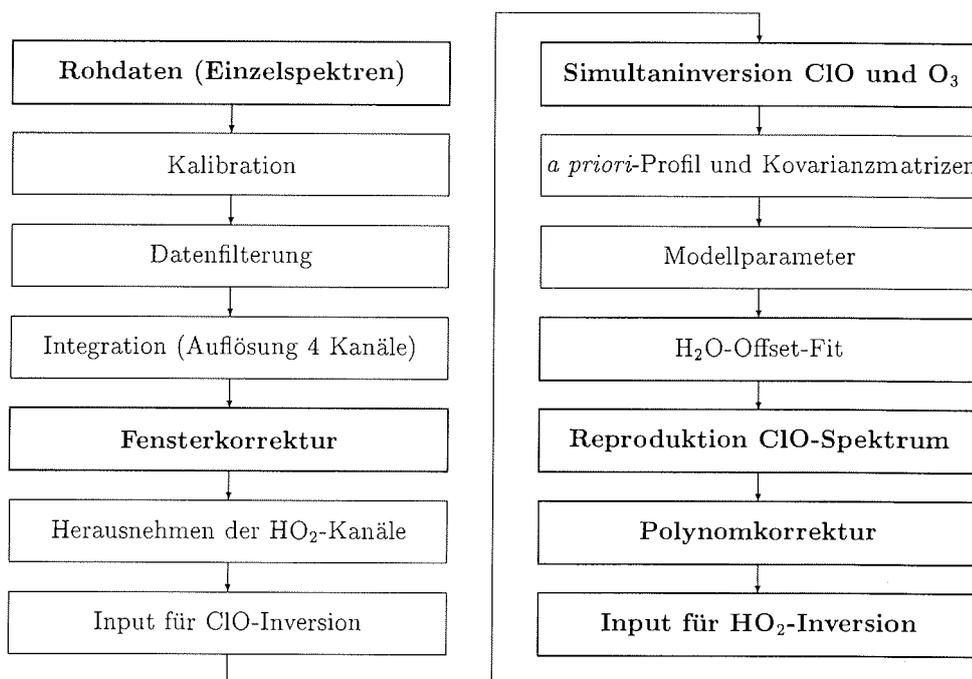
## 5.3 HO<sub>2</sub> Datenauswertung

### 5.3.1 Beschreibung des Inversionsverfahrens für HO<sub>2</sub>

Die bei 649.7015 GHz gemessene HO<sub>2</sub>-Linie ist mit einer Amplitude unter 0.5 K sehr klein. Ein typisches Spektrum, wie es vom SUMAS/ASUR-Radiometer nach Integration mehrerer Einzelspektren zu erwarten ist, ist in Abbildung 5.1 dargestellt. An dieser Abbildung wird deutlich, welche Probleme bei der Inversion der Linie auftreten.

Die HO<sub>2</sub>-Linie befindet sich rechts von einer ClO-Linie bei 649.448 GHz. Beide Linien liegen zwischen zwei großen Ozonlinien, die jedoch so weit entfernt sind, daß im Spektrum nur noch deren Flanken zu sehen sind. Links von der ClO-Linie befindet sich eine Isotopen-Linie von Ozon. Das ganze Spektrum hat einen konstanten Offset, der hauptsächlich von dem in der Atmosphäre enthaltenen Wasserdampf herrührt und zeigt außerdem eine leichte Asymmetrie, die durch den in diesem Kapitel beschriebenen Einfluß des Fensters hervorgerufen wird.

Um aus einem solchen Spektrum die HO<sub>2</sub>-Linie zu isolieren und anschließend eine Inversion durchzuführen, werden folgende Schritte durchlaufen, die in diesem Kapitel erklärt werden sollen:



### Verarbeitung der Rohdaten

Die Daten werden nach dem im Kapitel 4 beschriebenen Verfahren kalibriert. Um das bestmögliche Signal- zu Rauschverhältnis zu erreichen, müssen die Einzelspektren zunächst aufintegriert werden. Während des Integrierens sollten sich die meteorologischen Bedingungen möglichst wenig ändern.

Gleichzeitig mit der Integration wird eine Datenfilterung vorgenommen. Dabei werden Spektren mit sichtbaren Stehwellen aussortiert oder Kriterien wie z.B. der Rollwinkelbereich des Flugzeuges ( $\pm 1.5^\circ$ ), die Flughöhe ( $\pm 100\text{m}$ ) und die Empfängerrauschtemperatur ( $\pm 100\text{K}$ ) mit in die Datenfilterung aufgenommen. Eine Integration von 324 Einzelspektren während des Fluges am 26.2.1996 ist in Abbildung 5.1 zu sehen. Das Signal- zu Rauschverhältnis beträgt bei diesem Spektrum ca. 2.5:1.

### Fensterkorrektur

Bei der Kalibration der Daten befinden sich die Eichlasten innerhalb des Flugzeuges. Das Atmosphärensignal gelangt durch ein aus Polyethylen bestehendes Fenster in das Flugzeuginnere. Dadurch werden die durch das Fenster entstehenden Effekte nicht heraus-

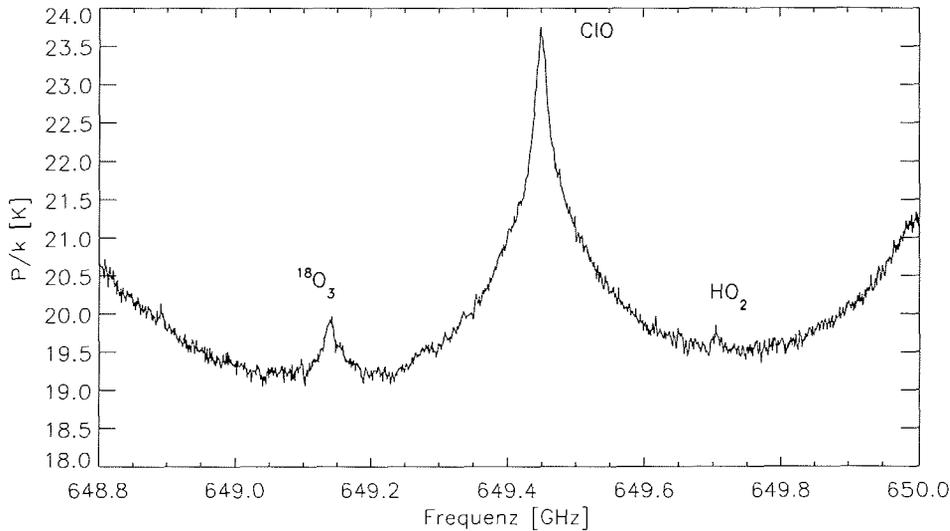


Abbildung 5.1: HO<sub>2</sub>-Spektrum gemessen mit dem SUMAS/ASUR-Radiometer am 26.2.1996. Es wurden 324 Einzelspektren entsprechend einer Integrationszeit von ca. 11 min aufintegriert. Unter Berücksichtigung der Tot- und Kalibrationszeiten ergibt sich eine horizontale Auflösung von ca. 190 km.

kalibriert, sondern gehen als systematische Fehler in die Messung mit ein. Ursprünglich wurde ein plan-paralleles Fenster verwendet, das einen Interferenzeffekt (Fabry-Perot-Effekt) verursacht, dessen Einfluß in Crewell [1993] untersucht wurde. Bei einem neueren Fenster wurde die plan-parallele Platte durch eine leicht keilförmig zulaufende Platte ersetzt, so daß der Fabry-Perot-Effekt unterdrückt wird. Es hat sich aber gezeigt, daß immer noch ein Interferenzmuster besteht, dessen Periode ca. 7.5 GHz beträgt. Der Vergleich der Breite des Spektrums mit ca. 1.5 GHz und der Periode des Fenstereffektes erlaubt in erster Näherung eine Gerade an das Spektrum zu fitten und diese zu subtrahieren, um den Fenstereffekt zu korrigieren. Als Kriterium dafür wird die Symmetrie des Spektrums im Vergleich zum *a priori*-Profil verwendet. Ein so korrigiertes Spektrum ist in Abbildung 5.2 links oben dargestellt.

#### Simultaninversion mit der *Optimal Estimation-Methode*

Um das so erhaltene korrigierte Spektrum ohne den HO<sub>2</sub>-Beitrag zu reproduzieren, müssen das ClO- und das O<sub>3</sub>-Profil bekannt sein. Die beiden Profile werden mit Hilfe eines von Wohlgenuth *et al.* [1996] entwickelten Programmes der simultanen Inversion zweier Moleküle berechnet. Da HO<sub>2</sub> nicht in der Inversion berücksichtigt wird, werden die Kanäle der HO<sub>2</sub>-Linie herausgenommen. Als Eingabe müssen dem Programm folgende Parameter und *a priori*-Informationen bereitgestellt werden:

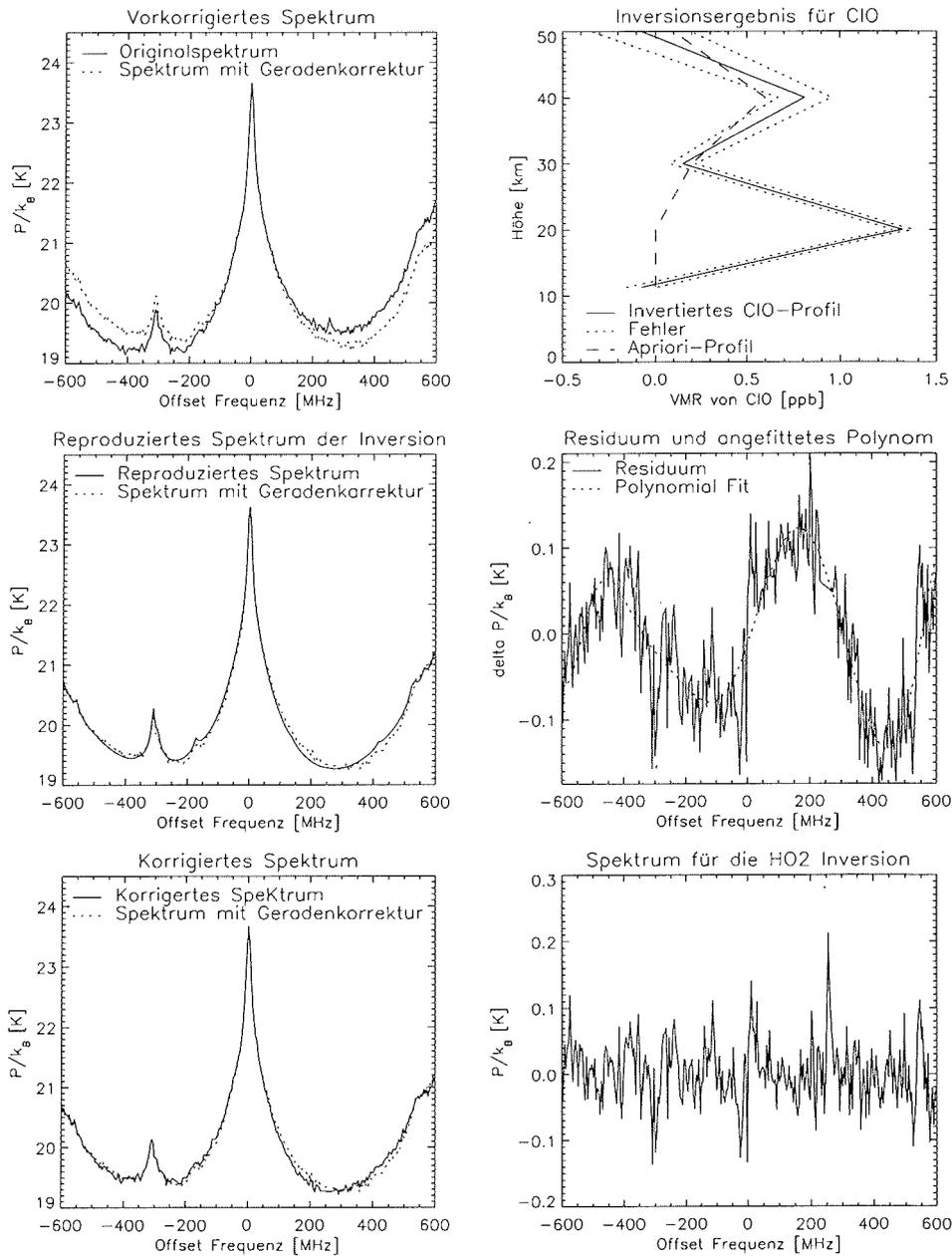


Abbildung 5.2: Vorkorrektur für eine HO<sub>2</sub>-Inversion eines am 26.2.1996 mit dem SUMAS/ASUR-Radiometer gemessenen Spektrums.

- Temperatur- und Druckprofil
- Spektroskopische Parameter
- Spektren mit Spektrumkovarianzmatrizen
- *a priori*-Profil mit *a priori*-Kovarianzmatrix
- *a priori*-Offset-Wert des Spektrums mit Unsicherheitsgrenze

Als Temperatur- und Druckprofile wurden für alle Rechnungen die auf meteorologischen Analysen von Radiosonden- und Satellitendaten beruhenden Profile des amerikanischen *National Centers for Environmental Prediction (NCEP)* verwendet [McPherson *et al.*, 1979]. Die Profile können für die jeweiligen Positionen und Zeiten interpoliert über ein Automailer-System erhalten werden.

Bei den spektroskopischen Parametern sind vor allem die Druckverbreiterungsparameter kritische Parameter, wie in einer Fehleranalyse über das SUMAS-Gerät in Wehr *et al.* [1995] herausgefunden wurde. Die verwendeten Druckverbreiterungsparameter sind in Tabelle 4.1 zusammengefaßt. Der gesamte Modellparameterfehler ist jedoch immer noch klein gegenüber dem rein statistischen Rauschen [Wehr *et al.*, 1995].

O<sub>3</sub> wird bei einer Frequenz von 647.840 GHz direkt vor oder nach der ClO-Messung gemessen. Da es sich bei der O<sub>3</sub>-Linie um eine sehr starke Linie mit einer Amplitude von ungefähr 200 K handelt, ist die Messung eines Spektrums ausreichend. Der Fehler der dadurch entsteht, daß die Messungen nicht gleichzeitig, sondern hintereinander durchgeführt werden, ist verschwindend, da auch im gemessenen ClO-Spektrum über die Isotopen-Linie von O<sub>3</sub> und die Linienflanken der benachbarten großen Ozonlinien Information enthalten ist. Das gemessene O<sub>3</sub>-Spektrum wird deshalb mit einem großen Fehler von 3 K sehr schwach gewichtet. Die Hauptinformation über O<sub>3</sub> stammt also aus dem ClO-Spektrum.

Als Spektrumskovarianzmatrix wird eine Diagonalmatrix gewählt, deren Diagonalelemente aus der Radiometergleichung

$$(5.1) \quad \Delta T = \sqrt{2} * \frac{T_{sys}}{B * t} = \sqrt{2} * \frac{T_{sys}}{B * \tau_{Spektrum} * n_{Spektrn}}$$

berechnet werden [Vowinkel, 1988], wobei  $T_{sys}$  die Systemrauschktemperatur,  $B$  die Bandbreite,  $\tau_{Spektrum}$  die Zeit, die man benötigt, um ein Einzelspektrum aufzunehmen<sup>1</sup> und  $n_{Spektrn}$  die Anzahl der aufintegrierten Spektren ist. Es hat sich gezeigt, daß die Wahl einer  $1\sigma$ -Unsicherheit des Spektrums keine guten Ergebnisse erzielt. Bei allen Inversionen des ClO-Spektrums führte eine  $5\sigma$ -Unsicherheit zu stabilen Ergebnissen. Dieser Wert kann

<sup>1</sup>Die Zeit, um mit dem SUMAS/ASUR-Radiometer ein Einzelspektrum aufzunehmen beträgt 2 s

dadurch begründet werden, daß außer dem Rauschen der Messung noch andere systematische Fehler auftreten, die in der Inversion berücksichtigt werden müssen, wie z.B. die nicht ganz exakte Korrektur des Fenstereffektes.

Das Programm verwendet die in Kapitel 2.3.1 dargestellte *Optimal Estimation*-Methode. Der Datenvektor  $\mathbf{y}$  wird für die beiden Moleküle zusammengefaßt, so daß er aus  $2n$ -Elementen besteht, wobei  $n$  die Anzahl der in den Spektrometerkanälen enthaltenen Heliumtemperaturtemperaturen  $T_i$  ( $i = 1, \dots, n$ ) von ClO bzw. O<sub>3</sub> sind:

$$(5.2) \quad \mathbf{y} = [T_1^{ClO}, T_2^{ClO}, \dots, T_n^{ClO}, T_1^{O_3}, T_2^{O_3}, \dots, T_m^{O_3}]$$

Der Modellparametervektor enthält  $m_1$ -Werte für die Volumenmischungsverhältnisse  $v$  von ClO und  $m_2$ -Werte für die VMRs von O<sub>3</sub>. Außerdem wird für jedes Spektrum ein Offset-Parameter  $\delta T$  aufgenommen, so daß die Gesamtzahl der zu bestimmenden Parameter  $m_1 + m_2 + 2$  ist. Für alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Inversionen wurde  $m_1 = m_2 = 5$  gewählt. Die Wahl wird durch eine im Rahmen von Wehr [1996] durchgeführte Analyse zur Höhenauflösung des SUMAS-Gerätes begründet. Diese Arbeit kommt zu dem Ergebnis, daß die Höhenauflösung des SUMAS-Gerätes 8-10 km beträgt. Der Modellparametervektor läßt sich also schreiben als:

$$(5.3) \quad \mathbf{x} = [v_1^{ClO}, v_2^{ClO}, \dots, v_{m_1}^{ClO}, v_1^{O_3}, v_2^{O_3}, \dots, v_{m_2}^{O_3}, \delta T^{ClO}, \delta T^{O_3}]$$

Für jeden dieser ( $m_1 + m_2 + 2$ ) Parameter muß, um das Verfahren zu stabilisieren, ein *a priori*-Wert vorgegeben werden und es muß eine *a priori*-Kovarianzmatrix bereitgestellt werden.

Für die *a priori*-Kovarianzmatrix wird eine Diagonalmatrix gewählt, da die Stützstellen weit genug voneinander entfernt sind, so daß die Korrelationen zwischen den einzelnen Schichten gering sind. Außerdem wird durch die Verwendung einer Diagonalmatrix angenommen, daß keine Korrelation zwischen den Volumenmischungsverhältnissen von ClO und O<sub>3</sub>, sowie den Spektrenoffsets besteht, was sicherlich gerechtfertigt ist.

Der Offset für die simultane Inversion von ClO und O<sub>3</sub> wird automatisch angepaßt, d.h., daß das hauptsächlich von H<sub>2</sub>O und N<sub>2</sub> erzeugte Kontinuum nicht mitgerechnet wird, sondern als konstanter Wert vom Spektrum subtrahiert wird.

Die *a priori*-Profile für ClO und für O<sub>3</sub> sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Als *a priori*-Profil für ClO wird ein Standardprofil unter ungestörten chemischen Bedingungen außerhalb des Vortex gewählt. Die gewählte Unsicherheit von ClO in einer Höhe von 20 km beträgt  $\pm 2$  ppb. Damit wird der Tatsache, daß der ClO-Wert in dieser Höhe stark schwanken kann, Rechnung getragen. Unter ungestörten chemischen Bedingungen existiert in dieser Höhe nahezu kein ClO, wohingegen bei gestörten Bedingungen innerhalb des polaren Vortex der Wert bis auf 2 ppb ansteigen kann. In einer Höhe von 10 km befindet sich nur noch verschwindend wenig ClO, so daß man hier den Wert durch die Wahl eines sehr kleinen Fehlers relativ festhält. Die oberen drei Werte sind mit mittleren Varianzen versehen, so daß sich der Wert bei der Inversion verändern kann, die Inversion aber dennoch stabil bleibt. Die Unsicherheitsgrenzen für die O<sub>3</sub>-Werte bewegen sich zwischen  $\pm 1$  ppm und  $\pm 1.5$  ppm. Ein Beispiel eines aus einer Inversion erhaltenen ClO-Profiles ist in Abbildung 5.2

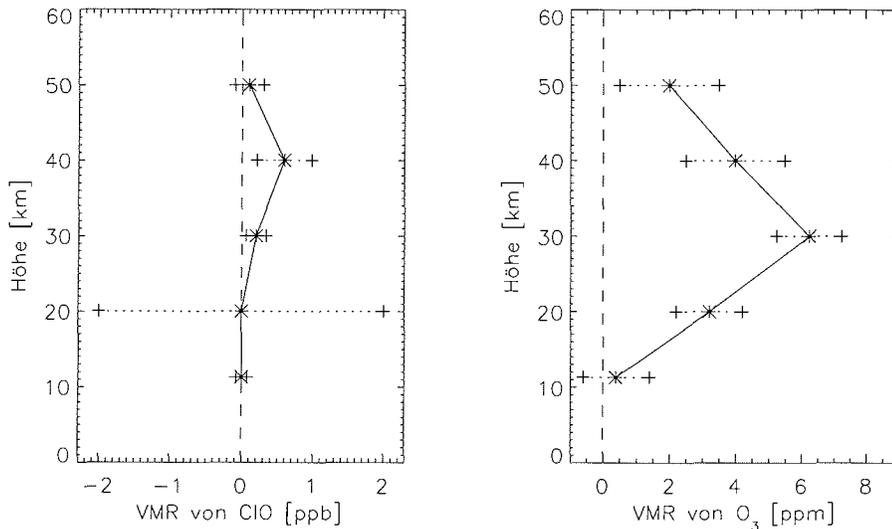


Abbildung 5.3: Die für die Auswertung verwendeten *a priori*-Profile für ClO und O<sub>3</sub> mit Unsicherheitsgrenzen. Der Fehler für ClO in einer Höhe von 20 km ist so gewählt, daß das Inversionsergebnis praktisch nicht vom *a priori*-Wert beeinflusst wird. Die Unsicherheitsgrenzen von O<sub>3</sub> liegen zwischen  $\pm 1$  und  $\pm 1.5$  ppm.

rechts oben für die Messung vom 26.2.1996 zu sehen. Dargestellt ist das invertierte ClO-Profil mit Inversionsfehler und das *a priori*-Profil. Man erkennt, daß der Wert bei 20 km stark von dem *a priori*-Wert abweicht. Das Profil wird durch 5 Stützstellen wiedergegeben, zwischen denen linear interpoliert wird. Eine eventuell in der Inversion auftretende Frequenzverschiebung wurde manuell angepaßt.

### Polynomkorrektur

Mit den aus der Inversion erhaltenen ClO- und O<sub>3</sub>-Profilen wird erneut eine Vorwärtsrechnung gemacht, die in Abbildung 5.2 in der Mitte links dargestellt ist. Die Reproduktion wird mit dem ursprünglichen, geradenkorrigierten Spektrum verglichen und die beiden Spektren werden subtrahiert. Das daraus entstehende Residuum ist in Abbildung 5.2 in der Mitte rechts zu sehen. Man erkennt deutlich eine aus mehreren sinusförmigen Schwingungen zusammengesetzte Welle, die mit dem systematischen Rauschen des Spektrums überlagert ist.

Um eine HO<sub>2</sub>-Inversion durchführen zu können muß das Spektrum um diese Welle ohne das systematische Rauschen korrigiert werden. Zu diesem Zwecke wird ein Polynom 13. Grades angepaßt, das nun von dem reproduzierten Spektrum abgezogen wird. Man erhält das in Abbildung 5.2 unten links dargestellte korrigierte Spektrum. Da die abgezogene

Welle kleiner als  $5\sigma$  war, brachte eine erneute Inversion mit dem korrigierten Spektrum keine Verbesserung des Inversionsergebnisses, da die im Rahmen der Fehler schwankenden Werte von der Inversion nicht gesehen werden können.

Das korrigierte Spektrum wird von dem ursprünglichen, geradenkorrigierten Spektrum mit HO<sub>2</sub>-Kanälen subtrahiert, und man erhält das in Abbildung 5.2 rechts unten dargestellte Spektrum. Dieses Spektrum zeigt die isolierte HO<sub>2</sub>-Linie mit dem Rauschen der Messung plus einiger Artefakte, die nicht vollständig korrigiert werden können, da sie in der Größenordnung des Rauschens liegen.

### Inversion der isolierten HO<sub>2</sub>-Linie

Aus dem, durch die bislang beschriebenen Schritte, nun isolierten HO<sub>2</sub>-Spektrum wird mit Hilfe eines von Urban [1998] entwickelten Programmes zur Inversion einer einzelnen Linie ein HO<sub>2</sub>-Profil gewonnen. Das Programm verwendet ebenso wie das Programm zur simultanen Inversion die Methode der *Optimal-Estimation* mit Newton-Verfahren.

Für die Inversion reicht es aus, wenn eine Offsetfrequenz von circa  $\pm 200$  MHz um die Linienmitte von HO<sub>2</sub> berücksichtigt wird. Ein solches Spektrum ist in Abbildung 5.4 oben rechts dargestellt. Dieses Spektrum besteht aus 180 verschiedenen Helligkeitstemperaturen. Jede dieser Helligkeitstemperaturen ist ein Mittelwert aus den bei der Integration zusammengefaßten 4 Kanälen und der anschließend vorgenommenen Korrekturen.

Die Höhenstützstellen werden ebenfalls im Abstand von 10 km gewählt. Dadurch kann das HO<sub>2</sub>-Profil, von dem man annimmt, daß es ein glattes Profil ohne isolierte Minima oder Maxima ist, gut reproduziert werden. Zwischen den einzelnen Höhen wird linear interpoliert.

Als *a priori*-Profil wird das in Abbildung 5.4 oben links dargestellte *a priori* verwendet. Dieses Profil ist zusammengesetzt aus einem von dem dreidimensionalen Modell SLIMCAT [Chipperfield *et al.*, 1997] innerhalb des Vortex berechneten HO<sub>2</sub>-Profils im unteren Höhenbereich und dem CALTECH<sup>2</sup>-Profil im oberen Höhenbereich. Für die *a priori*-Kovarianzmatrix wird eine Diagonalmatrix herangezogen, was gleichbedeutend ist mit der Annahme, daß die Schichten nicht korreliert sind. Es hat sich gezeigt, daß folgende Wahl der Unsicherheitsgrenzen stabile Inversionsergebnisse ermöglicht: Im Höhenbereich von der Flughöhe bei ca. 11 km bis 36 km wird eine Varianz von  $1 \cdot 10^{-21}$ , was einem absoluten Fehler von ca. 0.032 ppb entspricht, verwendet. Im Höhenbereich von 37 bis 65 km wird ein relativer Fehler von 60% angenommen, darüber wieder ein absoluter Fehler von 0.032 ppbv. In den unteren Höhen ist die Wahl eines relativen Fehlers von 60% nicht ausreichend, um die Inversion zu stabilisieren, da die Volumemischungsverhältnisse von HO<sub>2</sub> mit Werten kleiner als 0.1 ppb zu klein werden. Bei Verwendung von relativen Fehlern kleiner als 60% im mittleren Höhenbereich wird die Inversion instabil. Da in Höhen größer als 65 km der Beitrag der Druckverbreiterung zur Linienform sehr klein gegenüber der Dopplerverbreiterung ist, kann aus diesen Höhen

---

<sup>2</sup>California Institute of Technology

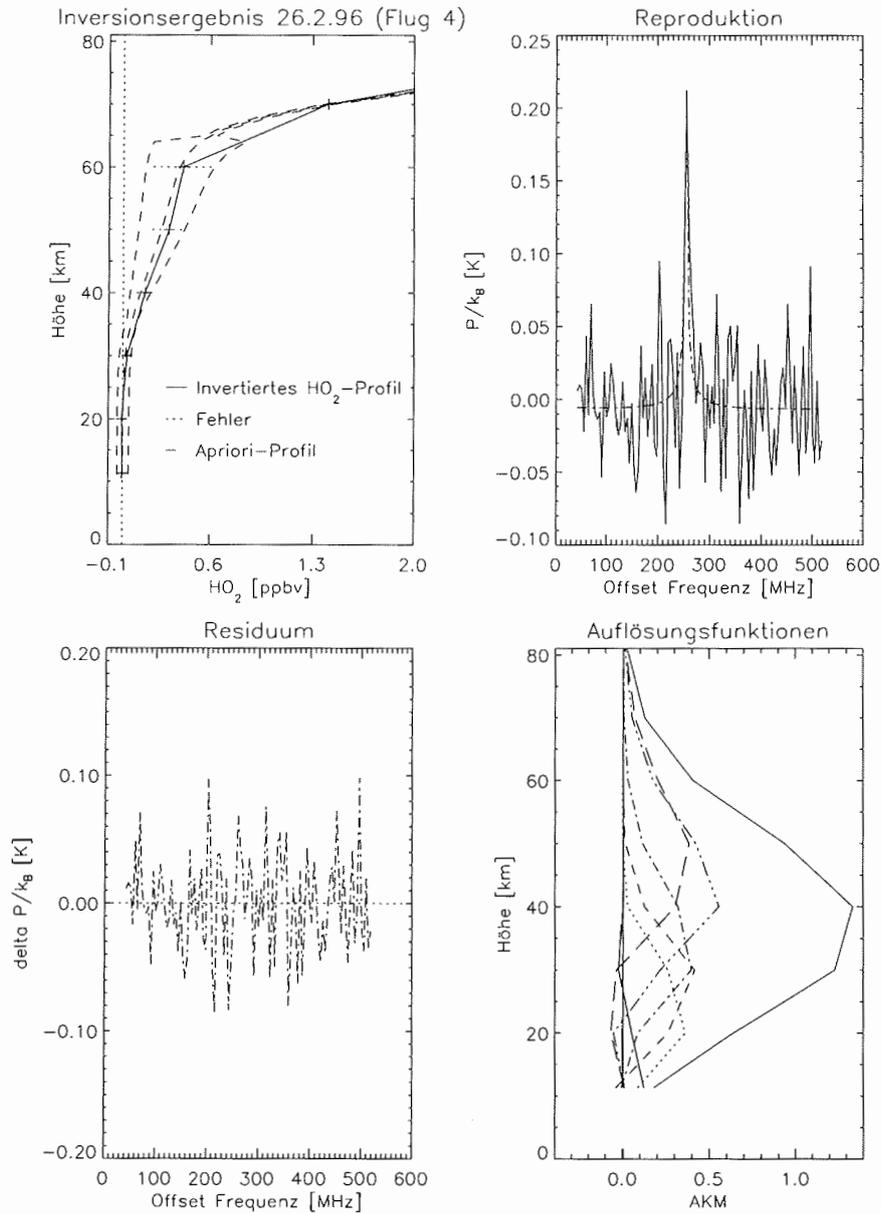


Abbildung 5.4: Links oben: Inversionsergebnis von HO<sub>2</sub> am 26.2.1996 (durchgezogene Linie), sowie der zugehörige Fehler (gepunktete Linie). Ebenso eingezeichnet ist das *a priori* und der zugehörige Fehler (gestrichelte Linie). Rechts oben dargestellt ist das Spektrum und die Reproduktion, links unten ihr Residuum. Rechts unten: Die Abbildung zeigt die Auflösungsfunktionen in den verschiedenen Höhen sowie ihre Summenfunktion (durchgezogene Linie).

keine Höheninformation mehr gewonnen werden. Der *a priori*-Fehler wird hier deshalb klein gewählt. Benutzt man einen relativen Fehler, so zeigen die Auflösungsfunktionen starke, auch negative Korrelationen mit den unteren Höhenschichten und verschlechtern damit das Inversionsergebnis. Die Wahl dieser Fehlergrenzen erwies sich bei allen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Inversionen als gut und wurde somit beibehalten. Für den Offset wird 0 K mit einem Fehler von  $\pm 0.5$  K für die Inversion des isolierten HO<sub>2</sub>-Spektrums angenommen.

### 5.3.2 Ergebnisse und Diskussion

Voraussetzung für eine gute HO<sub>2</sub> Inversion ist eine gute Reproduktion des in Abbildung 5.2 in der Mitte links dargestellten Spektrums des jeweiligen Fluges. Dabei ist es insbesondere wichtig, daß links und rechts neben der HO<sub>2</sub>-Linie keine Sprünge oder Resteffekte von Stehwellen auftreten, da sonst die Baseline nur schlecht korrigierbar ist. Eine Baseline, die außer dem systematischen Rauschen noch andere Fehler wie zum Beispiel Stehwellen neben der HO<sub>2</sub>-Linie aufweist, verschlechtert das Signal- zu Rauschverhältnis und macht eine Inversion unmöglich. Es ist für die in Kapitel 5.3.1 dargestellte Methode zur Isolation eines HO<sub>2</sub>-Spektrums nicht von Bedeutung, ob die zu korrigierenden Resteffekte durch Inversionsfehler oder Stehwellen entstanden sind.

Da für ein gutes Signal- zu Rauschverhältnis für die schwache HO<sub>2</sub>-Linie lange integriert werden muß, kann eine gute Reproduktion nur erzielt werden, wenn während der Integration keine sich in der Phase und Amplitude ändernden Stehwellen das Spektrum überlagern.

Diese Voraussetzung war besonders in der Kampagne im Februar und März 1996 gewährleistet. Hier konnten die besten Inversionsergebnisse erzielt werden.

1995 war die Qualität der Messung ähnlich gut, obwohl die Systemrauschtemperatur während dieser Kampagne höher lag. Die Inversionsergebnisse für den Winter 1994/95 sind in Anhang B zusammengefaßt.

1997 gab es während der ganzen Kampagne das Problem, daß ein Kabel oder ein Abschwächer der letzten Zwischenfrequenzkette in der Mischerstufe vor dem AOS defekt war. Dieser Defekt äußerte sich darin, daß es bei Erwärmung bei ca. 36°C zu einem Sprung in der Leistung, und somit auch in der Helligkeitstemperatur des AOS um ca. 1-2.5 K kam. Es handelte sich hierbei um einen Materialfehler, der erst durch genaues Ausmessen nach der Kampagne im Labor festgestellt wurde. Die Sprünge während des Fluges waren nicht reproduzierbar, da sie unter anderem von der Verschraubung und der tatsächlichen Temperatur der Zwischenfrequenzkette im Flugzeug abhängig waren. Desweiteren kam es durch den Defekt zu frequenzabhängigen Schwankungen innerhalb der Bandbreite. Ein langes Aufintegrieren, wie es für die HO<sub>2</sub>-Linie nötig ist, um ein gutes Signal-zu Rauschverhältnis zu erhalten, führt demzufolge zwangsweise zu Fehlern im Bereich von 2 K. Eine Auswertung von HO<sub>2</sub> mit einer Linienstärke von weniger als 0.5 K ist daher nicht sinnvoll. Die Daten der Meßkampagne 1996/97 werden deshalb in

dieser Arbeit nicht berücksichtigt.

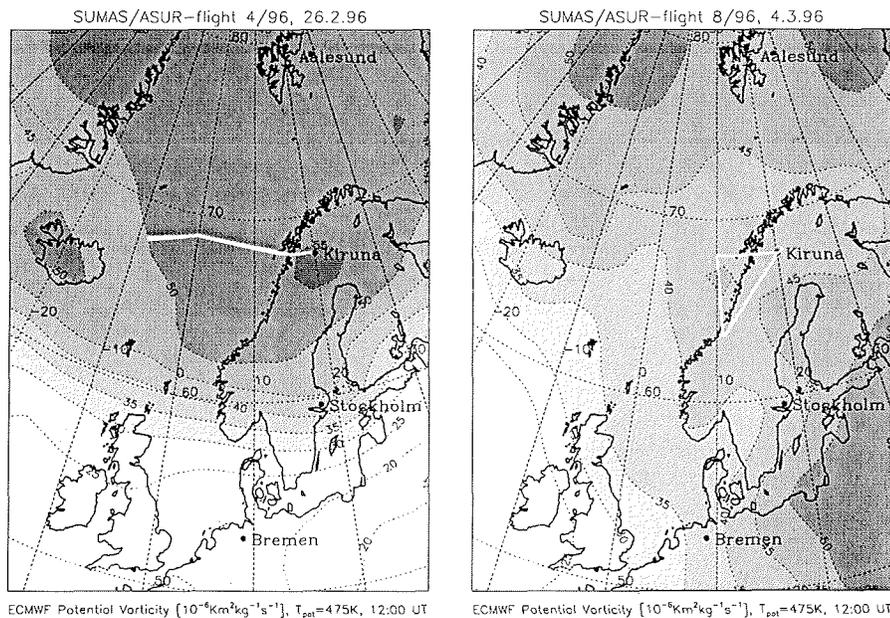


Abbildung 5.5: SUMAS/ASUR Flugrouten zur Messung von HO<sub>2</sub>: Links dargestellt ist die Flugroute am 26.2.1996 überlagert mit den ECMWF-PV Analysen bei 475K als Kontur, rechts die vom 4.3.1996.

Um die Qualität der Inversion zu erfassen, sind in Abbildung 5.4 rechts unten die Auflösungsfunktionen für die verschiedenen Inversionshöhen sowie deren Summenfunktion dargestellt. Nach Gleichung 2.44 läßt sich durch die Summenfunktion der Einfluß der Messung auf das Inversionsergebnis im Vergleich zum *a priori* abschätzen. Die Höhe der einzelnen Auflösungsfunktionen ist dabei abhängig von der Anzahl der verwendeten Stützstellen. Der Einfluß der Messung ist demnach im Höhenbereich zwischen 25 und 55 km dominant, wohingegen oberhalb und unterhalb der Einfluß des *a priori* stetig zunimmt. Insgesamt zeigen die Auflösungsfunktionen und auch das in Abbildung 5.4 dargestellte Residuum aus Spektrum und Reproduktion, daß die Inversion erfolgreich durchgeführt wurde. Die in Anhang B dargestellten Inversionsergebnisse sind nach den gleichen Kriterien zu beurteilen.

Das HO<sub>2</sub>-Inversionsergebnis des Fluges vom 26.2.1996 (Abbildung 5.4, Flugroute Abbildung 5.5) weicht nur wenig vom *a priori* ab. Nach der eben aufgeführten Gewichtung der Messung liegt dies nicht an einem geringen Einfluß der Messung, sondern daran, daß das *a priori* in diesem Fall nah an der Messung lag.

Dies wird durch Abbildung 5.6 noch bestätigt, in der für den selben Flug Inversionsergebnisse dargestellt sind, für die unterschiedliche *a priori*-Profile verwendet wurden. Die

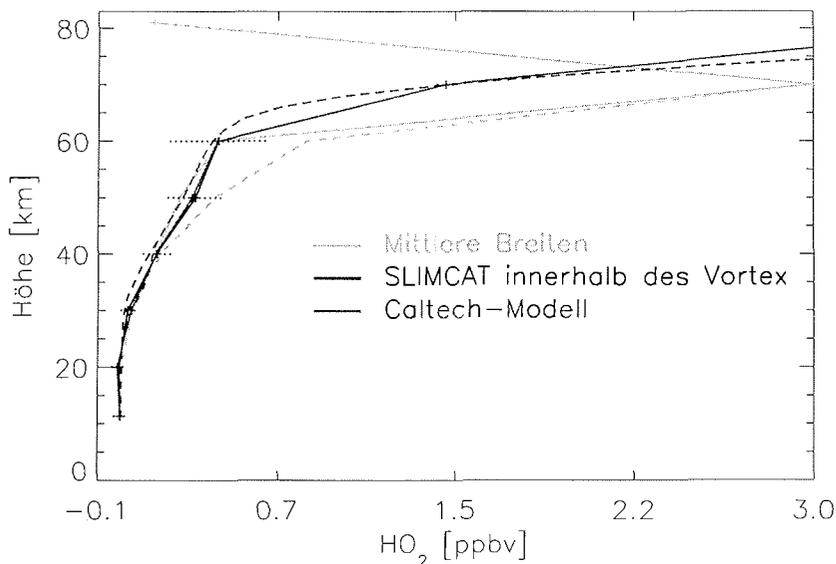


Abbildung 5.6: Inversionsergebnis von HO<sub>2</sub> bei Verwendung unterschiedlicher *a priori*-Profile, gemessen mit dem SUMAS/ASUR-Radiometer am 26.2.1996. Die *a priori*-Profile sind mit gestrichelten Linien dargestellt, die Inversionsergebnisse mit durchgezogenen Linien. Hellgrau beschreibt *a priori* aus mittleren Breiten und das dazugehörige Inversionsergebnis, grau das von CALTECH, und schwarz das für alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten HO<sub>2</sub>-Inversionen benutzte *a priori* (siehe Text).

gestrichelten Linien zeigen die *a priori*-HO<sub>2</sub>-Profile. Es wurden ein HO<sub>2</sub>-Profil, wie es typisch für mittlere Breiten gemessen wird (siehe Abbildung 5.7), das vom CALTECH-Modell und das für alle Inversionen verwendete *a priori*-Profil, das zusammengefaßt ist aus einem SLIMCAT-Profil innerhalb des Vortex bis ca. 50 km und darüber dem CALTECH-Profil, verwendet. Die verschiedenen Inversionsergebnisse stimmen innerhalb der Fehlergrenzen bis 60 km überein. Darüber ist der Einfluß der Messung klein, so daß jeweils der *a priori*-Wert angenommen wird.

### 5.3.3 Vergleich der Ergebnisse mit anderen Messungen

#### Beschreibung der Messungen

HO<sub>2</sub> wurde in der Vergangenheit mit verschiedenen Techniken gemessen. Die ersten Messungen erschienen 1978 von Mihelcic *et al.* [1978], der einen einzigen Datenpunkt bei 32 km Höhe veröffentlichte, der mit Hilfe eines in situ-Verfahrens gemessen wurde. Die Messung wurde zwischen 6:40 und 9:00 morgens Anfang August 1976 bei ca.

53°N durchgeführt und ergab einen Wert von ca. 0.1 ppb mit Unsicherheitsfaktor 3. Will man diesen Wert mit Mittagsmessungen vergleichen, so muß er nach Modellrechnungen mit einem Faktor von ca. 1.5 multipliziert werden [Mihelcic *et al.*, 1978].

Anderson *et al.* [1981] detektierten HO<sub>2</sub> in situ mit der LIF<sup>3</sup>-Technik, das HO<sub>2</sub> durch Injektion von NO in OH umwandelt, welches dann mit Hilfe von Resonanzfluoreszenz gemessen wird. Es wurden drei Mittagsmessungen am 20.9., 25.10 und 2.12.1977 bei ca. 32°N durchgeführt, die einen Mittelwert von ca. 0.11 ppb bei 29 km und 0.45 ppb bei 37 km mit Unsicherheitsgrenzen von 35% ergaben.

Eine weitere in situ-Messung, die auf der gleichen Methode wie die von Mihelcic *et al.* [1978] basiert, wurde von Helten *et al.* [1984] veröffentlicht.

Alle drei Messungen wurden durch spätere Messungen widerlegt, da die HO<sub>2</sub>-Werte zu hoch lagen.

HO<sub>2</sub> wurde anschließend durch vier verschiedene Meßmethoden mit innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmenden Werten gemessen.

Die erste war eine bodengestützte Messung von de Zafra *et al.* [1984]. Im Experiment wurden Rotationsübergänge von HO<sub>2</sub> im Millimeterwellenlängenbereich mit Hilfe eines Heterodyn-Radiometers gemessen. Die Messungen wurden in der Zeit vom 24. bis 26.9. und am 13.10.1982 ca. 4 Stunden nach Sonnenaufgang bis ca. 1 Stunde vor Sonnenuntergang vom Gipfel des Mauna Kea in Hawai (19.5°N) durchgeführt. Um die Messung mit Messungen aus mittleren Breiten vergleichen zu können, müssen die Werte um ca. 15-20% verringert werden. Außerdem muß bei der Angabe einer Gesamtsäule berücksichtigt werden, daß von 10 Uhr morgens bis 5 Uhr abends nur ca. 10-15% des gesamten HO<sub>2</sub> zu erwarten sind. Der Zeit- und der Breiteneffekt heben sich demzufolge auf [de Zafra *et al.*, 1984] und die gemessenen Werte wurden unkorrigiert mit denen anderer Messungen in mittleren Breiten verglichen. Die Messungen bestätigten Modellrechnungen, die auf die Chemie und die Reaktionsraten des JPL 1992 beruhen.

Die zweite Messung war die von Traub *et al.* [1990]. Das Experiment wurde von einem Ballon aus mit einem Fern-Infrarot-Spektrometer (FIRS) im Limb-Modus bei ca. 32°N am 12.5.1988 durchgeführt. Die Ergebnisse erstrecken sich über einen Höhenbereich von 19 bis 49 km.

Die dritte Messung war die Messung von Stimpfle *et al.* [1990], der mit Hilfe der LIF-Technik am 25.08.1989 in Palestine (Texas) bei 32°N zwischen einem Sonnenzenitwinkel von 51 bis 61° HO<sub>2</sub> nachwies und die Messungen im Höhenbereich von 17 bis 42 km mit den bisher genannten verglich. Die Werte stimmen gut mit denen von de Zafra *et al.* [1984] und Traub *et al.* [1990] überein, so daß man HO<sub>2</sub> mit drei verschiedenen Methoden mit übereinstimmenden Werten für mittlere Breiten nachgewiesen hat.

Mit einem Fourier-Transform-Spektrometer (FTS) wurde von Park und Carli [1991] die vierte Messung in Palestine (Texas) bei 32°N durchgeführt. Die Ergebnisse stimmen gut mit den drei vorherigen Messungen überein.

Auch die Messungen mit dem SLS<sup>4</sup> von Stachnik *et al.* [1992] bestätigen die vorherigen Messungen. Der SLS ist ein Heterodyn-Radiometer, der wie das SUMAS/ASUR-

---

<sup>3</sup>Laser-Induced Fluorescence

<sup>4</sup>Submillimeterwave Limb Sounder

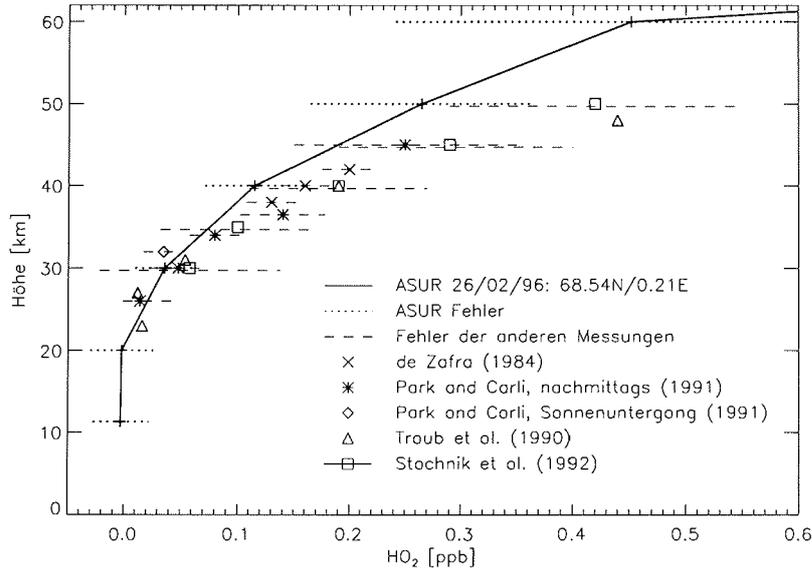


Abbildung 5.7: HO<sub>2</sub>-Profil gemessen am 26.2.1996 im Vergleich mit anderen Messungen. Außer den SUMAS/ASUR-Messungen sind alle anderen Messungen in mittleren Breiten, wo man aufgrund der höheren Sonneneinstrahlung mehr HO<sub>2</sub> erwartet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Messungen von Stimpfle *et al.* [1990], die mit den Messungen von Traub *et al.* [1990] und de Zafra *et al.* [1984] konsistent sind, nicht eingezeichnet.

Radiometer thermische Emissionslinien von HO<sub>2</sub> im Submillimeterwellenlängenbereich mißt. Durch den Einsatz des Instrumentes auf einem Ballon kann das Instrument im Limb-Modus eingesetzt werden und so eine hohe vertikale Auflösung von 2-3 km erzielen. Die Messungen sind am 9.4. und 1.10.1991 bei ca. 35°N durchgeführt worden. Wie Traub *et al.* [1990] kommt Stachnik *et al.* [1992] zu dem Ergebnis, daß die Beobachtungen in der unteren Stratosphäre mit Modellen übereinstimmen, daß die Modelle HO<sub>2</sub> aber in der oberen Stratosphäre unterschätzen.

Auch die Messungen von Clancy *et al.* [1994] bestätigen die Aussage über die obere Stratosphäre.

Die neuesten Messungen von Jucks *et al.* [1998] sind die ersten Messungen in der Arktis. Sie wurden bei einer Breite von 69°N und einer Länge von 149°W am 30.4.1997 von FIRS-2 gemessen. Das FIRS-2 ist ein Fern-Infrarot-Transform-Spektrometer, das vom Ballon aus operiert. Bei diesem Flug wurde zusätzlich zu HO<sub>2</sub> auch OH, H<sub>2</sub>O und O<sub>3</sub> gemessen. Die beste Übereinstimmung zwischen einem photochemischen Standardmodell und den gemessenen Profilen wurde gefunden, wenn die Ratenkonstanten von OH mit HO<sub>2</sub> und von O mit HO<sub>2</sub> um 25% reduziert werden. Diese Veränderungen liegen innerhalb der Unsicherheiten für die im JPL 1997 angegebenen Ratenkonstanten.

Alle bisher durchgeführten HO<sub>2</sub>-Messungen sind in Anhang IV in den Tabellen A.1 und

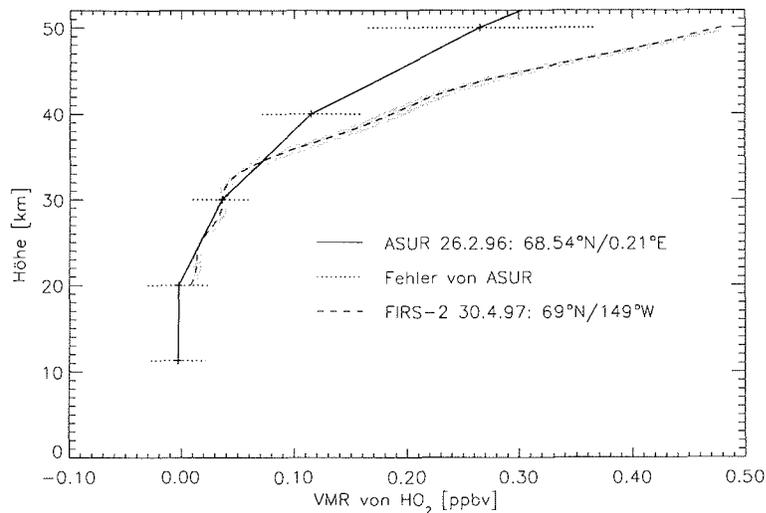


Abbildung 5.8: HO<sub>2</sub>-Profil gemessen am 26.2.1996 im Vergleich mit der Messungen von Jucks *et al.* [1998] vom 30.4.1997. Die SUMAS/ASUR-Messung ist Ende Februar innerhalb des polaren Vortex, die Vergleichsmessung am 30.4.1997 in der Arktis durchgeführt worden. Deutlich zu erkennen sind die niedrigeren HO<sub>2</sub>-Werte, die aufgrund der geringeren Sonneneinstrahlung gemessen werden.

A.2 zusammengestellt.

### Vergleich mit SUMAS/ASUR-Messung

Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen sind die ersten Messungen von HO<sub>2</sub> innerhalb des arktischen Vortex. In Abbildung 5.5 links ist die Flugroute des am 26.2.1996 mit dem SUMAS/ASUR-Radiometer gemessenen HO<sub>2</sub>-Profils dargestellt, in Abbildung 5.7 das für diesen Flug erzielte Inversionsergebnis im Vergleich mit anderen Messungen. Alle anderen Messungen sind Messungen aus mittleren Breiten. Wie in Kapitel 5.1 erläutert, erwartet man aufgrund der höheren Sonneneinstrahlung in mittleren Breiten höhere HO<sub>2</sub>-Werte, was sich durch die Messungen bestätigt. Alle gemessenen HO<sub>2</sub>-Werte aus mittleren Breiten oberhalb von 30 km sind größer als die der SUMAS/ASUR-Messung, mit der Ausnahme eines Wertes von Park und Carli [1991], der am Nachmittag gemessen wurde. Der Nachmittagswert liegt aufgrund des starken Tagesgangs von HO<sub>2</sub> [Salawitch *et al.*, 1994] unterhalb des SUMAS/ASUR-Wertes.

In Abbildung 5.8 sind die neuesten Messungen von Jucks *et al.* [1998] Ende April 1997 im Vergleich mit der SUMAS/ASUR-Messung vom 26.2.1996 zu sehen. Aufgrund der höheren Sonneneinstrahlung sind die Werte von Jucks *et al.* [1998] größer als die der SUMAS/ASUR-Messung.

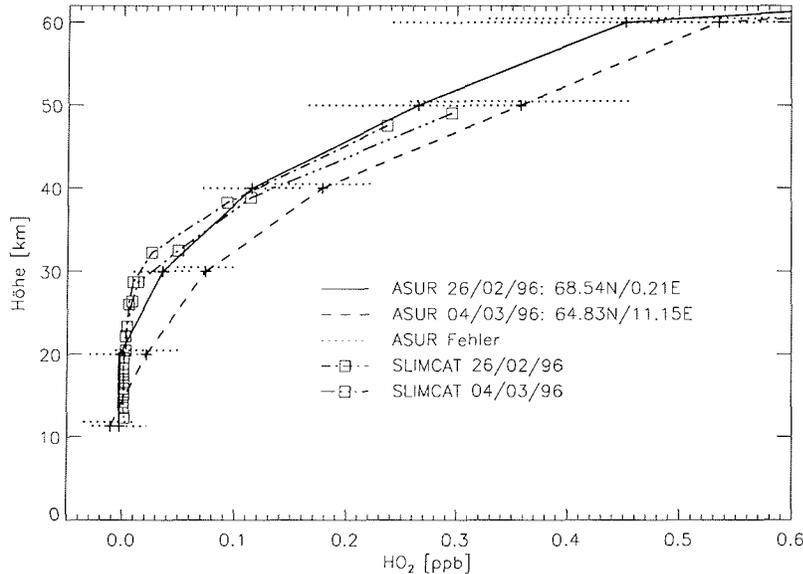


Abbildung 5.9: HO<sub>2</sub>-Profile gemessen mit dem SUMAS/ASUR-Radiometer am 26.2.1996 und 4.3.1996 im Vergleich mit dem 3D-Modell SLIMCAT.

### Vergleich der Ergebnisse mit einem 3D-Modell

In Abbildung 5.9 ist für die Flüge vom 26.2.1996 und vom 4.3.1996 ein Vergleich zwischen dem dreidimensionalen SLIMCAT-Modell [Chipperfield *et al.*, 1997] und den SUMAS/ASUR-Messungen dargestellt. Die dazugehörigen Flugrouten in Abbildung 5.5 zeigen, daß die Messung am 26.2.1996 bei konstant hohen PV-Werten durchgeführt wurde, wohingegen der Flug vom 4.3.1996 am Rand des Vortex lag. Man erwartet deshalb beim Flug vom 26.2.1996 höhere Chloraktivierung als beim Flug vom 4.3.1996. Die Inversionsergebnisse von ClO für die entsprechenden Flüge sind in Abbildung 5.10 dargestellt. Sie bestätigen diese Vermutung.

Wegen der Reaktion von ClO mit HO<sub>2</sub> (Reaktion R-6.4) ist deshalb für den Flug vom 26.2.1996 weniger HO<sub>2</sub> zu erwarten als für den am 4.3.1996. Sowohl Modell als auch Messung bestätigen dies.

Modell und Messung vom 26.2.1996 stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein, am 4.3.1996 jedoch zeigen die Messungen mehr HO<sub>2</sub> als das SLIMCAT-Modell. Der Flug wurde deshalb unternommen, weil die Vorhersage von REPROBUS [Lefevre *et al.*, 1994] für die geflogene Flugroute sehr viel HO<sub>2</sub> voraussagte. Dieses wird von der Messung bestätigt. Warum das SLIMCAT-Modell die hohen HO<sub>2</sub>-Werte nicht reproduziert, ist ungeklärt. Eine mögliche Erklärung wäre, daß die hier gemessene Luft aus südlicheren Breiten kam, als es durch die Dynamik im SLIMCAT-Modell wiedergegeben wird.

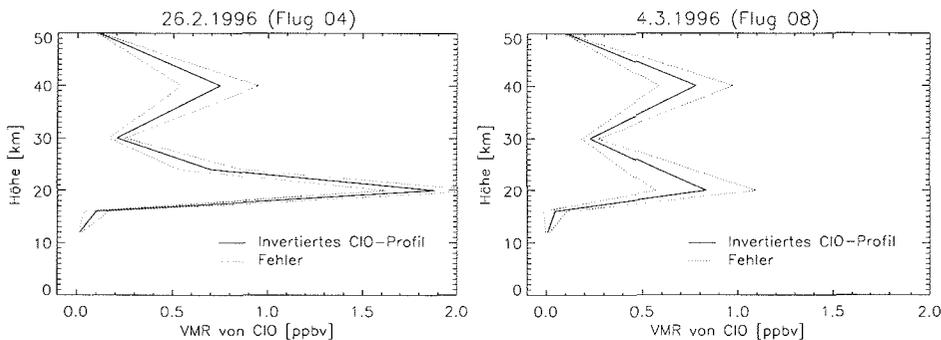


Abbildung 5.10: ClO-Profile gemessen mit dem SUMAS/ASUR-Radiometer am 26.2.1996 (links) und 4.3.1996 (rechts).

### Vergleich der Ergebnisse mit einem 1D-Modell

In Abbildung 5.11 ist das vom SUMAS/ASUR-Radiometer gemessene HO<sub>2</sub>-Profil vom 26.2.1996 im Vergleich zu Rechnungen des eindimensionalen Modells BRAPHO (siehe Kapitel 6) dargestellt. Das Modell wurde 10 Tage vorher mit Hilfe von SLIMCAT initialisiert und die Konzentrationen der Moleküle bis zum Zeitpunkt der Messung entlang der UKMO<sup>5</sup>-Trajektorien in den verschiedenen Höhen berechnet.

Innerhalb der Fehlerbalken ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Modell und Messung zu beobachten.

### Weitere SUMAS-ASUR-Messungen

In Anhang B sind weitere HO<sub>2</sub>-Inversionen, sowie die entsprechenden Flugrouten sowohl innerhalb des Vortex als auch auf Transferflügen von Kiruna nach München dargestellt. Je südlicher die Flugrouten reichten, desto mehr HO<sub>2</sub> wurde gemessen. Dies ist in Übereinstimmung mit dem Vergleich der Messungen in mittleren Breiten.

## 5.4 Zusammenfassung: HO<sub>2</sub> Datenanalyse

In diesem Kapitel wurden die ersten Messungen von HO<sub>2</sub> innerhalb des polaren Vortex präsentiert. Dafür wurde ein neues Verfahren entwickelt, das aufbauend auf schon bestehende Inversionsprogramme vor allem die Korrektur der Baseline berücksichtigt, die für die Inversion einer sehr kleinen Linie wie HO<sub>2</sub> nötig ist, um sinnvolle Ergebnisse zu erzielen.

Die Ergebnisse wurden sowohl mit Messungen als auch mit Modellen verglichen.

Innerhalb des Vortex konnte eine sehr gute Übereinstimmung sowohl mit dem eindimensionalen Modell BRAPHO, als auch mit dem dreidimensionalen Modell SLIMCAT erzielt

<sup>5</sup>United Kingdom Meteorological Office

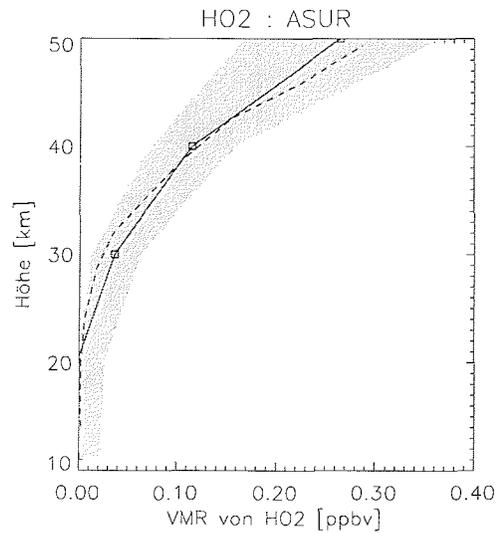


Abbildung 5.11: Modelliertes HO<sub>2</sub>-Profil im Vergleich mit einer SUMAS/ASUR-Messung am 26.2.1996. Die Modellrechnungen wurden mit der eindimensionalen Version des Modells BRAPHO durchgeführt und 10 Tage vorher mit SLIMCAT initialisiert.

werden.

Die Messungen bestätigen erstmals die Vermutung, daß innerhalb des Vortex aufgrund der erhöhten ClO-Konzentration weniger HO<sub>2</sub> als außerhalb des Vortex vorliegt. Zudem liegen die gemessenen HO<sub>2</sub>-Konzentrationen aufgrund der niedrigeren Sonneneinstrahlung in den winterlichen Polarregionen unterhalb derer aus mittleren Breiten. Auch diese These konnte bestätigt werden.

## Teil III

# Das Modell BRAPHO



# Kapitel 6

## Entwicklung und Validation

In Kapitel 3 wurde ein Überblick über den Grundaufbau photochemischer Modelle gegeben. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das photochemische Modell BRAPHO (**BR**emen's **PHO**tochemical model) entwickelt. Bei der Entwicklung des Modells wurde insbesondere auf eine exakte Berechnung der Photolyseraten geachtet. Dazu werden die Photolyseraten in pseudo-sphärischer Näherung berechnet, und es werden Mehrfachstreuung, Brechung, temperatur- und druckabhängige Absorptionsquerschnitte für  $O_2$ ,  $O_3$ , und  $NO_2$ , sowie eine spektral hochaufgelöste Absorption von  $O_2$  in den Schumann-Runge-Banden berücksichtigt. Desweiteren ist ein heterogenes Modell, das dem aktuellen Stand der Wissenschaft entspricht, implementiert. Sowohl die exakte Berechnung der Photolyseraten bei hohen Sonnenzenitwinkeln, als auch eine genaue Behandlung der heterogenen Chemie sind Voraussetzungen, um Modellstudien in polaren Gebieten, wie sie in dieser Arbeit in Kapitel 7 und 8 vorgestellt werden, durchzuführen.

BRAPHO ist zum derzeitigen Standpunkt als Box- bzw. Trajektorienmodell, sowie als eindimensionales Modell zur Modellierung in der Stratosphäre anwendbar. Das Modell enthält sämtliche Reaktionen, die für die stratosphärische Chemie nach dem jetzigen Wissensstand von Bedeutung sind. Es werden insgesamt 46 Spezies, 78 bimolekulare, 13 trimolekulare, 31 Photolyse- und 11 heterogene Reaktionen berücksichtigt.

Es folgt nun eine Beschreibung des Aufbaus von BRAPHO sowie eine ausführliche Validation durch den Vergleich mit anderen Standardmodellen.

### 6.1 Aufbau von BRAPHO

In diesem Kapitel sollen nun die einzelnen Komponenten von BRAPHO näher beschrieben werden. Das Modell besteht aus den folgenden vier Modulen:

1. PHOTOGT zur Berechnung der Photolyseraten
2. Heterogenes Chemiemodul MPI HET
3. Chemische Datenbank

## 4. Integrationsroutine ASAD

## 6.1.1 Das Photolysemodell PHOTOGT

Die Photolyseraten werden in BRAPHO nach Gleichung 3.12 mit dem Modell PHOTOGT (PHOTO GomeTran) berechnet [Blindauer *et al.*, 1996]. Das Modell wurde im Rahmen von Trentmann [1997] für die Anwendung in BRAPHO erweitert.

## Berechnung der Intensität mit GOMETRAN

PHOTOGT berechnet zunächst mit Hilfe des für das Instrument GOME (Global Ozone Monitoring Experiment) entwickelten Strahlungstransportprogrammes GOMETRAN [Rozanov *et al.*, 1997] das gesamte Strahlungsfeld der Atmosphäre. GOME mißt im sichtbaren und im UV-Bereich, so daß in der Strahlungstransportgleichung (STG) Eigenemission der Erdatmosphäre vernachlässigt werden kann und sich die Strahlung, die im Sensor ankommt aus der direkten bzw. einfach gestreuten und aus der diffusen, sprich mehrfach gestreuten, solaren Strahlung zusammensetzt:

$$\begin{aligned}
 \mu \frac{d}{dz} I(z, \mu, \phi) = & - \sigma_e(z) I(z, \mu, \phi) \\
 & + \frac{\sigma_s(z)}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 p(z, \mu, \phi, \mu', \phi') I(z, \mu', \phi') d\mu' d\phi' \\
 (6.1) \quad & + \frac{\sigma_s(z)}{4} p(z, \mu, \phi, -\mu_0, \phi_0) F_{sol} e^{-\frac{\tau(z)}{\mu_0}} \\
 & + \frac{\sigma_s(z)}{4\pi} \tilde{\omega} F_{sol} \mu_0 e^{-\frac{\tau_0}{\mu_0}} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 p(z, \mu, \phi, \mu', \phi') e^{-\frac{\tau_0 - \tau(z)}{\mu'}} d\mu' d\phi'
 \end{aligned}$$

$\mu$  ist der Kosinus des Polarwinkels  $\theta$ ,  $\pi F_{sol}$  ist die einfallende Strahlung am oberen Rand der Atmosphäre,  $p(z, \mu, \phi, \mu', \phi')$  die Phasenfunktion, die beschreibt, wieviel Licht in eine gegebene Richtung gestreut wird. Die Oberfläche der Erde ist als Lambertsche Fläche angenommen, d.h. daß in alle Richtungen gleich viel reflektiert wird mit einer wellenlängenunabhängigen Reflektion  $\tilde{\omega}$ , genannt Albedo.  $\tau_0$  ist das nach Gleichung 2.27 berechnete Integral von  $z_0$  (in diesem Falle der Erdoberfläche) und  $\tau_z$  das von  $z$  bis  $\infty$ .

Der erste Summand aus Gleichung 6.1 entspricht der diffusen Strahlung die auf dem Weg zwischen Punkt P der Höhe  $z$  und dem Sensor bzw. dem Oberrand der Atmosphäre weggestreut wird, der zweite Summand ist die Strahlung, die auf diesem Weg durch Mehrfachstreuung hinzu kommt. GOMETRAN berechnet die Mehrfachstreuung mit Hilfe der Rayleigh-Approximation. Term 3 ist die in P ankommende Strahlung, die einfach in Richtung des Sensors gestreut wird. Term 4 ist die Strahlung, die durch einmalige Streuung an der Erdoberfläche in Richtung des Sensors gelangt. Zur Verdeutlichung der einzelnen Terme der STG dient Abbildung 6.1.

Um nun die STG numerisch lösen zu können, müssen einige Annahmen gemacht werden. Die erste Annahme ist die pseudo-sphärische Näherung. Dies bedeutet, daß die direkte

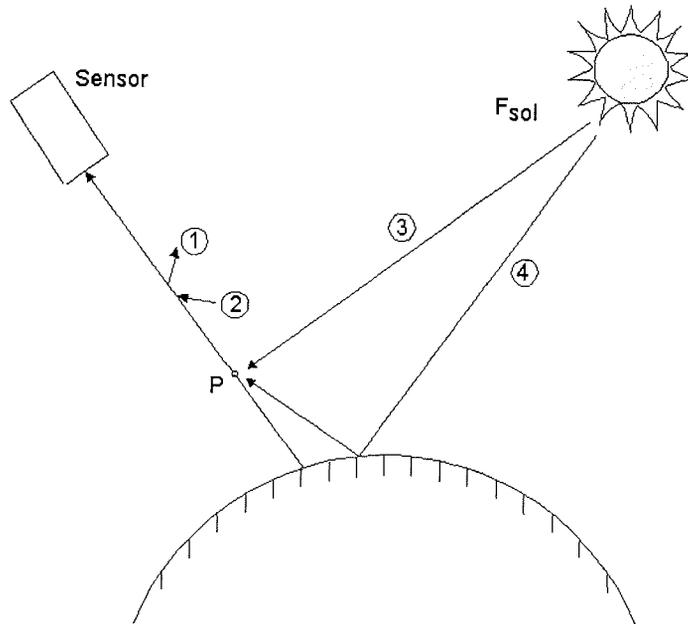


Abbildung 6.1: Zur Verdeutlichung der Strahlungstransportgleichung: (1) entspricht dem ersten Summanden von Gleichung 6.1, (2),(3) und (4) analog. Erläuterungen zur Abbildung siehe Text.

Strahlung, also die Strahlung die nach Einfachstreuung den Sensor erreicht (Term 3 und 4 in Abbildung 6.1) in voller sphärischer Geometrie gerechnet wird, und die diffuse Strahlung (Term 1 und 2 in Abbildung 6.1) in der plan-parallelen Geometrie gerechnet wird. Bei der plan-parallelen Näherung wird die Atmosphäre in verschiedene Schichten gleicher Dicke unterteilt. In der sphärischen Geometrie ändert sich der Lichtweg durch die einzelnen Schichten, wobei er in der plan-parallelen Näherung konstant bleibt. Die Änderung des Lichtweges erfordert einen hohen Mehraufwand an Rechenzeit und bislang lassen die Computerkapazitäten eine Berechnung der diffusen Strahlung in voller sphärischer Geometrie nicht zu. GOMETRAN berücksichtigt außerdem den Effekt der Brechung, was sich besonders bei hohen Sonnenzenitwinkeln auswirkt [Eichmann, 1995].

Eine ausführliche Behandlung der mathematischen Grundlagen zur Lösung der Strahlungstransportgleichung 6.1 ist in Buchwitz [1997] zu finden.

### Berechnung des höhenabhängigen aktinischen Flusses

Nach der Lösung der STG durch GOMETRAN ist das Strahlungsfeld der Atmosphäre im Wellenlängenbereich von 240 bis 790 nm bekannt. Um den höhenabhängigen aktinischen Fluß zu berechnen, sind die folgenden Schritte nötig [Trentmann, 1997]:

### 1. Erweiterung des Wellenlängenbereichs

GOMETRAN ist für einen Wellenlängenbereich von 240 bis 790 nm entwickelt worden. Um Photolysefrequenzen für die Stratosphäre zu berechnen, muß dieser Bereich auf das Intervall von 175 bis 850 nm erweitert werden, da dort wichtige atmosphärische Bestandteile absorbieren. Zu den wichtigsten atmosphärischen Absorbern gehören Sauerstoff ( $O_2$ ), Ozon ( $O_3$ ) und Stickstoffdioxid ( $NO_2$ ). Die Erweiterung zum kurzwelligeren Licht hin erforderte die Implementierung von  $O_2$  als Absorber [Blindauer *et al.*, 1996]. Die Absorption von Sauerstoff erfolgt in den stark strukturierten Schumann-Runge-Banden von 175 bis 204 nm und im Herzberg-Kontinuum von 190 bis 240 nm. Ozon absorbiert im gesamten Wellenlängenbereich und ist im Wellenlängenbereich von 220 bis 850 nm bis auf einen kleinen Ausschnitt der dominante Absorber. Die Hartley-Huggins-Banden liegen zwischen 245 und 360 nm, die Chappius-Banden zwischen 400 und 850 nm.  $NO_2$  absorbiert zwischen 200 und 700 nm. Die in der Literatur angegebenen Druck- und Temperaturabhängigkeiten der Absorptionsquerschnitte sind in PHOTOGT implementiert.

### 2. Optimierung der Höhengitter

Je höher die Anzahl der berücksichtigten Höhengitter, desto größer ist die benötigte Rechenzeit. Deswegen ist es sinnvoll, optimierte wellenlängenabhängige Höhengitter zu wählen. Eine diesbezügliche Untersuchung wurde in Trentmann [1997] durchgeführt. In dieser Arbeit sind die optimierten Höhengitter aufgelistet. Bei Wellenlängen, die im wesentlichen im oberen Teil der Atmosphäre absorbiert werden (kurzwellige Strahlung bis 280 nm), wird die Atmosphäre oben in sehr dünne Schichten geteilt, unten dagegen in grobere. In Wellenlängenbereichen, die von Streuung betroffen sind und die somit bis zum Erdboden vordringen können (langwelligere Strahlung ab 280 nm), werden die unteren Schichten in feinere Gitter, die oberen in grobere unterteilt. Die Rechnungen wurden mit einem Referenznetz (Abstand der Schichten 1 km) verglichen, und es wurde festgestellt, daß bis zu Sonnenzenitwinkeln von ca.  $92^\circ$  die Abweichung zwischen optimierten und Referenzgittern kleiner 1% war. Bei steigendem Sonnenzenitwinkel nehmen die Fehler allerdings stark zu, so daß dann mit den Referenzgittern gerechnet werden sollte.

### 3. Optimierung der Zenitstützstellen

Für die Berechnung der Intensität am oberen Rand der Atmosphäre wurden 8 Zenitstützstellen als ausreichend berechnet (Abweichung  $< 1\%$ ) [Eichmann, 1995]. Der höhenabhängige aktinische Fluß sollte demzufolge bei einer Verwendung von 9 Stützstellen hinreichend genau berechnet werden können.

### 4. Berechnung des höhenabhängigen Flusses

Der höhenabhängige aktinische Fluß  $\mathcal{F}(z, \lambda)$  ist das Integral der Radianz  $I$  über alle Raumwinkel (Gleichung 3.13). Zwischen den Gitterstützpunkten wird der aktinische Fluß logarithmisch interpoliert.

### 5. Integration über die Wellenlänge

Aus dem nun bekannten höhenabhängigen aktinischen Fluß kann durch Integra-

tion über die Wellenlängen nach Gleichung 3.12 die Photolysefrequenz  $J(z, \theta)$  in Abhängigkeit eines bestimmten Sonnenzenitwinkels und der Höhe berechnet werden. Dafür wird der Wellenlängenbereich von PHOTOGT in drei verschiedene äquidistante Wellenlängengitter aufgeteilt. Im Bereich der Schumann-Runge-Banden (175-204 nm) wird mit einer sehr hohen Auflösung von ca. 0.002 nm, im Bereich der Hartley-Huggins-Bande (204-352 nm) mit einer Auflösung von ca. 0.09 nm und darüber (352-850 nm) mit einer Auflösung von ca. 0.5 nm gerechnet. Die hohe Auflösung im Bereich der Schumann-Runge-Banden ist notwendig, um den dort stark variierenden aktinischen Fluß berücksichtigen zu können [Trentmann, 1997]. Die Absorptionsquerschnitte und Quantenausbeuten werden auf das jeweilige Wellenlängengitter interpoliert.

Die momentan implementierten Absorptionsquerschnitte und Quantenausbeuten sind DeMore *et al.* [1997] entnommen. Ausnahmen sind in Trentmann [1997] angegeben.

### 6.1.2 Das heterogene Chemiemodul

Um die Zusammensetzung von flüssigen Aerosolen und die in oder auf diesen stattfindenden Reaktionsgeschwindigkeiten berechnen zu können (siehe Kapitel 3.4), wurde in BRAPHO das heterogene Chemiemodul des Mainzer Max-Planck-Instituts MPI HET (persönliche Mitteilung, K.S. Carslaw) eingebaut. Das Modul berechnet in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und den Konzentrationen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HNO}_3$  das Volumen und die Zusammensetzung der Aerosole. Die Löslichkeiten von  $\text{HCl}$ ,  $\text{HOCl}$  und  $\text{HBr}$  werden ebenfalls berücksichtigt. Diese Stoffe verändern allerdings nur die Zusammensetzung der Aerosole, nicht aber das Volumen, da sie nur in geringen Mengen aufgenommen werden, bzw. nur in geringen Mengen in der Atmosphäre vorhanden sind. Die Zusammensetzung der Aerosole wird mit Hilfe der Parametrisierung eines thermodynamischen Modells berechnet [Carslaw *et al.*, 1995b].

Anschließend werden die Reaktionskonstanten an flüssigen Aerosolen nach dem Prinzip von [Hanson *et al.*, 1994] mit Gleichung 3.21 berechnet. Die Berechnung der Reaktionskonstanten an den festen Partikeln SAT, NAT und Eis erfolgt wie in Kapitel 3.4.3 beschrieben. Mit Hilfe einer Matrix läßt sich jede beliebige Kombination von Phasenübergängen einstellen, also sowohl das 3-Stufen-Konzept, als auch das Szenario, bei dem die Aerosole bis zur Bildung von Eis flüssig bleiben (siehe Kapitel 3.4.2 bzw. Abbildung 3.2). Die in BRAPHO zum jetzigen Zeitpunkt implementierten heterogenen Reaktionen und deren Reaktionskonstanten sind in Tabelle 6.1 zusammengefaßt.

### 6.1.3 Die chemische Datenbank

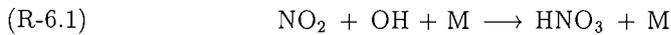
In einer chemischen Datenbank werden die Geschwindigkeitskonstanten für bi- und trimolekulare Reaktionen, sowie für thermische Zerfälle (siehe Kapitel 3.2) bereitgestellt. In BRAPHO wird momentan standardmäßig die Datenbank JPL 1997 [DeMore *et al.*, 1997] für Rechnungen in der Stratosphäre verwendet, der Einbau anderer Datenbanken stellt al-

	Heterogene Reaktion	$\gamma$ -Wert			
		NAT	Eis	flüssig	SAT
H1	$\text{ClONO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{HNO}_3$	$f(T, T_{\text{Eis}})$	0.2	(*)	1.0
H2	$\text{ClONO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} + \text{HNO}_3$	$f(T, p_{\text{H}_2\text{O}})$	0.1	(*)	1.0
H3	$\text{HOCl} + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.1	0.3	(*)	-
H4	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HNO}_3$	0.0003	0.01	0.1	0.006
H5	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{HCl} \rightarrow \text{ClNO}_2 + \text{HNO}_3$	0.0003	0.03	-	-
H6	$\text{ClONO}_2 + \text{HBr} \rightarrow \text{BrCl} + \text{HNO}_3$	0.3	0.3	-	-
H7	$\text{BrONO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{BrCl} + \text{HNO}_3$	0.3	0.3	-	-
H8	$\text{BrONO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOBr} + \text{HNO}_3$	0.3	0.3	(*)	-
H9	$\text{HOCl} + \text{HBr} \rightarrow \text{BrCl} + \text{H}_2\text{O}$	0.3	0.3	(*)	-
H10	$\text{HOBr} + \text{HBr} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.3	0.1	(*)	-
H11	$\text{HOBr} + \text{HCl} \rightarrow \text{BrCl} + \text{H}_2\text{O}$	0.3	0.3	(*)	-

Tabelle 6.1: Heterogene Reaktionen und ihre Reaktionsgeschwindigkeiten  $\gamma$  auf NAT, Eis, SAT und flüssigen Aerosolen. Die  $\gamma$ -Werte für Reaktionen an NAT und Eis sind [DeMore *et al.*, 1997] entnommen. Für die mit (\*) gekennzeichneten Reaktionen an flüssigen Aerosolen wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten abhängig von Temperatur, Wasserdampfgehalt und  $\text{HNO}_3$ -Gehalt mit Hilfe einer Parametrisierung eines thermodynamischen Modells berechnet [Carslaw *et al.*, 1995b].

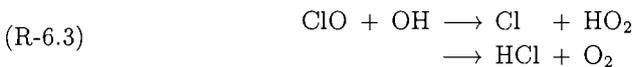
lerdings keine Schwierigkeit dar. Aufgrund neuer Erkenntnisse wurden einige Änderungen an der Standarddatenbank des JPL 1997 vorgenommen:

- Für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten von



wird JPL 1994 verwendet, da für diese Reaktion bei der Erstellung des Kataloges JPL 1997 ein Fehler unterlaufen war.

- Es gibt momentan drei verschiedene Reaktionen, durch die HCl prinzipiell entstehen kann, nämlich



Reaktion R-6.2 ist der Hauptentstehungskanal von HCl in der Stratosphäre. Die Reaktion ClO plus OH sowie die Reaktion von ClO mit  $\text{HO}_2$  besitzen nicht nur die in

DeMore *et al.* [1997] angegebenen Zerfallskanäle nach Cl und HO<sub>2</sub> bzw. HOCl und O<sub>2</sub>, sondern jeweils noch einen weiteren, indem HCl entsteht. In Groß [1996] wird eine bessere Übereinstimmung zwischen Modell und Messung gefunden, wenn alle drei Entstehungsreaktionen für HCl berücksichtigt werden. Das dort angenommene Verzweungsverhältnis betrug 5% für den HCl-Kanal von Reaktion R-6.3 und 3% für den von Reaktion R-6.4. Für den HCl-Kanal der Reaktion von ClO mit HO<sub>2</sub> bestehen jedoch noch große Unsicherheiten. Inzwischen hat sich herausgestellt, daß durch den Einbau aller drei Kanäle Abweichungen zu Messungen entstehen [Krämer *et al.*, 1999]. In BRAPHO ist deshalb momentan die Entstehung von HCl durch die Reaktionen R-6.2 und R-6.3 implementiert, wobei zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten für die zweite Reaktion von R-6.3 die Werte aus Lipson *et al.* [1997] mit einem temperaturabhängigen Verzweungsverhältnis von  $4.05 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(83/T)$  verwendet werden.

#### 6.1.4 Die Integrationsroutine ASAD

Die Integrationsroutine ASAD (A Self-contained Atmospheric chemistry coDe) (siehe im Internet <http://www.atm.ch.cam.ac.uk/acmsu/asad/> oder Carver *et al.* [1997]) ist ein Modul zur Lösung der Differentialgleichung

$$(6.2) \quad \frac{dy}{dt} = \left(\frac{dy}{dt}\right)_{\text{transport}} + \left(\frac{dy}{dt}\right)_{\text{chemie}} + \left(\frac{dy}{dt}\right)_{\text{emission/deposition}}$$

In BRAPHO ist momentan Transport und Emission bzw. Deposition vernachlässigt, da die Anwendung bislang auf Zeitskalen geschah, wo in guter Näherung nur chemische Prozesse eine Rolle spielen. Demzufolge ergibt sich die Konzentrationsänderung eines im Modell berücksichtigten Moleküls durch die Differenz aus chemischer Gesamtproduktion und chemischen Gesamtverlust der jeweiligen Spezies. ASAD kann mit vier verschiedenen Integratoren betrieben werden, die sich in ihrer Art, die Differentialgleichung zu lösen, unterscheiden, was sich in Rechenzeit und Genauigkeit auswirkt. Darunter sind auch Integratoren, die speziell für die Lösung von steifen Differentialgleichungen entwickelt wurden. Von steifen Differentialgleichungen spricht man dann, wenn die Reaktionskonstanten extrem unterschiedliche Größenordnung haben. Die Wahl des jeweiligen Integrators sollte der beste Kompromiß aus Rechenzeit und Genauigkeit sein, was hauptsächlich von der Dimension des jeweiligen Modells abhängt.

- **QSSA**

QSSA ist eine Quasi-Steady-State Approximation [Hesstwedt *et al.*, 1978]. Diese Methode sollte im Normalfall nicht eingesetzt werden, da sie eine explizite Methode ist und demzufolge für steife Differentialgleichungen, wie sie in der Atmosphärenchemie vorkommen, nicht zu empfehlen ist. Die Routine ist implementiert, da sie eine populäre Integrationsroutine für Luftverschmutzungsstudien ist.

- **IMPACT**

Diese Integrationsroutine sollte nur für 2D- und 3D- Modellierung eingesetzt werden. IMPACT basiert auf einer semi-impliziten Methode von Stott und Harwood

und Carver und Stott [1999]. Die Methode erhält die Anzahl der Teilchen und sollte vor allem dann angewandt werden, wenn mit Familien gerechnet wird. Unter einer chemischen Familie versteht man die Zusammenfassung von kurzlebigen Spezies zu einer langlebigeren Spezies [Austin, 1991]. Kurzlebig heißt in diesem Fall, daß die Lebensdauer der Spezies wesentlich kleiner als der Zeitschritt des Modells ist, so daß die Konzentration nur durch das chemische Verhältnis zur langlebigeren Spezies und nicht durch den Transport bestimmt wird. Ein bekanntes Beispiel ist die Zusammenfassung von  $O(^1D)$ ,  $O(^3P)$  und  $O_3$  zur Familie des ungeraden Sauerstoffs  $O_x$ . Im Modell transportiert wird dann nicht mehr jedes einzelne Molekül der Familie, sondern nur das zusammengefaßte  $O_x$ . Der Familienansatz vermindert die Anzahl von steifen Differentialgleichungen und die Anzahl der im Modell transportierten Tracer.

- **DO2EAF**

DO2EAF ist eine Routine aus der NAG-Bibliothek [NAG, 1996], die speziell für die Lösung von steifen Differentialgleichungen entwickelt wurde. Sie basiert auf der *Backward Differential Formula* und ist eine zeitaufwendige, dafür sehr genaue Methode. Diese Integrationsroutine sollte zum Beispiel für die eindimensionale Simulation von Tagesgängen oder für Boxmodellstudien verwendet werden.

- **SVODE**

SVODE [Brown *et al.*, 1989] ist ebenso wie DO2EAF genau, aber rechenzeitintensiv. Die Routine kann, wie DO2EAF, zur Berechnung von Tagesgängen in eindimensionalen Modellen herangezogen werden.

## 6.2 Integration von BRAPHO

Um das Modell BRAPHO anwenden zu können, müssen die einzelnen Komponenten zu einem Gesamtsystem integriert werden. Dazu wurden im Rahmen dieser Arbeit die chemischen Datenbanken JPL 1994 [DeMore *et al.*, 1994] und JPL 1997 [DeMore *et al.*, 1997] unter die Verwaltung von ASAD gestellt. Als Integrator wurde SVODE [Brown *et al.*, 1989] gewählt, der speziell für die Lösung von steifen Differentialgleichungen entwickelt wurde. Desweiteren wurde das heterogene Chemiemodell in BRAPHO eingebaut und die Verwaltung von PHOTOGT in Zusammenarbeit mit Trentmann [1997] implementiert. Die Arbeit beinhaltet auch die Erweiterung von einem Box- zu einem Trajektorienmodell.

## 6.3 Vergleich mit einem Standardmodell

Im Rahmen dieser Arbeit und einer Diplomarbeit [Trentmann, 1997] wurde ein Vergleich des Modells BRAPHO mit dem nulldimensionalen *Mainzer Photochemical Box Model* (MPBM) des Mainzer Max-Planck-Instituts durchgeführt, um BRAPHO zu validieren. MPBM wurde schon mehrfach erfolgreich für die Modellierung der Stratosphäre angewandt [Müller *et al.*, 1994; Grooß, 1996; Bregmann *et al.*, 1997].

Die in BRAPHO verwendeten Reaktionen wurden an die des MPBM angeglichen und für die bi- und trimolekularen Reaktionen wurden in beiden Modellen die Konstanten von JPL 1994 verwendet. Es wurden insgesamt 44 Moleküle, davon fünf konstante ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2O$  und  $H_2SO_4$ ), und 124 Reaktionen, darunter 8 heterogene, berücksichtigt. In beiden Modellen wurde das heterogene Modul MPI HET (siehe Kapitel 6.1.2) eingesetzt, um heterogene Reaktionsgeschwindigkeiten zu berechnen.

Die wesentlichen Unterschiede liegen in der Berechnung der Photolysefrequenzen. BRAPHO berechnet die Photolyseraten mit dem Modul PHOTOGT (siehe Kapitel 6.1.1), wohingegen MPBM diese mit dem Photolysemodell von Lary und Pyle [1991] berechnet. Beide Modelle verwenden die pseudo-sphärische Näherung, allerdings berücksichtigt PHOTOGT die Mehrfachstreuung in der Rayleigh-Approximation, wohingegen das Modell von Lary die isotrope Näherung verwendet. Dies kann zu Unterschieden zwischen den berechneten Photolysefrequenzen führen, da z.B. im ersten Fall eventuell früher Licht in tiefere Schichten einfällt, als bei der zweiten Annahme. Es wurde versucht, alle Absorptionsquerschnitte an die von MPBM verwendeten anzupassen. Bei einigen Molekülen, wie z.B. bei  $NO$  und  $O_2$ , wäre diese Anpassung allerdings zu aufwendig und nicht sinnvoll gewesen, weil man dann PHOTOGT künstlich hätte verschlechtern müssen, da gerade hier durch die hochaufgelöste Integration über die Wellenlänge im Bereich der Schumann-Runge-Banden eine genaue Berechnung der Absorption in diesem Wellenlängenbereich möglich ist. PHOTOGT benutzt hier die Absorptionsquerschnitte von Minschwaner *et al.* [1992], wohingegen MPBM eine Parametrisierung von Allen und Frederick [1982] verwendet. Hieraus ergeben sich z.B. Unterschiede in der  $O_2$ -Konzentration und damit auch in der durch Sauerstoffphotolyse entstehenden Konzentration des Grundzustandes des Sauerstoffatoms  $O(^3P)$ . Diese Änderung wiederum hat z.B. Auswirkung auf die  $O_3$ -Konzentration. Weiterhin unterscheiden sich die Absorptionsquerschnitte von  $CH_3OONO_2$  und  $BrCl$ .

Die Photolysefrequenzen werden in beiden Modellen bis zu einem Sonnenzenitwinkel von  $99^\circ$  alle 15 Minuten neu berechnet. In BRAPHO wird dazwischen im Abstand von einer Minute linear interpoliert, bei MPBM erfolgt die Interpolation mit automatisch gewählter Schrittweite.

Für die Integration der Differentialgleichung 6.2 wird in BRAPHO die in Kapitel 6.1.4 beschriebene Integrationsroutine ASAD, und in MPBM das Programmpaket FASCIMILE [AEA Technology, 1994], das ebenfalls auf dem Gear-Algorithmus [Gear, 1971] basiert, verwendet.

### 6.3.1 Vergleichsszenario in mittleren Breiten in 40 km

Dieses Szenario wurde gewählt, um einen Vergleich der beiden Modelle unter dem Ausschluß von heterogenen Reaktionen zu gewährleisten. Der Vergleich fand im Rahmen einer Diplomarbeit von Trentmann [1997] statt und die Ergebnisse sind dort zu finden. An dieser Stelle wird nur eine kurze Zusammenfassung gegeben. Die ursprünglichen Rechnungen mit dem MPBM wurden in Groß [1996] zur Untersuchung des Ozon-Defizit Problems (Modellergebnisse unterschätzen Ozonkonzentrationen oberhalb von 40 km um bis zu 20% [WMO, 1995]) in 40 km Höhe durchgeführt und für den Vergleich zur Verfügung gestellt.

Initialisiert wurde die chemische Box am 12.1.1994 mit HALOE<sup>1</sup>-Daten auf einem Druckniveau von 3.1 hPa und mit den Modellergebnissen eines 2D-Modells. Die chemische Entwicklung wurde entlang einer Trajektorie von 10 Tagen berechnet. Nach zwei Tagen befindet sich Ozon im photochemischen Gleichgewicht, d.h. daß sich der Tagesgang von Ozon im Verlaufe der Tage nicht mehr ändert.

Aufgrund der unterschiedlichen Berechnung der Photolysefrequenz von O<sub>2</sub> in den beiden Modellen ergibt sich eine Differenz von ca. 5% bei der Ozonkonzentration, da die Ozonkonzentration im photochemischen Gleichgewicht direkt proportional zur Photolyserate von O<sub>2</sub> ist.

Der Unterschied in der Ozonkonzentration führt zu weiteren Differenzen, insbesondere bei den Photolyseprodukten von O<sub>3</sub>. Es ergeben sich Differenzen von 5-10% in den Konzentrationen von O(<sup>1</sup>D) und OH.

Die Konzentrationen von NO stimmen in beiden Modellen gut überein, obwohl die Berechnung der Photolysefrequenz unterschiedlich ist. Dies ist damit zu erklären, daß die Photolyse von NO in dieser Höhe nicht effektiv gegenüber anderen Reaktionen ist und somit keinen großen Einfluß auf die Konzentration von NO hat. Die Photolysefrequenz von NO macht sich aber bei der Betrachtung des gesamten NO<sub>y</sub>-Budgets bemerkbar, und man erkennt in den BRAPHO-Ergebnissen einen geringeren Anstieg von NO<sub>y</sub> im Verlauf der Zeit. Eine genauere Modellierung des NO<sub>y</sub>-Budgets würde die Berücksichtigung von Transport erfordern.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse von BRAPHO qualitativ bessere Übereinstimmungen mit Messungen von Ozon und NO<sub>y</sub> in 40 km [Trentmann, 1997].

### 6.3.2 Vergleichsszenario in der Antarktis in 20 km

Um auch die fehlerfreie Anwendung von BRAPHO in polaren Gebieten und niedrigeren Höhen zu gewährleisten, wurde als zweite Vergleichsstudie ein Szenario gewählt, das die Berechnung von heterogenen Reaktionen erfordert. Dieser Vergleich wurde im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt. Die Originalrechnungen mit dem MPBM wurden im Rahmen der Dissertation von Groß [1996] erstellt. Die gewählte Trajektorie endete am 18.9.1991 innerhalb des antarktischen Vortex und wurde 20 Tage vorher auf dem 475 K Niveau, dies entspricht einer Höhe von ca. 20 km und einem Druckniveau von ca. 50 hPa, mit HALOE-Messungen und 2D-Modellergebnissen initialisiert. Der Endpunkt des Modells stimmt mit einer Messung von HALOE überein. Während sich das Luftpaket entlang der Trajektorie fortbewegt, schneidet es am 13.9.1991 einen Ozonsondenaufstieg über der von Neumayer Station, so daß die Werte hier verglichen werden konnten. Die Rechnungen dienten der Überprüfung des heutigen Verständnisses der Modellierung in polaren Regionen. An dieser Stelle werden kurz die Ergebnisse aus dem Vergleich zwischen Modell und Messung dargestellt. Für eine detaillierte Diskussion und Sensitivitätsstudien sei der interessierte Leser auf Groß [1996] verwiesen.

---

<sup>1</sup>HALogen Occultation Experiment

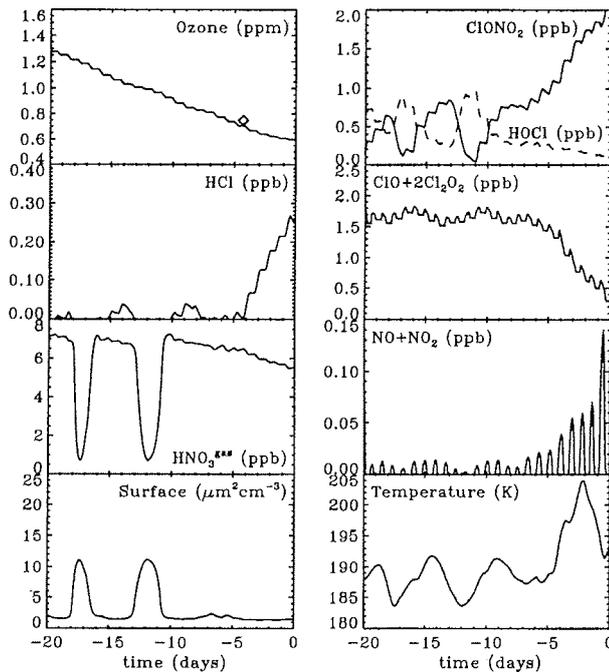


Abbildung 6.2: Temperatur und Modellergebnisse des Vergleichsszenarios auf dem 475 K-Niveau, gerechnet mit dem *Mainzer Photochemical Box Model* (aus [Groß, 1996]). Die Trajektorie endet am 18.9.1991 innerhalb des antarktischen Vortex und wird 20 Tage vorher mit HALOE-Messungen und einem 2D-Modell initialisiert.

#### Zusammenfassung der Modellergebnisse aus Groß [1996]

Die wichtigsten Ergebnisse der Trajektorie gerechnet mit dem MPBM sind in Abbildung 6.2 zusammengefaßt.

Während der ersten 15 Tage war die Temperatur sehr kalt, teilweise unter 185 K, erst in den letzten 4 Tagen stieg sie deutlich auf über 200 K an.

Die Ozonabbaurate während der letzten 4 Tage, die zwischen der Ozonsondenmessung und der HALOE-Messung modelliert wurde, betrug 25 ppbv/Tag und stimmt innerhalb der Unsicherheitsgrenzen mit der gemessenen Ozonabbaurate von 36 ppbv/Tag überein.

Die Konzentrationen von HCl während der kalten Periode sind wegen der schnellen heterogenen Reaktion von HCl mit  $\text{ClONO}_2$  sehr gering, ebenso die von  $\text{ClONO}_2$ . Am Ende der Trajektorie erholen sich die Reservoirgase von Chlor durch die Reaktionen von Cl mit  $\text{CH}_4$  und der trimolekularen Reaktion von ClO mit  $\text{NO}_2$ , die HCl und  $\text{CH}_3$  bzw.  $\text{ClONO}_2$  bilden. Die durch HALOE gemessene HCl-Konzentration am Ende der Trajektorie betrug  $0.61 \pm 0.12$  ppbv, die modellierte 0.25 ppbv. Es besteht daher eine deutliche Diskrepanz zwischen Messung und Modell. Diese Diskrepanz konnte durch

		Breite °S	Länge °W	Zeit	Messung	MPBM	BRAPHO
Neumayer O <sub>3</sub>	[ppmv]	71.0	5	13.9, 22h	0.75	0.73	0.75
HALOE O <sub>3</sub>	[ppmv]	63.5	33	18.9., 8h	0.6	0.6	0.62
HALOE HCl	[ppbv]	63.5	33	18.9, 8h	0.61±0.12	0.25	0.27
HALOE NO <sub>x</sub>	[ppbv]	63.5	33	18.9, 8h	0.1±0.12	0.028	0.087

Tabelle 6.2: Vergleich der gemessenen und der vom MPBM bzw. BRAPHO modellierten Konzentrationen von O<sub>3</sub>, HCl und NO<sub>x</sub> für ein antarktisches Szenario 1991.

den Einbau der zweiten Zerfallskanäle der Reaktionen von ClO mit HO<sub>2</sub> nach HCl und O<sub>3</sub> mit einem Verzweigungsverhältnis von 3% und von ClO mit OH mit einem Verzweigungsverhältnis von 5% (Reaktion R-6.4 und R-6.3) behoben werden. In der kalten Periode war nur ein geringer Unterschied zwischen den beiden Läufen zu erkennen, da das zusätzlich gebildete HCl sofort durch heterogene Reaktionen zurückgebildet wurde, in der warmen Periode jedoch erholte sich HCl wesentlich schneller, was zu einer besseren Übereinstimmung zwischen Modell und Messung führte.

HOCl wird durch die Reaktion von ClO mit HO<sub>2</sub> und durch die heterogene Reaktion von ClONO<sub>2</sub> mit Wasser gebildet. In Zeiten extrem kalter Temperaturen steigt demzufolge die HOCl-Konzentration an, in der warmen Periode, wenn die Chloraktivierung abnimmt und die heterogenen Reaktionen keine Rolle mehr spielen, nimmt sie wieder ab.

Hohe Chloraktivierung (ClO+2Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ging einher mit niedrigen NO<sub>x</sub>-Konzentrationen in der kalten Periode. Ein Abfallen der aktiven Chlorkonzentrationen in der warmen Periode bewirkt ein Ansteigen der NO<sub>x</sub>-Konzentrationen.

HNO<sub>3</sub> in der Gasphase wird zu Zeiten, in denen die Temperaturen unter ca. 188 K fallen, sehr stark von flüssigen Aerosolen aufgenommen. In diesen Perioden steigt auch die Fläche der flüssigen Aerosole stark an.

### Vergleich der beiden Modelle

Die Modellrechnungen des MPBM wurden mit BRAPHO wiederholt und verglichen. Alle eben diskutierten Ergebnisse wurden von BRAPHO ebenso wiedergegeben. Die Abweichungen der wichtigsten Spezies werden nun diskutiert:

In Abbildung 6.3 links oben ist die von BRAPHO modellierte Ozonkonzentration im Verlauf der Trajektorie sowie die sich zu MPBM ergebende absolute Differenz dargestellt. Die absolute Differenz wird im Verlauf der Trajektorie größer und erreicht gegen Ende einen Wert von  $3 \cdot 10^{-8}$ , was einem relativen Fehler von 4% entspricht. Ein Vergleich zwischen den beiden Modellen, der ohne heterogene Chemie durchgeführt wurde, ergab einen Unterschied von weniger als 1%, was einem absoluten Fehler von ca.  $1.2 \cdot 10^{-8}$  entspricht.

Der Unterschied der beiden Modelle im Ozon ohne heterogene Chemie ist also sehr klein und kann durch die unterschiedliche Berechnung der Photolyserate und der Verwendung unterschiedlicher Absorptionsquerschnitte für O<sub>2</sub> und NO erklärt werden. Bei Einschalten

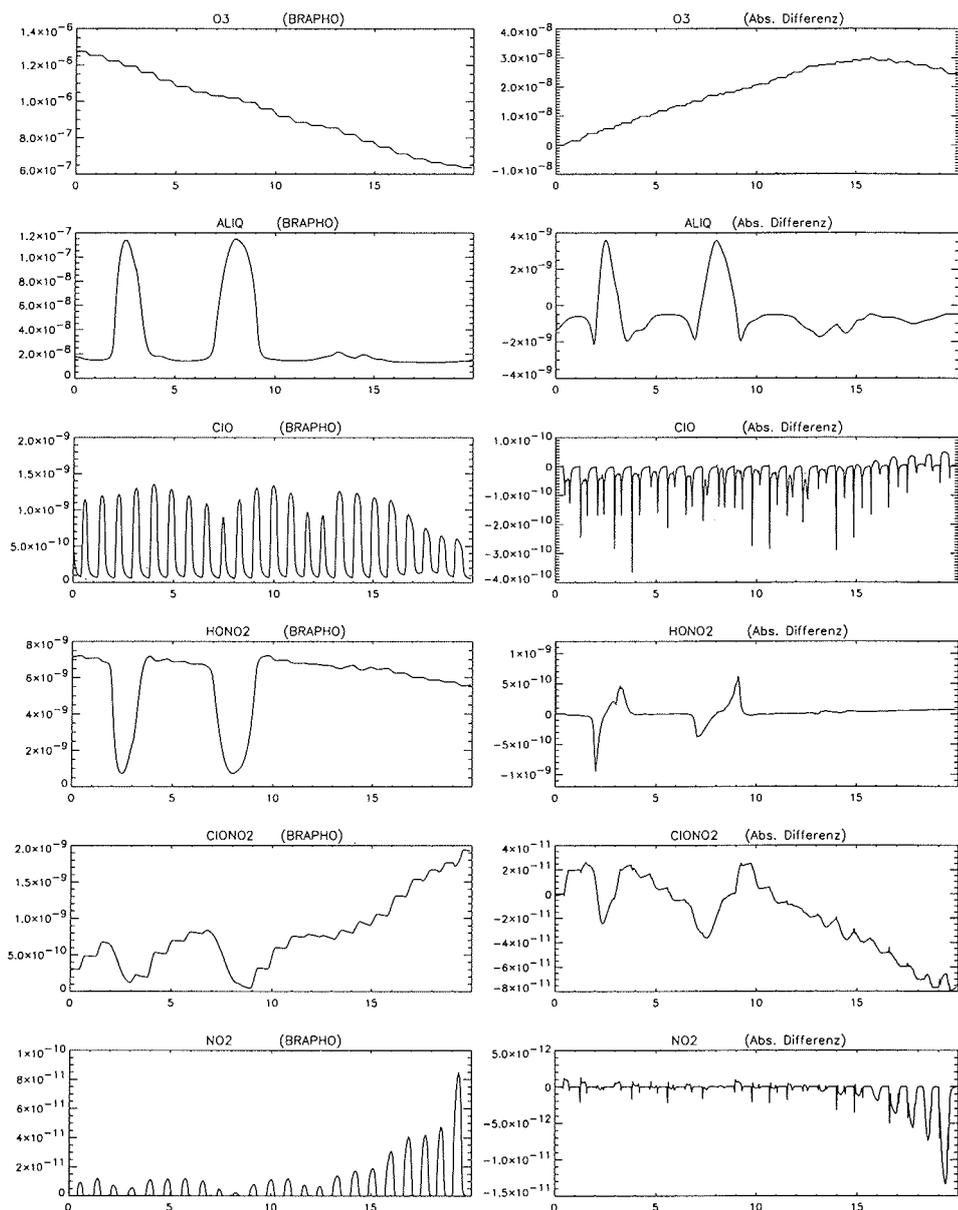


Abbildung 6.3: Modellergebnisse gerechnet mit BRAPHO entlang einer Trajektorie innerhalb des antarktischen Vortex. Links ist die jeweilige Entwicklung der Konzentration für von oben nach unten Ozon, Fläche der flüssigen Aerosole, HNO<sub>3</sub>, ClONO<sub>2</sub> und HCl dargestellt. Die rechte Spalte zeigt die absolute Differenz von BRAPHO zu den Modellergebnissen des MPBM.

der heterogenen Chemie in beiden Modellen wird die absolute Abweichung zwischen den beiden Modellen um einen Faktor 2.5 größer. Eine mögliche Erklärung für die Differenz ist, daß BRAPHO außer in Zeiten extrem tiefer Temperatur eine zwischen -8 und -4%-ige kleinere Oberfläche für flüssige Aerosole berechnet (siehe Abbildung 6.3). Dadurch werden entsprechend die heterogenen Reaktionsgeschwindigkeiten nach Gleichung 3.18 langsamer und es kann vor und nach den extrem kalten Perioden weniger HCl abgebaut werden. Dadurch entsteht weniger  $\text{Cl}_2$ , das in ClO umgewandelt werden kann. Es kann sich somit auch durch die trimolekulare Reaktion von ClO mit  $\text{NO}_2$  weniger  $\text{ClONO}_2$  bilden, wodurch weniger HOCl zu erwarten ist.

Da die Differenz der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration zwischen den beiden Modellen um null schwankt und in BRAPHO weniger  $\text{ClONO}_2$  simuliert wird, ist auch die  $\text{NO}_2$ -Konzentration geringer, weil  $\text{NO}_2$  während des Tages durch die Photolyse von  $\text{ClONO}_2$  und  $\text{HNO}_3$  entsteht. Weniger ClO wiederum erklärt den schwächeren Ozonabbau, der von BRAPHO im Vergleich mit MPBM modelliert wird.

Eine Zusammenstellung aller von BRAPHO modellierten Ergebnisse ist in Anhang C zu finden.

#### Fazit

Durch die unterschiedliche Berechnung der Photolyseraten ergeben sich Differenzen der Modellergebnisse von BRAPHO und MPBM in den durch Photolyse erzeugten kurzlebigen Spezies wie OH,  $\text{HO}_2$  und atomarer Sauerstoff, und somit auch im Ozon. Ohne heterogene Chemie liegen die Differenzen im Bereich von weniger als 1% für Ozon, bei Einschalten der heterogenen Chemie unterhalb von 4% im Laufe der Trajektorie.

Da die Modellergebnisse nur mit drei Meßwerten, nämlich dem Ozonwert des Ozonsondenaufstiegs über der von Neumayer-Station, und dem Ozon- und HCl-Wert gemessen durch HALOE am Ende der Trajektorie verglichen wurden, ist nicht festzustellen, welches der beiden Modelle die Realität besser beschreibt.

Insgesamt weichen die Modelle um bis zu 4% im Ozon ab, was einer absoluten Differenz von 0.03 ppmv entspricht. Diese Abweichung ist kleiner als die meisten Unsicherheiten der Meßergebnisse und typisch für Differenzen eines Modellvergleichs [Krämer *et al.*, 1999].

## 6.4 OFP-Modellvergleich

BRAPHO nimmt außerdem an einem im Rahmen des OFP<sup>2</sup> stattfindenden, vom Forschungszentrum Jülich geleiteten Modellvergleich teil. Es wird mittels verschiedener Studien überprüft, in wieweit die Modelle untereinander streuen. Die Anfangsbedingungen sowie die meteorologischen Parameter werden in allen Modellen gleich gewählt. Die Modellstudien schließen Rechnungen mit und ohne heterogene Chemie ein, sowie Modellläufe, bei denen die Photolyseraten in allen Modellen gleich, bzw. mittels des eigenen Photolysemodells berechnet werden. Die Analyse des Modellvergleichs ist Gegenstand einer

---

<sup>2</sup>Ozonforschungsprogramm

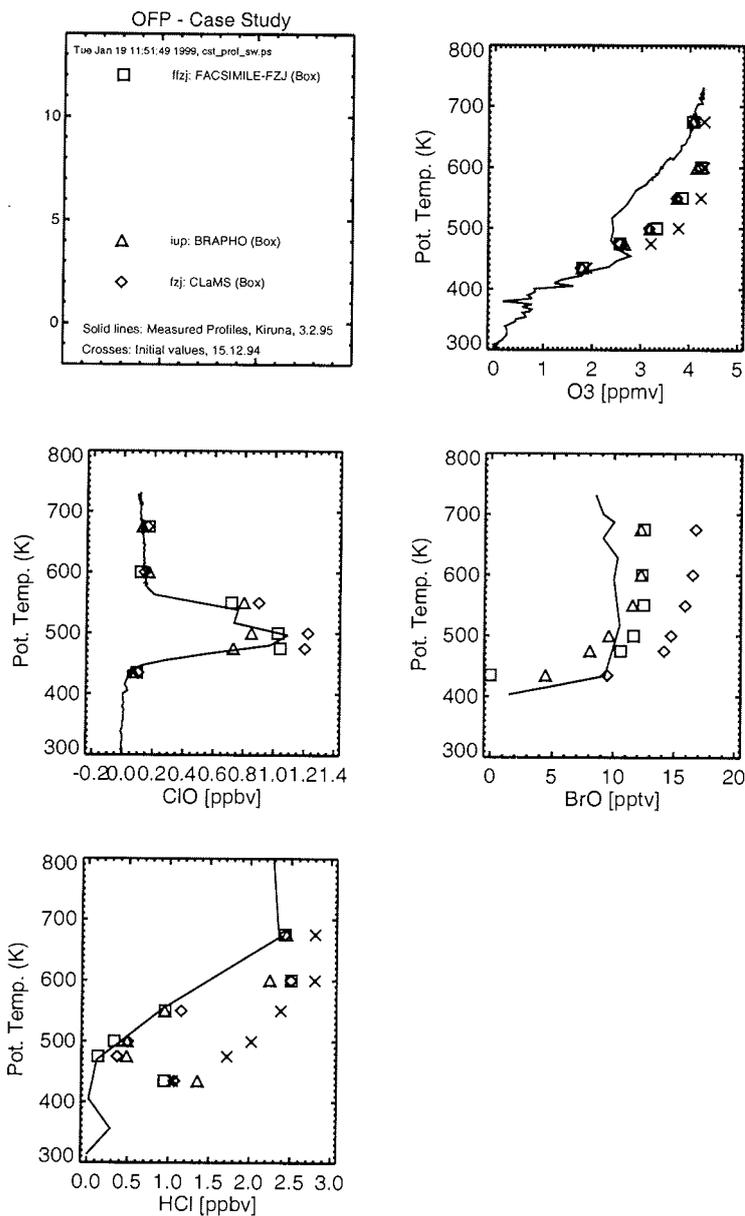


Abbildung 6.4: Vorläufige Ergebnisse des OFP-Modellvergleichs [Krämer *et al.*, 1999]. Die Analyse des Modellvergleichs ist Gegenstand einer separaten Studie. Die Modellergebnisse sind im Vergleich mit Messungen dargestellt. ClO und BrO wurden mit dem BROCOLI-Instrument am 3.2.1995 innerhalb des Vortex gemessen. Das O<sub>3</sub>-Profil stammt aus einer zeitlich aufgenommenen Messung einer Ozonsonde. Das HCl-Profil ist am 6.2.1995 innerhalb des Vortex von HALOE gemessen worden.

separaten Studie, die erst im Laufe dieses Jahres veröffentlicht werden soll.

In Abbildung 6.4 ist als Beispiel ein Vergleich zwischen BRAPHO und den Boxmodellen des Forschungszentrums Jülich (fzj) mit Messungen dargestellt. Die in situ Messungen von ClO, BrO und O<sub>3</sub> stammen von einem Ballonflug am 3.2.1995 innerhalb des polaren Vortex. ClO und BrO wurden mit dem Instrument BROCOLI<sup>3</sup> gemessen. BROCOLI saugt mittels einer Pumpe Atmosphärenluft an, und wandelt ClO bzw. BrO durch die Zufuhr von Stickstoffmonoxyd in atomares Chlor bzw. Brom um, welches dann mit Hilfe von Resonanzfluoreszenz detektiert. Ozon wird mittels eines Ozonphotometers, das auf einer UV-Absorptionstechnik basiert, gemessen. Zusätzlich eingezeichnet ist ein von HALOE gemessenes HCl-Profil vom 6.2.1995 innerhalb des polaren Vortex. Die Messungen sowie dazu angestellte Modellstudien sind in Woyke [1998] näher beschrieben. Die Modelle wurden 50 Tage vorher mit den eingezeichneten Werten initialisiert und die Endwerte zum Zeitpunkt der Messung verglichen. Man erkennt, daß die Modelle für O<sub>3</sub>, ClO und HCl gut übereinstimmen. Für BrO sind Abweichungen zu erkennen, was auf eine unterschiedliche Behandlung der Bromchemie zurückzuführen ist.

## 6.5 Bisherige Modellstudien mit BRAPHO

In Trentmann *et al.* [1997] wurde der Einfluß der Brechung auf eine typische polare Trajektorie mit dem Modell BRAPHO untersucht. Durch den Effekt der Brechung wird der Weg des direkten Sonnenstrahls in der Atmosphäre verkürzt und die Dauer, in der das Sonnenlicht die Atmosphäre erreicht, verlängert. Beide Effekte haben zur Folge, daß sich die Photolyseraten bei hohen Sonnenzenitwinkeln vor allem bei im Sichtbaren photodissoziierenden Molekülen vergrößern, da die Atmosphäre in diesem Wellenlängenbereich in der Stratosphäre optisch durchlässig ist. Im Sichtbaren photodissoziieren z.B. NO<sub>3</sub> und der Zerfallskanal von Ozon, bei dem O(<sup>3</sup>P) entsteht. Die Rechnungen ergaben, daß der Einfluß der Brechung auf den Ozonabbau eines sich auf einer typischen polaren Trajektorie bewegenden Luftpaketes vernachlässigbar ist (<1%) und daß der Einfluß auf die Nachtwerte von OClO und NO<sub>2</sub> 5-10% beträgt. Der größte Effekt wurde bei den Nachtwerten von NO<sub>3</sub> festgestellt, die sich um einen Faktor 2 voneinander unterscheiden.

In Sinnhuber *et al.* [1997] wurde BRAPHO eingesetzt, um die mittels des bodengestützten Mikrowellen-Radiometers RAM<sup>4</sup> gemessenen Werte von Ozon in einer Höhe von 33 km mit dem Modell zu vergleichen. Die Rückwärtstrajektorien wurden 15 Tage vorher mit Hilfe eines 2D-Modells initialisiert. Das Modell konnte die beobachtete Variabilität der Ozonwerte gut reproduzieren, was zeigt, daß Ozon in diesen Höhen durch photochemische Prozesse, die von der jeweiligen Historie des Luftpaketes, also von dynamischen Prozessen, abhängen, bestimmt wird.

In Raffalski *et al.* [1998] wurde der mit dem bodengestützten Radiometer RAM

---

<sup>3</sup>BrO ClO Lightweight Instrument

<sup>4</sup>Radiometer for Atmospheric Measurements

gemessene Tagesgang von ClO mit den Ergebnissen von BRAPHO verglichen, wobei nur die an dem ClO-Dimer Zyklus beteiligten Reaktionen und Moleküle berücksichtigt wurden. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen Modell und Messung überein. Die Fehlergrenzen liegen mit 1 ppbv zu hoch, um die in Kapitel 7 durchgeführten Analysen anzuwenden.

## 6.6 Zusammenfassung: BRAPHO

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das in diesem Kapitel vorgestellte photochemische Modell BRAPHO entwickelt. Bei der Entwicklung wurde auf eine exakte Berechnung der Photolyseraten, insbesondere im Bereich der Schumann-Runge-Banden, und eine genaue Behandlung der heterogenen Chemie geachtet. Somit ist BRAPHO eines der wenigen Modelle, das beide Voraussetzungen erfüllt, um Modellstudien in polaren Gebieten durchzuführen. Die Photolyseraten in anderen Modellen werden meist mit Hilfe von Parametrisierungen (z.B. Lary und Pyle [1991]) berechnet.

Das Modell ist durch einen ausführlichen Vergleich mit einem Standardmodell der stratosphärischen Chemie, das schon mehrfach erfolgreich eingesetzt wurde, für zwei verschiedene Szenarien validiert worden. Die Übereinstimmung der beiden Modelle lag innerhalb der bei Modellvergleichen üblichen Abweichungen, die sich z.B. durch die unterschiedliche Berechnung der Photolyseraten ergeben. Bei dem Vergleich in 40 km Höhe zeigen die Ergebnisse von BRAPHO aufgrund der genaueren Berechnung der Photolyseraten im Bereich der Schumann-Runge-Banden qualitativ bessere Übereinstimmung mit Messungen von Ozon und  $\text{NO}_y$  als die Ergebnisse des Vergleichmodells [Trentmann, 1997]. Bei dem anderen Vergleichsszenario in 20 km Höhe innerhalb des antarktischen Vortex ist nicht zu unterscheiden, welches Modell besser mit Meßdaten übereinstimmt, da für die gerechnete Trajektorie zu wenig Messungen zur Verfügung standen.

Desweiteren nimmt BRAPHO an einem vom OFP (Ozonforschungsprogramm) unterstützten Modellvergleich teil, bei dem fast alle zur Zeit in Deutschland existierenden stratosphärischen Modelle verglichen werden. Bei den bislang gerechneten Läufen stimmt BRAPHO gut mit denjenigen Modellen überein, die die Chemie und die Berechnung der Photolyseraten ähnlich exakt wie BRAPHO behandeln.

BRAPHO wurde schon mehrfach erfolgreich für Modellstudien und Vergleiche mit Meßdaten eingesetzt. Die in dieser Arbeit dargestellten Analysen des ClO-Tagesganges von Kapitel 7 und des SESAME-Winters 1994/95 von Kapitel 8 sind weitere wichtige Anwendungen, um die Details der stratosphärischen Chemie besser verstehen zu können.



# Kapitel 7

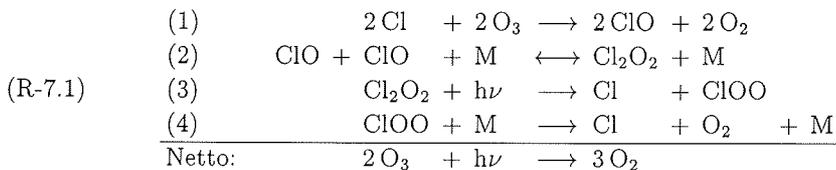
## Modellstudien des ClO Tagesganges in der Stratosphäre

Das SUMAS/ASUR-Radiometer (siehe Kapitel 4) liefert zeitlich hochaufgelöste Messungen von ClO (<180s) und ist deswegen sehr gut geeignet, die Prozesse des Tagesganges von ClO bei Sonnenaufgang bzw. -untergang zu beobachten.

Ein Vergleich des gemessenen ClO-Tagesganges mit dem Modell BRAPHO (siehe Kapitel 6), das auch für hohe Sonnenzenitwinkel exakte Photolyseraten berechnet und alle zum derzeitigen Wissensstand bekannten Prozesse der stratosphärischen Chemie berücksichtigt, liefert die Möglichkeit, die für den Tagesgang verantwortlichen Raten und Reaktionen zu überprüfen.

### 7.1 Motivation und Einleitung

Wie in Kapitel 1.3.5 beschrieben, ist der ClO-Dimer Zyklus [Molina und Molina, 1987] im Winter aufgrund der tiefen Temperaturen und der erhöhten ClO-Konzentrationen in der unteren polaren Stratosphäre der wichtigste Ozonabbauzyklus [Anderson *et al.*, 1991]. Seine korrekte Modellierung ist daher eine wichtige Voraussetzung, um den langfristigen Ozonabbau in der unteren Stratosphäre richtig modellieren zu können:



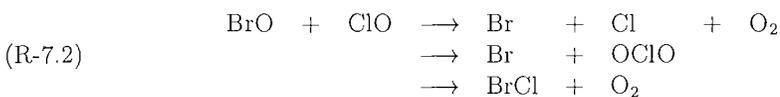
Der volle ClO-Dimer Zyklus wird nur am Tage durchlaufen. Bei Sonnenaufgang wird der Dimer  $\text{Cl}_2\text{O}_2$  photolysiert, und der ClO-Monomer kann sich sehr schnell aufbauen. Reaktionen (1) und (4) sind um Größenordnungen schneller als die anderen beiden Reak-

tionen. Der begrenzende Reaktionsschritt während des Tages ist die Dimerformationsrate (Reaktion (2) in R-7.1).

In Abbildung 7.1 sind die Geschwindigkeitskonstanten der trimolekularen Reaktion von ClO mit ClO, des thermischen Zerfalls des Dimers und der Photolyserate bei hohen Sonnenzenitwinkeln dargestellt. Zusätzlich eingezeichnet ist die Geschwindigkeitskonstante der Reaktionen ClO mit BrO, auf die später Bezug genommen wird. Es ist zu erkennen, daß die Photolyserate bei größeren Sonnenzenitwinkel ab ca.  $93^\circ$  keine Rolle mehr spielt. In der Nacht sind Monomer und Dimer hauptsächlich durch die Dimer Formations- und Zerfallsreaktion verteilt. Das Gleichgewicht zwischen Monomer und Dimer ist dabei stark temperaturabhängig, wobei unter Bedingungen des arktischen Frühjahrs in der unteren Stratosphäre das meiste ClO in Form des Dimers vorliegt. Nur ein kleiner Rest ClO bleibt auf Grund des thermischen Zerfalls von  $\text{Cl}_2\text{O}_2$  auch während der Nacht bestehen. Die Verteilung zwischen Monomer und Dimer während eines Tages ist in Abbildung 7.2 rechts dargestellt.

Der Dimer Zyklus ist desweiteren hauptverantwortlich für den Tagesgang von ClO in der unteren Stratosphäre [Shindell, 1995]. Daher bietet ein Vergleich zwischen gemessenem und modelliertem Tagesgang von ClO die Möglichkeit, die Reaktionsraten des Dimerzyklusses zu überprüfen.

Shindell [1995] haben in einem Vergleich von Meßdaten mit Modellrechnungen im antarktischen Vortex herausgefunden, daß in der Antarktis nur der Dimerzyklus für den Tagesgang von ClO verantwortlich ist. Da in der Arktis höhere Temperaturen vorherrschen, soll in dieser Arbeit zusätzlich der Einfluß anderer Reaktionen, insbesondere der Reaktionen von ClO mit BrO untersucht werden:



In Abbildung 7.1 erkennt man, daß die Reaktionen bei hohen Sonnenzenitwinkeln wichtiger als die Photolysereaktion werden.

Der Tagesgang von ClO in der oberen Stratosphäre bei ca. 40 km ist wegen der höheren Temperatur nicht mehr vom Dimer Zyklus bestimmt. Der dominante katalytische Zyklus von Chlor in diesen Höhen ist der Cl/ClO Zyklus mit atomarem Sauerstoff [Lary, 1997]:



Dieser Zyklus ist tagsüber für das Gleichgewicht von ClO verantwortlich. Nach Sonnenuntergang reagiert ClO mit  $\text{HO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  und BrO und die Nachtreservoirs werden wieder aufgebaut:

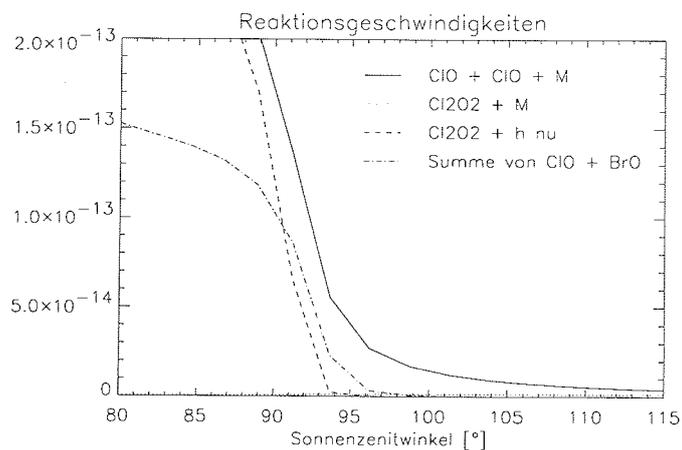


Abbildung 7.1: Geschwindigkeitskonstanten des ClO-Dimer Zyklus aufgetragen über den Sonnenzenitwinkel, um den Einfluß der Photolyserate abzuschätzen.

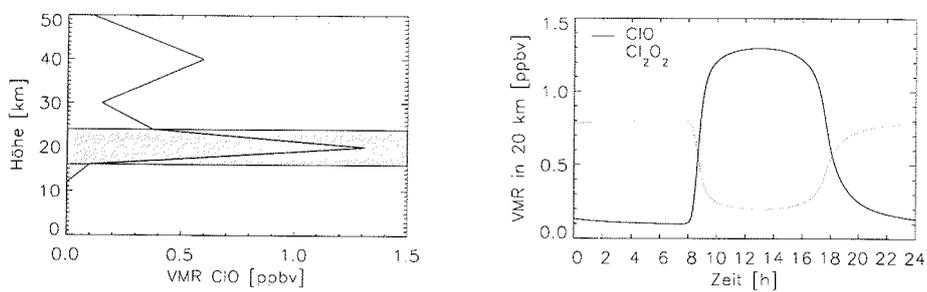
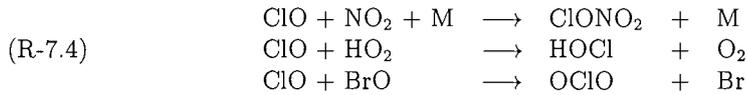


Abbildung 7.2: *Links*: Typisches invertiertes Mittags-ClO-Profil innerhalb des polaren Vortex (25.2.1997). Der graue Balken gibt die für den ClO-Tagesgang maßgebliche Schicht an. *Rechts*: Modellierter Partitionierung zwischen ClO-Monomer und Dimer im Verlauf eines Tages in 20 km Höhe.



In Abbildung 7.3 ist die Chlorpartitionierung der Chlorverbindungen in 40 km darge-

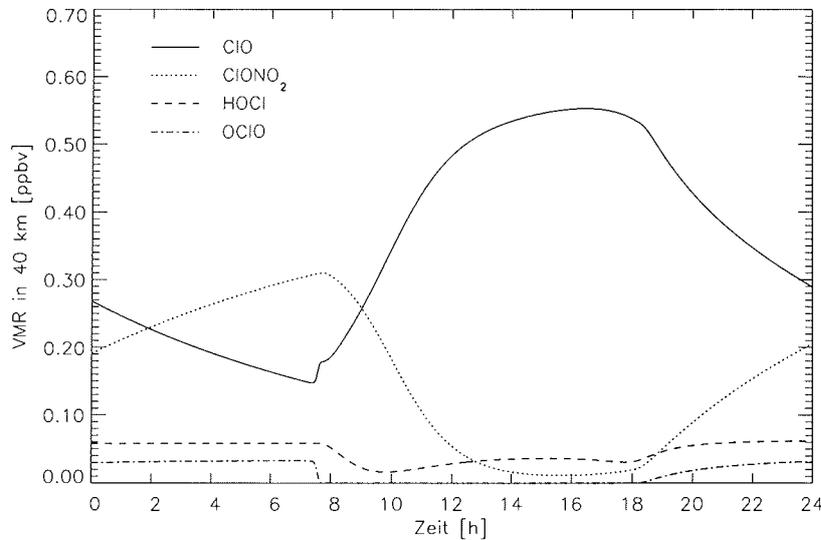
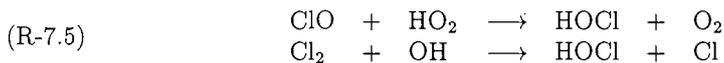


Abbildung 7.3: Modellierte Chlorpartitionierung während eines Tages in 40 km Höhe.

stellt. Das Hauptnachtreservoir in diesen Höhen ist  $\text{ClONO}_2$ , das über die trimolekulare Reaktion von  $\text{ClO}$  mit  $\text{NO}_2$  gebildet wird.

Eine weitere wichtige Rolle spielt  $\text{HOCl}$ , das hauptsächlich durch die Bildung von  $\text{ClO}$  mit  $\text{HO}_2$  entsteht. Da der Abfall von  $\text{HO}_2$  nach Sonnenuntergang relativ schnell geschieht, spielt diese Reaktion nachts keine Rolle. Nach Sonnenaufgang fällt die Konzentration von  $\text{HOCl}$  durch die einsetzende Photolyse im sichtbaren Bereich ab.  $\text{HOCl}$  wird während des Tages über die Reaktionen



gebildet. Damit diese Reaktionen ablaufen können, müssen also  $\text{OH}$  und  $\text{HO}_2$  vorhanden sein, die durch  $\text{O}(^1\text{D})$  gebildet werden und somit erst bei höheren Sonnenständen einsetzen können. Im Laufe des Tages stellt sich ein Gleichgewichtswert von ca. 0.05 ppbv ein.

$\text{OClO}$  wird nach Sonnenaufgang sofort und vollständig photolysiert, da es im sichtbaren Bereich absorbiert und geht in  $\text{ClO}$  über.

Die Bildung von ClONO<sub>2</sub> und OCIO findet die ganze Nacht statt, weshalb das Minimum von ClO erst kurz vor Sonnenaufgang erreicht wird.

## 7.2 Planung und Durchführung der SUMAS/ASUR-Messungen

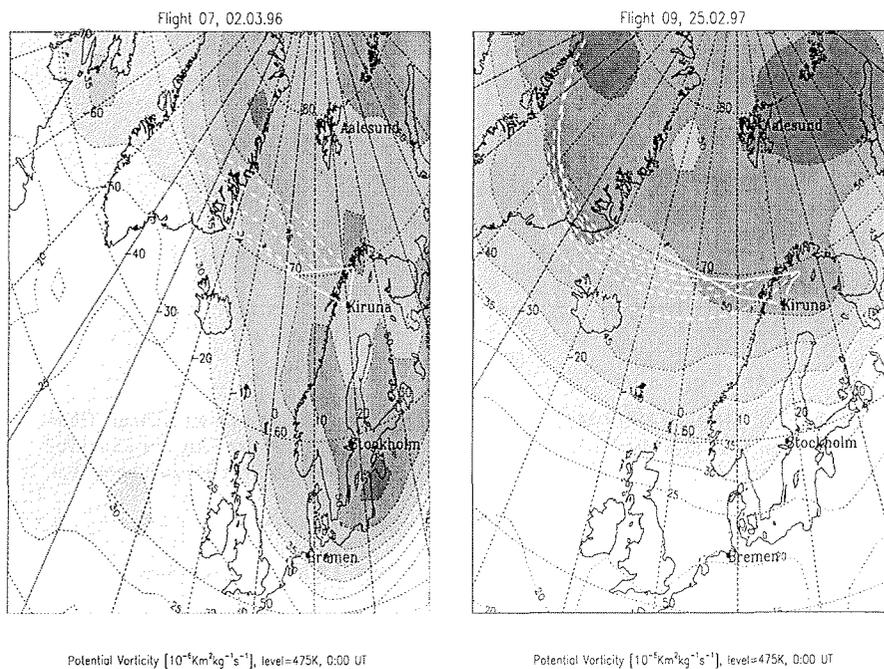


Abbildung 7.4: SUMAS/ASUR-Flugrouten zur Messung des ClO Tagesganges: Links dargestellt ist die Flugroute am 2.3.1996 überlagert mit den ECMWF-PV Analysen bei 475 K als Kontur und mit von Meßpunkten auf dem Rückflug ausgehenden Rückwärtstrajektorien, rechts die vom 25.2.1997.

In Urban [1998] werden alle Flüge der im Rahmen der SUMAS/ASUR-Meßkampagnen durchgeführten Messungen des Tagesganges von ClO vorgestellt. Die Arbeit kommt zu dem Ergebnis, daß auf Grund der Notwendigkeit der Homogenität der Luftmassen für einen Vergleich zwischen Modell und Messung nur die Flüge vom 2.3.1996 und vom 25.2.1997 geeignet sind. Nur diese beiden Flüge werden deshalb in dieser Arbeit analysiert.

Abbildung 7.4 zeigt die Flugrouten, die Situation des polaren Wirbels um 12 Uhr des jeweiligen Tages, sowie von bestimmten ausgewählten Meßpunkten auf dem Rückflug ausgehende Rückwärtstrajektorien am 2.3.1996 und am 25.2.1997. Die Rückwärtstrajek-

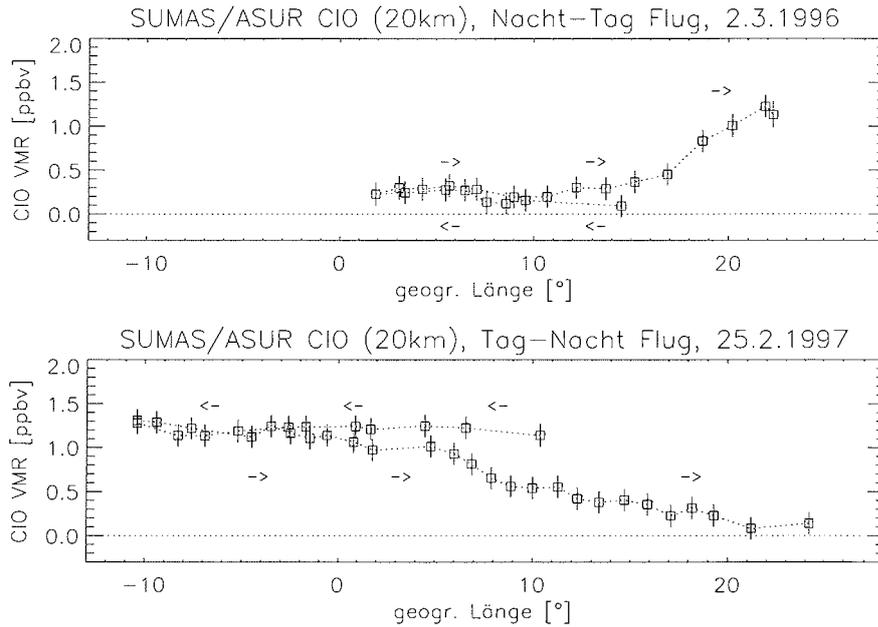


Abbildung 7.5: SUMAS/ASUR-Messungen aufgetragen über die geographische Länge: Oben dargestellt ist der Flug über die Nacht-/Tag-Grenze am 2.3.1996, unten der Flug am 25.2.1997 über die Tag/Nacht-Grenze, um die Homogenität der gemessenen Luftmassen zu überprüfen. Die Pfeile deuten jeweils die Flugrichtung an.

torien wurden aus UKMO<sup>1</sup>-Daten mit Hilfe des Modells TANGO<sup>2</sup> berechnet [Trentmann *et al.*, 1998].

Beide Flüge waren so konzipiert, daß zunächst auf dem Hinflug in westlicher Richtung die CIO-Mischungswerte bei konstantem Sonnenzenitwinkel gemessen wurden, und die Änderung bei Sonnenaufgang bzw. -untergang auf dem Rückflug in östliche Richtung beobachtet wurde. Dies ist möglich, da die Flugzeuggeschwindigkeit mit ca. 700 km/h ungefähr so groß ist wie die Erdgeschwindigkeit bei ca. 70°N, weshalb beim Flug in westliche Richtung konstante Sonnenzenitwinkel beobachtet werden können und beim Flug in östliche Richtung der Grenze zwischen Tag und Nacht mit doppelter Geschwindigkeit begegnet wird. Wegen der hohen Empfindlichkeit des SUMAS/ASUR-Radiometers kann trotzdem eine hohe zeitliche Auflösung (<180 s) erzielt werden.

Um einen sinnvollen Vergleich zwischen Modell und Messung durchführen zu können, ist es notwendig, daß während des gesamten Fluges einheitliche Luftmassen beobachtet werden. Um die Homogenität der Luftmassen während des Fluges zu überprüfen, können zwei Betrachtungen angestellt werden. Zum einen wird durch Trajektorienrechnungen

<sup>1</sup>United Kingdom Meteorological Office

<sup>2</sup>Trajectory for the Analysis of the Global Atmosphere

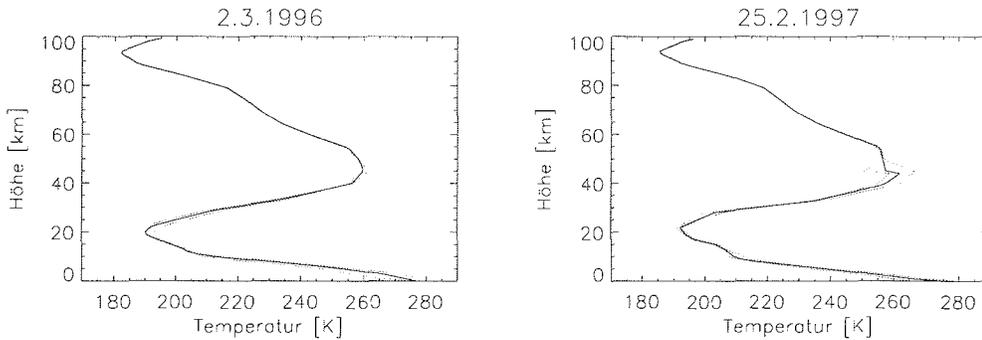


Abbildung 7.6: Dargestellt sind die, durch Mittelung aller in den Inversionen verwendeten Temperaturprofile des jeweiligen Fluges erhaltenen, gemittelten Temperaturprofile einschließlich ihrer Fehlerbalken für den 2.3.1996 (*links*) und den 25.2.1997 (*rechts*).

überprüft, ob die am Rückflug gemessenen Luftmassen schon auf dem Hinflug beobachtet wurden, und zum anderen ob die ClO-Werte auf dem Hinflug bei konstantem Sonnenzenitwinkel konstante Werte hatten.

In Abbildung 7.4 sind deshalb zusätzlich zu den Flugrouten von einigen Meßpunkten auf dem Rückflug ausgehend Rückwärtstrajektorien eingezeichnet. Am 2.3.1996 ist zu erkennen, daß die Luftmassen von Norden kamen, der Hinflug allerdings südlicher als der Rückflug war. Daraus läßt sich schließen, daß während des Hinfluges nicht die selben Luftmassen gemessen wurden, die auf dem Rückflug beobachtet wurden. Dies war aber der Fall am 25.2.1997. Hier wurde die dynamische Situation bei der Flugplanung berücksichtigt, indem Trajektorien aus ECMWF-Vorhersagedaten berechnet wurden. Der Flug wurde so geplant, daß auf dem Hinflug die Luftmassen gemessen wurden, die später auf dem Rückflug beobachtet wurden.

In Abbildung 7.5 sind die ClO-Mischungsverhältnisse bei 20 km in Abhängigkeit von der geographischen Länge dargestellt. Oben dargestellt ist der Flug vom 2.3.1996. Auf dem Hinflug wurden nachts bei einem konstanten Sonnenzenitwinkel von  $99.6^\circ$  niedrige ClO-Werte von  $0.3 \pm 0.25$  ppbv gemessen. Ein leichter Anstieg von Beginn der Messungen bei  $16^\circ\text{E}$  bis zur Wende bei ca.  $2^\circ\text{E}$  ist zu sehen, was entweder durch eine leichte Inhomogenität oder bereits in diese Höhen einfallendes Sonnenlicht zu erklären wäre. Beim unten dargestellten Flug vom 25.2.1997 sind die ClO-Mittagswerte des Hinfluges zwischen ca.  $10^\circ\text{E}$  und ca.  $11^\circ\text{W}$  bei einem konstanten Sonnenzenitwinkel von  $85^\circ$  mit einem Mischungsverhältnis um die 1.3 ppbv konstant.

Der Flug vom 2.3.1996 wird zum Vergleich zwischen Modell und Messung herangezogen, da die Werte auf dem Hinflug bei konstantem Sonnenzenitwinkel nahezu konstant blieben. Die Konstanz der ClO-Werte ist jedoch bei den niedrigen Werten schwer zu beurteilen. Die Tendenz der leicht ansteigenden Werte könnte auch auf schon einfallendes Streulicht hindeuten. Dies muß in der Diskussion berücksichtigt werden.

Beim Flug vom 25.2.1997 wurden auf dem Hinflug ein Luftpaket mit konstanten ClO-Werten vermessen, dessen Entwicklung auf dem Rückflug bei steigendem Sonnenzenitwinkel beobachtet wurde. Dieser Flug ist demzufolge für den Vergleich zwischen Modell und Messung sehr gut geeignet.

### 7.3 Vergleich der Modell- und Meßergebnisse

Die Datenauswertung des ClO-Tagesganges wurde im Rahmen einer Dissertation von Urban [1998] durchgeführt. Für die Methode der Inversion wurde die in Kapitel 2.3.1 und 5.3.1 vorgestellte *Optimal-Estimation* verwendet. Für alle Inversionen in Urban [1998] wurde ein  $10\sigma$ -Fehler verwendet, was eine sehr konservative Schätzung ist. Dieser hohe Fehler wurde nur aus Konsistenzgründen gewählt, um alle in der Arbeit durchgeführten Messungen mit einem einheitlichen Fehler auswerten zu können. In dieser Arbeit wird ein noch immer konservativer, doch realistischerer Fehler von  $5\sigma$  angenommen.

Die Modellrechnungen wurden mit dem Modell BRAPHO durchgeführt (siehe Kapitel 6).

SUMAS/ASUR Flug	ClO bei Sonnen-	geogr. Breite	geogr. Länge	mittl. Temp.		mittl. Druck	
				20 km	40 km	20 km	40 km
2.3.1996	Aufgang	70.0	1.9	190.35	256.2	44.93	2.0
25.2.1997	Untergang	69.7	-10.4	193.24	257.9	41.70	1.8

Tabelle 7.1: Geographische und meteorologische Daten für Boxmodellrechnungen zum ClO-Tagesgang in einer Höhe von 20 und 40 km. Temperaturangaben sind in Kelvin, Druck in mbar.

Für die Vergleiche und Analysen zwischen Modellergebnissen und Messungen wurde die nulldimensionale Version herangezogen.

Dazu wurde eine Box in der Position des Umkehrpunktes des jeweiligen Fluges bei 20 bzw. 40 km festgehalten und angenommen, daß homogene Luftmassen während des Sonnenaufgangs bzw. -untergangs gemessen wurden. Diese Annahme ist im Falle des Fluges vom 25.2.1997 wie in Kapitel 7.2 beschrieben, gerechtfertigt, bei dem Flug vom 2.3.1996 müssen eventuelle Inhomogenitäten berücksichtigt werden. Für jeden Ort einer SUMAS/ASUR-ClO-Messung auf dem jeweiligen Rückflug, bei dem am 2.3.1996 der Sonnenaufgang und am 25.2.1997 der Sonnenuntergang beobachtet wurde, wurden für die Inversion die NCEP<sup>3</sup> Temperatur- und Druckprofile vom Goddard Automailer [McPherson *et al.*, 1979] verwendet. Alle so erhaltenen Temperatur- und Druckprofile wurden gemittelt und für die Modelläufe verwendet (siehe Abbildung 7.6). Die daraus erhaltenen gemittelten Werte in 20 und 40 km sind in Tabelle 7.1 aufgeführt. Für die Berechnung der Photolyseraten ist zusätzlich ein O<sub>3</sub>-Profil notwendig. Hierfür wurde das vom SUMAS/ASUR-Radiometer am jeweiligen Tag gemessene O<sub>3</sub>-Profil verwendet. Mit dem Programm TANGO wurde nun künstlich eine Art Trajektorie berechnet, bei

<sup>3</sup>National Centers for Environmental Prediction

der Temperatur, Druck und Ort jeweils konstant blieben (siehe Tabelle 7.1), sich der Sonnenzenitwinkel jedoch entsprechend des zeitlichen Verlaufs veränderte.

Das Modell wurde mit dem 3D-Modell SLIMCAT [Chipperfield *et al.*, 1997] initialisiert. SLIMCAT berücksichtigte zu diesem Zeitpunkt 30 Spezies. Die restlichen noch fehlenden Spezies wurden mit einem 2D-Modell [Grooß, 1996] initialisiert bzw. null gesetzt. Die Partitionierung zwischen aktivem Chlor und Reservoirdgasen wurde dann so verändert, daß die höchsten gemessenen ClO-Werte des jeweiligen Fluges mit den modellierten Volumenmischungsverhältnissen von ClO übereinstimmten.

### Vergleich in der unteren Stratosphäre (20 km): Tag/Nacht-Übergang

Am Beispiel des Tag/Nacht-Übergangs vom 25.2.1997 soll zunächst überprüft werden, ob ausschließlich der ClO-Dimer Zyklus für den Tagesgang von ClO in 20 km verantwortlich ist. Zu diesem Ergebnis kam eine Studie über ein antarktisches Szenario, bei der bodengestützte Messungen mit Modellrechnungen verglichen wurden [Shindell und de Zafra, 1996]. Im Modell wurden deshalb zunächst nur die Reaktionen des ClO-Dimer Zyklus berücksichtigt. Das Ergebnis des Modellvergleichs für den Sonnenuntergangsflug am 25.2.1997 ist in Abbildung 7.7 oben links als gestrichelte Linie zu sehen. Die Kästchen sind die jeweiligen Meßergebnisse des SUMAS/ASUR-Radiometers, die vertikalen Linien zeigen den  $5\sigma$ -Fehler der Messung. Wie sich zeigt, wird der Abfall von ClO bei hohen Sonnenzenitwinkeln nicht stark genug modelliert. Die durchgezogene Linie in Abbildung 7.7 oben links zeigt einen Modellauf, bei dem die volle Chemie berücksichtigt wurde. Man erkennt, daß nun die Übereinstimmung zwischen Modell und Messung deutlich besser ist. Die Differenz der beiden Läufe beträgt bei hohen Sonnenzenitwinkeln bis zu 14%.

Um die noch für den Tagesgang verantwortlichen Reaktionen zu analysieren, wurde ein Lauf durchgeführt, bei dem die Reaktionen von ClO mit BrO (Reaktionen R-7.2) herausgenommen wurden. Das Ergebnis ist in Abbildung 7.7 rechts oben, das Residuum zwischen diesem Lauf und Modellrechnungen, bei denen nur der Dimer Zyklus berücksichtigt wurde, in Abbildung 7.7 rechts unten zu sehen. Die relative Differenz zwischen diesen beiden Modellläufen ist fast überall kleiner 1%, woraus sich schließen läßt, daß für diese Modellrechnung die Reaktionen von ClO mit BrO den Unterschied zwischen dem Lauf mit voller Chemie und dem, bei dem nur der Dimer Zyklus berücksichtigt wurde, liefern. Die Reaktionen von ClO und BrO haben demnach einen signifikanten Einfluß auf den Tagesgang von ClO bei hohen Sonnenzenitwinkeln.

Der unterschiedliche Einfluß der Reaktionen bei einem antarktischen und arktischen Szenario ist auf die unterschiedlichen Temperaturen zurückzuführen.

### Beschränkte Höhenauflösung der Messungen

Die SUMAS/ASUR-Messungen liefern Profile mit einer vertikalen Auflösung zwischen 8 und 10 km. In den hier vorgestellten Modellrechnungen sind die Messungen in 20 km mit Modellrechnungen in 20 km verglichen worden. Um zu prüfen, ob diese Vereinfachung gemacht werden darf, wurde mit Hilfe der eindimensionalen BRAPHO-Version die Säule

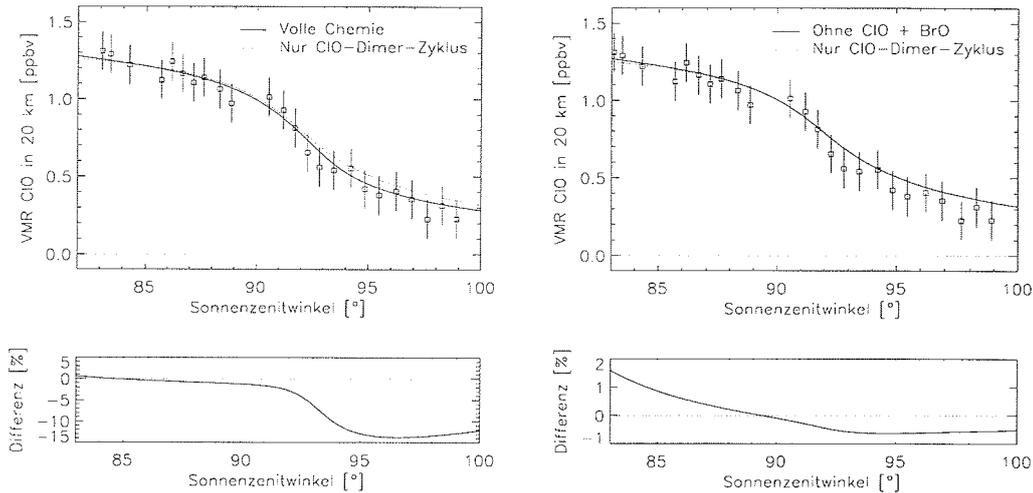


Abbildung 7.7: Vergleich einer SUMAS/ASUR-Messung am 25.2.1997 mit Modellläufen verschiedener chemischer Szenarien. *Links oben:* Die gestrichelte Linie zeigt eine Modellrechnung, bei der nur der ClO-Dimer Zyklus, die durchgezogene Linie einen Lauf, bei der die volle stratosphärische Chemie berücksichtigt wurde. *Rechts oben:* Die durchgezogene Linie zeigt eine Modellrechnung, bei der bis auf die Reaktionen von ClO mit BrO die volle Chemie, die gestrichelte Linie einen Lauf, bei der nur der ClO-Dimer Zyklus berücksichtigt wurde. *Unten:* Dargestellt ist jeweils die relative Differenz der darüber gezeigten Läufe. Die Differenz zwischen den rechts gezeigten Modellrechnungen ist fast überall kleiner 1%, woraus sich schließen läßt, daß die Reaktionen von ClO mit BrO bei hohen Sonnenzenitwinkeln einen signifikanten Einfluß haben.

zwischen der maßgeblich beteiligten Schicht des Tagesganges von ClO in der unteren Stratosphäre zwischen 16 und 24 km (siehe Abbildung 7.2 links) für den Flug vom 25.2.1997 modelliert und mit den gemessenen Säulen verglichen. Das Ergebnis ist in Abbildung 7.8 dargestellt. Man erkennt, daß auch die ClO-Säulenwerte innerhalb der Fehlergrenzen der Messung gut modelliert werden und es wird gefolgert, daß die Annahme, die Messung mit Hilfe von Boxmodellrechnungen in 20 bzw. 40 km vergleichen zu können, gerechtfertigt ist.

#### Vergleich in der unteren Stratosphäre (20 km): Nacht/Tag-Übergang

Ein Vergleich der Meßergebnisse des Tag/Nacht-Übergangs vom 2.3.1996 mit unterschiedlich initialisierten ClO-Konzentrationen ist in Abbildung 7.9 links dargestellt. Man erkennt, daß es nicht möglich ist, durch Variation der Anfangskonzentration die hohen gemessenen Nachtwerte von ca. 0.3 ppbv ClO durch das Modell zu reproduzieren. Abbildung 7.9 rechts zeigt einen Modellvergleich, bei dem Unsicherheiten in der Temperatur berücksichtigt wurden. Als Fehler in der Temperatur wurde hier 5K angenommen.

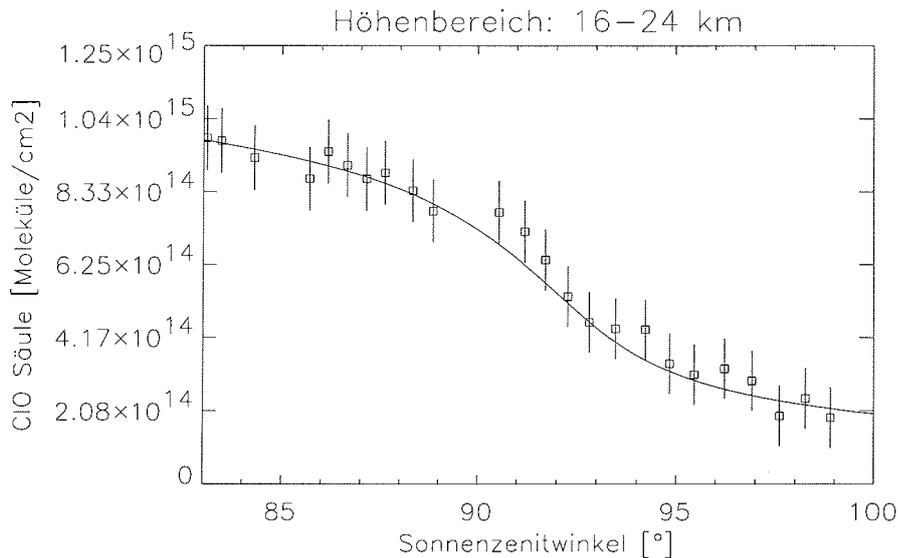


Abbildung 7.8: Modellvergleich von ClO-Säulenwerten zwischen 16 und 24 km: Die Quadrate zeigen die gemessenen ClO-Säulenwerte zwischen 16 und 24 km, die vertikalen Linien die zugehörigen 5 $\sigma$ -Abweichungen und die durchgezogene Linie das Modellergebnis.

Dieser Fehler setzt sich zusammen aus der Tatsache, daß für die Modellierung des ganzen Fluges eine gemittelte Temperatur genommen wurde, die Temperatur jedoch während des Fluges um ca.  $\pm 3$  K (siehe Abbildung 7.6) schwankt und außerdem die verwendeten NCEP-Profile [McPherson *et al.*, 1979] für die Temperatur in der polaren unteren Stratosphäre um bis zu 2 K von den tatsächlichen Temperaturen abweichen (private Mitteilung, Paul Newman). Man kann bei der geflogenen Route davon ausgehen, daß während des Fluges keine Leewellen auftraten, wodurch eine noch größere Unsicherheit in der Temperatur von 10–15 K [Carslaw *et al.*, 1998] berücksichtigt werden müßte. Eine Unsicherheit von 5 K scheint deswegen angemessen. Die gemittelte Temperatur während des Fluges betrug 190.35 K. Eine Erhöhung der Temperatur um 5 K hat zur Folge, daß der thermische Zerfall des Dimers (Reaktion (2) in R-7.1) schneller ist und sich damit das Gleichgewicht mehr zugunsten des Monomers ClO einstellt. Auch die Berücksichtigung der Temperaturunsicherheit kann jedoch die hohen Nachtwerte nicht erklären.

Um eine Übereinstimmung zwischen Modell und Messung zu erreichen, wurden verschiedene Sensitivitätsstudien durchgeführt. Es wurden die Ratenkonstanten aller am Tagesgang von ClO beteiligten Reaktionen R-7.1 und R-7.2 innerhalb der in DeMore *et al.* [1997] angegebenen Fehlergrenzen variiert. Außerdem wurde ein Modellauf gerechnet, bei dem die Absorptionsquerschnitte für die Photolyse von Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> von [Huder und DeMore, 1995], statt denen des JPL 1997 Kataloges verwendet wurden.

Aus all diesen Rechnungen ergab sich, daß nur die Veränderung der Dimerformations-

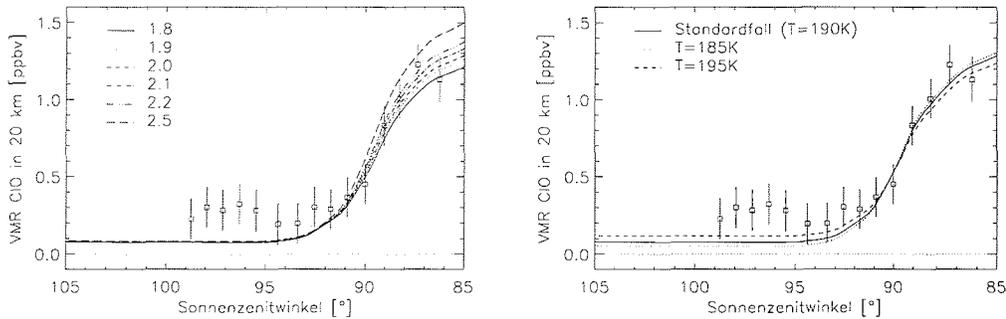


Abbildung 7.9: Vergleich einer SUMAS/ASUR-Messung am 2.3.1996 mit Modellläufen: Weder durch unterschiedliche Initialisierung der CIO-Konzentrationen (*links*) noch durch die Berücksichtigung einer Temperaturunsicherheit von 5K (*rechts*) können die hohen gemessenen CIO-Nachtwerte von 0.3 ppbv durch das Modell wiedergegeben werden.

und Zerfallsreaktion (Reaktion (2) in R-7.1) innerhalb der angegebenen Unsicherheiten einen signifikanten Einfluß auf die Modellergebnisse hat.

Die Analyse beschränkt sich demzufolge auf diese Reaktion. Sie ist eine trimolekulare Reaktion, für die im JPL 1997 Hinreaktions- und Gleichgewichtskonstanten tabelliert sind. Die Reaktionsrate für die Rückreaktion wird aus dem Quotienten zwischen Hin- und Gleichgewichtskonstante berechnet, der Fehler entsprechend.

In Abbildung 7.10 links sind Modellergebnisse zu sehen, bei denen die Gleichgewichtskonstante der Reaktion zu minimalen und maximalen Werten innerhalb der Fehlergrenzen des JPL 1997 variiert wurde. Die größten CIO-Nachtwerte und damit die beste Übereinstimmung zwischen Modell und Messung werden erzielt, wenn die Gleichgewichtskonstante zu minimalen Werten verschoben wird.

Die Schlussfolgerung aus dem Modellvergleich des 2.3.1996 wäre demzufolge, daß die Gleichgewichtskonstante bei Temperaturen um die 190 K zu minimalen Werten verschoben werden müßte.

Dieses Ergebnis stünde im Widerspruch zu dem Ergebnissen von Shindell [1995], die keine Übereinstimmung zwischen Modell und Meßergebnissen finden, wenn die Rückreaktionsrate innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen maximal gewählt wird, was einer minimalen Gleichgewichtskonstante entspricht.

In Abbildung 7.10 rechts ist nochmal ein Modellvergleich für den Tag/Nacht-Übergang am 25.2.1997 dargestellt, wobei eine Modellrechnung mit den Standardraten aus DeMore *et al.* [1997] Rechnungen gegenübergestellt wird, bei denen die Gleichgewichtskonstante einmal minimal und einmal maximal gewählt wurde. Man erkennt, daß bei diesem Flug die Wahl einer minimalen Gleichgewichtskonstante die Übereinstimmung zwischen Modell und Messung verschlechtert.

Es ist daher wahrscheinlich, daß die vom SUMAS/ASUR-Radiometer gemessenen hohen CIO-Konzentrationen in der Nacht anderen Ursachen zuzuschreiben sind. Es kann sich

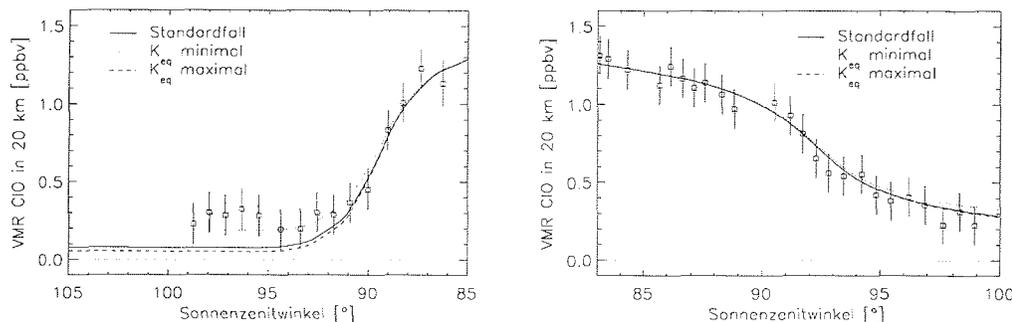


Abbildung 7.10: Vergleich einer SUMAS/ASUR-Messung am 2.3.1996 (*links*) und am 25.2.1997 (*rechts*) mit Modellläufen, bei denen die Gleichgewichtskonstante innerhalb der im JPL 1997 angegebenen Fehlergrenzen variiert wurde: Die gemessenen hohen Nachtwerte vom 2.3.1996 können nur durch das Modell reproduziert werden, wenn die Gleichgewichtskonstante der Dimer-Formations- und Zerfallsreaktion im Rahmen der Unsicherheit minimal gewählt wird. Das Ergebnis vom 25.2.1997 bei minimaler Gleichgewichtskonstante verschlechtert die Übereinstimmung zwischen Modell und Messung.

z.B. um Baselineeffekte oder Korrelationen der verschiedenen Stützstellen in der Datenauswertung handeln. Die wahrscheinlichste Erklärung ist eine zu späte Startzeit, so daß Streulicht schon in einer Höhe von 20 km eingefallen war. Dies läßt sich vom Flugzeug aus, das in einer Höhe von 10-12 km fliegt, nicht beurteilen. Bei dem Flug war allerdings am Horizont schon Licht zu sehen (persönliche Mitteilung, J. Urban). Ebenso untermauert wird die These durch die leicht ansteigenden ClO-Werte während des Hinflugs (siehe Abbildung 7.5).

Es wäre daher sinnvoll, eine erneute Messung durchzuführen, welche die ClO-Nachtwerte überprüft.

#### Vergleich in der oberen Stratosphäre (40 km)

Abbildung 7.11 zeigt einen Vergleich zwischen Modell und Messung in 40 km Höhe für die Flüge vom 2.3.1996 und vom 25.2.1997. Für beide Flüge ist eine gute Übereinstimmung zwischen Modell und Rechnung erzielt worden, was die beteiligten Reaktionen und deren Reaktionsraten in dieser Höhe bestätigt. Deutlich zu erkennen ist der steilere Anstieg bei Sonnenaufgang, der durch die Photolyse der Nachtreservoirspeicher ClONO<sub>2</sub>, HOCl und OClO zustande kommt, im Vergleich zum langsamen Abfall bei Sonnenuntergang aufgrund der Reaktionen von ClO mit NO<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub> und BrO.

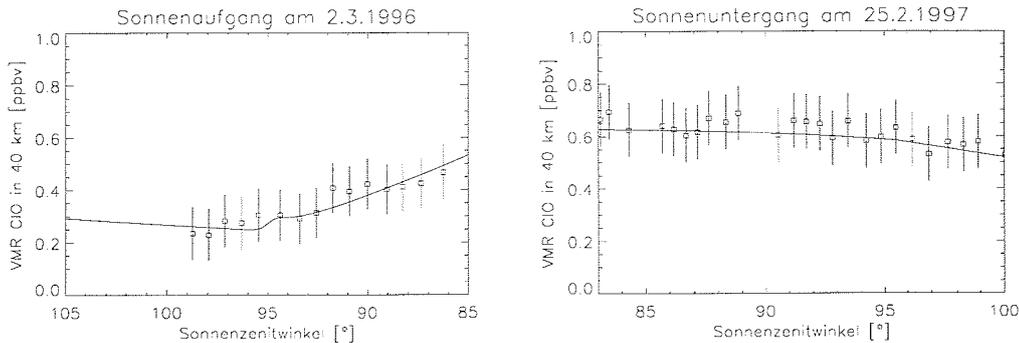


Abbildung 7.11: Modellvergleich einer SUMAS/ASUR-Messung am 2.3.1996 und am 25.2.1997 in 40 km Höhe.

## 7.4 Zusammenfassung: ClO-Tagesgang

Während der SUMAS/ASUR-Meßkampagnen 1996 und 1997 wurde jeweils ein Flug zur Messung der ClO Variation bei Sonnenaufgang bzw. -untergang durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Messungen mit Modellläufen in 20 und 40 km verglichen und interpretiert.

Für den Vergleich in 40 km ist sowohl für die ClO-Entwicklung bei Sonnenaufgang, als auch bei Sonnenuntergang eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Modell und Messung gefunden worden, wodurch die Chemie von ClO<sub>x</sub> in dieser Höhe bestätigt wird.

Die Messungen des Sonnenuntergangs am 25.2.1997 in 20 km stimmen sehr gut mit den Modellrechnungen, bei denen Standardraten des JPL 1997 [DeMore *et al.*, 1997] verwendet wurden, überein. Die Modellstudien ergaben, daß im Gegensatz zur Antarktis [Shindell, 1995] in der Arktis nicht nur der ClO-Dimer Zyklus alleine für den Tagesgang verantwortlich ist, sondern auch die Reaktionen von ClO mit BrO einen signifikanten Einfluß, insbesondere bei hohen Sonnenzenitwinkeln haben.

Eine Übereinstimmung zwischen den Messungen des Sonnenaufgangs am 2.3.1996 und den Modellrechnungen in 20 km konnte nur erzielt werden, wenn die Gleichgewichtskonstante der Dimerformations- und Zerfallsrate zu minimalen Werten hin verschoben wurde. Am 25.2.1997 verschlechtert allerdings die Wahl einer minimalen Gleichgewichtskonstante die Übereinstimmung zwischen Modell und Messung und die Wahl einer minimalen Gleichgewichtskonstante steht zusätzlich im Widerspruch zu Ergebnissen von Shindell [1995]. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß durch in diese Höhe einfallendes Streulicht, die gemessenen ClO-Werte zu hoch liegen. Diese These wird untermauert durch die während des Hinflugs leicht ansteigenden ClO-Werte.

Insgesamt ist der Vergleich zwischen Modell und Messung des ClO-Tagesganges er-

folgreich abgeschlossen. Die Ratenkonstanten des CIO-Dimer Zyklus aus JPL 1997 wurden mittels der hier dargestellten Studie überprüft und bestätigt. Einzig offene Frage bleiben die vom SUMAS/ASUR gemessenen hohen CIO-Nachtwerte. Diese sollten z.B. durch Mitnahme eines Photometers im Flugzeug überprüft werden.



## Kapitel 8

# Modellstudien in der Arktis im SESAME-Winter 1994/95

Am 11. Februar 1995 fand im Rahmen von SESAME<sup>1</sup> eine koordinierte Ballonkampagne statt. Ebenfalls an diesem Tag wurden Messungen des in Kapitel 4 vorgestellten SUMAS/ASUR-Radiometers durchgeführt. In diesem Kapitel wird ein Vergleich zwischen Modellrechnungen und Messungen zur Überprüfung des heutigen Verständnisses der stratosphärischen Chemie vorgestellt.

### 8.1 Meteorologische Situation

In Kapitel 5.2 wurde die meteorologische Situation des Winters 1994/95 schon einmal kurz beschrieben. An dieser Stelle soll nun die meteorologische Situation vor und am 11.2.1995 näher untersucht werden, um die Messungen und Modellrechnungen besser interpretieren zu können. In Abbildung 8.1 sind die Tagesminimumtemperaturen des gesamten Winters dargestellt. Der Winter war sehr kalt von Mitte Dezember bis Anfang Februar. In dieser Zeit fielen die Temperaturen unterhalb des zur Bildung von PSCs nötigen Grenzwerte, teilweise sogar unterhalb des Eisfrostpunktes. Ab Anfang Februar kam es dann zu einer starken Erwärmung, die bis Anfang März andauerte und die Bildung von PSCs verhinderte. Der Zeitpunkt der Messung am 11.2.1995 lag also in einer warmen Periode des Winters.

Für die Interpretation der Messungen ist es weiterhin wichtig zu wissen, ob die Messungen wie geplant innerhalb des Vortex oder außerhalb davon lagen. Dazu sind in Abbildung 8.2 die Meßpunkte des MIPAS-B2<sup>2</sup>-Instrumentes und die Flugroute des SUMAS/ASUR-Radiometers überlagert mit den ECMWF-Analysen der potentiellen Vortizität (siehe Kapitel 1.2.3) auf dem 475 K-Niveau dargestellt. Man erkennt, daß die Orte der Meßpunkte innerhalb des Wirbels lagen, daß der Wirbel an diesem Tag jedoch Inhomogenitäten, d.h. Einschlüsse von Luft aus mittleren Breiten, die durch helle Stellen gekennzeichnet

---

<sup>1</sup>Second European Stratospheric Arctic and Midlatitude Experiment

<sup>2</sup>Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding, Balloon-borne version 2

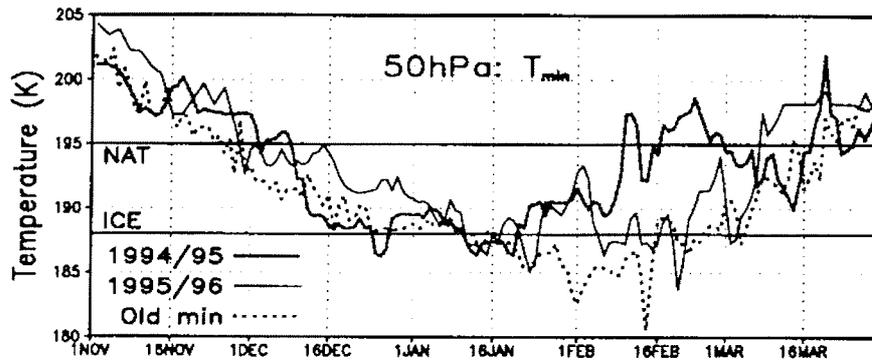
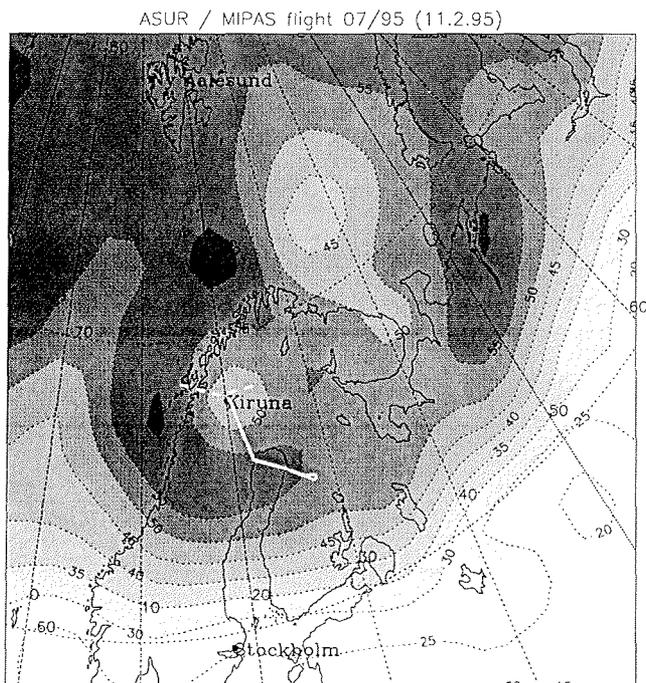


Abbildung 8.1: Tagesminimumtemperaturen im arktischen Polarwirbel im Winter 1994/95 in einer Höhe von 50 hPa. Die Bildung von PSCs war im Zeitraum zwischen Mitte Dezember bis Anfang Februar möglich. Der 11. Februar 1995 lag in einer relativen warmen Periode dieses Winters. Zusätzlich eingezeichnet sind die Tagesminimumtemperaturen des Winters 1995/96 und die minimalen Temperaturwerte seit Beginn der 30-jährigen Berliner Analysen (aus [Naujokat und Pawson, 1996]).

sind, enthielt. Eine genauere Möglichkeit, diese Inhomogenitäten zu untersuchen, liefert das *Reverse Domain Filling*, RDF-Verfahren [Sutton *et al.*, 1994]. Ausgehend von einem regelmäßigem Gitter der interessierenden Region wurden Trajektorien für einige Tage zurückverfolgt, und anschließend das PV-Feld auf die Trajektorienendpunkte interpoliert. In Abbildung 8.3 ist eine mit dem RDF-Verfahren erstellte Zeitreihe vom 27.1. bis zum 11.2.1995 dargestellt [Sinnhuber, 1999]. Die Einzelbilder zeigen die potentielle Vortizität auf der 475-K-Isentropen. Die RDF-Rechnungen wurden 10 Tage vorher initialisiert und auf einem regelmäßigem Gitter in polarer Projektion mit  $201 \times 201$ -Punkten durchgeführt. Der Wirbel wies im gesamten Zeitraum Inhomogenitäten auf, die sich im Laufe der Zeit verstärkten. Von einigen Einschlüssen von Luft mit niedrigeren PV-Werten abgesehen, war der Wirbel am 27.1.1995 kompakt ausgebildet. Er verlagerte sich von anfangs sehr weit im Osten liegend erst ab dem 9.2.1995 so weit nach Westen, daß Kiruna innerhalb des Vortex lag. Es ist zu erkennen, daß sich die Inhomogenitäten ab dem 9.2.1995 vermehrten. Am Tag der Messung ist das Gebiet um Kiruna mit hohen PV-Werten innerhalb des Vortex, es sind jedoch auch deutlich Einschlüsse niedrigerer PV, also Luft aus mittleren Breiten zu erkennen. Dies muß bei der Diskussion der Ergebnisse berücksichtigt werden.

## 8.2 Ballon- und Flugzeugmessungen am 11.2.1995

Während SESAME wurde am 11.2.1995 eine koordinierte Ballonkampagne gestartet, bei der innerhalb von 24 Stunden die vertikalen Verteilungen nahezu aller  $\text{NO}_y$ - und  $\text{NO}_x$ -Komponenten, sowie Tracer und Ozon innerhalb des arktischen Vortex bestimmt wurden. Die ebenfalls an diesem Tag durchgeführten SUMAS/ASUR-Flugzeugmessungen ergänzen die Stickstoffchemie durch die Messung von ClO und HCl, wodurch zusammen mit der



Potential Vorticity [ $10^{-6} \text{km}^2 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$ ], level=475K, 11.2.1995

Abbildung 8.2: SUMAS/ASUR-Flugroute und MIPAS-B2-Meßpunkte am 11.2.1995 überlagert mit den ECMWF-PV Analysen bei 475 K als Kontur.

Messung von  $\text{ClONO}_2$  durch das MIPAS-B2-Instrument auch die wichtigsten Spurenstoffe der Chlorfamilie abgedeckt sind. In Tabelle 8.1 sind die bei dem hier vorgestellten Modellvergleich berücksichtigten Instrumente, in Tabelle 8.2 die Meßinstrumente, der mittlere Zeitpunkt und Ort der Messung, sowie die vom jeweiligen Instrument gemessenen Spezies, aufgelistet.

Instrument	Meßtechnik	Träger	Referenz
SUMAS/ASUR	Submillimeter-Radiometer	Flugzeug	[Urban <i>et al.</i> , 1996]
OZONOXY	NO/NO <sub>y</sub> -Sensor Ozonsonde	Ballon	[Nakajima <i>et al.</i> , 1995]
MIPAS-B2	Infrarot Fouriertransform- -Spektrometer	Ballon	[Wetzel <i>et al.</i> , 1995]

Tabelle 8.1: Instrumente des Modellvergleichs am 11.2.1995. Angegeben ist jeweils die Meßmethode, sowie der Träger und eine Referenz.

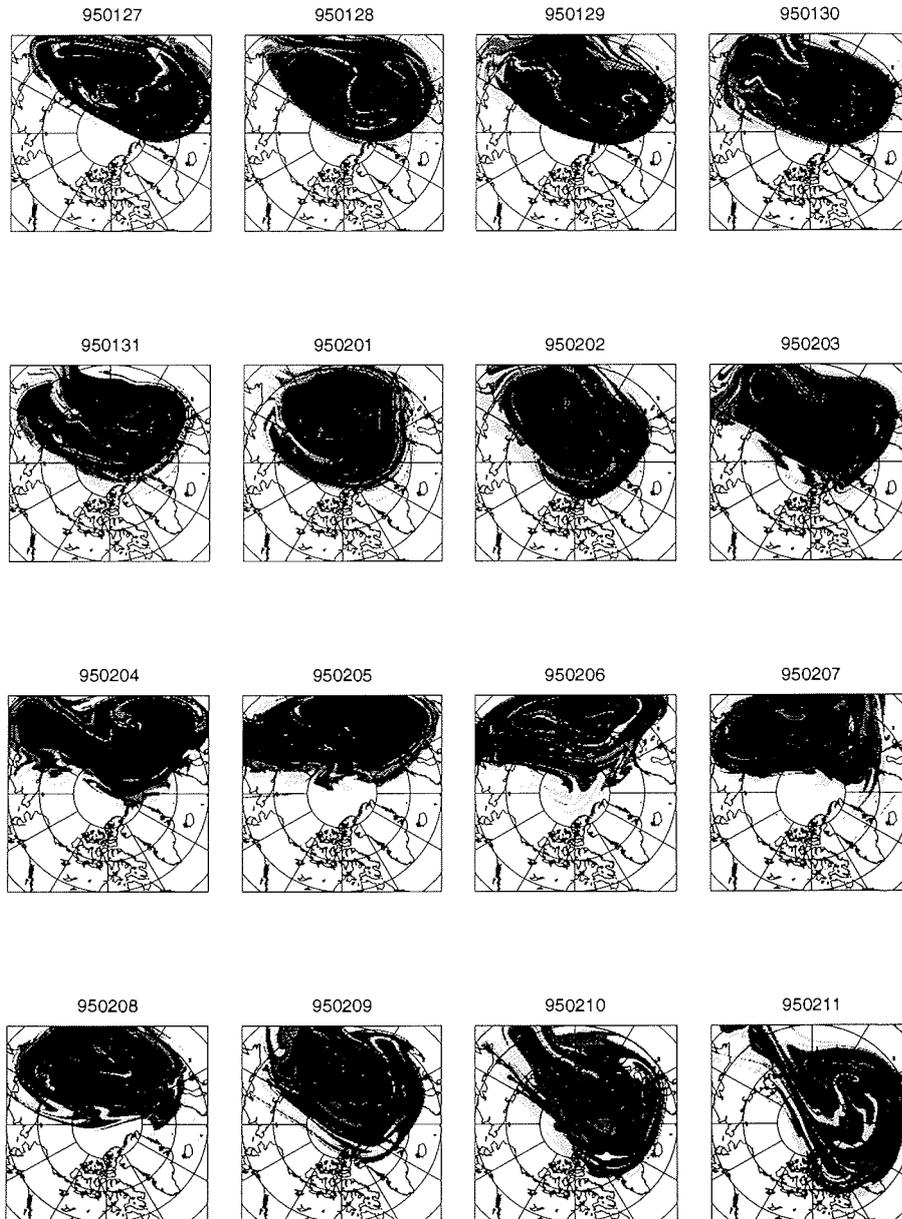


Abbildung 8.3: Hochaufgelöste PV-Analyse vom 27.1. bis zum 11.2.1995 auf dem 475K-Niveau berechnet mit dem RDF-Verfahren [Sinnhuber, 1999]. Man erkennt, daß der Wirbel am 11.2.1995 Inhomogenitäten und Einschlüsse von Luft aus mittleren Breiten aufweist. Werte der potentiellen Vortizität sind grau schattiert, wobei die Graustufen 36, 42 und 48 PVU entsprechen.

Instrument	Datum	mittl. Zeit (UT) der Messung	mittl. Ort der Messung	Spezies
SUMAS/ASUR	11.2.95	10:28	65.7/22.3	ClO, N <sub>2</sub> O, O <sub>3</sub>
SUMAS/ASUR	11.2.95	11:29	66.4/21.5	HCl
NO/NO <sub>y</sub> -Sensor	11.2.95	12:00	67.8/22.0	NO, NO <sub>y</sub>
ECC Ozonsonde	11.2.95	12:00	67.8/22.0	O <sub>3</sub>
MIPAS	11.2.95	20:45	68.3/16.7	NO <sub>2</sub> , HNO <sub>3</sub> , ClONO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , N <sub>2</sub> O, HNO <sub>4</sub>

Tabelle 8.2: Mittlerer Ort und mittlere Zeit der Messung sowie Zielgrößen der jeweiligen Instrumente.

### 8.3 Methodik der Modellstudien

Die Modellstudien wurden mit der eindimensionalen Version des Modells BRAPHO (siehe Kapitel 6) unter Vernachlässigung vertikalen Austausches zwischen den einzelnen Höhen durchgeführt. Die eindimensionale Form von BRAPHO unterscheidet sich somit nur dadurch vom Box-Modell, daß nicht nur in einer, sondern in mehreren Höhen gerechnet wird. Jede dieser Boxmodellrechnungen benötigt die Angabe der meteorologischen Parameter Druck, Temperatur und Sonnenzenitwinkel in Form einer Trajektorie, sowie die Initialisierung aller im Modell berücksichtigten Spurenstoffe.

#### Wahl der Trajektorien

Die Trajektorien wurden adiabatisch aus UKMO<sup>3</sup>-Daten berechnet. Die UKMO-Analysen von Radiosonden- und Satellitenmessungen liegen einmal täglich um 12 Uhr (UT) im Höhenbereich zwischen Boden und 0.316 hPa mit einer vertikalen Auflösung von ca. 1.6 km vor. Sie werden mittels eines Datenassimilationsschemas [Swinbank und O'Neill, 1994] erstellt. Die horizontale Auflösung des Assimilationsschemas beträgt 2.5° in meridionaler und 3.75° in zentraler Richtung.

Mit Hilfe von TANGO [Trentmann *et al.*, 1998] werden die Wind-, Temperatur- und Geopotentialfelder nach einem selbst angegebenen Zeitschritt interpoliert. Der Zeitschritt für die hier verwendeten Trajektorien betrug 15 Minuten.

Die adiabatische Näherung vernachlässigt diabatische Prozesse und somit das Absinken der Luftmassen im polaren Vortex [Bauer *et al.*, 1994] und ist bis zu ca. 10 Tagen gerechtfertigt [Sparling *et al.*, 1997]. Es werden jedoch auch längere Trajektorien für Modellstudien verwendet (z.B. 20 Tage in Groß [1996] und ein Ensemble von 50 Tagen in Woyke [1998]).

Im Standardfall der hier vorgestellten Modellstudien wurden 10 Tage Rückwärtstrajektorien benutzt. Für die MIPAS-B2 und die SUMAS/ASUR-Messungen wurde zur Kontrolle auch mit 20-Tages Rückwärtstrajektorien gerechnet, was nur zu kleinen Änderungen in den Endkonzentrationen der Spurengase führte.

<sup>3</sup>United Kingdom Meteorological Office

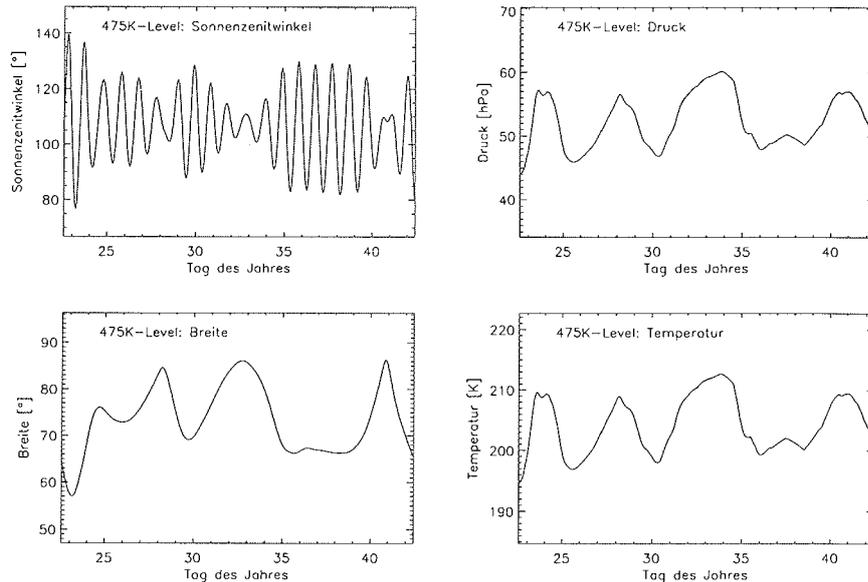


Abbildung 8.4: 20-Tage-Rückwärtstrajektorie ausgehend vom Zeitpunkt der SUMAS/ASUR-Messung am 11.02.1995 auf dem 475 K-Niveau.

Die Wahl der isentropen Flächen richtete sich nach dem gemeinsamen Höhenbereich der vorhandenen Messungen und lag zwischen 10 und 30 km. Es wurde insgesamt auf 19 verschiedenen Isentropen gerechnet. Im unteren Bereich zwischen 325 und 675 K wurde ein Abstand von 25 K potentieller Temperatur gewählt, darüber zwischen 725 und 875 K ein Abstand von 50 K. Die Wahl entspricht ungefähr einem vertikalen Abstand von 1 km von Box zu Box.

Zur Berechnung der Trajektorien wurden die Luftpakete an dem in Tabelle 8.2 angegebenen mittleren Ort zur mittleren Zeit in den verschiedenen Höhen der jeweiligen Messung gestartet und von dort aus 10 bzw. 20 Tage zurückverfolgt. Als Beispiel sind in Abbildung 8.4 die Ergebnisse der 20 Tagesrechnung für die ASUR-Trajektorie auf dem 475 K-Niveau dargestellt. Alle 10 Tages-Modellrechnungen werden am 1.2.1995 um 12 Uhr initialisiert und gestartet, d.h. daß die eigentliche Länge der Trajektorien vom Zeitpunkt der Messung abhängt. Während zum Beispiel die Trajektorienlänge der SUMAS/ASUR-Messung vom 11.2.95 gegen Mittag ziemlich genau 10 Tage beträgt, ist diejenige der am Abend vom 11.2.1995 durchgeführte MIPAS-B2 Messung ein bißchen länger als 10 Tage (ca. 10.36). Die Unterschiede der Trajektorienlängen der verschiedenen Messungen sind jedoch klein gegenüber der Gesamtlänge.

### Initialisierung

Für die Initialisierung der im Modell berücksichtigten Spezies wird das dreidimensionale Modell SLIMCAT herangezogen [Chipperfield *et al.*, 1997]. Die Daten liegen mit einer horizontalen Auflösung von  $3.72^\circ$  auf insgesamt 12 Höhenniveaus zwischen 150 und 0.9 hPa vor.

Um das Modell SLIMCAT für die Initialisierung verwenden zu können, muß auf den jeweiligen Anfangsort und die jeweilige potentielle Temperatur, sprich das Höhenniveau, der Trajektorie interpoliert werden.

Für eine eindimensionale Modellrechnung laufen die Trajektorien in den unterschiedlichen Höhen innerhalb der 10 Tage auseinander, wodurch die Endpunkte der Trajektorienrechnungen, sprich die Anfangspunkte der Boxmodellrechnungen der verschiedenen Höhen, an unterschiedlichen Orten angelangen. Die durch das dreidimensionale Modell SLIMCAT gegebene chemische Zusammensetzung der Stratosphäre am 1.2.1995 um 12 Uhr mittags wird für jede Höhe auf den Anfangsort und den Anfangsdruck der jeweiligen Trajektorie interpoliert und als Initialisierung verwendet.

## 8.4 Vergleich Modell und Messungen

Zielsetzung der Modellstudie ist es, durch einen Vergleich der beobachteten Spezies der Chlor- und Stickstoff-Familie die Konsistenz innerhalb der Familien zu überprüfen, sowie die Verbindung zwischen den beiden Familien über ClO, NO<sub>2</sub> und ClONO<sub>2</sub> herzustellen. Dazu werden nach dem eben vorgestellten Verfahren für jede Messung Trajektorienrechnungen auf 19 verschiedenen Höhenniveaus gerechnet und die Endwerte zum jeweiligen Zeitpunkt der Messung mit dem gemessenen Profil verglichen.

### 8.4.1 Chloraktivierung

#### ClO

In Abbildung 8.5 ist oben links das vom SUMAS/ASUR-Radiometer gemessene ClO-Profil im Vergleich mit den auf den unterschiedlichen Trajektorien berechneten Modellergebnissen zum Zeitpunkt der Messung dargestellt. Die gestrichelte Linie zeigt dabei die Modellrechnung, die 10 Tage vorher mit SLIMCAT initialisiert wurde. Die andere Modellrechnung ist ein Lauf, bei dem das initialisierte HCl erhöht wurde. Diese Rechnung ist im Rahmen der ClO-Diskussion nicht wichtig und wird erst für die Konsistenz des HCl-Vergleichs benötigt.

Der Vergleich zwischen Modell und Messung zeigt, daß die beobachtete ClO-Profilform recht gut vom Modell wiedergegeben wird. Im Detail jedoch sind einige Unterschiede festzustellen. Insbesondere im Höhenbereich zwischen 10 und 16 km zeigt das Modell deutlich weniger ClO als die Messung. Die ClO-Inversion wurde hier auf den Höhenstützstellen 10.5, 13 und 16 km durchgeführt. Zwischen diesen Stützstellen wird das Profil linear interpoliert. Die Auswertung der niedrigen Höhen 10.5 und 13 km ist häufig durch Baselineeffekte gestört. Dadurch können in diesem Höhenbereich die Abweichungen

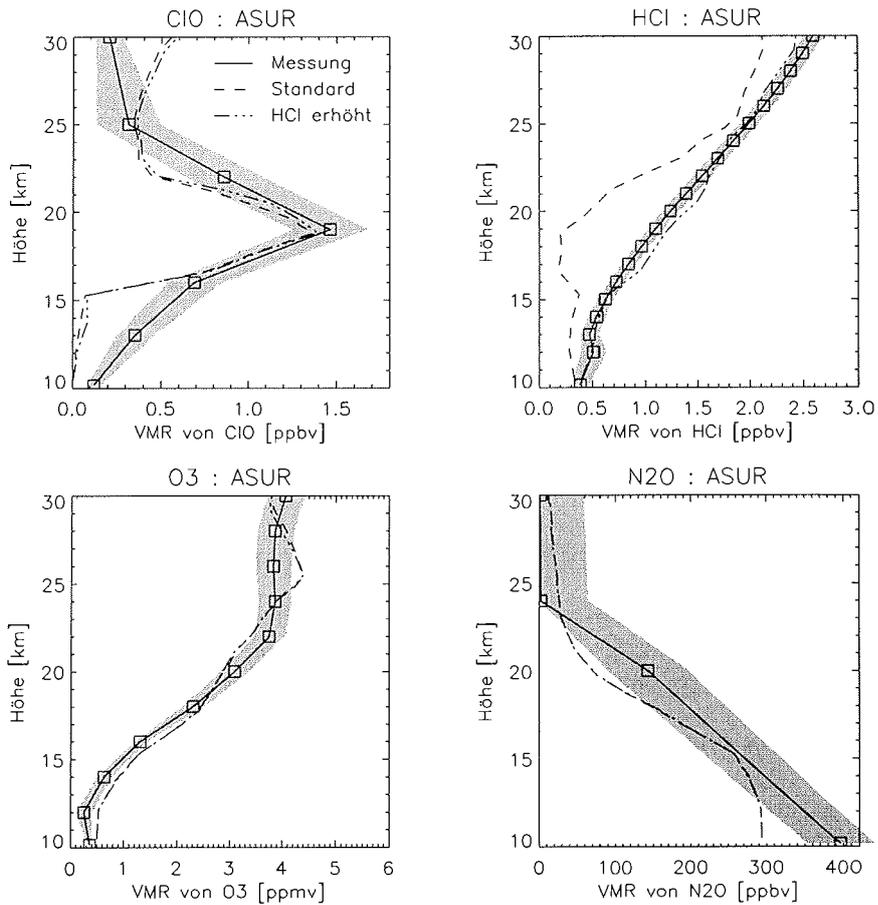


Abbildung 8.5: Vergleich von Modellrechnungen mit SUMAS/ASUR-Messungen am 11.2.1995 um 10:28 UT.

zwischen Modell und Messung erklärt werden (pers. Mitteilung, M. von König). Im darüberliegenden Höhenbereich stimmen Modell und Messung bis auf kleine Abweichungen zwischen 23 und 24 km und oberhalb von 28 km gut überein. In diesem Zusammenhang ist zu berücksichtigen, daß die Höhenauflösung des SUMAS/ASUR deutlich geringer ist als die der Modellergebnisse und so durch Glättung der Profile zu Abweichungen beiträgt. Die Chloraktivierung wird insgesamt also vom Modell gut wiedergegeben.



Da der Polarwirbel am Tag der Messung Inhomogenitäten aufwies, wurde untersucht, ob die Messung Luft aus mittleren Breiten beobachtet haben kann. Dazu sind in Abbildung 8.6 mehrere Rückwärtstrajektorien abgebildet, die in der nahen Umgebung der HCl-Messung bei  $66.4^\circ$  nördlicher Breite und  $21.5^\circ$  östlicher Länge zum Zeitpunkt der Messung um 11:29 UT gestartet und 20 Tage zurückverfolgt wurden. Bis auf eine enden alle bei ca.  $60^\circ\text{N}$  und  $100^\circ\text{E}$ . Eine Trajektorie jedoch endet in der Gegend von Schottland, die zum Zeitpunkt des 22.1.1995 außerhalb des Vortex lag.

Zudem zeigt eine hochaufgelöste PV-Analyse, daß der Vortex am 11.2.1995 Inhomogenitäten aufwies (Abbildung 8.3).

In Abbildung 6.4 ist ein HCl-Profil dargestellt, wie es am 6. Februar 1995 vom HALOE-Instrument innerhalb des polaren Vortex gemessen wurde. Man erkennt hier deutlich erniedrigte HCl-Werte. Eine vollständige Erholung des Chlorreservoirgases HCl innerhalb von 5 Tagen, die zwischen der HALOE- und der SUMAS/ASUR-Messung liegen, ist nicht wahrscheinlich.

Beides sind Hinweise, daß das SUMAS/ASUR-Radiometer tatsächlich Luft aus mittleren Breiten gemessen hat.

Um die Sensitivität der HCl-Endwerte auf die Initialisierung zu testen, wurde eine Modellrechnung statt mit dem SLIMCAT-Profil mit dem gemessenen HCl-Profil vom 11.2.1995 initialisiert. Die Rechnung zeigt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen modelliertem und gemessenem HCl, ohne die von ClO zu verschlechtern, wie in Abbildung 8.5 zu sehen ist.

#### Fazit

Das beobachtete ClO-Profil wird bis auf den unteren Höhenbereich zwischen 10 und 16 km gut vom Modell wiedergegeben, das modellierte HCl-Profil jedoch weicht stark vom gemessenen ab. Ein Lauf mit erhöhter HCl-Initialisierung hat gezeigt, daß das HCl-Profil bei einer anderen Initialisierung richtig wiedergegeben wird, ohne daß sich die Übereinstimmung zwischen modelliertem und beobachtetem ClO verschlechtert. Dies ist dadurch zu verstehen, daß die Temperaturen während der zurückliegenden 10 Tage um die 200 K und höher lagen. Das ClO zum Zeitpunkt der Messung stammt also nicht aus der Freisetzung gerade stattfindender heterogener Reaktionen, sondern aus der kalten Phase des Winters im Januar (siehe Abbildung 8.1). Das immer noch hohe ClO kann aus der Betrachtung des Modells nur dadurch erklärt werden, daß zu wenig  $\text{NO}_2$  vorhanden ist, um das ClO durch die schnelle Reaktion von ClO mit  $\text{NO}_2$  in  $\text{ClONO}_2$  zurückzuführen. Die hohen beobachteten HCl-Werte sind nicht in Übereinstimmung mit den erhöhten ClO-Werten zu bringen. Vielmehr würde man ein HCl-Profil erwarten, das im unteren Bereich deutlich niedrigere Werte aufweist. Dies wird vom Modell auch wiedergegeben. Die wahrscheinlichste Erklärung ist, daß das SUMAS/ASUR-Radiometer zum Zeitpunkt der HCl-Messung Luftmassen aus mittleren Breiten gesehen hat. Diese These wird durch die Inhomogenitäten, die der Polarwirbel am 11.2.1995 aufwies (siehe Abbildung 8.3 und die Trajektorienrechnungen von Abbildung 8.6) untermauert. Auch ein am 6. Februar 1995 von HALOE innerhalb des Vortex gemessenes HCl-Profil stützt diese These (siehe Abbildung 6.4).

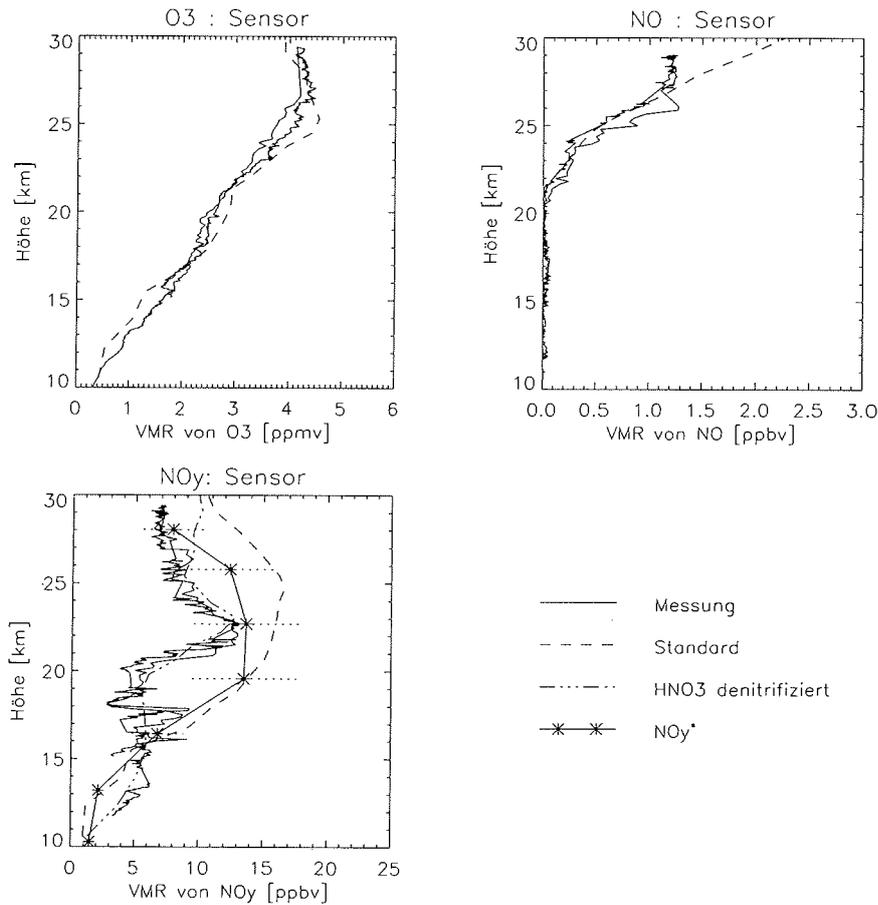


Abbildung 8.7: Vergleich von Modellrechnungen mit dem NO/NO<sub>y</sub>-Sensor am 11.2.1995 um 12:00 UT. Für die Messungen sind sowohl die Werte des Aufstiegs, als auch die des Abstiegs eingezeichnet.

### 8.4.2 Ozon

In Abbildung 8.5 ist das vom SUMAS/ASUR-Radiometer gemessenen Ozonprofil dargestellt, in Abbildung 8.7 das einer Ozonsondenmessung. Beide Messungen wurden am 11.2.1995 gegen Mittag durchgeführt. Zusätzlich eingezeichnet sind jeweils die Ergebnisse der Modellrechnungen. Sowohl für die SUMAS/ASUR-Messung als auch für die Ozonsonde wird eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und modellierten Ozonprofil gefunden.

### 8.4.3 N<sub>2</sub>O

Bei N<sub>2</sub>O handelt es sich um einen Tracer. Durch den Vergleich zwischen gemessenem und beobachtetem N<sub>2</sub>O kann überprüft werden, ob das Absinken, wie es für Luft innerhalb des polaren Vortex typisch ist, durch das Modell richtig wiedergegeben wird.

Abbildung 8.5 zeigt rechts unten einen Vergleich des am 11.2.1995 mittags gemessenen N<sub>2</sub>O-Profiles durch das SUMAS/ASUR-Gerät, sowie die entsprechenden Modellrechnungen. Bei der Inversion der gemessenen N<sub>2</sub>O-Linie bei 627.752 GHz muß eine nahezu bei gleicher Frequenz liegende Sauerstofflinie berücksichtigt werden. Fehler in den spektroskopischen Daten der beiden Linien können zu systematischen Fehlern in den Volumensmischungsverhältnissen von N<sub>2</sub>O führen [Bremer, 1997]. Diese Fehler können die Ursache für die Abweichungen zwischen Modell und Messung sein. Inzwischen mißt das SUMAS/ASUR-Radiometer eine andere N<sub>2</sub>O-Linie bei 652.833 GHz, die durch Überlagerung von anderen Linien weniger beeinflusst ist [Urban, 1998].

Das in Abbildung 8.8 links oben dargestellte N<sub>2</sub>O-Profil wurde vom MIPAS-B2 Instrument am Abend des 11.2.1995 gemessen. Modell und Messung stimmen zwischen 10 und 22 km hervorragend überein, darüber zeigt das Modell etwas mehr N<sub>2</sub>O als die Messung.

### 8.4.4 Stickstoff-Familie

In Abbildung 8.8 sind die vom MIPAS-B2 Instrument am 11.2.1995 um 20:45 UT gemessenen Spezies im Vergleich mit Modellrechnungen dargestellt. Es sollen nun die Diskrepanzen für die einzelnen Moleküle diskutiert werden.

#### HNO<sub>3</sub>

Die Modellrechnung, die in der Legende als *Standard* bezeichnet ist, ist eine Rechnung, die 10 Tage vorher mit SLIMCAT initialisiert wurde, ohne daß die Partitionierung innerhalb der Familien geändert wurde. Es ist deutlich zu erkennen, daß im Höhenbereich zwischen 10 und 16 km vom Modell zu wenig HNO<sub>3</sub> berechnet wird, im darüberliegenden Bereich von 16 bis 30 km dagegen zu viel. Dies ist ein Hinweis, daß Denitrifizierung stattgefunden hat. Denitrifizierung wurde auch tatsächlich von Sugita *et al.* [1998] und Fischer *et al.* [1997] für den hier gezeigten Zeitraum beobachtet. Auch mit eingezeichnet ist deshalb ein Modellauf, bei dem mit einem denitrifizierten HNO<sub>3</sub>-Profil, nämlich dem gemessenen Profil, initialisiert wurde. Findet Denitrifizierung statt, so wird in den oberen Schichten NO<sub>y</sub> entzogen und den unteren wieder zugeführt. Das in der Initialisierung veränderte HNO<sub>3</sub> wurde deshalb nicht in Form einer höheren bzw. niedrigeren Initialisierung anderer NO<sub>y</sub>-Spezies berücksichtigt, da sich durch Denitrifizierung nicht die Partitionierung sondern die Gesamtmenge an NO<sub>y</sub> umverteilt. Man erkennt, daß das gemessene Profil nun innerhalb der Meßgenauigkeit der Inversion liegt und deshalb sehr gut reproduziert wird.

#### N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Sowohl Messung als auch Modell zeigen ein lokales Maximum von N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, wobei das der

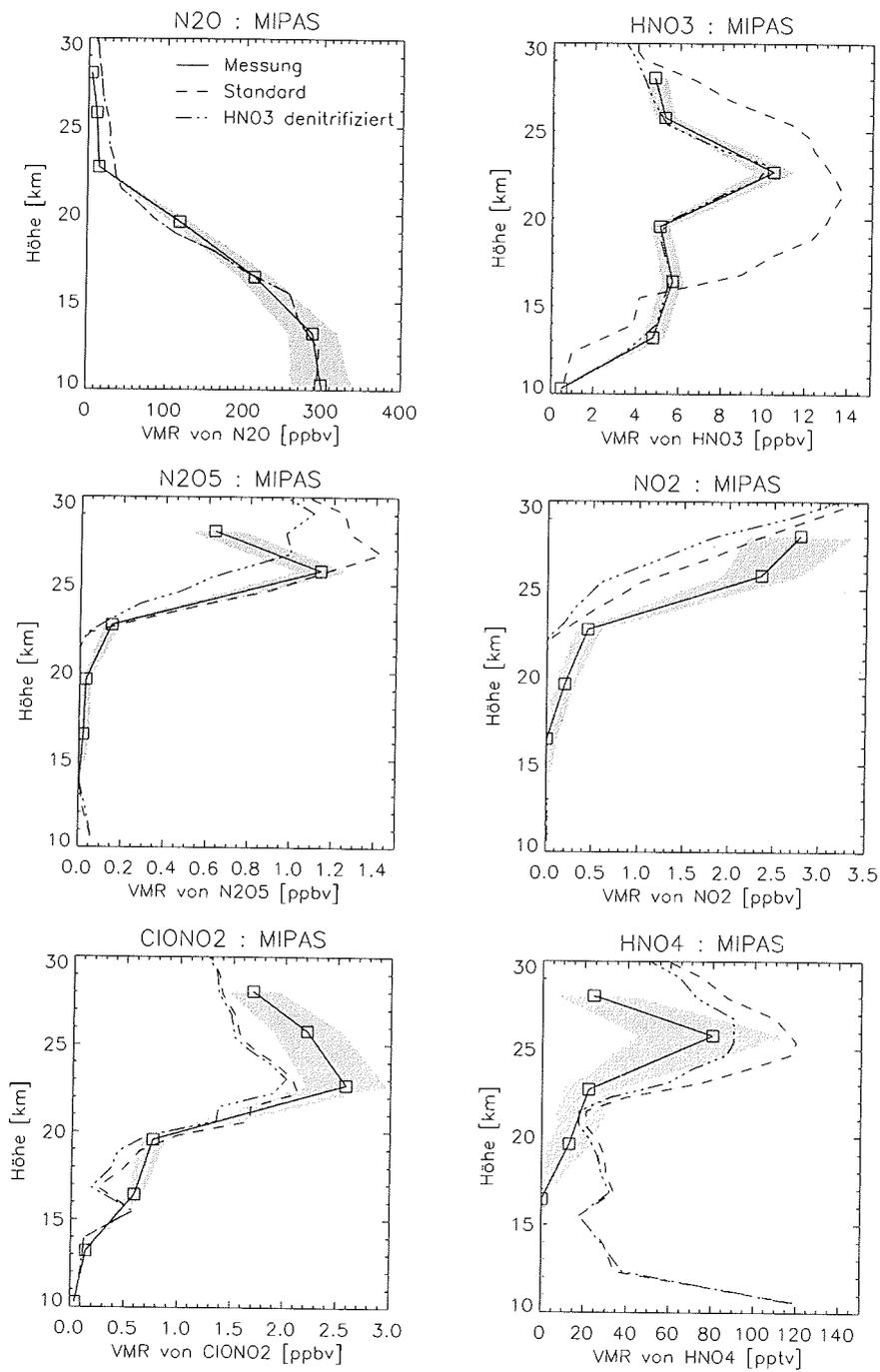


Abbildung 8.8: Vergleich von Modellrechnungen mit MIPAS-B2-Messungen am 11.2.1995 um 20:45 UT.

Messung bei 25.78 km und das des Modells bei 26.8 km liegt. Der Unterschied in der Lage des Maximums ist möglicherweise auf die geringere Höhenauflösung der Messung zurückzuführen. Der steile Abfall unterhalb 26 km wird vom Modell gut wiedergegeben. Unterhalb von 23 km gibt es eine große Diskrepanz zwischen Modell und Messung. BRAPHO berechnet hier zu wenig  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Oberhalb von ca. 26 km liefert das Modell im Vergleich zur Messung zu viel  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

### $\text{NO}_2$

Das Modell zeigt im gesamten Höhenbereich deutlich weniger  $\text{NO}_2$  als die Messung. Dieses Verhalten wurde auch schon bei anderen Modellvergleichen sowohl von Trajektorienmodellen als auch von globalen Modellen bei diesem Flug beobachtet [Oelhaf *et al.*, 1995; Wetzel *et al.*, 1997]. Die Abweichungen werden im Rahmen von Sensitivitätsstudien in Kapitel 8.5 untersucht.

### $\text{ClONO}_2$

Die Profilform von  $\text{ClONO}_2$  wird vom Modell gut wiedergegeben. Sowohl Modell, als auch Messung zeigen ein lokales Maximum um die 22 km. Zwischen 10 und 16 km sowie zwischen 19 und 22 km stimmen Modell und Messung gut überein. Im Bereich zwischen 16 und 19 km zeigt das Modell zu wenig  $\text{ClONO}_2$ . Interpoliert man das gemessene Profil linear zwischen der höchsten Tangentenhöhe und 30 km, so stimmen Modell und Messung bei 30 km gut überein. Zwischen 22 und 27 km zeigt das Modell systematisch weniger  $\text{ClONO}_2$  als die Messung.

Insgesamt berechnet das Modell systematisch eher zu wenig  $\text{ClONO}_2$ , was auf das fehlende  $\text{NO}_2$  im Modell zurückzuführen ist, da  $\text{ClONO}_2$  hauptsächlich durch die schnelle Reaktion von  $\text{ClO}$  mit  $\text{NO}_2$  entsteht.

### $\text{HNO}_4$

Aufgrund der großen Fehlerbalken der  $\text{HNO}_4$ -MIPAS-B2-Messung ist ein Vergleich schwierig. Zwischen 19 und 30 km wird die Profilform gut vom Modell wiedergegeben, obwohl die modellierten Werte systematisch zu hoch liegen. Unterhalb von 19 km weichen Modell und Messung stark voneinander ab. Das Modell zeigt einen Anstieg von  $\text{HNO}_4$ , wohingegen die Messung auf null abfällt. In der Abbildung zusätzlich durch Quadrate markiert sind die Tangentenhöhen der Messung. Die unterste Tangentenhöhe der  $\text{HNO}_4$ -Messung liegt bei 16.43 km. Nur bei dieser Tangentenhöhe ist die Differenz zwischen Modell und Messung im unteren Höhenbereich groß und zeigt ein anderes Verhalten.

Das  $\text{HNO}_4$ -Profil wurde in Wetzel *et al.* [1997] schon einmal mit einem Modell, und zwar mit dem dreidimensionalen REPROBUS-Modell [Lefevre *et al.*, 1994] verglichen. REPROBUS zeigt ein ähnliches Profil wie BRAPHO.

### $\text{NO}$

$\text{NO}$  wird nicht vom MIPAS-B2 Instrument gemessen. In Abbildung 8.7 ist oben rechts das vom  $\text{NO}/\text{NO}_y$ -Sensor mittags gemessene  $\text{NO}$  abgebildet. Es steht in sehr guter

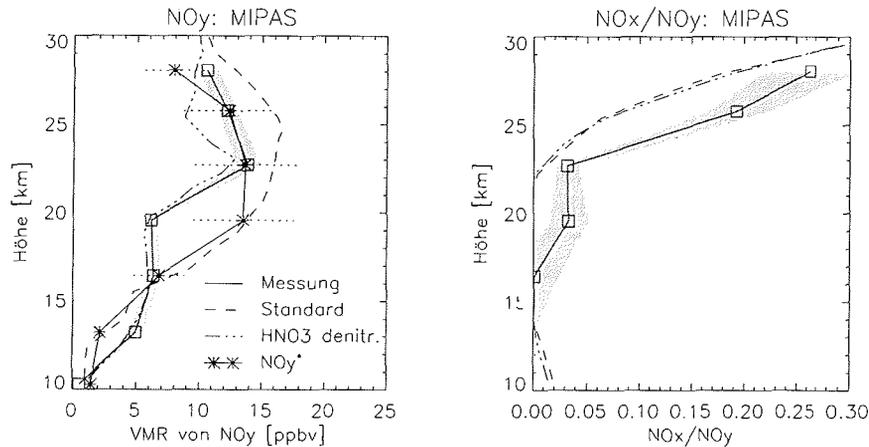


Abbildung 8.9: Vergleich von Modellrechnungen mit MIPAS-B2-Messungen am 11.2.1995 um 20:45 UT.

Übereinstimmung mit dem modellierten Profil.

#### $\text{NO}_y$ und $\text{NO}_x/\text{NO}_y$

Die hier für das Modell und die Messung angegebenen  $\text{NO}_y$  und  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen sind die Summe der von MIPAS-B2 gemessenen Moleküle, d.h.

$$\begin{aligned}\text{NO}_x &= \text{NO}_2 \\ \text{NO}_y &= \text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_5 + \text{HNO}_3 + \text{HNO}_4 + \text{ClONO}_2\end{aligned}$$

In Abbildung 8.9 spiegelt sich im Verhältnis von  $\text{NO}_x$  zu  $\text{NO}_y$  die Tatsache wieder, daß das Modell zu wenig  $\text{NO}_2$  berechnet. Selbst wenn das modellierte  $\text{NO}_y$  im Falle des denitrifizierten Laufs gut mit der Messung übereinstimmt, so bleibt die Übereinstimmung zwischen modelliertem und gemessenem  $\text{NO}_x$  zu  $\text{NO}_y$  für beide gerechneten Läufe schlecht.

Um das Problem der Denitrifizierung besser beschreiben zu können ist zusätzlich zu  $\text{NO}_y$ , angelehnt an Sugita *et al.* [1998],  $\text{NO}_y^*$  eingezeichnet.  $\text{NO}_y^*$  ist das  $\text{NO}_y$ , das man ohne Denitrifizierung erwarten würde. Zwischen  $\text{NO}_y^*$  und  $\text{N}_2\text{O}$  bestehen eindeutige Zusammenhänge, die durch mehrere Messungen in mittleren Breiten bestätigt worden sind (siehe Sugita *et al.* [1998] und die dort angegebenen Referenzen). Das hier verwendete  $\text{NO}_y^*$  ist für ein Mischungsverhältnis von  $\text{N}_2\text{O}$  zwischen 2 und 220 ppbv abgeleitet aus einer Serie von  $\text{NO}_y$  und  $\text{N}_2\text{O}$ -Messungen in nördlichen mittleren Breiten, die von ATMOS<sup>4</sup> innerhalb von 10 Tagen Anfang November 1994 durchgeführt wurden [Gunson *et al.*,

<sup>4</sup>The Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy experiment

1996]. In Sugita *et al.* [1998] wurden die  $\text{NO}_y$ - gegen die  $\text{N}_2\text{O}$ -Messungen aufgetragen und eine Gleichung angepaßt. Die Konzentration von  $\text{NO}_y^*$  kann mittels dieser Formel berechnet werden und ist abhängig von  $x = \log_{10} [\text{N}_2\text{O}]$ . Der Fehler liegt zwischen 18 und 30%. In Abbildung 8.9 ist als obere Abschätzung ein Fehlerbalken von 30% eingetragen. Für  $\text{N}_2\text{O}$ -Mischungsverhältnisse größer als 220 ppbv wird ein linearer Zusammenhang zwischen  $\text{NO}_y^*$  und  $\text{N}_2\text{O}$  abgeleitet aus ER 2-Daten herangezogen [Loewenstein *et al.*, 1993]. Der hier genannte Fehler für die Berechnung von  $\text{NO}_y^*$  liegt bei 19%. Das ohne Denitrifizierung zu erwartende  $\text{NO}_y^*$ , angegeben in ppbv, läßt sich also über folgende Zusammenhänge aus der Konzentration von  $\text{N}_2\text{O}$  in ppbv berechnen:

$$(8.1) \quad [\text{NO}_y^*] = \begin{cases} 5.71 - 2.28x + 11.8x^2 - 2.14x^3 - 1.04x^4 & : 2 \leq [\text{N}_2\text{O}] \leq 220 \text{ ppbv} \\ 20.7 - 0.0644 * [\text{N}_2\text{O}] & : [\text{N}_2\text{O}] > 220 \text{ ppbv} \end{cases}$$

Bei dem Vergleich zwischen gemessenem  $\text{NO}_y$  und dem berechneten  $\text{NO}_y^*$  ist das Maß der Denitrifizierung erkennbar. Zwischen 10 und 16 km liegt das berechnete  $\text{NO}_y^*$  deutlich unterhalb der gemessenen  $\text{NO}_y$ -Werte, zwischen 16 und 23 km deutlich darüber. Dies bestätigt die Vermutung, daß Denitrifizierung stattgefunden haben muß. Die Denitrifizierung ist in einer Höhe von  $19 \pm 0.5$  km mit  $\Delta\text{NO}_y = \text{NO}_y - \text{NO}_y^*$  von -9 ppbv in Übereinstimmung mit der von Sugita *et al.* [1998] durch einen Vergleich der  $\text{NO}_y$ -Messungen des  $\text{NO}/\text{NO}_y$ -Sensors und des daraus berechneten  $\text{NO}_y^*$  am größten.

In den unteren Höhen verdampfen die ausfallenden, mit  $\text{HNO}_3$  angereicherten Partikel aufgrund der höheren Temperaturen wieder, was zu einer Erhöhung von  $\text{NO}_y$  gegenüber  $\text{NO}_y^*$  führt. Die Nitrifizierung konnte hier durch in situ Messungen, die im Rahmen von STREAM<sup>5</sup> durchgeführt wurden, bestätigt werden. Simultane Beobachtungen von  $\text{NO}_y$  und  $\text{HNO}_3$  zeigten deutlich erhöhte Werte zwischen 10 und 13 km [Fischer *et al.*, 1997], die durch die Sedimentation großer, mit NAT angereicherter Eispartikel aus Höhenschichten zwischen 15 und 25 km und anschließender Sublimation in niedrigen Höhen zu erklären sind [Waibel *et al.*, 1996].

Die beobachtete Denitrifizierung muß mindestens drei Wochen vorher im Zeitraum extrem kalter Temperaturen geschehen sein. PSCs wurden zwischen dem 11. und dem 21.1.1995 durchgehend über Skandinavien beobachtet [Sugita *et al.*, 1998]. Dies wird von mehreren Messungen bestätigt. Dabei wurden sowohl PSCs vom Typ I als auch vom Typ II beobachtet. Sogar in  $26 \pm 0.5$  km wurden am 25. Januar 1995 PSCs vom Typ II gemessen. Diese PSCs sind wahrscheinlich durch Leewellen erzeugt worden [Carslaw *et al.*, 1995b]. Auch die PSC-Messungen bestätigen also, daß eine Denitrifizierung stattgefunden haben kann, da sich über eine lange Periode PSCs bilden konnten.

### Fazit und Diskussion

Im Vergleich der Modellrechnungen wurde besonders das  $\text{NO}_x$ -Defizit Problem deutlich. Das Modell berechnet drastisch zu wenig  $\text{NO}_2$ . Ähnliche Diskrepanzen wurden schon

<sup>5</sup>Stratosphere-Troposphere Experiment by Aircraft Measurements

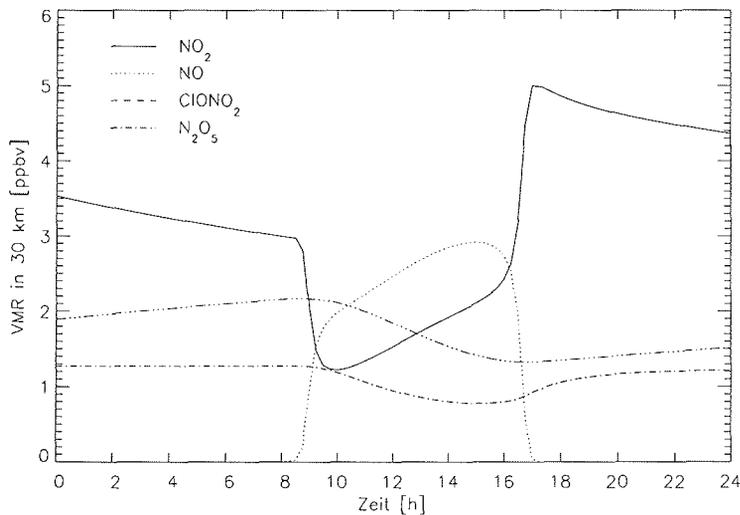


Abbildung 8.10: Modellierter Tagesgang von  $\text{NO}_y$  in 30 km Höhe.

bei anderen Modellrechnungen zu den MIPAS-B2 Messungen am 11.2.1995 festgestellt [Oelhaf *et al.*, 1995; Wetzol *et al.*, 1997]. Für die Unterschiede zwischen modelliertem und gemessenem  $\text{NO}_x$  gibt es mehrere Erklärungsmöglichkeiten.

- Da  $\text{N}_2\text{O}_5$  ein temporäres Reservoir für  $\text{NO}_x$  ist, ist die Hydrolyse von  $\text{N}_2\text{O}_5$  eine Senke für  $\text{NO}_x$  in der Stratosphäre.  $\text{N}_2\text{O}_5$  wird in  $\text{HNO}_3$  übergeführt und geht als Quelle für  $\text{NO}_x$  verloren. Weitere Senken von  $\text{N}_2\text{O}_5$  sind die Photolyse und der thermische Zerfall, bei denen jeweils  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}_3$  entsteht. Da sowohl zu wenig  $\text{N}_2\text{O}_5$  als auch zu wenig  $\text{NO}_x$  modelliert wird, würde eine Beschleunigung dieser beiden Reaktionen das Problem nicht lösen. Als mögliche Lösung der Diskrepanz bleibt also nur eine zu schnelle Hydrolyse von  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Hierzu wird in Kapitel 8.5 eine Modellrechnung ohne heterogene Chemie diskutiert.
- Eine andere Erklärung bietet die umgekehrte Betrachtungsweise, nämlich daß man im Modell deshalb zu wenig  $\text{N}_2\text{O}_5$  beobachtet, weil zu wenig  $\text{NO}_x$  berechnet wird. Aus dieser Betrachtungsweise fehlt also eine Quelle von  $\text{NO}_x$  im Modell. In Lary *et al.* [1997] wird deshalb ein thermischer Zerfall von  $\text{HNO}_3$  auf Carbonsaerosolen vorgeschlagen, bei dem  $\text{NO}_x$  entsteht. Für eine Carbonfläche von  $1 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$  und einer Reaktionswahrscheinlichkeit von  $\gamma = 0.028$  konnte das gemessene  $\text{NO}_x$ -Profil gut wiedergegeben werden. In Sugita *et al.* [1998] und Fischer *et al.* [1997], sowie in dieser Arbeit wurde jedoch eindeutig nachgewiesen, daß Denitrifizierung stattgefunden hat. Würde man also  $\text{HNO}_3$  durch den Zerfall auf Carbonsaerosolen wieder in  $\text{NO}_x$

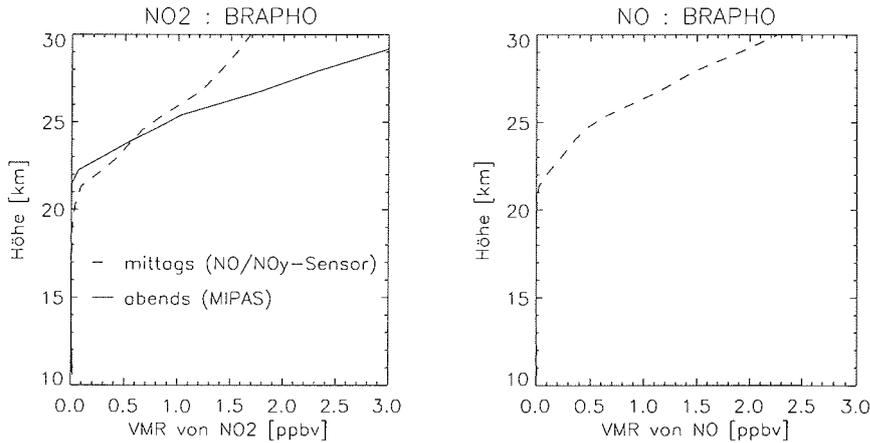
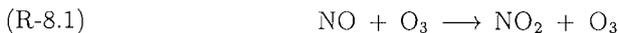


Abbildung 8.11: Vergleich von Modellrechnungen für  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}$  vom 11.2.1995 im Vergleich mittags (gestrichelte Linie) und abends (durchgezogene Linie). Abends ist kein  $\text{NO}$  mehr vorhanden.

zurückführen, so hätte man zu viel  $\text{NO}_y$  im Modell, da durch die Denitrifizierung  $\text{HNO}_3$  entzogen und nicht umgewandelt wird. Desweiteren ist es unwahrscheinlich, daß die Reaktion tatsächlich über den gesamten Höhenbereich stattfinden kann.

- Auch eine Noxifizierung von  $\text{HNO}_3$ , d.h ein Zerfall von  $\text{HNO}_3$  in  $\text{NO}_x$  in flüssigen Aerosolen wurde in Betracht gezogen. Da die Temperaturen aber in dem beobachteten Zeitraum so hoch liegen, daß  $\text{HNO}_3$  nur in winzigen Mengen im Aerosol aufgenommen wird, wird auch diese Möglichkeit ausgeschlossen.
- Schließlich bleibt als Erklärungsmöglichkeit noch ein Fehler in der  $\text{NO}_2$ -Messung. Auffallend ist, daß das am Mittag vom  $\text{NO}/\text{NO}_y$ -Sensor gemessene  $\text{NO}$ -Profil sehr gut mit dem Modell übereinstimmt. Unterhalb von ca. 21 km mißt der Sensor praktisch kein  $\text{NO}$  mehr.

Die einzige Quelle für  $\text{NO}_x$  in der Stratosphäre ist  $\text{N}_2\text{O}$ , das durch die Reaktion von  $\text{O}(^1\text{D})$  in  $\text{NO}$  umgewandelt wird. Das Gleichgewicht zwischen  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  wird durch die folgenden Reaktionen bestimmt:



Während des Tages sind  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  im photochemischen Gleichgewicht. Abends, wenn die Photolyse von  $\text{NO}_2$  null wird, wird  $\text{NO}$  über Reaktion R-8.1 in  $\text{NO}_2$  übergeführt, so daß  $\text{NO}_2$  bei Sonnenuntergang ansteigt. In der weiteren Nacht wird  $\text{NO}_2$

teilweise in  $N_2O_5$  umgewandelt, das dann am Morgen photolysiert wird und  $NO_x$  bildet. Der modellierte Tagesgang in 30 km Höhe von  $NO_2$ ,  $NO$ ,  $N_2O_5$  und  $ClONO_2$  ist in Abbildung 8.10 dargestellt.

Es ist wegen der Kopplung von  $NO$  und  $NO_2$  verwunderlich, daß die mittags gemessenen  $NO$ -Werte sehr gut mit dem Modell übereinstimmen, die abends gemessenen  $NO_2$ -Werte jedoch so schlecht. Dies ist eventuell ein Hinweis auf Fehler in der  $NO_2$ -Messung. In Abbildung 8.11 sind die Modellergebnisse für den Zeitpunkt der  $NO/NO_y$ -Messung denen zum Zeitpunkt der MIPAS-B2-Messung gegenübergestellt. Man erkennt, daß das mittags modellierte  $NO$ , welches in guter Übereinstimmung mit der Messung ist, mit ebenfalls niedrigen Werten im  $NO_2$  unterhalb von 20 km korrespondiert.

Das vom Modell berechnete  $HNO_3$  verändert sich während der Rechnung nur wenig, da die Temperaturen zu hoch sind, damit heterogene Reaktionen stattfinden können. Die Endwerte sind deshalb stark von der Initialisierung abhängig. Die Abweichung zwischen Messung und Modellauf mit der Standardinitialisierung ist dadurch zu erklären, daß die Denitrifizierung von SLIMCAT nicht in dem beobachteten Maße wiedergegeben wird. Initialisiert man mit dem gemessenen Profil, so findet sich für  $HNO_3$  eine gute Übereinstimmung zwischen Modell und Messung.

#### 8.4.5 $Cl_y$

Anhand der Summe der gemessenen Chlorspezies  $HCl$ ,  $ClO$  und  $ClONO_2$  soll nun die Konsistenz der Messungen bezüglich  $Cl_y$  untersucht werden.

Die aus den Messungen von  $HCl$ ,  $ClO$  und  $ClONO_2$  berechneten Werte von  $Cl_y$  sind in Abbildung 8.12 links unten dargestellt. Zusätzlich eingezeichnet sind Referenzwerte für  $Cl_y$ . Die Referenzwerte sind aus Woyke [1998] entnommen und wurden aus der Differenz der heutzutage in die Stratosphäre gelangenden Menge an organischem Chlor von 3.4 ppbv und der tatsächlich am 3.2.1995 gemessenen Menge organischen Chlors ermittelt. Es ist deutlich zu erkennen, daß sehr große Diskrepanzen zwischen der so ermittelten Summe und der zu erwartenden Menge an  $Cl_y$  bestehen.

Bei dem Vergleich ist aber zu berücksichtigen, daß  $HCl$  und  $ClO$  durch das SUMAS/ASUR-Radiometer gegen mittag gemessen wurden, wohingegen  $ClONO_2$  vom MIPAS-B2-Instrument abends gemessen wurde. Das gemessene  $ClONO_2$  wird deshalb zunächst um den Tagesgang, der sich durch den unterschiedlichen Zeitpunkt der Messungen ergibt, korrigiert. Der Tagesgang wurde mittels der Modellrechnungen bestimmt.

Die Summe aus  $HCl$ ,  $ClO$  und  $ClONO_2$  vernachlässigt die Chlorspezies  $HOCl$ ,  $OCIO$  und  $Cl_2O_2$  als Beitrag zu  $Cl_y$ . Aus diesem Grunde wird mittels des Modells der Beitrag der anderen Chlorspezies berechnet.

Die Summe aus gemessenem  $HCl$ ,  $ClO$  und  $ClONO_2$  wird nun mittels der so berechneten Differenzen um den Effekt des Tagesganges von  $ClONO_2$  und die Vernachlässigung von  $HOCl$ ,  $OCIO$ , und  $Cl_2O_2$  korrigiert. Abbildung 8.12 rechts unten zeigt den Vergleich der korrigierten Messung mit den Modellergebnissen und den Referenzwerte für  $Cl_y$ .

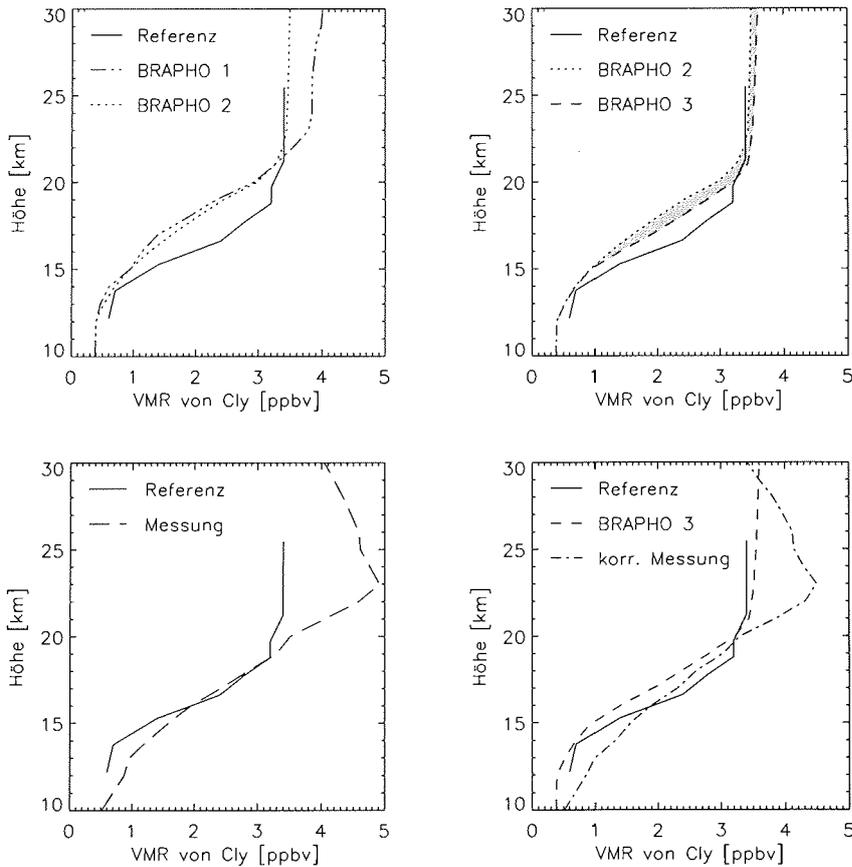


Abbildung 8.12: Vergleich der modellierten und gemessenen Cl<sub>y</sub>-Konzentrationen mit Referenzwerten. Die Referenzwerte für Cl<sub>y</sub> sind die Differenz des heute in die Stratosphäre transportierten organischen Chlors von 3.4 ppbv und einer am 3.2.1995 durchgeführten Messung des tatsächlichen organischen Chlors. Sie sind nach Woyke [1998] abgeschätzt. *Links oben:* Gezeigt sind zwei Modellrechnungen, mittels derer der Tagesgang von ClONO<sub>2</sub>, der sich durch den unterschiedlichen Zeitpunkt der Messungen des SUMAS/ASUR-Radiometers und des MIPAS-B2-Instrumentes ergibt, ermittelt wird (hellgraue Fläche). *Rechts oben:* Durch zwei Modellrechnungen wird der Beitrag von HOCl, OCIO und Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bestimmt, der von den Messungen nicht berücksichtigt wird (dunkelgraue Fläche). *Links unten:* Die Abbildung zeigt die Summe von HCl und ClO (gemessen mittags vom SUMAS/ASUR-Radiometer) und ClONO<sub>2</sub> (gemessen abends von MIPAS-B2). *Rechts unten* ist die um den Tagesgang (hellgraue Fläche links oben) und die Vernachlässigung der anderen Chlor-Spezies (dunkelgraue Fläche rechts oben) korrigierte Messung im Vergleich mit Referenzwerten und der Modellrechnung dargestellt. Unterhalb von 16 und oberhalb von 20 km zeigen die Messungen mehr Cl<sub>y</sub>, als die Referenzwerte. Dies deutet auf Inkonsistenzen in den Messungen hin.

Die Messung zeigt unterhalb von 15 km und oberhalb von 20 km deutlich zu viel  $\text{Cl}_y$ . Die Vermutung, daß die HCl-Messung nicht mit den Luftmassen der anderen Messungen übereinstimmt wird durch das überschüssige  $\text{Cl}_y$  in der Messung noch unterstützt. Es müßten aber auch z.B. die Werte von  $\text{ClONO}_2$  im Rahmen des Fehlerbalkens zu kleineren Werten hin verschoben werden, um eine Übereinstimmung zwischen den gemessenen Werten und den Referenzwerten zu erreichen. Dies gilt vor allem für den Bereich zwischen 22 und 28 km, in dem der Fehlerbalken der  $\text{ClONO}_2$ -Messung sehr groß ist. Diese Korrektur würde die Übereinstimmung zwischen Modell und Messung verbessern.

Das Modell zeigt außer im Bereich zwischen 14 und 20 km eine sehr gute Übereinstimmung mit den Referenzwerten. Für die Bestimmung der Referenzwerte sind in Woyke [1998] keine Fehlerbalken angegeben. In dem Bereich allerdings, in dem die  $\text{Cl}_y$ -Werte der Referenz der Gesamtmenge an organischem Chlor von 3.4 ppb in der Stratosphäre entsprechen, sind die Fehler wesentlich kleiner als im unteren Höhenbereich, wo die Sonnenstrahlung nur teilweise ausreicht, um das organische Chlor zu spalten. Die Abweichungen zwischen Modell und Referenzwerten liegen im unteren Höhenbereich, in dem somit Fehler in der Berechnung von  $\text{Cl}_y$  in den Referenzwerten nicht auszuschließen sind. Insgesamt kann deshalb von einer guten Übereinstimmung zwischen Modell und Referenzwerten gesprochen werden.

## 8.5 Sensitivitätsstudien

Bei einem Vergleich zwischen einer Modellstudie und Messungen muß berücksichtigt werden, daß in das Modell Eingabeparameter eingehen, die nicht exakt bekannt sind. Dazu gehören sowohl die durch die Trajektorie gegebenen meteorologischen Parameter, sowie die anfänglich verwendete chemische Zusammensetzung der Atmosphäre. Mit Hilfe von Sensitivitätsstudien, in denen Parameter innerhalb ihrer Fehlergrenzen variiert werden, kann festgestellt werden, wie empfindlich das Modell auf die einzelnen Veränderungen reagiert.

In dem hier vorgestellten Modellvergleich sind Diskrepanzen zwischen Modell und Messungen aufgedeckt worden. Durch die Sensitivitätsstudien wird nun versucht, die Auswirkungen der wesentlichen Unsicherheiten in den meteorologischen und kinetischen Eingabeparametern auf die Modellergebnisse zu untersuchen.

### Variation der Temperatur

Die Temperaturen entlang der Trajektorien wurden um  $\pm 2\text{K}$  verändert. Da die Temperaturen allerdings durchwegs um die 200 K und höher lagen, verändern sich die Modellergebnisse dadurch kaum. Dies wäre anders, wenn man durch eine Erhöhung und Erniedrigung der Temperatur die Bildung von PSCs verhindern oder ermöglichen würde. In einem solchen Szenario wäre die Temperatur ein sehr kritischer Parameter.

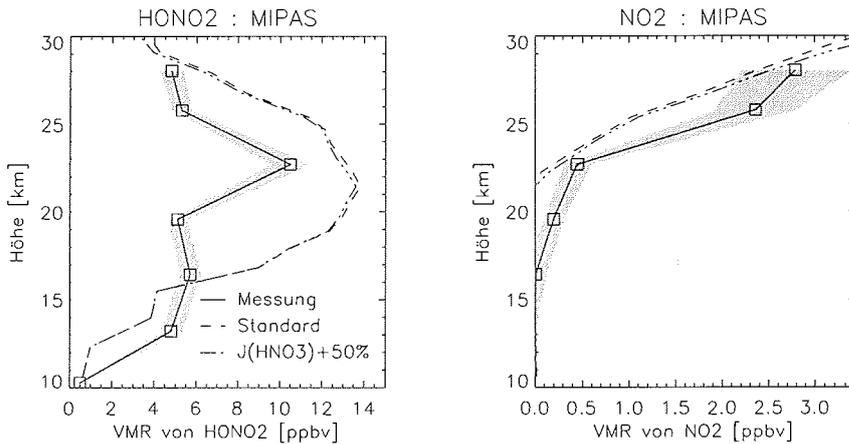


Abbildung 8.13: Vergleich von Modellrechnungen mit MIPAS-B2-Messungen am 11.2.1995. Die gestrichelte Linie zeigt den Standardfall, die gestrichelt-gepunktete Linie einen Lauf, bei dem die Photolyserate von  $\text{HNO}_3$  um 50% erhöht wurde.

### Trajektorienlänge

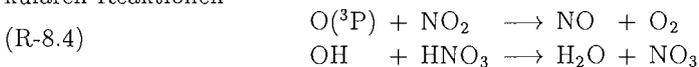
Für alle Vergleiche wurde statt der 10 Tage Rückwärtstrajektorien 20 Tage zurück gerechnet. Somit wurden die Modellläufe am 22.1.1995 um 12 Uhr mit Hilfe der mittags von SLIMCAT berechnete chemischen Zusammensetzung der Atmosphäre an ihrem jeweiligen Anfangspunkt initialisiert. Die Unterschiede zwischen der 10-Tagesrechnung und der zur Kontrolle gestarteten 20-Tagesrechnung sind sehr klein.

### Zerfall von $\text{HNO}_3$ auf Carbonaerosolen

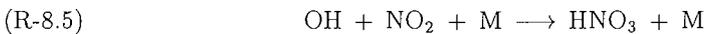
In Kapitel 8.4.4 wurde schon die Möglichkeit eines Zerfalls von  $\text{HNO}_3$  auf Carbonaerosolen, wie er von Lary *et al.* [1997] vorgeschlagen wurde, erörtert und als mögliche Lösung des  $\text{NO}_x$ -Defizites im Modell ausgeschlossen, da es der beobachteten Denitrifizierung widersprechen würde. Eine Renoxifizierung in flüssigen Aerosolen durch den Zerfall von  $\text{HNO}_3$  in  $\text{NO}_x$  wurde aus dem selben Grund und wegen zu hoher Temperaturen im beobachteten Zeitraum ausgeschlossen.

### Neue Labormessungen

In Brown *et al.* [1999] werden neue Messungen der Ratenkonstanten der beiden bimolekularen Reaktionen



und der trimolekularen Reaktion



vorgestellt. Im Vergleich zu den im JPL 1997 [DeMore *et al.*, 1997] veröffentlichten Reaktionskonstanten wird die Reaktion von  $O(^3P)$  mit  $NO_2$  unter stratosphärischen Bedingungen um 10 bis 30% und die von OH mit  $HNO_3$  bis zu 120% schneller. Die trimolekulare Reaktion von OH mit  $NO_2$  hingegen wird um 10 bis 20% langsamer. In Dransfield *et al.* [1999] wird die Ratenkonstante der trimolekularen Reaktion von OH mit  $NO_2$  nochmals korrigiert.

Die schnellere Reaktion von  $O(^3P)$  mit  $NO_2$  hat über den katalytischen  $NO_x$ -Zyklus Einfluß auf den Ozonabbau. Für das  $NO_x$ -Defizitproblem kann sie nicht verantwortlich sein.

In der unteren Stratosphäre ist die Reaktion von OH mit  $HNO_3$  neben der Photolyse von  $HNO_3$  eine wichtige Reaktion, um  $HNO_3$  in  $NO_x$  zurückzuführen. Die Hauptquellen für  $HNO_3$  sind die Hydrolyse von  $N_2O_5$  und die Reaktion von OH mit  $NO_2$ . Eine schnellere Reaktionskonstante für Reaktion R-8.4 und eine langsamere für Reaktion R-8.5 verschiebt also das Gleichgewicht zwischen  $NO_y$  und  $NO_x$  zugunsten von  $NO_x$ .

Brown *et al.* [1999] behaupten, daß der Einbau der neu gemessenen Reaktionskonstanten das  $NO_x$ -Defizit für den hier diskutierten Flug löst und den Einbau von Reaktionen auf Carbonaerosolen [Lary *et al.*, 1997] nicht mehr erfordert, die wie eben erörtert aus anderen Gründen nicht stattfinden können. Der von BRAPHO berechnete Unterschied bei Einbau der neuen Reaktionskonstanten im Vergleich zu den Rechnungen mit den Reaktionskonstanten von [DeMore *et al.*, 1997] ist allerdings verschwindend. Dies ist auf die geringen Mischungsverhältnisse von  $NO_2$  und das immer noch aktivierte Chlor zurückzuführen.  $NO_2$  reagiert daher mit ClO, um  $ClONO_2$  zu bilden. Die neuen Ratenkonstanten von Brown *et al.* [1999] und Dransfield *et al.* [1999] lösen das  $NO_x$ -Defizit Problem für dieses Szenario demzufolge nicht. Bei Berücksichtigung der neuen Reaktionskonstanten in der arktischen Stratosphäre im Sommer stimmt das modellierte  $NO_x/NO_y$ -Verhältnis, sowie die einzelnen Spezies der  $NO_y$ -Familie allerdings sehr gut mit Beobachtungen überein [Osterman *et al.*, 1998; Fahey *et al.*, 1998].

#### Photolyse von $HNO_3$

Da auch die Photolyse von  $HNO_3$  eine Quelle von  $NO_x$  ist, und die Messung der Absorptionsquerschnitte [Burkholder *et al.*, 1993] mit Unsicherheiten behaftet ist, wäre es möglich, daß die Photolyse im Modell zu klein ist [WMO, 1995]. Abbildung 8.13 zeigt einen Vergleich zwischen dem Standardlauf und einer Rechnung, bei der die  $HNO_3$ -Photolyse in allen Höhen um 50% erhöht wurde. Es ergeben sich leichte Unterschiede, die jedoch auch nicht wesentlich zur Lösung des  $NO_x$ -Defizit beitragen können, da auch mit erhöhter Photolyserate vom Modell zu wenig  $NO_x$  berechnet wird.

#### Photolyse von $ClONO_2$ und $BrONO_2$

Auch eine Veränderung der Photolyseraten von  $ClONO_2$  und  $BrONO_2$  wurde in Betracht gezogen. Da das modellierte  $ClONO_2$  allerdings systematisch eher kleiner als die Messung ist, würde eine größere Photolyse die Übereinstimmung zwischen Modell und Messung

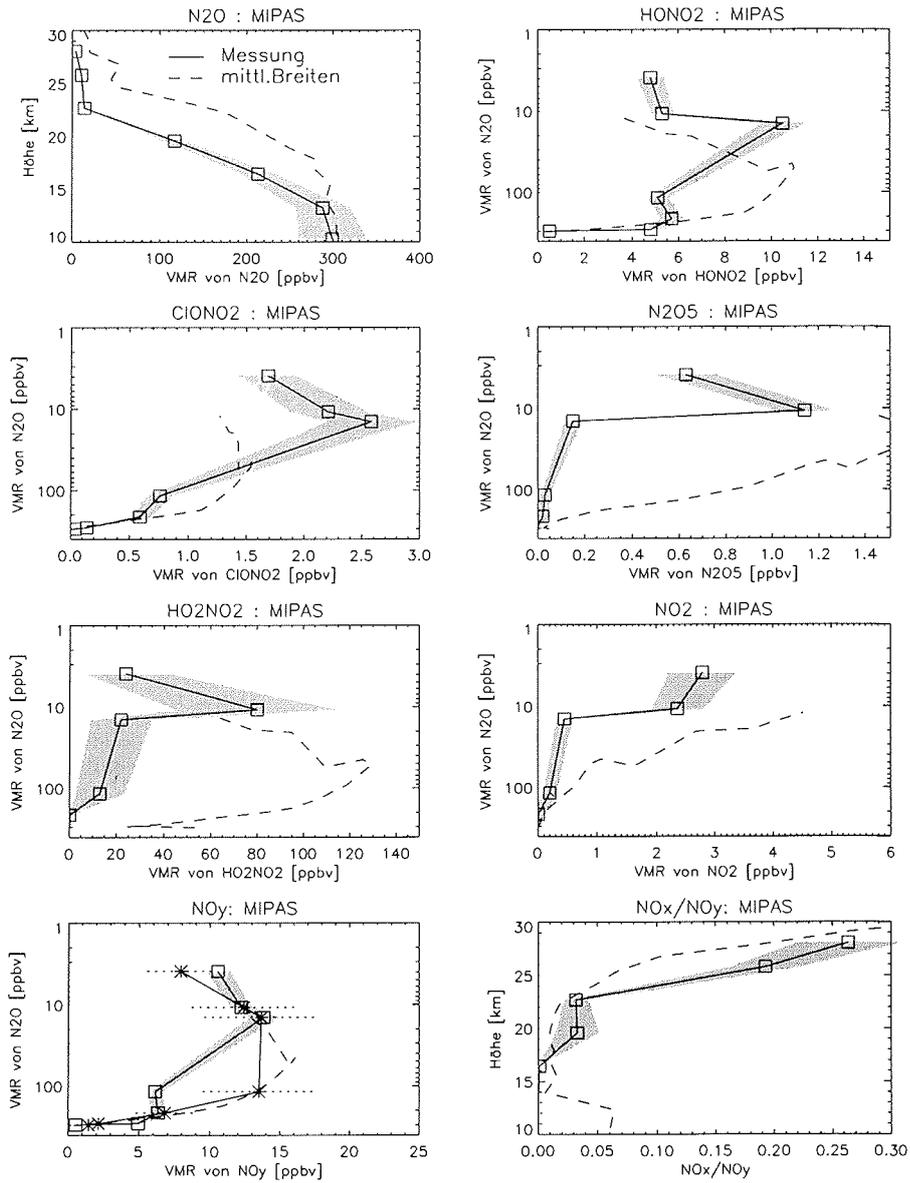


Abbildung 8.14: Vergleich von Messungen des MIPAS-B2-Instrumentes am 11.2.1995 mit einer Modellrechnungen, die in mittleren Breiten initialisiert wurde. Das gemessene  $N_2O$ -Profil zeigt im Vergleich zum modellierten das typische Absinken des Vortex. Um Modell und Messung vergleichbar zu machen, sind die Volumenmischungsverhältnisse der Spezies über denen von  $N_2O$  aufgetragen. Es sind deutlich Abweichungen zwischen Modell und Messung zu erkennen, wodurch sich ausschließen läßt, daß ein Einschluß von Luft aus mittleren Breiten gemessen wurde.

verschlechtern.

Die Menge an  $\text{BrONO}_2$  ist so niedrig, daß es nicht notwendig ist, die Auswirkungen einer eventuell größeren Photolyse auf  $\text{NO}_x$  zu untersuchen.

#### Hydrolyse von $\text{N}_2\text{O}_5$

Eine Verlangsamung der Hydrolyse von  $\text{N}_2\text{O}_5$  würde das Verhältnis von  $\text{NO}_y$  und  $\text{NO}_x$  zugunsten von  $\text{NO}_x$  verschieben [WMO, 1995]. Da ein Lauf, bei dem die heterogene Chemie ausgeschaltet wurde, keine nennenswerten Unterschiede zwischen den Modellergebnissen mit heterogener Chemie brachte, kann auch eine eventuell zu schnelle Hydrolyse nicht der Grund für die niedrigen  $\text{NO}_x$ -Werte im Modell sein.

#### Luft aus mittleren Breiten

Die wahrscheinlichste Erklärung für die hohen gemessenen HCl-Werte des SUMAS/ASUR-Gerätes ist diejenige, daß Luft aus mittleren Breiten beobachtet wurde. Deshalb soll nun überprüft werden, ob dies auch für die MIPAS-B2-Messung zutrifft. Dazu ist in Abbildung 8.14 ein Vergleich der Messungen mit einer Rechnung gezeigt, die zwar dieselben Trajektorien wie der Standardfall durchlaufen hat, jedoch in mittleren Breiten initialisiert wurde. Links oben ist das modellierte  $\text{N}_2\text{O}$ -Profil im Vergleich zum gemessenen Profil dargestellt. Wie erwartet zeigt das gemessene Profil die typische Absinkbewegung des Vortex. Die  $\text{N}_2\text{O}$ -Werte liegen im Vergleich zum modellierten tiefer. Um Modell und Messung dennoch vergleichbar zu machen, sind die Mischungsverhältnisse der gemessenen Spezies nicht über die Höhe, sondern über das modellierte bzw. gemessene  $\text{N}_2\text{O}$ -Profil aufgetragen. Die Übereinstimmung zwischen Modell und Messung ist sehr schlecht, wodurch sich ausschließen läßt, daß bei der Messung Luft aus mittleren Breiten beobachtet wurde. Sowohl zu viel  $\text{N}_2\text{O}$  als auch  $\text{N}_2\text{O}_5$  sind nun im Modell zu beobachten. Gute Übereinstimmung wurde lediglich erreicht für das modellierte  $\text{NO}_y$  und  $\text{NO}_y^*$ , welches man ohne Denitrifizierung erwarten würde. Ein weiteres Argument, daß es sich nicht um Luft aus mittleren Breiten handelt, ist, daß eindeutig Denitrifizierung nachgewiesen wurde.

## 8.6 Zusammenfassung: Modellstudien im SESAME-Winter

Die Messungen des SUMAS/ASUR-Radiometers konnten für ClO und  $\text{O}_3$  vom Modell gut wiedergegeben werden. Auch das vom  $\text{NO}/\text{NO}_y$ -Sensor gemessene Ozonprofil war in guter Übereinstimmung mit dem Modell.

Genauere Analysen der zum Zeitpunkt der Messung bestehenden Inhomogenitäten des Wirbels und ein Vergleich des gemessenen  $\text{Cl}_y$ -Budgets mit Referenzwerten ergaben, daß die zeitlich und räumlich leicht verschobene HCl-Messung nicht konsistent mit der ClO-Messung ist, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach die Messung eines Einschusses von Luft aus mittleren Breiten gewesen ist.

Das vom MIPAS-B2-Instrument gemessene ClONO<sub>2</sub>-Profil sollte nach der ausführlichen Cl<sub>y</sub>-Budgetierung zu niedrigeren Werten innerhalb des angegebenen Fehlerbalkens verschoben werden, was die Übereinstimmung zwischen Modell und Messung verbessern würde.

Ein ausführlicher Vergleich der von MIPAS-B2 gemessenen Spezies der Stickstoff-Familie mit Modellrechnungen hat gezeigt, daß für das hier betrachtete Szenario das NO<sub>x</sub>/NO<sub>y</sub>-Verhältnis vom Modell stark unterschätzt wird.

Mittels mehrerer Sensitivitätsstudien konnten als Ursache für die Diskrepanz zwischen Modell und Messung die folgenden Möglichkeiten ausgeschlossen werden:

- Neue Labormessungen der Ratenkonstanten von Reaktionen, die wichtig für die Partitionierung zwischen NO<sub>x</sub> und NO<sub>y</sub> sind [Brown *et al.*, 1999; Dransfield *et al.*, 1999] brachten keine wesentliche Verbesserung. Diese neuen Ratenkonstanten verbessern hingegen im arktischen Sommer bei größeren Sonnenständen die Übereinstimmung zwischen modelliertem und gemessenem NO<sub>x</sub>/NO<sub>y</sub> [Osterman *et al.*, 1998; Fahey *et al.*, 1998].
- Diverse andere Sensitivitätsstudien, wie die Variation der Temperatur und die Erhöhung der Photolyserate von HNO<sub>3</sub> trugen ebenfalls nicht zur Verbesserung bei. Eine Erhöhung der Photolyserate von HNO<sub>3</sub> wurde in WMO [1995] als mögliche Fehlerquelle vorgeschlagen.
- Der Fehler liegt nicht in der heterogenen Chemie, da heterogene Reaktionen für den beobachteten Zeitraum aufgrund der zu hohen Temperatur keine Rolle spielen. Dadurch ist auch die Hydrolyse von N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> als mögliche Fehlerquelle auszuschließen.
- Es konnte ausgeschlossen werden, daß es sich um eine Messung von Luft aus mittleren Breiten handelt, da die NO<sub>y</sub>-Werte eindeutig Denitrifizierung erkennen lassen und ein Modellauf, initialisiert mit einer chemischen Zusammensetzung mittlerer Breiten, zu komplett anderen Ergebnissen führte.
- Da in Übereinstimmung mit Fischer *et al.* [1997] und Sugita *et al.* [1998] eindeutig Denitrifizierung in oberen Höhen und Nitrifizierung in unteren Höhen beobachtet werden konnte, wird ausgeschlossen, daß die von Lary [1997] vorgeschlagene Reaktion von HNO<sub>3</sub> auf Carbonaerosolen das Problem alleine lösen kann.
- Von Seiten des Modells können die hohen NO<sub>2</sub>-Werte nicht verstanden werden. Das modellierte ClO stimmt gut mit dem vom SUMAS/ASUR-Radiometer gemessenen überein. Eine Erhöhung des NO<sub>2</sub>, wie es die Messungen fordern, würde sofort bewirken, daß das aktive Chlor in Form von ClO mit NO<sub>2</sub> zu ClONO<sub>2</sub> reagiert. Dadurch würde sich die Übereinstimmung für ClO verschlechtern.

Keine der im Rahmen der Arbeit durchgeführten Modellrechnungen konnte das NO<sub>x</sub>-Problem lösen.

Es ist demnach entweder möglich, daß im Verständnis der Chemie innerhalb des Polarwirbels bei niedrigen Sonnenzenitwinkeln noch zusätzliche, bislang nicht bekannte Prozesse ablaufen, oder der Fehler bei den  $\text{NO}_2$ -Messungen liegt.

Die erste These wird untermauert durch einen ausführlichen Modellvergleich mit Messungen Anfang Februar 1995 [Woyke *et al.*, 1999], bei der der beobachtete Ozonverlust nicht richtig von den Modellen wiedergegeben wird.

Die zweite These wird untermauert durch die Tatsache, daß das mittags vom  $\text{NO}/\text{NO}_y$ -Sensor gemessene  $\text{NO}$ -Profil sehr gut mit dem Modell übereinstimmt. Da  $\text{NO}$  mit  $\text{NO}_2$  gekoppelt ist, kann nicht erklärt werden, warum das abends gemessene  $\text{NO}_2$ -Profil so schlecht übereinstimmt.

Da im Rahmen dieses ausführlichen Vergleichs zwischen Modell und Messung nicht eindeutig gezeigt werden konnte, ob das  $\text{NO}_x$ -Defizit Problem tatsächlich besteht, oder ob es sich um einen Meßfehler handelt, sollte die Modellstudie mit einem anderen Datensatz innerhalb des Vortex wiederholt werden. Dazu eignen sich eventuell die im Rahmen der THESEO<sup>6</sup>-Kampagne geplanten Messungen des MIPAS-B2-Instrumentes und des SUMAS/ASUR-Radiometers. Auch während der THESEO-Kampagne ist ein gemeinsamer Flug der beiden Instrumente geplant, wobei die Flüge diesmal zeitgleich stattfinden sollen.

---

<sup>6</sup>Third European Stratospheric Experiment on Ozone



## Teil IV

# Zusammenfassung und Ausblick



## Zusammenfassung der Arbeit

Ziel dieser Arbeit war es, durch den Vergleich von Messungen mit Modellstudien unser heutiges Verständnis der polaren, stratosphärischen Chemie zu überprüfen und die Prognosefähigkeit der Modelle zu verbessern.

Um die Modellstudien durchführen zu können, wurde das photochemische Modell BRAPHO entwickelt. Bei der Entwicklung wurde insbesondere auf eine exakte Berechnung der Photolyseraten geachtet, sowie ein heterogenes Chemiemodul implementiert, das dem aktuellen Stand der Wissenschaft entspricht. Damit ist BRAPHO eines von wenigen Modellen, das sowohl die Berechnung der heterogenen Chemie wie auch die exakte Berechnung der Photolyseraten, insbesondere durch die spektral hochaufgelöste Absorption von  $O_2$  im Bereich der Schumann-Banden, berücksichtigt.

BRAPHO wurde durch einen ausführlichen Vergleich mit einem erprobten Standardmodell des Mainzer Max-Planck-Institutes (MPBM) validiert. Die Abweichungen im Ozon liegen im Verlauf einer 20 Tagestrajektorie unterhalb von 4%. Diese Abweichungen entstehen durch die unterschiedliche Berechnung der Photolyseraten und wurden auch bei anderen Modellvergleichen festgestellt. BRAPHO nimmt desweiteren an einem im Rahmen des Ozonforschungsprogramms stattfindenden Vergleichs teil, bei dem nahezu alle in Deutschland bekannten Modelle der Stratosphäre verglichen werden.

Während der Meßkampagnen im Winter 1996 und 1997 wurde ClO vom SUMAS/ASUR-Radiometer mit hoher zeitlicher Auflösung gemessen. So konnte der Tagesgang des ClO-Dimer Zyklusses, der besonders wichtig für den Ozonabbau in der polaren unteren Stratosphäre ist, modelliert und mit Messungen verglichen werden. Die Messungen konnten mit dem Modell sehr gut reproduziert werden, und es konnte gezeigt werden, daß im Gegensatz zur Antarktis die Reaktionen von ClO mit BrO insbesondere bei hohen Sonnenzenitwinkel einen signifikanten Einfluß haben. Ebenfalls überprüft wurde die  $ClO_x$ -Chemie in 40 km Höhe. Der Tagesgang von ClO wird sowohl bei Sonnenaufgang als auch bei Sonnenuntergang richtig wiedergegeben, woraus sich schließen läßt, daß die Partitionierung innerhalb der Chlor-Familie auch in diesen Höhen vom Modell richtig wiedergegeben wird.

Durch die Auswertung der vom SUMAS/ASUR-Radiometer gemessenen  $HO_2$ -Linie, konnte die  $HO_x$ -Chemie bezüglich  $HO_2$  erstmals innerhalb des polaren Vortex untersucht werden. Die Messungen sind konsistent sowohl mit Modellergebnissen von BRAPHO als auch mit den Ergebnissen des 3D-Modells SLIMCAT. Innerhalb des Vortex erwartet man aufgrund der erhöhten ClO-Konzentration weniger  $HO_2$  als außerhalb und aufgrund der geringeren Sonneneinstrahlung weniger als in mittleren Breiten. Beide Vermutungen konnten durch Messungen und Modellierung belegt werden.

Im Rahmen der SESAME-Kampagne wurden am 11.2.1995 koordinierte Messungen von atmosphärischen Spurengasen mit dem SUMAS/ASUR-Radiometer, dem

Fouriertransform-Spektrometer MIPAS-B2 und Ballonsonden innerhalb des polaren Vortex durchgeführt, wobei nahezu die gesamte Chlor- und Stickstoff-Familie gemessen wurde. Dieser kombinierte Datensatz erlaubte einen ausführlichen Modellvergleich.

Die Messungen von ClO, O<sub>3</sub> und N<sub>2</sub>O konnten gut durch das Modell reproduziert werden, das heißt, daß die Abweichungen zu den gemessenen Profilen überwiegend kleiner sind als die Unsicherheit der gemessenen Profile selbst. Das modellierte HCl-Profil weicht deutlich von den Messungen ab und liefert zu wenig HCl. Inhomogenitäten des Vortex weisen darauf hin, daß die HCl Messung nicht konsistent mit dem übrigen Datensatz aus dem polaren Vortex ist, sondern wahrscheinlich die Messung von Luft aus mittleren Breiten war.

Die größte Diskrepanz zwischen Modell und Messung ist im NO<sub>x</sub> zu erkennen. Das Modell liefert deutlich weniger NO<sub>2</sub> und somit ein niedrigeres NO<sub>x</sub> zu NO<sub>y</sub>-Verhältnis als es vom MIPAS-B2-Instrument gemessen wird.

Mittels Sensitivitätsstudien konnten mehrere Ursachen ausgeschlossen werden. Neue Reaktionskonstanten für die druckabhängige bimolekulare Reaktion von OH mit HNO<sub>3</sub> und der trimolekularen Reaktion von OH mit NO<sub>2</sub> verändern das Gleichgewicht von NO<sub>x</sub> und NO<sub>y</sub> zugunsten von NO<sub>x</sub>. Der Modellauf mit den neuen Reaktionskonstanten brachte jedoch keine nennenswerte Verbesserung, obwohl durch deren Berücksichtigung das NO<sub>x</sub> zu NO<sub>y</sub>-Problem im arktischen Sommer behoben wurde. Der Unterschied zwischen den beiden Szenarien liegt hauptsächlich in der unterschiedlichen Sonneneinstrahlung, die im Spätwinter deutlich geringer ist als im Sommer.

Die Reaktion von HNO<sub>3</sub> auf Carbonaerosolen kann ebenfalls nicht die alleinige Lösung der Abweichungen zwischen Modell und Messung sein, da eindeutig Denitrifizierung, also eine Umverteilung von NO<sub>y</sub> nachgewiesen werden konnte.

Weder die Hydrolyse von N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> noch die Photolyse von HNO<sub>3</sub> können die Diskrepanz zwischen Modell und Messung in diesem Szenario beheben:

Vom Modell aus können die hohen NO<sub>2</sub>-Werte nicht verstanden werden, da für ClO eine gute Übereinstimmung zwischen Modell und Messung gefunden wurde. Eine höhere Konzentration von NO<sub>2</sub>, so wie sie von den Messungen gefordert wird, würde nach dem heutigen Verständnis der Chemie zu einer sofortigen Deaktivierung von ClO führen und die Übereinstimmung zwischen Modell und Messung für ClO verschlechtern.

Für das mittags vom NO/NO<sub>y</sub>-Sensor gemessene NO konnte eine gute Übereinstimmung zwischen Modell und Messung gefunden werden. Es ist deshalb auch die Möglichkeit eines fehlerhaften NO<sub>2</sub> Profiles nicht auszuschließen.

## Fazit und Ausblick

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß mit dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Modell ein Hilfsmittel zur Verfügung steht, das die Chemie der Stratosphäre unter besonderer Berücksichtigung der polaren Gebiete mit hoher Genauigkeit modelliert. Das Modell wurde erfolgreich mit einem Standardmodell validiert. Die Modellentwicklung auf diesem Gebiet kann aber noch nicht als abgeschlossen betrachtet werden, wie zum Bei-

spiel das  $\text{NO}_x$ -Problem verdeutlicht, so daß hier noch weitere Forschungsanstrengungen notwendig sind.

Es konnte durch den ausführlichen Vergleich zwischen Modell und Messung nicht eindeutig gezeigt werden, ob das  $\text{NO}_x$ -Defizit Problem tatsächlich besteht oder Meßfehlern zuzuschreiben ist.

Sowohl weitere Modellrechnungen als auch Messungen sind deshalb erforderlich, um eventuelle Lücken im heutigen Verständnis der stratosphärischen Chemie zu schließen.

Der Modellvergleich könnte zum Beispiel mit den im Rahmen der THESEO Kampagne 1999 geplanten Messungen des SUMAS/ASUR-Radiometers und des MIPAS-B2-Instrumentes wiederholt werden

An dem Modellvergleich wurde deutlich, welche Probleme durch die zeitlich verschobenen Messungen und die Inhomogenitäten des Vortex am Beobachtungstag entstehen. Es sollte deshalb bei Meßkampagnen besonders auf zeitgleich stattfindende Messungen gleicher Luftmassen geachtet werden. Zudem wäre eine stabilere Situation des Vortex wünschenswert, um die Interpretation nicht zu behindern.



# Anhang A

## Messungen von HO<sub>2</sub>

In diesem Kapitel sind tabellarisch die bislang bekannten Messungen von HO<sub>2</sub> zusammengestellt. Tabelle A.1 faßt die in situ-Messungen zusammen, Tabelle A.2 die Messungen mit Fernerkundungstechniken.

Für jede Messung ist, soweit bekannt, die Meßmethode, der vertikale Bereich der Messung und die vertikale und horizontale Auflösung angegeben. Eine jeweils angegebene Referenz ermöglicht nähere Information zu den einzelnen Messungen.

HO <sub>2</sub> Messungen mit in situ-Techniken								
Technik	Methode	Spektralbereich	Ort und Zeit	Instrument	Vertikalbereich [km]	vertikale Aufl.	horizontale Aufl.	Referenz
in situ Ballon	ESR		53°N <i>morgens</i>		32			[Mihelcic <i>et al.</i> , 1978]
in situ Ballon	LIF		32°N <i>mittags</i>		29-37			[Anderson <i>et al.</i> , 1981]
in situ Ballon	ESR							[Helten <i>et al.</i> , 1984]
in situ Ballon	LIF	UV	Texas 32°N		15-40	100 m	100 m	[Stimpfle <i>et al.</i> , 1990]
in situ Flugz.	LIF	UV	mittl. Breiten		15-22	100 m	1 km	[Wennberg <i>et al.</i> , 1994b), [Wennberg <i>et al.</i> , 1994a]

Tabelle A.1: Zusammenstellung aller HO<sub>2</sub>-Messungen mit in situ-Techniken.

HO <sub>2</sub> Messungen mit Fernerkundungs-Techniken								
Technik	Methode	Spektralbereich	Ort und Zeit	Instrument	Vertikalbereich [km]	vertikale Aufl.	horizontale Aufl.	Referenz
FE Boden	Heterodyn	MMW	Hawai 19.5 N 4h n.SA bis 1h v.SU		35-70	Säule		[de Zafra <i>et al.</i> , 1984]
FE Boden	Heterodyn	MMW			20-80	Säule	< 50 km	[Parrish <i>et al.</i> , 1988]
FE Boden	Heterodyn	MW	Arizona 31°N		45-70			[Clancy <i>et al.</i> , 1994], [Sandor und Clancy, 1998]
FE Ballon	FIR	FIR Limb	Texas 32°N	FIRS-2	19-49			[Traub <i>et al.</i> , 1990]
FE Ballon	FTS	FIR	32°N nachmitt./ Sonnenu.	FISS	20-70	4 km	450 km	[Park und Carli, 1991]
FE Ballon	Heterodyn	SMMW Limb	34°N mittags	SLS	20-50	2-3 km		[Stachnik <i>et al.</i> , 1992]
FE Ballon	FTS	FIR		FIRS	20-70	4 km	450 km	[Johnson <i>et al.</i> , 1997 [Chance <i>et al.</i> , 1991]
FE Ballon	FTS	Ferninfrarot	69°N 149°W	FIRS-2	20-50	1 km		[Jucks 1998]
FE Flugz.	Heterodyn	SMMW	Arktis 70°N mittags	ASUR	20-60	10 km	200 km	[Urban 1996] Arbeits-
FE Satellit	FTS	FIR LIMB		SA-FIRE	20-70	3-4 km	400 km	[Russe <i>et al.</i> , 1991]
FE Satellit	Heterodyn	MMW Limb		MLS	20-70	5 km	500 km	[Headquarters, 1993]

Tabelle A.2: Zusammenstellung aller HO<sub>2</sub>-Messungen mit Fernerkundungstechniken.



## Anhang B

### Inversionsergebnisse von HO<sub>2</sub>

In diesem Kapitel sind die restlichen Inversionsergebnisse, die nicht schon in Kapitel 5 dargestellt wurden, zusammengefaßt.

Um die Ergebnisse besser interpretieren zu können sind in Abbildung B.1 zunächst die Flugrouten überlagert mit den ECMWF-PV Analysen bei 475K dargestellt, sowie in Abbildung B.2 die aus dem gemessenen Spektren für die HO<sub>2</sub>-Inversion invertierten ClO-Profile.

In Abbildung B.3 bis B.7 sind dann die invertierten HO<sub>2</sub>-Profile, die jeweilige Reproduktion und das zugehörige Residuum, sowie die Auflösungsfunktionen dargestellt.

Es ist zu beachten, daß die Flüge der Kampagne von 1995, bei denen HO<sub>2</sub> mit einem guten Signal- zu Rauschverhältnis gemessen werden konnte, alle außerhalb des Vortex lagen, wodurch die niedrigen ClO- und die hohen HO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Vergleich zur Messung vom 26.2.1996 (siehe Abbildung 5.4) innerhalb des Vortex, erklärt werden können.

Der Einfluß der Messung kann mit Hilfe der Auflösungsmatrizen abgeschätzt werden. Alle hier dargestellten HO<sub>2</sub>-Profile zeigen bei 60 km einen Knick. Dieser Knick kann dadurch erklärt werden, daß der Einfluß der Messung bei 60 km nicht mehr dominant ist. Der invertierte Wert nähert sich deshalb dem Wert des *a priori* an.

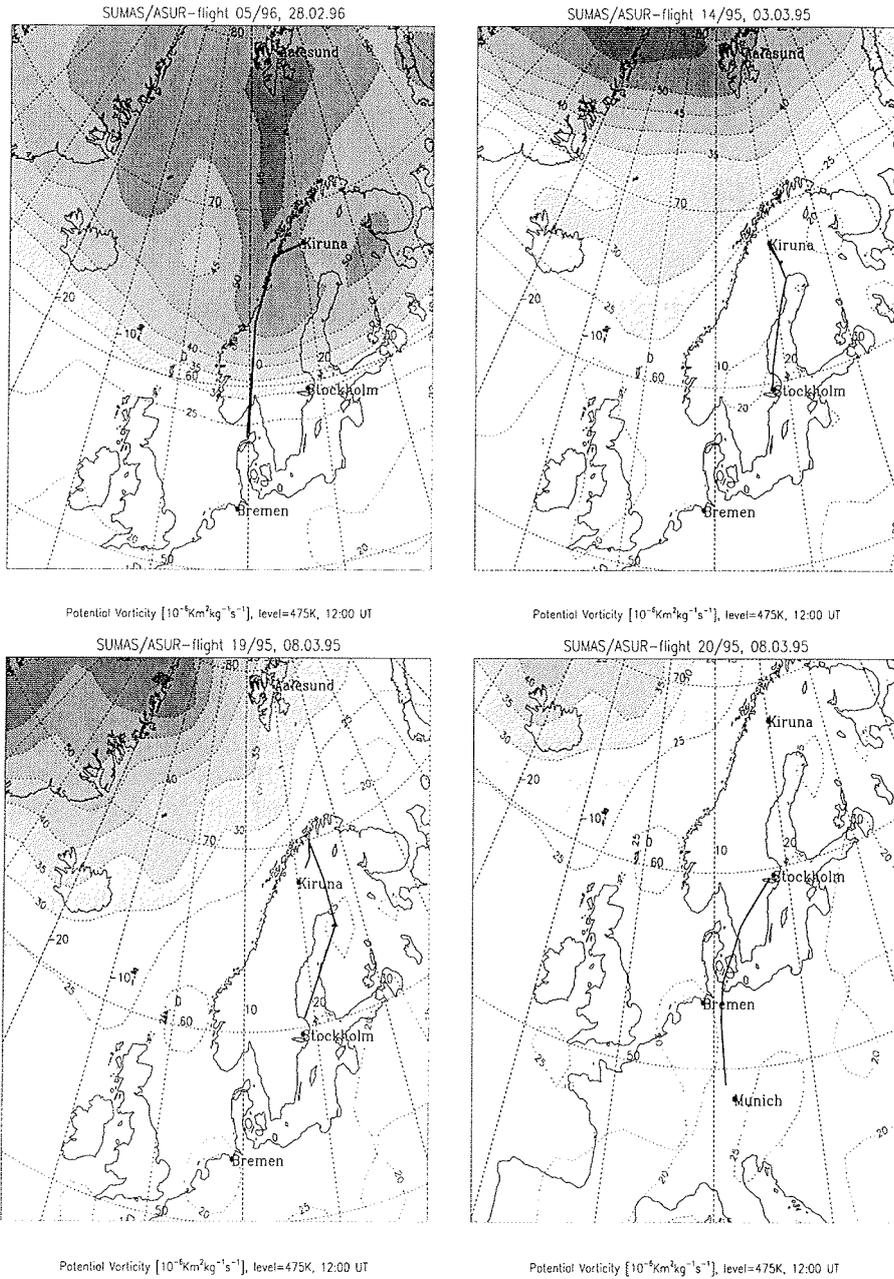


Abbildung B.1: SUMAS/ASUR Flugrouten zur Messung von HO<sub>2</sub> vom 28.2.1996 (links oben), 3.3.1995 (rechts oben), sowie der Lokalflug vom 8.3.1995 (links unten) und der Transferflug zurück nach München (rechts unten), ebenfalls vom 8.3.1995, jeweils überlagert mit den ECMWF-PV Analysen bei 475 K als Kontur.

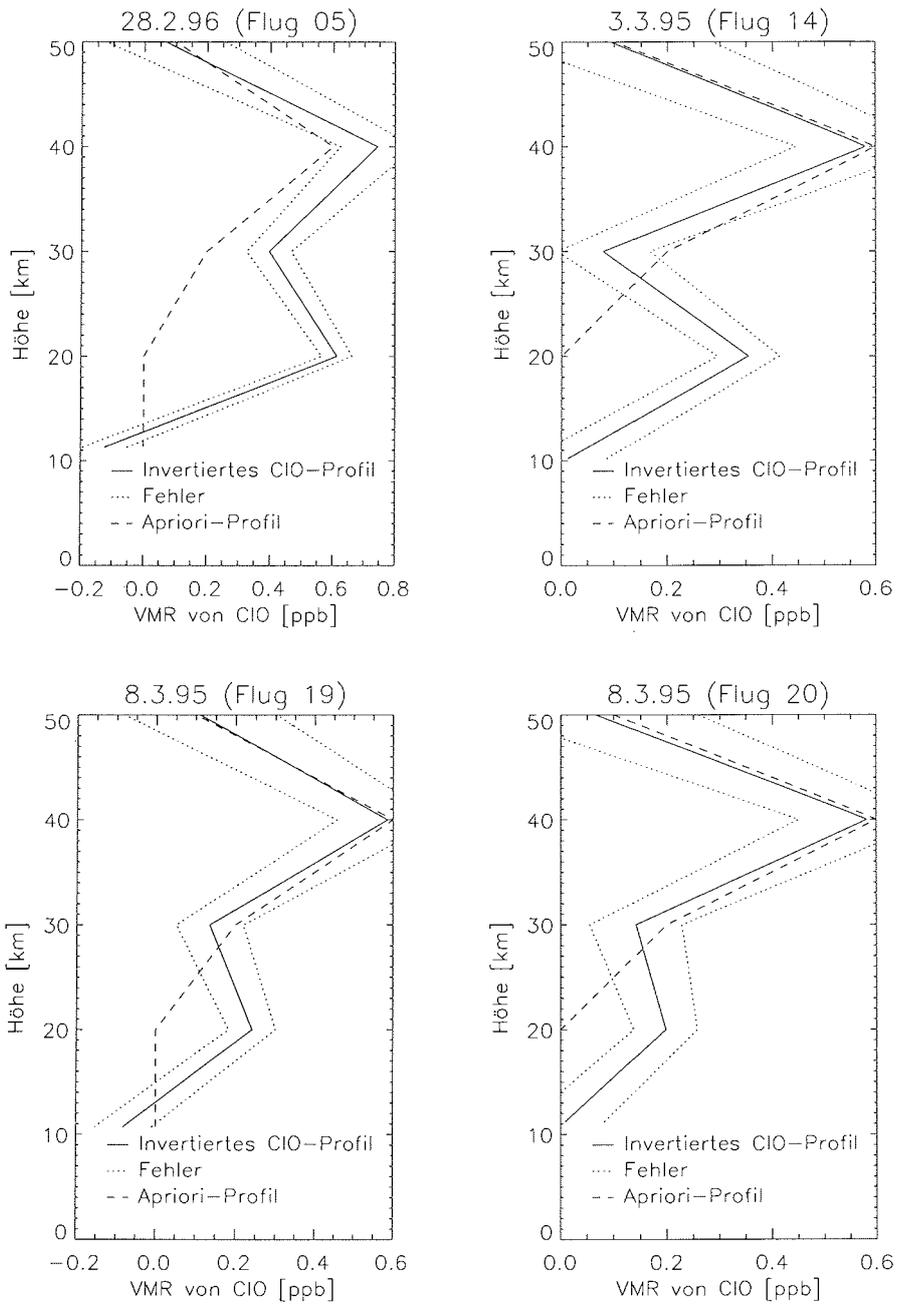


Abbildung B.2: CIO-Profile gemessen mit dem SUMAS/ASUR-Radiometer am 28.2.1996, 3.3.1995 und 8.3.1995.

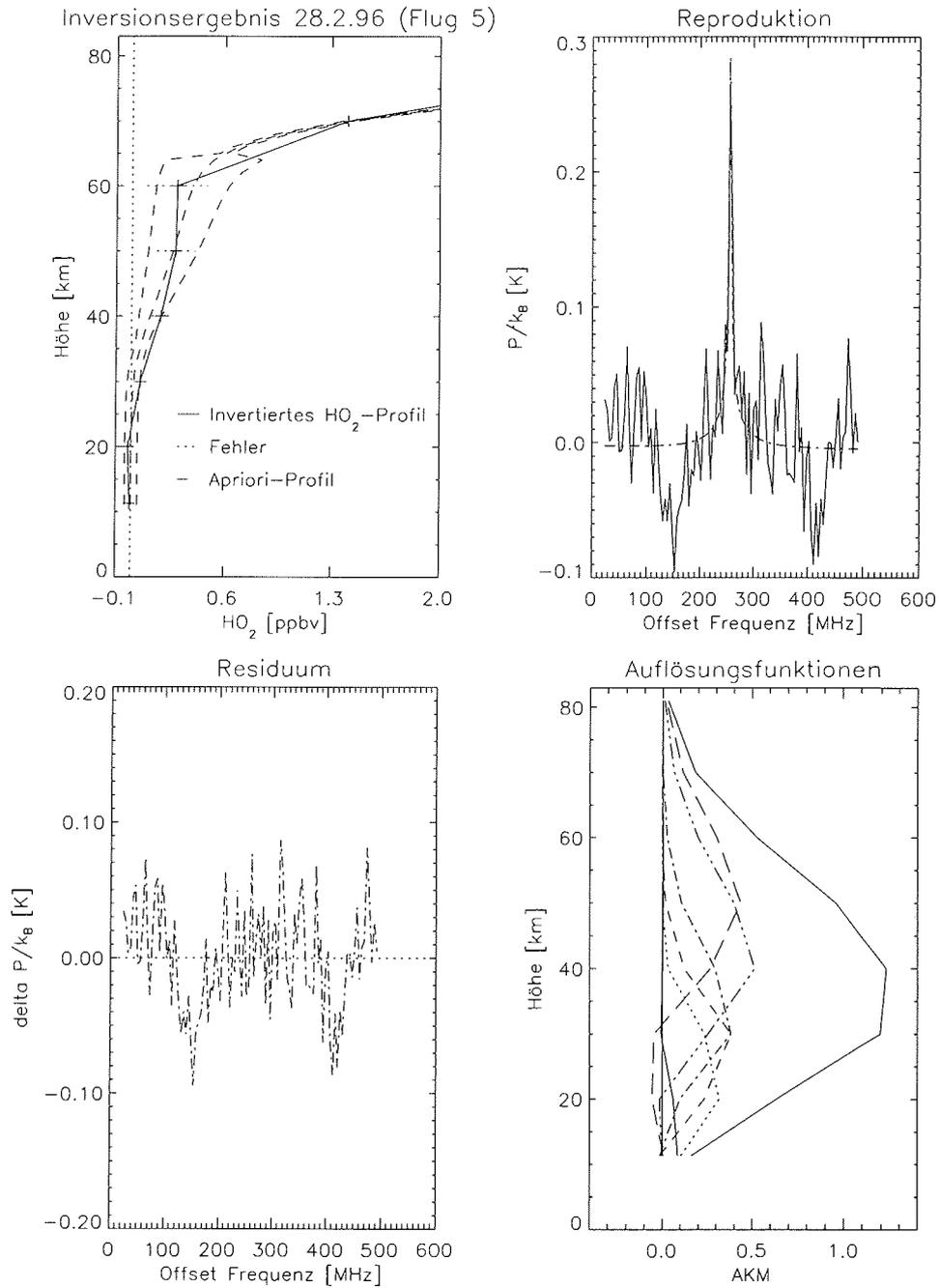


Abbildung B.3: Inversionsergebnis von HO<sub>2</sub>, gemessen mit dem SUMAS/ASUR-Radiometer am 28.2.1996 (SUMAS/ASUR-Flug 05).

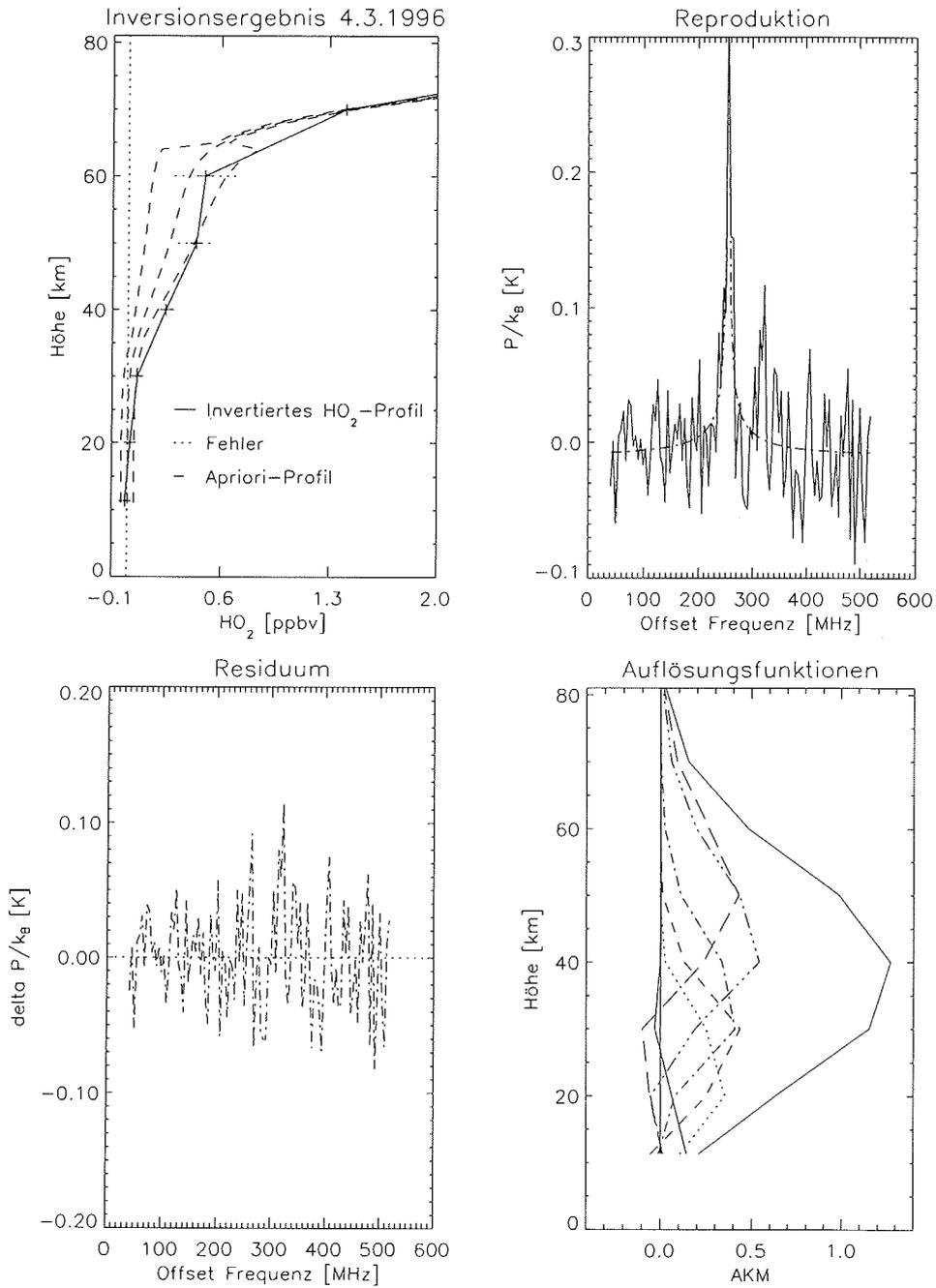


Abbildung B.4: Inversionsergebnis von  $\text{HO}_2$ , gemessen mit dem SUMAS/ASUR-Radiometer am 4.3.1996 (SUMAS/ASUR-Flug 08).

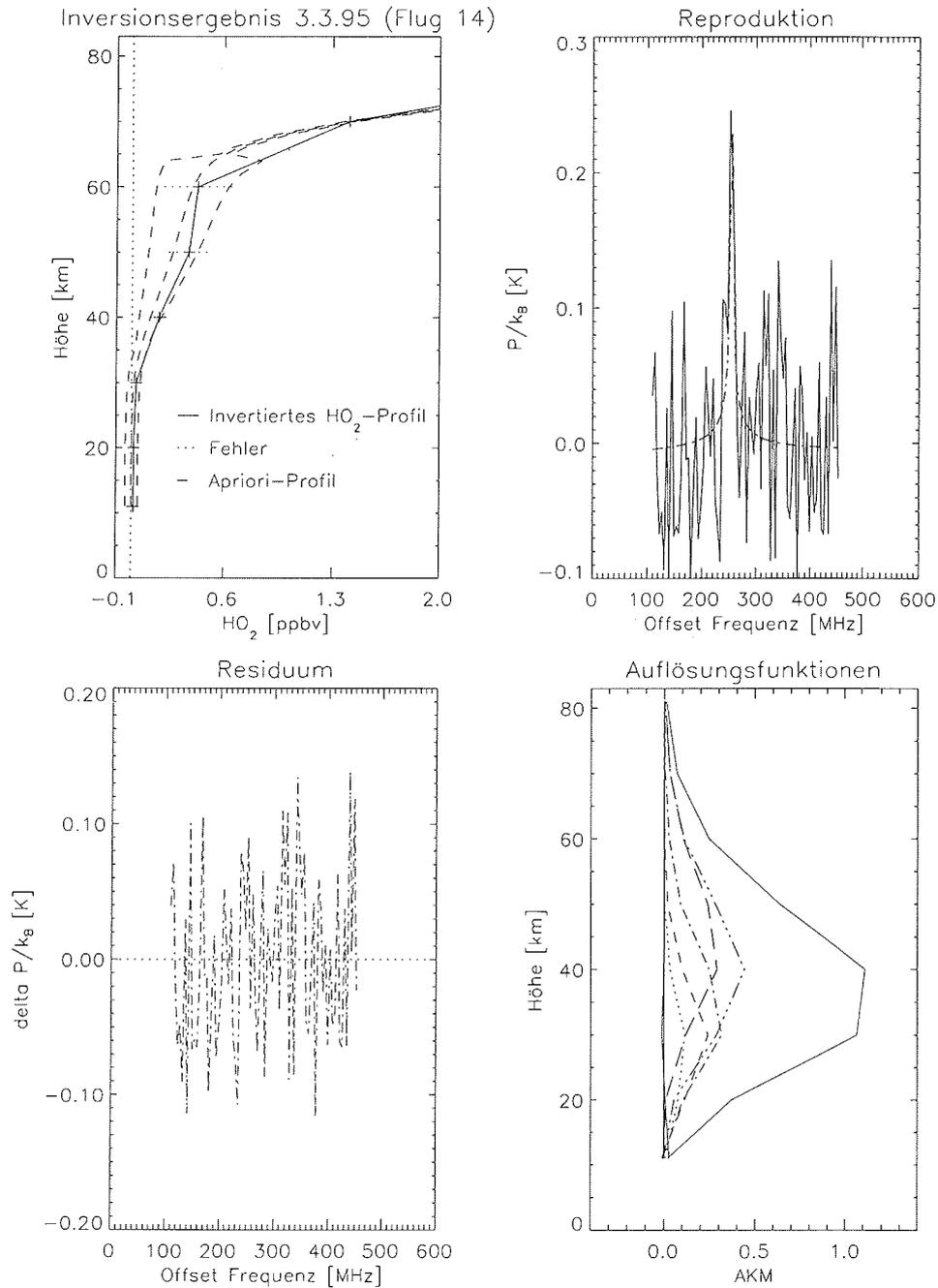


Abbildung B.5: Inversionsergebnis von HO<sub>2</sub>, gemessen mit dem SUMAS/ASUR-Radiometer am 3.3.1995 (SUMAS/ASUR-Flug 14).

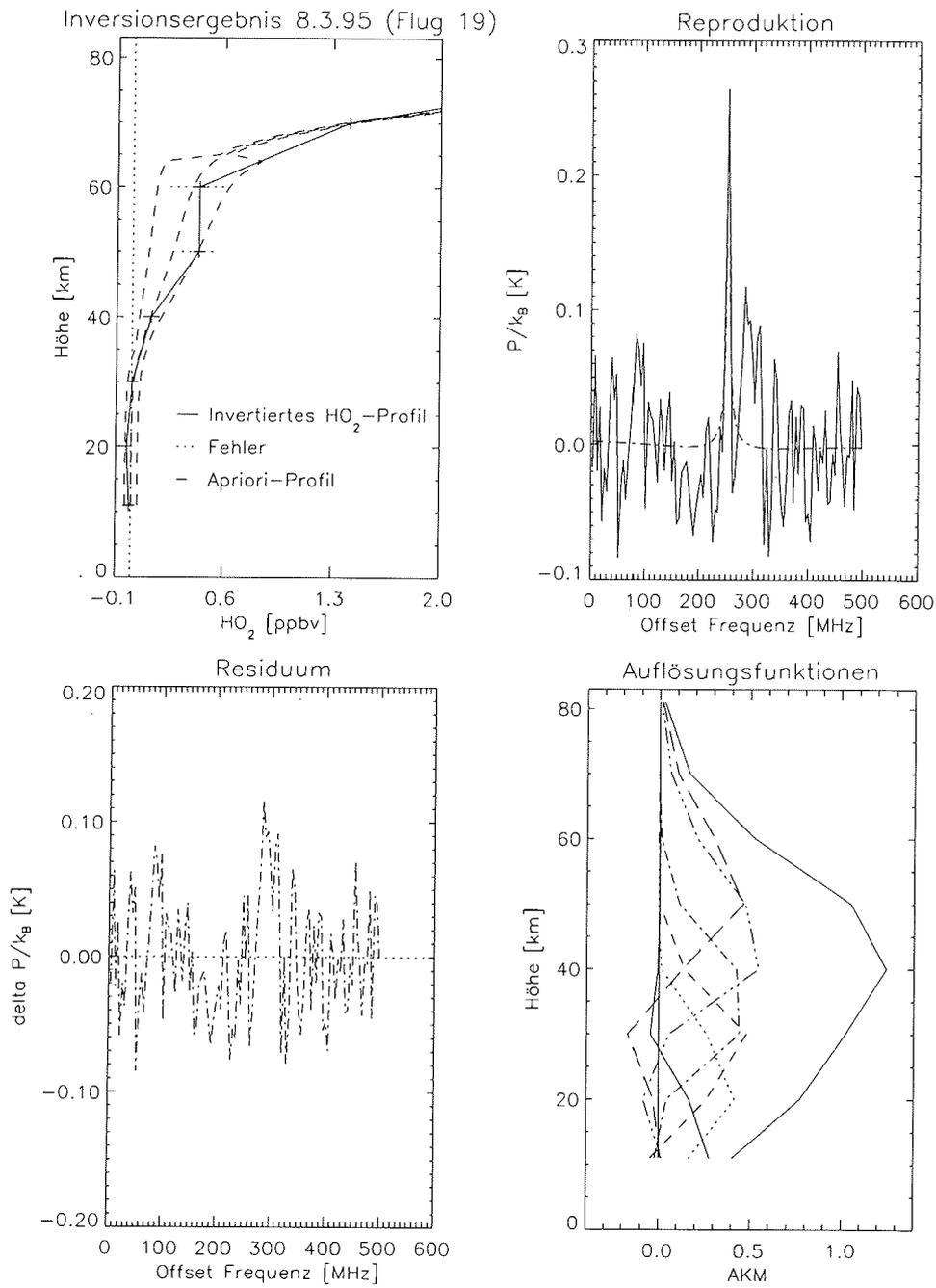


Abbildung B.6: Inversionsergebnis von  $\text{HO}_2$ , gemessen mit dem SUMAS/ASUR-Radiometer am 8.3.1995 (SUMAS/ASUR-Flug 19).

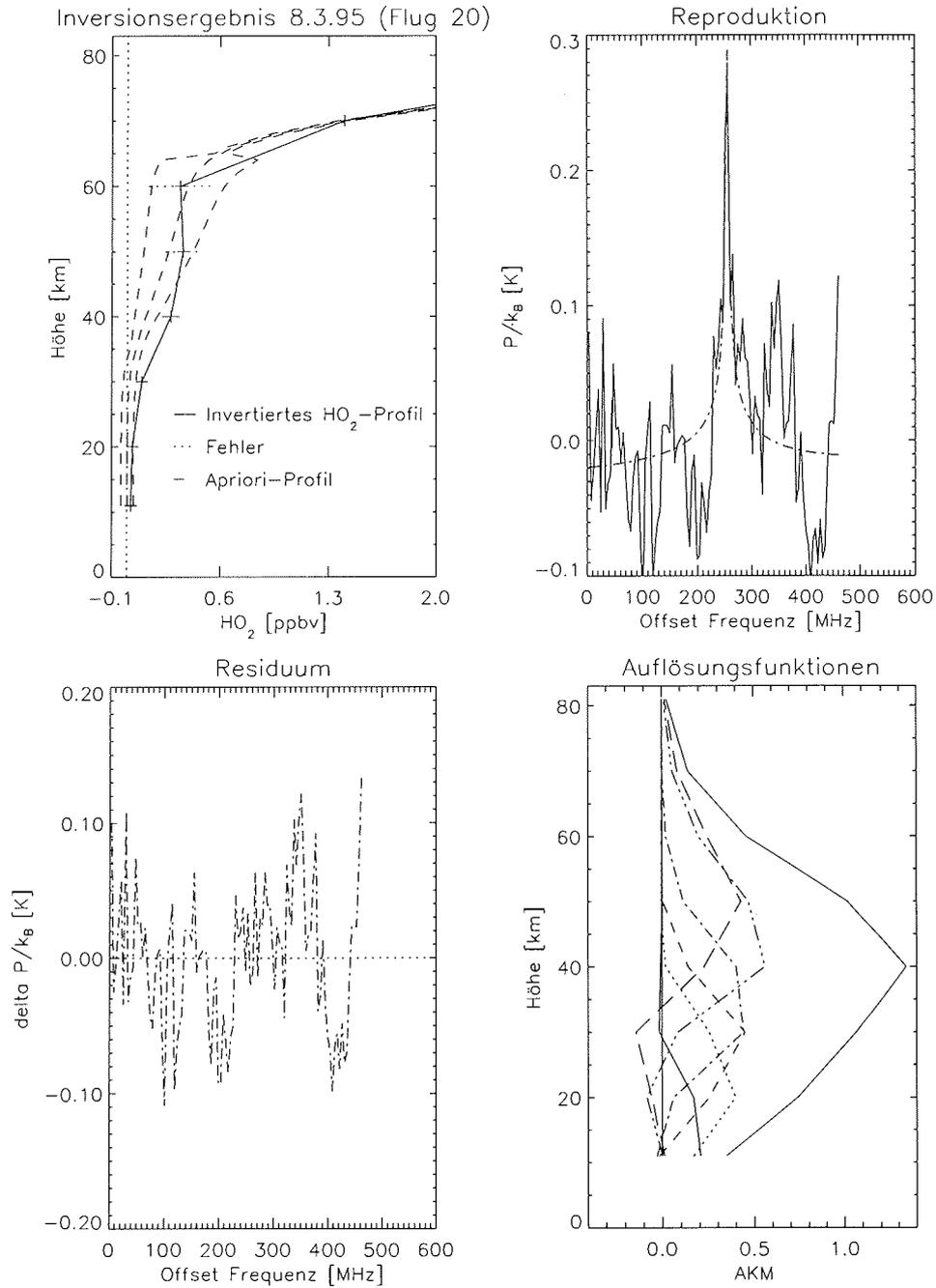


Abbildung B.7: Inversionsergebnis von HO<sub>2</sub>, gemessen mit dem SUMAS/ASUR-Radiometer am 8.3.1995 (SUMAS/ASUR-Flug 20).

## Anhang C

### Ergebnisse von BRAPHO zum Vergleich mit MPBM

In Kapitel 6.3.2 wurde ein Modellvergleich zwischen dem *Mainzer Photochemical Box Model* (MPBM) des Mainzer Max-Planck-Institutes und dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Modells BRAPHO durchgeführt.

An dieser Stelle werden die von BRAPHO berechneten Ergebnisse entlang der verwendeten 20-Tages-Trajektorie, die am 18.9.1991 endete und innerhalb des antarktischen Vortex verlief, dargestellt. Der Temperaturverlauf entlang der Trajektorie ist Abbildung 6.2 zu entnehmen. Für detaillierte Informationen zur Trajektorie wird auf Groß [1996] verwiesen.

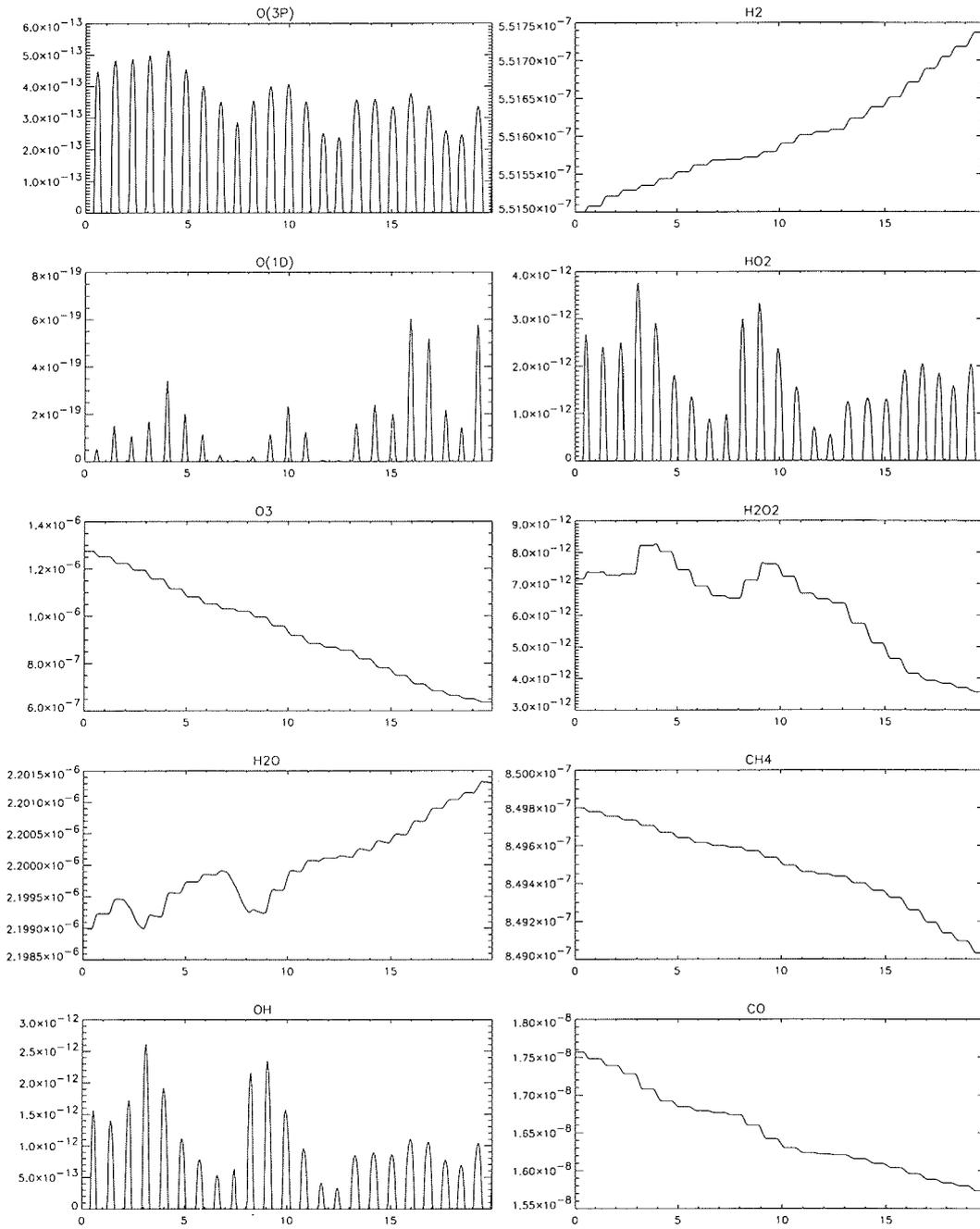


Abbildung C.1: Ergebnisse von BRAPHO zum Modellvergleich mit MPBM aus Kapitel 6.3.2.

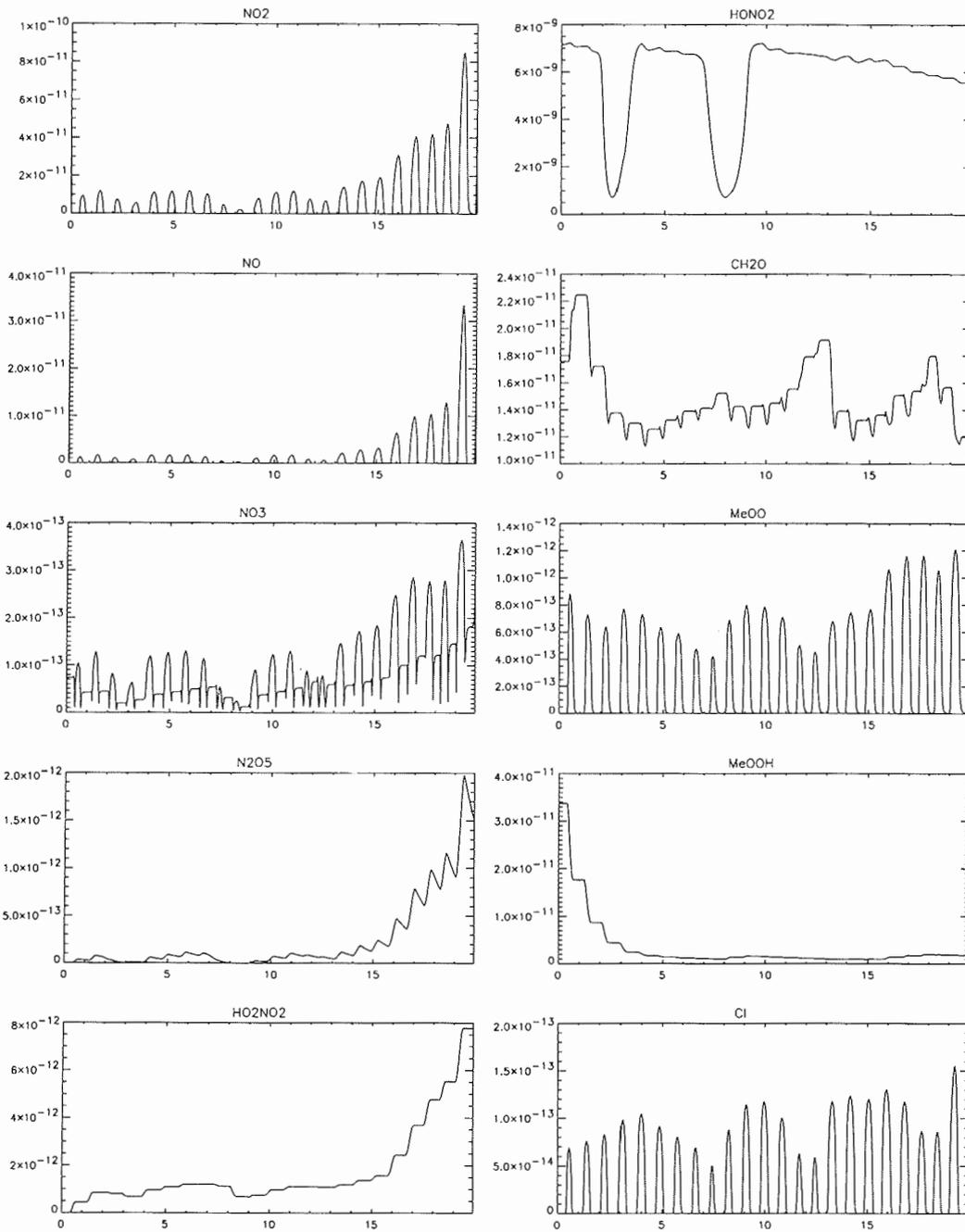


Abbildung C.2: Ergebnisse von BRAPHO zum Modellvergleich mit MPBM aus Kapitel 6.3.2.

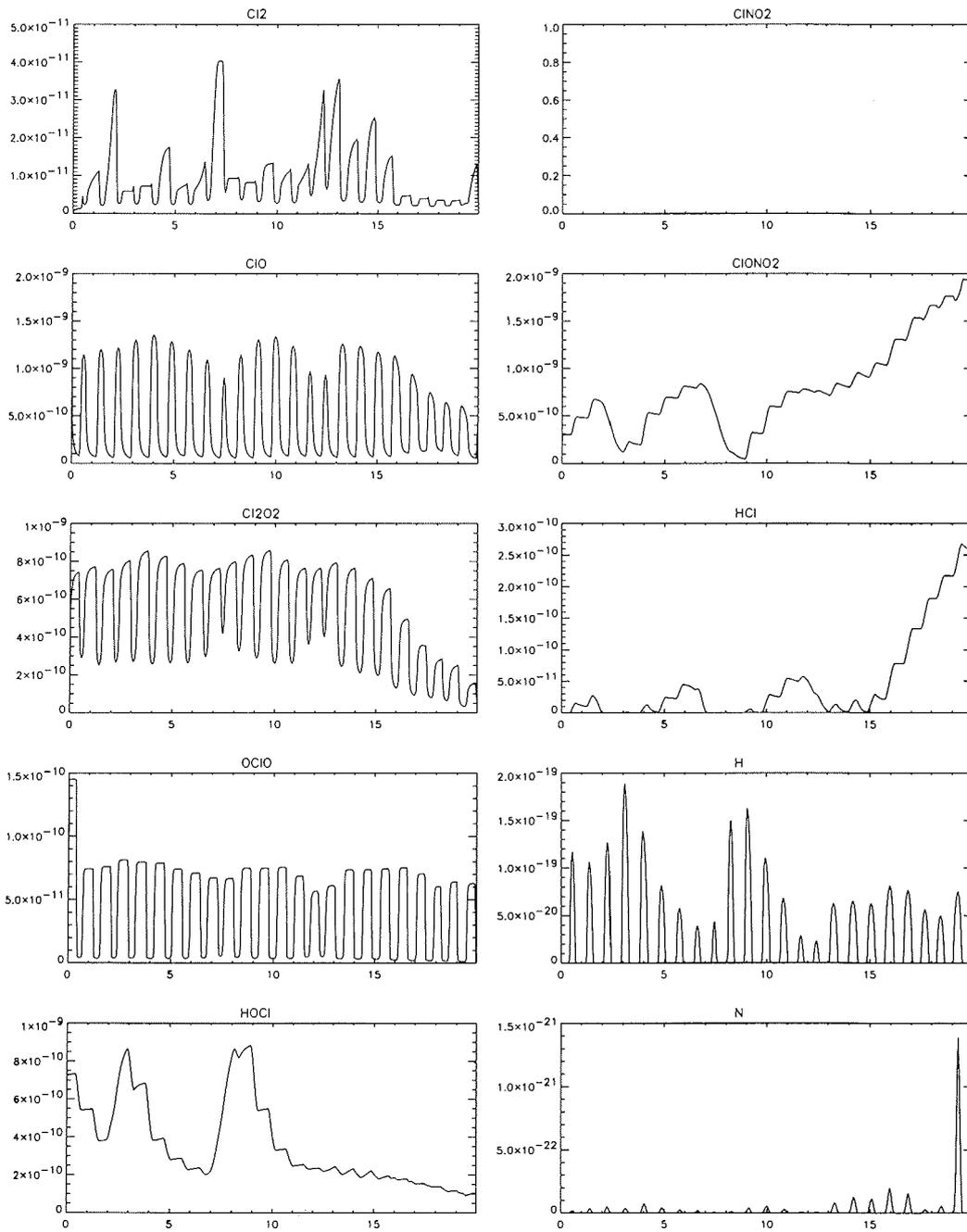


Abbildung C.3: Ergebnisse von BRAPHO zum Modellvergleich mit MPBM aus Kapitel 6.3.2.

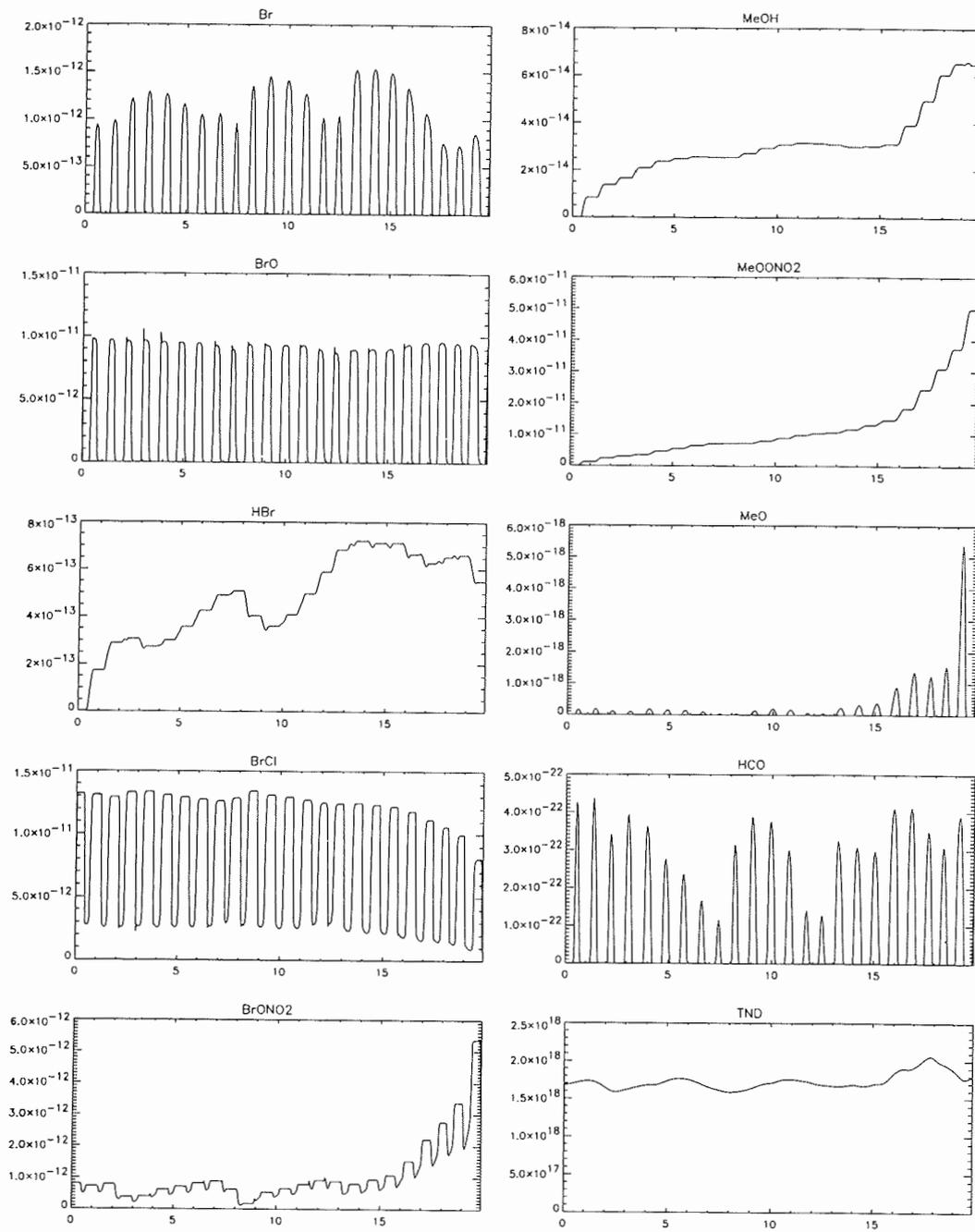


Abbildung C.4: Ergebnisse von BRAPHO zum Modellvergleich mit MPBM aus Kapitel 6.3.2.



## Literatur

- AEA Technology, *FASCIMILE V 3.0 Users Guide*. 1994.
- Allen, M., und J. E. Frederick, Effective photodissociation cross sections for molecular oxygen and nitric oxide in the Schumann–Runge Bands. *Journal of the Atmospheric Sciences*, **39**, 2066–2075, 1982.
- Anderson, J. G., H. J. Grassl, R. E. Shetter, und J. J. Margitan, HO<sub>2</sub> in the Stratosphere: Three In Situ Observations. *Geophysical Research Letters*, **8**, 289–292, 1981.
- Anderson, J. G., D. W. Toohey, und W. H. Brune, Free radicals within the Antarctic vortex: The role of CFCs in Antarctic ozone loss. *Science*, **251**, 39–46, 1991.
- Austin, J., On the explicit versus family solution of the fully diurnal photochemical equations of the stratosphere. *Journal of Geophysical Research*, **96**, 12941, 1991.
- Bates, D. R., und M. Nicolet, The photochemistry of water vapour. *Journal of Geophysical Research*, **55**, 301, 1950.
- Bauer, R., A. Engel, H. Franken, E. Klein, G. Kulesa, C. Schiller, U. Schmidt, R. Borchers, und J. Lee, Monitoring the structure of the Arctic polar vortex over northern Scandinavia during EASOE: Regular N<sub>2</sub>O profile observations. *Geophysical Research Letters*, **21**, 1211–1214, 1994.
- Blindauer, C., V. Rozanov, und J. P. Burrows, Actinic Flux and Photolysis Frequency Comparison Computations Using the Model PHOTOGT. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **24**, 1–21, 1996.
- Brasseur, G., und S. Solomon, *Aeronomy of the Middle Atmosphere*. D.Reidel Publishing Company, Dordrecht, The Netherlands, 1984.
- Bregmann, A., M. van den Broek, K. Carslaw, R. Müller, T. Peter, M. Scheele, und J. Lelieveld, Ozone depletion in the late winter lower Arctic stratosphere: Observations and model results. *Journal of Geophysical Research*, **102**, 10815–10828, 1997.
- Bremer, H., Auswertung ausgewählter Meßflüge der Frühjahrskampagne 1997 mit Hilfe des modifizierten Submillimeterwellenradiometers ASUR. Master's thesis, Universität Bremen, 1997.
- Browell, E. V., C. F. Butler, S. Ismail, P. A. Robinette, A. F. Carter, N. S. Higdson, O. B. Toon, M. R. Schoeberl, und A. F. Tuck, Airborne Lidar Observations in the Wintertime Arctic Stratosphere: Polar Stratospheric Clouds. *Geophysical Research Letters*, **17**, 385–388, 1990.
- Brown, P. N., G. D. Byrne, und A. C. Hindmarsh, VODE: A Variable Coefficient ODE Solver. *SIAM J.Sci.Stat.Comput.*, **10**, 1038, 1989.

- Brown, S. S., T. Gierczak, R. W. Portmann, R. K. Talukdar, J. B. Burkholder, and A. R. Ravishankara, Role of nitrogen oxides in the lower stratosphere: A reevaluation based on laboratory studies. *Journal of Geophysical Research*, 1999. submitted.
- Buchwitz, M., GOMETRAN++ User's Guide, Version 2.9, Institute of Remote Sensing. 1997.
- Buffa, G., 1992. Personal communication.
- Burkholder, J. B., R. K. Talukdar, A. R. Ravishankara, and S. Solomon, Temperature Dependence of the HNO<sub>3</sub> UV Absorption Cross Sections. *Journal of Geophysical Research*, **98**(D12), 22937–22948, 1993.
- Carslaw, K. S., S. L. Clegg, and P. Brimblecombe, A Thermodynamic Model of the System HCl-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, Including Solubilities of HBr, from <200 to 328 K. *Journal of Physical Chemistry*, **99**, 11557–11574, 1995a.
- Carslaw, K. S., B. Luo, and T. Peter, An analytic expression for the composition of aqueous HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> stratospheric aerosols including gas phase removal of HNO<sub>3</sub>. *Geophysical Research Letters*, **22**, 1877–1880, 1995b.
- Carslaw, K. S., M. Wirth, A. Tsias, B. P. Luo, A. Dörnbrack, M. Leutbecher, H. Volkert, W. Renger, J. T. Bacmeister, E. Reimer, and T. Peter, Increased stratospheric ozone depletion due to mountain-induced atmospheric waves. *Nature*, **291**, 675–678, 1998.
- Carslaw, K. S., and T. Peter, Modeling the composition of liquid stratospheric aerosols. *Reviews of Geophysics*, **35**, 125–154, 1997.
- Carver, G. D., P. Brown, and O. Wild, The ASAD atmospheric chemistry integration package and chemical reaction database. Computer Physics Communications, 1997.
- Carver, G. D., and P. A. Stott, IMPACT: an implicit time integration scheme for chemical species and families. submitted to *Annales Geophysicae*, 1999.
- Chance, K., W. A. Traub, D. G. Johnson, K. W. Jucks, P. Ciarpallini, R. A. Stachnik, R. J. Salawitch, and H. A. Michelsen, Simultaneous measurements of stratospheric HO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, and Cl<sub>x</sub>: Comparison with a photochemical model. *Journal of Geophysical Research*, **101**, 9031–9043, 1996.
- Chapman, S., A theory of upper atmospheric ozone. *Mem. R. Soc.*, **3**, 103–125, 1930.
- Chipperfield, M. P., E. R. Lutman, J. A. Kettleborough, J. A. Pyle, and A. E. Roche, Model studies of chlorine deactivation and formation of ClONO<sub>2</sub> collar in the Arctic polar vortex. *Journal of Geophysical Research*, **102**, 1467–1478, 1997.
- Clancy, R. T., B. J. Sandor, D. W. Rusch, and D. O. Muhleman, Microwave observations and modeling of O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, and HO<sub>2</sub> in the mesosphere. *Journal of Geophysical Research*, **99**, 5465–5473, 1994.

- Cohen, R. C., P. O. Wennberg, R. M. Stimpfle, J. P. Koplrow, J. G. Anderson, D. W. Fahey, E. L. Woodbridge, E. R. Keim, R. Gao, M. H. Proffitt, M. Loewenstein, und K. R. Chan, Are models of catalytic removal of  $O_3$  by  $HO_x$  accurate Constraints from in situ measurements of the OH to  $HO_2$  ratio. *Geophysical Research Letters*, **21**, 2539–2542, 1994.
- Crewell, S., P. Hartogh, K. Künzi, H. Nett, und T. Wehr, Aircraft measurements of ClO and HCl during EASOE 1991/92. *Geophysical Research Letters*, **21**(13), 1267–1270, 1994.
- Crewell, S., Submillimeter-Radiometrie mit einem flugzeuggetragenen Empfänger zur Messung atmosphärischer Spurenstoffe. Master's thesis, Universität Bremen, Verlag Shaker, Aachen, 1993.
- Crutzen, P. J., und F. Arnold, Nitric acid cloud formation in the cold Antarctic stratosphere: a major cause for the springtime 'ozone hole'. *Nature*, **324**, 651–655, 1986.
- Crutzen, P. J., The influence of nitrogen oxides in the lower stratosphere. *Q.J.R. Meteorol. Soc.*, **96**, 320–325, 1970.
- Crutzen, P. J., The possible importance of CSO for the sulfate layer of the stratosphere. *Geophysical Research Letters*, **3**, 73–76, 1976.
- de Zafra, R. L., A. Parrish, P. M. Solomon, und J. W. Barrett, A measurement of stratospheric  $HO_2$  by ground-based millimeter-wave-spectroscopy. *Journal of Geophysical Research*, **89**, 1321–1326, 1984.
- DeMore, W. B., S. P. Sander, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, und M. J. Molina, Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling, Evaluation 11. NASA JPL Pub. 94-26, 1994.
- DeMore, W. B., S. P. Sander, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, und M. J. Molina, Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling, Evaluation 12. NASA JPL Pub. 97-4, 1997.
- Dörnbrack, A., M. Leutbecher, H. Volkert, und M. Wirth, Mesoscale forecasts of stratospheric mountain waves. *Meteorol. Appl.*, **5**, 117–126, 1998.
- Dransfield, T. J., K. K. Perkins, N. M. Donahue, J. G. Anderson, M. M. Sprengnether, und K. L. Demerjian, Temperature and Pressure Dependent Kinetics of the Gas-Phase Reaction of the Hydroxyl Radical with Nitrogen Dioxide. *Geophysical Research Letters*, 1999. submitted.
- Drdla, K., und R. P. Turco, Denitrification through PSC Formation: A 1-D Model incorporating temperature oscillations. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **12**, 319–366, 1991.

- Dye, J. E., *et al.*, Particle size distributions in Arctic polar stratospheric clouds, growth and freezing of sulfuric acid droplets and implications for cloud formation. *Journal of Geophysical Research*, **97**, 8015–8031, 1992.
- Eichmann, K.-U., Optimierung und Validierung des pseudo-sphärischen Strahlungstransportmodells GOMETRAN. Master's thesis, Universität Bremen, 1995.
- Ertel, H., Ein neuer hydrodynamischer Wirbelsatz. *Meteorol. Z.*, **59**, 271–281, 1942.
- European Commission, *European research in the Stratosphere: The contribution of EA-SOE and SESAME to our current understanding of the ozone layer*. EUR 16986 EN, Bundesanzeiger Verlag, 1997.
- European Commission, *European research in the Stratosphere: The contribution of EA-SOE and SESAME to our current understanding of the ozone layer*. EUR 16986 EN, Bundesanzeiger Verlag, 1997.
- Fahey, D. W., K. K. Kelly, G. V. Ferry, L. R. Poole, J. C. Wilson, D. M. Murphy, M. Loewenstein, und K. R. Chan, In situ measurements of total reactive nitrogen, total water and aerosol in a polar stratospheric cloud in the antarctic. *Journal of Geophysical Research*, **94**, 11299–11315, 1989.
- Fahey, D. W., K. K. Kelly, S. R. Kawa, A. F. Tuck, M. Loewenstein, K. R. Chan, und P. E. Heidt, Observations of denitrification and dehydration in the winter polar stratosphere. *Nature*, **344**, 321–324, 1990.
- Fahey, D. W., *et al.*, Reactive Nitrogen Partitioning in the Lower Stratosphere and Implications for Global Ozone. In *AGU 1998 Fall Meeting*, volume 79. AGU, 1998.
- Farman, J. C., B. G. Gardiner, und J. D. Shanklin, Large losses of total ozone in Antarctica reveals seasonal  $\text{ClO}_x/\text{NO}_x$  interaction. *Nature*, **315**, 207–210, 1985.
- Fischer, H., A. E. Waibel, M. Welling, F. G. Wienhold, T. Zenker, P. J. Crutzen, F. Arnold, V. Bürger, J. Schneider, A. Bregman, J. Lelieveld, und P. C. Siegmund, Observations of high concentrations of total reactive nitrogen ( $\text{NO}_y$ ) and nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ) in the lower Arctic stratosphere during the Stratosphere-Troposphere Experiment by Aircraft Measurements (STREAM) II campaign in February 1995. *Journal of Geophysical Research*, **102**, 23,559–23,571, 1997.
- Fulde, J., *Theoretische und numerische Grundlagen für die Mikrowellen Radiometrische Untersuchung der Atmosphäre*. PhD thesis, Bern, 1976.
- Gear, C., The automatic integration of ordinary differential equations. *Numer. Math.*, **14**, 176–179, 1971.
- Goody, R. M., und Y. L. Yung, *Atmospheric Radiation*. Oxford University Press, second edition, 1989.

- Gordy, W., und R. L. Cook, *Microwave Molecular Spectra*. John Wiley & Sons, Inc, New York, 1970.
- Graedel, T. E., und P. J. Crutzen, *Chemie der Atmosphäre: Bedeutung für Klima und Umwelt*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, 1993.
- Groß, J.-U., *Modelling of Stratospheric Chemistry based on HALOE/UARS Satellite Data*. PhD thesis, Universität Mainz, 1996.
- Gunson, M. R., *et al.*, The atmospheric trace molecule spectroscopy (ATMOS) experiment: Deployment on the ATLAS space shuttle missions. *Geophysical Research Letters*, **23**, 2333–2336, 1996.
- Hanson, D. R., A. R. Ravishankara, und S. Solomon, Heterogeneous reactions in sulfuric acid aerosols : A framework for model calculations. *Journal of Geophysical Research*, **99**, 3615–3629, 1994.
- Hanson, D. R., A. R. Ravishankara, und E. R. Lovejoy, Reaction of BrONO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O on submicron sulfuric acid aerosol and the implications for the lower stratosphere. *Journal of Geophysical Research*, **101**, 9063–9069, 1996.
- Hanson, D., und K. Mauersberger, Laboratory Studies of the Nitric Acid Trihydrate: Implications for the South Polar Stratosphere. *Geophysical Research Letters*, **15**, 855–858, 1988.
- Hanson, D. R., und A. R. Ravishankara, The Reaction Probabilities of ClONO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on Polar Stratospheric Cloud Material. *Journal of Geophysical Research*, **96**, 5081–5090, 1991.
- Hanson, D. R., und A. R. Ravishankara, Uptake of HCl and HOCl onto sulfuric acid: Solubilities, diffusivities, and reaction. *Journal of Physical Chemistry*, **97**, 12309–12319, 1993.
- Hanson, D. R., und A. R. Ravishankara, Reactive Uptake of ClONO<sub>2</sub> onto Sulfuric Acid Due to Reaction with HCl and H<sub>2</sub>O. *Journal of Physical Chemistry*, **98**, 5728–5735, 1994.
- Hanson, D. R., und A. R. Ravishankara, Heterogeneous chemistry of Bromine species in sulfuric acid under stratospheric conditions. *Geophysical Research Letters*, **22**, 385–388, 1995.
- Hawkins, *et al.*, JQSRT, 29, N6, 543, 1983.
- Headquaters, N., *1993 EOS Reference Handbook*, eds. G. Asrar, D J. Dokken. Washington DC, 1993.
- Helten, M., W. Patz, M. Trainer, H. Fark, E. Klein, und D. H. Ehhalt, Measurements of stratospheric HO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> by matrix isolation and E.S.R. spectroscopy. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **2**, 191–202, 1984.

- Hesstvedt, E., O. Hov, and I. Isaksen, Quasi-steady-state approximations in air pollution modelling. *Int. J. chem. Kinet.*, **10**, 971, 1978.
- Hofmann, D. J., T. L. Deshler, P. Amedieu, W. A. Matthews, P. V. Johnston, Y. Kondo, W. R. Sheldon, G. J. Byrne, and J. R. Benbrook, Stratospheric clouds and ozone depletion in the Arctic during January 1989. *Nature*, **340**, 117–121, 1989.
- Holton, J. R., *An introduction to dynamic meteorology*. Academic Press, New York, 1972.
- Huder, K. J., and W. B. DeMore, Absorption cross sections of the ClO dimer. *Journal of Physical Chemistry*, **99**, 3905–3910, 1995.
- Janssen, M. A., *Atmospheric Remote Sensing by Microwave Radiometry*. John Wiley & Sons, New York, 1993.
- Johnson, B. J., T. Deshler, and W. R. Rozier, Ozone profiles at McMurdo station, Antarctica during the austral spring 1992. *Geophysical Research Letters*, **21**, 269–272, 1994.
- Johnson, D. G., K. W. Jucks, W. A. Traub, and K. Chance, Smithsonian stratospheric far-infrared spectrometer and data reduction system. *Journal of Geophysical Research*, **100**, 3091–3106, 1995.
- Jucks, K. W., D. G. Johnson, K. V. Chance, W. A. Traub, J. J. Margitan, G. B. Osterman, R. J. Salawitch, and Y. Sasano, Observations of OH, HO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, and O<sub>3</sub> in the upper stratosphere: implications for HO<sub>x</sub> photochemistry. *Geophysical Research Letters*, **25**, 3935–3938, 1998.
- Koop, T., U. M. Biermann, W. Raber, B. P. Luo, P. J. Crutzen, and T. Peter, Do stratospheric aerosol droplets freeze above the ice frost point? *Geophysical Research Letters*, **22**, 917–920, 1995.
- Krämer, M., J.-U. Grooß, D. McKenna, R. Müller, T. Woyke, and R. W. Müller, OFP-Modellvergleich. persönl. Mitteilung, 1999.
- Lary, D. J., M. P. Chipperfield, R. Toumi, and T. Lenton, Heterogeneous atmospheric bromine chemistry. *Journal of Geophysical Research*, **101**, 1489–1504, 1995.
- Lary, D. J., M. P. Chipperfield, and R. Toumi, Heterogeneous atmospheric bromine chemistry. *Journal of Geophysical Research*, **101**, 1489–1501, 1996.
- Lary, D. J., A. M. Lee, R. Toumi, M. J. Newchurch, M. Pirre, and J. B. Renard, Carbon aerosols and atmospheric physics. *Journal of Geophysical Research*, **102**, 3671–3682, 1997.
- Lary, D. J., and J. A. Pyle, Diffuse Radiation, Twilight, and Photochemistry – I. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **13**, 373–392, 1991.

- Lary, D. J., Catalytic Destruction of Stratospheric Ozone. *Journal of Geophysical Research*, **102**, 21515–21526, 1997.
- Lefevre, F., G. P. Brasseur, I. Folkins, und P. Simon, Chemistry of the 1991-1992 stratospheric winter : Three-dimensional model simulations. *Journal of Geophysical Research*, **99**, 8153–8195, 1994.
- Liou, K., *An introduction to atmospheric radiation*, volume 26. International Geophysics Series, Academic press, New York, 1980.
- Lipson, J. B., M. J. Elrod, T. W. Beiderhase, L. T. Molina, und M. J. Molina, Temperature dependence of the rate constant and branching ratio for OH. *Journal of Chemical Society, Faraday Trans.*, **93**, 2665–2673, 1997.
- Loewenstein, M., *et al.*, New observations of the NO<sub>y</sub>/N<sub>2</sub>O correlation in the lower stratosphere. *Geophysical Research Letters*, **20**, 2531–2534, 1993.
- Luo, B. P., K. S. Carslaw, T. Peter, und S. L. Clegg, Vapor pressures of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>/HCl/HBr/H<sub>2</sub>O solutions to low stratospheric temperatures. *Geophysical Research Letters*, **22**, 247–250, 1995.
- Madronich, S., Photodissociation in the Atmosphere, 1. Actinic Flux and Effects of Ground Reflections and Clouds. *Journal of Geophysical Research*, **92**, 9740–9752, 1987.
- McElroy, M. B., R. J. Salawitch, S. C. Wofsy, und J. A. Logan, Reduction of Antarctic ozone due to synergistic interactions of chlorine and bromine. *Nature*, **321**, 759–762, 1986.
- McPherson, R. D., K. H. Bergman, R. E. Kistler, G. E. Rasch, und D. S. Gordon, The NMC operational global data assimilation system. *Mon. Wea. Rev.*, **107**, 1445–1461, 1979.
- Mees, J., S. Crewell, H. Nett, G. de Lange, H. van de Stadt, J. J. Kuipers, und R. A. Panhuizen, ASUR – An Airborne SIS Receiver for Atmospheric Measurements of Trace Gases at 625 to 760 GHz. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, **43**(11), 1995.
- Mihelcic, D., D. H. Ehalt, G. F. Kulesa, J. Klomfass, M. Trainer, V. Schmidt, und H. Rohrs, Measurement of free radicals in the atmosphere by matrix isolation and electron paramagnetic resonance. *Pure Appl. Geophys.*, **116**, 530, 1978.
- Minschwaner, K., G. P. Anderson, L. A. Hall, und K. Yoshino, Polynomial Coefficients for Calculating O<sub>2</sub> Schumann-Runge Cross Sections at 0.5 cm<sup>-1</sup> Resolution. *Journal of Geophysical Research*, **97**(D9), 10103–10108, 1992.
- Molina, M. J., R. Zhang, P. J. Wooldridge, J. R. McMahon, J. E. Kim, H. Y. Chang, und K. D. Beyer, Physical Chemistry of the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O system: Implications for polar stratospheric clouds. *Science*, **261**, 1418–1423, 1993.

Molina, L. T., und M. J. Molina, Production of  $\text{Cl}_2\text{O}_2$  from Self-Reaction of the ClO Radical. *Journal of Physical Chemistry*, **91**, 433–436, 1987.

Molina, M. J., und F. S. Rowland, Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine catalysed destruction of ozone. *Nature*, **249**, 810–812, 1974.

Müller, R., T. Peter, P. J. Crutzen, H. Oelhaf, G. P. Adrian, T. v. Clarman, A. Wegner, U. Schmidt, und D. Lary, Chlorine chemistry and the potential for ozone depletion in the arctic stratosphere in the winter of 1991/92. *Geophysical Research Letters*, **21**, 1427–1430, 1994.

Müller, K. P., M. Langer, K. Romke, und K. H. Fricke, PSCs and aerosols above Andoya during SESAME winters 1993/94 and 1994/95. In Pyle, J. A., N. Harris, und G. T. Amanatidis, editors, *Air pollution research report 56, European Commission*, pages 122–125, 1995.

Müller, R., P. J. Crutzen, J.-U. Groöß, C. Brühl, J. M. Russell III, und A. F. Tuck, Chlorine activation and ozone depletion in the Arctic vortex: Observations by the Halogen Occultation Experiment on the Upper Atmosphere Research Satellite. *Journal of Geophysical Research*, **101**, 12,531–12,554, 1996.

Müller, R., P. J. Crutzen, J.-U. Groöß, C. Brühl, J. M. Russell III, H. Gernandt, D. S. McKenna, und A. F. Tuck, Severe chemical ozone loss in the Arctic during the winter of 1995-96. *Nature*, **389**, 709–712, 1997.

NAG, *The NAG Fortran Library Manual*, chapter D02. NAG Ltd, Wilkinson House, Jordan Hill Road, Oxford, UK, 1996.

Nakajima, H., Y. Kondo, T. Sugita, M. Koike, U. Schmidt, A. Engel, und P. Amedieu, Correlation of stratospheric total reactive nitrogen and nitrous oxide in the Arctic winter during the SESAME campaign. *Proceedings of the third European workshop 18 to 22 September 1995, Schliersee, Bavaria, Germany*, 1995.

Naujokat, B., und S. Pawson, The cold stratospheric winters 1994/95 and 1995/96. *Geophysical Research Letters*, **23**, 3703–3706, 1996.

Newman, P. A., L. R. Lait, M. R. Schoeberl, E. R. Nash, K. K. Kelly, D. W. Fahey, R. M. Nagatani, D. W. Toohey, L. M. Avallone, und J. G. Anderson, Stratospheric meteorological conditions in the Arctic polar vortex 1991 to 1992. *Science*, **261**, 1143–1146, 1993.

NOAA, Southern hemisphere winter summary 93/1, 1993.

Oelhaf, H., G. Wetzel, T. von Clarmann, M. Schmidt, J. B. Renard, M. Pirre, E. Lateltin, P. Amedieu, C. Phillips, F. Goutail, J.-P. Pommereau, Y. Kondo, T. Sugita, H. Nakajima, M. Koike, A. Engel, und U. Schmidt, Correlative balloon measurements of the vertical distribution of  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ClONO}_2$  and total reactive  $\text{NO}_y$  inside

the polar vortex during SESAME. *Proceedings of the third European workshop 18 to 22 September 1995, Schliersee, Bavaria, Germany*, 1995.

Osterman, G. B., *et al.*, The budget and partitioning of reactive nitrogen species in the Arctic stratosphere. In *AGU 1998 Fall Meeting*, volume 79. AGU, 1998.

Park, J. H., und B. Carli, Spectroscopic measurements of HO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and OH in the stratosphere. *Journal of Geophysical research*, **96**, 22535–22541, 1991.

Parrish, A., R. L. de Zafra, P. M. Solomon, und J. W. Barrett, A ground-based technique for millimeter-wave spectroscopic observations of stratospheric trace constituents. *Radio Science*, **23**, 106–118, 1988.

Pickett, H. M., R. L. Poynter, und E. A. Cohen, Submillimeter, millimeter, and microwave spectral line catalog. *Applied Optics*, **24**(14), 2235–2240, 1985. Revision 3, Tech. Rep. 80-23, Jet Propulsion Laboratory.

Poole, L. R., und M. P. McCormick, Polar stratospheric clouds and the Antarctic ozone hole. *Journal of Geophysical Research*, **93**, 8123–8130, 1988.

Pruppacher, H. R., und J. D. Klett, *Microphysics of clouds and precipitation*. Reidel, Dordrecht, 714 pp., 1978.

Raffalski, U., U. Klein, B. Franke, J. Langer, B.-M. Sinnhuber, J. Trentmann, K. F. Künzi, und O. Schrems, Ground based millimeter-wave observations of Arctic chlorine activation during winter and spring 1996/97. *Geophysical Research Letters*, 1998. submitted.

Ravishankara, A. R., Heterogeneous and Multiphase Chemistry in the Troposphere. *Science*, **276**, 1058–1064, 1997.

Rex, M., Stratosphärische Ozonabbauraten aus den Ozonsondendaten der EASOE-Kampagne. Master's thesis, Göttingen, 1993.

Rodgers, C. D., Retrieval of Atmospheric Temperature and Composition from Remote Measurements of Thermal Radiation. *Reviews of Geophysics and Space Physics*, **14**(4), 1976.

Rodgers, C. D., Characterization and Error Analysis of Profiles Retrieved From Remote Sounding Measurements. *Journal of Geophysical Research*, **95**, 5587–5595, 1990.

Roedel, W., *Physik unserer Umwelt: die Atmosphäre*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1994.

Roeth, E.-P., *Ozonloch-Ozonsmog: Grundlagen der Ozonchemie*. BI-Taschenbuchverlag, 1994.

- Rosenkranz, P. W., *Absorption of microwaves by atmospheric gases*, chapter 2 in Atmospheric Remote Sensing by Microwave Radiometry. Michael A. Janssen, John Wiley and Sons, 1993.
- Rowlands, I. H., The fourth meeting of the parties to the Montreal Protocol: report and reflection. *Environment*, **35**, 25–34, 1993.
- Rozanov, V. V., D. Diebel, R. Spurr, und J. P. Burrows, GOMETRAN: A Radiative Transfer Model for the Satellite Project GOME – The Plane-Parallel Version. *Journal of Geophysical Research*, **102**, 16683–16695, 1997.
- Russell, J. M., *et al.*, Spectroscopy of the atmosphere using far infrared emission (SAFIRE) experiment. Technical report, Proposal to NASA and ESA, 1988.
- Salawitch, R. J., S. C. Wofsy, P. O. Wennberg, R. C. Cohen, J. G. Anderson, D. W. Fahey, R. S. Gao, E. R. Keim, E. L. Woodbridge, R. M. Stimpfle, J. P. Koplw, D. W. Kohn, C. R. Webster, R. D. May, L. Pfister, E. W. Gottlieb, H. A. Michelsen, G. K. Yue, M. J. Prather, J. C. Wilson, C. A. Brock, H. H. Jonsson, J. E. Dye, D. Baumgardner, M. H. Proffitt, M. Loewenstein, J. R. Podolske, J. W. Elkins, G. S. Dutton, E. J. Hintsa, A. E. Dessler, E. M. Weinstock, K. K. Kelly, K. A. Boering, B. C. Daube, K. R. Chan, und S. W. Bowen, The diurnal variation of hydrogen, nitrogen, and chlorine radicals: implications for the heterogeneous production of HNO<sub>2</sub>. *Geophysical Research Letters*, **21**, 2551–2554, 1994.
- Sandor, B. J., und R. T. Clancy, Mesospheric HO<sub>x</sub> chemistry from diurnal microwave observations of HO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, and H<sub>2</sub>O. *Journal of Geophysical Research*, **103**, 13337–13351, 1998.
- Schmidt, U., R. Bauer, A. Engel, H. Borchers, und J. Lee, The variation of available chlorine Cl<sub>y</sub> in the Arctic polar vortex during EASOE. *Geophysical Research Letters*, **21**, 1215–1218, 1994.
- Seinfeld, J. H., und S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics: From air pollution to climate change*. John Wiley & Sons, 1998.
- Shindell, D. T., und R. L. de Zafra, Chlorine monoxide in the Antarctic spring vortex, 2. A comparison of measured and modeled diurnal cycling over McMurdo Station, 1993. *Journal of Geophysical Research*, **101**, 1475–1487, 1996.
- Shindell, D. T., *Model/Measurement Comparison of Ozone Depleting Chlorine Chemistry in the Polar Stratosphere*. PhD thesis, State University of New York at Stony Brook, 1995.
- Siddans, R., S. Claude, B. Ellison, B. Kerridge, H. Küllmann, B. Moyna, R. Munro, W. J. Reburn, und J. Urban, Constituent Retrievals from Airborne 500 GHz Measurements in SESAME Phase III. *Proceedings of the third European workshop 18 to 22 September 1995, Schliersee, Bavaria, Germany*, 1995.

- Sinnhuber, B., U. Klein, J. Langer, V. Eyring, J. Trentmann, R. Müller, H. Bovensmann, J. P. Burrows, and K. F. Künzi, Dynamically controlled photochemistry of mid-stratospheric Ozone. *Proceedings of the fourth European workshop 22 to 26 September 1997, Schliersee, Bavaria, Germany*, 1997.
- Sinnhuber, B.-M., *Variabilität der arktischen Ozonschicht: Analyse und Interpretation bodengebundener Millimeterwellenmessungen*. PhD thesis, Universität Bremen, 1999.
- Solomon, S., R. R. Garcia, F. S. Rowland, and D. J. Wuebbles, On the depletion of Antarctic ozone. *Nature*, **321**, 755–758, 1986.
- Solomon, S., R. R. Garcia, and A. R. Ravishankara, On the role of iodine in ozone depletion. *Journal of Geophysical Research*, **99**, 20491–20499, 1994.
- Solomon, S., R. W. Portmann, R. R. Garcia, L. W. Thomason, L. R. Poole, and M. P. McCormick, The role of aerosol variations in anthropogenic ozone depletion at northern midlatitudes. *Journal of Geophysical Research*, **101**, 6713–6727, 1996.
- Solomon, S., Progress towards a quantitative understanding of Antarctic ozone depletion. *Nature*, **347**, 347–354, 1990.
- Sparling, *et al.*, Diabatic cross-isentropic dispersion in the lower stratosphere. *Journal of Geophysical Research*, **10**, 25,817–25,829, 1997.
- Stachnik, R. A., J. C. Hardy, J. A. Tarsala, and J. W. Waters, Submillimeterwave heterodyne measurements of stratospheric ClO, HCl, O<sub>3</sub>, and HO<sub>2</sub>: First results. *Geophysical Research Letters*, **19**(19), 1931–1934, 1992.
- Steele, H. M., P. Hamill, M. P. McCormick, and T. J. Swisler, The formation of polar stratospheric clouds. *Journal of the Atmospheric Sciences*, **40**, 2055–2067, 1983.
- Steil, B., M. Dameris, C. Brühl, P. J. Crutzen, V. Grewe, M. Ponater, and R. Sausen, Development of a chemistry module for GCMs : First results of a multi-annual integration. 1997. submitted to *Ann. Geophysicae*.
- Stein, B., F. Immler, B. Mielke, P. Rairoux, C. Wedekind, L. Wöste, M. del Guasta, M. Morandi, L. Stefanutti, F. Masci, V. Rizi, R. Matthey, V. Mitev, M. Douard, J. P. Wolf, and E. Kyr, Microlayers of solid particles observed by lidar at Sodankyl during SESAME. In Pyle, J. A., N. Harris, and G. T. Amanatidis, editors, *Air pollution research report 56, European Commission*, pages 132–135, 1995.
- Stimpfle, R. M., P. O. Wennberg, L. B. Lapson, and J. G. Anderson, Simultaneous, In Situ Measurements of OH and HO<sub>2</sub> in the Stratosphere. *Geophysical Research Letters*, **17**, 1905–1908, 1990.
- Stolarski, R. S., A. J. Krueger, M. R. Schoeberl, R. D. McPeters, P. A. Newman, and J. C. Alpert, Nimbus-7 satellite measurements of the springtime Antarctic ozone decrease. *Nature*, **322**, 808–811, 1986.

Stolarski, R. S., und R. Cicerone, Stratospheric Chlorine : A Possible Sink for Ozone. *Can. J. Chem.*, **52**, 1610–1615, 1974.

Stolarski, R., A bad winter for Arctic ozone. *Nature*, **389**, 788–789, 1997.

Sugita, T., Y. Kondo, H. Nakajima, U. Schmidt, A. Engel, H. Oelhaf, G. Wetzela, M. Koike, und P. A. Newman, Denitrification observed inside the Arctic vortex in February 1995. *Journal of Geophysical Research*, **103**, 16221–16233, 1998.

Sutton, R. T., H. Maclean, R. Swinbank, A. O'Neill, und F. W. Taylor, High-resolution stratospheric tracer fields estimated from satellite observations using Lagrangian trajectory calculations. *Journal of the Atmospheric Sciences*, **51**, 2995–3005, 1994.

Swinbank, R., und A. O'Neill, A stratosphere-troposphere data assimilation system. *Monthly Weather Review*, **122**, 686–702, 1994.

Tabazadeh, A., und O. B. Toon, The presence of metastable HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O solid phases in the stratosphere inferred from ER2 data. *Journal of Geophysical Research*, **101**, 9071–9078, 1996.

THESEO, Third European Stratospheric Experiment on Ozone, 1999.

Toohey, D. W., J. G. Anderson, W. H. Brune, und K. R. Chan, In situ measurements of BrO in the Arctic stratosphere. *Geophysical Research Letters*, **17**, 513–516, 1990.

Toon, O. B., P. Hamill, R. P. Turco, und J. Pinto, Condensation of HNO<sub>3</sub> and HCl in the winter polar stratospheres. *Geophysical Research Letters*, **13**, 1284–1287, 1986.

Toon, O. B., E. V. Browell, S. Kinne, und J. Jordan, An Analysis of Lidar Observations of Polar Stratospheric Clouds. *Geophysical Research Letters*, **17**, 393–396, 1990.

Traub, W. A., D. G. Johnson, und K. V. Chance, Stratospheric hydroperoxyl measurements. *Science*, **247**, 446–449, 1990.

Trentmann, J., H. Bovensmann, V. Eyring, und J. P. Burrows, Influence of refraction on polar ozone depletion simulated with the new photochemical model BRAPHO. *Proceedings of the fourth European workshop 22 to 26 September 1997, Schliersee, Bavaria, Germany*, 1997.

Trentmann, J., B.-M. Sinnhuber, und K.-U. Eichmann, Trajectory for the analysis of the global atmosphere (TANGO), Institute of Remote Sensing, University of Bremen. 1998.

Trentmann, J., Entwicklung eines photochemischen Atmosphärenmodells. Master's thesis, Universität Bremen, 1997.

Troe, J., Specific rate constants k(E,J) for unimolecular bond fissions. *Journal of Computational Physics*, **79**, 6071 ff, 1983.

- Turco, R. P., R. C. Whitten, und O. B. Toon, Stratospheric aerosols: Observation and theory. *Rev. of Geoph. and Space Phys.*, **20**, 233–279, 1982.
- Turco, R. P., O. B. Toon, und P. Hamill, Heterogeneous Physicochemistry of the Polar Ozone Hole. *Journal of Geophysical Research*, **94**, 16493–16510, 1989.
- UNEP, Montreal protocol on substances that deplete the ozone layer. United Environmental Programme, Nairobi, 1987.
- Urban, J., M. P. Chipperfield, A. Goede, V. Eyring, H. Hetzheim, H. W. Hübers, A. de Jonge, Q. Kleipool, H. Küllmann, K. Künzi, J. Mees, G. Mellmann, G. Schwaab, P. de Valk, N. Whyborn, und J. Wohlgemuth, Observation of stratospheric ClO, HCl, O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, and HO<sub>2</sub> at high latitudes during the winters of 1995 and 1996 with the Airborne-Submillimeter-SIS-Radiometer. *Proceedings of the XVIII Quadrennial Ozone Symposium L'Aquila, Italy, 1996*, 1996.
- Urban, J., *Messungen der stratosphärischen Spurengase ClO, HCl, O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O und OH mittels flugzeuggetragener Submillimeterwellenradiometrie bei 650 und 2500 GHz*. PhD thesis, Universität Bremen, 1998.
- van de Hulst, H., *Light Scattering by Small Particles*. Dover Publications Inc., 1981.
- Vleck, J. H. V., und V. F. Weisskopf, On the Shape of Collision Broadened Lines. *Reviews of modern physics*, **17**(2+3), 1945.
- Vowinkel, B., *Passive Mikrowellenradiometrie*. Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig, 1988.
- Waibel, A. E., H. Fischer, M. Welling, T. Peter, K. S. Carslaw, C. Brühl, J.-U. Grooß, und P. J. Crutzen, Nitrification and denitrification of the Arctic stratosphere during winter 1994/95 due to ice particle sedimentation. *Proceedings of the XVIII Quadrennial Ozone Symposium L'Aquila, Italy, 1996*, 1996.
- Waters, J. W., Absorption and emission by atmospheric gases. *Methods of Experimental Physics, part B*, **12**, 142–176, 1976.
- Wayne, R. P., *Chemistry of the atmosphere*. Oxford University Press, New York, 1991.
- Webster, C. R., R. D. May, D. W. Toohy, L. W. Avallone, J. G. Anderson, P. Newman, L. Lait, M. R. Schoeberl, J. W. Elkins, und K. R. Chan, Hydrochloric acid loss and chlorine chemistry on polar stratospheric cloud particles in the Arctic winter. *Science*, **261**, 1130–1134, 1993.
- Wehr, T., S. Crewell, K. Künzi, und J. Urban, Detection of Atmospheric Chlorine-Compounds with an Airborne Submillimeter receiver. *Proceedings of the International Geoscience and Remote Sensing Symposium IGARSS, IEEE Catalog number 94CH3378-7, III*, 1994.

Wehr, T., S. Crewell, K. Künzi, J. Langen, H. Nett, und J. Urban, Remote sensing of ClO and HCl over northern Scandinavia in winter 1992 with an airborne submillimeter radiometer. *Journal of Geophysical Research*, **100**(D1), 20957–20968, 1995.

Wehr, T., *Inversion atmosphärischer Parameter aus Submillimeter- und Millimeterwellen-Spektren*. PhD thesis, Universität Bremen, 1996.

Wennberg, P. O., R. C. Cohen, N. L. Hazen, L. B. Lapson, N. T. Allen, T. F. Hanisco, J. F. Oliver, N. W. Lanham, J. N. Demusz, und J. G. Anderson, Aircraft-borne, laser-induced fluorescence instrument for the in situ detection of hydroxyl and hydroperoxyl radicals. *Rev. Sci. Instrum.*, **65**, 1858–1876, 1994a.

Wennberg, P. O., R. C. Cohen, R. M. Stimpfle, J. P. Kopolow, J. G. Anderson, R. J. Salawitch, D. W. Fahey, E. L. Woodbridge, E. R. Keim, R. Gao, C. R. Webster, R. D. May, D. W. Toohey, L. M. Avallone, M. H. Proffitt, M. Loewenstein, J. R. Podolske, K. R. Chan, und S. C. Wofsy, Removal of stratospheric O<sub>3</sub> by radicals: In situ measurements of OH, HO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, ClO, and BrO. *Science*, **266**, 398–404, 1994b.

Wetzel, G., T. von Clarmann, H. Oelhaf, O. Trieschmann, und H. Fischer, Vertical profiles of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> from the balloon-borne MIPAS limb emission experiment. *Proceedings of the third European workshop 18 to 22 September 1995, Schliersee, Bavaria, Germany*, 1995.

Wetzel, G., H. Oelhaf, T. von Clarmann, H. Fischer, F. Friedl-Vallon, G. Maucher, M. Seefeldner, und O. Trieschmann, Vertical profiles of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>, and NO<sub>2</sub> inside the Arctic vortex, retrieved from nocturnal MIPAS-B2 infrared limb emission measurements in February 1995. *Journal of Geophysical Research*, **102**, 19177–19186, 1997.

Wirth, M., V. Weiß, W. Renger, A. Drnbrack, M. Leutbecher, H. Volkert, A. Tsias, K. S. Carslaw, und T. Peter, Model guided Lagrangian observation and simulation of mountain polar stratospheric clouds. *Journal of Geophysical Research*, 1999. in press.

WMO, Atmospheric Ozone. Technical Report Report No. 16, World Meteorological Organization, Global Ozone Research and Monitoring Project, 1985.

WMO, Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1994. Technical Report Report No. 37, World Meteorological Organization, Global Ozone Research and Monitoring Project, 1995.

Wohlgemuth, J., B. Franke, A. de Jonge, Q. Kleipool, H. Küllmann, K. Künzi, A. M. Lee, J. Mees, G. Mellmann, J. Urban, und P. de Valk, Arctic airborne measurements of ClO and other trace gases compared to model calculations. *Air pollution research report 56, Polar stratospheric ozone, Proceedings of the third European workshop 18 to 22 September 1995, Schliersee, Bavaria, Germany*, 1995.

Wohlgemuth, J., M. P. Chipperfield, A. Goede, V. Eyring, A. de Jonge, Q. Kleipool, H. Küllmann, K. Künzi, F. Lefevre, J. Mees, G. Mellmann, J. Urban, P. de Valk, und

N. Whyborn, Airborne measurements of ClO across the vortex edge: Data Analysis and validation of 3-D models. *Proceedings of the XVIII Quadrennial Ozone Symposium L'Aquila, Italy*, 1996.

Wohlgemuth, J., *Entwicklung optimaler Verfahren zur Inversion der Strahlungstransfergleichung im Submillimeterwellenbereich*. PhD thesis, Universität Bremen, 1997.

Woyke, T., R. Müller, F. Stroh, D. S. McKenna, A. Engel, J. Margitan, M. Rex, und K. S. Carslaw, A test of our understanding of the ozone chemistry in the Arctic polar vortex based on in-situ measurements of ClO, BrO and O<sub>3</sub> in the 1994/95 winter. *Journal of Geophysical Research*, 1999. submitted.

Woyke, T., *In-Situ Messung von Halogenoxiden: Untersuchungen zur Ozonchemie im Winter 1994/95*. PhD thesis, Institut für Chemie und Dynamik der Stratosphäre, Forschungszentrum Jülich, 1998.

## Liste der verwendeten Abkürzungen

AOS	Akusto-Optisches Spektrometer
ASAD	A Self-contained Atmospheric chemistry coDe
ASUR	Airborne Submillimeter SIS Radiometer
BRAPHO	BRemen's Atmospheric PHOtochemical model
BROCOLI	BrO ClO Lightweight Instrument
CALTECH	California Institute of Technology
DLR	Deutsches Forschungszentrum für Luft- und Raumfahrt
ECMWF	European Center for Medium Weather Forecast
EASOE	European Arctic Stratospheric Ozone Experiment
FCKWs	Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe
FIRS	Fern-Infrarot-Spektrometer
FTS	Fourier-Transform-Spektrometer
GOME	Global Ozone Monitoring Experiment
HALOE	HALogen Occultation Experiment
JPL	Jet Propulsion Laboratory
MIPAS-B2	Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding, Balloon-borne version 2
MPBM	Mainzer Photochemical Box Model
MPI HET	Max-Planck-Institut: heterogenes Chemiemodul
NAT	Nitric Acid Trihydrate = $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
NCEP	National Centers for Environmental Prediction
OPF	Ozonforschungsprogramm
PHOTOGT	PHOTO GomeTran
ppm	parts per million ( $10^{-6}$ )
ppb	parts per billion ( $10^{-9}$ )
ppt	parts per trillion ( $10^{-12}$ )
PSC	Polar Stratospheric Cloud
PV	Potentielle Vortizität
RAM	Radiometer for Atmospheric Measurements
RDF	Reverse Domain Filling
SAT	Sulfuric Acid Tetrahydrate = $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
SESAME	Second European Stratospheric Arctic and Midlatitude Experiment
STG	Strahlungstransportgleichung
SUMAS	Submillimeter-Atmospheric Sounder
TANGO	Trajectory for the Analysis of the Global Atmosphere
THESEO	Third European Stratospheric Experiment on Ozone
UKMO	United Kingdom Meteorological Office
VMR	Volume Mixing Ratio (Volumenmischungsverhältnis)
WMO	World Meteorological Organization

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Vertikaler Aufbau der Atmosphäre . . . . .	15
1.2	Zonal gemittelte globale Ozonverteilung als Funktion der Höhe . . . . .	18
1.3	Anteilige Verlustraten von ungeradem Sauerstoff . . . . .	19
1.4	Zusammenspiel zwischen Quell- und Reservoirgasen, sowie Radikalen . . . . .	21
1.5	Zeitliche Entwicklung der stratosphärischen Chlorchemie . . . . .	24
2.1	Einteilung des elektromagnetischen Spektrums . . . . .	31
3.1	Absorptionsquerschnitte und Quantenausbeute für Ozon . . . . .	49
3.2	Darstellung der Phasenübergänge bei der Bildung von PSCs . . . . .	53
3.3	Volumenmessungen stratosphärischer Teilchen im Vergleich mit Modellen . . . . .	54
3.4	Darstellung der Berechnung heterogener Reaktionsgeschwindigkeiten . . . . .	57
4.1	Modellrechnungen für den SUMAS/ASUR-Frequenzbereich . . . . .	64
4.2	Blockdiagramm des SUMAS/ASUR-Experimentes . . . . .	66
5.1	HO <sub>2</sub> -Spektrum des SUMAS/ASUR-Radiometers vom 26.2.1996 . . . . .	71
5.2	Vorkorrektur für eine HO <sub>2</sub> -Inversion . . . . .	72
5.3	<i>a priori</i> -Profile für ClO und O <sub>3</sub> . . . . .	75
5.4	Inversionsergebnis von HO <sub>2</sub> am 26.2.1996 . . . . .	77
5.5	SUMAS/ASUR-Flugrouten am 26.2.1996 und 4.3.1996 . . . . .	79
5.6	Ergebnis von HO <sub>2</sub> mit unterschiedlichen <i>a priori</i> -Profilen (26.2.1996) . . . . .	80
5.7	HO <sub>2</sub> -Profil gemessen am 26.2.1996 im Vergleich mit anderen Messungen . . . . .	82
5.8	HO <sub>2</sub> -Profil (26.2.1996) im Vergleich mit arktischer Messung (30.4.1997) . . . . .	83
5.9	HO <sub>2</sub> -Profile im Vergleich mit 3D-Modell SLIMCAT . . . . .	84
5.10	ClO-Profile vom 26.2.1996 und 4.3.1996 . . . . .	85
5.11	HO <sub>2</sub> -Profil im Vergleich mit 1D-Modell BRAPHO . . . . .	86
6.1	Verdeutlichung der Strahlungstransportgleichung . . . . .	91
6.2	Temperatur und Modellergebnisse des Vergleichsszenarios . . . . .	99
6.3	Modellergebnisse von BRAPHO im antarktischen Vortex . . . . .	101
6.4	OfP-Modellvergleich . . . . .	103
7.1	Geschwindigkeitskonstanten des ClO-Dimer Zyklus . . . . .	109
7.2	Modellierte Partitionierung zwischen ClO-Monomer und Dimer . . . . .	109

7.3	Chlorpartitionierung in 40 km Höhe . . . . .	110
7.4	SUMAS/ASUR-Flugrouten am 2.3.1996 und 25.2.1997 . . . . .	111
7.5	SUMAS/ASUR-Messungen aufgetragen über die geographische Länge . . . . .	112
7.6	Temperaturprofile für die Modellrechnungen des ClO-Tagesgangs . . . . .	113
7.7	Modellvergleich am 25.2.1997 mit verschiedenen chemischen Szenarien . . . . .	116
7.8	Modellvergleich von ClO-Säulenwerten zwischen 16 und 24 km . . . . .	117
7.9	Modellvergleich am 2.3.1996: Initialisierung und Temperaturunsicherheit . . . . .	118
7.10	Modellvergleich: Variation der Gleichgewichtskonstante . . . . .	119
7.11	Modellvergleich am 2.3.1996 und 25.2.1997 in 40 km . . . . .	120
8.1	Tagesminimumtemperaturen im arktischen Polarwirbel 1994/95 . . . . .	124
8.2	SUMAS/ASUR-Flugroute und MIPAS-B2-Meßpunkte am 11.2.1995 . . . . .	125
8.3	Hochaufgelöste PV-Analyse vom 27.1. bis zum 11.2.1995 . . . . .	126
8.4	20-Tage-Rückwärtstrajektorie (11.2.1995) . . . . .	128
8.5	Modellrechnungen und SUMAS/ASUR-Messungen (11.2.1995) . . . . .	130
8.6	Rückwärtstrajektorien zur SUMAS/ASUR-HCl-Messung (11.2.1995) . . . . .	131
8.7	Modellrechnungen und NO/NO <sub>y</sub> -Sensor (11.2.1995) . . . . .	133
8.8	Modellrechnungen und MIPAS-B2-Messungen (11.2.1995) . . . . .	135
8.9	Modellrechnungen und MIPAS-B2-Messungen (11.2.1995): NO <sub>y</sub> . . . . .	137
8.10	Modellierter Tagesgang von NO <sub>y</sub> in 30 km Höhe . . . . .	139
8.11	Modellrechnungen vom 11.2.1995 im Vergleich mittags und abends . . . . .	140
8.12	Cl <sub>y</sub> -Konzentration im Vergleich mit Referenzwerten . . . . .	142
8.13	Modellrechnungen und MIPAS-B2-Messungen (11.2.1995): HNO <sub>3</sub> Photolyse . . . . .	144
8.14	Modellrechnung und MIPAS-B2-Messung (11.2.1995): mittlere Breiten . . . . .	146
B.1	SUMAS/ASUR Flugrouten am 28.2.1996, 3.3.1995 und 8.3.1995 . . . . .	162
B.2	ClO-Profile gemessen mit dem SUMAS/ASUR-Radiometer . . . . .	163
B.3	Inversionsergebnis von HO <sub>2</sub> (28.2.1996, Flug 05) . . . . .	164
B.4	Inversionsergebnis von HO <sub>2</sub> (4.3.1996, Flug 08) . . . . .	165
B.5	Inversionsergebnis von HO <sub>2</sub> (3.3.1995, Flug 14) . . . . .	166
B.6	Inversionsergebnis von HO <sub>2</sub> (8.3.1995, Flug 19) . . . . .	167
B.7	Inversionsergebnis von HO <sub>2</sub> (8.3.1995, Flug 20) . . . . .	168
C.1	Ergebnisse von BRAPHO zum Modellvergleich mit MPBM . . . . .	170
C.2	Ergebnisse von BRAPHO zum Modellvergleich mit MPBM . . . . .	171
C.3	Ergebnisse von BRAPHO zum Modellvergleich mit MPBM . . . . .	172
C.4	Ergebnisse von BRAPHO zum Modellvergleich mit MPBM . . . . .	173

# Tabellenverzeichnis

4.1	Linienfrequenzen und Druckverbreiterungskoeffizienten . . . . .	63
6.1	Heterogene Reaktionen und ihre Reaktionsgeschwindigkeiten . . . . .	94
6.2	Gemessenen und modellierten Konzentrationen (13./18.9.1991) . . . . .	100
7.1	Daten für Boxmodellrechnungen zum ClO-Tagesgang . . . . .	114
8.1	Instrumente des Modellvergleichs am 11.2.1995 . . . . .	125
8.2	Ort und Zeit der Messung (11.2.1995). . . . .	127
A.1	HO <sub>2</sub> -Messungen mit in situ-Techniken . . . . .	158
A.2	HO <sub>2</sub> -Messungen mit Fernerkundungstechniken . . . . .	159



## Danksagung

Diese Dissertation entstand am Institut für Umweltphysik der Universität Bremen unter der wissenschaftlichen Leitung von Prof. Dr. K. Künzi. Bei ihm möchte ich mich für sein großes Vertrauen bedanken, und dafür, daß er mir viel Freiheit bei der Durchführung sowie bei der konkreten Themenwahl der Arbeit ließ. Durch ihn hatte ich häufig die Gelegenheit, an nationalen und internationalen Konferenzen sowie an Weiterbildungen teilzunehmen, was dem Vorankommen der Arbeit sehr zugute kam. Auch dafür möchte ich ihm herzlich danken.

Prof. Dr. O. Schrems vom Alfred-Wegener-Institut (AWI) in Bremerhaven danke ich für die bereitwillige Übernahme des Koreferats.

Es ist schön, wenn man das Glück hat in einer so netten Gruppe wie dem BRAPHO-Team arbeiten zu können. Für die zahlreichen inhaltlichen Diskussionen, die schönen Stunden, sowie die Hilfe in der Endphase der Arbeit möchte ich mich besonders bei Dr. Heinrich Boveusmann, Richard Müller und Jörg Trentmann bedanken. Ich werde die Zusammenarbeit mit ihnen sicherlich vermissen.

Die Messung und Datenanalyse von HO<sub>2</sub> entstand mit der Hilfe des SUMAS/ASUR-Teams, dem ich danke. Besonders bedanken möchte ich mich bei Dr. Joachim Urban für seine permanente und geduldige Hilfe bei offenen Fragen bezüglich der Inversionen und die lustigen Stunden, die wir trotz mancher Probleme zusammen hatten. In der Endphase hat mir Miriam von König vor allem durch die Auswertung der SESAME-Daten sehr geholfen.

In der Phase der Modellentwicklung war die Unterstützung von außen teilweise sehr wichtig. Besonders bedanken möchte ich mich bei Dr. Jens-Uwe Grooß vom Forschungszentrum Jülich für seine Unterstützung zu Zeiten der Validation von BRAPHO, bei Dr. Ken Carslaw von der Universität Leeds für die Bereitstellung des heterogenen Chemiemoduls und bei Dr. Glenn Carver von der Universität Cambridge dafür, daß er die Integrationsroutine ASAD zur Verfügung gestellt hat. Alle drei waren immer für Fragen offen.

Dr. Martin Chipperfield von der Universität Leeds hat mich stets zuverlässig mit Initialisierungsdaten versorgt. Auch bei ihm möchte ich mich bedanken.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinen Eltern und Schwiegereltern, hauptsächlich für die liebevolle und gute Betreuung von Luca. Ohne ihre Hilfe hätte diese Arbeit nur schwerlich entstehen können.

Meinem Freund Thomas danke ich dafür, daß er immer für mich da war und mir bei Problemen jeglicher Art zur Seite stand, meinem Sohn Luca danke ich, daß er auch in Zeiten großer Anstrengung *meistens* die Ruhe bewahrt hat. Die Zeit fernab von der Arbeit mit ihnen zu verbringen hat mir sehr geholfen.

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

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

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

- Heft Nr. 57/1989** – „Die Expedition ANTARKTIS V mit FS ‚Polarstern‘ 1986/87“  
Bericht von den Fahrtabschnitten ANT V/4–5 von H. Miller und H. Oerter
- \* **Heft Nr. 58/1989** – „Die Expedition ANTARKTIS VI mit FS ‚Polarstern‘ 1987/88“  
von D. K. Fütterer
- Heft Nr. 59/1989** – „Die Expedition ARKTIS V/1a, 1b und 2 mit FS ‚Polarstern‘ 1988“  
von M. Spindler
- Heft Nr. 60/1989** – „Ein zweidimensionales Modell zur thermohalinen Zirkulation unter dem Schelfeis“  
von H. H. Hellmer
- Heft Nr. 61/1989** – „Die Vulkanite im westlichen und mittleren Neuschwabenland,  
Vestfjella und Ahlmannryggen, Antarktika“ von M. Peters
- \* **Heft-Nr. 62/1989** – „The Expedition ANTARKTIS VII/1 and 2 (EPOS I) of RV ‚Polarstern‘  
in 1988/89“, by I. Hempel
- Heft Nr. 63/1989** – „Die Eisalgenflora des Weddellmeeres (Antarktis): Artenzusammensetzung und Biomasse  
sowie Ökophysiologie ausgewählter Arten“ von Annette Bartsch
- Heft Nr. 64/1989** – „Meteorological Data of the G.-v.-Neumayer-Station (Antarctica)“ by L. Helmes
- Heft Nr. 65/1989** – „Expedition Antarktis VII/3 in 1988/89“ by I. Hempel, P. H. Schaik, V. Smetacek
- Heft Nr. 66/1989** – „Geomorphologisch-glaziologische Detailkartierung  
des arid-hochpolaren Borgmassivet, Neuschwabenland, Antarktika“ von Karsten Brunk
- Heft-Nr. 67/1990** – „Identification key and catalogue of larval Antarctic fishes“,  
edited by Adolf Kellermann
- Heft-Nr. 68/1990** – „The Expedition Antarktis VII/4 (Epos leg 3) and VII/5 of RV ‚Polarstern‘ in 1989“,  
edited by W. Arntz, W. Ernst, I. Hempel
- Heft-Nr. 69/1990** – „Abhängigkeiten elastischer und rheologischer Eigenschaften des Meereises vom  
Eisgefüge“, von Harald Hellmann
- Heft-Nr. 70/1990** – „Die beschalteten benthischen Mollusken (Gastropoda und Bivalvia) des  
Weddellmeeres, Antarktis“, von Stefan Hain
- Heft-Nr. 71/1990** – „Sedimentologie und Paläomagnetik an Sedimenten der Maudkuppe (Nordöstliches  
Weddellmeer)“, von Dieter Cordes
- Heft-Nr. 72/1990** – „Distribution and abundance of planktonic copepods (Crustacea) in the Weddell Sea  
in summer 1980/81“, by F. Kurbjeweit and S. Ali-Khan
- Heft-Nr. 73/1990** – „Zur Frühdiagenese von organischem Kohlenstoff und Opal in Sedimenten des südlichen  
und östlichen Weddellmeeres“, von M. Schlüter
- Heft-Nr. 74/1990** – „Expeditionen ANTARKTIS-VIII/3 und VIII/4 mit FS ‚Polarstern‘ 1989“  
von Rainer Gersonde und Gotthilf Hempel
- Heft-Nr. 75/1991** – „Quartäre Sedimentationsprozesse am Kontinentalhang des Süd-Orkey-Plateaus im  
nordwestlichen Weddellmeer (Antarktis)“, von Sigrun Grünig
- Heft-Nr. 76/1990** – „Ergebnisse der faunistischen Arbeiten im Benthal von King George Island  
(Südshetlandinseln, Antarktis)“, von Martin Rauscher
- Heft-Nr. 77/1990** – „Verteilung von Mikroplankton-Organismen nordwestlich der Antarktischen Halbinsel  
unter dem Einfluß sich ändernder Umweltbedingungen im Herbst“, von Heinz Klöser
- Heft-Nr. 78/1991** – „Hochauflösende Magnetostratigraphie spätquartärer Sedimente arktischer  
Meeresgebiete“, von Norbert R. Nowaczyk
- Heft-Nr. 79/1991** – „Ökophysiologische Untersuchungen zur Salinitäts- und Temperaturtoleranz  
antarktischer Grünalgen unter besonderer Berücksichtigung des  $\beta$ -Dimethylsulfoniumpropionat  
(DMSP) - Stoffwechsels“, von Ulf Karsten
- Heft-Nr. 80/1991** – „Die Expedition ARKTIS VII/1 mit FS ‚Polarstern‘ 1990“,  
herausgegeben von Jörn Thiede und Gotthilf Hempel
- Heft-Nr. 81/1991** – „Paläoglazilogie und Paläozeanographie im Spätquartär am Kontinentalrand des  
südlichen Weddellmeeres, Antarktis“, von Martin Melles
- Heft-Nr. 82/1991** – „Quantifizierung von Meeresereigenschaften: Automatische Bildanalyse von  
Dünnschnitten und Parametrisierung von Chlorophyll- und Salzgehaltsverteilungen“, von Hajo Eicken
- Heft-Nr. 83/1991** – „Das Fließen von Schelfeisen - numerische Simulationen  
mit der Methode der finiten Differenzen“, von Jürgen Determann
- Heft-Nr. 84/1991** – „Die Expedition ANTARKTIS-VIII/1-2, 1989 mit der Winter Weddell Gyre Study  
der Forschungsschiffe ‚Polarstern‘ und ‚Akademik Fedorov‘“, von Ernst Augstein,  
Nikolai Bagriantsev und Hans Werner Schenke
- Heft-Nr. 85/1991** – „Zur Entstehung von Unterwassereis und das Wachstum und die Energiebilanz  
des Meereises in der Atka Bucht, Antarktis“, von Josef Kipfstuhl
- Heft-Nr. 86/1991** – „Die Expedition ANTARKTIS-VIII mit ‚FS Polarstern‘ 1989/90. Bericht vom  
Fahrtabschnitt ANT-VIII / 5“, von Heinz Miller und Hans Oerter
- Heft-Nr. 87/1991** – „Scientific cruise reports of Arctic expeditions ARK VI / 1-4 of RV ‚Polarstern‘  
in 1989“, edited by G. Krause, J. Meincke & H. J. Schwarz
- Heft-Nr. 88/1991** – „Zur Lebensgeschichte dominanter Copepodenarten (*Calanus finmarchicus*,  
*C. glacialis*, *C. hyperboreus*, *Metridia longa*) in der Framstraße“, von Sabine Diel

- Heft-Nr. 89/1991** – „Detaillierte seismische Untersuchungen am östlichen Kontinentalrand des Weddell-Meereres vor Kapp Norvegia, Antarktis“, von Norbert E. Kaul
- Heft-Nr. 90/1991** – „Die Expedition ANTARKTIS-VIII mit FS „Polarstern“ 1989/90. Bericht von den Fahrtabschnitten ANT-VIII/6-7“, herausgegeben von Dieter Karl Fütterer und Otto Schrems
- Heft-Nr. 91/1991** – „Blood physiology and ecological consequences in Weddell Sea fishes (Antarctica)“, by Andreas Kunzmann
- Heft-Nr. 92/1991** – „Zur sommerlichen Verteilung des Mesozooplanktons im Nansen-Becken, Nordpolarmeer“, von Nicolai Mumm
- Heft-Nr. 93/1991** – „Die Expedition ARKTIS VII mit FS „Polarstern“, 1990. Bericht vom Fahrtabschnitt ARK VII/2“, herausgegeben von Gunther Krause
- Heft-Nr. 94/1991** – „Die Entwicklung des Phytoplanktons im östlichen Weddellmeer (Antarktis) beim Übergang vom Spätwinter zum Frühjahr“, von Renate Scharek
- Heft-Nr. 95/1991** – „Radioisotopenstratigraphie, Sedimentologie und Geochemie jungquartärer Sedimente des östlichen Arktischen Ozeans“, von Horst Bohrmann
- Heft-Nr. 96/1991** – „Holozäne Sedimentationsentwicklung im Scoresby Sund, Ost-Grönland“, von Peter Marienfeld
- Heft-Nr. 97/1991** – „Strukturelle Entwicklung und Abkühlungsgeschichte der Heimefrontfjella (Westliches Dronning Maud Land/Antarktika)“, von Joachim Jacobs
- Heft-Nr. 98/1991** – „Zur Besiedlungsgeschichte des antarktischen Schelfes am Beispiel der Isopoda (Crustacea, Malacostraca)“, von Angelika Brandt
- Heft-Nr. 99/1992** – „The Antarctic ice sheet and environmental change: a three-dimensional modelling study“, by Philippe Huybrechts
- \* **Heft-Nr. 100/1992** – „Die Expeditionen ANTARKTIS IX/1-4 des Forschungsschiffes „Polarstern“ 1990/91“, herausgegeben von Ulrich Bathmann, Meinhard Schulz-Baldes, Eberhard Fahrbach, Victor Smetacek und Hans-Wolfgang Hubberten
- Heft-Nr. 101/1992** – „Wechselbeziehungen zwischen Schwermetallkonzentrationen (Cd, Cu, Pb, Zn) im Meewasser und in Zooplanktonorganismen (Copepoda) der Arktis und des Atlantiks“, von Christa Pohl
- Heft-Nr. 102/1992** – „Physiologie und Ultrastruktur der antarktischen Grünalge *Prasiola crista* ssp. *antarctica* unter osmotischem Streß und Austrocknung“, von Andreas Jacob
- Heft-Nr. 103/1992** – „Zur Ökologie der Fische im Weddellmeer“, von Gerd Hubold
- Heft-Nr. 104/1992** – „Mehrkanalige adaptive Filter für die Unterdrückung von multiplen Reflexionen in Verbindung mit der freien Oberfläche in marinen Seismogrammen“, von Andreas Rosenberger
- Heft-Nr. 105/1992** – „Radiation and Eddy Flux Experiment 1991 (REFLEX I)“, von Jörg Hartmann, Christoph Kottmeier und Christian Wamser
- Heft-Nr. 106/1992** – „Ostracoden im Epipelagial vor der Antarktischen Halbinsel - ein Beitrag zur Systematik sowie zur Verbreitung und Populationsstruktur unter Berücksichtigung der Saisonalität“, von Rüdiger Kock
- Heft-Nr. 107/1992** – „ARCTIC '91: Die Expedition ARK-VIII/3 mit FS „Polarstern“ 1991“, von Dieter K. Fütterer
- Heft-Nr. 108/1992** – „Dehnungsbeben an einer Störungszone im Ekström-Schelfeis nördlich der Georg-von-Neumayer Station, Antarktis. – Eine Untersuchung mit seismologischen und geodätischen Methoden“, von Uwe Nixdorf
- Heft-Nr. 109/1992** – „Spätquartäre Sedimentation am Kontinentalrand des südöstlichen Weddellmeeres, Antarktis“, von Michael Weber
- Heft-Nr. 110/1992** – „Sedimentfazies und Bodenwasserstrom am Kontinentalhang des nordwestlichen Weddellmeeres“, von Isa Brehme
- Heft-Nr. 111/1992** – „Die Lebensbedingungen in den Solekanälchen des antarktischen Meereises“, von Jürgen Weissenberger
- Heft-Nr. 112/1992** – „Zur Taxonomie von rezenten benthischen Foraminiferen aus dem Nansen Becken, Arktischer Ozean“, von Jutta Wollenburg
- Heft-Nr. 113/1992** – „Die Expedition ARKTIS VIII/1 mit FS „Polarstern“ 1991“, herausgegeben von Gerhard Kattner
- \* **Heft-Nr. 114/1992** – „Die Gründungsphase deutscher Polarforschung, 1865-1875“, von Reinhard A. Krause
- Heft-Nr. 115/1992** – „Scientific Cruise Report of the 1991 Arctic Expedition ARK VIII/2 of RV „Polarstern“ (EPOS II)“, by Eike Rachor
- Heft-Nr. 116/1992** – „The Meteorological Data of the Georg-von-Neumayer-Station (Antarctica) for 1988, 1989, 1990 and 1991“, by Gert König-Langlo
- Heft-Nr. 117/1992** – „Petrogenese des metamorphen Grundgebirges der zentralen Heimefrontfjella (westliches Dronning Maud Land / Antarktis)“, von Peter Schülze
- Heft-Nr. 118/1993** – „Die mafischen Gänge der Shackleton Range / Antarktika: Petrographie, Geochemie, Isotopengeochemie und Paläomagnetik“, von Rüdiger Hotten
- \* **Heft-Nr. 119/1993** – „Gefrierschutz bei Fischen der Polarmeere“, von Andreas P.A. Wöhrmann
- \* **Heft-Nr. 120/1993** – „East Siberian Arctic Region Expedition '92: The Laptev Sea - its Significance for Arctic Sea-Ice Formation and Transpolar Sediment Flux“, by D. Dethleff, D. Nürnberg, E. Reimnitz, M. Saarlo and Y. P. Sacchenko. – „Expedition to Novaja Zemlja and Franz Josef Land with RV „Dainie Zelentsy““, by D. Nürnberg and E. Groth

- \* **Heft-Nr. 121/1993** – „Die Expedition ANTARKTIS X/3 mit FS 'Polarstern' 1992“, herausgegeben von Michael Spindler, Gerhard Dieckmann und David Thomas.
- Heft-Nr. 122/1993** – „Die Beschreibung der Korngestalt mit Hilfe der Fourier-Analyse: Parametrisierung der morphologischen Eigenschaften von Sedimentpartikeln“, von Michael Diepenbroek.
- \* **Heft-Nr. 123/1993** – „Zerstörungsfreie hochauflösende Dichteuntersuchungen mariner Sedimente“, von Sebastian Gerland.
- Heft-Nr. 124/1993** – „Umsatz und Verteilung von Lipiden in arktischen marinen Organismen unter besonderer Berücksichtigung unterer trophischer Stufen“, von Martin Graeve.
- Heft-Nr. 125/1993** – „Ökologie und Respiration ausgewählter arktischer Bodenfischarten“, von Christian F. von Dörrien.
- Heft-Nr. 126/1993** – „Quantitative Bestimmung von Paläoumweltparametern des Antarktischen Oberflächenwassers im Spätquartär anhand von Transferfunktionen mit Diatomeen“, von Ulrich Zielinski
- Heft-Nr. 127/1993** – „Sedimenttransport durch das arktische Meereis: Die rezente lithogene und biogene Materialfracht“, von Ingo Wollenburg.
- Heft-Nr. 128/1993** – „Cruise ANTARKTIS X/3 of RV 'Polarstern': CTD-Report“, von Marek Zwierz.
- Heft-Nr. 129/1993** – „Reproduktion und Lebenszyklen dominanter Copepodenarten aus dem Weddellmeer, Antarktis“, von Frank Kurbjeweit
- Heft-Nr. 130/1993** – „Untersuchungen zu Temperaturregime und Massenhaushalt des Filchner-Ronne-Schelfeises, Antarktis, unter besonderer Berücksichtigung von Anfrrier- und Abschmelzprozessen“, von Klaus Grosfeld
- Heft-Nr. 131/1993** – „Die Expedition ANTARKTIS X/5 mit FS 'Polarstern' 1992“, herausgegeben von Rainer Gersonde
- Heft-Nr. 132/1993** – „Bildung und Abgabe kurzketziger halogener Kohlenwasserstoffe durch Makroalgen der Polarregionen“, von Frank Laturnus
- Heft-Nr. 133/1994** – „Radiation and Eddy Flux Experiment 1993 (REFLEX II)“, by Christoph Kottmeier, Jörg Hartmann, Christian Wamser, Axel Bocher, Christof Lüpkes, Dietmar Freese and Wolfgang Cohrs
- \* **Heft-Nr. 134/1994** – „The Expedition ARKTIS-IX/1“, edited by Hajo Eicken and Jens Meincke
- Heft-Nr. 135/1994** – „Die Expeditionen ANTARKTIS X/6-8“, herausgegeben von Ulrich Bathmann, Victor Smetacek, Hein de Baar, Eberhard Fahrbach und Gunter Krause
- Heft-Nr. 136/1994** – „Untersuchungen zur Ernährungsökologie von Kaiserpinguinen (*Aptenodytes forsteri*) und Königspinguinen (*Aptenodytes patagonicus*)“, von Klemens Pütz
- \* **Heft-Nr. 137/1994** – „Die kanozoische Vereisungsgeschichte der Antarktis“, von Werner U. Ehrmann
- Heft-Nr. 138/1994** – „Untersuchungen stratosphärischer Aerosole vulkanischen Ursprungs und polarer stratosphärischer Wolken mit einem Mehrwellenlängen-Lidar auf Spitzbergen (79° N, 12° E)“, von Georg Beyerle
- Heft-Nr. 139/1994** – „Charakterisierung der Isopodenfauna (Crustacea, Malacostraca) des Scotia-Bogens aus biogeographischer Sicht: Ein multivariater Ansatz“, von Holger Winkler.
- Heft-Nr. 140/1994** – „Die Expedition ANTARKTIS X/4 mit FS 'Polarstern' 1992“, herausgegeben von Peter Lemke
- Heft-Nr. 141/1994** – „Satellitenaltimetrie über Eis – Anwendung des GEOSAT-Altimeters über dem Ekströmisen, Antarktis“, von Clemens Heidland
- Heft-Nr. 142/1994** – „The 1993 Northeast Water Expedition. Scientific cruise report of RV 'Polarstern' Arctic cruises ARK IX/2 and 3, USCG 'Polar Bear' cruise NEWP and the NEWLand expedition“, edited by Hans-Jürgen Hirche and Gerhard Kattner
- Heft-Nr. 143/1994** – „Detaillierte refraktionsseismische Untersuchungen im inneren Scoresby Sund Ost-Grönland“, von Notker Fechner
- Heft-Nr. 144/1994** – „Russian-German Cooperation in the Siberian Shelf Seas: Geo-System Laptev Sea“, edited by Heidemarie Kassens, Hans-Wolfgang Hubberten, Sergey M. Pryamikov und Rüdiger Stein
- \* **Heft-Nr. 145/1994** – „The 1993 Northeast Water Expedition. Data Report of RV 'Polarstern' Arctic Cruises IX/2 and 3“, edited by Gerhard Kattner and Hans-Jürgen Hirche.
- Heft-Nr. 146/1994** – „Radiation Measurements at the German Antarctic Station Neumayer 1982-1992“, by Torsten Schmidt and Gert König-Langlo.
- Heft-Nr. 147/1994** – „Krustenstrukturen und Verlauf des Kontinentalrandes im Weddell Meer / Antarktis“, von Christian Hübscher.
- Heft-Nr. 148/1994** – „The expeditions NORILSK/TAYMYR 1993 and BUNGER OASIS 1993/94 of the AWI Research Unit Potsdam“, edited by Martin Melles.
- \*\* **Heft-Nr. 149/1994** – „Die Expedition ARCTIC' 93. Der Fahrtabschnitt ARK-IX/4 mit FS 'Polarstern' 1993“, herausgegeben von Dieter K. Fütterer.
- Heft-Nr. 150/1994** – „Der Energiebedarf der Pygoscelis-Pinguine: eine Synopse“, von Boris M. Culik.
- Heft-Nr. 151/1994** – „Russian-German Cooperation: The Transdrift I Expedition to the Laptev Sea“, edited by Heidemarie Kassens and Valeriy Y. Karpiy.
- Heft-Nr. 152/1994** – „Die Expedition ANTARKTIS-X mit FS 'Polarstern' 1992. Bericht von den Fahrtabschnitten / ANT-X / 1a und 2“, herausgegeben von Heinz Miller.
- Heft-Nr. 153/1994** – „Aminosäuren und Huminstoffe im Stickstoffkreislauf polarer Meere“, von Ulrike Hubberten.
- Heft-Nr. 154/1994** – „Regional and seasonal variability in the vertical distribution of mesozooplankton in the Greenland Sea“, by Claudio Richter.

- Heft-Nr. 155/1995** – "Benthos in polaren Gewässern", herausgegeben von Christian Wiencke und Wolf Arntz.
- Heft-Nr. 156/1995** – "An adjoint model for the determination of the mean oceanic circulation, air-sea fluxes and mixing coefficients", by Reiner Schlitzer.
- Heft-Nr. 157/1995** – "Biochemische Untersuchungen zum Lipidstoffwechsel antarktischer Copepoden", von Kirsten Fahl.
- \*\* Heft-Nr. 158/1995** – "Die Deutsche Polarforschung seit der Jahrhundertwende und der Einfluß Erich von Drygalskis", von Cornelia Lüdecke.
- Heft-Nr. 159/1995** – "The distribution of  $\delta^{18}\text{O}$  in the Arctic Ocean: Implications for the freshwater balance of the halocline and the sources of deep and bottom waters", by Dorothea Bauch.
- \* Heft-Nr. 160/1995** – "Rekonstruktion der spätquartären Tiefenwasserzirkulation und Produktivität im östlichen Südatlantik anhand von benthischen Foraminiferenvergesellschaftungen", von Gerhard Schmiedl.
- Heft-Nr. 161/1995** – "Der Einfluß von Salinität und Lichtintensität auf die Osmolytkonzentrationen, die Zellvolumina und die Wachstumsraten der antarktischen Eisdiatomeen *Chaetoceros* sp. und *Navicula* sp. unter besonderer Berücksichtigung der Aminosäure Prolin", von Jürgen Nothnagel.
- Heft-Nr. 162/1995** – "Meereistransportiertes lithogenes Feinmaterial in spätquartären Tiefseesedimenten des zentralen östlichen Arktischen Ozeans und der Framstraße", von Thomas Letzig.
- Heft-Nr. 163/1995** – "Die Expedition ANTARKTIS-XI/2 mit FS "Polarstern" 1993/94", herausgegeben von Rainer Gersonde.
- Heft-Nr. 164/1995** – "Regionale und altersabhängige Variation gesteinsmagnetischer Parameter in marinen Sedimenten der Arktis", von Thomas Frederichs.
- Heft-Nr. 165/1995** – "Vorkommen, Verteilung und Umsatz biogener organischer Spurenstoffe: Sterole in antarktischen Gewässern", von Georg Hanke.
- Heft-Nr. 166/1995** – "Vergleichende Untersuchungen eines optimierten dynamisch-thermodynamischen Meereismodells mit Beobachtungen im Weddellmeer", von Holger Fischer.
- Heft-Nr. 167/1995** – "Rekonstruktionen von Paläo-Umweltparametern anhand von stabilen Isotopen und Faunen-Vergesellschaftungen planktischer Foraminiferen im Südatlantik", von Hans-Stefan Niebler.
- Heft-Nr. 168/1995** – "Die Expedition ANTARKTIS XII mit FS 'Polarstern' 1993/94. Bericht von den Fahrtabschnitten ANT XII/1 und 2", herausgegeben von Gerhard Kattner und Dieter Karl Fütterer.
- Heft-Nr. 169/1995** – "Medizinische Untersuchung zur Circadianrhythmik und zum Verhalten bei Überwinterern auf einer antarktischen Forschungsstation", von Hans Wortmann.
- Heft-Nr. 170/1995** – DFG-Kolloquium: Terrestrische Geowissenschaften - Geologie und Geophysik der Antarktis.
- Heft-Nr. 171/1995** – "Strukturentwicklung und Petrogenese des metamorphen Grundgebirges der nördlichen Heimefrontfjella (westliches Dronning Maud Land/Antarktika)", von Wilfried Bauer.
- Heft-Nr. 172/1995** – "Die Struktur der Erdkruste im Bereich des Scoresby Sund, Ostgrönland: Ergebnisse refraktionsseismischer und gravimetrischer Untersuchungen", von Holger Mandler.
- Heft-Nr. 173/1995** – "Paläozoische Akkretion am paläopazifischen Kontinentalrand der Antarktis in Nordvictorialand – P-T-D-Geschichte und Deformationsmechanismen im Bowers Terrane", von Stefan Matzer.
- Heft-Nr. 174/1995** – "The Expedition ARKTIS-X/2 of RV 'Polarstern' in 1994", edited by Hans-W. Hubberten.
- Heft-Nr. 175/1995** – "Russian-German Cooperation: The Expedition TAYMYR 1994", edited by Christine Siebert and Dmitry Bolshiyarov.
- Heft-Nr. 176/1995** – "Russian-German Cooperation: Laptev Sea System", edited by Heidemarie Kassens, Dieter Piepenburg, Jörn Thiede, Leonid Timokhov, Hans-Wolfgang Hubberten and Sergey M. Priamikov.
- Heft-Nr. 177/1995** – "Organischer Kohlenstoff in spätquartären Sedimenten des Arktischen Ozeans: Terrigener Eintrag und marine Produktivität", von Carsten J. Schubert.
- Heft-Nr. 178/1995** – "Cruise ANTARKTIS XII/4 of RV 'Polarstern' in 1995: CTD-Report", by Jüri Sildam.
- Heft-Nr. 179/1995** – "Benthische Foraminiferenfaunen als Wassermassen-, Produktions- und Eisdriftanzeiger im Arktischen Ozean", von Jutta Wollenburg.
- Heft-Nr. 180/1995** – "Biogenopal und biogenes Barium als Indikatoren für spätquartäre Produktivitätsänderungen am antarktischen Kontinentalhang, atlantischer Sektor", von Wolfgang J. Bonn.
- Heft-Nr. 181/1995** – "Die Expedition ARKTIS X/1 des Forschungsschiffes 'Polarstern' 1994", herausgegeben von Eberhard Fahrbach.
- Heft-Nr. 182/1995** – "Laptev Sea System: Expeditions in 1994", edited by Heidemarie Kassens.
- Heft-Nr. 183/1996** – "Interpretation digitaler Parasound Echolotaufzeichnungen im östlichen Arktischen Ozean auf der Grundlage physikalischer Sedimenteigenschaften", von Uwe Bergmann.
- Heft-Nr. 184/1996** – "Distribution and dynamics of inorganic nitrogen compounds in the troposphere of continental, coastal, marine and Arctic areas", by María Dolores Andrés Hernández.
- Heft-Nr. 185/1996** – "Verbreitung und Lebensweise der Aphroditiden und Polynoiden (Polychaeta) im östlichen Weddellmeer und im Lazarevmeer (Antarktis)", von Michael Stiller.
- Heft-Nr. 186/1996** – "Reconstruction of Late Quaternary environmental conditions applying the natural radionuclides  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{231}\text{Pa}$  and  $^{238}\text{U}$ : A study of deep-sea sediments from the eastern sector of the Arctic Circumpolar Current System", by Martin Frank.
- Heft-Nr. 187/1996** – "The Meteorological Data of the Neumayer Station (Antarctica) for 1992, 1993 and 1994", by Gert König-Langlo and Andreas Herber.
- Heft-Nr. 188/1996** – "Die Expedition ANTARKTIS-XI/3 mit FS 'Polarstern' 1994", herausgegeben von Heinz Miller und Hannes Grobe.
- Heft-Nr. 189/1996** – "Die Expedition ARKTIS-VII/3 mit FS 'Polarstern' 1990", herausgegeben von Heinz Miller und Hannes Grobe.

- Heft-Nr. 190/1996** – “Cruise report of the Joint Chilean-German-Italian Magellan ‘Victor Hensen’ Campaign in 1994”, edited by Wolf Arntz and Matthias Gorny.
- Heft-Nr. 191/1996** – “Leitfähigkeits- und Dichtemessung an Eisbohrkernen”, von Frank Wilhelms.
- Heft-Nr. 192/1996** – “Photosynthese-Charakteristika und Lebensstrategie antarktischer Makroalgen”, von Gabriele Weykam.
- Heft-Nr. 193/1996** – “Heterogene Reaktionen von  $N_2O_5$  und HBr und ihr Einfluß auf den Ozonabbau in der polaren Stratosphäre”, von Sabine Seisel.
- Heft-Nr. 194/1996** – “Ökologie und Populationsdynamik antarktischer Ophiuroiden (Echinodermata)”, von Corinna Dahm.
- Heft-Nr. 195/1996** – “Die planktische Foraminifere *Neogloboquadrina pachyderma* (Ehrenberg) im Weddellmeer, Antarktis”, von Doris Berberich.
- Heft-Nr. 196/1996** – “Untersuchungen zum Beitrag chemischer und dynamischer Prozesse zur Variabilität des stratosphärischen Ozons über der Arktis”, von Birgit Heese.
- Heft-Nr. 197/1996** – “The Expedition ARKTIS-XI/2 of ‘Polarstern’ in 1995”, edited by Gunther Krause.
- Heft-Nr. 198/1996** – “Geodynamik des Westantarktischen Riftsystems basierend auf Apatit-Spaltspuranalysen“, von Frank Lisker.
- Heft-Nr. 199/1996** – “The 1993 Northeast Water Expedition. Data Report on CTD Measurements of RV ‘Polarstern’ Cruises ARKTIS IX/2 and 3“, by Gereon Budéus and Wolfgang Schneider.
- Heft-Nr. 200/1996** – “Stability of the Thermohaline Circulation in analytical and numerical models“, by Gerrit Lohmann
- Heft-Nr. 201/1996** – “Trophische Beziehungen zwischen Makroalgen und Herbivoren in der Potter Cove (King George-Insel, Antarktis)“, von Katrin Iken.
- Heft-Nr. 202/1996** – “Zur Verbreitung und Respiration ökologisch wichtiger Bodentiere in den Gewässern um Svalbard (Arktis)“, von Michael K. Schmid.
- Heft-Nr. 203/1996** – “Dynamik, Rauigkeit und Alter des Meereises in der Arktis - Numerische Untersuchungen mit einem großskaligen Modell“, von Markus Harder.
- Heft-Nr. 204/1996** – “Zur Parametrisierung der stabilen atmosphärischen Grenzschicht über einem antarktischen Schelfeis“, von Dörthe Handorf.
- Heft-Nr. 205/1996** – “Textures and fabrics in the GRIP ice core, in relation to climate history and ice deformation“, by Thorsteinn Thorsteinsson.
- Heft-Nr. 206/1996** – “Der Ozean als Teil des gekoppelten Klimasystems: Versuch der Rekonstruktion der glazialen Zirkulation mit verschiedenen komplexen Atmosphärenkomponenten“, von Kerstin Fieg.
- Heft-Nr. 207/1996** – “Lebensstrategien dominanter antarktischer Oithonidae (Cyclopoida, Copepoda) und Oncaeiidae (Poecilostomatoida, Copepoda) im Bellingshausenmeer“, von Cornelia Metz.
- Heft-Nr. 208/1996** – “Atmosphäreinfluß bei der Fernerkundung von Meereis mit passiven Mikrowellenradiometern“, von Christoph Oelke.
- Heft-Nr. 209/1996** – “Klassifikation von Radarsatellitendaten zur Meereisererkennung mit Hilfe von Line-Scanner-Messungen“, von Axel Bochert.
- Heft-Nr. 210/1996** – “Die mit ausgewählten Schwämmen (Hexactinellida und Demospongiae) aus dem Weddellmeer, Antarktis, vergesellschaftete Fauna“, von Kathrin Kunzmann.
- Heft-Nr. 211/1996** – “Russian-German Cooperation: The Expedition TAYMYR 1995 and the Expedition KOLYMA 1995 by Dima Yu. Bolshiyakov and Hans-W. Hubberten.
- Heft-Nr. 212/1996** – “Surface-sediment composition and sedimentary processes in the central Arctic Ocean and along the Eurasian Continental Margin“, by Ruediger Stein, Gennadij I. Ivanov, Michael A. Levitan, and Kirsten Fahl.
- Heft-Nr. 213/1996** – “Gonadenentwicklung und Eiproduktion dreier *Calanus*-Arten (Copepoda): Freilandbeobachtung Histologie und Experimente“, von Barbara Niehoff.
- Heft-Nr. 214/1996** – “Numerische Modellierung der Übergangszone zwischen Eisschild und Eisschelf“, von Christoph Mayer.
- Heft-Nr. 215/1996** – “Arbeiten der AWI-Forschungsstelle Potsdam in Antarktika, 1994/95“, herausgegeben von Ulrich Wand.
- Heft-Nr. 216/1996** – “Rekonstruktion quartärer Klimaänderungen im atlantischen Sektor des Südpolarmeeres anhand von Radiolarien“, von Uta Brathauer.
- Heft-Nr. 217/1996** – “Adaptive Semi-Lagrange-Finite-Elemente-Methode zur Lösung der Flachwassergleichungen: Implementierung und Parallelisierung“, von Jörn Behrens.
- Heft-Nr. 218/1997** – “Radiation and Eddy Flux Experiment 1995 (REFLEX III)“, by Jörg Hartmann, Axel Bochert, Dietmar Freese, Christoph Kottmeier, Dagmar Nagel and Andreas Reuter.
- Heft-Nr. 219/1997** – “Die Expedition ANTARKTIS-XII mit FS ‘Polarstern’ 1995. Bericht vom Fahrtabschnitt ANT-XII/3“, herausgegeben von Wilfried Jokat und Hans Oerter.
- Heft-Nr. 220/1997** – “Ein Beitrag zum Schwerefeld im Bereich des Weddellmeeres, Antarktis. Nutzung von Altimetermessungen des GEOSAT und ERS-1“, von Tilo Schöne.
- Heft-Nr. 221/1997** – “Die Expeditionen ANTARKTIS-XIII/1-2 des Forschungsschiffes ‘Polarstern’ 1995/96“, herausgegeben von Ulrich Bathmann, Mike Lucas und Victor Smetacek.
- Heft-Nr. 222/1997** – “Tectonic Structures and Glaciomarine Sedimentation in the South-Eastern Weddell Sea from Seismic Reflection Data“, by László Oszkó.

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

- Heft-Nr. 255/1997** – “Scientific Cruise Report of the Arctic Expedition ARK-XIII/2 of RV 'Polarstern' in 1997”, edited by Ruediger Stein and Kirsten Fahl.
- Heft-Nr. 256/1998** – “Das Radionuklid Tritium im Ozean: Meßverfahren und Verteilung von Tritium im Südatlantik und im Weddellmeer”, von Jürgen Sültenfuß.
- Heft-Nr. 257/1998** – “Untersuchungen der Saisonalität von atmosphärischem Dimethylsulfid in der Arktis und Antark von Christoph Kleefeld.
- Heft-Nr. 258/1998** – “Bellinghausen- und Amundsenmeer: Entwicklung eines Sedimentationsmodells”, von Frank-Oliver Nitsche.
- Heft-Nr. 259/1998** – “The Expedition ANTARKTIS-XIV/4 of RV 'Polarstern' in 1997”, by Dieter K. Fütterer.
- Heft-Nr. 260/1998** – “Die Diatomeen der Laptevsee (Arktischer Ozean): Taxonomie und biogeographische Verbreitung von Holger Cremer.
- Heft-Nr. 261/1998** – “Die Krustenstruktur und Sedimentdecke des Eurasischen Beckens, Arktischer Ozean: Resultate aus seismischen und gravimetrischen Untersuchungen”, von Estella Weigelt.
- Heft-Nr. 262/1998** – “The Expedition ARKTIS-XIII/3 of RV 'Polarstern' in 1997”, by Gunther Krause.
- Heft-Nr. 263/1998** – “Thermo-tektonische Entwicklung von Oates Land und der Shackleton Range (Antarktis) basiere auf Spaltspuranalysen”, von Thorsten Schäfer.
- Heft-Nr. 264/1998** – “Messungen der stratosphärischen Spurengase ClO, HCl, O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O und OH mittels flugzeug tragener Submillimeterwellen-Radiometrie”, von Joachim Urban.
- Heft-Nr. 265/1998** – “Untersuchungen zu Massenhaushalt und Dynamik des Ronne Ice Shelves, Antarktis“, von Astrid Lambrecht.
- Heft-Nr. 266/1998** – “Scientific Cruise Report of the Kara Sea Expedition of RV 'Akademik Boris Petrov' in 1997“, edited by Jens Matthiessen and Oleg Stepanets.
- Heft-Nr. 267/1998** – “Die Expedition ANTARKTIS-XIV mit FS 'Polarstern' 1997. Bericht vom Fahrtabschnitt ANT-XIV/ herausgegeben von Wilfried Jokat und Hans Oerter.
- Heft-Nr. 268/1998** – “Numerische Modellierung der Wechselwirkung zwischen Atmosphäre und Meereis in der arktischen Eisrandzone“, von Gerit Birnbaum.
- Heft-Nr. 269/1998** – “Katabatic wind and Boundary Layer Front Experiment around Greenland (KABEG '97)“, by Günther Heinemann.
- Heft-Nr. 270/1998** – “Architecture and evolution of the continental crust of East Greenland from integrated geophysical studies“, by Vera Schindwein.
- Heft-Nr. 271/1998** – “Winter Expedition to the Southwestern Kara Sea - Investigations on Formation and Transport of Turbid Sea-Ice“, by Dirk Dethleff, Peter Loewe, Dominik Weiel, Hartmut Nies, Gesa Kuhlmann, Christian Bahe and Gennady Tarasov.
- Heft-Nr. 272/1998** – “FTIR-Emissionsspektroskopische Untersuchungen der arktischen Atmosphäre“, von Edo Beck
- Heft-Nr. 273/1998** – “Sedimentation und Tektonik im Gebiet des Agulhas Rückens und des Agulhas Plateaus ('SETA RAP')“, von Gabriele Uenzelmann-Neben.
- Heft-Nr. 274/1998** – “The Expedition ANTARKTIS XIV/2“, by Gerhard Kattner.
- Heft-Nr. 275/1998** – “Die Auswirkung der 'NorthEastWater'-Polynya auf die Sedimentation vor NO-Grönland und Untersuchungen zur Paläo-Ozeanographie seit dem Mittelweichsel“, von Hanne Notholt.
- Heft-Nr. 276/1998** – “Interpretation und Analyse von Potentialfelddaten im Weddellmeer, Antarktis: der Zerfall des Superkontinents Gondwana“, von Michael Studinger.
- Heft-Nr. 277/1998** – “Koordiniertes Programm Antarktisforschung“. Berichtskolloquium im Rahmen des Koordinierte Programms “Antarktisforschung mit vergleichenden Untersuchungen in arktischen Eisgebieten“, herausgegeben von Hubert Miller.
- Heft-Nr. 278/1998** – “Messung stratosphärischer Spurengase über Ny-Ålesund, Spitzbergen, mit Hilfe eines bodengebundenen Mikrowellen-Radiometers“, von Uwe Raffalski.
- Heft-Nr. 279/1998** – “Arctic Paleo-River Discharge (APARD). A New Research Programme of the Arctic Ocean Scier Board (AOSB)“, edited by Ruediger Stein.
- Heft-Nr. 280/1998** – “Fernerkundungs- und GIS-Studien in Nordostgrönland“, von Friedrich Jung-Rothenhäusler.
- Heft-Nr. 281/1998** – “Rekonstruktion der Oberflächenwassermassen der östlichen Laptevsee im Holozän anhand aquatischen Palynomorphen“, von Martina Kunz-Pirring.
- Heft-Nr. 282/1998** – “Scavenging of <sup>231</sup>Pa and <sup>230</sup>Th in the South Atlantic: Implications for the use of the <sup>231</sup>Pa/<sup>230</sup>Th ratio as a paleoproductivity proxy“, by Hans-Jürgen Walter.
- Heft-Nr. 283/1998** – “Sedimente im arktischen Meereis - Eintrag, Charakterisierung und Quantifizierung“, von Frank Lindemann.
- Heft-Nr. 284/1998** – “Langzeitanalyse der antarktischen Meereisbedeckung aus passiven Mikrowellendaten“, von Christian H. Thomas.
- Heft-Nr. 285/1998** – “Mechanismen und Grenzen der Temperaturanpassung beim Pierwurm *Arenicola marina* (L.)“, von Angela Sommer.
- Heft-Nr. 286/1998** – “Energieumsätze benthischer Filtrierer der Potter Cove (King George Island, Antarktis)“, von Jens Kowalke.
- Heft-Nr. 287/1998** – “Scientific Cooperation in the Russian Arctic: Research from the Barents Sea up to the Laptev Sea“, edited by Eike Rachor.

- Heft-Nr. 288/1998** – "Alfred Wegener. Kommentiertes Verzeichnis der schriftlichen Dokumente seines Lebens und Wirkens", von Ulrich Wutzke.
- Heft-Nr. 289/1998** – "Retrieval of Atmospheric Water Vapor Content in Polar Regions Using Spaceborne Microwave Radiometry", by Jungang Miao.
- Heft-Nr. 290/1998** – "Strukturelle Entwicklung und Petrogenese des nördlichen Kristallingürtels der Shackleton Range Antarktis: Proterozoische und Ross-orogene Krustendynamik am Rand des Ostantarktischen Kratons", von Axel Brommer.
- Heft-Nr. 291/1998** – "Dynamik des arktischen Meereises - Validierung verschiedener Rheologieansätze für die Anwendung in Klimamodellen", von Martin Kreyscher.
- Heft-Nr. 292/1998** – "Anthropogene organische Spurenstoffe im Arktischen Ozean. Untersuchungen chlorierter Biphenyle und Pestizide in der Laptevsee, technische und methodische Entwicklungen zur Probenahme in der Arktis und zur Spurenstoffanalyse", von Sven Utschakovski.
- Heft-Nr. 293/1998** – "Rekonstruktion der spätquartären Klima- und Umweltgeschichte der Schirmacher Oase und des Wohlthat Massivs (Ostantarktika)", von Markus Julius Schwab.
- Heft-Nr. 294/1998** – "Besiedlungsmuster der benthischen Makrofauna auf dem ostgrönländischen Kontinentalhang", von Klaus Schnack.
- Heft-Nr. 295/1998** – "Gehäuseuntersuchungen an planktischen Foraminiferen hoher Breiten: Hinweise auf Umweltveränderungen während der letzten 140.000 Jahre", von Harald Hommers.
- Heft-Nr. 296/1998** – "Scientific Cruise Report of the Arctic Expedition ARK-XIII/1 of RV 'Polarstern' in 1997", edited by Michael Spindler, Wilhelm Hagen and Dorothea Stübing.
- Heft-Nr. 297/1998** – "Radiometrische Messungen im arktischen Ozean - Vergleich von Theorie und Experiment", von Klaus-Peter Johnsen.
- Heft-Nr. 298/1998** – "Patterns and Controls of CO<sub>2</sub> Fluxes in Wet Tundra Types of the Taimyr Peninsula, Siberia - the Contribution of Soils and Mosses" by Martin Sommerkorn.
- Heft-Nr. 299/1998** – "The Potter Cove coastal ecosystem, Antarctica. Synopsis of research performed within the frame of the Argentinean-German Cooperation at the Dallmann Laboratory and Jubany Station (King George Island, Antarctic: 1991-1997)", by Christian Wiencke, Gustavo Ferreyra, Wolf Arntz & Carlos Rinaldi.
- Heft-Nr. 300/1999** – "The Kara Sea Expedition of RV 'Akademik Boris Petrov' 1997: First results of a Joint Russian-German Pilot Study", edited by Jens Matthiessen, Oleg V. Stepanets, Ruediger Stein, Dieter K. Fütterer, and Eric M. Galimov.
- Heft-Nr. 301/1999** – "The Expedition ANTARKTIS XV/3 (EASIZ II)", edited by Wolf E. Arntz and Julian Gutt.
- Heft-Nr. 302/1999** – "Sterole im herbstlichen Weddellmeer (Antarktis): Großräumige Verteilung, Vorkommen und Umsatz", von Anneke Mühlebach.
- Heft-Nr. 303/1999** – "Polare stratosphärische Wolken: Lidar-Beobachtungen, Charakterisierung von Entstehung und Entwicklung", von Jens Biele.
- Heft-Nr. 304/1999** – "Spätquartäre Paläoumweltbedingungen am nördlichen Kontinentalrand der Barents- und Kara-See. Eine Multi-Parameter-Analyse", von Jochen Knies.
- Heft-Nr. 305/1999** – "Arctic Radiation and Turbulence Interaction Study (ARTIST)", by Jörg Hartmann, Frank Albers, Stefania Argentini, Axel Bocher, Ubaldo Bonafé, Wolfgang Cohrs, Alessandro Conidi, Dietmar Freese, Teodoro Georgiadis, Alessandro Ippoliti, Lars Kaleschke, Christof Lüpkes, Uwe Maixner, Giangiuseppe Mastrantonio, Fabrizio Ravegnan, Andreas Reuter, Giuliano Trivellone and Angelo Viola.
- Heft-Nr. 306/1999** – "German-Russian Cooperation: Biogeographic and biostratigraphic investigations on selected sediment cores from the Eurasian continental margin and marginal seas to analyze the Late Quaternary climatic variability", edited by Robert F. Spielhagen, Max S. Barash, Gennady I. Ivanov, and Jörn Thiede.
- Heft-Nr. 307/1999** – "Struktur und Kohlenstoffbedarf des Makrobenthos am Kontinentalhang Ostgrönlands", von Dan Seiler.
- Heft-Nr. 308/1999** – "ARCTIC '98: The Expedition ARK-XIV/1a of RV 'Polarstern' in 1998", edited by Wilfried Jokat.
- Heft-Nr. 309/1999** – "Variabilität der arktischen Ozonschicht: Analyse und Interpretation bodengebundener Millimeterwellenmessungen", von Björn-Martin Sinnhuber.
- Heft-Nr. 310/1999** – "Rekonstruktion von Meereisdrift und terrigenem Sedimenteintrag im Spätquartär: Schwermineralassoziationen in Sedimenten des Laptev-See-Kontinentalrandes und des zentralen Arktischen Ozeans", von Marion Behrends.
- Heft-Nr. 311/1999** – "Parameterisierung atmosphärischer Grenzschichtprozesse in einem regionalen Klimamodell der Arktis", von Christoph Abegg.
- Heft-Nr. 312/1999** – "Solare und terrestrische Strahlungswechselwirkung zwischen arktischen Eisflächen und Wolken", von Dietmar Freese.
- Heft-Nr. 313/1999** – "Snow accumulation on Ekströmsen, Antarctica", by Elisabeth Schlosser, Hans Oerter and Wolfgang Graf.
- Heft-Nr. 314/1999** – "Die Expedition ANTARKTIS XV/4 des Forschungsschiffes 'Polarstern' 1998", herausgegeben von Eberhard Fahrbach.
- Heft-Nr. 315/1999** – "Expeditions in Siberia in 1998", edited by Volker Rachold.
- Heft-Nr. 316/1999** – "Die postglaziale Sedimentationsgeschichte der Laptevsee: schwermineralogische und sedimentpetrographische Untersuchungen", von Bernhard Peregovich.
- Heft-Nr. 317/1999** – "Adaptation an niedrige Temperaturen: Lipide in Eisdiatomeen", von Heidi Lehmal.

**Heft-Nr. 318/1999** – “Effiziente parallele Lösungsverfahren für elliptische partielle Differentialgleichungen in der numerischen Ozeanmodellierung”, von Natalja Rakowsky.

**Heft-Nr. 319/1999** – “The Ecology of Arctic Deep-Sea Copepods (Euchaetidae and Aetideidae). Aspects of their Distribution, Trophodynamics and Effect on the Carbon Flux”, by Holger Auel.

**Heft-Nr. 320/1999** – “Modellstudien zur arktischen stratosphärischen Chemie im Vergleich mit Meßdaten”, von Veronika Eyring.

\* vergriffen / out of print.

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