

Entwicklung und Anwendung eines photochemischen
schräge Säulen Modell-Paketes zur Interpretation von
DOAS-Daten atmosphärischer Spurengase.

Richard Mueller
Institut für Umweltphysik, Universität Bremen

22. Mai 2001

DANKSAGUNG:

Diese Dissertation entstand am Institut für Umweltphysik der Universität Bremen unter der wissenschaftlichen Leitung von Prof. J.P. Burrows und Dr. H. Bovensmann. Bei Ihnen möchte ich mich für die guten Rahmenbedingungen, die Betreuung bei der Bearbeitung des Themas, und die inhaltlichen Diskussionen bedanken.

Bei Heinrich Bovensmann möchte ich mich für sein Vertrauen und die freundschaftliche Atmosphäre bedanken, sowie für die kooperative und konstruktive Art mit der er die BRAPHO Gruppe geleitet hat.

Prof. O. Schrems vom Alfred-Wegener-Institut (AWI) in Bremerhaven danke ich für die bereitwillige Übernahme des Koreferates.

Für die Entwicklungsarbeit an der 0d-Version von BRAPHO möchte ich mich bei Jörg Trentmann und Veronika Eyring bedanken.

Bei Ihnen bedanke ich mich zudem für die schöne angenehme Atmosphäre während unserer gemeinsamen Zeit und die herzliche Aufnahme in die BRAPHO Gruppe. Weiterhin möchte ich Ihnen für die Unterstützung bei der Einarbeitung in das Modell BRAPHO danken, und für die netten gemeinsamen Stunden außerhalb der Arbeitszeit.

Bedanken möchte ich mich auch bei Bjorn-Martin Sinnhuber für die kooperative Zusammenarbeit bei der Studie zum Ozon in der mittleren Stratosphäre.

Folkard Wittrock danke ich für die Bereitstellung der DOAS-Bodendaten in Ny-Alesund und die gute Zusammenarbeit u.a. beim Verfassen des IO-Papers.

Andreas Richter möchte ich für die Bereitstellung der GOME-Daten und der DOAS-Bodendaten in Bremen danken. Marco Bruns danke ich für die Vorarbeiten zur BrO-Studie.

Bedanken möchte ich mich auch bei Alexej Rozanov und Johannes Kaiser für die Unterstützung bei der Einarbeitung und später bei der Arbeit mit dem Modell CDIPI bzw. SCIARAY.

Einen herzlichen Dank auch an Sabine und Birgit für die Unterstützung in allen "verwaltungstechnischen Fragen und ihre Hilfsbereitschaft. Ohne Sie wäre das Institut menschlich um einiges ärmer.

Bei meiner WG für die Übernahme der Spülarbeiten und die angenehme Atmosphäre. Bei meinem Sohn Bela möchte ich mich für den Streß der letzten Wochen und die damit verbundene Vernachlässigung entschuldigen. Mein Dank gilt in diesem Zusammenhang Kirsten, die in meiner geistigen und körperlichen Abwesenheit Bela betreut hat.

Christine und Anja danke ich für die netten Kneipenstunden und die anregenden Diskussionen.

ABSTRACT

Besides measurements of atmospheric trace gases and laboratory studies of chemical reactions, modelling has been recognised to be of increasing importance to improve our knowledge of the atmosphere and the capabilities of photochemical models. In this work DOAS measurements, which yield the integrated absorber densities along the light paths (=SCD), have been used to improve our knowledge of stratospheric chemistry. The interpretation of this data is complicated by the fast diurnal variation of the measured species and the slant path geometry. The light arriving at the detector has not travelled all the same path through the atmosphere and the solar zenith angle (SZA) varies along the rays to the sun.

As a consequence an appropriate model is necessary to interpret such measurements. Within this work the photochemical model BRAPHO¹ has been further developed to a 1-dimensional model. This 1-dimensional model has been optimised and coupled to radiative transfer models. With the resulting model package SLACO it is possible to simulate SCD in full spherical geometry considering higher scatter orders than single scattering. This model-package has been verified to be sufficient for a appropriate modelling of SCD/DSCD.

Within this work an IO DSCD data set resulting from ground based DOAS-measurements at Ny-Alesund (Spitsbergen, 79°N, 12°E) in spring 1997 has been analysed in detail, using the developed SLACO model. It has been shown that a significant amount of IO in a range of 0.65 to 0.8 (± 0.2) pptv is present in the stratosphere above Spitsbergen. Moreover it has been shown that such amounts of stratospheric IO lead to an additional Ozone loss in the range of 10 % in cold winters. For the first time it was possible to demonstrate that IO is present in the stratosphere in significant amounts. GOME² measurements and ground based measurements of BrO SCD are compared with simulations for the 19-21 March 1997 at Ny-Alesund and for the 03-05 March 1997 at Bremen .

The used JPL97 standard chemistry leads to great discrepancies between the ground based data and the modelled SCD above Bremen in the morning. The observed discrepancies can be reduced, if the new kinetic data for the BrONO₂ hydrolysis and the HOBr photolysis are used, which lead to a faster rate of this reactions, and if the reaction O+BrONO₂ is considered. But with the new chemistry the agreement between modelled and measured SCD get worse above Ny-Alesund compared to the results of JPL97 standard chemistry. In order to answer the question, if the new chemistry leads to a consistent improvement, the effect of tropospheric BrO was considered. Based on the comparison between GOME measurements and model calculations for the period described above the tropospheric BrO amounts was estimated to be in the range of 2.5 pptv above Ny-Alesund and 1.75 pptv above Bremen. Considering the estimated tropospheric BrO mixing ratios, it was possible to work out that a consistent agreement between modelled SCD and ground based data at Ny-Alesund as well as in mid-latitudes is only possible, if the new chemistry instead of the JPL97 standard chemistry is used.

In an additional study measurements of mid-stratospheric Arctic ozone are compared with BRAPHO calculations. The measurements obtained at Spitsbergen (79°N, 12°E) by ground based millimeter-wave radiometry exhibit large day to day variability as well as periods with low ozone. With the BRAPHO calculations it was possible to work out that the observed ozone behaviour was due to 'dynamically controlled photochemistry'. This means that the evolution of the ozone volume mixing ratio (VMR) is mainly controlled by the atmospheric dynamics, in particular the solar zenith angle (SZA) the air parcel has experienced.

¹BRemens Atmospheric PHOtochemical model

²Global Ozone Monitoring Experiment

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung - Motivation	5
2	Chemie und Physik der Atmosphäre	7
2.1	Die vertikale Struktur der Atmosphäre	7
2.2	Meteorologische Grundbegriffe	9
2.2.1	Potentielle Temperatur	9
2.2.2	Luftpakete und Trajektorien	9
2.2.3	Polarer Vortex	10
2.3	Stratosphärische Chemie	11
2.3.1	Ozonzyklen	11
2.3.2	Katalytische Zyklen	12
2.3.3	Katalytische Puffer	13
2.3.4	Heterogene Chemie	14
2.3.5	Entstehung und Phase von stratosphärischen Aerosolen	16
2.3.6	Polare Stratosphärische Wolken	16
3	Photochemische Modelle der Atmosphäre	19
3.1	Grundlagen - Einleitung	19
3.2	Dynamik	19
3.3	Photochemie	20
3.4	Bi- und Trimolekulare Reaktionen	21
3.4.1	Bimolekulare Reaktionen	21
3.4.2	Trimolekulare Reaktionen	22
3.5	Bestimmung der Photolysefrequenzen	23
3.6	Heterogene Chemie	24
3.6.1	Ratenkoeffizienten an flüssigen Aerosolen	24
3.6.2	Ratenkoeffizienten an festen Aerosolen	26
4	Das photochemische Modell BRAPHO	28
4.1	Überblick	28
4.2	Aufbau von BRAPHO	28
4.2.1	Das Verwaltungspaket ASAD	28
4.2.2	Das Photolyse-Modell - PHOTOGT	29
4.2.3	Das heterogene Modell MPI-HET	32
4.2.4	Die Module zur Berechnung der trimolekularen und bimolekularen Ratenkoeffizienten	32
4.3	Weiterentwicklung	33
4.4	OFP-Modellvergleich - Verifikation	33

5	Ozon in der mittleren Stratosphäre	39
5.1	Einleitung - Motivation	39
5.2	Die Meßdaten	39
5.3	BRAPHO-Modellrechnungen	40
5.4	Sensitivitäts-Studien	42
5.5	Analyse und Diskussion	43
5.6	Zusammenfassung und Schlußfolgerung	44
6	Das schräge Säulen Modell SLACO	45
6.1	DOAS-Daten	45
6.1.1	Bestimmung der schrägen Säulen	45
6.2	Charakteristika und Meßgeometrie der DOAS-Messungen	48
6.3	Das Modellpaket SLACO	50
6.3.1	Die SLACO-Mond-Okkultationsversion	53
6.3.2	Koppelung mit GOMETRAN	54
7	Effekt verschiedener Näherungen im Strahlungstransfer auf die Berechnung der SCD	56
7.1	Die Strahlungstransfer-Modelle	58
7.1.1	Das Strahlungstransfermodell SCIARAY	58
7.1.2	Die sphärische Version von GOMETRAN - CDIPI	58
7.1.3	Die pseudo-sphärische Version von GOMETRAN	59
7.1.4	Die Äquivalenz der verschiedenen Formeln zur SCD Berechnung	59
7.2	Vergleichs-Studien	60
7.2.1	Initialisierung und Standardbedingungen	60
7.2.2	Der Effekt der Mehrfachstreuung	61
7.2.3	Einfluß der sphärischen Geometrie	65
7.2.4	Einfluß der Brechung	67
8	Analyse der IO-DOAS-Messungen über Spitzbergen	69
8.1	Einleitung	69
8.2	IO-DOAS-Messungen	70
8.3	Interpretation der IO-DOAS-Messungen	71
8.4	Vergleich mit früheren IO-Studien	75
8.5	Einfluß von IO auf den Ozonabbau	76
8.6	Zusammenfassung	77
9	Konsistente Interpretation von bodengebundenen und GOME BrO-DOAS-Daten	79
9.1	Einführung	79
9.2	Die stratosphärische Bromchemie	79
9.3	Modellstudien zur Interpretation der Bromchemie	81
9.3.1	Vergleich simulierter und beobachteter SCD für bodengebundene Daten mit rein stratosphärischen Profilen	82
9.3.2	Sonstige Einflußfaktoren auf die Berechnung der SCD	90
9.3.3	BrO Profile mit troposphärischen BrO Anteilen	90
9.3.4	Vergleich zwischen BrO-DOAS-Bodendaten und Modellrechnungen unter Berücksichtigung von troposphärischem BrO	92
9.3.5	Zusammenfassung und Diskussion	94
9.3.6	Einordnung der Ergebnisse	95

10 Zusammenfassung der Arbeit	98
11 Anhang	100
11.1 Bedeutung häufig verwendeter Abkürzungen:	100
11.2 Ergänzungen zur Bromchemie-Studie	101
11.3 Die implementierte Chemie	102

Kapitel 1

Einleitung - Motivation

Die Ozonschicht der Erdatmosphäre befindet sich in etwa 20-30 km Höhe. Sie schützt die Lebensformen auf der Erde vor der energiereichen Ultra-Violetten Strahlung. Darüber hinaus wirkt die Absorption der Sonnenstrahlung durch die Ozonschicht auf die Temperaturverteilung in Atmosphäre. Eine Ausdünnung der Ozonschicht hat also nicht nur eine Zunahme der für alle lebenden Organismen schädlichen UV-Strahlung zur Folge, sondern auch Auswirkungen auf das Klima der Erde. Bis heute läßt sich eine erhebliche Ausdünnung der stratosphärischen Ozonschicht im späten polaren Winter bzw. zu Beginn des Frühlings beobachten. Dieses Phänomen, als Ozonloch bezeichnet, ist im wesentlichen auf steigende Emissionen anthropogener Spurengase wie FCKWs (Fluor-Chlor-Kohlen-Wasserstoffe), Halone und Methylbromid zurückzuführen. Auch in mittleren Breiten sind Tendenzen einer ausdünnenden Ozonschicht zu erkennen. Die Mechanismen, welche zum Abbau des stratosphärischen Ozons in polaren Regionen führen, sind heute in ihren Grundlagen verstanden.

Allerdings ist trotz umfangreicher Forschungsarbeiten, die enorm zur Verbesserung des Verständnisses atmosphärischer Prozesse beigetragen hat, weder die saisonale Variabilität noch die Quantität des Ozon-Abbaus im arktischen Vortex im Detail verstanden. [Woyke, 1998] und [Becker, 1999] Auch der Anteil chemischer Prozesse auf die Ozonänderung in mittleren Breiten ist noch mit großen Unsicherheiten behaftet. Insbesondere die hohe Variabilität der atmosphärischen Dynamik auf der Nordhalbkugel erschwert sowohl die experimentelle Bestimmung der Ozonabbauraten als auch die Simulation mit atmosphärischen Modellen.

Kurzlebige Halogenoxide wie z.B: BrO und OCIO spielen eine wesentliche Rolle im Ozonabbau bzw. dienen als Indikator für erhöhte Chloraktivierung. Das Verständnis ihrer Chemie stellt daher eine Schlüsselfunktion im Verständnis des chemischen Ozonabbaus dar. Messungen von Halogen-Substanzen stellen daher eine wichtige Grundlage zur Überprüfung und Weiterentwicklung unseres Verständnisses der stratosphärischen Ozonchemie dar.

Mit der Differentiellen-Optischen-Absorptions-Spektroskopie (DOAS) ist es möglich kurzlebige photoaktive Schlüssel-Substanzen, wie z.B: BrO, NO₂ und OCIO operational zu messen. DOAS-Messungen können sowohl vom Boden als auch vom Satelliten aus durchgeführt werden. In beiden Fällen werden schräge Säulen, d.h. die integrierten Absorberdichten entlang des Lichtweges, ermittelt.

Sonnensynchrone Satelliten-Meßinstrumente wie GOME liefern wichtige Informationen über die globale Verteilung atmosphärische Substanzen, haben allerdings den Nachteil, daß keine Tagesgänge über einem bestimmten Ort ermittelt werden, was die datengestützte Interpretation chemischer Prozesse erschwert.

Bodengestützte DOAS-Messungen liefern Tagesgänge da sie zeitliche Änderungen über einem

Meßstandort aufnehmen. Solche Messungen erleichtern die datengestützte Interpretation chemischer Prozesse und beinhalten wichtige Informationen über die Variation der chemischen Substanzen in Abhängigkeit vom Sonnenzenitwinkel (SZW), woraus sich beispielsweise auch auf die Verteilung der Nachtreservoirs schließen läßt.

Sie sind daher sehr nützlich um unser bisheriges Verständnis photochemischer atmosphärischer Prozesse zu testen und weiterzuentwickeln, siehe Kapitel 8 und 9.

Modelle erlauben die Interpretation von SCD und stellen gleichzeitig ein Bindeglied zwischen DOAS Satelliten- und Bodenmessungen dar. Sie ermöglichen es daher die Informationen beider Meßgeometrien in einer synergetischen Art und Weise zu nutzen, siehe Kapitel 9.

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit war es, das bisherige Verständnis atmosphärischer Prozesse anhand der Interpretation von DOAS-Daten kurzlebiger Halogenoxide zu prüfen und gegebenenfalls zu verbessern.

Allerdings ist die Interpretation dieser Daten aufgrund der schrägen Säulen Geometrie der DOAS-Messungen und der kurzen Lebenszeit der chemischen Substanzen problematisch und bedarf eines angemessenen Modells. Zur Interpretation der DOAS-Daten war daher die Entwicklung eines angemessenen schrägen Säulen Modells eine notwendige Grundlage. Grundlage der Entwicklung des schrägen Säulen Modells wiederum war die Weiterentwicklung des photochemischen Modells BRAPHO.

In Kapitel 2 werden allgemeine Grundbegriffe und Erkenntnisse der Atmosphärenchemie- und Physik dargelegt. Sie haben den Zweck einen allgemeinen Überblick über das Thema zu ermöglichen und sollen zugleich als Grundlage für das bessere Verständnis der nachfolgenden Kapitel dienen.

In Kapitel 3 werden photochemische Modelle der Atmosphäre beschrieben. Dies soll dem besseren Verständnis des in Kapitel 4 beschriebenen photochemischen Modells BRAPHO dienen. Daher ist die Auswahl und Gewichtung der diskutierten photochemischen Modelle auf die Bedürfnisse der BRAPHO Beschreibung abgestimmt.

In Kapitel 4 folgt die eigentliche Beschreibung des Modells BRAPHO. Im Rahmen dieses Kapitels wird auch der OFP-Modellvergleich diskutiert, an dem das Modell BRAPHO partizipierte.

In Kapitel 5 schließt sich die Interpretation von RAM O₃-Daten in der mittleren Stratosphäre an. Eine Studie die eine typische Anwendung für ein Box-Trajektorien Modell darstellt.

In Kapitel 6 schließlich wird das schräge Säulen Modell-Paket erläutert, welches eine notwendige Grundlage für eine angemessene Interpretation der DOAS-Daten ist.

In Kapitel 7 der Effekt verschiedener Näherungen im Strahlungstransfer auf die SCD Berechnung diskutiert und der Anwendungsbereich verschiedener Modell-Typen zur Berechnung von SCD diskutiert.

In Kapitel 8 wird das Schräge Säulen Paket dazu verwendet IO SCD Messungen zu interpretieren. Im Kapitel 8 schließt sich eine Diskussion der Möglichkeiten und Grenzen der Interpretation der Bromchemie mittels der Modellierung von SCD an.

Die Einordnung dieser Arbeit im Bezug zu bisherigen Forschungsarbeiten wird in den entsprechenden Kapiteln geleistet.

Kapitel 2

Chemie und Physik der Atmosphäre

Im folgenden Kapitel werden Grundlagen der Chemie und Physik der Atmosphäre dargelegt. Zuerst werden der Aufbau der Atmosphäre sowie meteorologische Grundbegriffe erklärt. Daran schließt sich die Darstellung wesentlicher physikalischer und chemischer Prozesse an, die von allgemeiner Bedeutung für das Verständnis der stratosphärischen Chemie bzw. für das Verständnis der nachfolgenden Kapitel ist.

2.1 Die vertikale Struktur der Atmosphäre

Im Bereich der Atmosphärenchemie wird die Atmosphäre üblicherweise in vier Hauptbereiche eingeteilt, die sich hinsichtlich ihrer typischen physikalisch-chemischen Funktionen unterscheiden und charakteristische Unterschiede im Temperaturverlauf aufweisen. Von 0 bis ca. 10 km erstreckt sich die Troposphäre, in der die Temperatur in etwa linear abnimmt. Von ca. 10 km bis 50 km schließt sich die Stratosphäre an, in der im Gegensatz zur Troposphäre die Temperatur wieder zunimmt. Darüber erstreckt sich die Mesosphäre, in der die Temperatur wie in der Troposphäre einen negativen Gradienten aufweist. Über der Mesosphäre befindet sich die Thermosphäre, die wiederum einen positiven Temperaturgradienten aufweist.

Die genannten Höhenunterteilungen sind nicht starr, sondern variieren saisonal und regional. Die genannten Hauptbereiche wiederum können hinsichtlich spezifischer Charakteristika nochmals unterteilt werden. Zum Beispiel wird die Troposphäre, aufgrund charakteristischer Unterschiede in der Turbulenz, in die freie Troposphäre und die Grenzschicht unterteilt.

Der Temperaturverlauf der Atmosphäre ist durch mehrere Prozesse bestimmt. Wie bereits erwähnt, nimmt die Temperatur in der Troposphäre mit steigender Höhe ab. Während die UV-Strahlung weitgehend von der Ozonschicht absorbiert wird, kann im Wellenlängenfenster zwischen 400-800 nm solare Strahlung bis zum Erdboden vordringen und diesen erwärmen. Der Erdboden strahlt wiederum längerwellige Strahlung ab und gibt somit Wärme an die Luft ab. Die erwärmte Luft steigt (durch konvektive Prozesse) nach oben, wo sie sich ausdehnt und daher abkühlt. Je nach Wetterlage schwankt der Temperaturgradient zwischen -5 und -10 Kelvin.

Das Temperaturprofil der Stratosphäre ist dagegen im wesentlichen durch die Absorption der UV-Strahlung von Ozon bestimmt. Ozon absorbiert UV-Strahlung im Bereich zwischen 200 und 320 nm, in den sogenannten Hartley-Huggins-Banden. Die durch die O_3 -Absorption bedingte Erwärmung der Stratosphäre steht der Abstrahlung thermischer Strahlung im wesentlichen durch CO_2 , Wasserdampf und die Ozon-Banden im Infraroten gegenüber.

Die Schicht, in der sich die meisten Ozon-Moleküle pro cm^3 befinden, wird Ozon-Schicht genannt. Obgleich sich diese Schicht bei ca. 22 km befindet, findet man die höchsten mit der Absorption

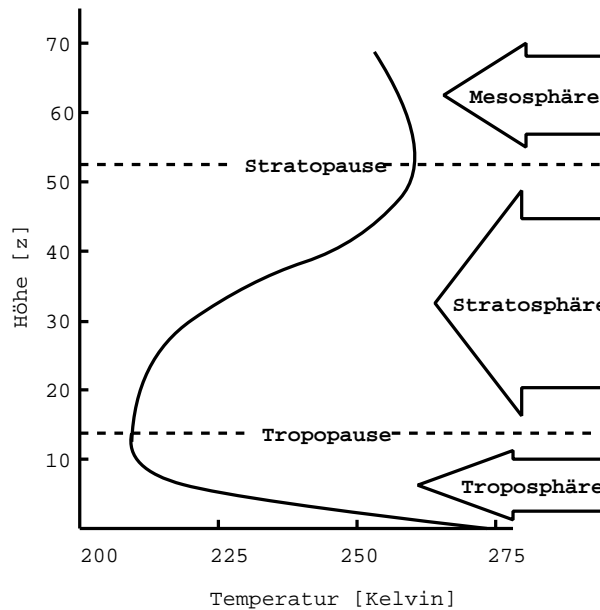


Abbildung 2.1: Idealisierter Temperaturverlauf mit der Höhe und die damit assoziierte Einteilung der Atmosphäre.

von UV-Strahlung assoziierten Temperaturen in der Nähe der Stratopause, wo sie 273 Kelvin erreichen können. In der Stratopause ist die Dichte der Luft so gering, daß schon kleine Mengen an absorbierter UV-Strahlung eine großen Anstieg der Temperatur bedingen können.

Darüber, in circa 50 km Höhe, schließt sich die Mesosphäre an, in der die Temperatur bis zur Mesopause in ca. 80 km Höhe wieder auf einen Wert von -100 Grad Celsius absinkt. In diesem Bereich ist nicht mehr genügend Ozon vorhanden um der Strahlungskühlung im Infraroten entgegenzutreten.

Darüber schließt sich die Thermosphäre an, in der die solare Strahlung von den Hauptbestandteilen der Luft (O_2 und N_2) absorbiert wird, was eine Erwärmung zur Folge hat.

Im Prinzip ist der Temperaturverlauf oberhalb der Troposphäre also durch das Gleichgewicht zwischen Erwärmung durch Absorption von kurzwelliger Sonnenstrahlung und Kühlung durch Abstrahlung im längerwelligen Bereich charakterisiert. Dieses Gleichgewicht ist wiederum von der Teilchendichte der absorbierenden Substanz und der in dem entsprechenden Wellenlängenbereich ankommenden Strahlung determiniert. Die sehr kurzwellige Strahlung, welche in der Lage ist O_2 und N_2 zu spalten, wird bereits in der Thermosphäre absorbiert, während die UV-Strahlung noch bis zur Ozonschicht vordringen kann. Sie wird vorher zwar durch Absorption abgeschwächt, aufgrund der geringen Teilchendichten von Ozon in der oberen Stratosphäre gelangt jedoch noch viel UV-Strahlung in die untere Stratosphäre, wo sie dann durch die nun beträchtliche Anzahl von Ozonmolekülen fast vollständig absorbiert wird. In der Troposphäre kommt neben der Absorption und Emission von Strahlung durch die Lufthülle noch die des Erdbodens hinzu. Das Gleichgewicht zwischen absorbierter, reflektierter und emittierter Strahlung des Erdbodens ist von dessen Boden-Albedo, d.h der Beschaffenheit der Bodenoberfläche abhängig. Neben Strahlungseffekten macht sich dort auch der Wärmetransport per Konvektion oder durch Phasenänderungen des Wasserdampfes auf den Temperaturverlauf bemerkbar.

Der Druck der Atmosphäre nimmt mit steigender Höhe exponentiell ab. Die barometrische Höhen-

formel stellt diesen Zusammenhang formal dar.

$$p = p_0 \cdot \exp\left(-\int (1/H(z)) dz\right) \quad (2.1)$$

Hierbei ist p der Druck, p_0 der Druck am Erdboden und H die Höhe über dem Erdboden.

2.2 Meteorologische Grundbegriffe

Im folgenden Unterkapitel werden meteorologische Begriffe näher erläutert die für diese Arbeit von zentraler Bedeutung sind. Für eine allgemeine Einführung in die Meteorologie sei auf die Bücher [Roedel, 1994] und [Pichler, 1984] verwiesen.

2.2.1 Potentielle Temperatur

Die potentielle Temperatur ist definiert als die Temperatur, die ein Luftpaket einnehmen würde, wenn es adiabatisch, d.h ohne Wärmeaustausch mit seiner Umgebung, auf den Normaldruck p_0 komprimiert würde. Formal wird die potentielle Temperatur durch die folgende Gleichung definiert.

$$\sigma = T \cdot (p_0/p)^\kappa \quad (2.2)$$

$$\text{mit} \quad \kappa = R/c_v$$

Hierbei ist T die Temperatur, p der Druck, R die Gaskonstante und c_v die spezifische Wärme bei konstanten Volumen.

Durch adiabatische Prozesse ändert sich die potentielle Temperatur einer Luftmasse also nicht, sondern nur die Temperatur und der Druck.

Für viele in der Stratosphäre relevanten Problemstellungen können die diabatischen Prozesse im Zeitrahmen von einigen Tagen vernachlässigt werden. Daher kann die potentielle Temperatur als temporäre Erhaltungsgröße angesehen werden. Sie wird u.a deshalb oft als Höhenkoordinate in der Stratosphäre verwendet. Flächen gleicher potentieller Temperatur werden als **Isentropen** bezeichnet.

2.2.2 Luftpakete und Trajektorien

Die Verteilung der verschiedenen Spurengase in der Stratosphäre wird nicht nur durch chemische Prozesse, sondern auch durch Transportprozesse bestimmt. Letzteren wird in vielen Modell-Studien dadurch implizit Rechnung getragen, indem die chemische Änderung eines Luftpaketes entlang einer vorgegebenen Bahn, der sogenannten Trajektorie, betrachtet wird. Bei dem Konzept des Luftpaketes geht man davon aus, daß der Luftaustausch mit der Umgebung vernachlässigt werden kann. Die für den Ablauf der chemischen Reaktionen relevanten Parameter Druck, Temperatur und Sonnenzenitwinkel werden dem Modell, entsprechend dem Verlauf der Trajektorie, als Eingabeparameter übergeben. Lediglich turbulente Mischung und molekulare Diffusion werden dabei nicht berücksichtigt.

Für Substanzen bei denen die photochemische Lebensdauer, klein gegenüber der durch diffuse bzw. turbulente Prozesse bedingten Lebensdauer ist, können turbulente Mischung und molekulare Diffusion vernachlässigt werden [Brasseur and Solomon, 1995]. Dies ist in der Stratosphäre im

allgemeinen für alle Substanzen der Fall die keine Tracer sind [Brasseur and Solomon, 1995]¹. Aber auch für Tracer ist die Zeitkonstante für advektiven Transport wesentlich kleiner als für Diffusion und Turbulenz [Brasseur and Solomon, 1995], so daß zumindest im Zeitrahmen von 10-20 Tagen auch in diesem Fall turbulente Mischung und molekulare Diffusion in guter Näherung vernachlässigbar sind.

Im polaren Vortex sinken die Luftmassen allerdings bedingt durch diabatisches Abkühlen ab. Da dieser Prozeß aber relativ langsam stattfindet, kann er in einem Zeitrahmen von circa 10 Tagen im allgemeinen vernachlässigt werden [Morris et al., 1995] und [Sparling et al., 1995]. Typische diabatische Kühlungsraten von 0.5 K/Tag in der unteren Stratosphäre innerhalb des Polarwirbels [Sinnhuber, 1999] haben einen vertikalen Versatz der Luftmassen von etwa 20 Meter pro Tag zur Folge.

Die potentielle Temperatur kann daher in diesem Zeitrahmen näherungsweise als Erhaltungsgröße angesehen, und die Trajektorien auf Isentropen berechnet werden.

Das Konzept der Trajektorien hat sich innerhalb der Atmosphärenforschung für Fallstudien im Zeitrahmen von 10 Tagen bewährt. Durch den Ansatz des Luftpaketes werden die reinen Transportprozesse von der dynamisch induzierten Photochemie entkoppelt, was eine bessere Analyse der photochemischen Prozesse ermöglicht, allerdings wird eine Initialisierung mit Daten aus "großskaligen" 2d oder 3d Modellen notwendig.

2.2.3 Polarer Vortex

Eine besondere meteorologische Situation stellt sich im polaren Winter ein. Mit dem Nachlassen der Sonneneinstrahlung im Herbst kühlt sich die Luft im Polargebiet ab. Es bildet sich ein stratosphärisches Tiefdruckgebiet aus, welches von einer ausgeprägten Westwindströmung umschlossen wird. Dieser sogenannte "Polar Night Jet" stellt eine Transportbarriere in dem Sinne dar, daß die Luft im polaren Vortex während des Winters weitgehend isoliert ist. Es finden zwar horizontale Austauschprozesse über den Vortexrand statt, diese sind aber relativ gering. [Waupen et al., 1997] berichtet für den antarktischen Vortex, daß pro Tag etwa 0.24 % der totalen Menge an Spurengase durch quasi-horizontalen Austausch über die Vortexgrenze transportiert werden.

Das durch das Strahlungsgleichgewicht bedingte diabatische Absinken² der Luftmassen im Polarwirbel wird zusätzlich durch den Einfluß der Wellenaktivität in der gesamten extratropischen Stratosphäre verstärkt. Wellen, die von der Troposphäre in die Stratosphäre propagieren und dort brechen, stellen eine Impulskopplung zwischen beiden Atmosphären-Bereichen dar. Dadurch wird die Westwindströmung abgebremst und unter Einfluß der Erdrotation entsteht ein polwärts gerichteter Fluß [Holton et al., 1995]. Auf diese Weise werden Luftmassen aus äquatornahen Gebieten in die Polarregionen transportiert. Dort ergibt sich eine Abwärtsbewegung durch die die Luft komprimiert und erwärmt wird, was einem Erreichen des Strahlungsgleichgewicht, und dem damit verbundenen Abkühlen, entgegen wirkt. Die Wellenaktivität ist aufgrund der Verteilung der Landmassen in der Nordhemisphäre stärker ausgeprägt als in der Südhemisphäre. Die Luftmassen im antarktischen Polargebiet sind also dem Strahlungsgleichgewicht näher und es werden daher geringere Temperaturen erreicht, als im arktischen Polarwirbel. Planetare Wellen, die in die Stratosphäre propagieren, können darüberhinaus zu erheblichen Störungen der ansonsten etwa zonal symmetrischen Zirkulation führen. Während einer solchen "Stratosphärenerwärmung" wird der Polarwirbel deformiert

¹Die photochemische Lebensdauer von O₃ ist bsp. 10³ Sekunden in 20 km Höhe während die "diffuse" Lebensdauer 10⁷ ist

²Die Luftmassen kühlen sich durch thermische Abstrahlung ab. Da gleichzeitig keine solare Einstrahlung vorhanden ist führt dies zu einer Netto-Abkühlung der Luftmassen, und als Folge davon zu einem Absinken der Luftmassen.

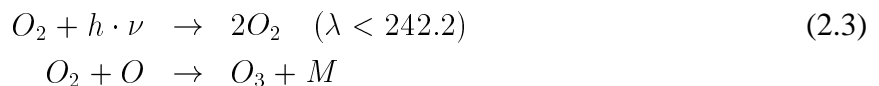
und seine Lage verschiebt sich vom Pol weg. In der Nordhemisphäre kann eine Stratosphären-erwärmung sogar zu einem frühzeitigen Zusammenbruch des Polarwirbels führen. Der arktische Vortex ist im allgemeinen etwas weniger stabil, so daß dort die Temperaturen etwas höher liegen und die Austauschprozesse über den Vortexrand größer sind, als dies beim antarktischen Vortex der Fall ist.

2.3 Stratosphärische Chemie

In diesem Kapitel soll ein kurzer Überblick über die stratosphärische Chemie, sowie das Phänomen des "Ozonlochs" gegeben werden.

2.3.1 Ozonzyklen

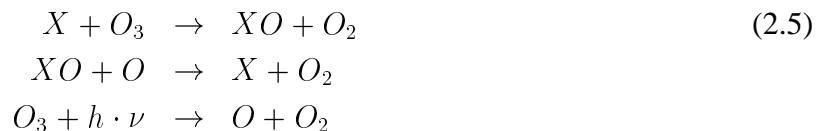
Ursprünglich nahm man an, daß der Ozonhaushalt in der Stratosphäre im wesentlichen durch den sogenannten Chapman Zyklus - dem Gleichgewicht aus Ozonbildung durch Sauerstoffphotolyse (Gln. 2.3) und dem Abbau durch Ozonphotolyse (Gln. 2.4) - bestimmt ist. Die Photolyse von Sauerstoff (Gln. 2.3) ist die einzige Quelle die zur Nettoproduktion von Ozon führt.



Dieser Bildung von Ozon durch Sauerstoffphotolyse gemäß Zyklus 2.3 steht der Abbau von Ozon durch Ozon Photolyse gemäß dem Zyklus 2.4 entgegen.



Die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion $O + O_3$ ist stark temperaturabhängig, da der Ratenkoeffizient proportional zu $\exp(-2060/T)$ ist. Für ein typisches polares Szenario bedingt eine um 5K erhöhte Temperatur einen Anstieg von 18% in der Reaktionsgeschwindigkeit [Grooss, 1996]. Jedoch kann durch den Chapman Zyklus allein der Ozongehalt in der Stratosphäre nicht erklärt werden. Ausgehend von dem Chapman Zyklus müßte sehr viel mehr Ozon in der Stratosphäre sein wie dies tatsächlich der Fall ist. Dies deutet darauf hin, daß es neben dem Zyklus 2.4 noch andere Abbaumechanismen geben muß. Katalytische Abbauzyklen, die prinzipiell Ozon gemäß Gleichung 2.5 abbauen, verschieben dieses Gleichgewicht zugunsten des O_3 -Abbaus und führen zu einer besseren Übereinstimmung mit den beobachteten O_3 -Mengen.



Typische Beispiele für katalytische Substanzen die anstelle von X stehen können sind Chlor -und Bromradikale.

Abhängig von der solaren Einstrahlung, die durch den Sonnenzenitwinkel, den Höhenlevel und die Verteilung der Gase in der Stratosphäre bestimmt ist, verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen Ozonbildung und Ozonverlust.

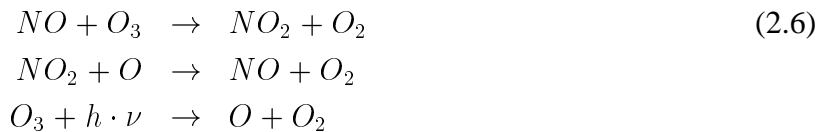
Aufgrund der im Mittel sehr großen Sonneneinstrahlung in den Tropen wird dort das meiste Ozon produziert, während in polaren Regionen im Winter, aufgrund geringer Sonneneinstrahlung, kaum

Ozon gebildet werden kann. Wie ein Blick auf die globale Ozonverteilung verrät, findet sich allerdings in polaren Regionen vielmehr stratosphärisches Ozon als in den Tropen. Dies verdeutlicht, daß der Ozongehalt für einen gegebenen Ort natürlich nicht nur von dem Gleichgewicht der beschriebenen photochemischen Bildungs- und Abbaureaktionen von Ozon bestimmt ist. Vielmehr ist die Konzentration und Verteilung von Ozon in der Atmosphäre neben den photochemischen Prozessen auch durch vertikalen und horizontalen Transport aus anderen Höhen und Breiten bestimmt. Beispielsweise werden große Mengen des in Tropen gebildeten Ozons durch die großskalige meridionale Zirkulation in polare Gebiete transportiert. So daß dort, obgleich wenig O_3 vor Ort produziert wird, doch erheblich Mengen an Ozon vorhanden sind.

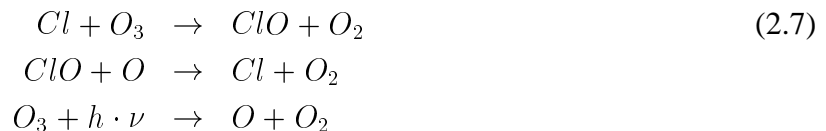
Die katalytischen Abbauzyklen die das Gleichgewicht zwischen Ozonbildung gemäß Gleichungen 2.4 und 2.3 verändern werden im folgenden beschrieben. Ihre Bedeutung hinsichtlich des Abbaus von Ozon variiert in Abhängigkeit der vorliegenden Temperaturen und der Höhe. Eine schöne Übersicht über die Bedeutung der katalytischen Zyklen bezüglich unterschiedlicher Höhenbereiche und Temperaturen ist in [Lary, 1996a] zu finden. Die Bedeutung der Zyklen wird hier nur sehr allgemein bezogen auf ihre Bedeutung in polaren Regionen behandelt. Die darüberhinausgehend für diese Arbeit relevanten photochemischen Prozesse werden in den entsprechenden Kapiteln spezifiziert.

2.3.2 Katalytische Zyklen

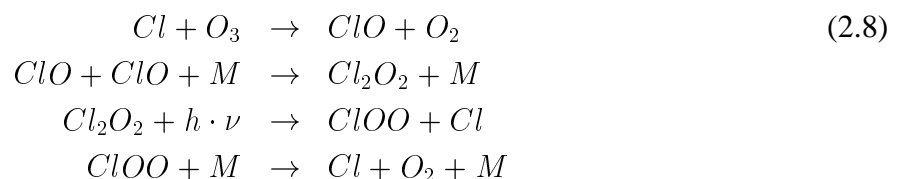
Unterhalb 40 km ist der NO/NO₂ Zyklus bedeutend für den Ozonabbau.



Durch anthropogene bedingte Emissionen von FCKW und Halonen gewannen die katalytischen Zyklen in denen Cl/CLO und Br/BrO involviert sind an Bedeutung.



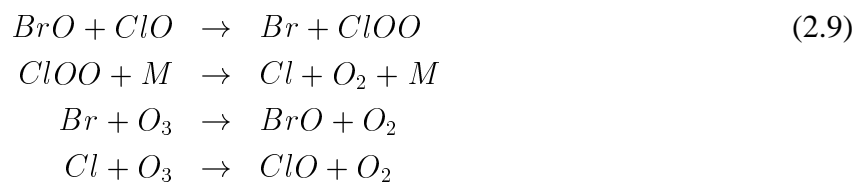
Der Zyklus 2.7 ist allerdings nicht für den starken Abfall der Ozonkonzentrationen am Ende des arktischen oder antarktischen Winters verantwortlich. Die größte Menge der Ozon Konzentration befindet sich nämlich unterhalb von 30km, dort ist dieser Zyklus aber wenig effizient, da die O-Atome in geringer Konzentration vorliegen, und die Effizienz eines katalytischen Zyklus immer von seiner langsamsten Reaktion bestimmt wird. Bei dem starken Ozonabbau in polaren Gebieten im späten Winter/Frühling, der insbesondere in kalten Wintern beobachtet wird, sind ein andere Zyklen dominant und zwar die Zyklen 2.8 und 2.9.



Dieser sogenannte ClO-Dimer Zyklus kann jedoch nur bei Temperaturen unterhalb 210 Kelvin wirksam werden, da sonst der thermische Zerfall von Cl_2O_2 als Konkurrenzreaktion zur Photolyse des ClO-Dimers dominiert.

Auch katalytische Bromzyklen sind, insbesondere für den Ozonabbau in der Arktis, sehr bedeutend. Obwohl anorganische Brom-Substanzen ungefähr 200 mal seltener in der Stratosphäre vorkommen wie Chlor-Substanzen, ist ihre Bedeutung für den Ozonabbau enorm wichtig. Denn im Gegensatz zu Chlor liegt das Verhältnis zwischen aktiven und in Reservoir gebundenen Brom-Substanzen überwiegend bei dem aktiven Brom-Substanzen.

Näherungsweise 40 % des beobachteten polaren Ozonabbaus können durch Zyklen erklärt werden, in denen Brom involviert ist [Salawitch et al., 1993] und [Chipperfield and Pyle, 1998]. Die bezüglich des polaren Ozonabbaus bedeutendsten Zyklen haben die in 2.9 beschriebene Form, unterscheiden sich aber hinsichtlich der Zwischenprodukte (beispielsweise kann anstelle von $\text{Br} + \text{ClOO}$ auch BrCl entstehen, daß dann in $\text{Br} + \text{Cl}$ photolysiert wird):



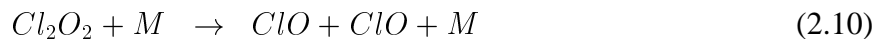
Da in diesen Zyklen Chlor involviert ist, sind auch sie besonders effizient, wenn eine hohe Chlor-Aktivierung vorliegt.

Obgleich es auch natürliche Quellen für Chlor in der Stratosphäre gibt, ist mit etwa 85 % der Großteil des Chlors anthropogenen Ursprungs.

2.3.3 Katalytische Puffer

Die katalytischen Zyklen laufen nicht unendlich weiter sondern werden nach einer gewissen Anzahl von Durchläufen, der sogenannten Kettenlänge, durch Abbruchreaktionen gestoppt.

Beispielsweiser wirkt der thermische Zerfall von Cl_2O_2 als Abbruchreaktion auf den Zyklus 2.8



Dieser tritt bei steigenden Temperaturen im Frühling auf.

Neben dieser thermisch bedingten Abbruchmöglichkeit sind Abbruchreaktionen wichtig bei denen die aktive Substanz in langlebige Reservoirs umgewandelt wird. Als Folge davon verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen aktiven Substanzen, die Ozon katalytisch abbauen, und langlebigen Reservoirs, in denen die aktiven Substanzen chemisch gebunden sind und somit vorerst nicht mehr auf das Ozon einwirken können. Die wichtigsten langlebigen Reservoirs bezüglich der Chlorchemie sind die Verbindungen ClONO_2 und HCl . Die Reservoirs unterscheiden sich hinsichtlich ihrer photochemischen Stabilität bzw Lebensdauer. HCl zum Beispiel ist recht stabil und bindet daher effektiv die schädlichen Chloratome. Sehr kurzlebige Reservoirs wie beispielsweise Cl_2 hingegen setzen Chloratome schon bei geringer Sonneneinstrahlung frei und nehmen daher keine Schutzfunktion hinsichtlich des Ozonabbaus war. Sie binden die aktiven Substanzen nicht effektiv, sondern stellen nur ein kurzlebiges Zwischenprodukt im katalytische Abbau dar.

Die Deaktivierung von aktiven Chlor mittels der Reaktion von ClO mit NO_2



führt zu einem Abbruch des Zyklus 2.8 und 2.9. Sie ist im Vergleich zur Reaktion 2.12, welche aktives Chlor in HCl überführt, recht schnell, so daß sie insbesondere bei hoher Chloraktivierung den Ozonabbau mittelfristig abpuffert, vorausgesetzt es sind entsprechende Mengen an NO₂ vorhanden.

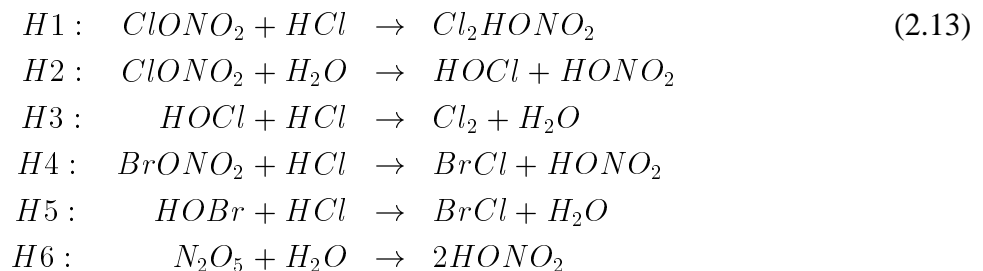


Durch sogenannte Denitrifizierung³ kann nämlich der Ozonschicht NO₂ entzogen werden, und somit die Effizienz diese Puffers enorm gesenkt werden.

2.3.4 Heterogene Chemie

Auch die dargestellten katalytischen Abbauzyklen können für sich allein genommen den drastischen Ozonabbau im polaren Frühjahr, allgemein unter dem Begriff Ozonloch bekannt, nicht erklären. Denn unter ungestörten Bedingungen setzten sich die Chlor-Substanzen (in polaren Regionen) überwiegend aus den Reservoirs ClONO₂ und HCl zusammen, die selbst nicht signifikant mit Ozon reagieren.

Dieses Gleichgewicht wird aber extrem durch sogenannte heterogenen Reaktionen gestört. Allgemein faßt man unter dem Begriff heterogene Reaktionen alle Reaktionen zusammen bei denen die Reaktionspartner in verschiedenen Phasen vorliegen. Bezogen auf die Stratosphärische Chemie sind dies Reaktionen bei denen Stoffe aus der Gasphase in oder an festen oder flüssigen Aerosolen reagieren. Ohne heterogene Reaktionen würde der überwiegende Teil der des Chlors in Chlorreservaten vorliegen und wäre daher bezüglich des Ozonabbaus unwirksam. Erst das Einwirken von heterogenen Prozessen bedingt eine Verschiebung dieses Gleichgewichts, da durch sie langlebige Reservoirs z.B. ClONO₂ und HCl in kurzlebige Reservoirs (z.B. Cl₂) umgewandelt werden (Vorconditionierung). Sobald Sonneneinstrahlung vorliegt photolysieren diese kurzlebigen Reservoirs sehr schnell und sind somit Ausgangspunkt zur Bildung aktiver ozonzerstörende Substanzen. Bedeutend sind dabei die folgenden heterogenen Reaktionen.



Gemeinsam ist diesen Reaktionen die Umwandlung langlebiger Reservoirs in aktive Substanzen. Diese Umwandlung ist bei kalten Temperaturen wie sie für die polaren Winter typisch sind besonders stark und schnell. Sie können sowohl auf flüssigen Aerosolen als auch auf festen Aerosolen stattfinden.

Die Umwandlung der Chlor-Reservoirs in aktives Chlor erfolgt in zwei Schritten. Der größte Teil das anorganischen Chlors wird sehr schnell durch Reaktion H1 aktiviert. Bereits innerhalb etwa eines Tages kann bei tiefen Temperaturen um ca 195 K ClONO₂ vollständig abgebaut werden. Zu Beginn des Winters liegt in dem für den Ozon-Abbau wichtigste Höhenbereich (um 20 km) im allgemeinen HCl im Überschuß vor [Dessler et al., 1995], so daß dies Reservoir vorerst nicht vollständig aktiviert wird.

³siehe 2.3.4

Gleichzeitig wird durch die Reaktion $\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_5$ in das wesentlich stabilere HNO_3 überführt. Eine Aktivierung des verbleibenden HCl 's ist erst dann möglich wenn geeignete Reaktionspartner nachgebildet werden. Dies kann durch Reaktion von ClO mit NO_2 zu Chlornitrat oder durch die Reduktion 2.14 geschehen bei der HOCl gebildet wird.



Wurde bereits beim ersten Aktivierungsschritt Stickoxide durch heterogene Reaktionen weitgehend in HNO_3 umgewandelt, so steht NO_2 nur in dem Maße zur Verfügung, wie es durch Photolyse von HNO_3 oder die Reaktion von HNO_3 mit OH nachgebildet wird. Auch OH/HO_2 entsteht nur bei Sonneneinstrahlung. Da die Luftmassen im Polarwirbel nur wenig von der Sonne beschienen werden, können ClONO_2 und HOCl zunächst nur langsam gebildet werden. Die vollständig Aktivierung kann daher typischerweise erst einige Wochen nach dem ersten Auftreten von PSC's erreicht werden.

Im späten Winter, wenn die Sonneneinstrahlung zunimmt, werden die katalytischen Zyklen aktiv. Liegt die Temperatur zudem dauerhaft über der PSC Temperatur macht sich gleichzeitig die Chlordeaktivierung über Reaktionen (2.11, 2.12) bemerkbar. Dies bedeutet das aktive Chlorsubstanzen wieder in die Reservoirse umgewandelt werden, und sich langsam wieder ein Verhältnis zwischen den Reservoirgasen und den aktiven Substanzen einstellt, wie vor der Störung des Systems durch die PSC, und somit der extreme Ozonabbau gestoppt wird.⁴

Die Deaktivierung über die Bildung von HCl läuft wesentlich langsamer ab als die über die Bildung von ClONO_2 , da die dominante HCl Bildungsreaktion sehr langsam ist. Die Deaktivierung durch die Bildung von ClONO_2 kann aber durch zwei Prozesse verzögert werden, und zwar durch Denoxifizierung und Denitrifizierung.

- Denoxifizierung; darunter versteht man den Entzug kurzlebiger Stickoxid-Substanzen aus der Gasphase bedingt durch heterogene Reaktionen, die HNO_3 bilden. Da HNO_3 nur langsam photolysiert, dauert es einige Zeit bis sich wieder normale NO/NO_2 Werte in der Atmosphäre eingestellt haben
- Denitrifizierung; darunter versteht man den Entzug von HNO_3 durch das Herabsinken (Sedimentation) von festen PSC Partikel. Da der HNO_3 Gehalt in den PSC relativ groß ist, wird durch deren Absinken der Ozonschicht HNO_3 entzogen.

Über der Antarktis erlauben tiefe Temperaturen das Auftreten von ausgedehnten PSC in Form von Eisteilchen. Durch die Sedimentation großer Eisteilchen wird ein beträchtlicher Anteil des HNO_3 und auch des H_2O aus dem für die Entstehung des Ozonlochs relevanten Höhenbereich entfernt (e.g., [Fahey et al., 1989]) Aufgrund der wesentlich geringeren HNO_3 Konzentration kann sich weniger NO/NO_2 bilden und die ClONO_2 -Bildung wird verzögert. Der Prozeß der Sedimentation großer PSC Teilchen ist in der Antarktis wesentlich ausgeprägter, tritt häufiger und in einer größeren Anzahl auf. Dies ist, neben der länger andauernden PSC-Phase die Ursache für das auf der Südhalbkugel größere Ausmaß der Ozonzerstörung. Über der Antarktis wird das Ozon in der unteren Stratosphäre im Frühjahr nahezu vollständig zerstört. Dann verliert die Reaktion von Cl mit O_3 zu ClO an Bedeutung und somit steigt das Cl/ClO Verhältnis stark an. Unter solchen Bedingungen wird durch Reaktion (2.12) sehr schnell HCl gebildet, das nach wenigen Tagen fast die gesamte Cl Menge ausmacht [Grooss et al., 1997] , siehe 2.2 .

Aber aus was bestehen Aerosole und wie gelangen sie in die Stratosphäre. Aufgrund der großen Bedeutung der heterogenen Chemie, wird sie im folgenden detailliert dargestellt.

⁴Im Prinzip bringen tiefe Temperaturen das System aus der Gleichgewichtslage, mit der Folge hoher Chloraktivierung, sobald die Störung jedoch vorbei ist schwingt das System wieder in seine Gleichgewichtslage zurück.

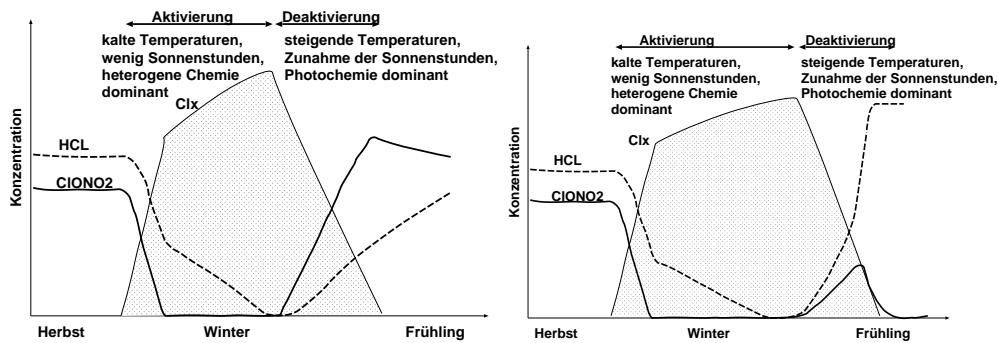


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Chloraktivierung in der Arktis (links) und Antarktis (rechts).

2.3.5 Entstehung und Phase von stratosphärischen Aerosolen

In der Stratosphäre befindet sich zwischen der Tropopause und etwa 25-35 km eine Schicht flüssiger Sulfataerosole (H_2SO_4/H_2O) [Turco et al., 1982].

Die Hauptquelle für Sulfat in der Stratosphäre ist die Oxidation von COS [Crutzen, 1976] und SO_2 , die zur Schwefelsäure H_2SO_4 oxidiert werden. COS entsteht durch biologische Prozesse, sowie durch Verbrennung von Biomasse. Aufgrund seiner hohen photochemischen Lebensdauer ist es in großen Mengen in der Troposphäre vorhanden und kann die Stratosphäre erreichen. Eine stetige Quelle schwefelhaltiger Substanzen in der Stratosphäre stellt der konvektiv bedingte Transport schwefelhaltiger Stoffe in den Tropen dar [Hamill et al., 1998]. Zusätzlich werden durch Vulkanausbrüche von Zeit zu Zeit sehr große Mengen schwefelhaltiger Substanzen in die Stratosphäre injiziert. Dies kann je nach Stärke des Vulkanausbruchs zu einem enormen Anstieg der stratosphärischen Sulfataerosole führen, mit der Folge einer Verstärkung des katalytischen Ozonabbaus [Portmann et al., 1996].

Da an flüssigen Aerosolen heterogene Reaktionen ablaufen, die Auswirkungen auf die Zusammensetzung der Stratosphäre haben, sollten heterogene Reaktionen an flüssigen Aerosolen zu jeder Jahreszeit und jedem Ort in den relevanten Höhenbereichen berücksichtigt werden. Die Zusammensetzung der Aerosole ändert sich bei tiefen Temperaturen unterhalb von ca. 198, es wird sehr viel HNO_3 aufgenommen. Zudem können bei solch tiefen Temperaturen die flüssigen Aerosole in den festen Zustand übergehen. Beide Prozesse können zur Bildung Polarer Stratosphärischer Wolken führen (kurz PSC) und beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeiten heterogener Prozesse extrem.

2.3.6 Polare Stratosphärische Wolken

Polare Stratosphärische Wolken bilden sich typischerweise während den polaren Wintern in der Arktis und Antarktis je nach vorherrschenden Temperaturen zwischen 15-25 km. Tiefe Temperaturen unterhalb ca. 197 K bedingen die Bildung von PSC im polaren Vortex. Menge und Dauer ihres Erscheinens variiert von Jahr zu Jahr in Abhängigkeit der vorliegenden meteorologischen Bedingungen.

Charakteristisch für die Bildung von PSC ist die vermehrte Aufnahme von HNO_3 . Mit Hilfe von Lidarmessungen [Poole and McCormick, 1988] wurden die beobachteten PSC in zwei verschiedene Klassen unterteilt. Bei PSC vom Typ II handelt es sich um Eisteilchen die sich unterhalb des Frostpunktes ($T < 190$) bilden, wohingegen sich PSC vom Typ I sich bereits 5-8 K oberhalb des Frostpunktes bilden. Da sich das Volumen von PSC vom Typ I nicht allein durch die Aufnah-

me von Wasser durch flüssige Sulfataerosole erklären ließ, schlugen verschiedene Gruppen vor, daß diese Art von PSC durch die Bildung von NAT (Nitrit Acid Trihydrate) basierend auf der Aufnahme von HNO_3 durch die Sulfataerosole erklärt werden kann [Crutzen and Arnold, 1986] und [Toon et al., 1986]. In Labormessungen konnte folgend gezeigt werden, daß NAT unter stratosphärische Bedingungen existieren kann [Hanson and Mauersberger, 1988]. Durch Lidarmessungen⁵ war es weiterhin möglich die PSC vom Typ I in zwei Klassen zu unterteilen [Toon et al., 1990] und [Browell et al., 1990]. Feste Teilchen Typ Ia PSC genannt, und flüssige Teilchen, Typ 1b PSC genannt.

Phasenübergänge

Bei der Bildung von Polaren Stratosphärischen Wolken (PSC) ging man lange von dem Drei-Stufen Konzept aus [Poole and McCormick, 1988]. Im ersten Schritt frieren flüssige Sulfataerosole bei tiefen Temperaturen (ca 200-215 K), und es bildet sich "Sulfuric Acid Tetrahydrate", kurz SAT. SAT Teilchen können als feste Kondensationskeime für die Bildung von NAT dienen. Fällt die Temperatur weiter unter die Gleichgewichtstemperatur von NAT ($T \simeq 195\text{K}$), so kann sich im zweiten Schritt NAT auf den gefrorenen SAT-Partikeln bilden, was zu einer Zunahme des Volumens der Teilchen führt. Erreicht die Temperatur den Eisfrostpunkt, so bildet sich im dritten Schritt Eis auf den bestehenden NAT/SAT-Teilchen.

Das 3 Stufenkonzept hat die Messungen der "American Antarctic Campaign" (AAOE 1987) gut erklärt [Fahey et al., 1989], konnte allerdings die Existenz von flüssigen PSC-Teilchen unterhalb des NAT-Frostpunktes in der Arktis nicht erklären [Dye et al., 1992]. Ein Vergleich der arktischen Messungen mit thermodynamischen Modellen [Carslaw and Peter, 1997] und [Drdla et al., 1994] zeigt eine gute Übereinstimmung unter der Annahme, daß flüssige Sulfataerosole bei tiefen Temperaturen HNO_3 aufnehmen und bis zum Eisfrostpunkt flüssig bleiben, und ein sogenanntes unterkühlte ternäres $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ System bilden. Diese ternären Lösungen können unterhalb der NAT-Gleichgewichtstemperatur flüssig bleiben und gefrieren erst bei Temperaturen, die 1 Kelvin unterhalb des Eisfrostpunktes liegen, wie kalorimetrische Gefrierexperimente von [Koop et al., 1995] zeigen.

Eine andere Hypothese [Molina et al., 1993] geht davon aus, daß die flüssigen Sulfataerosole bei sinkenden Temperaturen HNO_3 aufnehmen und bis zur NAT Temperatur flüssig bleiben. unterhalb von ca 195 K friert dann NAT aus.

Welche Konzept die realen Bedingungen am besten beschreibt ist noch nicht gänzlich geklärt.

Allerdings bietet die Arbeit von [Koop, 1996], die auf Gefrierexperimenten beruht, eine mögliche Antwort. Diese Arbeit stellt das 3-Stufen-Konzept der PSC-Bildung über SAT und NAT völlig in Frage. [Koop, 1996] konnte anhand von Gefrierexperimenten zeigen, daß eine Nukleation von SAT aus dem Flüssigaerosol fast mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann. Schon frühere Experimente zum Gefrierverhalten von Schwefelsäuretröpfchen zeigte, daß die Bildung von SAT aus dem flüssigen Aerosol eventuell gar nicht möglich ist [Beyer et al., 1994], was durch Berechnungen von [Luo et al., 1994] unterstützt wird. Die Nukleation von NAT auf SAT ist ebenfalls sehr unwahrscheinlich, wie Gefrierexperimente von [Iraci et al., 1995] und theoretische Berechnungen von [MacKenzie et al., 1995] zeigen. Das klassische Drei-Stufen-Bild zur Bildung von kristallinen PSC kann somit weitgehend aus experimentellen Daten ausgeschlossen werden.

⁵Bei der Lidar Technik wird ein gepulster polarisierter Lichtstrahl benutzt und das von der Atmosphäre zurückgestreute Licht zeitaufgelöst erfaßt. Aus der Laufzeit gewinnt man Höheninformation. Die Intensität des gestreuten Lichts erlaubt Rückschlüsse auf die Oberflächendichte der Aerosole. Aus der Depolarisation schließlich kann man Information über die Phase der Teilchen gewinnen, sphärische feste kristalline Teilchen verursachen eine starke Depolarisation, flüssige Teilchen nicht.

[Koop, 1996] schlägt zur Bildung von NAT und SAT folgenden Mechanismus vor. Nach seinen experimentellen Studien ist die homogene Nukleation von NAT zu langsam, um bei Temperaturen unterhalb der NAT-Gleichgewichtstemperatur ausgehend von ternären flüssigen Aerosolen zur Bildung von kristallinen NAT zu führen. Die Teilchen frieren nicht aus, sondern bleiben als unterkühlte Flüssigkeit erhalten. Erst unterhalb des Eis-Frostpunktes kommt es innerhalb der ternären Lösung zur Bildung von Eiskristallen. Sind diese so klein, daß sie noch vollständig mit flüssigen Aerosol überzogen sind, so kommt es nicht zur NAT-Bildung. Erst wenn die Eiskristalle soweit gewachsen sind, daß sie in direkten Kontakt mit der Gasphase sind, kondensiert zusätzlich die Salpetersäure durch heterogene Nukleation auf dem Eiskristall zu NAT. Abhängig von der entstehenden Oberfläche ist eventuell danach eine Nukleation der verbleibenden Schwefelsäure zu z.B.: SAT möglich. Die Kristallisation von NAT und SAT erfolgt in diesem Bild also erst unterhalb des Eis-Frostpunktes.

Die oberhalb des Eis-Frostpunktes beobachteten NAT-Teilchen entstehen nach [Koop, 1996] bei Erwärmung des EIS-NAT bzw EIS-NAT-SAT Mischkristalls, indem Eis verdampft und NAT bzw NAT-SAT Kristalle übrigbleiben. Diese Annahme würde auch erklären, warum die Messungen in der Antarktis - im Gegensatz zu den Messungen in der Arktis - mit dem 3-Stufen Konzept übereinstimmen. Denn in der Antarktis herrschen sehr viel tiefere Temperaturen vor, so daß fast alle Luftmassen im polaren Vortex bereits Temperaturen unter dem Eisfrostpunkt erfahren haben.

Zusätzlich zu dem beschriebenen Bildungsprozeß schlägt [Koop, 1996] noch einen weiteren Mechanismus zur Bildung von NAT Kristallen vor, der schon oberhalb des Eis-Frostpunktes stattfinden kann. Unter thermodynamischen Nicht-Gleichgewichtsbedingungen wie sie z.B. in Leewellen auftreten, kann es zu einer starken Erhöhung der HNO_3 Konzentration der ternären Lösung kommen [Meilinger et al., 1995], die ein Gefrieren zu NAT Kristallen ermöglicht, welche mit flüssigen Aerosol überzogen sind. Bei diesem Mechanismus kann es auch bei Temperaturen oberhalb des Eisfrostpunktes zur Bildung von NAT kommen.

Die dargestellten Mechanismen sind allerdings noch mit Unsicherheiten behaftet, so daß zur Zeit Phasenübergänge nicht eindeutig geklärt sind.

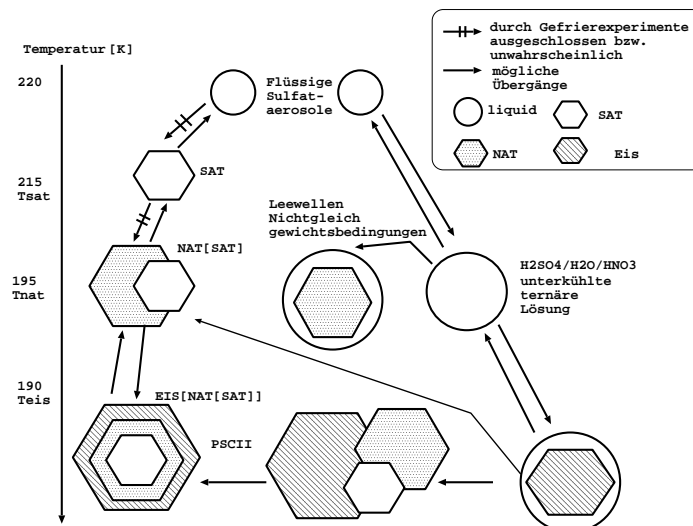


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Bildung von PSC. Links ist das 3-Stufen-Konzept dargestellt und rechts die Übergänge nach [Koop et al., 1995]

Kapitel 3

Photochemische Modelle der Atmosphäre

Im folgenden Kapitel werden photochemische Konzepte und Modelle der Physik und Chemie der Atmosphäre beschrieben. Dabei werden dort die Inhalte vertieft, wo es für das Verständnis des photochemischen Modells BRAPHO relevant ist. Die Module des Modells BRAPHO werden dann im nächsten Kapitel, basierend auf den hier dargestellten Modellen, beschrieben.

3.1 Grundlagen - Einleitung

Die Kenntnis aller relevanten physikalischen und chemischen Prozesse in der Atmosphäre ist entscheidend für die Vorhersage möglicher anthropogen bedingter Änderungen der Zusammensetzung der Atmosphäre und deren Auswirkungen auf das Leben auf der Erde (z.B. Abnahme des stratosphärischen Ozons). Mit einem photochemischen Modell, das die bekannten physikalischen und chemischen Prozesse bestmöglich berücksichtigt, kann das momentane Verständnis der Atmosphäre durch Vergleich mit Messungen auf seine Vollständigkeit geprüft und verbessert werden. Zur Berechnung der Konzentrationsänderungen der Spurengase in der Stratosphäre muß folgendes Differentialgleichungssystem gelöst werden:

$$\frac{dy}{dt} = \left(\frac{dy}{dt}\right)_{photochemie} + \left(\frac{dy}{dt}\right)_{transport} \quad (3.1)$$

Im folgenden werden die einzelnen Terme der Differentialgleichung diskutiert.

3.2 Dynamik

Im Rahmen der numerischen Behandlung dieses Differentialgleichungssystems wird im allgemeinen die Änderung der Konzentration der Spezies y_i in einer Gitterzelle betrachtet. Bezüglich der Behandlung der Transportprozesse gibt es diesbezüglich zwei fundamentale Ansätze.

Zum einen den Eulerschen Ansatz. In diesem Fall bleibt die Gitterzelle an einem festen Ort und der Transport der Spezies y_i aus der Zelle heraus und in die Zelle hinein wird mithilfe eines Gleichungssystems berechnet.

Zum anderen den Lagrangeschen Ansatz. Bei diesem bewegt sich die Gitterzelle mit den Windfeldern. Die Dynamik (Advektion) muß daher nicht explizit im Modell berücksichtigt werden.

Die Dynamik kann somit bei einem Lagrangeschen Ansatz in einem Zeitrahmen von ca. 10 Tagen durch das Konzept des Luftpaketes, welches sich entlang von Trajektorien bewegt, berücksichtigt werden, siehe Kapitel 2.2.2.

Photochemischen Modelle, die einen solchen Ansatz verwenden, werden photochemische Box-Trajektorien Modelle genannt. Bei dem im nächsten Kapitel beschriebenen photochemischen Modell BRAPHO handelt es sich um ein solches Box-Trajektorien Modell.

Die Trajektorien werden aus assimilierten meteorologischen Daten gewonnen. Es stehen dafür verschiedene "Datenbasen" zur Verfügung. Im Rahmen dieser Arbeit wurden UKMO-Daten verwendet [Swinbank and O'Neill, 1994] (UKMO=United Kingdom Meteorological Office).

Unabhängig von der jeweils gewählten Datenbasis wird bei Vorgabe eines Startpunktes aus den Datenfeldern mithilfe einer Runge-Kutta Integration die Bewegung des Luftpaketes, die zugehörigen Druck und Temperaturwerte sowie der Sonnen-Zenit-Winkel (SZW) berechnet. Die Druck- und Temperaturwerte sowie der SZW sind dabei letztlich die Informationsgrößen, welche bei einem Lagrangeschen Ansatz wie er üblicherweise in photochemischen Trajektorien-Modellen verwendet wird, den Einfluß der Dynamik beschreiben. Der Einfluß der Dynamik wird in diesen Modellen also nicht intern behandelt, sondern extern durch eine windgetriebene Trajektorie der das Luftpaket folgt, berücksichtigt. Die von außen zugeführten Größen Druck, Temperatur und Sonnenzenitwinkel sind dabei die treibenden Kräfte der Photochemie, d.h. die photochemischen Änderungen sind durch die Änderungen dieser Größen bedingt.

Bei Prozessen in denen die photochemischen Umwandlungen sehr schnell und dominant sind, genügt es häufig sogar im Zeitrahmen von einigen Stunden die Dynamik völlig zu vernachlässigen und nur die photochemisch bedingten Änderungen zu betrachten. Stellt sich das photochemische Gleichgewicht innerhalb weniger Minuten ein, so hängt die Zusammensetzung des Luftpaketes nur von der Initialisierung (der großskaligen Dynamik) und dem lokalen SZW ab. In diesem Fall ist es in guter Näherung ausreichend den lokalen Sonnenstand¹ zu berücksichtigen. Es muß nicht unbedingt die Vorgeschichte, d.h. der Weg des Luftpaketes der letzten Stunden durch die Atmosphäre berücksichtigt werden. Allerdings sollten dann bei der Initialisierung der Substanzen großskalige dynamische Effekte berücksichtigt werden. Dies sind dann typische Anwendungsgebiete für sogenannte Box-Modelle.

Bei einem Lagrangeschen Ansatz muß nicht zwingend das diabatische Absinken oder der Luftaustausch mit der Umgebung vernachlässigt werden, sondern kann durch geeignete Parametrisierungen berücksichtigt werden.

Der Lagrangesche Ansatz ermöglicht ein schönes Entkoppeln der dynamischen von den photochemischen Prozessen, da sich der Beobachter mit dem Luftpaket bewegt und daher die Prozesse in-situ "erlebt".

3.3 Photochemie

Bei Lagrangeschen Modellen, bei denen die Dynamik dem Modell von außen vorgegeben wird, ist die Modellierung der Photochemie die zentrale Aufgabe der photochemischen Modelle. Die Photochemie wiederum wird durch dynamisch bedingte Änderungen des Drucks der Temperatur und des SZW angetrieben.

Zur Berücksichtigung der Photochemie muß folgendes Differentialgleichungssystem gelöst werden:

$$\left(\frac{d[y_i]}{dt}\right)_{photochemie} = P_i - L_i \cdot [y_i] \quad (3.2)$$

¹d.h. den vom Ort und der Zeit abhängigen lokalen SZW.

Hierbei ist $d[y_i]/dt$ die durch photochemische Prozesse bedingte Änderung der Konzentration pro Zeiteinheit, P_i und L_i die Produktions- bzw. Verlustterme der i-ten Substanz. Produktions- und Verlustterme werden durch die Reaktionsgeschwindigkeiten von **bimolekularen, trimolekularen und heterogenen chemischen Reaktionen, sowie Photolysefrequenzen** bestimmt. Diese Reaktionstypen und die Berechnung ihrer Reaktionsgeschwindigkeiten werden im folgenden näher beschrieben.

3.4 Bi- und Trimolekulare Reaktionen

3.4.1 Bimolekulare Reaktionen

Unter bimolekularen Reaktionen versteht man die Reaktion zweier Substanzen (Moleküle, Atome) zu Folgeprodukten.



Der Ratenkoeffizient² k_b bestimmt dabei die Geschwindigkeit mit der die Reaktion abläuft. Im Detail ist die zeitliche Konzentrationsänderung des Stoffes A gegeben durch:

$$d[A]/dt = -k_b[A][B] \quad (3.4)$$

Da die zeitliche Änderungen der Konzentration der Substanzen A und B proportional zu der Konzentrationen dieser beiden Substanzen ist, werden solche Reaktionen zweiter Ordnung als bimolekulare Reaktionen bezeichnet.

Der Ratenkoeffizient k_b wiederum berechnet sich nach dem experimentell gefundenen Arrhenius-Gesetz:

$$k_b = A_r \cdot e^{E_a/RT} \quad (3.5)$$

A_r ist der Arrhenius Faktor, E_a ist die Aktivierungsenergie, T ist die Temperatur und R die Gas-konstante.

Der Faktor $e^{E_a/RT}$ gibt den Bruchteil der Moleküle an deren Energie höher als die Aktivierungsenergie ist, denn nur dann kann die Reaktion stattfinden. Der Energieunterschied vor und nach der Reaktion wird als Reaktionsenthalpie δH bezeichnet. Ist $\delta H > 0$ spricht man von einer endothermen Reaktion, es muß Energie (z.B: Wärme) zugeführt werden, ist $\delta H < 0$ von einer exothermen Reaktion, es wird Energie (Wärme) freigesetzt. Arrhenius Faktor und Aktivierungsenergie werden im Labor gemessen. Für die meisten in der Stratosphärenchemie relevanten Reaktionen sind diese Größen in Tabellen aufgelistet z.B. in [DeMore et al., 1997]. Der Ratenkoeffizient kann aber auch mit Hilfe der Kollisions-Theorie oder der "Transition-State" Theorie abgeschätzt werden [Wayne, 1991].

Die Arrhenius-Formel ermöglicht für die meisten bimolekularen Reaktionen eine einfache Berechnung der Ratenkoeffizienten und damit der Reaktionsgeschwindigkeiten. Das Arrhenius-Gesetz gilt in einem Temperaturbereich von 200-300 K solange die Reaktion nicht druckabhängig ist. Druckabhängig sind all jene Reaktionen bei denen sich ein relativ stabiles Zwischenprodukt AB^* bildet, dessen Lebensdauer groß genug ist, um durch Kollisionen mit anderen Substanzen deaktiviert zu werden. Je nach Energie des Zwischenproduktes AB^* erfolgt der Zerfall in die Moleküle $A + B$

²Der Ratenkoeffizient wird oft auch als Ratenkonstante oder Geschwindigkeitskonstante bezeichnet, da er aber alles andere als konstant ist, wird die Bezeichnung Ratenkoeffizient vorgezogen.

oder in die Reaktionsprodukte $C + D$. In diesem Fall spricht man daher von indirekten bimolekularen Reaktionen. Die Berechnung der druckabhängigen indirekten bimolekularen Reaktionen ist daher nicht einfach über das Arrhenius-Gesetz möglich. Im allgemeinen sind aber empirisch ermittelte Parametrisierungen in der Literatur empfohlen, welche in die Modelle implementiert werden können. Ein Beispiel für eine indirekte bimolekulare Reaktion ist die Reaktion von OH mit HNO_3 .

3.4.2 Trimolekulare Reaktionen

Bei trimolekularen Reaktionen reagieren zwei Substanzen A und B miteinander und bilden einen Zwischenzustand AB^* , welcher durch Kollision mit einem Stoßpartner überschüssige Energie abgibt und zu AB konvertiert.



Faßt man die beiden Reaktionsschritte zusammen, so lassen sich trimolekulare Reaktionen auch in Kurzform schreiben als:



Die zeitliche Konzentrationsänderung des Stoffes ist ähnlich wie bei bimolekularen Reaktionen bestimmt über die Gleichung:

$$d[A]/dt = -k_t[A][B] \quad (3.8)$$

Da für Reaktionen dieser Art ein Stoßpartner notwendig ist (in der Atmosphäre meist O_2 oder N_2), ist der Ratenkoeffizient k_t temperatur- und druckabhängig. Denn die Wahrscheinlichkeit bzw. Häufigkeit der Stoßprozesse ist direkt mit dem Druck bzw. der Temperatur korreliert. Die Berechnung von k_t ist daher etwas komplizierter wie die von k_b . k_t läßt sich in Modellen mit Hilfe folgender Parametrisierung berechnen [Troe, 1983] bzw. [DeMore et al., 1997]

$$k_t = \frac{k_0(T)[M]}{1 + (k_0(T)[M]/k_\infty(T))} * F(M, k_0(t), k_\infty(T)) \quad (3.9)$$

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

$$\begin{aligned} F(M, k_0(t), k_\infty(T)) &= K^x, \text{ mit} \\ x &= (1 + (\log_{10} k_0(T)[M]/k_\infty)^2)^{-1} \end{aligned} \quad (3.10)$$

K ist ein Parameter, der für jede Reaktion einzeln bestimmt werden kann.

Es ist jedoch auch möglich K durch entsprechende Anpassung der anderen Parameter als konstanten Wert anzunehmen [DeMore et al., 1997].

Die Temperaturabhängigkeit von k_0 und k_∞ läßt sich aus dem bei 300 Kelvin gemessenen Ratenkoeffizienten wie folgt berechnen:

$$k_{0,\infty} = k_{0,\infty}^{300} (T/300)^{-(n,m)} \quad (3.11)$$

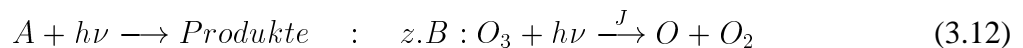
n ist dabei der an die Meßergebnisse angepaßte Exponent für k_0 und m für k_∞ .

Für die Bestimmung des Ratenkoeffizienten trimolekularer Reaktionen sind somit die vier Parameter k_0 , m , k_∞ , n notwendig. Die Parameter werden entweder durch Messungen bestimmt oder nach der RRKM-Theorie (Rice-Ramsberger-Kassel-Marcus) abgeschätzt [Wayne, 1991].

Da die Druckabhängigkeit der trimolekularen Reaktionen in den Ratenkoeffizienten implizit enthalten ist, und die Geschwindigkeit der Reaktion somit analog zu bimolekularen Reaktionen abhängig von den Konzentrationen der beiden Ausgangssubstanzen A und B ist, spricht man von pseudo Reaktionen zweiter Ordnung. Die Rückreaktion von Substanzen die aus trimolekularen Reaktionen entstanden sind, nennt man thermische Zerfallsreaktionen.

3.5 Bestimmung der Photolysefrequenzen

Bei einer Photolysereaktion wird ein Molekül durch die Energie der einfallenden Sonnenstrahlung "gespalten". Notwendige Bedingung hierfür ist jedoch, daß die Energie des Photons groß genug ist um das Molekül zu dissoziieren, d.h die jeweilige Bindungsenergie des Moleküls zu überwinden. Aber auch wenn die Grenzwellenlänge überschritten ist, muß es nicht zwangsläufig zur "Spaltung" kommen. Allgemein kann eine Photolysereaktion folgendermaßen beschrieben werden.



Die Photolysefrequenz bestimmt die zeitliche Änderung der photolytisch bedingten Umsetzung des Moleküles A:

$$d[A]/dt = -J \cdot [A] \quad (3.13)$$

Die Photolysefrequenz hängt von der kartesischen Höhe und dem Sonnenzenitwinkel φ ab und kann mit folgender Formel quantitativ bestimmt werden.

$$J(z, \varphi) = \int F(\lambda, z, \varphi) \cdot \sigma(\lambda, z) \cdot \phi(\lambda, z) d\lambda \quad (3.14)$$

Zur Berechnung der Photolysefrequenz müssen die folgenden Größen bekannt sein.

- Der aktinische Fluß $F(\lambda, z, \varphi)$
- Der Absorptionsquerschnitt $\sigma(\lambda, z)$
- Die Quantenausbeute $\Phi(\lambda, z)$

Die Bedeutung und Bestimmung dieser Größen wird folgend dargelegt.

Der **aktinische Fluß** ist die über die Kugeloberfläche integrierte einfallende Intensität der Sonnenstrahlung bei einer bestimmten Wellenlänge [Madronich, 1987]. D.h die einfallende Intensität muß über alle Raumwinkel w integriert werden, so daß sich für den aktinischen Fluß folgendes Integral ergibt.

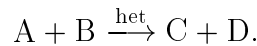
$$F(z, \lambda, \varphi) = \int I(z, \lambda, \varphi, \theta, \psi) \cdot dw \quad \text{mit} \quad dw = \sin\theta \cdot d\theta d\psi \quad (3.15)$$

Die zur Berechnung des aktinischen Flusses benötigte Intensität wird im allgemeinen durch ein passendes Strahlungstransfermodell berechnet. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Strahlungstransfermodell wird im nächsten Kapitel diskutiert.

Der **Absorptionsquerschnitt** bestimmt den Anteil der einfallenden Strahlung, die vom Molekül absorbiert wird. Die **Quantenausbeute** bestimmt den Anteil der absorbierten Strahlung, die zur Spaltung des Moleküles führt. Sie werden im allgemeinen durch Labormessungen bestimmt, können aber auch durch quantenmechanische Berechnungen abgeschätzt werden.

3.6 Heterogene Chemie

Heterogene Reaktionen finden an flüssigen oder festen Partikeln in der Atmosphäre statt:



Üblicherweise werden diese Reaktionen wie Reaktionen 1. Ordnung behandelt, so daß sich für die zeitliche Änderung:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_{\text{het}}[A] \quad (3.16)$$

ergibt.

Um die Ratenkoeffizienten heterogener Reaktionen berechnen zu können, muß man zunächst wissen, ob es sich um eine Reaktion an festen oder flüssigen Aerosolen handelt. Die Diffusion der Reaktionspartner ist in festen Aerosolen sehr langsam, so daß die Reaktionen näherungsweise nur an der Oberfläche stattfinden ("bulk reaction"). Wohingegen bei einer Reaktion in der flüssigen Phase die Oberfläche und das Volumen des Aerosols wichtig sein können.

U.a. daher ist die Berechnung der Ratenkoeffizienten für Reaktionen auf flüssigen oder festen Aerosolen unterschiedlich.

3.6.1 Ratenkoeffizienten an flüssigen Aerosolen

Für Reaktionen an flüssigen Aerosolen kann man die Ratenkoeffizienten k_{het} nach folgender Formel berechnen [DeMore et al., 1997] und [Ravishankara, 1997];

$$k_{\text{het}} = \frac{\omega A \gamma_l}{4}, \quad (3.17)$$

wobei ω die thermische Geschwindigkeit, A die Oberfläche der Partikel und γ_l der sogenannte 'uptake coefficient' im Gleichgewichtszustand ist. Die mittlere thermische Geschwindigkeit ist gegeben durch

$$\omega = \sqrt{8k_b T / \pi m}, \quad (3.18)$$

wobei k_b die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und m die Molmasse ist

Der 'uptake coefficient' im Gleichgewichtszustand wird Reaktionswahrscheinlichkeit ("reaction probability") genannt. Er gibt die Wahrscheinlichkeit an, ob die Reaktion, wenn ein Stoß zwischen Molekül und Partikel stattfindet, abläuft.

Sowohl die vorhandene Oberfläche der Aerosole als auch der 'uptake coefficient' sind mit großen Unsicherheiten behaftet. Die experimentelle Bestimmung von γ_l und die Ermittlung der grundlegenden physikochemischen Parameter, wie die Henry-Law's-Konstante, um γ_l in Modellen berechnen zu können, zählt zu den aufwendigsten Laborexperimenten in diesem Bereich.

Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeit

Der Reaktionswahrscheinlichkeit γ_l kommt in der Modellierung der heterogenen Chemie eine bedeutende Rolle zu. Die experimentelle Bestimmung von γ_l ist schwierig und die Übertragbarkeit der Werte, die unter Laborbedingungen gemessen wurden, auf stratosphärische Bedingungen ist nicht ohne weiteres möglich [Hanson and Lovejoy, 1996]. Daher wird in Modellen γ_l berechnet. Hierzu müssen die physikalischen und chemischen Prozesse spezifiziert werden, die γ_l beeinflussen. Im einzelnen sind dies:

- D_g : Gasphasendiffusionskoeffizient. Er beschreibt die Diffusion eines Moleküles in der Gasphase zur Oberfläche des Tropfens. Die Diffusion ist vom Diffusionskoeffizienten, dem Druck und dem Wasserdampfgehalt der Luft abhängig.
- α : Accomodation-Koeffizient. Er gibt die Wahrscheinlichkeit an, daß ein Molekül, welches die Oberfläche streift, auch vom Tropfen aufgenommen wird.
- D_l : Diffusionskoeffizient in der flüssigen Phase. Er beschreibt die Diffusion innerhalb des Tropfens, die auch vom radialen Konzentrationsgradienten abhängt.
- k_l : Ratenkoeffizient der Reaktion in der flüssigen Phase.
- H : Die Henry-Konstante. Sie gibt die Löslichkeit eines Stoffes in der flüssigen Phase an.

Die aufgelisteten Parameter müssen wiederum aus Laborexperimenten bestimmt werden. Es ist dabei der Unterschied zwischen α und γ_l zu beachten. Während α die Wahrscheinlichkeit angibt, daß ein Molekül welches die Oberfläche streift, auch vom Tropfen aufgenommen wird, gibt γ_l die Wahrscheinlichkeit an, daß bei Berührung eines Moleküles mit einem flüssigen Tropfen ein Netto Verlust aus der Gasphase, d.h. eine Reaktion stattfindet. α stellt ein oberes Limit für γ_l dar, denn aufgenommene Substanzen können den Tropfen auch wieder verlassen. γ_l läßt sich, wenn man Gasdiffusion vernachlässigt, nach der folgenden Formel berechnen [Hanson et al., 1994]:

$$\frac{1}{\gamma_l} = \frac{1}{\alpha} + \frac{\omega}{4HRT\sqrt{D_l k_l}} \cdot F(r, l) \quad (3.19)$$

wobei H die effektive Henry-Konstante, R die Gaskonstante, T die Temperatur, k_l der Ratenkoeffizient und D_l der Diffusionskoeffizient in flüssiger Phase ist. $F(r, l)$ ist dabei durch

$$F(r, l) = \frac{1}{\coth\left(\frac{r}{l}\right) - \left(\frac{l}{r}\right)} \quad (3.20)$$

gegeben, wobei r der Radius des Tropfens und $l = \sqrt{D_l/k_l}$ eine effektive Länge ist, die ein Maß für die Tiefe innerhalb des Tropfens liefert, bei der die Reaktion stattfindet. Wenn $l \ll r$, dann reagiert der Reaktant nahe der Oberfläche und folglich spielt das Volumen eine geringe Rolle. $F(r, l)$ geht in diesem Falle gegen 1 und γ_l ist somit unabhängig vom Radius ("bulk reaction", im Labor relativ gut zu bestimmen). Daraus folgt, daß die Geschwindigkeit mit der die Reaktion abläuft nach Gleichung 3.17 proportional zur Oberfläche der Aerosole ist. Wenn hingegen $l \gg r$ ist dann läuft die Reaktion weit innerhalb des Tropfens ab. $F(r, l)$ geht in diesem Fall gegen $r/(3l)$ und γ_l wird somit proportional zum Radius. Dies hat zur Folge daß gemäß 3.17 die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zum Volumen ist.

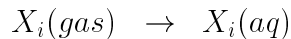
Zusammensetzung flüssiger Aerosole

Die Löslichkeit eines Gases in einem flüssigen Aerosol wird durch das Henrysche Gesetz (3.21) beschrieben

$$H_i = M_i * a_i / p_i \quad (3.21)$$

wobei H_i die Henry-Konstante, und p_i der Partialdruck des Gases X_i im Gleichgewichtszustand ist. M_i ist die Konzentration des Stoffes X_i in der flüssigen Phase und a_i ist die Aktivitätskoeffizient.

Das Henrysche Gesetz bestimmt somit das Gleichgewicht zwischen dem Stoff in der Gasphase und dem Anteil des Stoffes der in dem Aerosol gelöst ist.



Die Löslichkeit eines Stoffes im Aerosol ist also von drei Faktoren abhängig: Von dem Dampfdruck des Stoffes (der Konzentration des Stoffes in der Gasphase), von der Henry-Konstante und dem Aktivitätskoeffizienten. Der Aktivitätskoeffizient charakterisiert dabei die effektive Konzentration des Stoffes in der flüssigen Phase. Er ist im wesentlichen von der Zusammensetzung des Tropfens und nur im geringem Maß von der Temperatur abhängig. Die Henry-Konstante ist eine Funktion der Temperatur. Sie wird mit sinkender Temperatur größer und somit erhöht sich auch die Löslichkeit des Gases. In Modellen und bei der Auswertung von Experimenten ist es oft üblich eine effektive Henry-Konstante zu verwenden, die wie folgt definiert ist.

$$H_i^* = H_i/a_i \quad (3.22)$$

Mit der effektiven Henry-Konstante läßt sich die Konzentration eines Stoffes in einem Aerosol einfach als

$$m_i = H_i^* * p_i \quad (3.23)$$

schreiben

Die genaue Berechnung der Löslichkeit eines Gases in einem Aerosol ist nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Zusammensetzung des Aerosols abhängig. Obwohl für eine vorgegebene Temperatur die Löslichkeit der Substanzen im flüssigen Aerosol unterschiedlich ist, kann man aber allgemein sagen, daß die Löslichkeit stratosphärischer Reservoirs mit sinkender Temperatur ansteigt. Darin liegt die Bedeutung niedriger Temperaturen für den Ozonverlust im polaren Frühling begründet. Zum Beispiel steigt die Konzentration von HCl zwischen 210 K (typisch für die Temperaturen in der Stratosphäre im Sommer) und 190 K (typisch für Temperaturen im antarktischen Winter) um einen Faktor 10^8 [Hanson and Ravishankara, 1994].³ Bei Temperaturen unterhalb ca. 197 Kelvin wird auch verstärkt HNO_3 in die flüssige Phase aufgenommen und es kommt zu enormen Entzug von HNO_3 aus der Gasphase [Carslaw and Peter, 1997].

Bestimmung der Oberfläche der Teilchen

Um die Oberfläche von flüssigen Aerosolen zu bestimmen, muß zunächst die Zusammensetzung bekannt sein, aus der dann das Volumen bestimmt werden kann. Die Oberfläche hängt im wesentlichen von der Konzentration von H_2SO_4 , H_2O und HNO_3 in den Tröpfchen ab. Kennt man die Oberfläche der Tröpfchen, so kann daraus das Volumen bestimmt werden. Die Berechnung der Zusammensetzung der Tröpfchen, sowie die daraus resultierende Bestimmung des Volumens, wird im Rahmen dieser Arbeit mit einer von [Carslaw et al., 1995] vorgeschlagenen Parametrisierung vorgenommen. Diese ist im Detail in [Carslaw et al., 1995] beschrieben.

3.6.2 Ratenkoeffizienten an festen Aerosolen

Die Ratenkoeffizienten für heterogene Reaktionen an festen Teilchen lassen sich mit folgender Gleichung berechnen [Turco et al., 1989].

$$k_{het,s} = \frac{\gamma_s \pi r^2 w[A] n}{1 + 3\gamma_s r / (4l_a)} \quad (3.24)$$

³Erst durch die Löslichkeit der Stoffe im Aerosol werden ja heterogene Reaktionen möglich.

Hierbei ist γ_s der 'sticking coefficient' (= Reaktionswahrscheinlichkeit für eine Reaktion auf festen Teilchen), r der Radius, w die mittlere thermische Geschwindigkeit, $[A]$ die Konzentration des Moleküls A (in der Gasphase), n die Teilchenzahldichte und l_a die mittlere freie Weglänge. w ist eine Funktion von T , l_a eine Funktion von T und p . Kritische Parameter bei der Berechnung des Ratenkoeffizienten sind vor allem die Reaktionswahrscheinlichkeit und das Volumen der Teilchen mit dem der Radius der Teilchen bestimmt werden kann.

Bestimmung des "sticking coefficient"

Der "sticking coefficient" gibt die Wahrscheinlichkeit an, daß eine Reaktion stattfindet, wenn ein Molekül in der Gasphase mit einer festen Oberfläche zusammentrifft. Im Gegensatz zu γ_t ist γ_s eine Konstante oder allenfalls eine Funktion der Temperatur. Zum Zwecke der Modellierung werden im allgemeinen tabellierte Werte von γ_s verwendet [DeMore et al., 1997], die aus Labormessungen (z.B: [Abbatt, 1994]) resultieren.

Bestimmung des Volumens

Bisher wird davon ausgegangen das feste Teilchen in der Stratosphäre im allgemeinen entweder als "Nitric Acid Trihydrate" (NAT) oder Eis (oder Mischformen) vorliegen. Die Entstehung von NAT oder Eis hängt von der aktuellen Temperatur und den Partialdrücken von HNO_3 und Wasserdampf ab. Ihre Bildung ist abhängig von der Übersättigung einer Luftmasse gegenüber NAT oder Eis. Die Berechnung des Volumens stützt sich auf die Arbeit von [Hanson and Mauersberger, 1988] und ist näher in [Eyring, 1999] beschrieben. Da feste Aerosole für das Verständnis der folgenden Arbeit nicht von zentraler Bedeutung sind, wird daher auf diese Literatur verwiesen.

Kapitel 4

Das photochemische Modell BRAPHO

4.1 Überblick

In diesem Kapitel werden die Module des photochemischen Box-Trajektorien-Modells BRAPHO beschrieben. BRAPHO ("Bremens Atmospheric Photochemical Model") wurde am IUP entwickelt und im Rahmen dieser Arbeit zu einem 1-dimensionalen Modell weiterentwickelt, welches auch als "Cluster-Trajektorien-Modell" betrieben werden kann.

Die Weiterentwicklung des 0d-Modells zu einem 1d-Modell war notwendige Grundlage für das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Modellpaket SLACO, welches der Berechnung sogenannter "schräger Säulen" dient. Das Modell-Paket SLACO wird im Detail im Kapitel 6 erläutert.

4.2 Aufbau von BRAPHO

Den Kern des Modells BRAPHO bildet das ASAD Tool (ASAD="atmospheric chemistry integration package and chemical reaction data base") [Carver et al., 1997].

ASAD übernimmt die Verwaltung der kinetischen Datenbank und stellt Integratoren zur Lösung des Differentialgleichungssystem (3.1) zur Verfügung. Zur Lösung des Differentialgleichungssystem müssen ASAD durch entsprechende Module die Ratenkoeffizienten bereitgestellt werden. Die Module welche die Ratenkoeffizienten berechnen sind:

- PHOTOGT, zur Berechnung der Photolysefrequenzen (Ratenkoeffizienten).
- MPI-HET, ein von Ken Carslaw am MPI-Mainz entwickeltes "heterogenes Modell".
- Die Module zur Berechnung der bimolekularen und trimolekularen Reaktionen.

4.2.1 Das Verwaltungspaket ASAD

ASAD ist ein an der Universität Cambridge entwickeltes Tool, welches ein Gerüst zur Verwaltung und Lösung des Differentialgleichungssystem (3.1) zur Verfügung stellt. Durch die Definition von universellen Schnittstellen ermöglicht ASAD die relativ problemlose Ankopplung eigener Submodule, welche die Berechnung der Ratenkoeffizienten leisten. Die Einteilung der Module ist entsprechend der unterschiedlichen physiko-chemischen Aufgaben gewählt. Da es sich bei BRAPHO um ein Lagrangesches Modell handelt, reduziert sich das von ASAD zu verwaltende und zu lösende

Differentialgleichungssystem (3.1) auf folgendes :

$$\left(\frac{dy_i}{dt}\right)_{photochemie} = P_i - L_i \cdot [y_i] \quad (4.1)$$

Hierbei sind P_i und L_i die Produktions- bzw. Verlustterme der i -ten Substanz, welche durch die Reaktionsgeschwindigkeiten von bimolekularen, trimolekularen und heterogenen chemischen Reaktionen sowie Photolysefrequenzen bestimmt werden.

Demzufolge ergibt sich die Konzentrationsänderung einer im Modell berücksichtigten Substanz durch die Differenz aus chemischer Gesamtproduktion und chemischen Gesamtverlust der jeweiligen Substanz. ASAD kann mit unterschiedlichen Integratoren betrieben werden, welche näher in [Carver et al., 1997] beschrieben sind. BRAPHO verwendet den SVODE [Brown et al., 1989] Integrator der eigens für die Integration steifer Differentialgleichungen entwickelt wurde. Von steifen Differentialgleichungen spricht man, wenn die zeitlichen Änderungen dy_i/dt der einzelnen Größen des Gleichungssystems extrem unterschiedliche Größenordnungen aufweisen.

ASAD bietet mit IMPACT auch einen Integrator an, der sich für die Verwendung in 2d- und 3d-Modellen eignet, die aufgrund des hohen Zeitaufwands das Differentialgleichungssystem (3.1) nicht für alle Substanzen explizit lösen, sondern mit dem sogenannten Familienansatz arbeiten, der im Detail in [Austin, 1991] beschreiben ist. Da im Rahmen dieser Arbeit aber sehr schnelle Substanzen untersucht werden ist die explizite Lösung des Differentialgleichungssystems, aufgrund der größeren Genauigkeit, dem Familienansatz vorzuziehen.

4.2.2 Das Photolyse-Modell - PHOTOGT

Die Photolyseraten werden in BRAPHO nach Gleichung (3.14) mit dem Modul PHOTOGT berechnet [Blindauer et al., 1996]. Das Modul wurde von Jörg Trentmann im Rahmen seiner Diplomarbeit weiterentwickelt und für die Anwendung in BRAPHO angepaßt. Die Besonderheit dieses neuen Photolyse-Moduls liegt in der detaillierten Behandlung des Strahlungstransfers speziell im Bereich großer Sonnenzenitwinkel, sowie in der Verwendung spektral hoch aufgelöster Absorptionsquerschnitte in den Schumann-Runge Banden von Sauerstoff (siehe Abbildung 4.1).

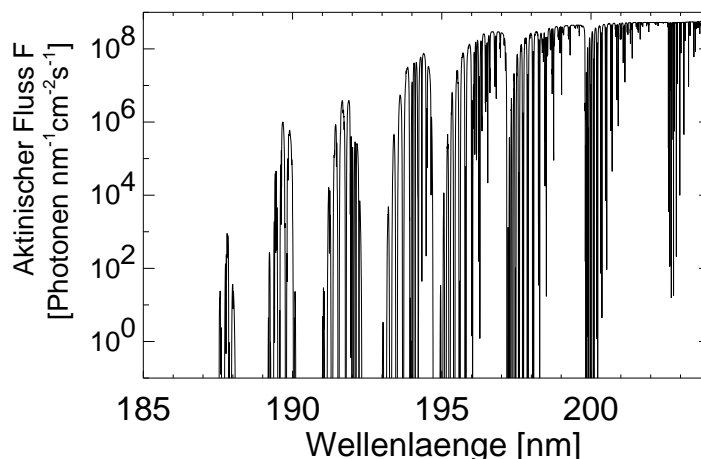


Abbildung 4.1: Aktinischer Fluß in den Schumann-Runge Banden des Sauerstoffs. Quelle: J.Trentmann

Bei der Berechnung der Photolysefrequenzen wird Mehrfachstreuung, temperaturabhängige Absorption von O_2 , O_3 und NO_2 , sowie Brechung berücksichtigt. Der Einfluß der Brechung auf die Photolysefrequenzen ist in Abbildung 4.2 dargestellt.

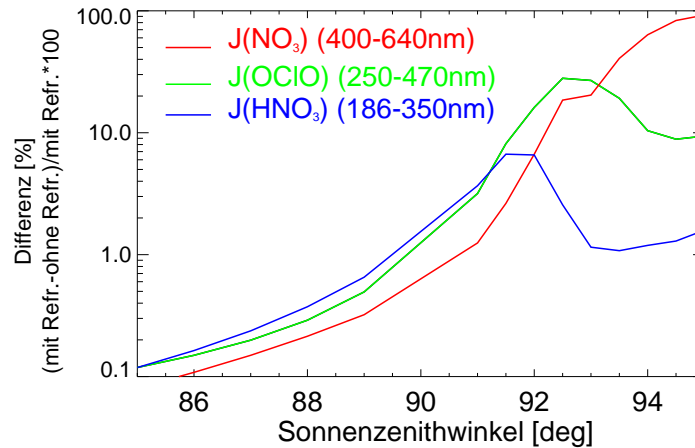


Abbildung 4.2: Einfluß der Brechung auf die Photolysefrequenzen der Substanzen NO_3 , $OCIO$ und HNO_3 . Quelle: J.Trentmann

Zur Berechnung des Strahlungsfeldes der Atmosphäre benutzt BRAPHO die pseudo-sphärische Version des Strahlungstransfermodells GOMETRAN [Rozanov et al., 1997]. Die mathematischen Grundlagen sind ausführlich und verständlich in [Trentmann, 1997] dargestellt. Folgend soll daher nur ein Überblick über das Modell GOMETRAN gegeben, und der Weg zur Lösung der Strahlungstransfergleichung skizziert werden.

Das Strahlungstransfer-Modell GOMETRAN

Das Strahlungstransfermodell GOMETRAN berechnet den Strahlungstransfer in der Atmosphäre für unpolarisiertes Licht. GOMETRAN wurde am Institut für Umweltp Physik in Bremen für die Datenauswertung des seit April 1995 auf dem Satelliten ERS-2 arbeitenden 'Global Ozone Monitoring Experiment' (GOME) entwickelt [Burrows and Chance, 1992]. Es ist aber ohne Einschränkungen für die Berechnung des Strahlungstransfers für bodengebundene Sensoren verwendbar. GOME und die für diese Arbeit relevanten bodengebundenen Instrumente messen in einem Wellenlängenbereich von 240 nm – 790 nm. In diesem Wellenlängenbereich kann in der Strahlungstransfergleichung die Eigenemission der Erdatmosphäre vernachlässigt werden. Um aus den Meßdaten Information über die Menge und die vertikale Verteilung stratosphärischer Absorber zu bekommen, muß man die Strahlung, die bei einem bestimmten Zustand der Atmosphäre den Satelliten oder den Bodensensor erreicht, bestimmen können.

Um die spektral hochaufgelösten Messungen auszuwerten, ist ein sehr exaktes Modell erforderlich, welches die am Instrument ankommende (diffuse) Strahlung berechnen kann. Außerdem darf wegen der großen Datenrate und der operationellen Auswertung der Rechenzeitaufwand nicht zu hoch sein. Aus diesen Gründen wurde GOMETRAN entwickelt.

In Nadir-Geometrie – bzw. analog in Zenith-Sky-Geometrie – setzt sich die Strahlung die im Sensor ankommt, aus der einfach gestreuten und aus der mehrfach gestreuten solaren Strahlung zusammen.

Die zugrundeliegende Integro-Differentialgleichung hat für diffuse, d.h. mindestens einmal gestreute Strahlung dabei die folgende Form.

$$\begin{aligned}
\mu \frac{d}{dz} I_{dif}(z, \mu, \phi) = & - \epsilon(z) I_{dif}(z, \mu, \phi) \\
& + \frac{b(z)}{4\pi} \int_{\mu', \phi'} p(z, \mu, \phi, \mu', \phi') I_{dif}(z, \mu', \phi') d\mu', \phi' \\
& + \frac{b(z)}{4} F p(z, \mu, \phi, \mu_0, \phi_0) e^{-\tau(z)/\mu_0} \\
& + \frac{b(z)}{4} F \mu_0 A e^{-\tau_0/\mu_0} \int_{\mu', \phi'} p(z, \mu, \phi, \mu', \phi') e^{-(\tau_0 - \tau(z))/\mu'} d\mu' \phi'
\end{aligned} \tag{4.2}$$

Dabei ist ϵ die gesamte Extinktion, also die Strahlabschwächung durch Absorptions- und Streuprozesse, b der Streukoeffizient für die Summe aller Streuprozesse, $\mu_0 = \cos(\varphi_0)$ der Kosinus des Sonnen-Zenit-Winkels (SZW), P die gewichtete Phasenfunktion der Streuung, F der Strahlungsfluß von der Sonne, $\tau(z) = \int \epsilon(z) dz$ die optische Dicke der Atmosphäre in der Höhe z , τ_0 die optische Dicke der gesamten Atmosphäre und A die Albedo der Erdoberfläche. Als Variablen fungieren die Höhe z , der Kosinus des Zenitwinkels $\mu = \cos(\varphi)$ und der relative Azimutwinkel ϕ . Als Nullpunkt für ϕ wird dabei der Azimutwinkel der Sonne ϕ_0 gewählt, so daß alle Angaben relativ zur einfallenden Sonne sind.

Die physikalischen Prozesse, die den einzelnen Beiträgen zur Änderung der Intensität in Gleichung 4.2 entsprechen sind:

- 1. Summand: Verlust durch Extinktion = Absorption der Strahlung und Verlust der Strahlung, die von der Richtung des Sensors (μ, ϕ) weggestreut wird.
- 2. Summand: Gewinn durch diffuse Strahlung, die bei Mehrfach-Streuung in Richtung des Sensors (μ, ϕ) gestreut wird.
- 3. Summand: Gewinn durch direkte Strahlung, die in Richtung des Sensors (μ, ϕ) gestreut wird (Anteil der einfach gestreuten Strahlung).
- 4. Summand: Gewinn durch direkte Strahlung, die am Boden reflektiert wurde und bei der ersten Streuung in Richtung des Sensors (μ, ϕ) gestreut wird.

Um die oben aufgeführte Strahlungstransfergleichung mit angemessenem Zeitaufwand numerisch lösen zu können, müssen einige Annahmen gemacht werden. Die Erdatmosphäre weist eine sphärische Geometrie auf. Da die Lösung der Strahlungstransfergleichung bei voller Berücksichtigung der sphärischen Geometrie jedoch sehr kompliziert ist bzw. sehr viel Rechenzeit benötigt, wird in GOMETRAN eine pseudo-sphärische Approximation verwendet, die bis ca. 92 Grad SZW gute Genauigkeit bietet. Die Näherung besteht darin, daß die Sonnenstrahlen bis zur ersten Streuordnung in sphärischer Geometrie gerechnet werden (Term 3 und 4), die Behandlung der Mehrfachstreuung allerdings unter der Annahme einer plan-parallelen Atmosphäre umgesetzt wird (Term 1 und 2). Bei der plan-parallelen Geometrie wird die Atmosphäre in verschiedene Schichten gleicher Dicke unterteilt. In der sphärischen Geometrie ändert sich der Lichtweg durch die einzelnen Schichten, in der plan-parallelen Näherung bleibt er konstant. GOMETRAN berücksichtigt außerdem den Effekt der Brechung, was insbesondere bei hohen Sonnenzenitwinkeln von Bedeutung ist.

Die numerische Lösung der Strahlungstransfergleichung erfolgt in GOMETRAN in folgenden Schritten:

- Separation der Winkelvariablen durch:
 - Entwicklung der Azimut-Abhängigkeit des Strahlungsfeldes $I(z, \mu, \phi)$ in einer Fourierreihe
 - Entwicklung der Phasenfunktion P in einer Fourier-Legendre Reihe
- Lösung des resultierenden Gleichungssystems mit der Methode der Finiten-Differenzen durch:
 - Diskretisierung des Zenitwinkels μ und Ersetzung der μ -Integrale durch Summen über Gauß-Quadraten
 - Diskretisierung der Höhe z

Der bei GOMETRAN verwendete pseudo-sphärische Ansatz ist in vielen Strahlungstransfermodellen umgesetzt und hat sich für viele Anwendungen bewährt.

4.2.3 Das heterogene Modell MPI-HET

Die heterogenen Ratenkoeffizienten werden in BRAPHO mit dem am MPI-Mainz von Ken Carslaw entwickelten heterogenen Modell berechnet. Das Besondere an dem Modul von Ken Carslaw ist die ausführliche Behandlung der flüssigen Aerosole, deren immense Bedeutung in den letzten Jahren offensichtlich wurde. Im Gegensatz zu den Reaktionswahrscheinlichkeiten an festen Aerosolen sind die Reaktionswahrscheinlichkeiten an flüssigen Aerosolen stark von der Temperatur bzw. von der Zusammensetzung der Aerosole abhängig. Die Zusammensetzung der Aerosole wird im heterogenen Modul nach der in [Carslaw et al., 1995] beschriebenen Parametrisierung ermittelt. In Abhängigkeit vom Druck, der Temperatur, sowie den Konzentrationen der Substanzen H_2SO_4 , HNO_3 und H_2O , kann mit dieser Parametrisierung die Zusammensetzung und das Volumen der Aerosole berechnet werden.

Anschließend werden die Ratenkoeffizienten an flüssigen Aerosolen nach [Hanson et al., 1994] mit Gleichung 3.19 und 3.17 oder mit Parametrisierungen, die in JPL97 [DeMore et al., 1997] oder JPL00 [DeMore et al., 2000] empfohlen oder diskutiert sind, berechnet.

Aus den flüssigen Aerosolen können sich bei tiefen Temperaturen feste Aerosole (NAT, SAT oder Eis) bilden. Die erlaubten Phasenübergänge können mithilfe einer Transformationsmatrix gewählt werden, ebenso wie der Grad der Übersättigung, welcher im Prinzip die Unterkühlung definiert, ab der unterhalb des NAT- oder Eis-Frostpunktes NAT oder Eis entsteht. Mit Hilfe dieser Matrix lassen sich verschiedene Kombinationen von Phasenübergängen einstellen, also sowohl das 3-Stufen Konzept, als auch das Szenario bei dem die Aerosole bis zur Bildung von Eis flüssig bleiben, und erst beim Schmelzvorgang NAT oder SAT entsteht.

Die Berechnung der Ratenkoeffizienten an festen Aerosolen (SAT, NAT, Eis) erfolgt wie in Kapitel 3.6.2 beschrieben.

Die dazu notwendigen Reaktionswahrscheinlichkeiten ("sticking coefficients") für die Reaktionen auf festen Aerosolen werden aus [DeMore et al., 1997] oder einschlägiger aktueller Literatur entnommen.

4.2.4 Die Module zur Berechnung der trimolekularen und bimolekularen Ratenkoeffizienten

Beide Module für die Berechnung der trimolekularen und bimolekularen Reaktionen sind im ASAD Paket enthalten. Allerdings sind mit dem ASAD Tool standardmäßig nur Berechnungen der Ra-

tenkoeffizienten bimolekularer Reaktionen mit der Arrheniusformel möglich, so daß bei druckabhängigen bimolekularen Reaktionen Erweiterungen des Moduls notwendig waren.

Die trimolekularen Reaktionen werden standardmäßig mit den in Kapitel 3.6 aufgeführten Formeln berechnet. Allerdings wurden für einige Reaktionen Ergänzungen vorgenommen, da ihre Berechnung mit der Standardformel zu Ungenauigkeiten führt.

Für die vom Standart abweichenden Reaktionen wurden zur Berechnung der Ratenkoeffizienten auf Labormessungen beruhende Parametrisierungen in das Modell implementiert.

4.3 Weiterentwicklung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das 0d-Modell BRAPHO zu einem eindimensionalen Modell weiterentwickelt. Diese Weiterentwicklung war eine wesentliche Grundlage für die Entwicklung des schräge Säulen Modells SLACO und ermöglicht darüberhinaus die bequeme Berechnung und Handhabung von vertikalen Profilen, sowie "Cluster-Trajektorien" Rechnungen.

Desweiteren wurden einige Tools implementiert, welche die Ausgabe und Visualisierung der Reaktionsgeschwindigkeiten benutzerdefinierter Reaktionen ermöglichen. Dies stellt eine wichtige Basis einer besseren Analyse komplexer chemischer Probleme dar.

Desweiteren wurde das Modell im Laufe der Arbeit hinsichtlich der kinetischen Daten auf JPL97 [DeMore et al., 1997] und später auf JPL2000 [DeMore et al., 2000] aktualisiert, was eine Analyse der Probleme unter Berücksichtigung neuester Labor-Erkenntnisse der Reaktionskinetik ermöglicht. Zudem wurde die neue ASAD Version in BRAPHO implementiert, welche gegenüber der alten Version folgende Vorteile erbringt:

- Verkürzte Rechenzeit.
- Bessere Strukturierung, die u.a. eine einfachere Ankopplung benutzereigener Module ermöglicht.
- Neue Routinen, welche die Angabe und Behandlung unterschiedlicher Reaktionspfade ermöglichen.
- Größere Auswahl bei der Wahl der Lösungsalgorithmen.

4.4 OFP-Modellvergleich - Verifikation

Erste Verifikationen des Modells BRAPHO wurden von Veronika Eyring und Jörg Trentmann durchgeführt.

Dabei wurde insbesondere die Implementierung des heterogenen Tools im Modell-Vergleich mit dem Box Modell (MPBM) des Mainzer Max-Planck-Instituts verifiziert. MPBM wurde schon mehrfach erfolgreich für die Modellierung der Stratosphäre angewandt (z.B: [Müller et al., 1994] und [Grooss, 1996]). Jörg Trentmann hat darüberhinaus das Photolyse-Moduls mit anderen Photolyse-Modellen verglichen und verifiziert [Trentmann, 1997].

OFP-Modellvergleich

Im Rahmen dieser Arbeit partizipierte das Modell BRAPHO an einem Modellvergleich des Deutschen Ozon-Forschungs-Programms (OFP). Bei diesem wurde ein Vergleich zwischen verschiedenen Box-Trajektorien, 2d- und 3d-Modellen durchgeführt. Die Organisation und Moderation des

Modell-Vergleiches wurde von M.Krämer, Forschungszentrum Jülich (FZJ) geleistet. Die BRAPHO Rechnungen wurden im Rahmen dieser Promotionsarbeit durchgeführt. Der Fokus der Studie lag auf dem Vergleich der verschiedenen Chemie-Module bzw. der implementierten Chemie der Modelle. Es wurden Rechnungen für verschiedene Szenarien durchgeführt, die jeweils gemeinsame Standardbedingungen aufwiesen wie:

- Identische Trajektorien bzw. identische meteorologische Bedingungen (p, T, SZW).
- Einschränkungen bzw. Festlegungen hinsichtlich der frei wählbaren Parameter der Modelle.
- Identische Initialisierung der chemischen Substanzen.

Die Standardisierungen sind im Detail in [Kraemer et al., 2000] beschrieben. Sie waren "notwendig" um eine Analyse bzw. Interpretation der unterschiedlichen Modellergebnisse zu ermöglichen. Die meisten Modellrechnungen wurden mit identischen Photolysewerten durchgeführt, so daß innerhalb der Chemie der Fokus auf dem Vergleich der Gasphasenchemie und der heterogenen Chemie der unterschiedlichen Modelle lag.

Um die Verwendung identischer Photolysefrequenzen zu gewährleisten, wurde zur Berechnung der Photolysefrequenzen von allen Modellen die Formel 4.3 von E. Röth verwendet. Die Berechnung der Photolysefrequenzen wurde daher in dem Modell BRAPHO für die entsprechenden OFP-Rechnungen durch folgende parametrisierte Formel ersetzt:

$$J = a \cdot \exp(b \cdot (1 - \cos(c \cdot SZW))) \quad (4.3)$$

J ist dabei die Photolysefrequenz und SZW der Sonnenzenitwinkel. Die Fit-Parameter a,b,c wurden allen Modellen identisch vorgegeben. Mit identischen Photolysefrequenzen wurden folgende Läufe durchgeführt:

- Standardisierte Modellrechnungen ohne heterogene Chemie, diese ermöglichten den Vergleich der Gasphasenchemie.
- Modellrechnungen mit zusätzlich eingeschalteter heterogener Chemie, wobei Größen wie die Aerosoloberfläche und die erlaubten Phasenübergänge vorgegeben waren. Dies erlaubte den Einfluß der heterogenen Chemie unter standardisierten Bedingungen zu untersuchen.

Der Einfluß der individuellen Photolyseberechnung – im Vergleich zur standardisierten Photolyseberechnung – wurde getestet, indem ein Szenario mit standardisierten und individuellen Photolysefrequenzen durchgerechnet wurde (alle anderen Einstellungen der Modelle blieben unverändert). Bei allen Modell-Studien waren die zugrunde liegenden Szenarien typisch für Bedingungen im polaren Winter. Modellrechnungen in mittleren Breiten wurden nicht durchgeführt.

Die einzelnen Modelle versuchen das bisherige Verständnis der stratosphärischen Chemie zu repräsentieren. Daher sollten unter vorgegebenen standardisierten Bedingungen keine allzu großen Diskrepanzen hinsichtlich des berechneten O₃-Abbaus auftreten, was auch der Fall war. Die Streuung aller Modelle um den mittleren prozentualen O₃-Abbau war nur 0.2 - 3.3 %, wobei dieser von 5-80 % variierte (für die standardisierten Szenarien).

Darüberhinaus war bei den Substanzen HNO₃, ClONO₂, HCl, ClO und Cl₂O₂ eine recht gute Übereinstimmung bei standardisierten Bedingungen festzustellen. Als Beispiel sind in Bild 4.3 die Ergebnisse von vier Modellen für den Lauf mit eigener Photolyse dargestellt. Die Ergebnisse der BRAPHO-Rechnungen lagen im allgemeinen gut im Mittel der Streuung der Modelle, was auch aus Abbildung 4.3 ersichtlich ist.

In einer zusätzlichen Fall-Studie wurden die Modellrechnungen mit gemessenen Profilen der Substanzen BrO, ClO, O₃ und HCl verglichen. Die Daten von BrO, ClO, O₃ basieren auf "in situ" Messungen eines Ballonflug, der am 3.2.1995 innerhalb des polaren Vortex durchgeführt wurde. ClO und BrO wurden dabei mit dem Instrument BROCOLI (BrO-ClO-Lightweight-Instrument) gemessen, welches im Detail in [Woyke, 1998] beschrieben ist. BROCOLI saugt mittels einer Pumpe Atmosphärenluft an. Das in der Luft enthaltene ClO und BrO wird durch die Zufuhr von Stickstoffmonoxid in atomares Chlor bzw. atomares Brom umgewandelt, welches dann mithilfe Resonanzfluoreszenz detektiert wird. Das Ozon wurde mittels eines UV-Photometers gemessen, einer Meßtechnik die auf der Absorption von Ozon im UV basiert. Das HCl Profil basiert auf einer Messung des HALOE Satelliten vom 6.2.1995 innerhalb des polaren Vortex (HALOE - Halogen-Occultation-Experiment).

Bei dieser Fallstudie rechneten alle Modelle mit ihren eigenen Chemie-Modulen ohne einheitlich standardisierte Vorgaben. Vorgegeben waren nur die Trajektorien und die Initialisierung der chemischen Substanzen. Die meteorologischen Bedingungen und die Initialisierung waren dabei identisch zu denen, die in der Arbeit von [Woyke, 1998] verwendet wurden. [Woyke, 1998] hat in seiner Promotionsarbeit das diabatische Absinken der Luftmassen im polaren Vortex berücksichtigt, indem er durch Tracerkorrelationen die Initialisierung angepaßt hat. Zudem hat er durch Sensitivitätsstudien gezeigt, daß die 50-Tage Trajektorien, die realen meteorologischen Bedingungen im Vortex gut repräsentieren.

Für den Modellvergleich wesentlicher Punkt war, daß in der Arbeit von Woyke, trotz intensiver und ausführlicher Studien, der aus Meßdaten berechnete chemische Ozonverlust für den polaren arktischen Winter 1994/95 nicht von den Modell reproduziert werden konnte, sondern um einen Faktor von ungefähr zwei zu niedrig war. Der berechnete chemische Ozonverlust wurde im Rahmen der Arbeit von Woyke ausführlich mit Werten von anderen Gruppen verglichen und es konnte im Rahmen der Unsicherheiten eine gute Übereinstimmung festgestellt werden [Woyke, 1998]. Auch eine weiterführende Arbeit von [Becker, 1999] konnte die Diskrepanz mit dem bisherigen Verständnis der stratosphärischen Chemie nicht erklären. In der Arbeit von [Becker, 1999] wurde die MATCH-Methode [Schulz et al., 2000] zur Bestimmung der chemischen Ozonverlustraten verwendet, so daß hinsichtlich der dynamischen Effekte eine geringere Unsicherheit besteht, als dies bei der Arbeit von [Woyke, 1998] der Fall war.

Im Rahmen des OFP Vergleichs stellte sich die Frage, ob irgendeins der beteiligten Modelle den chemischen Ozonverlust würde gut reproduzieren können.

Die Streuung des simulierten O₃-Abbaus der Modelle um den mittleren prozentualen O₃-Abbau stieg in diesem Fall auf 6.7 % an, was weitgehend durch unterschiedliche Einstellungen der heterogenen Chemie verursacht war. Hauptsächlich durch die eingestellte Übersättigung, die notwendig für die Bildung von NAT ist, und der heterogenen Reaktionsraten auf festen Aerosolen.

Bezüglich des Vergleichs mit den O₃-Messungen konnte festgestellt werden, daß kein Modell den beobachteten O₃-Abbau reproduzieren konnte und alle Modelle ihn um ca. einen Faktor von 2 in der Höhen-Region des stärksten O₃-Abbaus unterschätzten. In Abbildung (4.4) ist das Ergebnis zwischen den Modellrechnungen der teilnehmenden Modelle und den beobachteten Profilen der Substanzen dargestellt.

Zusammenfassend wurde beim OFP-Vergleich folgendes herausgearbeitet:

- Das bisherige Verständnis der Gasphasenchemie bzgl. ihres Einflusses auf den O₃-Abbau wird gut in den beteiligenden Modellen repräsentiert.
- Ein besseres Verständnis der heterogenen Prozesse in der Stratosphäre sollte angestrebt werden.

- In Übereinstimmung mit den Arbeiten von ([Becker, 1999], [Woyke, 1998]) deutet die Fall-Studie darauf hin, daß das bisherige Verständnis des arktischen Ozonabbaus unvollständig ist.

Die Diskrepanz zwischen beobachteten und simulierten Ozonabbau muß nicht zwangsläufig nur chemische Prozesse betreffen, sondern kann auch ein unvollkommenes Verständnis der dynamischen Prozesse beinhalten (z.B. Korrektur des diabatischen Absinkens und turbulente Transportprozesse). Allerdings sollten sich diese Effekte auf die Bestimmung der O₃-Abbaurrate mittels der MATCH-Methode nicht so stark auswirken. Daher kann angenommen werden, daß die beobachtete Diskrepanz auch auf Lücken im Verständnis der Photochemie hinweist.

In Kapitel 8 wird anhand der Interpretation von IO-DOAS Messungen eine mögliche photochemische Quelle der Diskrepanz zwischen modellierten und beobachteten Ozonabbau diskutiert.

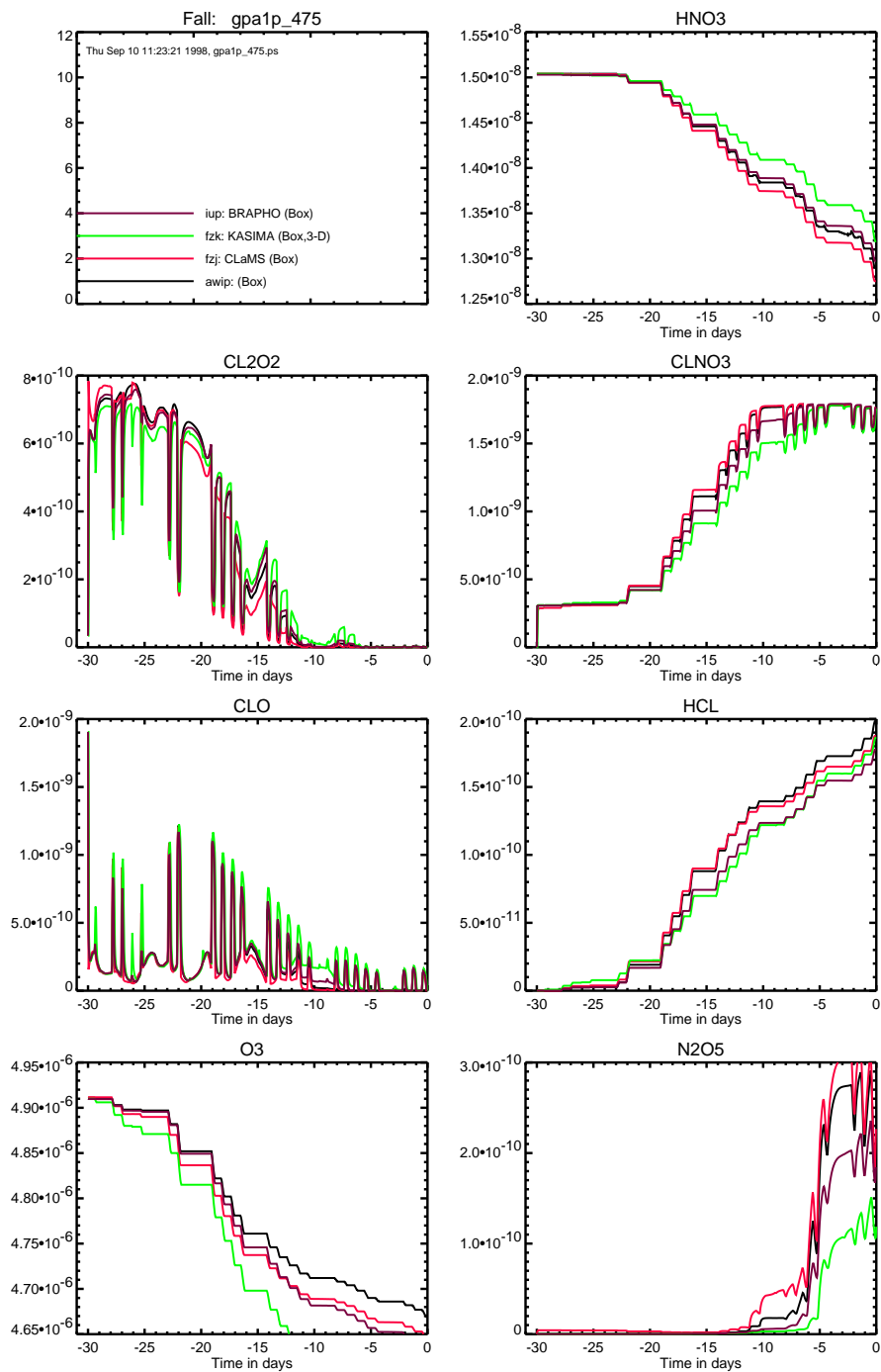


Abbildung 4.3: Vergleich der Modellrechnungen von vier am OFP teilgenommenen Modellen für den Gasphasen-Lauf mit eigener Photolyse. Quelle M.Krämer

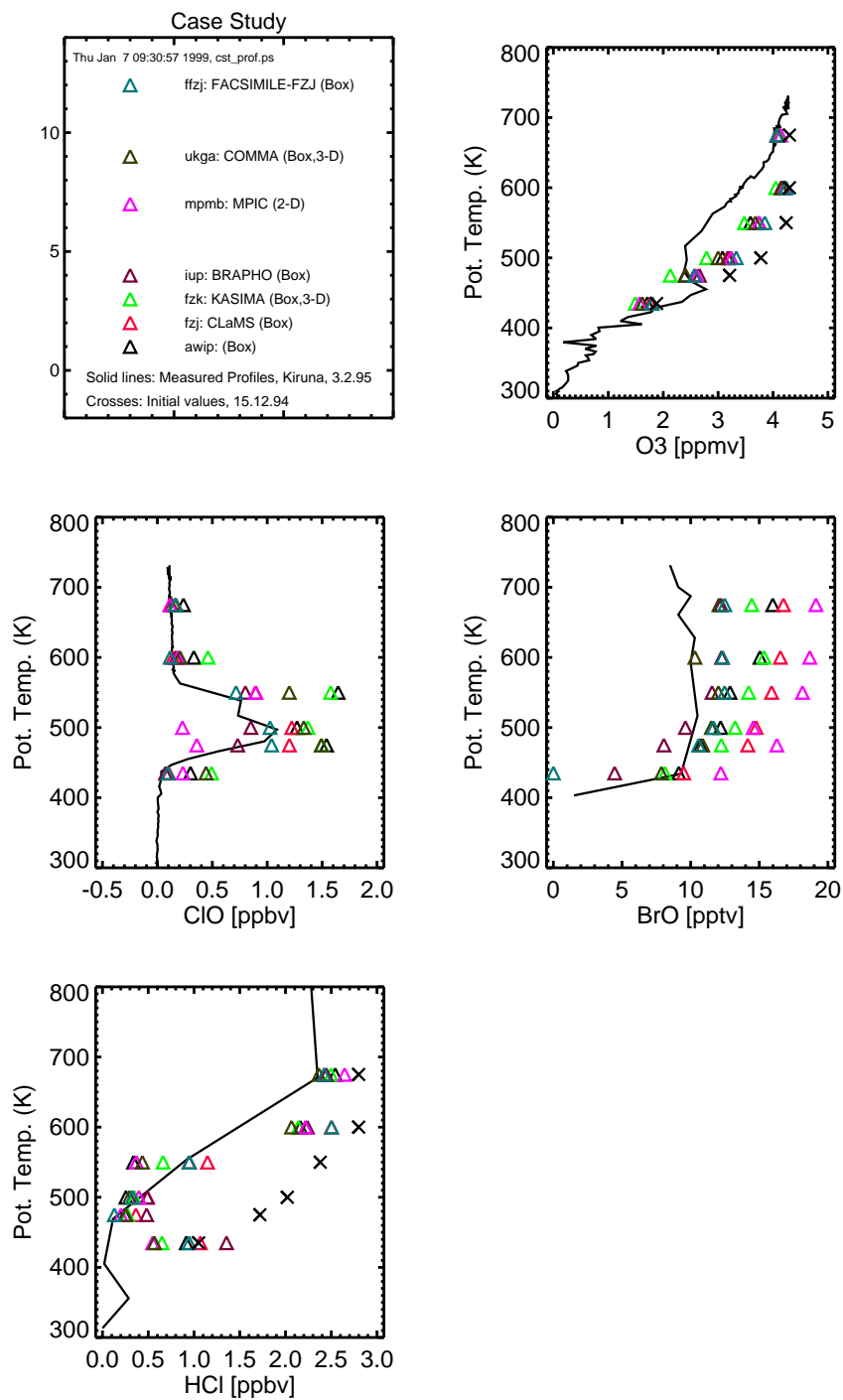


Abbildung 4.4: Vergleich der Modellrechnungen mit den gemessenen Profilen: Quelle M.Krämer

Kapitel 5

Ozon in der mittleren Stratosphäre

In dieser Studie werden Messungen des Arktischen Ozons in der mittleren Stratosphäre mit Modellrechnungen verglichen. Die Messungen wurden in Spitzbergen (79°N, 12°E) Ny-Ålesund mit einem bodengebundenen Mikrowellen-Radiometer (RAM) aufgenommen. Sie zeigen eine starke Variabilität mit sehr niedrigen Ozonwerten die einer Klärung bedürfen. Die beobachtete Ozonvariabilität wurde mit Hilfe des Modells BRAPHO interpretiert. Die dargelegten Ergebnisse sind in [Sinnhuber et al., 1999] im "Journal of Atmospheric Chemistry" publiziert. Die RAM-Messungen wurden von der RAM-Gruppe zur Verfügung gestellt, die BRAPHO-Rechnungen wurden im Rahmen dieser Promotionsarbeit durchgeführt.

5.1 Einleitung - Motivation

Im Gegensatz zur oberen Stratosphäre ist Ozon in der mittleren Atmosphäre (ca. 30-40km) nicht im lokalen photochemischen Gleichgewicht. Die Modellierung der Ozon-Konzentrationen stellt daher einen kritischen Test unseres Verständnisses der kombinierten Effekte von Photochemie und Dynamik in diesem Höhenbereich dar.

Einige frühere Arbeiten haben sich bereits diesem Themenfeld gewidmet. Der Transport von Ozon in die arktische mittlere Stratosphäre durch "planetary wave breaking" wurde schon recht früh von [Leovy and Remsberg, 1985] diskutiert. [Manney et al., 1995] berichteten von einem rapiden Ozonverlust in Luftpaketen welche in der mittleren Stratosphäre von niedrigen zu hohen Breiten transportiert werden. [Morris et al., 1998] und [Nair et al., 1998] zeigten, daß der beobachtete Ozonverlust gut mit der bisher bekannten Gasphasenchemie erklärt werden kann.

In dieser Studien wird die Interpretation von bodengebundenen Ozonmessungen in der mittleren Atmosphäre über Ny-Ålesund (Spitzbergen, 79° N, 12° O) für den Übergang Winter/Frühling 1995 und den Übergang Winter/Frühling 1997 dargestellt. Die beiden Meßperioden weisen charakteristische Unterschiede bezüglich der Variabilität der Ozonwerte auf, die einer Klärung bedürfen.

5.2 Die Meßdaten

Die Ozonmessungen wurden mit einem bodengebundenen Mikrowellen Radiometer für Atmosphärische Messungen (RAM) in Ny-Ålesund, Spitsbergen (79°N, 11°O) durchgeführt. Die Meßstation in Spitzbergen ist eine der Meßstationen die im "Network for the Detection of Stratospheric Change" (NDSC) operieren und die zum Ziel haben, Veränderungen der Atmosphäre zu beobachten und zu überwachen.

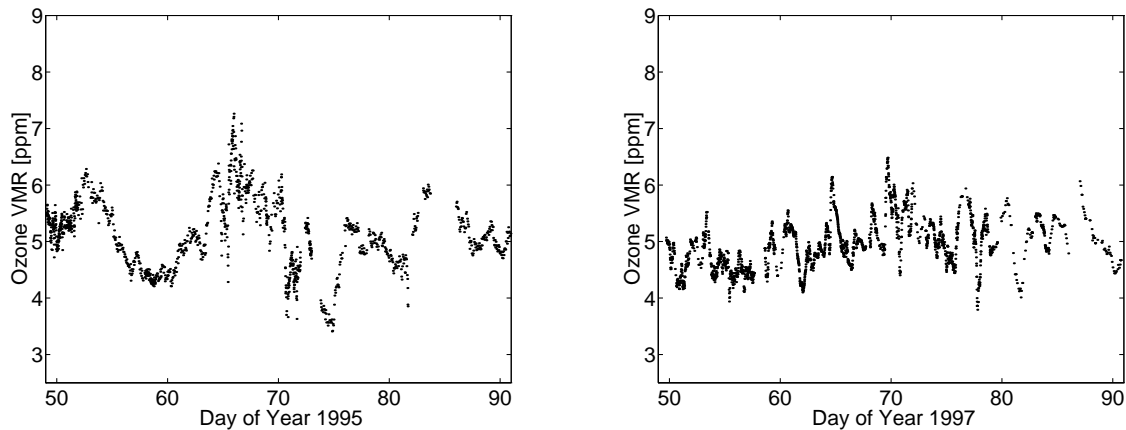


Abbildung 5.1: Die RAM-Ozonmessungen für die Periode 1995 (links) und 1997 (rechts). Es sind deutliche Unterschiede in der Variabilität der O_3 -Volumenmischungsverhältnisse (VMR) zu erkennen.

Das Meßgerät mißt die thermische Emission eines Rotationsübergangs von Ozon bei 142 GHz, mit einer Band-Breite von 1.6 GHz und einer spektralen Auflösung von 1.3 MHz. Ausgehend von der gemessenen Linienform können Vertikalprofile der Volumen-Mischungs-Verhältnisse (VMR) zwischen 12 und 55 km, mit einer vertikalen Auflösung von 10 km, ermittelt werden. Die Profilverformung wird dabei letztlich über die Druckverbreiterung der Linienform gewonnen.

Die aus den RAM-Daten ermittelten Profile haben eine theoretische Genauigkeit von 0.1ppm. Das RAM wird seit Beginn des Winters 1994/95 kontinuierlich betrieben und es wird jede Stunde ein Profil ermittelt. Eine detaillierte Beschreibung des Meßgerätes und des Algorithmus zur Ermittlung des Profils ist in [Langer et al., 1996] zu finden.

In der Studie wurden RAM-Ozonmessungen auf 1000 Kelvin-Isentropen (ca. 33km Höhe) für den Übergang Winter/Frühling 1995 und den Übergang Winter/Frühling 1997 mit Hilfe des Modells BRAPHO analysiert. Die Meßdaten auf dem 1000 Kelvin-Niveau für den Übergang Winter/Frühling 1995 und den Übergang Winter/Frühling 1997 sind in Abbildung 5.1 dargestellt.

Während die Meßdaten 1997 nur eine sehr kleine Variabilität aufweisen, zeigen die Meßdaten in der entsprechenden Periode 1995 eine hohe Variabilität der Ozonwerte. Variationen im Ozon bis zu einem Faktor von zwei innerhalb von wenigen Tagen treten auf, und es sind lokale Minima mit Werten bis zu 3.5 ppm zu erkennen (16. März, Tag 75).

Die Frage ist nun, wodurch die Unterschiede in der Variabilität bedingt sind. Durch rapiden chemisch bedingten lokalen Ozonabbau oder durch dynamische Prozesse.

5.3 BRAPHO-Modellrechnungen

Für die Interpretation bzw. Analyse der Meßdaten wurde das Modell BRAPHO verwendet. Für den Zeitraum von Februar bis Mitte März 1995 und Februar bis Ende April 1997 wurden mit dem Modell BRAPHO Rechnungen entlang von 15-Tage-Trajektorien auf 1000 Kelvin-Isentropen (ca. 33 km Höhe) durchgeführt. Die adiabatischen Trajektorien wurden von Bjorn-Martin Sinnhuber aus UKMO [Swinbank and O'Neill, 1994] Daten berechnet. Eine Runge-Kutta Integration vierter Ordnung wurde benutzt, um aus den Windfeldern den Trajektorienverlauf zu bestimmen. Die Wind- und Temperaturfelder wurden dabei linear bezüglich der Position und der Zeit des Luftpaketes in-

terpoliert. Um Fehler bei der Überquerung der Luftpakete über den Nordpol zu verhindern, wurden die Rechnungen nördlich von 30°N auf einer stereographischen polaren Projektion durchgeführt. Alle Trajektorien enden über der Meßstation Ny-Ålesund und wurden identisch initialisiert. Ozon wurde mit 5.5 ppm initialisiert, zur Initialisierung der anderen Spurengase wurde der "Output" des 3D-Chemietransport-Modells SLIMCAT [Chipperfield et al., 1996] vom 25.02.95 verwendet.

Das Rechnen mit vielen Trajektorien die sich geographisch und zeitlich hinsichtlich ihres Startpunktes unterscheiden, allerdings bezüglich der Spurengase identisch initialisiert werden, wird im folgenden als Cluster-Ansatz bezeichnet. Der in dieser Studie erstmals zur Interpretation von O_3 -Messungen verwendete Cluster-Ansatz ist besonders gut geeignet, um dynamisch angetriebene Prozesse, die photochemischen Ursprungs sind, von Prozessen zu unterscheiden, die durch den Transport von Luftpaketen mit unterschiedlichen O_3 -Konzentrationen oder unterschiedlichen Konzentrationen ozonerstörender Substanzen bedingt sind.

Das Prinzip der durchgeführten Rechnungen wird in Abbildung 5.2 am Beispiel der beiden Trajektorien, die am 10. bzw. 14. März 1995 über Ny-Ålesund endeten, veranschaulicht. Während am 10. März mit 5.7 ppm relativ hohe Ozonwerte beobachtet wurden, waren die Werte am 14. März mit 4 ppm weitaus kleiner. Im Bild 5.2 ist links der Weg der Trajektorien vom 10. und 14. März

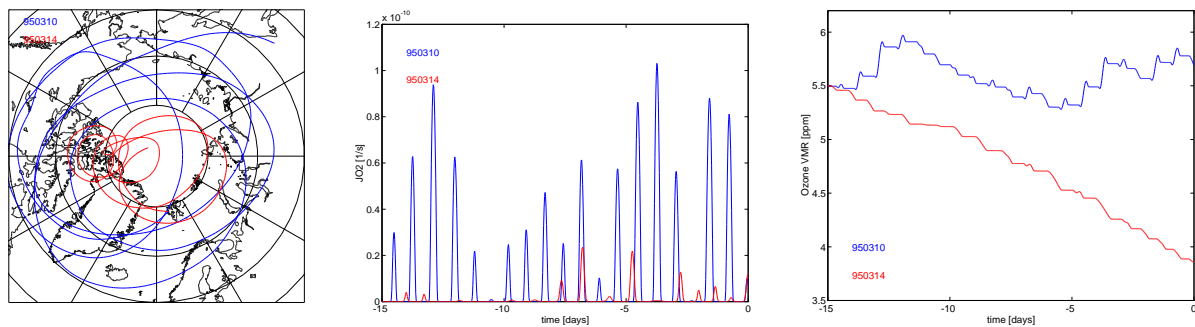


Abbildung 5.2: Veranschaulichung der durchgeführten Rechnungen. Links - der Weg der Trajektorien, mitte - die O_2 -Photolysefrequenzen entlang der Trajektorien, rechts - das O_3 -Volumenmischungsverhältnis entlang der Trajektorien. Rote Linien 14.03.95, blaue Linien 10.3.97.

veranschaulicht. Die Trajektorie vom 10. März bewegt sich viel weiter nach Süden, resultierend in kleineren Sonnenzenitwinkel (SZW). Daher erfährt das Luftpaket entlang der Trajektorie vom 10. März viel mehr "Sonneneinstrahlung". Dies führt zu höherer O_2 Photolysefrequenzen (Bild 5.2, Mitte) und damit zu erhöhter Ozonproduktion verglichen mit dem 14. März. Da die chemischen Ozonverluste für beide Trajektorien vergleichbar sind, wird die Ozonmenge im wesentlichen durch die Produktion über die O_2 Photolyse bestimmt (siehe 5.2, rechte Abbildung).

In der gleichen Weise, wie anhand des obigen Beispiels beschrieben, wurden Rechnungen für jeden Tag der beiden Meßperioden in 1995 und 1997 durchgeführt.

Die modellierten Ozon VMR an den Trajektorien-Endpunkten, d.h. über Ny-Ålesund, sind in 5.3 dargestellt. Die Tag zu Tag Variabilität 1995 und die charakteristischen Unterschiede in der Variabilität zwischen den Perioden in 1995 und 1997 werden von dem Modell sehr gut wiedergegeben. Eine im Detail sehr gute quantitative Übereinstimmung war aufgrund der vereinfachten Initialisierung nicht zu erwarten.

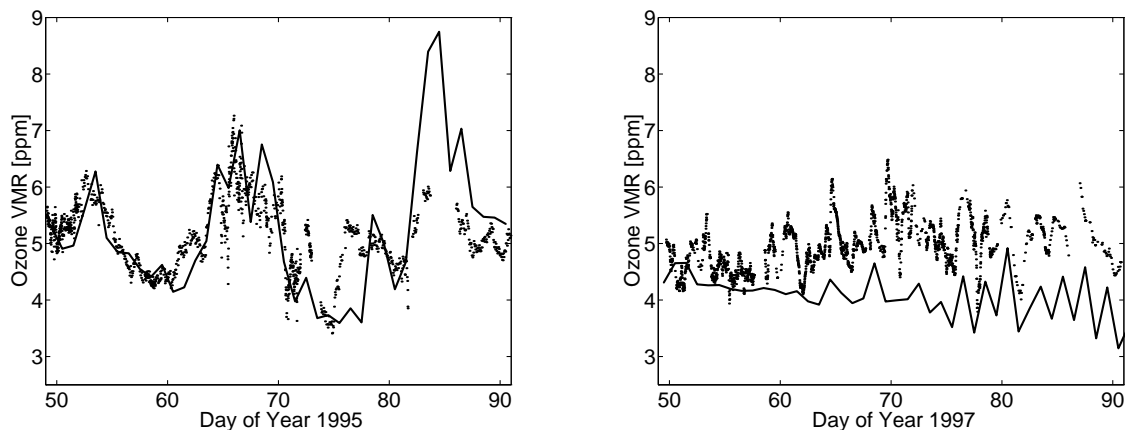


Abbildung 5.3: Vergleich der RAM-Ozonmessungen mit den Modellrechnungen für die untersuchten Perioden 1995 (links) und 1997 (rechts). Die durchgezogenen Linien stellen die Ergebnisse der Modellrechnung dar, die Punkte die RAM-Messung

5.4 Sensitivitäts-Studien

Um den Einfluß der limitierten vertikalen Auflösung des RAM-Meßgerätes auf die Übereinstimmung zwischen Modell und Meßdaten zu überprüfen, wurden analoge Rechnungen auf 850 K-Isentropen (≈ 30 km) und 1200 K-Isentropen (≈ 36 km) durchgeführt. Die mit BRAPHO simulierten Ozonwerte wurden dann unter Berücksichtigung der "averaging kernels" des RAM Instrumentes gewichtet. Hieraus ergaben sich keine signifikanten Unterschiede zu den dargestellten Ergebnissen auf den 1000 Kelvin-Isentropen.

Um den Einfluß der gewählten Ozon-Initialisierung auf die Modellergebnisse zu quantifizieren, wurden analoge Rechnungen mit jeweils ± 1 ppm variierten Ozon-Startwert auf 1000 Kelvin-Trajektorien durchgeführt. Die Initialisierung der anderen Spurengase blieb dabei unverändert. Die Ergebnisse dieser Sensitivitätsstudie sind in 5.4 dargestellt. Die Ergebnisse mit den Ozon-Startwerten von 4.5 bzw. 6.5 ppm sind dabei als dünne Linien gezeichnet. Die unterschiedlichen Ozon-Initialisierungen führen zu ähnlichen Ergebnissen bezogen auf die Struktur der Ozonvariabilität.

Dieses auf den ersten Blick erstaunliche Verhalten kann wie folgt erklärt werden. Das Luftpaket strebt entlang des Weges der Trajektorie einen photochemisch kontrollierten Zustand in dem Sinne an, daß die simulierten Ozonwerte unabhängig vom Startwert sind. Um diesen Zustand zu erreichen ist Sonneneinstrahlung erforderlich. Daher bestimmt die Menge und Intensität der Sonnenstrahlung, die das Luftpaket entlang seines Trajektorien-Wegs erfährt, die Differenz zwischen den Ozonwerten der unterschiedlich initialisierten Trajektorienrechnungen. Zum Beispiel sehen die Luftpakete anfangs der dargestellten Meßperiode 1997 sehr wenig Licht, daher hängen die VMR am Ende der Trajektorie stark von den Anfangswerten ab. Gegen Ende der Meßperiode (Ende März 1997), erfahren die Luftpakete entlang ihres Weges sehr viel Sonneneinstrahlung (Sonneneinstrahlung während einer langen Zeitdauer). Daher weisen die Ozonwerte am Ende der Trajektorie kaum noch von den Startwerten ab.

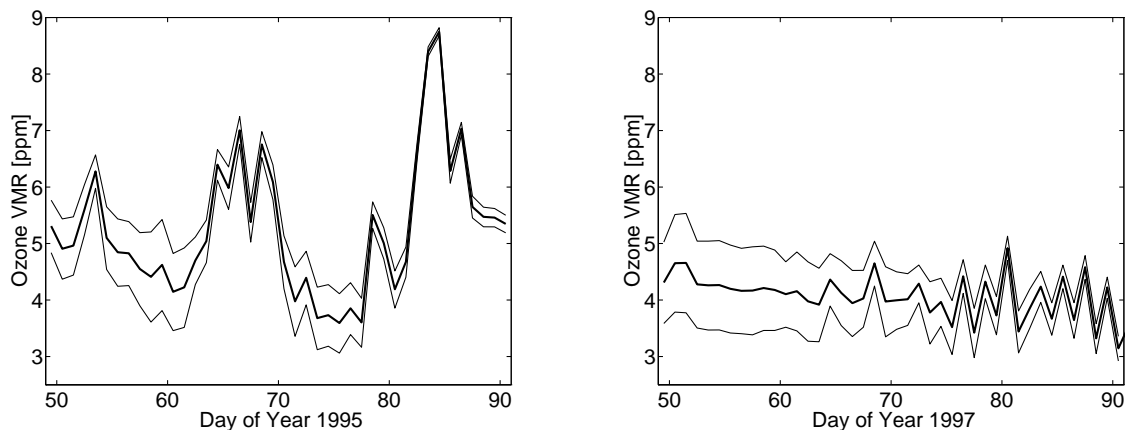


Abbildung 5.4: Ozon-Sensitivitätsstudie – Der Einfluß unterschiedlicher O_3 -Initialisierungen auf die Modellrechnungen. Links für die Zeitperiode 1995 und rechts für 1997. Die dicken Linien kennzeichnen die Modell-Resultate mit 5.5 ppm O_3 -Initialisierung, die dünnen Linien die mit 4.5 bzw 6.5 ppm.

5.5 Analyse und Diskussion

Der Ozonverlust in der mittleren Stratosphäre ist hauptsächlich durch die katalytischen Cl/CIO und NO/NO₂ Zyklen bestimmt¹ ([Lary, 1996a] und BRAPHO-Studien). Ein bedeutender limitierender Faktor bei diesen katalytischen Zyklen ist die Konzentration von atomarem Sauerstoff. Damit die oben genannten katalytischen Zyklen zu einem Nettoabbau von Ozon führen, muß der atomare Sauerstoff aus der O_3 -Photolyse und nicht aus der O_2 -Photolyse resultieren. Da O_3 im Gegensatz zu O_2 in der mittleren Stratosphäre schon bei großen Sonnenzenitwinkeln im Bereich vom 90 Grad signifikant photolysiert wird, zeigt der katalytisch bedingte Ozonabbau einen relativ schnellen Anstieg sobald Sonnenlicht vorhanden ist, also schon kurz nach Sonnenaufgang. Unterhalb eines Sonnenzenitwinkels von 85 Grad hingegen steigt die O_3 -Photolyse nur noch schwach an.

Die lokale Ozonproduktion ist durch die O_2 -Photolyse bestimmt. Sie stellt die einzige Netto-Quelle für die Ozonproduktion dar. Die O_2 -Photolyse ist in der mittleren Stratosphäre (ca. 33km) erst bei kleinen Sonnenzenitwinkeln unterhalb 85 Grad signifikant. Die starke O_2 -Absorption in der oberen Stratosphäre absorbiert die Strahlung unterhalb von 240 nm bei großen Sonnenzenitwinkeln². Die O_2 -Photolyse ist daher näherungsweise null (nicht signifikant) in der SZW-Region zwischen 85°–100°

Die unterschiedliche Abhängigkeit der O_2 - und O_3 -Photolyse vom Sonnenzenitwinkel führt zu einem Netto Ozonverlust oberhalb von ca. 80 Grad. Unterhalb eines Sonnenzenitwinkels von 85 Grad steigt allerdings die O_2 -Photolyse, und damit die Ozonproduktion, schnell an. Daher wird bei Sonnenzenitwinkeln, die kleiner als 85 Grad sind, der katalytische Ozonverlust immer stärker durch die Ozonproduktion kompensiert. Das SZW-abhängige Wechselspiel zwischen Ozonproduktion und Ozonverlust führt zu einem Umschwung von Ozonverlust zu Ozonproduktion bei einem "magischen" Sonnenzenitwinkel von näherungsweise 80 Grad. Dies ist in Abbildung 5.5 veranschaulicht.

¹Die Zyklen sind vollständig in Kapitel 2 dargestellt.

²Bei großen Sonnenzenitwinkeln sind die Absorptionswege durch die obere Stratosphäre länger, was man sich geometrisch veranschaulichen kann.

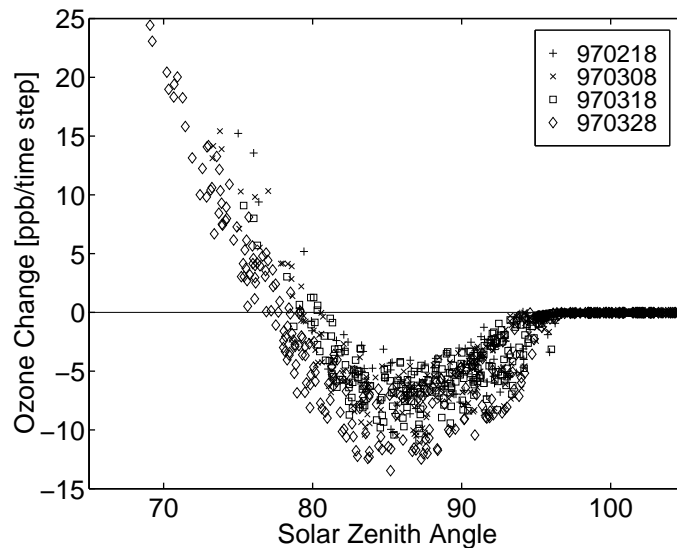


Abbildung 5.5: Der "magische Winkel". Zeitliche Ozonänderung entlang verschiedener Trajektorien in Abhängigkeit vom Sonnenzenitwinkel. Dargestellt ist die Ozonänderung pro Zeitschritt in Abhängigkeit vom SZW.

5.6 Zusammenfassung und Schlußfolgerung

Die beobachtete Ozonvariabilität, sowie die zwischenjährlichen Unterschiede in der Variabilität, werden sehr gut durch das Modell wiedergegeben. Eine insgesamt sehr gute quantitative Übereinstimmung war aufgrund der vereinfachten Initialisierung nicht zu erwarten.

Die beobachtete Ozonvariabilität in der mittleren Atmosphäre wird dominiert durch die Wechselwirkung zwischen der O_3 Produktion, resultierend aus O_2 Photolyse, und dem Verlust von O_3 resultierend aus katalytischen Zyklen. Die dominanten katalytischen Zyklen sind Cl/ClO und NO/NO_2 , deren Wirkung wiederum durch die O_3 Photolyse beschränkt ist. Diese Wechselwirkung wird durch den SZW, den das Luftpaket entlang seines Trajektorien-Weges durchläuft, kontrolliert. Der SZW wiederum ist von der Advektion, welche durch die synoptischen Windfelder bestimmt ist, abhängig. Die Ozonvariabilität wird demzufolge in der mittleren Stratosphäre im wesentlichen durch dynamisch kontrollierte Photochemie bestimmt.

Daher sollte bei der Bestimmung von Ozon-Trends in der mittleren Stratosphäre der Effekt der dynamisch kontrollierten Photochemie sorgfältig in Betracht gezogen werden. In einem polzentrierten Polarwirbel werden sich geringere Ozon VMR einstellen, als innerhalb eines Polarwirbels, dessen Zentrum mehr nach Süden verschoben ist. Die Lage des polaren Wirbels wird wiederum durch die in Kapitel 2 beschriebenen meteorologischen Prozesse beeinflusst.

Kapitel 6

Das schräge Säulen Modell SLACO

Das schräge Säulen Modell SLACO wurde entwickelt um DOAS-Daten von schnelllebigen Substanzen, wie z.B. BrO, NO₂, IO, OCIO, NO₃, zu interpretieren. Nach einer kurzen Beschreibung der DOAS-Meßmethode, wird das Standardmodell zur Interpretation von DOAS-Daten beschrieben.

6.1 DOAS-Daten

DOAS steht für **Differentiell Optical Absorption Measurements**. Die DOAS-Daten wurden von der Bremer DOAS-Gruppe zur Verfügung gestellt. Eine detaillierte Behandlung des Meßprinzips und der Auswertetechnik findet sich in [Richter, 1997]. Im folgenden wird ein Überblick über die Meßmethode gegeben.

Bei DOAS-Messungen werden atmosphärische Absorber anhand ihrer Absorptionsstrukturen im gestreuten oder im direkt transmittierten Sonnenlicht identifiziert. Im Prinzip werden dabei Spektren im nahen UV und im sichtbaren Wellenlängenbereich mit Gitterspektrometern spektral zerlegt. Die Spektren werden mit Diodenzeilendetektoren erfaßt und in digitalisierter Form am PC weiterverarbeitet.

Die aufgenommenen Absorptionsspektren werden mit der DOAS-Technik ausgewertet. Im Unterschied zur herkömmlichen Absorptionsspektroskopie werden bei DOAS nur diejenigen Anteile der Absorption betrachtet, die relativ stark mit der Wellenlänge variieren. Diese Absorptions-Signale sind sehr charakteristisch und erlauben daher die Separation der Beiträge der einzelnen Absorber von dem Beitrag der Streuprozesse in den gemessenen Spektren.

6.1.1 Bestimmung der schrägen Säulen

Die Intensität eines Lichtstrahls nimmt in einem homogen absorbierenden Medium exponentiell mit dem zurückgelegten Weg s ab. Dieses Phänomen wird formal durch die Lambert-Beer-Gleichung beschrieben:

$$I(\lambda) = I_o(\lambda) \cdot \exp(-s\rho\sigma(\lambda)) \quad (6.1)$$

Dabei ist I_o die Anfangsintensität, λ die Wellenlänge, ρ die Teilchendichte, s der zurückgelegte Weg und $\sigma(\lambda)$ der Absorptionsquerschnitt des Absorbers. In der Atmosphäre sind mehrere Absorber präsent, die Auswirkung auf das aufgenommene Spektrum haben. Zudem können die Absorptionsquerschnitte signifikant von der Temperatur oder auch dem Druck abhängen, wodurch die

Absorptionsquerschnitte höhenabhängig sein können. Damit ergibt sich bei N Absorbieren aus 6.1 für die am Detektor ankommende Intensität.

$$I(\lambda) = I_o(\lambda) \cdot \exp\left(-\int \sum_{j=1}^N \rho(s)\sigma(\lambda, s)ds\right) \quad (6.2)$$

Neben der Absorption muß in der Atmosphäre auch die Streuung an Luftmolekülen und Aerosolen berücksichtigt werden, da diese abhängig von der Wellenlänge sind und daher Einfluß auf das gemessene Spektrum haben. Dies geschieht näherungsweise durch die Behandlung der Streuung als Schwächung des Strahls nach der Lambert-Beer Gleichung, wobei statt der Absorptionsquerschnitte die Streuquerschnitte σ_{ray} und σ_{mie} für Rayleigh- und Mie-Streuung verwendet werden¹.

$$I(\lambda) = I_o(\lambda) \cdot \exp\left(-\int \sum_{j=1}^N \rho_j(s)\sigma_j(\lambda, s) + \rho_{ray}(s)\sigma_{ray}(\lambda, s) + \rho_{mie}(s)\sigma_{mie}(\lambda, s)ds\right) \quad (6.3)$$

Für schnelle Substanzen kann im allgemeinen in guter Näherung die Höhenabhängigkeit² der Absorptionsquerschnitte vernachlässigt werden. Dadurch lassen sich die Absorptionsquerschnitte aus dem Integral herausziehen.

Ersetzt man zudem die Wegintegrale über die Teilchendichten durch die **schrägen Säulen** $SCD_j := \int \rho_j ds$, vereinfacht sich Gleichung 6.3 und es ergibt sich:

$$I(\lambda) = I_o(\lambda) \cdot \exp\left(-\sum_{j=1}^N SCD_j\sigma_j(\lambda) + SCD_{ray}\sigma_{ray}(\lambda) + \right. \quad (6.4)$$

$$\left. SCD_{mie}\sigma_{mie}(\lambda)\right) \quad (6.5)$$

In dieser Form läßt sich Gleichung (6.4) noch nicht zur Berechnung der schrägen Säulen verwenden. Abhilfe schafft die Trennung der Absorptionsquerschnitte in einen langsam und einen schnell mit der Wellenlänge variierenden Teil, wobei der schnell variierende Anteil auch differentieller Absorptionsquerschnitt σ_j genannt wird. Diese Aufteilung wird praktisch durch die Subtraktion eines angepaßten Polynoms niedriger Ordnung realisiert und steht für das differentiell in DOAS. Die langsam mit der Wellenlänge variierenden Anteile, im wesentlichen Mie- und Rayleighstreuung, werden durch ein Polynom approximiert:

$$I(\lambda) = I_o(\lambda) \cdot \exp\left(-\sum_j SCD_j\sigma_j(\lambda) + \sum_p a_p\lambda^p\right) \quad (6.6)$$

Diese Separation ist möglich, weil die Streuquerschnitte für Mie- und Rayleighstreuung beide näherungsweise Potenzgesetzen folgen, es gilt:

$$\sigma_{ray} \sim \lambda^{-4} \quad , \quad \sigma_{mie} \sim \lambda^{-k} \quad k = 0 - 2 \quad (6.7)$$

Die Trennung in einen schnell und einen langsam mit der Wellenlänge variierenden Anteil funktioniert nur dann, wenn die Absorber im betrachteten Wellenlängenbereich strukturierte Spektren

¹Bei den Streuprozessen wird auch der Ring-Effekt basierend auf der Raman Streuung an Luftmolekülen berücksichtigt, obgleich er hier bei den Formeln nicht explizit aufgeführt ist

²Die ja Resultat der Druckabhängigkeit der Absorptionsquerschnitte ist.

aufweisen. Absorption von Gasen mit langsam variierenden Absorptionsquerschnitten (z.B. N_2O_5) lassen sich im gemessenen Spektrum nicht von dem Anteil der Streuung trennen.

Für die Auswertung der Messung wird schließlich noch der Logarithmus des gemessenen Spektrums berechnet, wodurch sich aus (6.6) folgende Relation ergibt:

$$\ln I(\lambda) = \ln I_o(\lambda) - \sum_j SCD_j \sigma_j(\lambda) + \sum_p a_p \lambda^p \quad (6.8)$$

Diese Gleichung ist die Basis der Berechnung der Spurengassäulen aus den gemessenen Spektren und wird deshalb auch als DOAS-Gleichung bezeichnet. Die gesuchten schrägen Säulen SCD_j und die Polynomkoeffizienten a_p lassen sich mit einer linearen Ausgleichsrechnung über ein geeignetes Wellenlängenintervall bestimmen. Hieraus resultiert ein statistischer Fehler der als Fitfehler bezeichnet, und als Fehlerbalken bei der Darstellung der DOAS-Messungen in Kapitel 9 und 8 berücksichtigt wird.

Die darin enthaltene **Schräge-Säulen-Dichte** SCD_j ist als Integral über die Absorberdichte entlang des Lichtweges definiert. Vertikale Säulen hingegen stellen die Integration über die Absorberdichte entlang des lokalen Lots der Erde dar.

Um aus schrägen Säulen vertikale Säulen zu bestimmen wird häufig der "Air Mass Factor" (AMF) verwendet. Der AMF ist als Quotient aus schräger Säule und vertikaler Säule definiert.

$$AMF_j = \frac{SCD_j}{VCD_j} \quad (6.9)$$

Wahl des Bezugsspektrums

Wie der Gleichung (6.8) zu entnehmen ist, benötigt man für die Auswertung der gemessenen Spektren ein Bezugsspektrum $I_o(\lambda)$. Im wesentlichen stehen dabei zwei verschiedene Möglichkeiten zur Auswahl, die in Abhängigkeit von der Meßgeometrie Anwendung finden.

Ein extraterrestrisches Sonnenspektrum:

In diesem Fall kommt das Licht direkt von der Sonne ohne das es die Atmosphäre durchlaufen hat. Ein solches I_o enthält daher keine Absorptionsspektren atmosphärischer Spurengase, sondern nur die Fraunhofer Strukturen des Sonnenspektrums. Ein extraterrestrisches Referenzspektrum wird im allgemeinen bei Satellitenmessungen verwendet. Dies erlaubt die Bestimmung von absoluten schrägen Säulen (SCD).

Ein extraterrestrisches Referenzspektrum ist allerdings im allgemeinen auch nur für Messungen in Satellitengeometrie sinnvoll, da dann Referenzspektrum und aktuelles Spektrum von dem gleichen Meßgerät aufgenommen werden können. Wird ein von einem Satellitenmeßgerät ermitteltes extraterrestrisches Referenzspektrum für die Auswertung von Bodenmeßdaten benutzt, wird das aktuelle Spektrum mit einem anderen Meßgerät als das Referenzspektrum aufgenommen. Geräteunterschiede (z.B. Unterschiede in den Spaltfunktionen der Geräte) können aber nur unzureichend korrigiert werden [Richter, 1997]. Dies und alle anderen nicht hinreichend kompensierten Geräteeigenschaften führen zwangsläufig zu nicht tolerierbaren Fehlern in der Bestimmung der SCD schwacher Absorber [Richter, 1997]. Daher wird für Bodenmessungen im allgemeinen ein Mittagsspektrum vom gleichen Meßtag verwendet.

Ein Mittagsspektrum:

Üblicherweise wird für I_o^M eine Messung bei möglichst hohem Sonnenstand verwendet, entweder vom selben Meßtag oder von einem Referenztag. Da im allgemeinen diese I_o^M mit dem selben

Gerät beobachtet wird wie die eigentliche Messung, fallen alle konstanten multiplikativen Geräteeigenschaften aus Gleichung 6.8 heraus. Diese "Selbstkorrektur" ermöglicht erst den Nachweis von schwachen Absorbern wie z.B. BrO mit relativ einfachen Meßgeräten. Je weniger Zeit zwischen der Messung von I und I_0^M vergeht, desto besser ist die "Selbstkorrektur" [Richter, 1997]. Der Nachteil eines Bezugsspektrums, welches Absorptions-Signale der Absorber enthält, ist der zunächst unbekannte Anteil an Absorption durch Spurengase in der Messung von I_0^M . Für I_0^M gilt ebenfalls Gleichung 6.8, so daß sich aus dem Verhältnis I/I_0^M die Differenz der schrägen Säulen beider Messungen bestimmen lassen.

$$\frac{\ln I_0^M(\lambda)}{\ln I(\lambda)} = \sum_j (SCD_j - SCD_j^M) \sigma_j(\lambda) + \sum_p a_p \lambda^p \quad (6.10)$$

Ein Mittagsspektrum als Referenzspektrum zu verwenden ist typisch für Bodenmessungen in "Zenith-Sky-Geometrie". Aus solchen Messungen können also nur Differenzen von SCD (=DSCD)³ ermittelt werden, es sei denn die Konzentration des gesuchten Absorbers ist Mittagso klein, daß sein Anteil vernachlässigt werden kann.

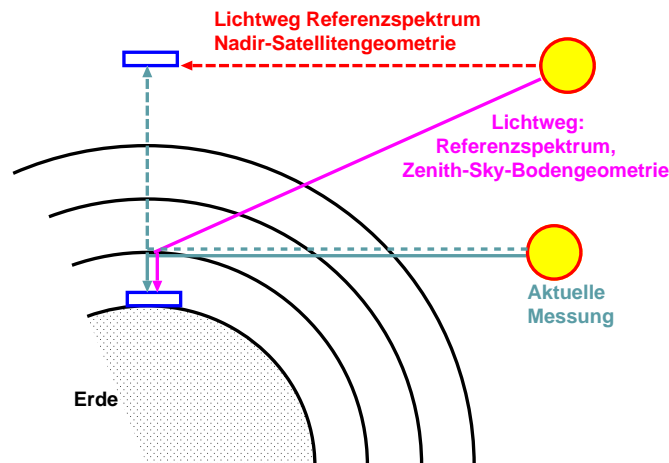


Abbildung 6.1: Darstellung der unterschiedlichen Lichtwege für Zenith-Sky-Bodengeometrie und Nadir-Satellitengeometrie. Bei bodengestützten Messungen geht im Gegensatz zur Satellitengeometrie das Licht des Referenzspektrum durch die Atmosphäre.

6.2 Charakteristika und Meßgeometrie der DOAS-Messungen

Die Differentielle Optische Absorptions Spektroskopie im UV und nahen Sichtbaren hat wesentlich zur Weiterentwicklung des Verständnisses chemischer Prozesse in der Atmosphäre beigetragen. Mit dieser Methode ist es möglich kurzlebige photoaktive Substanzen, wie z.B. BrO, NO₂ und OCIO operational zu messen.

Beispiels für DOAS-Messungen sind die bodengestützten Messungen von NO₂ und BrO an polaren Standorten wie Ny-Alesund und Kiruna [Wittrock et al., 1995], sowie in mittleren Breiten (Bremen) [Richter, 1997] und die GOME Satellitenmessungen [Burrows and Chance, 1992].

³Diese Differenzen werden im folgenden differentielle oder relative SCD genannt.

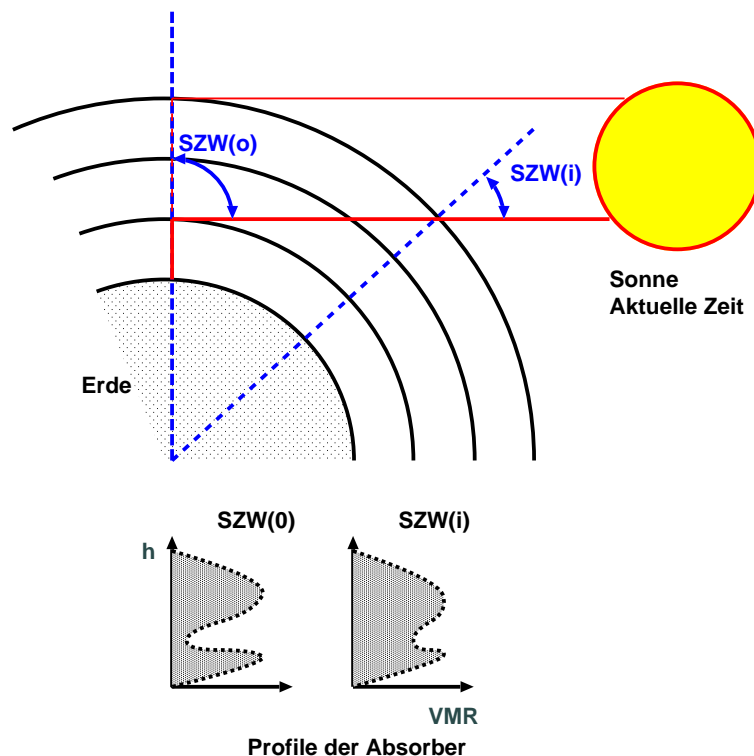


Abbildung 6.2: Illustration der "schräge Säulen Geometrie" und der damit verbundenen Schwierigkeiten bei der Modellierung der schrägen Säulen. Die Sonnenzenitwinkel ändern sich entlang des Lichtweges und die Absorberprofile ändern sich mit dem SZW.

Die Verwendung von Satelliten-Instrumenten wie GOME liefert wichtige Informationen über die globale Verteilung atmosphärischer Substanzen, hat allerdings den Nachteil, daß keine Tagesgänge über einem bestimmten Ort gemessen werden, was die datengestützte Interpretation chemischer Prozesse erschwert.

Bodengestützte Messungen liefern Tagesgänge, da sie anders als sonnen-synchrone Satelliten ihren Beobachtungspunkt nicht ständig ändern, sondern zeitliche Änderungen über einem Meßstandort aufnehmen. Solche Messungen erleichtern die Interpretation der Daten und beinhalten wichtige Informationen über die Variation kurzlebiger Substanzen in Abhängigkeit des Sonnenzenitwinkels (SZW), woraus sich beispielsweise auch auf die Verteilung der Nachtreservoir schließen läßt. Dies wiederum ermöglicht es, die Wirkung heterogener Reaktionen zu diskutieren.

DOAS-Messungen sind daher sehr nützlich um unser bisheriges Verständnis photochemischer atmosphärischer Prozesse zu testen und weiterzuentwickeln, siehe Kapitel 9 und 8.

Modelle erlauben die Interpretation von schrägen Säulen und stellen gleichzeitig ein Bindeglied zwischen DOAS Satelliten- und Bodenmessungen dar. Modelle ermöglichen es die Informationen beider Meßgeometrien in einer synergetischen Art und Weise zu nutzen [Mueller et al., 1999].

Aber der Vergleich zwischen DOAS-Daten und Modellrechnungen ist aufgrund der schnellen Variation der Absorber (speziell in der Dämmerung) und der Geometrie der schrägen Säulen kompliziert. Das Licht, welches den Detektor erreicht, durchläuft die Atmosphäre auf unterschiedlichen Wegen. Die Profile der Absorber ändern sich mit dem Sonnenzenitwinkel und der SZW ändert sich entlang jedes Lichtweges, siehe Abbildung 6.2.

Für eine brauchbare Interpretation von DOAS-Messungen kurzlebiger Substanzen benötigt man da-

her ein angemessenes Modell. Üblicherweise benutzt man zur Interpretation von DOAS-Messungen kurzlebiger Substanzen ein Strahlungstransfermodell in Kombination mit einem photochemischen Atmosphärenmodell. Während das photochemische Modell den Tagesgang der Absorber in dem betrachteten Höhenbereich liefert, steuert das Strahlungstransfermodell Informationen über den Weg des Lichtes durch die Atmosphäre bei. Welche Näherungen bei solchen Modellen angemessen sind, wird ausführlich in Kapitel 7 diskutiert.

Zum Zwecke der Interpretation von DOAS-Messungen gibt es zwei geläufige Wege um Meßdaten mit Modellrechnungen zu vergleichen. "Air Mass Factors" (AMF, Glgn. 6.9) können berechnet werden um mit Ihnen die gemessenen schrägen Säulen in vertikale Säulen umzuwandeln. Oder schräge Säulen werden berechnet und direkt mit den gemessenen schrägen Säulen verglichen. Im allgemeinen ist der zweite Weg dem Ersten vorzuziehen und zwar aus folgenden Gründen.

- Erstens, der inhaltliche Grund:
Die vertikale Säule ist eigentlich aufgrund der Geometrie der schräge Säulen nicht eindeutig definiert. Eine Vertikale Säule ist über einem Ort zu einer Zeit definiert. Das Licht, welches zur Ermittlung schräger Schräger Säulen detektiert wird, durchquert aber die Atmosphäre und enthält somit Profilinformatoren verschiedener Zeiten⁴ und Orte.
- Zweitens, ein mehr praktischer Grund:
Falls eine Änderung in der Modellchemie vorgenommen wird, ändert sich sowohl die mit dem AMF aus den Meßdaten ermittelte vertikale Säule, als auch die modellierte vertikale Säule. Dies macht den Vergleich zwischen Ergebnissen mit unterschiedlicher Modellchemie schwierig und wenig transparent.

Im Falle des direkten Vergleichs zwischen gemessenen SCD und modellierten SCD hat eine Änderung der Modellchemie nur Einfluß auf die modellierte SCD.

Aus den oben genannten Gründen werden in dieser Arbeit schräge Säulen (SCD) anstelle von AMF benutzt und gemessene SCD mit berechneten SCD direkt verglichen.

6.3 Das Modellpaket SLACO

Das Modell-Paket SLACO besteht aus dem photochemische Modell BRAPHO, welches die Variation der Absorberprofile mit dem SZW berechnet, und einem Strahlungstransfermodell, welches Informationen über den Weg des Lichts durch die Atmosphäre liefert. BRAPHO kann im Prinzip an verschiedene Strahlungstransfermodelle gekoppelt werden, welche sich hinsichtlich der Näherungen im Strahlungstransport unterscheiden. Im folgenden soll detailliert die momentane Standardversion des SLACO-Modells beschrieben werden. Im Kapitel 7 wird die Standardversion mit anderen Modellversionen verglichen und ihr Anwendungsbereich diskutiert.

Für Okkultationsmessungen und Zenith-Sky-Bodenmessungen ist BRAPHO in der SLACO-Standardversion mit dem Strahlungstransfer Modell SCIARAY [Kaiser et al., 1999] gekoppelt. SCIARAY wurde von Johannes Kaiser entwickelt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde SCIARAY um ein Modul für die Berechnung der SCD ergänzt. Desweiteren wurden Routinen programmiert, welche eine Koppelung von BRAPHO und SCIARAY verwirklichen, die eine operationelle Verwendung von SLACO zur Berechnung der schrägen Säulen ermöglichen.

Für Nadir Satelliten-Geometrie ist in der SLACO Standardversion BRAPHO mit dem Strahlungstransfermodell GOMETRAN gekoppelt.

⁴Nichts anderes bedeutet die Variation des SZW als eine Variation der Lokalzeit entlang des Lichtweges.

Nach einer kurzen Beschreibung des Strahlungstransfer Modells SCIARAY wird die Erweiterungen von SCIARAY zur Berechnung schräger Säulen, sowie das Zusammenspiel der beiden Komponenten beschrieben.

SCIARAY

Das sphärische Strahlungstransfermodell SCIARAY berechnet die Strahlen in voll sphärischer Geometrie, wobei folgende Effekte berücksichtigt werden:

- Rayleigh-Streuung
- Streuung und Absorption an Aerosolen
- O_3 - und NO_2 -Absorption
- Brechung
- Brechung am Erdboden (Lambertsche Oberfläche)

Der formale Lösungsweg wird folgend kurz skizziert.

Die Strahlungstransfergleichung kann mit der Quellfunktion $B_\lambda(\vec{r}, \vec{\omega})$ und dem Extinktionskoeffizienten $\kappa(\vec{r})$ geschrieben werden als:

$$\vec{\omega} \cdot \nabla I_\lambda(\vec{r}, \vec{\omega}) = \kappa_\lambda(\vec{r}) [B_\lambda(\vec{r}, \vec{\omega}) - I_\lambda(\vec{r}, \vec{\omega})] \quad (6.11)$$

Hierbei ist $I_\lambda(\vec{r}, \vec{\omega})$ die sonnen-normierte atmosphärische Flußdichte, die mit der Wellenlänge λ dem Ort $\vec{r} = (x, y, z)$ und der Richtung $\vec{\omega}$ der Sonnenstrahlung variiert.

Für jeden Ort \vec{r} und jede Richtung $\vec{\omega}$ kann die formale Lösung der Gleichung (6.11) durch die Integralgleichung 6.12 beschrieben werden.

$$I(\vec{r}, \vec{\omega}) = I_t(\vec{r}, \vec{\omega}) + \int_0^s \varepsilon(\vec{r}(s'), \vec{\omega}) e^{-\tau(\vec{r}, \vec{\omega}, s')} ds' \quad (6.12)$$

Bei dieser Schreibweise wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit die Wellenlängenabhängigkeit nicht mehr explizit angegeben. I_t beschreibt die durch das Medium transmittierte Flußdichte und ε beschreibt die Emissivität in der $B_\lambda(\vec{r}, \vec{\omega})$ implizit enthalten ist. $\vec{r}(\cdot)$ beschreibt eine Parametrisierung des Strahls, der in Richtung $\vec{\omega}$ weist und bei \vec{r} endet:

$$\vec{r}(s) \equiv \vec{r}(\vec{r}, \vec{\omega}, s) = \vec{r} - s \cdot \vec{\omega} . \quad (6.13)$$

Die Emissivität ε beschreibt die Strahlung, welche in Richtung $\vec{\omega}$ gestreut wird.

$$\varepsilon(\vec{r}, \vec{\omega}) = \oint I(\vec{r}, \vec{\omega}') \sum_i \sigma_i(\vec{r}) p_i(\angle[\vec{\omega}', \vec{\omega}]) d\vec{\omega}' . \quad (6.14)$$

Hierbei ist p_i die Streuphasenfunktion des Streuprozesses i und σ_i der korrespondierende Streukoeffizient. $\angle[\vec{\omega}', \vec{\omega}]$ beschreibt den Winkel zwischen $\vec{\omega}'$ und $\vec{\omega}$.

Durch die Emissivität hängt die Flußdichte an jedem Punkt von der Flußdichte an allen anderen Punkten ab. Die Gleichung 6.12 ist daher nicht lokal und kann nicht einfach integriert werden, sondern müßte für die gesamte Atmosphäre gleichzeitig gelöst werden ⁵.

⁵Dies wird im Prinzip bei CDIPI auch durchgeführt, allerdings sind auch dann Näherungen notwendig.

Da es sich aber bei SCIARAY um ein "Ray Tracing" Modell handelt, welches die Strahlungstransfergleichung für jeden Strahl explizit löst, können Approximationen gemacht werden, welche die Gleichung "lokalisieren" und somit eine einfachere Lösung ermöglichen. Bei diesen Approximationen wird jeweils die Flußdichte in 6.14 parametrisiert, und somit das Problem der Nicht-Lokalität vermieden.

Die Näherungen sind abhängig von der jeweiligen Geometrie. Bei Zenith-Sky-Geometrie kann mit der Näherung der Einfachstreuung zum Beispiel die direkte solare Flußdichte für die Berechnung der Emissivität verwendet werden. Bei Okkultationsgeometrie ist $\varepsilon = 0$, womit sich die Strahlungstransfergleichung erheblich vereinfacht.

Die Details der verwendeten Parametrisierungen bzw. Näherungen zur Lösung der Strahlungstransfergleichung 6.12, sowie der detaillierte formale Lösungsweg sind in [Kaiser et al., 1999] beschrieben.

Ohne Berücksichtigung von Aerosolen (Mie-Streuung und Absorption) konnte bzgl. der Intensität eine gute Übereinstimmung mit drei anderen sphärischen Modellen festgestellt werden. Die Unterschiede in der Intensität waren $\leq 1\%$ [Kaiser et al., 1999]. Vergleiche mit dem Modell GOMETRAN [Rozanov et al., 1997] unter Berücksichtigung von Aerosolen lieferte ebenfalls eine gute Übereinstimmung. Die Unterschiede lagen im Bereich von 2%. Die Ursache dieser Unterschiede können auf Unterschiede in der Diskretisierung der Aerosol Streu-Phasenfunktion zurückgeführt werden [Kaiser et al., 1999].

Die hier verwendete Version von SCIARAY ist eine Weiterentwicklung der in [Kaiser et al., 1999] beschriebenen Version. Die weiterentwickelte Version kann Zweifachstreuung berücksichtigen ⁶.

Die Berechnung der Schrägen Säulen

Das "Ray-Tracing" Modell SCIARAY berechnet den Weg der Strahlen durch die Atmosphäre, sowie den lokalen Sonnenzenitwinkel entlang des Weges und die zurückgelegte Strecke in den einzelnen Höhenschichten. In der Standardversion wurden 61 Schichten, mit einer vertikalen Ausdehnung von 1 km im Höhenbereich von 0-55km und 5-10 km oberhalb einer Höhe von 55 km, benutzt. In der Mitte der Schichten befinden sich die Streuhöhen bzw. Stützstellen zur Integration. BRAPHO liefert den Tagesgang der Absorberprofile der kurzlebigen Substanzen.

In Abhängigkeit von der Streuhöhe und dem Sonnenzenitwinkel wird entlang des i-ten Strahls jedem Stützpunkt eine Konzentration des Absorberprofils zugeordnet. Die SCD dieses Strahls wird dann durch Integration/Summation entlang des Weges des Strahls gewonnen, siehe auch Abbildung 6.3.

$$SCD_i = \sum_j \rho(SZW_j, h) \cdot ds_j \quad (6.15)$$

Dies wird für jeden Strahl durchgeführt. Die resultierende SCD ergibt sich dann aus der intensitätsgewichteten Summation der einzelnen Strahlen.

$$SCD_{tot} = \sum_i I_i/I_{tot} \cdot SCD_i \quad (6.16)$$

Hierbei ist $\rho(SZA_j, j)$ die Teilchendichte des Absorbers in der j-ten Streuhöhe und SZW_j der zugehörige Sonnenzenitwinkel, SCD_i ist die SCD des i-ten Strahls, SCD_{tot} ist die gesamte SCD,

⁶Hierbei werden auch Strahlen berücksichtigt die erst gestreut und dann reflektiert werden

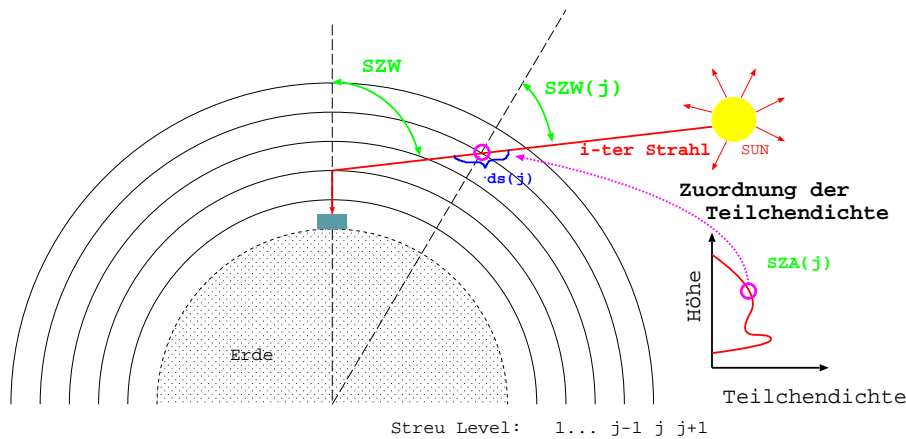


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung der Aufteilung der "Streuhöhen" und der Zuordnung der Absorberkonzentrationen. Abhängig von der Streuhöhe und dem SZW wird die Konzentration des entsprechenden Absorberprofils zugeordnet.

I_{tot} ist die gesamte Intensität und I_i die Intensität des i -ten Strahles der den Detektor erreicht.

Die Berechnung der schrägen Säulen kann also wie folgt knapp zusammengefasst werden. Abhängig von der Streuhöhe, dem lokalen SZW und den Konzentrationsprofilen, welche von BRAPHO berechnet werden, berechnet SLACO die SCD für die unterschiedlichen Strahlen. Die resultierende SCD wird dann durch eine intensitätsgewichtete Summation ermittelt.

Um diesen Ablauf zu ermöglichen sind viele Detail-Schritte notwendig. Der gesamte Programmablauf, sowie die Details der Koppelung von SCIARAY mit BRAPHO, ist schematisch in Abbildung 6.4 dargestellt.

6.3.1 Die SLACO-Mond-Okkultationsversion

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das beschriebene SLACO Modellpaket zur Auswertung von NO₃-Mond-Okkultationsmessungen modifiziert. Die durchgeführten Modifikationen werden folgend kurz beschrieben.

SCIARAY liefert den Zenitwinkel (ZW) sowie die Wegstrecken durch die einzelnen Schichten der Atmosphäre entlang des Strahls zur Lichtquelle. Im Falle von Mond-Okkultationsmessungen ist die Lichtquelle der Mond. Die von SCIARAY berechneten Zenitwinkel sind in diesem Fall also Mondzenitwinkel (MZW). Für die Berechnung der SCD ist jedoch die Zuordnung der Konzentration entsprechend der SZW entlang des Strahlengangs zum Mond notwendig. Um die SZW entlang des Mond-Lichtweges zu ermitteln, wurde daher in der Mond-Okkultationsversion von SLACO eine Drehmatrix implementiert. Mit deren Hilfe ist es möglich ausgehend von den MZW die entsprechenden SZW entlang des Lichtweges zum Mond zu berechnen. Als Eingabegrößen werden der MZW entlang des Lichtweges, sowie der Azimutwinkel zwischen Sonne und Mond am Fuße der Meßstation, benötigt. Folgend wird die durchgeführte Operation näher beschrieben.

Die Drehoperation wird in Kugelkoordinaten durchgeführt. Allgemein kann ein Vektor in Kugelkoordinaten folgend dargestellt werden:

$$\begin{aligned}
 x &= r \cdot \sin\varphi \cdot \cos(\theta) \\
 y &= r \cdot \sin\varphi \cdot \sin(\theta) \\
 z &= r \cdot \cos\varphi
 \end{aligned}
 \tag{6.17}$$

Hierbei ist φ der Zenitwinkel und θ der Azimutwinkel. Da die Wahl der Lage des Koordinatensystems keinen Beschränkungen unterliegt, wird sie so gewählt, daß die x-Achse und die Sichtlinie zum Mond eine Ebene bilden auf der die y-Achse senkrecht steht. Daraus folgt, daß per Definition der Azimutwinkel des Mondes am Fuße des Meßstandortes null ist. Die z-Achse liegt am Meßstandort parallel zum Lot der Erde. Die Drehmatrix 6.20 beschreibt dann eine Drehung der z-Achse um die y-Achse, wobei ($\Delta\omega$) der Drehwinkel ist.

$$D = \begin{pmatrix} \cos\Delta\omega & 0 & -\sin\Delta\omega \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\Delta\omega & 0 & \cos\Delta\omega \end{pmatrix} \quad (6.18)$$

Sei $P_{s,0}$ (Gln 6.19) der Einheitsvektor, der in diesem Koordinatensystem ausgehend vom Meßstandort in Richtung zur Sonne weist, wobei φ_0 dabei der SZW und θ_0 der Azimutwinkel zwischen Sonne und Mond am Fuße des Meßstandortes ist.

$$P_{s,0} = \begin{pmatrix} \sin\varphi_0 \cdot \cos\theta_0 \\ \sin\varphi_0 \cdot \sin\theta_0 \\ \cos\varphi_0 \end{pmatrix} \quad (6.19)$$

Die Anwendung der Drehmatrix D auf den Einheitsvektor $P_{s,0}$ ergibt dann den Einheitsvektor $P_{s,i}$ zur Sonne im nunmehr gedrehten Koordinatensystem. Der Winkel φ_i stellt dann den zugehörigen SZW im um $\Delta\omega$ gedrehten Koordinatensystem dar ⁷.

Mit dem Drehwinkel ($\Delta\omega$) = $MZA_0 - LMZA_i$, der die Variation des MZW entlang des Mond-Lichtweges angibt, kann somit der SZW entlang des Mond-Lichtweges ermittelt werden, indem die Operation $D * P_{s,0} = P_{s,i}$ durchgeführt wird, deren Resultat in Komponentenschreibweise in (6.20) dargestellt ist.

$$\begin{pmatrix} \cos\Delta\omega \cdot \sin\varphi_0 \cdot \cos\theta_0 - \sin\Delta\omega \cdot \cos\varphi_0 \\ \sin\varphi_0 \cdot \sin\theta_0 \\ \sin\Delta\omega \cdot \sin\varphi_0 \cdot \cos\theta_0 + \cos\Delta\omega \cdot \cos\varphi_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin\varphi_i \cdot \cos\theta_i \\ \sin\varphi_i \cdot \sin\theta_i \\ \cos\varphi_i \end{pmatrix} \quad (6.20)$$

Da wir nur am SZW interessiert sind, ist für uns nur die dritte Komponente der Vektorgleichung relevant, und für die Berechnung des SZW entlang der LOS ergibt sich.

$$\cos\varphi_i = \sin\Delta\omega \cdot \sin\varphi_0 \cdot \cos\theta_0 + \cos\Delta\omega \cdot \cos\varphi_0 \quad (6.21)$$

Die Ergebnisse der ersten Anwendung der SLACO Mondversion sind in [Schlieter et al., 2000] diskutiert.

6.3.2 Koppelung mit GOMETRAN

Zur Berechnung der schrägen Säulen in Nadir-Satellitengeometrie wird BRAPHO in der Standardversion mit dem pseudo-sphärischen Strahlungstransfermodell GOMETRAN gekoppelt. Hierbei werden vertikale Profile von BRAPHO berechnet und im GOMETRAN Format ausgegeben. In Abhängigkeit vom jeweiligen Meßzeitpunkt wird, entsprechend dem SZW über dem Meßort, das Profil des Absorbers eingelesen. Dabei wird die Variation des SZW entlang des Lichtweges nicht berücksichtigt.

⁷Will man sich das anhand einer Zeichnung illustrieren muß berücksichtigt werden, daß zusätzlich eine Translation durchgeführt wird.

In diesem Fall werden die SCD mit der Formel (7.1) berechnet, wobei I_+ die Intensität mit Absorber und I_- die Intensität ohne Absorber in der Atmosphäre darstellt. σ ist der jeweilige Absorptionsquerschnitt.

$$SC = (\ln(I_-/I_+)/\sigma) \quad (6.22)$$

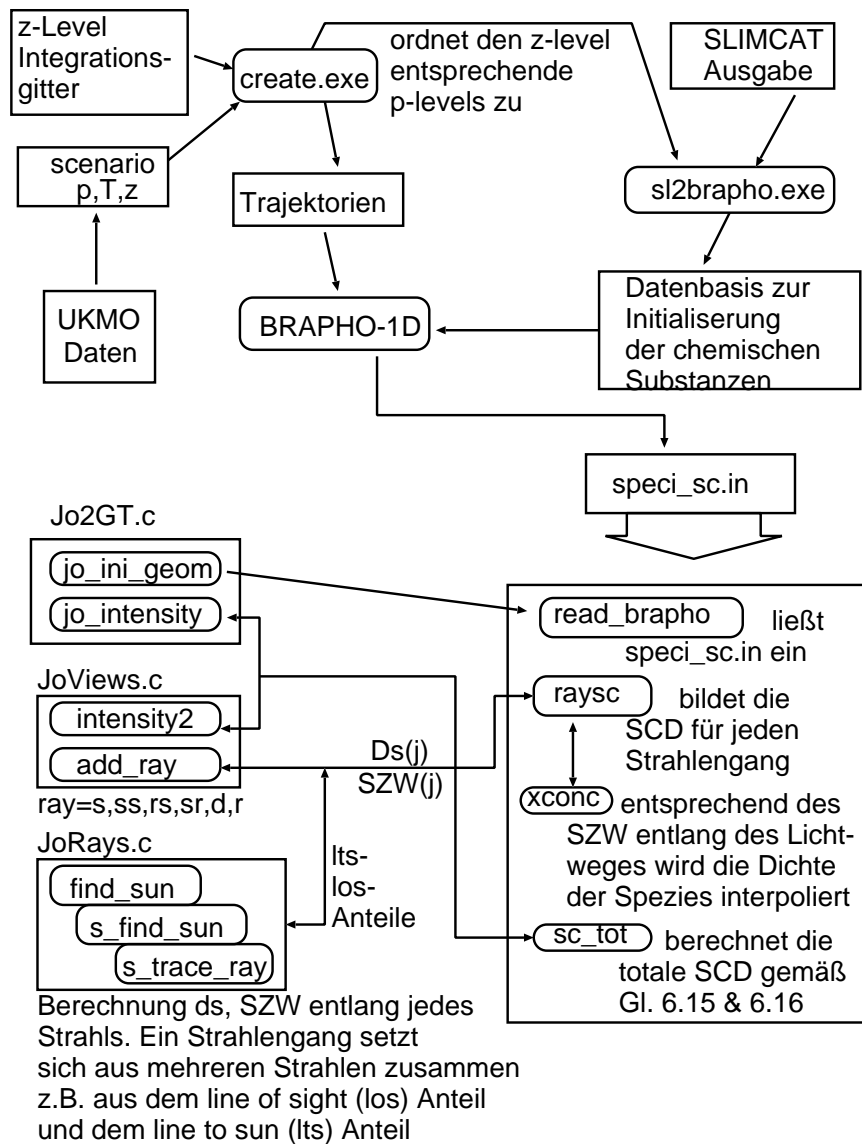


Abbildung 6.4: Schematische Darstellung des Programmablaufs der SLACO Standardversion für DOAS-Sonnenmessungen.

Kapitel 7

Effekt verschiedener Näherungen im Strahlungstransfer auf die Berechnung der SCD

Die Qualität der auf Modellen basierenden Interpretation von DOAS-Messungen kurzlebiger Substanzen ist abhängig von einer angemessenen Behandlung des Strahlungstransfers. Die Fehler durch die Näherungen im Strahlungstransfer sollten kleiner als ca. 1/3 des typischen statistischen Meßfehlers sein, und somit im Bereich von 3-5 % liegen. Um eine brauchbare Interpretation atmosphärischer Messungen zu ermöglichen, müssen daher die Näherungen im Modell der Problematik angepaßt sein. Zudem ist eine angemessene Modellierung des Strahlungstransfers ein Schlüssel-Erfordernis für die Qualität von Profilen, welche aus bodengestützte DOAS-Messungen in Zenith-Sky-Geometrie ermittelt werden [McKenzie et al., 1991]. Die Ermittlung von vertikalen NO₂-Profilen aus beobachteten differentiellen Schrägen Säulen (DSCD) wird beispielsweise [Preston et al., 1997] praktiziert und diskutiert .

In diesem Kapitel werden die Auswirkungen verschiedener Näherungen in den Strahlungstransfermodellen auf die berechneten schrägen Säulen der Spezies BrO, NO₂ und OCIO untersucht. Zu diesem Zwecke wurde BRAPHO an verschiedene Strahlungstransfermodelle gekoppelt. Neben dem Standardmodell, welches in Kapitel 6 beschrieben ist, wurde hierzu das neu entwickelte Mehrfachstreumodell CDIPI an BRAPHO gekoppelt.

Wie in Kapitel 6 bereits dargelegt, werden in dieser Arbeit direkt SCD-Modellrechnungen diskutiert. Aufgrund der einfachen Relation zwischen SCD und AMF (siehe Glgn. 6.9) sind die Ergebnisse aber auf die AMF-Berechnungen übertragbar (AMF="Air Mass Factor"). Zum besseren Überblick werden nachfolgend die Strahlungstransfermodelle, welche im Rahmen dieser Studie an BRAPHO gekoppelt wurden, nochmals aufgelistet. Die Eigenschaften der verschiedenen Modelle sind in Tabelle 7.1 charakterisiert.

- SCIRAY, sphärische Geometrie, Einfach- und Zweifachstreuung.
- GOMETRAN, Mehrfachstreuung aber pseudo-sphärische Geometrie.
- CDIPI = sphärische Version von GOMETRAN, sphärische Geometrie und Mehrfachstreuung.

Im folgenden wird unter einer **sphärischen Berechnung der SCD** folgendes verstanden:

Bei der sphärischen Berechnung der SCD wird die Intensität sphärisch berechnet und die Konzentrationen werden unter Berücksichtigung der Variation des SZW entlang der Lichtwege zugeordnet,

Name des Modells	pseudo-sphärisch	sphärisch	Einfach-Streuung	Zweifach-Streuung	Mehrfach-Streuung	Brechung
GOMETRAN	ja	nein	ja	-	ja	ja
SCIARAY	nein	ja	ja	ja	nein	ja
CDIPI	nein	ja	ja	-	ja	nein

Tabelle 7.1: Die Eigenschaften der Strahlungstransfermodelle im Überblick. Allen Modellen gemeinsame und daher nicht in der Tabelle aufgelistete Eigenschaften sind: Berücksichtigung der O₃-Absorption, der Reflektion an der Erdoberfläche, der Streuung und Absorption an Aerosolen und der Rayleigh-Streuung

d.h. es werden entlang der Lichtwege die zu den SZW korrespondierenden Konzentrationen zugeordnet. Die Variation des SZW entlang der Lichtwege ist eine direkte Folge der Sphärizität der Erde und ihrer Atmosphäre.

Bei einer **nicht-sphärischen Berechnung** wird hingegen, bzgl. der Zuordnung der Absorber Konzentration, die Variation des Sonnenzenitwinkels entlang der Lichtwege nicht berücksichtigt. Die Erde wird sozusagen bezüglich der Zuordnung der Absorberprofile als plan-parallel angenommen. Die Fehler die durch diese Approximation entstehen, können dadurch verringert werden, daß zumindest zu jedem Meßzeitpunkt das korrespondierende Absorberprofil zugeordnet wird. Bei der nicht sphärischen Berechnung der SCD kann die am Detektor ankommende Intensität in pseudo-sphärischer Näherung oder sphärisch berechnet werden.

Bereits in früheren Studien wurde der Effekt verschiedener Näherungen im Strahlungstransfer, sowie die Auswirkung atmosphärischer Bedingungen auf die SCD-Berechnung untersucht. Die zentrale Arbeit in diesem Zusammenhang ist die Studie von [Perliski and Solomon, 1993]. Perliski und Solomon [Perliski and Solomon, 1993] haben den Effekt der Mehrfachstreuung auf die AMF-Berechnung untersucht, indem sie berechnete AMF eines sphärischen Einfachstreuomodells mit berechneten AMF eines Monte-Carlo Mehrfachstreuomodells verglichen haben.

Zusätzlich untersuchten sie den Einfluß von Aerosolen und Wolken auf die Berechnung von AMF. Für ihre Untersuchung haben sie 5km breite Absorber-Schichten verwendet und die Tagesvariation der Absorber vernachlässigt.

Daher liefert [Perliski and Solomon, 1993] zwar wichtige Informationen über den prinzipiellen Effekt der Mehrfachstreuung bei verschiedenen Wellenlängen und Absorbermaxima, der Effekt der Mehrfachstreuung auf die AMF eines kompletten Absorberprofiles mit Tagesvariation ist aber aus ihrer Arbeit nicht ohne weiteres ersichtlich. Denn der Absorber erstreckt sich über die gesamte Höhe der Atmosphäre und ändert seine Konzentrationen mit dem SZW. Zusätzlich ist die Wirkung der Mehrfachstreuung bei DSCD abhängig vom gewählten Bezugspunkt.

Daher wurde in Ergänzung zu der Basisarbeit von [Perliski and Solomon, 1993] im Rahmen dieser Arbeit der Effekt der Mehrfachstreuung auf die berechneten SCD, unter Berücksichtigung der Tagesvariation der Absorberprofile, untersucht. Es wird also erstmalig in dieser Arbeit der Effekt der Mehrfachstreuung in voll sphärischer Geometrie unter Berücksichtigung der Tagesvariation kompletter Absorberprofile berücksichtigt, wobei komplett bedeutet, daß die Profile sich über die gesamte Atmosphäre erstrecken (0-100km). Zusätzlich wird der Anwendungsbereich untersucht, indem Zweifachstreuung eine hinreichend gute Näherung ist.

Darüberhinaus wird der Effekt der Brechung auf die Berechnung der SCD untersucht und sphärisch berechnete SCD mit nicht sphärisch berechneten verglichen.

Aufbauend auf der Arbeit von [Perliski and Solomon, 1993] haben [Slusser et al., 1996] die Unter-

schiede in berechneten NO₂-AMF verschiedener Modelle verglichen. Dabei wurden die Ergebnisse pseudo-sphärischer Modelle mit den Ergebnissen eines Monte-Carlo Modells verglichen. [Slusser et al., 1996] fanden eine relativ gute Übereinstimmung im Rahmen von 6 % zwischen den Modellergebnissen unterhalb 90 Grad SZW, für den Fall, daß sich der Absorber in der Stratosphäre befindet. Wohingegen für einen troposphärischen Absorber bei einem SZW von 90 Grad Unterschiede bis 21 % auftraten.

7.1 Die Strahlungstransfer-Modelle

7.1.1 Das Strahlungstransfermodell SCIARAY

Das Strahlungstransfer Modell SCIARAY ist bereits in Kapitel 6 diskutiert worden. Hier sollen zur Erinnerung nur noch mal die wichtigsten Eigenschaften zur Erinnerung kurz genannt werden. Das sphärische Strahlungstransfer Modell SCIARAY berechnet die Strahlen in voller sphärischer Geometrie. Dabei werden Rayleigh und Aerosol Streuung, Spurengas und Aerosol Absorption, sowie Brechung und Brechung am Erdboden berücksichtigt.

7.1.2 Die sphärische Version von GOMETRAN - CDIPI

Das neue Strahlungstransfermodell CDIPI [Rozanov et al., 2000] wurde am IUP von Alexej Rozanov entwickelt. Es ermöglicht die Berechnung des Strahlungstransfers in voll sphärischer Geometrie unter Berücksichtigung der Mehrfachstreuung.

Die verwendete Methode benutzt eine Picard-Iteration um die Strahlungstransfergleichung in ihrer integralen Form sphärisch zu lösen. Ein in pseudo-sphärischer Geometrie berechnetes Strahlungsfeld wird als Initialisierung verwendet, um in dem iterativen Prozeß zu einer voll sphärischen Lösung zu gelangen. Die verwendete pseudo-sphärische Lösung der Integro-Differentialgleichung beruht dabei auf dem bereits beschriebenen GOMETRAN Modell.

Das entwickelte CDIPI Modell wurde mit dem Monte-Carlo Modell SIRO verglichen. Die Übereinstimmung in dem berechneten Strahlungsfeld zeigt eine vergleichsweise gute Genauigkeit für die Beobachtungsgeometrien die in Rahmen der Erdfernerkundung Verwendung finden. Die relativen Unterschiede der Intensität am oberen Rand der Atmosphäre berechnet mit CDIPI und SIRO sind typischerweise kleiner als 1% [Rozanov et al., 2000].

Das Modell CDIPI erlaubt daher die Berechnung des Strahlungsfeldes in sphärischer Geometrie mit vergleichbarer Genauigkeit wie der Monte Carlo Ansatz, ist aber im Gegensatz zu diesem, bezüglich der notwendigen Rechenzeit und Computerleistung, sehr viel effizienter.

Bei Verwendung von CDIPI werden die SCD mit der Formel 7.1 berechnet, wobei I_+ die Intensität mit Absorber und I_- die Intensität ohne Absorber in der Atmosphäre darstellt. σ ist der jeweilige Absorptionsquerschnitt.

$$SC = (\ln(I_-/I_+)/\sigma) \quad (7.1)$$

Für die Berechnung der Intensität mit Absorber wird die Konzentration des Absorbers entsprechend des SZW entlang der Lichtwege berücksichtigt. Die SCD werden analog zu dem in Kapitel 6 beschriebenen Verfahren sphärisch berechnet. Die Implementierung der Zuordnung der BRAPHO Absorberprofile wurde von A.Rozanov vorgenommen.

7.1.3 Die pseudo-sphärische Version von GOMETRAN

Die pseudo-sphärische Version von GOMETRAN wurde bereits in 4.2.2 beschrieben. Hier soll deshalb nur auf die für die Berechnung der SCD relevanten Aspekte eingegangen werden. Wie bereits beschrieben, wird auch bei der Koppelung von GOMETRAN an BRAPHO die Formel 7.1 zur Berechnung der SCD benutzt.

Allerdings werden die Konzentrationen der Absorber nicht unter Berücksichtigung der sphärischen Geometrie zugeordnet, sondern eine plan-parallele Atmosphäre angenommen.

Mit GOMETRAN werden zwei unterschiedliche Formen der SCD Berechnung durchgeführt.

Die nicht-sphärische Standardberechnung, bei der entsprechend des Meßzeitpunktes das korrespondierende Absorberprofil zugeordnet wird. D.h. die Tagesvariation des Absorbers wird zwar berücksichtigt, aber nur in einer plan-parallelen Atmosphäre. Und eine nicht-sphärische Berechnung bei der für alle SCD Berechnungen das Mittagsprofil des jeweiligen Tages verwendet wird. Der Tagesgang der Absorber wird in diesem Fall also überhaupt nicht berücksichtigt.

7.1.4 Die Äquivalenz der verschiedenen Formeln zur SCD Berechnung

Wie oben bereits beschrieben wird bei der Berechnung der SCD mit Hilfe des SCIARAY Modells die intensitäts-gewichtete Formalismus (6.16 & 6.15) verwendet, wohingegen bei Verwendung von CDIPI und GOMETRAN die SCD mit der Formel 7.1 berechnet werden.

Die Frage stellt sich nun, welchen Effekt die Verwendung der unterschiedlichen Formeln auf die Berechnung der SCD für die hier betrachteten Absorber hat.

Der intensitäts-gewichtete Formalismus kann aus der Gleichung 7.1 für den Fall optisch dünner Absorber abgeleitet werden [Sarkissian et al., 1995]. Für optisch dünne Absorber sind die Gleichungen (6.16 & 6.15) und 7.1 also in guter Näherung äquivalent.

Die Absorber, welche in dieser Studie untersucht werden, erfüllen im allgemeinen die Bedingung ($\sigma_{sc} \cdot SCD \ll 1$), welche für die Äquivalenz der Gleichungen erforderlich ist [Sarkissian et al., 1995].

Die Werte sind kleiner als ($\sigma_{sc} \cdot SCD \leq 0.0035$) für alle BrO- und OCIO-Profile, die hier diskutiert werden. Für die rein stratosphärischen NO₂-Profile ist ($\sigma_{sc} \cdot SCD \leq 0.02$). Bei den NO₂-Profilen mit sehr hoher troposphärischer NO₂-Konzentration ist ($\sigma_{sc} \cdot SCD \leq 0.09$ bzw. ≤ 0.05), so daß hier kein optisch dünner Absorber mehr vorliegt.

Zusätzlich wurde die Äquivalenz der Formeln für alle in dieser Studie untersuchten Absorberprofile explizit getestet. Hierfür wurden SCD-Berechnungen im Einfachstreuemodus mit dem SCIARAY Modell und mit CDIPI durchgeführt. Die Unterschiede waren unter 1.5 % für die in dieser Studie betrachteten Absorber, mit Ausnahme von NO₂ Profilen mit hohem troposphärischen NO₂ Anteil. Hier wurden Unterschiede im Bereich von 9 % bei SZW um 65 Grad beobachtet. Bei SZW im Bereich von 75-92 Grad traten Unterschiede von 2-4 % auf.

Unterschiede im Bereich von 1-2 % sind dabei nicht nur durch die unterschiedlichen Formeln zur Berechnung der SCD bedingt, sondern auch auf unterschiedliche Interpolations- und Integrationsroutinen – also numerische Ursachen – zurückzuführen.

Da der Unterschied zwischen den berechneten SCD der Einfachstreuemodelle sehr klein ist, kann als gesichert gelten, daß die unterschiedlichen Formeln keinen signifikanten Einfluß auf den analysierten Effekt der Mehrfachstreuung haben. Eine Ausnahme stellen wie bereits erwähnt NO₂-Profile mit sehr hohem troposphärischen Anteil dar. Bei diesen Rechnungen wurde daher für den Vergleich zwischen Mehrfachstreuung und Einfachstreuung die Ergebnisse des Modells CDIPI verwendet.

7.2 Vergleichs-Studien

7.2.1 Initialisierung und Standardbedingungen

Die atmosphärischen Bedingungen wurden für alle SCD Berechnungen identisch gewählt. Die benutzten p,T Profile basieren auf UKMO¹ Daten [Swinbank and O'Neill, 1994], und die Ozonprofile auf SLIMCAT Modellergebnissen [Chipperfield et al., 1993]. Die Einstellung der stratosphärischen Aerosole wurde so gewählt, daß sie einem typischen "post-Pinatubo" Hintergrund entsprechen, wie er für die relevante Zeitperiode vorlag. Für die Troposphäre wurde ein für den Spät-Winter typisches Szenario gewählt. Der Albedo wurde für Ny-Alesund auf 0.8 gesetzt und für Bremen wurde ein Wert von 0.06 verwendet, welcher für die schneefreie typische norddeutsche Landschaft angemessener ist.

Die Wellenlängen bei denen die Rechnungen durchgeführt wurden, liegen in dem Wellenlängenfenster der DOAS-Auswertung für die einzelnen Spezies und sind:

- BrO: 348.48 nm
- NO₂: 448.08 nm
- OCIO: 377.36 nm

Satellitenmeßgeräte wie GOME messen absolute SCD und liefern im allgemeinen keinen Tagesgang, sondern ein Wert zu einer bestimmten Zeit an einem bestimmten Ort. Da GOME zudem in Nadir-Geometrie mißt, ist der Einfluß der Mehrfachstreuung sehr groß. Anders als bei DSCD bodengestützter Messungen kürzt sich der Effekt der Mehrfachstreuung nicht teilweise heraus, da in diesem Fall keine Differenzen von SCD gebildet werden. Aus diesen Gründen ist es offensichtlich, daß zur Modellierung satellitengestützter SCD-Daten in Nadir-Geometrie Mehrfachstreuung berücksichtigt werden muß.

Als eine Konsequenz wird der Effekt der Mehrfach- und Zweifachstreuung auf die berechneten SCD nur für differentielle SCD in Zenith-Sky-Geometrie diskutiert.

Sphärische Einfachstreuemodelle wurden und werden allgemein zur Modellierung differentieller SCD in Bodengeometrie benutzt (z.B. [Fish et al., 1995],[Fish et al., 1997]). Deshalb ist eine Diskussion des Effekts der Mehrfachstreuung und der Qualität der Zweifachstreuung hier besonders wichtig.

Pseudo-sphärische Mehrfachstreuemodelle werden allgemein benutzt um AMF Werte, und damit verbunden vertikale Säulen, aus GOME Messungen zu ermitteln, wobei bezüglich der Zuordnung der Absorber eine planparallele Atmosphäre angenommen wird, siehe z.B. [Richter, 1997] und Referenzen darin.

Daher wird der Effekt der sphärischen Berechnung der SCD nicht nur für Bodenmessungen sondern auch für Satellitenmessungen diskutiert. Allerdings muß hierbei beachtet werden, daß GOME-Daten im allgemeinen bei SZW unterhalb von 90 aufgenommen werden, so daß für die überwiegende Mehrzahl der GOME-Messungen ein nicht-sphärischer Ansatz der SCD-Berechnung hinreichend sein sollte.

Die verwendeten vertikalen Profile der Absorber wurden mit BRAPHO berechnet. Die verwendete Chemie basierte auf JPL97 [DeMore et al., 1997], die bezüglich der Bromchemie auf JPL00 [DeMore et al., 2000] aktualisiert wurde. Die Initialisierungsdaten wurden von dem 3D Modell SLIMCAT [Chipperfield et al., 1993] geliefert.

¹United Kingdom Metereological Office

Die verwendeten Profile wurden für Ny-Alesund (polare Region) und Bremen (mittlere Breiten) für März 1997 berechnet. Dies ermöglicht eine Diskussion der Auswirkungen der Näherungen im Strahlungstransfer bei unterschiedlichen Szenarien.

7.2.2 Der Effekt der Mehrfachstreuung

Reine stratosphärische Absorber

Als erstes wird der Effekt der Mehrfachstreuung auf die SCD-Berechnung unter der Annahme untersucht, daß die Absorber nur in der Stratosphäre vorhanden sind. Zu diesem Zwecke werden Rechnungen der SLACO Standardversion im Einfachstreu-Modus mit Rechnungen verglichen, die mit dem sphärischen Modell CDIPI durchgeführt wurden, welches Mehrfachstreuung berücksichtigt. Um bezüglich der Mehrfachstreuung die Qualität der Zweifachstreuung abzuschätzen wurden zudem Rechnungen mit der SLACO Standardversion in Zweifachstreu-Modus durchgeführt. Wie bereits erwähnt werden die Tagesgänge der Absorberprofile für BrO, OCIO und NO₂ benutzt. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Abbildung 7.1 dargestellt und folgend diskutiert.

Für rein stratosphärische Absorber ist die Annahme der Einfachstreuung eine gute Näherung für die Berechnung von NO₂-DSCD in polaren Regionen, wohingegen der Effekt der Mehrfachstreuung für DSCD-Berechnungen von BrO oder OCIO nicht vernachlässigbar ist. Das der Effekt der Mehrfachstreuung für NO₂ in polaren Regionen vernachlässigbar ist, für BrO oder OCIO aber nicht, ist im wesentlichen durch die unterschiedliche Form der Profile bedingt.²

Während ein typisches BrO- oder OCIO-Profil sein Maximum in der unteren Stratosphäre hat, weist ein NO₂-Profil sein Maximum in etwa 25 km auf, siehe Abbildung 7.2. Die durch Mehrfachstreuung bedingte Wegverlängerung des Lichts in der Atmosphäre steigt mit steigender Teilchenzahl an, welche exponentiell mit abnehmender Höhe zunimmt. Daher ist der Effekt der Mehrfachstreuung auf die berechnete SCD größer für Absorber deren Maximum sich in der unteren Stratosphäre befindet. Dies wirkt sich im allgemeinen auch auf die differentiellen SCD dahingehend aus, daß auch hier der Mehrfachstreu-Effekt für Absorber größer ist, deren Profilmaximum sich in der unteren Stratosphäre befindet. Aus dem gleichen Grund ist der Effekt der Mehrfachstreuung für BrO bei großen SZW in mittleren Breiten viel kleiner, da in mittleren Breiten weniger BrO in der unteren Stratosphäre vorhanden ist, als im späten polaren Winter. Obgleich BrO nicht so stark aktiviert wird wie beispielsweise ClO, ist auch bei BrO eine Abhängigkeit des Gleichgewichts zwischen Bromreservoirs und aktiven Brom von der Temperatur vorhanden. Die Ursachen hierfür werden noch im Detail in Kapitel 9 erläutert. Zudem sind die NO₂-Konzentrationen in mittleren Breiten im "Spät-Winter" im allgemeinen etwas größer, was insbesondere bei hohen SZW zu einer vermehrten Bindung aktiver Brom-Substanzen in BrONO₂ führt.

Im Gegensatz zur Einfachstreuung führt die Zweifachstreuung bei BrO und OCIO zu einer relativ guten Übereinstimmung mit den CDIPI Läufen, etwa 2/3 des Mehrfachstreu-Effektes werden (bei hohen SZW) dadurch berücksichtigt. Die Berechnung der DSCD in Zweifachstreuung stellt also eine gute Näherung bezüglich des Effektes der Mehrfachstreuung dar.

Doch wie sieht es für Absorber aus bei denen troposphärische Anteile erwartet werden. Dies ist zum Beispiel für BrO in polaren Regionen und für NO₂ in mittleren Breiten der Fall. Der Einfluß troposphärische Anteile wird im nächsten Abschnitt diskutiert. Da aufgrund der Luftverschmutzung gerade in mittleren Breiten große Mengen an NO₂ in mittleren Breiten erwartet werden müssen, wurde der Fall rein stratosphärischer NO₂ Profile für Bremen bisher nicht diskutiert.

²Natürlich spielt auch die Wellenlänge eine Rolle, die an dieser Stelle diskutierten Unterschiede sind aber im wesentlichen durch die Profilform bestimmt.

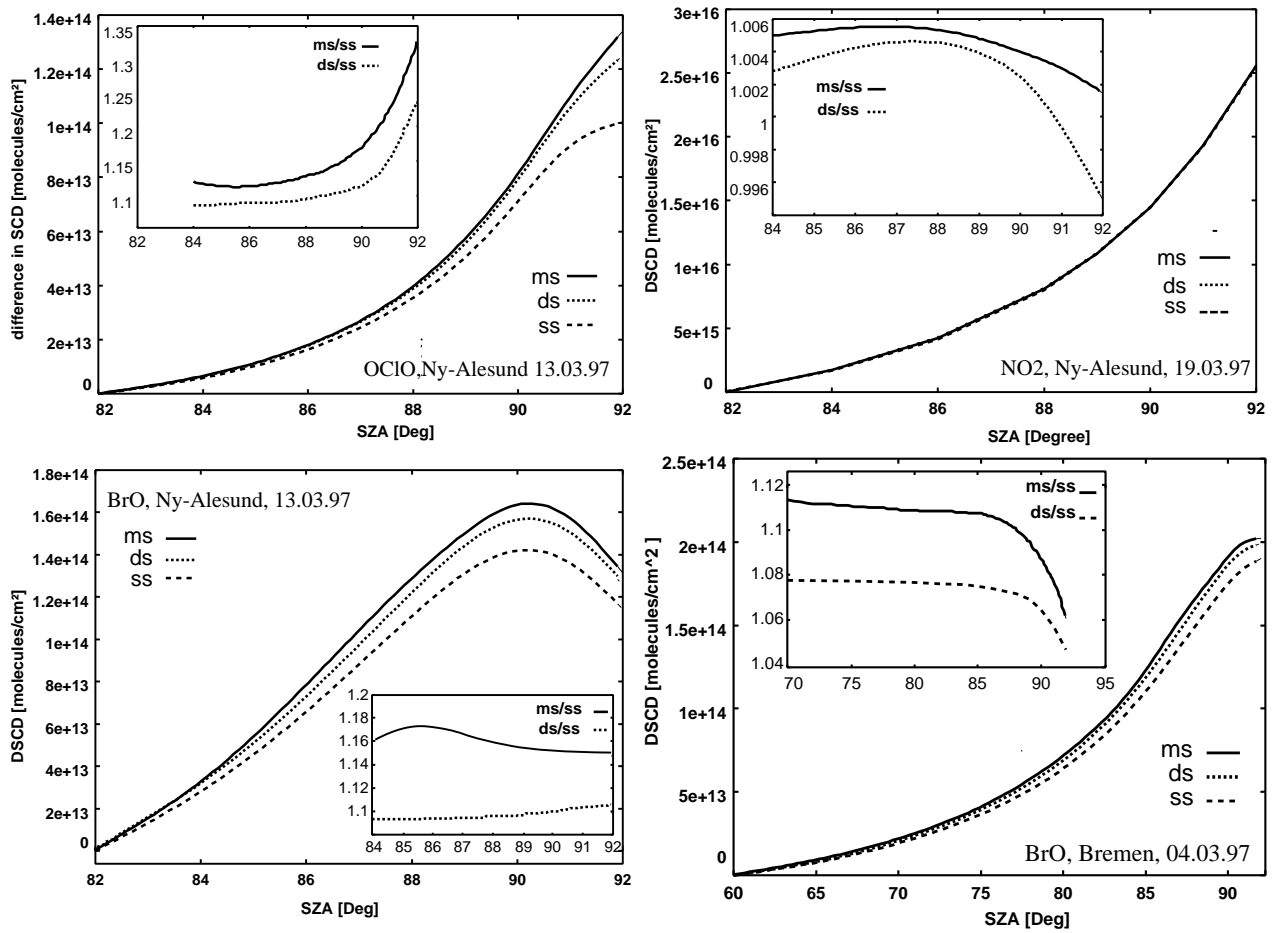


Abbildung 7.1: Der Effekt der Mehrfachstreuung auf die modellierten differentiellen SCD, im Vergleich zur Einfach- und Zweifachstreuung, für die Substanzen NO_2 , BrO und OCIO im späten polaren Winter (13.03.1997, 79N) und für BrO in mittleren Breiten (04.03.1997, 53N). In den Plots ist der "enhancement factor" gegen den SZW aufgetragen. Der "enhancement factor" berechnet sich aus dem Quotienten der Rechnungen mit Mehrfachstreuung und den Rechnungen mit Zweifach- bzw. Einfachstreuung. ms=Mehrfachstreuung, ds=Zweifachstreuung, ss=Einfachstreuung.

Stratosphärische Absorber mit troposphärischen Anteil

In diesem Abschnitt wird der Effekt der Mehrfachstreuung auf stratosphärische Absorber mit troposphärischen Anteil untersucht. Hierfür werden für die Fälle wo signifikante troposphärische Anteile des jeweiligen Absorbers erwartet werden, die stratosphärischen Profile um troposphärische Anteile ergänzt. D.h. den Tagesgängen der stratosphärischen Profile wird ein typischer troposphärischer Hintergrund hinzugefügt.

In polaren Regionen sind die Anteile an troposphärischen NO_2 in der Regel gering, da es sich um ein Reinluftgebiet ohne urbane Verschmutzung handelt. In mittleren Breiten hingegen sind in urbanen Gebieten im allgemeinen große Mengen an troposphärischen NO_2 vorhanden. Daher wurde für die Abschätzung des Effektes der Mehrfachstreuung "in Bremen" Modellrechnungen mit zusätzlichen troposphärischen NO_2 -Anteil durchgeführt. Hierfür wurden zwei unterschiedliche troposphärische Profile verwendet. Zum einem wurde ein MPI-Klimatologie-Profil verwendet, welches 1ppb NO_2 in der Grenzschicht enthält (MPI=Max-Planck-Institut). In urbanen Regionen sind jedoch viel höhere NO_2 -Konzentrationen in der Grenzschicht typisch. Daher wurde zusätz-

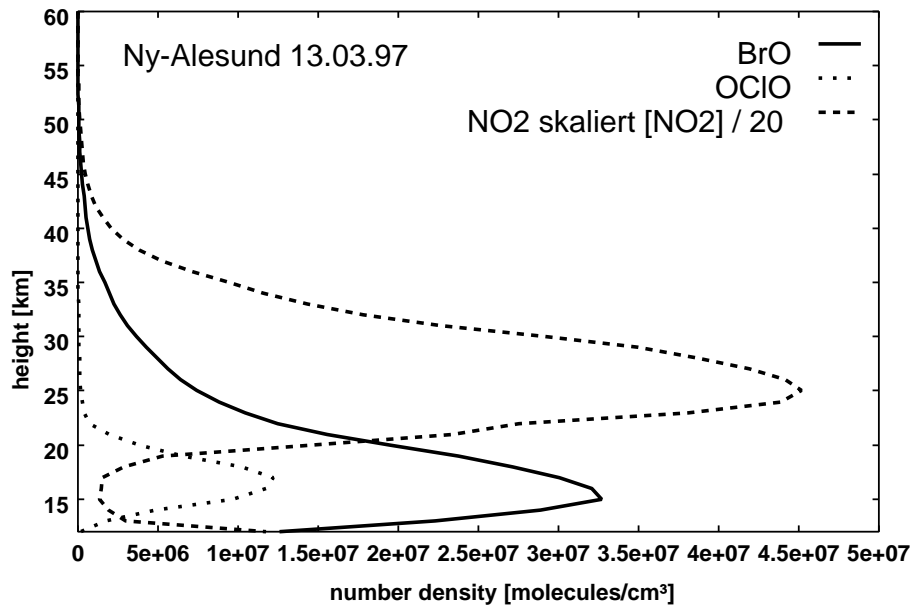


Abbildung 7.2: Typische Profilform bei tiefen Temperaturen um 197 Kelvin in polaren Regionen,

lich mit einem Profil gerechnet, welches höhere NO_2 -Konzentrationen in der Grenzschicht aufweist, und für die freie Troposphäre das MPI-Profil verwendet. Als Volumenmischungsverhältnis in der Grenzschicht wurde hierbei mit 10 ppbv ein typischer Wert für verschmutzte Luft in Bremen [Richter, 1997] verwendet.

Für die BrO Modellrechnungen wurden 2 pptv homogen in der Troposphäre verteilt angenommen. Eine Abschätzung dieses Wertes basiert auf dem Vergleich zwischen GOME-Daten und Bodenmeßdaten für den betrachteten Zeitraum, siehe Kapitel 9.

Da bei OCIO nach bisherigem Wissen ausgeschlossen werden kann, daß es sich in signifikanten Mengen in der Troposphäre befindet, wurden hierfür keine Modellrechnungen durchgeführt.

Es ist wichtig zu beachten, daß aufgrund der schräge Säulen Geometrie Absorber-Konzentrationen in der Stratosphäre stärker gewichtet werden als troposphärische Anteile [Perliski and Solomon, 1993]. Dies gilt in den hier diskutierten SZW- und Wellenlängen-Bereich. Falls der troposphärische Anteil des Absorbers jedoch relativ groß ist, macht sich dieser durch den Effekt der Mehrfachstreuung verstärkt bemerkbar.

Der Effekt der Mehrfachstreuung auf die berechneten NO_2 -DSCD bei Anwesenheit troposphärischer NO_2 -Anteile ist im Bild 7.3 illustriert. Wie zu erkennen ist, nimmt der Effekt der Mehrfachstreuung dramatisch zu. Die Zweifachstreuung ist bei Anwesenheit großer NO_2 Mengen in der Troposphäre keine gute Näherung mehr.

Allerdings steigt bei Anwesenheit großer troposphärischer NO_2 -Konzentrationen die optische Dichte stark an, so daß die Äquivalenz der intensitäts-gewichteten Berechnung der DSCD mit der Berechnung nach Gleichung 7.1 nicht mehr gewährleistet ist. Daher ist in diesem Fall die Qualität der Zweifachstreuung nicht eindeutig zu beurteilen.

Als eine Konsequenz sollte Mehrfachstreuung in der Modellierung von NO_2 in allen Regionen berücksichtigt werden, in denen hohe troposphärische NO_2 -Konzentrationen als Folge von Luftverschmutzung durch Kfz-Verkehr oder Industrieanlagen erwartet werden.

Wichtig ist hier noch anzumerken, daß der "enhancement factor"³ für differentielle SCD bei hohen

³Der Quotient aus den DSCD-Rechnungen mit Mehrfach- und Zwei- bzw. Einfachstreuung

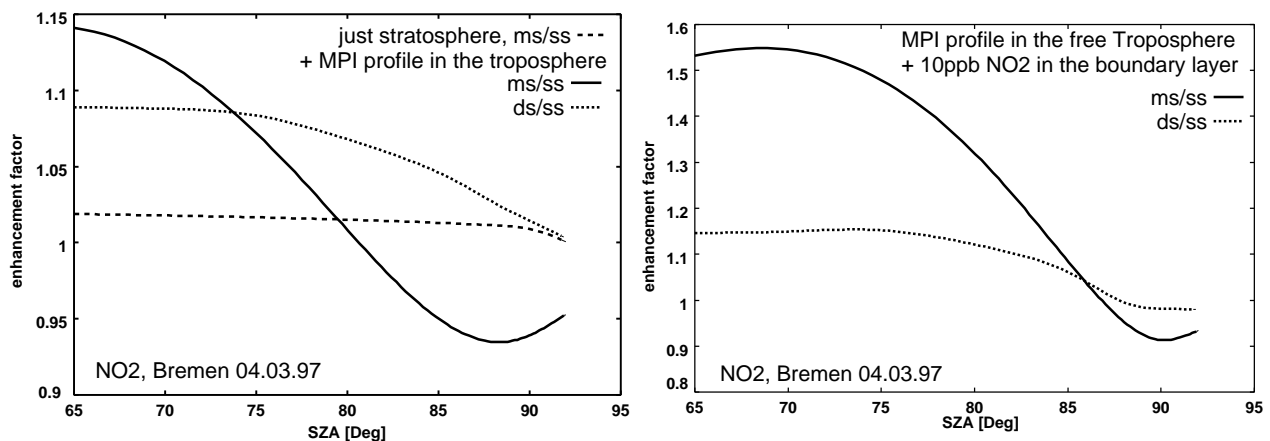


Abbildung 7.3: Der Effekt der Mehrfachstreuung auf die berechneten NO_2 -DSCD, bei Berücksichtigung typischer troposphärischer NO_2 -Konzentrationen. Der "enhancement factor" ist gegen den SZW aufgetragen. Links für einen stratosphärischen Absorber mit troposphärischen Anteilen gemäß dem MPI-Profil. Rechts; mit erhöhten troposphärischen NO_2 -Konzentrationen wie sie für verschmutzte Luft typisch sind. Der "enhancement factor" berechnet sich aus dem Quotienten der modellierten DSCD mit Mehrfachstreuung und mit Zweifach- bzw. Einfachstreuung. ms=Mehrfachstreuung, ds=Zweifachstreuung, ss=Einfachstreuung.

SZW negativ wird. Dies ist bei den absoluten SCD natürlich nicht der Fall. Aufgrund der schrägen Säulen Geometrie ist die Zunahme der SCD, als Folge der durch Mehrfachstreuung bedingten Wegverlängerung in der Troposphäre, bei kleinen SZW viel größer als bei großen SZW. Dies liegt darin begründet, daß die wahrscheinlichste Streuhöhe mit steigendem SZW zunimmt. D.h die Wege der Photonen in der Troposphäre werden im Mittel immer kürzer, da der schräge Weg-Anteil abnimmt. Wenn die Wege durch die Troposphäre kleiner werden, macht sich natürlich auch die durch Mehrfachstreuung bedingte Wegverlängerung weniger bemerkbar. Daher werden die SCD durch die Mehrfachstreuung bei kleineren SZW prozentual viel stärker erhöht als bei großen SZW⁴. Dies kann wie im Fall der NO_2 -Rechnungen bei differentiellen SCD dazu führen, daß der "enhancement factor" bei großen SZW negativ wird.

Dieser Effekt macht sich auch bei den BrO-Profilen mit troposphärischen Anteil bemerkbar. Hier wird der "enhancement factor" bei großen SZW zwar nicht negativ aber kleiner wie der "enhancement factor" für reine stratosphärische Profile. Dies gilt natürlich nur für die differentiellen SCD und nicht für die absoluten SCD, siehe Abbildung 7.4.

Im Gegensatz zu NO_2 ist für die Berechnung der BrO-DSCD auch bei Anwesenheit typischer troposphärischer BrO-Konzentrationen Zweifachstreuung eine gute Näherung.

Zusammenfassung

In Gebieten in denen geringe Mengen an troposphärischen NO_2 erwartet werden können, ist die Näherung der Einfachstreuung zur Berechnung differentieller NO_2 -SCD, oder für den Zweck des Retrievals vertikaler Profile, verwendbar. Dort wo hohe troposphärische NO_2 -Konzentrationen erwartet werden, sollte Mehrfachstreuung berücksichtigt werden,

Die Näherung der Einfachstreuung führt bei Verwendung der polaren BrO-Profile zu Fehlern im Bereich von ca. 14 % in den berechneten DSCD, und bei OCIO bei hohen SZW ($\text{SZW} \geq 89$ Grad)

⁴dies gilt zumindest im UV/Sichtbaren

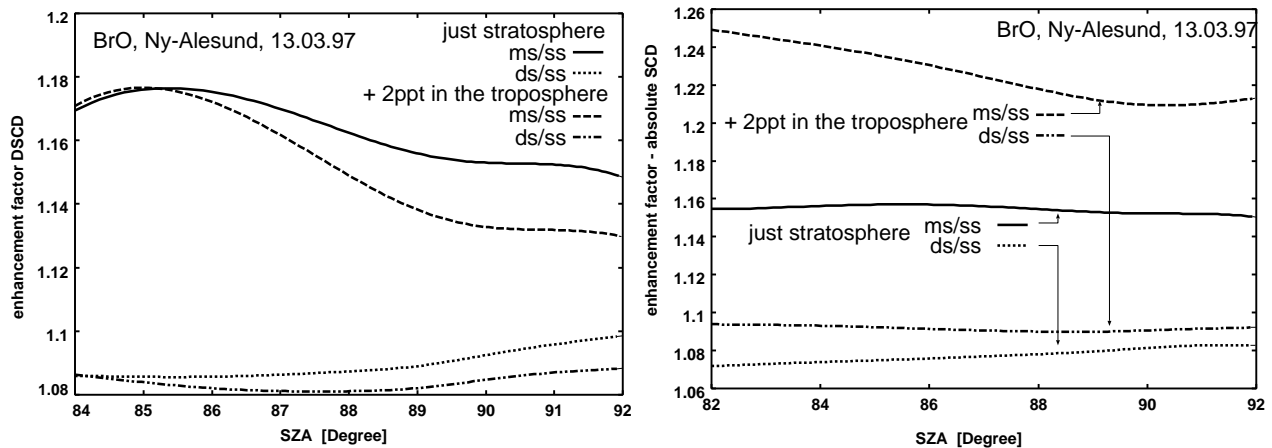


Abbildung 7.4: Der Effekt der Mehrfachstreuung auf die berechneten BrO-SCD unter Berücksichtigung typischer troposphärischer Anteile. Links für differentielle SCD und rechts für absolute SCD.

zu Fehlern von 15-30 % in den berechneten DSCD. Der Effekt der Mehrfachstreuung ist bei der Berechnung der BrO-DSCD in mittleren Breiten bei hohen SZW mit 6-8 % geringer als bei den polaren DSCD-Rechnungen.

Wie bereits erwähnt ist der Ansatz der Einfachstreuung nicht sinnvoll für die Interpretation von GOME-Daten.

Die Näherung der Zweifachstreuung führt für differentielle SCD zu einer relativ guten Übereinstimmung mit den DSCD-Rechnungen die Mehrfachstreuung berücksichtigen. Bei Anwesenheit typischer troposphärischer BrO-Konzentrationen scheint Zweifachstreuung immer noch eine gute Näherung zu sein.

Mit Ausnahme sehr hoher troposphärischer NO_2 -Konzentrationen wird bei Zweifachstreuung für alle hier diskutierten Fälle etwa 70 % des Effektes der Mehrfachstreuung bei hohen SZW ($\text{SZW} \geq 89$ Grad) berücksichtigt.

7.2.3 Einfluß der sphärischen Geometrie

In diesem Abschnitt werden nicht-sphärische mit sphärischen SCD-Berechnungen der kurzlebigen Substanzen BrO, NO_2 und OClO verglichen. Die sphärische Natur der Atmosphäre bedingt, daß sich der SZW entlang der Lichtwege ändert. Mit dem SZW ändert sich aber auch die Konzentration des Absorbers. Dies wird bei nicht-sphärischer Berechnung der SCD nicht berücksichtigt, da in diesem Fall bzgl. der Zuordnung des Absorberprofils eine plan-parallele Atmosphäre angenommen wird⁵.

Für die sphärische Berechnung der SCD wurde BRAPHO mit dem Modell CDIPI und für die nicht-sphärische Berechnung mit dem Modell GOMETRAN gekoppelt. Die Berechnungen wurden nur für stratosphärische Absorberprofile durchgeführt.

Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Abbildung 7.5 dargestellt. Wie aus den dargestellten Rechnungen ersichtlich ist, stellt die nicht-sphärische Berechnung der BrO- und NO_2 -SCD eine gute Näherung bis etwa 89.5 Grad SZW dar, sofern der Tagesgang des Absorbers berücksichtigt wird.

⁵Dies Näherung ist sehr gut geeignet für Substanzen wie O_3 , die nicht so photoaktiv sind, und daher nicht so stark von der Variation des SZW entlang des Lichtweges abhängen. Die in dieser Studie diskutierten Ergebnisse sind aus diesem Grunde nicht auf Ozon übertragbar.

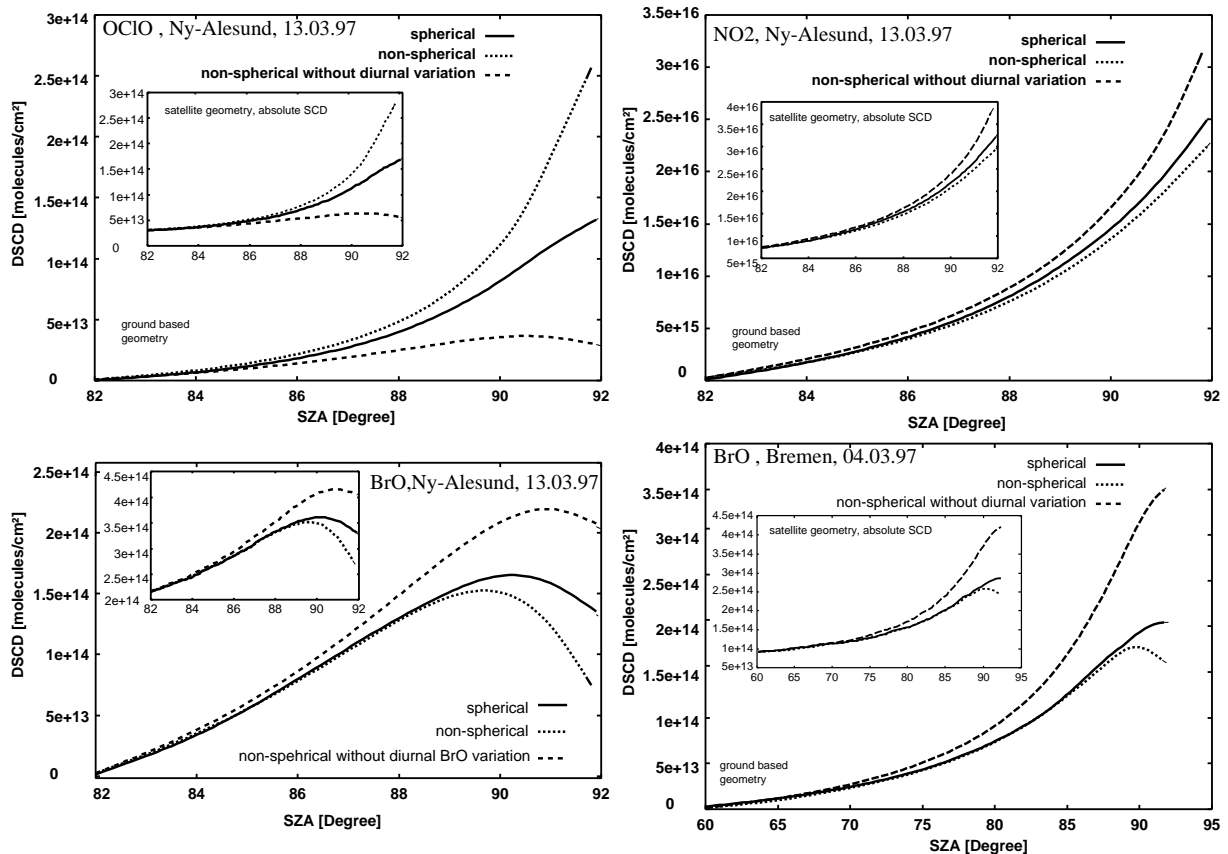


Abbildung 7.5: Die nicht-sphärische SCD/DSCD-Berechnung im Vergleich mit der sphärischen SCD/DSCD-Berechnung. Die nicht-sphärischen Berechnungen wurden einmal mit und einmal ohne Berücksichtigung des Tagesgangs durchgeführt. Der Effekt ist für Satellitengeometrie und Bodengeometrie sehr ähnlich. Die Resultate für Satellitengeometrie sind innerhalb der Haupt-Plots dargestellt

Darüber wird der Effekt der sphärischen Natur der Atmosphäre signifikant, und somit eine Berechnung der SCD unter Berücksichtigung der Variation des SZW entlang der Lichtwege notwendig. Bei OCIO treten schon unterhalb von 89,5 Grad erhebliche Abweichungen zwischen sphärisch und nicht-sphärisch berechneten SCD auf, siehe Tabelle 7.2. Diese Ergebnisse treffen sowohl auf die Nadir-Satellitengeometrie als auch die Zenith-Sky-Bodengeometrie zu. Daher wurde nicht explizit zwischen DSCD und absoluten SCD unterschieden.

Die meisten Daten des Satelliteninstrumentes GOME werden bei SZW unterhalb 89 Grad aufgenommen. Daher ist zur Interpretation des überwiegenden Anteils der GOME-Meßdaten eine nicht-sphärische Berechnung der BrO-, NO₂- und OCIO-SCD ausreichend. Die Koppelung von BRAPHO mit GOMETRAN stellt daher zur Berechnung der SCD ein brauchbares Standardverfahren dar.

Bezüglich der Bodenmessungen muß berücksichtigt werden, daß die DSCD-Messungen in der Dämmerung, also bei SZW oberhalb 89 Grad, sehr viel Information darüber enthalten, ob die im Modell verwendete Photochemie vollständig bzw. korrekt ist, im Besonderen ob das Gleichgewicht zwischen aktiven Substanzen und Reservoirs korrekt wiedergegeben wird, siehe z.B. Kapitel 9. Daher ist für eine auf DSCD-Daten basierende Interpretation chemischer Prozesse die sphärische Berechnung der DSCD kurzlebiger Substanzen eine grundlegende Voraussetzung.

Die nicht-sphärische Berechnung führt zu einer Überschätzung der SCD/DSCD, falls die Konzentrationen mit steigenden SZW steigen, und zu einer Unterschätzung, falls die Konzentrationen mit steigenden SZW kleiner werden.

Wird nicht-sphärisch gerechnet und zudem der Tagesgang der Absorber vernachlässigt, so werden erwartungsgemäß die Abweichungen größer und treten schon bei kleinerem SZW auf.

Substanz	"enhancement factor" bei 90 Grad
BrO	1.1 (1.095 in Bremen)
NO ₂	1.08
OCIO	1.34

Tabelle 7.2: Der Effekt der sphärischen Berechnung im Vergleich zur nicht-sphärischen Berechnung der DSCD. Angegeben ist der "enhancement factor" - der Quotient aus sphärisch und nicht-sphärischen berechneten schrägen Säulen.

7.2.4 Einfluß der Brechung

Um den Einfluß der Brechung auf die berechneten SCD zu untersuchen, wurden Modellrechnungen mit und ohne Brechung durchgeführt. Die Rechnungen wurden mit der SLACO Standardversion mit Einfach- und Zweifachstreuung durchgeführt. Hierbei wurde allerdings nur die Brechung beim Strahlungstransfer und nicht bei der Berechnung der Absorberprofile ausgeschaltet, da der Einfluß der Brechung auf die Photochemie nicht Gegenstand dieser Studie war.

In Abbildung 7.6 sind die Ergebnisse für rein stratosphärische Profile dargestellt.

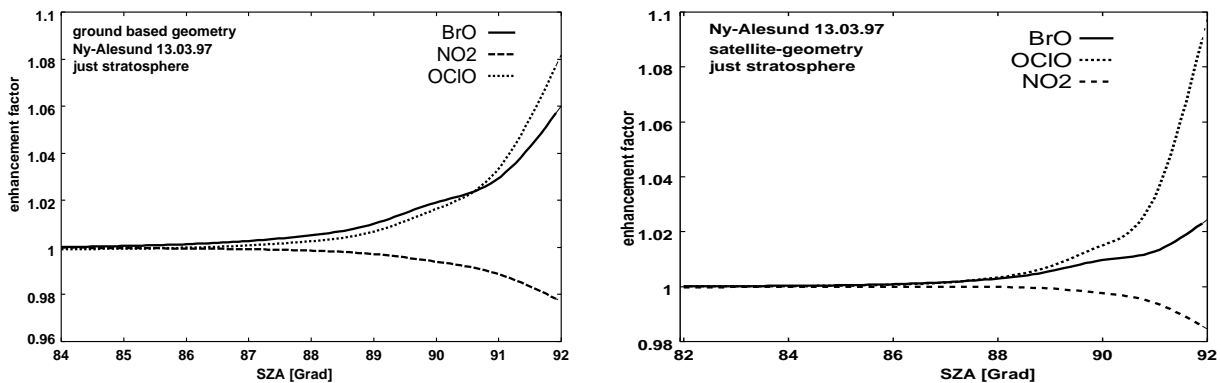


Abbildung 7.6: Der Effekt der Brechung auf die berechneten schrägen Säulen für rein stratosphärische Profile. Oben links für differentielle SCD (Zenith-Sky-Bodengeometrie) und oben rechts für absolute SCD (Nadir-Satellitengeometrie). Der "enhancement factor" ist der Quotient aus den Modellrechnungen mit und ohne Brechung.

Wie in Abbildung 7.6 zu erkennen ist, wird der Einfluß der Brechung erst bei hohen SZW signifikant. Der Effekt der Brechung wirkt sich am stärksten bei der Berechnung der OCIO-DSCD aus, er erreicht dort 8 % bei 92 Grad. Auch auf die BrO-DSCD ist der Effekt bei hohen SZW noch erheblich (6% bei 92 Grad). Er wird bei Anwesenheit von troposphärischen Anteilen noch gesteigert, siehe Abbildung 7.7. Bei den NO₂-DSCD hingegen ist er relativ gering und erreicht gerade 2%.

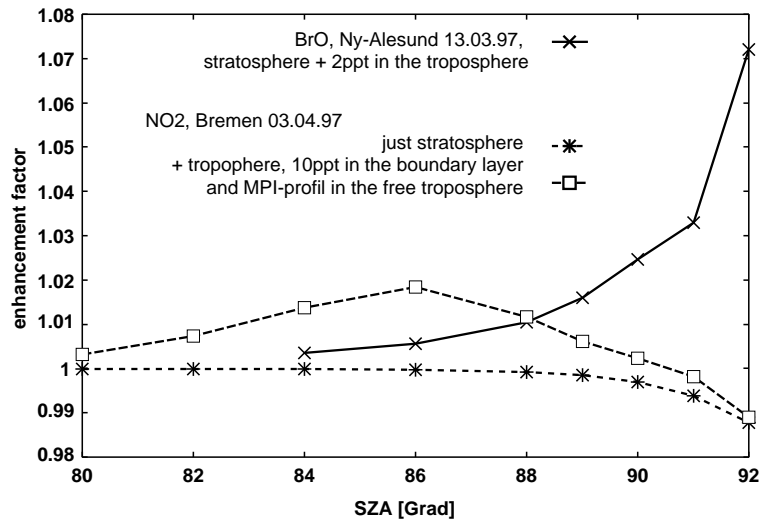


Abbildung 7.7: Effekt der Brechung für Absorber mit typischen troposphärischen Anteilen. Dargestellt sind nur die Ergebnisse für Zenith-Sky-Bodengeometrie.

Da es sich bei Bodengeometrie um Differenzen von SCD handelt, ist hier der Einfluß der Brechung für BrO und NO₂ größer als bei Satellitengeometrie. Aufgrund der geringen OCIO-Mengen im Bezugsspektrum macht sich bei OCIO der Einfluß des relativen Charakters der SCD nicht bemerkbar. Für die "Bremen-Profil" ist der Effekt der Brechung für BrO und NO₂ sowohl bei der Bodengeometrie als auch der Satellitengeometrie gering. Er bleibt für alle Absorberprofile kleiner als 2.5 %. Selbst für das NO₂ Absorberprofil mit hohem troposphärischen Anteil, siehe Abbildung 7.7. Der Einfluß der Brechung ist unabhängig von der Streuordnung. Der prozentuale Offset ist bis auf ± 2 Promille für Einfach- und Zweifachstreuung gleich. Dies bedeutet, daß der Effekt der Brechung im wesentlichen als unabhängig von der Streuordnung angesehen werden kann. Damit hat die Brechung aber auch keinen Einfluß auf den diskutierten Effekt der Mehrfachstreuung. Somit hat die Vernachlässigung der Streuung keinen signifikanten Einfluß auf die die Untersuchung des Effektes der Mehrfachstreuung.

Kapitel 8

Analyse der IO-DOAS-Messungen über Spitzbergen

In diesem Kapitel wird die Analyse und Interpretation von IO-DOAS-Messungen über Ny-Alesund dargestellt. Die Detektion der Spektren, sowie deren Auswertung mittels der DOAS Technik zur Ermittlung der IO-DSCD, wurden von Folkard Wittrock durchgeführt. Zur Interpretation wurde das SLACO Paket verwendet. Teile der hier aufgeführten Ergebnisse sind in [Wittrock et al., 2000] veröffentlicht.

8.1 Einleitung

Wie in Kapitel 4.4 bereits dargelegt wurde, wird die Größenordnung des Ozonabbaus von Modellen nicht gut reproduziert.

Bereits 1994 diskutierte [Solomon et al., 1994] die Möglichkeit, daß Jod signifikant zum Ozonabbau beitragen könnte. Über die mögliche Präsenz signifikanter Jod Mengen in der Stratosphäre wurden erstmals von [Wittrock et al., 1995], basierend auf bodengebundenen DOAS-Messungen in Ny-Alesund, Spitzbergen (79°N, 12°E), berichtet.

Bei bisherigen Versuchen stratosphärisches IO zu messen, konnten keine signifikanten IO-Mengen festgestellt werden. [Pundt et al., 1998] haben eine obere Grenze von 0.2 pptv IO in der Stratosphäre basierend auf DOAS Ballon-Okkultationsmessungen in polaren Gebiet (ca. 70°N) und mittleren Breiten (44°N) [Pundt et al., 1998] abgeschätzt.

Weiterhin wurde in mittleren Breiten, basierend auf bodengebundenen solaren FTUV Okkultationsmessungen über Kitt Peak (40°N, 106°W), für die Gesamtmenge an anorganischem Iod-Substanzen in der Stratosphäre eine obere Grenze von 0.2 (+0.3 -0.2) pptv¹ geschätzt [Wennberg et al., 1997]. Beiden Arbeiten ist gemeinsam, daß die gemessenen Absorptionsspektren keinen eindeutigen Hinweis auf stratosphärische IO Absorptionssignale lieferten, und daher der angegebene stratosphärische IO-Grenzwert von der Abschätzung der Sensitivität (Nachweißgrenze) der Meßapparaturen abhängt.

In der troposphärischen Grenzschicht wurden hingegen sehr hohe IO Mischungsverhältnisse bis zu 6 pptv beobachtet [Carpenter et al., 1999]. In der Arbeit von [Davis et al., 1996] wird von CH₃I Messungen bis zu 1 pptv in der oberen Troposphäre berichtet. Ein deutliches Indiz, daß sehr hohe Mengen an IO-Quellsubstanzen in der Troposphäre vorhanden sind.

¹Volumenmischungsverhältnis - VMR

Damit signifikante Mengen der IO-Quellsubstanzen die Stratosphäre erreichen können, muß die photochemische Lebensdauer dieser Substanzen (z.B. Alkylidiod) in der Troposphäre lange genug sein [Carpenter et al., 1999].

Im Gegensatz zu den BrO-Quellsubstanzen sind die IO-Quellsubstanzen photolytisch sehr viel kurzlebiger, jedoch kann in Abhängigkeit von der Temperatur und dem SZW die photochemische Lebensdauer einige Tage erreichen [Roehl, 1997]. Ob sie lange genug leben, um in die Stratosphäre zu gelangen, hängt jedoch nicht nur von der eigenen photochemischen Lebensdauer, sondern auch von der Geschwindigkeit der dynamischen Austauschprozesse zwischen Troposphäre und Stratosphäre ab. Schnelle Austauschprozesse, die in jüngster Zeit verstärkt untersucht wurden, stellen Mechanismen dar, die einen signifikanten Eintrag von troposphärischen Jod in die Stratosphäre ermöglichen könnten. Entsprechende Mechanismen sind beispielsweise der isentrope Transport über die Tropopausegrenze in der "Nachbarschaft" des polaren "front jet stream" [Fischer et al., 2000], der Austausch über die Tropopause aufgrund von Konvektion oder aufgrund orografisch induzierte Wellen ("mountain waves") [Cho et al., 1999] und [Schilling et al., 1999].

8.2 IO-DOAS-Messungen

Die bodengebundenen DOAS Messungen in Zenith-Sky-Geometrie wurden in den Jahren 1995, 1996, 1997 und 1998 im Spektralbereich zwischen 327-491 nm mit einer spektralen Auflösung von 0.9 nm durchgeführt, beginnend mit dem ersten Sonnenaufgang im Februar bis zum letzten Sonnenuntergang in Oktober.

Die Details des Meßaufbaus sind ausführlich in [Wittrock et al., 1995] beschrieben. Hier wird daher nur ein kurzer Überblick gegeben. Das im Zenith gestreute Licht wird durch ein Teleskop gesammelt und auf ein Quarzfaserkabel fokussiert, welches das Licht zum Spektrometer transportiert. Das Absorptionsspektrum wird mit einem Diodenarray mit 1024 Dioden-Elementen aufgenommen.

IO hat starke elektronische Vibrationsbanden zwischen 400 und 460 nm, die es ermöglicht differenzielle schräge Säulen (DSCD) von Iodmonoxid (IO) aus dem Absorptionsspektrum zu ermitteln. Das spektrale Fitfenster wurde im Bereich von 425-461.5 nm gewählt [Wittrock et al., 2000] und enthält somit die Vibrationsbanden (1-0) bis (4-0). In diesem Wellenlängenbereich sind die Banden (5-0) bis (7-0) nicht enthalten. Die Wahl des Fitfensters ist darin begründet, mögliche Korrelationen mit OCIO Absorptions-Signaturen zu verhindern. Für das DOAS Verfahren wurden folgende Absorptionsspektren verwendet: Für O_4 [Greenblatt et al., 1990], für NO_2 [Burrows et al., 1998] und für O_3 [Burrows et al., 1999]. Zudem wurde der Ring-Effekt bei der Datenanalyse berücksichtigt, welcher aus der Raman-Streuung in der Atmosphäre resultiert. Das zur Auswertung benutzte IO-Absorptionsspektrum beruht auf den Messungen von [Himmelmann et al., 1996].

Ein Beispiel eines IO-Fits, der eine IO-DSCD von $1.5 \pm 0.5 \cdot 10^{13}$ Molekülen/cm² liefert, ist in Abbildung 8.1 dargestellt.

Da das IO-Absorptions-Signal sehr klein ist, wurden von F. Wittrock eine Vielzahl von Tests durchgeführt, die eine "inkorrekte" Identifikation von IO, nach bisherigem Kenntnisstand ausschließen [Wittrock et al., 2000].

Es ist wichtig im Auge zu behalten, daß bei 79°N der Bereich der beobachtbaren SZW klein ist und jahreszeitlich stark variiert. Zum Beispiel werden im Februar nur SZW oberhalb 86° Grad erreicht, während im Mai SZW zwischen 57° und 86° auftreten.

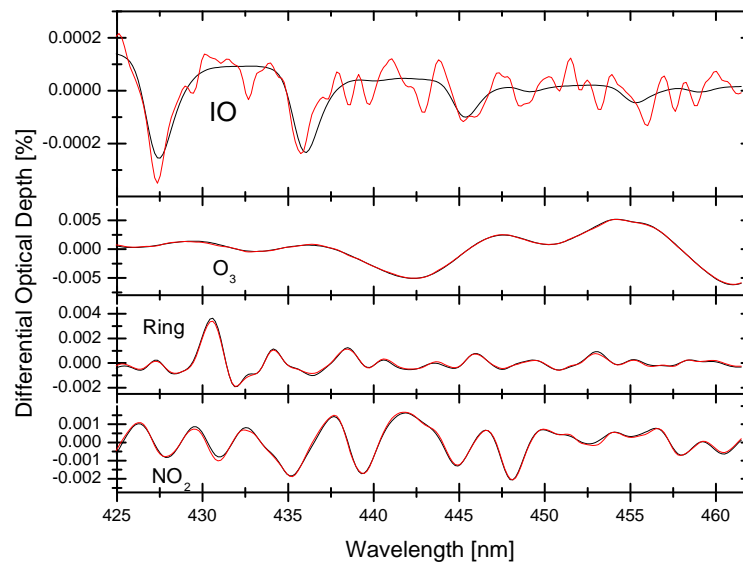


Abbildung 8.1: Beispiel eines IO-DOAS-Fits für ein Spektrum aufgenommen am 1.03.1997 bei einem SZW von 91.5° . Die durchgezogene Linie repräsentiert die skalierten Laborspektren für alle im Fit berücksichtigten Absorber, die gepunkteten Linien geben die Fit Ergebnisse wieder. Der DOAS Fit liefert eine IO-DSCD von $1.5(\pm 0.5) \cdot 10^{13}$ Molekülen/cm², mit einem Fit-Fehler von 5 %. Quelle: F.Wittrock

8.3 Interpretation der IO-DOAS-Messungen

In früheren Arbeiten wurde IO schon in erheblichen Mengen in der Troposphäre gemessen. In der Stratosphäre hingegen konnten bisher keine signifikanten IO-Konzentrationen nachgewiesen werden, siehe Kapitel 8.1.

Die Mehrzahl der von F. Wittrock gemessenen IO-DSCD im polaren Spät-Winter (Februar/März 1997), sind durch steigende IO-DSCD im SZW-Bereich zwischen 85-90 Grad charakterisiert. Diese Struktur im Tagesgang der IO-DSCD deutet auf stratosphärisches IO hin.

Um auszuschließen, daß es sich dabei um troposphärisches IO handelt, und um die Menge des vorhandenen Iodmonoxids in der Stratosphäre abzuschätzen, wurden Modellrechnungen mit dem SLACO Modell (SCIARAY-Version) durchgeführt. Die dargestellten modellierten DSCD sind bezüglich des Effektes der Mehrfachstreuung korrigiert.

Zu diesem Zweck mußte als erstes die BRAPHO Modellchemie um eine Iodchemie ergänzt werden. Die verwendeten chemischen Reaktionen wurden dabei, bis auf die Reaktionen in denen organisches CH₃I involviert ist, identisch zu der in [Solomon et al., 1994] beschriebenen gewählt. Sie sind in der Tabelle 8.1 aufgelistet.

Die Berücksichtigung von CH₃I ist für die Modellierung eines stratosphärischen Tagesgangs, bei gegebener Initialisierung des anorganischen Jods, nicht relevant. Die von [Solomon et al., 1994] verwendete Chemie ist immer noch sehr aktuell, da sie nach bisherigen Wissen und unter Berücksichtigung der Analogie zur BrO-Chemie, die dominanten Reaktionen enthält. Einzig heteroge-

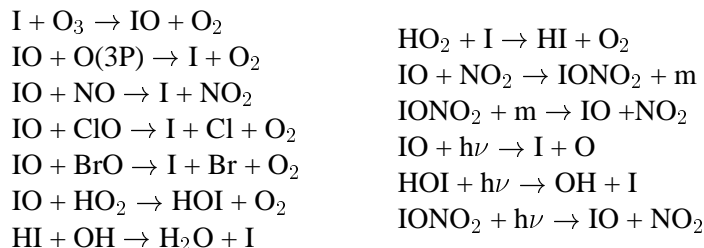


Tabelle 8.1: Die für die Modellrechnungen verwendeten Reaktionen der Iodchemie

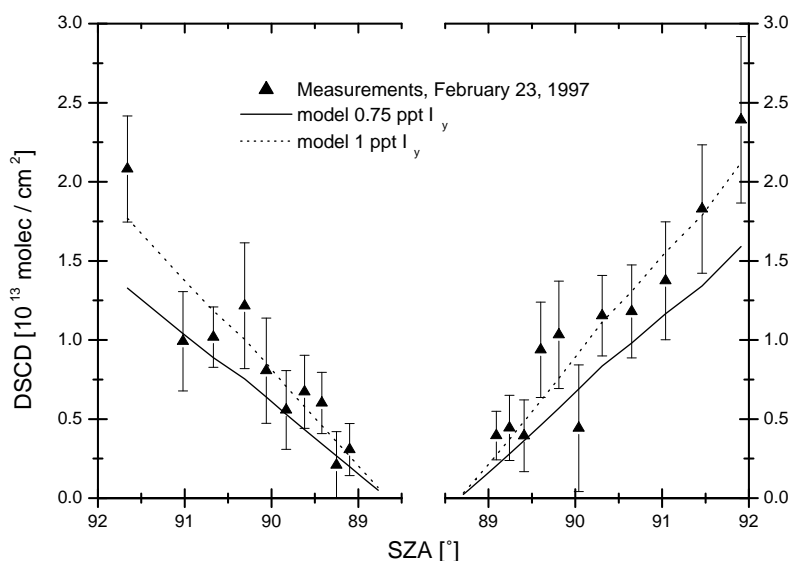


Abbildung 8.2: Vergleich zwischen modellierten und gemessenen IO-DSCD: 23.02.97, Ny-Alesund, vormittags (am) und nachmittags (pm), Referenzspektrum: Mittagspektrum

ne Reaktionen fehlen. Von einem Einbau solcher Reaktionen wurde aber abgesehen, da in den einschlägigen Veröffentlichungen bis jetzt kaum Messungen entsprechender kinetischer Parameter publiziert wurden.

Die kinetischen und photokinetischen Daten der verwendeten Iod-Reaktionen wurden, im Vergleich zu [Solomon et al., 1994], entsprechend den Empfehlungen in JPL97 [DeMore et al., 1997] aktualisiert. Ausnahmen sind die $IONO_2$ und HOI Absorptionsquerschnitte, welche in JPL97 nicht aufgeführt und daher den Empfehlungen in IUPAC 1997 [Atkinson et al., 1997] entnommen sind.

Die Initialisierung der Modellrechnungen wurde wie folgt vorgenommen: I_y , welches als Summe aller anorganischen Jod-Substanzen definiert ist, wurde mit 1 bzw. 0.75 pptv in der Stratosphäre initialisiert. Die anderen Spurengase wurden mit dem "Modelloutput" des 3D Modells SLIMCAT initialisiert [Chipperfield et al., 1993]. Mit den resultierenden rein stratosphärischen Tagesgängen der IO-Profile wurden dann die IO-DSCD mit dem Modellpaket SLACO berechnet.

In den Abbildungen 8.2 und 8.3 ist der Vergleich zwischen den modellierten stratosphärischen DSCD und den gemessenen DSCD dargestellt.

Wie aus den Abbildungen zu erkennen ist, führt die beschriebene Initialisierung zu einer guten Übereinstimmung der berechneten mit den gemessenen schrägen Säulen. Dies ist bereits ein deut-

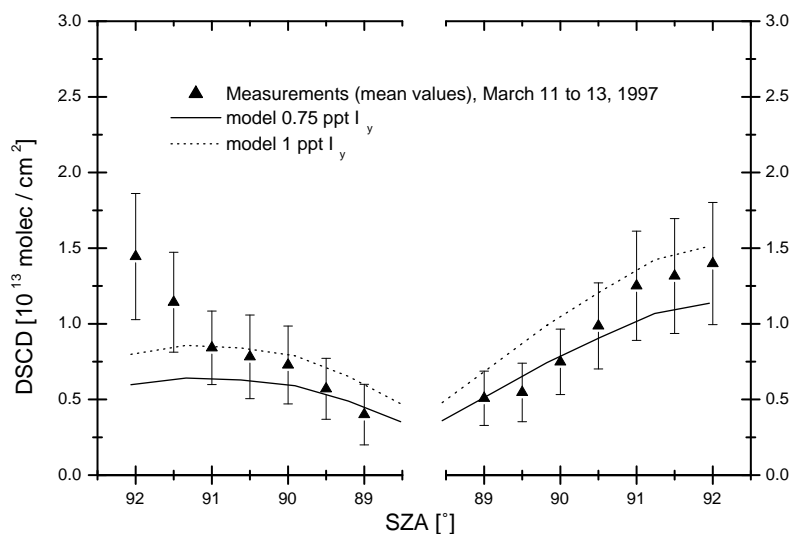


Abbildung 8.3: Vergleich zwischen modellierten und gemessenen IO-DSCD: 11-13.03.97, Ny-Alesund, vormittags (am) und nachmittags (pm), Referenzspektrum: Mittagsspektrum

licher Hinweis auf die Präsenz stratosphärischen Jodmonoxids. Um jedoch zweifelsfrei aus der Struktur der DSCD auf stratosphärisches IO schließen zu können, muß der Effekt von troposphärischen IO auf die DSCD beachtet und diskutiert werden.

Der Effekt von troposphärischen IO auf die DSCD wurde untersucht, indem für unterschiedliche troposphärische Profile ohne stratosphärische Anteile die DSCD berechnet wurden. Dabei wurde der Tagesgang des troposphärischen Iodmonoxids nicht berücksichtigt.

[Davis et al., 1996] hat in seiner Arbeit basierend auf Messungen von CH_3I in niedrigen Breiten mittels eines photochemischen Modells IO-Profil in der Troposphäre modelliert. Das aus diesen Modellrechnungen resultierende troposphärische IO-Profil wurde, bei gleichbleibender Gesamtmenge des troposphärischen IO, hinsichtlich seiner vertikalen Struktur variiert um den Einfluß unterschiedlicher Profilformen auf die berechneten DSCD analysieren zu können. Um den Effekt höherer troposphärischer IO-Mengen zu berücksichtigen, wurde zusätzlich ein Profil mit konstantem VMR von 1pptv verwendet. Eine Annahme die auf IO-Messungen von [Carpenter et al., 1999] in der Grenzschicht basiert.

Die Abbildung 8.4 zeigt die gemessenen IO-DSCD für Februar 1998 im Vergleich mit den modellierten troposphärischen DSCD. Troposphärisches IO führt zu negativen IO-DSCD unabhängig davon welches Profil benutzt wird.

Geringere oder höhere Mengen an troposphärischen IO, wie die in den Modellrechnungen verwendeten, ändert zwar die Größe der DSCD aber nicht das prinzipielle Verhalten troposphärischer schräger Säulen. Damit ist klar, daß die gemessenen IO-DSCD in Februar und März 1997 eindeutig stratosphärisch dominiert sind.

Die Tatsache, daß troposphärisches IO zu negativen DSCD führt, ermöglicht es eine untere Grenze für das stratosphärische IO abzuschätzen, indem die gemessenen IO-DSCD mit den modellierten IO-DSCD der stratosphärischen Modell-Läufe verglichen werden. Da troposphärische Anteile einen negativen Anteil zur DSCD beisteuern, kann bei guter Übereinstimmung der modellierten und gemessenen DSCD, die Menge des stratosphärischen IO aus den zugrundeliegenden strato-

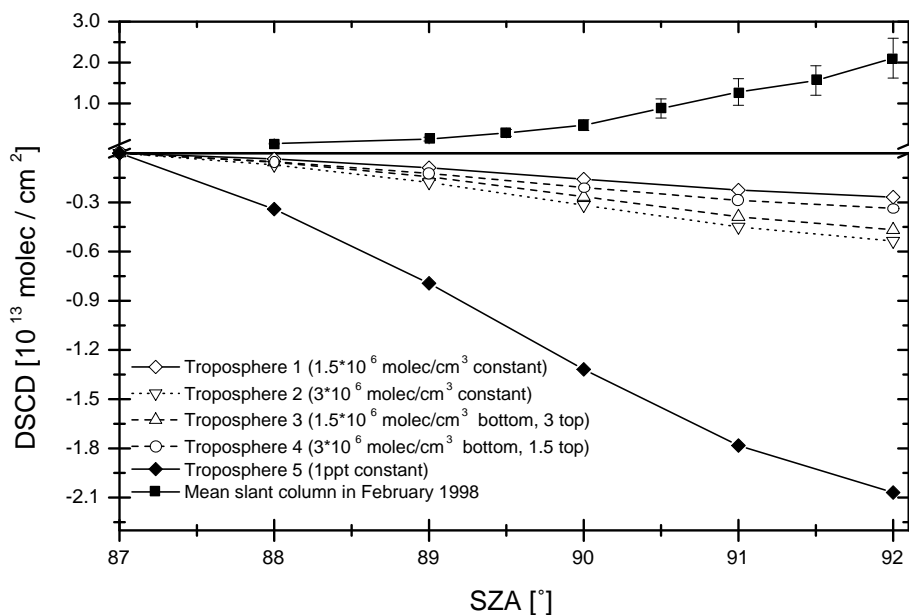


Abbildung 8.4: Modellierte DSCD für unterschiedliche IO-Konzentrationen und Profil-Formen in der Troposphäre und die gemittelten IO-Daten der DSCD-Tagesvariation im Februar 1998.

sphärischen IO-Konzentrationen abgeschätzt werden.

Auf diese Weise ergibt sich als Abschätzung der IO Volumenmischungsverhältnisse in der unteren Stratosphäre : 0.75 ± 0.2 pptv im Februar und 0.565 ± 0.2 pptv im März. Die Anwesenheit von troposphärischen IO in der Atmosphäre bedingt eine Erhöhung dieser Werte.

Die stratosphärischen IO-Werte im März 1997 sind typischerweise kleiner als die im Februar. Dies ist auf steigende NO_2 Konzentrationen gegen Ende des Winters zurückzuführen, denn diese bedingen eine Verschiebung des Gleichgewichts zwischen IO und IONO_2 .

Im Gegensatz zu Februar und März 1997 deutet die Struktur des IO-DSCD Tagesganges im Mai 1998 auf die Dominanz von troposphärischen IO hin. Dies bedeutet nicht, daß kein stratosphärisches IO mehr vorhanden ist, sondern das es möglicherweise nur durch das große troposphärische "Signal" überdeckt wird. Die genaue Angabe der IO-Konzentrationen in der Troposphäre erfordert eine detaillierte Modellierung der troposphärischen IO-Chemie, welche zur Zeit mit dem vorhandenen Modell nicht möglich ist, und zudem nicht das Ziel dieser Studie war.

Mit den Ergebnissen der SLACO-Modellrechnungen ist es gestützt auf die Arbeit von Perliski und Solomon² möglich, eindeutige Kriterien für die Unterscheidung zwischen troposphärisch und stratosphärisch dominierten IO-DSCD zu definieren. Stratosphärisch dominiert sind die IO-DSCD genau dann, wenn die DSCD zwischen 80° und 90° ansteigt.

Dieses Kriterium wurde verwendet um die IO-DSCD Messungen für die gesamte Meßperiode nach troposphärisch und stratosphärisch dominiert zu unterscheiden. In der Tabelle 8.2 sind für jeden Monat die Anzahl der Tage aufgelistet an denen IO identifiziert wurde, d.h an denen für mindestens 5 unterschiedliche SZW der Fit-Fehler unter 20 % lag. Der Wert in eckigen Klammern gibt die Anzahl der Tage an, an denen der Tagesgang der IO-DSCD auf die Dominanz von stratosphärischen IO hinweist. Stratosphärisches IO wird im Frühling und im Herbst beobachtet. Im Herbst sind die DSCD kleiner und sie werden seltener beobachtet, was u.a. mit vergleichsweise höheren NO_2 -

²[Perliski and Solomon, 1993]

	Feb	Mar	Apr	Mai	Jun	Jul	Aug	Sep	Okt
1995	3 (1)	9 (6)	8 (1)	10 (0)	4 (0)	8 (0)	9 (0)	10 (1)	8 (3)
1996	6 (3)	15 (1)	13 (1)	10 (0)	8 (0)	5 (0)	6 (0)	15 (1)	12 (0)
1997	10 (10)	15 (14)	18 (7)	16 (0)	13 (0)	11 (0)	15 (2)	10 (4)	4 (2)
1998	8 (8)	13 (10)	17 (8)	13 (0)	15 (0)	14 (0)	10 (1)	8 (1)	5 (2)

Tabelle 8.2: Anzahl der Tage in jedem Monat mit eindeutiger Identifikation von IO, d.h. mindestens fünf Spektren dieses Tages lieferten einen Fit mit einem Fit-Fehler kleiner als 20 % (In eckigen Klammern sind die Tage angegeben in denen stratosphärisches IO dominant ist.) Auswertung der Meßergebnisse anhand der beschriebenen Kriterien zur Unterscheidung von stratosphärisch oder troposphärisch dominierten DSCD von F. Wittrock.

Konzentrationen zu erklären ist.

8.4 Vergleich mit früheren IO-Studien

Die Differenz der geschätzten stratosphärischen IO-Konzentrationen dieser Studie und die obere Grenze der IO-Konzentrationen wie sie von [Pundt et al., 1998] auf der Basis von Ballon-Okkultationsmessungen in Kiruna and Andoya in 1995 abgeschätzt wurden, ist u.a. auf unterschiedlich atmosphärische Bedingungen zurückzuführen. Zum Beispiel lag die NO_2 Konzentration in Kiruna am 21.03.95 innerhalb des Vortex um einen Faktor 1.5 höher (Vergleich der mit GOME gemessenen vertikalen NO_2 Säulen) als am März 13. März 1997 in Ny-Alesund, welche wiederum höher waren als die Werte im Februar 1997. Modell-Rechnungen mit dem Modell SLACO für die von [Pundt et al., 1998] beschriebene Okkultationsgeometrie mit entsprechend erhöhtem NO_2 -Konzentrationen zeigen, daß dies zu einer Verringerung der IO-DSCD um einen Faktor von 2 führen kann.

Außerdem gingen [Pundt et al., 1998] in ihrer Abschätzung eines oberen Grenzwertes von einem konstanten VMR entlang ihres Lichtweges aus. Dies ist in der Realität nicht der Fall. Modellrechnungen mit SLACO für die von [Pundt et al., 1998] beschriebene Okkultationsgeometrie ergaben, daß diese Näherung zu einer Unterschätzung des IO-Grenzwertes um einem Faktor bis zu 1.5 führen kann (bei zusätzlicher Berücksichtigung der Brechung). Die verbleibende Diskrepanz mag durch zeitliche Variation des I_y Gehalts in der Stratosphäre bedingt sein. Da die IO-Messungen von [Pundt et al., 1998] unterhalb der Nachweisgrenze des Gerätes lag, würde eine Überschätzung der Nachweisgrenze des verwendeten Gerätes zu einer Unterschätzung des stratosphärischen IO-Grenzwertes führen. Prinzipiell erscheint es problematisch aus nicht-gemessenen Spurengasen auf ihre Konzentration in der Atmosphäre zu schließen.

Die Absorptionsspektren von [Wennberg et al., 1997] wurden mit einem hochauflösenden FTUV-Instrument bei Kitt Peak aufgenommen. Als Resultat des wahrscheinlichen breitengrad-abhängigen Gradienten in der Verteilung von stratosphärischen I_y und dem breitenabhängigen Gradienten in NO_2 , können große breitenabhängige Gradienten in der IO-Konzentration erwartet werden. Wenn man dies berücksichtigt, sind die IO-Messungen, und damit die von [Wennberg et al., 1997] angegebenen Grenzwerte für I_y , nicht direkt mit den in [Wittrock et al., 2000] publizierten Messungen in polaren Regionen vergleichbar. Auch hier gilt, daß Fehler in der Abschätzung der IO-Nachweis-Sensitivität der Meßapparatur sich auf die Abschätzung des IO-Grenzwertes auswirken.

8.5 Einfluß von IO auf den Ozonabbau

Um den Einfluß der ermittelten stratosphärischen IO-Konzentrationen auf den arktischen Ozonabbau zu untersuchen, wurden mit dem photochemischen Modell BRAPHO Trajektorien-Rechnungen für typische arktische Winter-Szenarien durchgeführt. Aufgrund der Unsicherheiten die hinsichtlich der IO-Chemie noch bestehen – der Unsicherheiten bezüglich des IO-Profils, sowie der Unsicherheiten hinsichtlich der räumlichen und zeitlichen Variation des anorganischen Jods in der Stratosphäre – ist diese Studie dazu gedacht die Signifikanz der abgeschätzten IO-Konzentrationen auf den O₃ Abbau zu untersuchen, und sollte nicht als genaue Berechnung des Effektes der Jod-Substanzen auf den Ozonabbau mißverstanden werden.

Für 1997 wurden zwei typische Winter-Szenarien mit Hilfe von 15 Tage-Rückwärtstrajektorien analysiert. Beide Trajektorien wurden auf 475 K Isentropen berechnet und starten über Ny-Alesund. Das Szenario der ersten Trajektorie weist eine typische ClO-Aktivierung (1.5pptv) auf, während das andere typisch für die Phase der ClO Deaktivierung ist (abnehmende ClO Konzentrationen).

Zusätzlich wurde der Effekt von stratosphärischem IO auf den polaren Ozonabbau untersucht, indem die in Kapitel 4.4 dargestellten Fall-Studie nochmals unter Berücksichtigung der Jodchemie durchgeführt wurde. Analog zur beschriebenen Fall-Studie wurden BRAPHO Modellrechnungen auf 435, 475, 500, 550, 600, 675 Isentropen durchgeführt. Alle Modell-Rechnungen wurden mit 0.9 pptv I_y initialisiert. Die Ergebnisse dieser Sensitivitätsstudien lassen sich folgend zusammenfassen:

- Für die Modell-Rechnungen auf 15 Tage-Trajektorien im Jahre 1997 ergibt sich ein zusätzlicher Ozonabbau von 8 % für eine typische ClO-Aktivierung und von 4 % bei abnehmender ClO-Aktivierung.
- Für das 50 Tage-Szenario des Winters 1994/95, welches durch eine lange und hohe ClO-Aktivierung charakterisiert war, wurde ein zusätzlicher Ozonabbau von 10 % für die 435-600 Kelvin-Isentropen gefunden der zu 1.5 % bei der 675 Kelvin-Isentrope abfällt.
- Die Menge des zusätzlichen Ozonabbaus hängt stark von der ClO Aktivierung ab. Je länger und höher die ClO-Aktivierung ist, desto größer ist der durch das stratosphärische Jod bedingte zusätzliche Ozonverlust. Dies liegt darin begründet, daß die Konzentration von ClO in Phasen der Aktivierung um ein Vielfaches (ca. 100 mal) höher ist als die von BrO, und somit die Reaktionsgeschwindigkeit des ClO-IO-Zyklus wesentlich "schneller" als die des BrO-IO-Zyklus ist.

Diskussion

Der Einfluß der Jod-Chemie auf den polaren Ozonabbau ist signifikant. Obgleich stratosphärisches Jod überwiegend natürliche Quellen hat, ist seine ozonzerstörende Wirkung an die Präsenz von ClO und BrO gebunden. D.h der Jod bedingte Ozonabbau ist weitgehend anthropogenen Ursprungs.

Der Einfluß von stratosphärischen IO auf den polaren Ozonabbau sollte noch eingehender untersucht werden.

Dazu sind jedoch noch Labormessungen zur besseren Charakterisierung der Jod Chemie (insbesondere der heterogenen Chemie) sowie weitere Messungen verschiedener Jod-Substanzen in der Stratosphäre und Troposphäre kombiniert mit einer modellgestützten Interpretation dieser Messungen notwendig, mit dem Ziel:

- Bessere Charakterisierung des IO-Profils.

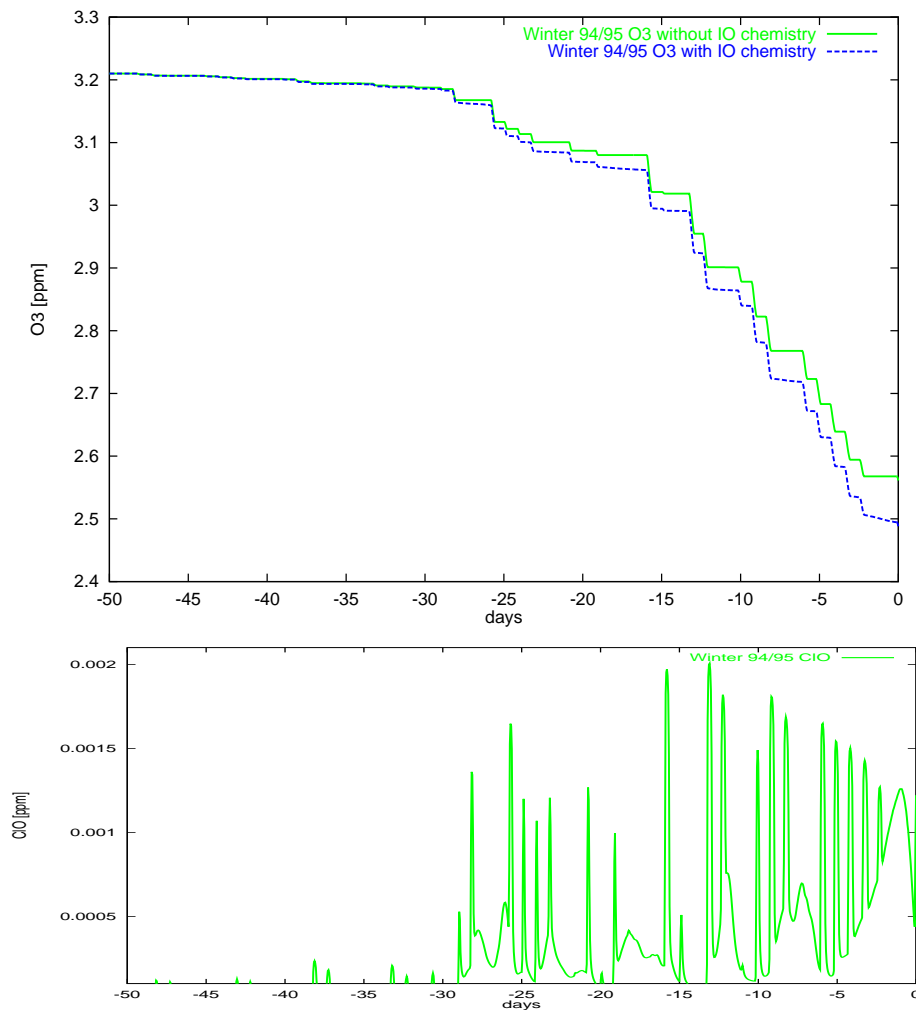


Abbildung 8.5: O₃ und ClO für das Winter-Szenario 94/95 (15.12.94-3.2.95), auf dem 475 K-Isentropen. Die Stärke des durch IO bedingten zusätzlichen Ozonverlustes hängt wesentlich von der ClO-Aktivierung ab. Je länger und höher die ClO Aktivierung desto größer ist der zusätzliche O₃-Abbau. Der Einfluß des BrO-IO-Zyklus ist für das beschriebene Szenario näherungsweise 35 mal kleiner als der des ClO-IO-Zyklus.

- Bessere Charakterisierung der stratosphärische IO-Verteilung.
- Charakterisierung der Transportprozesse.
- Bessere Charakterisierung der Menge und Art der Jod Quellsubstanzen

8.6 Zusammenfassung

Diese Studie beschreibt die Interpretation von IO DSCD-Messungen, die aus Zenith-Sky gestreuten Licht über Spitzbergen ermittelt wurden. Es konnte zum erstenmal gezeigt werden, daß eine signifikante Menge von IO in der Stratosphäre vorhanden ist. Mit den SLACO Modell-Rechnungen konnte als untere Grenze des stratosphärischen Ozons für den 23.02.97 0.75 ± 0.2 pptv und für Mitte März 0.65 ± 0.2 pptv in der unteren Stratosphäre ermittelt werden.

Mit BRAPHO Rechnungen konnte gezeigt werden, daß solche Mengen an stratosphärischen IO zu einem signifikanten zusätzlichen Ozonabbau in der Größenordnung von 10 % führt. Damit kann die Diskrepanz zwischen modellierten und beobachteten Ozonabbau im Winter 1994/95 (4.4) zwar nicht gänzlich erklärt, allerdings signifikant verringert werden.

Kapitel 9

Konsistente Interpretation von bodengebundenen und GOME BrO-DOAS-Daten

9.1 Einführung

Im folgenden Kapitel sollen die Möglichkeiten und Grenzen der Interpretation der Bromchemie mittels der Modellierung von BrO-SCD diskutiert werden. Im Zentrum steht dabei der Vergleich mit DOAS-Messungen innerhalb des polaren Vortex und in mittleren Breiten im März 1997. Hierbei werden modellierte Schräge-Säulen mit DOAS-Bodendaten und DOAS-Satellitendaten (GOME) verglichen. Die Auswahl eines kalten polaren Szenarios (polarer Winter 1996/97) und eines Szenarios bei "gemäßigten" Temperaturen (mittlere Breiten) ermöglicht die Interpretation der gemessenen BrO-SCD bei unterschiedlichen chemischen Szenarien. Der polare Winter 1996/97 war relativ kalt (Temperaturen um 197 K) und als Konsequenz davon durch verstärkten Ozonabbau gekennzeichnet. Wohingegen die Temperatur in mittleren Breiten typischerweise um ca. 15 K höher lag.

Bei Anwesenheit von Wolken kann der Lichtweg in der Troposphäre um etwa 30 km bis zu 170 km verlängert werden [Cornelius, 1997] und [Erle et al., 1995]. Die Verlängerung des Lichtweges, sowie der Lichtweg selbst, hängen dabei von der Art und der Stärke der Bewölkung ab. Bei wolkenverhangenem Himmel ist der Lichtweg schwer kalkulierbar. Damit sind aber die Auswirkungen troposphärischer BrO Konzentrationen auf die SCD schwer zu bestimmen. Um diesen Unsicherheitsfaktor auszuschließen, wurden für die Modellstudie nur Tage ausgewählt, bei denen der Himmel über den Meßstandort weitgehend wolkenfrei und somit der Einfluß von Wolken gering war. Eine Diskussion der für diese Studie relevanten Forschungsergebnisse anderer Studien wird an späterer Stelle (Kapitel 9.3.6) durchgeführt.

9.2 Die stratosphärische Bromchemie

Brom steht gemeinsam mit Chlor und Jod in der 7. Hauptgruppe. Daher weist die Bromchemie viele Parallelen zur Chlorchemie auf. Allerdings sind auch charakteristische Unterschiede vorhanden, die bzgl. der Partitionierung der Bromfamilie Konsequenzen haben. Im folgenden wird ein kurzer Überblick über die Bromchemie gegeben. Dabei wird auf die Reaktionsmechanismen fokussiert, die für das Verständnis der hier präsentierten Studie von zentraler Bedeutung sind. Eine sehr de-

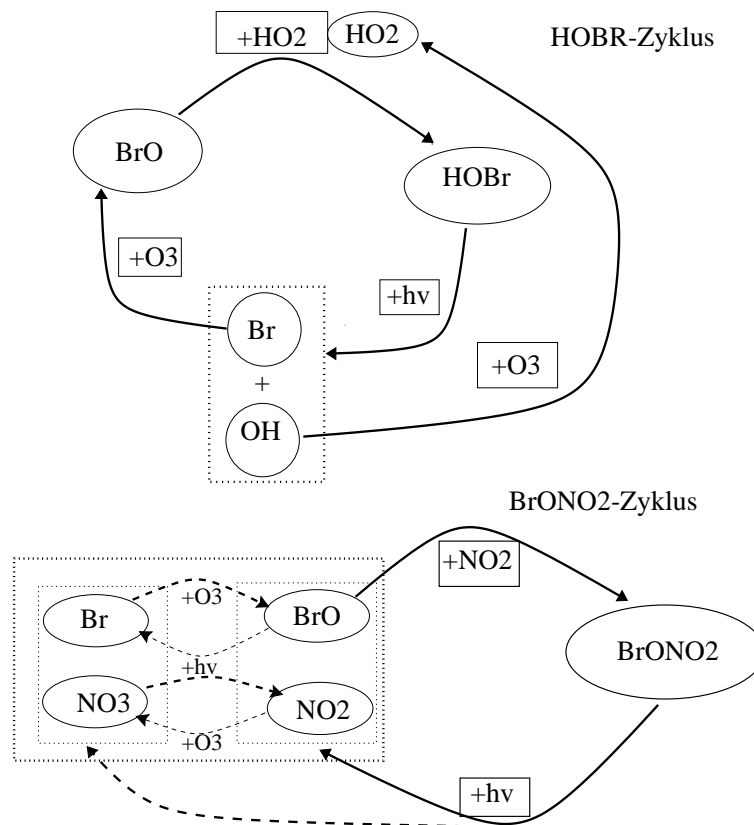


Abbildung 9.1: Schematische Darstellung der dominanten Mechanismen der Bildung und des Abbaus von BrONO_2 und HOBr in der Gasphase.

taillierte Darstellung der Bromchemie findet sich in den Veröffentlichungen von [Lary et al., 1996] und [Lary, 1996b]. In diesen Veröffentlichungen wird die Gasphasenchemie und die heterogene Chemie der Brom-Substanzen ausführlich dargestellt. Desweiteren wird die Signifikanz der einzelnen Reaktionen in unterschiedlichen Höhenbereichen und bei unterschiedlichen meteorologischen Bedingungen diskutiert.

Analog zur Chlorchemie sind die aktiven Bromradikale an diversen Ozonabbauzyklen beteiligt. Etwa 40 % des chemischen Ozonabbaus in der Arktis resultiert aus katalytischen Zyklen in die Brom-Substanzen involviert sind, siehe z.B: [Chipperfield and Pyle, 1998].

Die Konzentrationen der Bromradikale Br und BrO sind tagsüber von dem sonnenzenitwinkel-abhängigen photochemischen Gleichgewicht zwischen homogenen Reaktionen, die Bromreservoir bilden, und der Photolyse dieser Reaktionen bestimmt. Bei gemäßigten Temperaturen ist tagsüber BrONO_2 das wichtigste Reservoir, gefolgt von HOBr . Die dominanten homogenen Reaktionen sind die Reaktionen von BrO mit NO_2 und von BrO mit HO_2 siehe Abbildung 9.1. Bei tiefen Temperaturen, wie sie typischerweise im arktischen Winter auftreten, werden die Bildungsreaktionen von BrCl und verbunden damit das Reservoir BrCl zunehmend wichtiger.

Heterogene Reaktionen verschieben das Verhältnisse zwischen den Reservoiren. Da die Reservoire unterschiedlich schnell photolysieren wird damit auch die Menge an aktiven BrO beeinflusst.

Speziell während der Nacht können diese Reaktionen, die im Vergleich zu Photolysereaktionen langsam sind, die Brom-Partitionierung entscheidend ändern, so daß am Morgen eine gänzlich andere Partitionierung wie abends vorliegen kann. Eine sehr wichtige heterogene Reaktion ist die Reaktion von BrONO_2 mit Wasser, die sogenannte Bromnitrathydrolyse. Charakteristisch für diese Reaktion ist, daß sie auch bei hohen Temperaturen oberhalb von 200 K noch sehr effizient ist.

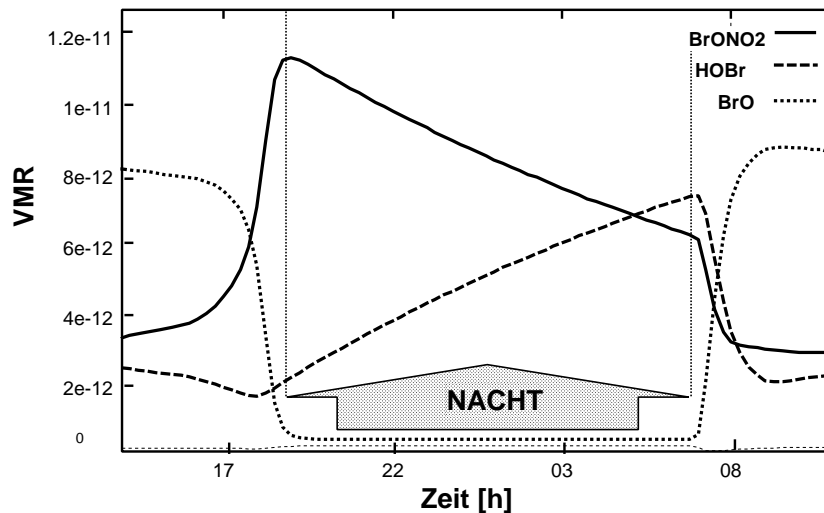


Abbildung 9.2: Einfluß der Bromnitrathydrolyse ($\text{BrONO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) bei typischen Bedingungen in mittleren Breiten im späten Winter: Bremen 04.03.97, Temperatur=213 K, Druck=53mbar, Höhe=20km.

Daher hat sie im Gegensatz zu anderen heterogenen Reaktionen auch in mittleren Breiten noch signifikante Bedeutung. Dies ist in Abbildung 9.2 illustriert.

Die Reaktionswahrscheinlichkeit der heterogenen Reaktionen von HOBr mit HBr oder HCl steigt bei tiefen Temperaturen wie sie im arktischen Winter auftreten enorm an. Allerdings sind im polaren Winter die Konzentration von HBr sehr klein, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion von HOBr mit HBr trotz großer Reaktionswahrscheinlichkeit sehr klein ist. HCl hingegen liegt in weitaus höhere Konzentration vor, so daß die Reaktion von HOBr mit HCl auf flüssigen Aerosolen bei tiefen Temperaturen um 197 Kelvin sehr bedeutend ist [Hanson and Ravishankara, 1995]. Bei tiefen Temperaturen können sich im polaren Winter zudem feste PSC bilden, welche die Reaktion von BrONO_2 mit HCl unter Bildung von BrCl ermöglichen. Diese Reaktion tritt nach [Hanson and Ravishankara, 1995] an flüssigen Aerosolen nicht signifikant in Erscheinung. Zudem sind bei tiefen Temperaturen um 197 K, bedingt durch die Chloraktivierung, erhöhte ClO Konzentration in der unteren Stratosphäre vorhanden, so daß die Gasphasenreaktion von $\text{ClO} + \text{BrO}$ an Bedeutung gewinnt.

All die letztgenannten heterogenen Reaktionen bilden BrCl bzw. Br_2 und verschieben daher die Partitionierung der Reservoirs zugunsten sehr schnell photolysierender Reservoirs, was eine Erhöhung der Konzentration aktiver Bromsubstanzen zur Folge hat.

Die Reaktion von BrONO_2 mit H_2O bildet HOBr. Der Einfluß dieser Reaktion auf die Konzentration von BrO hängt im wesentlichen von dem gewählten HOBr-Absorptionsquerschnitt ab. Dies wird im Detail später noch diskutiert.

9.3 Modellstudien zur Interpretation der Bromchemie

In der folgend präsentierten Fallstudie werden DOAS-Satellitendaten (GOME-Daten) und DOAS-Bodendaten mit Modellrechnungen für einige wolkenfreie Tage im März 1997 in polaren Regionen und mittleren Breiten verglichen. Hierbei wurden gemessene differentielle schräge Säulen (DSCD) von der Station Ny-Alesund (79 N, 12 O) und von der Station Bremen (53 N) verwendet. Für diese Orte und Zeitperiode werden zudem GOME-Messungen mit den Modellrechnungen verglichen.

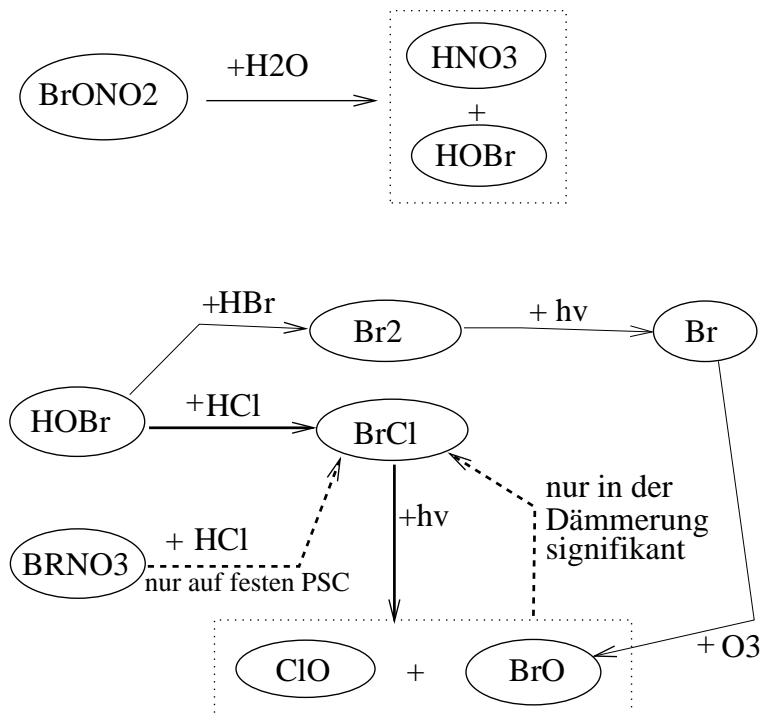


Abbildung 9.3: Die Hydrolyse von BrONO_2 ist auch bei gemäßigten Temperaturen noch effizient und daher eine wichtigste Reaktion in mittleren Breiten. Bei tiefen Temperaturen gewinnt die Reaktion von HOBr mit HCl an Bedeutung. Treten feste PSC auf wird auch die Reaktion $\text{BrONO}_2 + \text{HCl}$ signifikant. Bei hoher Chloraktivierung gewinnt die Gasphasenreaktion $\text{BrO} + \text{ClO}$ an Bedeutung, die in der Dämmerung zu einer Netto-Produktion von BrCl führt.

Die Bodenmessungen wurden in Zenith-Sky-Geometrie und die Satellitenmessungen in Nadir-Geometrie aufgenommen. Wie bereits im Kapitel 7 dargelegt liefern DOAS-Satellitenmessungen absolute SCD und DOAS-Bodenmessungen Differenzen von SCD (DSCD).

Ein Vergleich der DOAS-Daten, die in unterschiedlicher Meßgeometrie gemessen werden, ist nur mithilfe eines Modells möglich. Für beide Meßgeometrien wurde in dieser Studie mit jeweils identischen BrO Tagesgängen schräge Säulen berechnet. Zur Initialisierung der chemischen Substanzen wurde das 3d-Modell SLIMCAT verwendet. Druck- und Temperaturdaten basieren auf UKMO-Daten [Swinbank and O'Neill, 1994].

9.3.1 Vergleich simulierter und beobachteter SCD für bodengebundene Daten mit rein stratosphärischen Profilen

Für einen ersten Vergleich zwischen BrO -DSCD mit modellierten BrO -DSCD wurde die JPL97-Standardchemie verwendet, mit der im Rahmen vom OFP-Modellvergleich eine relativ gute Übereinstimmung zwischen einem "in-situ" gemessenen und dem modellierten BrO -Profil festzustellen war, siehe Kapitel 4.4 .

Der Vergleich zwischen den Modellrechnungen und den gemessenen BrO -DSCD am 19.03.97 in Ny-Alesund ist in Abbildung 9.4 dargestellt. Es ist insgesamt eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen BrO -DSCD festzustellen. In Abbildung 9.5 sind die Modellrechnungen für den 04.03.97 in Bremen im Vergleich mit den gemessenen BrO -DSCD dargestellt. Wie zu sehen ist, ergibt sich in Bremen nur abends eine noch akzeptable Übereinstimmung zwischen

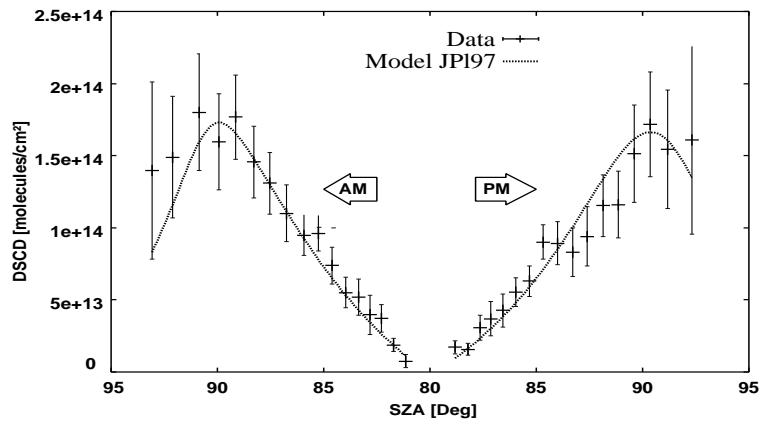


Abbildung 9.4: Vergleich der Modellrechnungen mit den BrO-DOAS-Bodendaten für Ny-Alesund, 19.03.97. Ähnlich sehen die Ergebnisse für den 21.03 aus, siehe Abbildung 11.1 im Anhang. Die Modellrechnungen wurden mit JPL97-Standardchemie durchgeführt

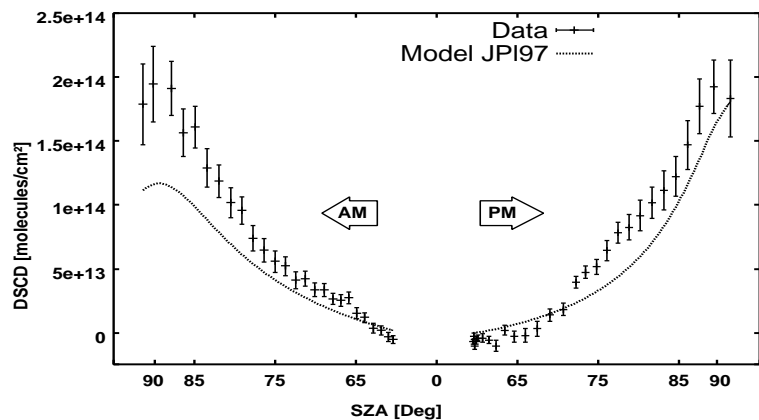


Abbildung 9.5: Vergleich der Modellrechnungen mit den BrO-DOAS-Bodendaten für Bremen, 04.03.97. Die Modellrechnungen wurden mit JPL97-Standardchemie durchgeführt

Daten und Modellrechnungen. Morgens hingegen ergibt sich eine relativ große Diskrepanz zwischen modellierten und gemessenen DSCD .

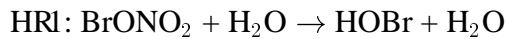
Das Ergebnis – eine relativ gute Übereinstimmung zwischen modellierten und gemessenen BrO-DSCD in Ny-Alesund im Spät-Winter und und eine schlechte Übereinstimmung in Bremen, speziell vormittags – ist auch an anderen Tagen zu beobachten.

[Bruns, 1999] hat in seiner im Rahmen dieser Arbeit betreuten Diplomarbeit für verschiedene Meßperioden modellierte mit gemessenen DSCD verglichen. Hierbei konnte festgestellt werden, daß im Mittel in Ny-Alesund im März 1997 eine besser Übereinstimmung zwischen modellierten und gemessenen DSCD vorliegt, wie in mittleren Breiten oder in Ny-Alesund im Herbst. Während es in Ny-Alesund im März 1997 in der unteren Stratosphäre relativ kalt war, es lagen Temperaturen um 197 Kelvin vor, lagen die Temperaturen in Ny-Alesund im September 1997 und in Bremen im März 1997 im Mittel um ca. 15 Kelvin höher.

Die Brom-Partitionierung in polaren Regionen im Winter unterscheidet sich von der in mittleren Breiten dadurch, daß der Anteil an schnell photolysierenden Reservoiren, speziell an BrCl, wesentlich größer ist. In mittleren Breiten waren morgens im März 97 BrONO₂ und HOBr die dominanten Reservoire. In Ny-Alesund hingegen war im März 1997, aufgrund der tiefen Temperaturen, morgens sehr viel BrCl vorhanden, welches wesentlich schneller photolysiert.

Dies führt zu der Vermutung, daß die verwendete JPL97-Standardchemie nicht vollständig ist, und die große Diskrepanz in mittleren Breiten im März 1997 am Morgen dadurch gelöst werden kann daß:

- Die Umwandlung von einem langsamen zu einem schnellen Reservoir bei Temperaturen zwischen 210-215 Kelvin schneller ist, als bisher erwartet wird. Typische Kandidaten hierfür sind:



- Ein Reservoir schneller photolysiert wird, als bisher erwartet wird.
- Ein bisher unbekanntes Reservoir gebildet wird.
- Wichtige Gasphasenreaktionen, welche Reservoir abbauen, in der JPL97-Standardchemie fehlen, oder zu langsam sind.

Die dominanten Reservoirs in mittleren Breiten sind BrONO_2 und HOBr. Eine Erhöhung der Photolyse dieser Substanzen führt zwangsläufig zu einer Erhöhung von BrO. Allein die Erhöhung der BrONO_2 -Photolyse im Rahmen der in JPL97 [DeMore et al., 1997] angegebenen Grenzen führt insgesamt nicht zu einer befriedigenden konsistenten Lösung des Problems. Dies geht aus den in der Diplomarbeit von Marco Bruns diskutierten Modellrechnungen hervor. Für die DSCD ergibt sich in mittleren Breiten zwar morgens eine bessere Übereinstimmung zwischen gemessenen und modellierten DSCD, allerdings verschlechtert sich die Übereinstimmung am Abend erheblich [Bruns, 1999].

Im Rahmen dieser Fallstudie werden daher weitere Lösungsansätze untersucht, die das Verhältnis zwischen den modellierten DSCD am Morgen und am Abend in mittleren Breiten derart verändert, daß die BrO-DSCD in der Morgendämmerung stärker erhöht werden als am Abend. Zudem soll der Einfluß der geänderten Chemie auf die Modellrechnungen für Ny-Alesund einen nicht all zu großen Einfluß haben, da in diesem Fall eine recht gute Übereinstimmung zwischen Meßdaten und Modellrechnungen besteht.

Bei einer Erhöhung der HOBr-Photolyse kann erwartet werden, daß die Erhöhung der DSCD am Morgen stärker ist als am Abend, da die HOBr Konzentration in der Morgendämmerung wesentlich größer als in der Abenddämmerung ist, siehe Abbildung 9.2. Doch wie realistisch ist eine erhöhte HOBr-Photolyse.

Für die in Abbildungen 9.4 und 9.5 dargestellten Modellrechnungen wurde der in JPL97 empfohlene HOBr-Absorptionsquerschnitt verwendet. Mit diesem Absorptionsquerschnitt wurde beim OFP Vergleich eine relativ gute Übereinstimmung zwischen einem "in-situ" gemessenen BrO-Profil und den Modellrechnungen im polaren Vortex erzielt, siehe Kapitel 4.4. Es existieren allerdings auch Messungen von [Rattigan et al., 1996], bei denen ein weitaus größerer Absorptionsquerschnitt beobachtet wurde.

Im März 2000 wurde mit dem JPL00-Report [DeMore et al., 2000] eine Aktualisierung des JPL97-Reports, vorerst allerdings nur auf dem WWW, veröffentlicht. In diesem werden für die Absorptionsquerschnitte der HOBr-Photolyse neue Daten empfohlen, die auf Messungen von Ingham [Ingham et al., 1998] beruhen. Die mit den Absorptionsquerschnitten von Ingham berechneten Photolysefrequenzen sind dabei mit denen auf Rattigan-Daten basierenden Photolysefrequenzen vergleichbar. Beide Photolysefrequenzen sind, verglichen mit der auf JPL97 basierenden Photolyse, in der Dämmerung um etwa einen Faktor 2 größer. Die Auswirkung der neuen HOBr-Photolyse auf

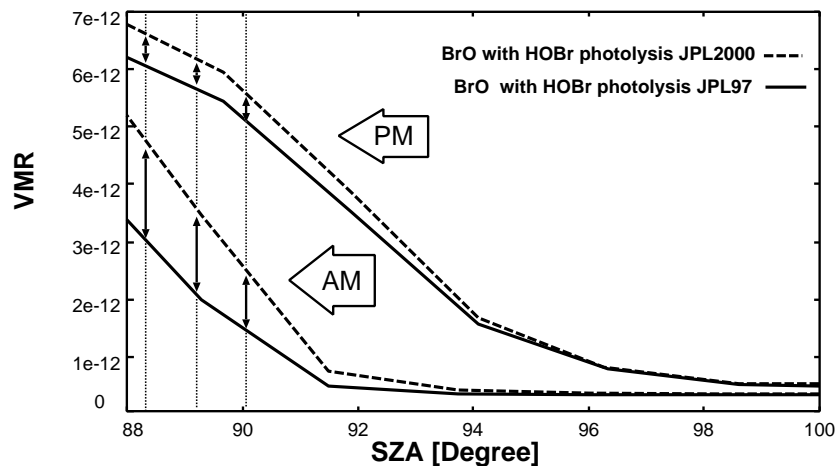


Abbildung 9.6: Effekt der erhöhten HOBr-Photolyse auf die BrO Konzentration in der Dämmerung, Modellrechnung Bremen 04.03.97. Die zugrundeliegenden Absorptionsquerschnitte für die HOBr-Photolyse wurde den Empfehlungen JPL97 bzw. JPL00 entnommen

die BrO Konzentrationen in der Morgendämmerung und in der Abenddämmerung sind in Abbildung 9.6 illustriert. Es ist eindeutig zu erkennen, daß eine Erhöhung der HOBr-Photolyse zu dem gewünschten Effekt führt, daß die BrO-Konzentrationen morgens stärker erhöht werden als abends. Dieser Effekt wird durch eine schnellere Umwandlung von BrONO_2 zu HOBr noch verstärkt, da dann über Nacht noch mehr BrONO_2 in HOBr umgewandelt werden kann, als dies in Abbildung 9.2 der Fall ist.

Tatsächlich führten Rechnungen mit einer erhöhten Bromnitrathydrolyse (der γ Wert wurde auf 0.9 gesetzt) bei gleichzeitiger Verwendung der "Ingham-Photolyse" zu einer insgesamt besseren Übereinstimmung zwischen Modell-Rechnungen und Meßdaten in mittleren Breiten. Aber auch hier stellt sich die Frage wie realistisch eine erhöhte Bromnitrathydrolyse ist. Im JPL00-Report wird eine neue Parametrisierung für die Bromnitrathydrolyse empfohlen, die auf neuesten (bisher unveröffentlichten) Ergebnissen der Arbeit von Hanson beruht [DeMore et al., 2000]. Diese Parametrisierung wurde im Rahmen dieser Arbeit in das heterogene Modul implementiert. Die daraus resultierende Änderung der Reaktionswahrscheinlichkeit ("uptake coefficient") der Bromnitrathydrolyse ist in Abbildung 9.7 dargestellt. Es zeigt sich, daß in dem Temperaturbereich der im März 1997 in der unteren Stratosphäre in mittleren Breiten vorherrschte (210-215 K), der Einfluß der neuen Parametrisierung recht groß ist. In Abbildung 9.8 ist die Auswirkung der neuen Reaktionswahrscheinlichkeit auf die Brom-Partitionierung für typische Bedingungen in mittleren Breiten dargestellt.

In einer Veröffentlichung von [Waschewsky and Abbatt, 1999] wird die Reaktion HR2 diskutiert. Anhand ihrer Messungen stellen [Waschewsky and Abbatt, 1999] bei Temperaturen um 210 K eine wesentlich höhere Reaktionswahrscheinlichkeit fest, als in bisherigen Veröffentlichungen publiziert wurde. Die Autoren gehen davon aus, daß ein Säure-Katalyse Mechanismus bei hohen Temperaturen (um 210 K) dazu führt, daß die stark sinkende Löslichkeit der Substanz (HCl) im Aerosol teilweise dadurch kompensiert wird, daß der Ratenkoeffizient zweiter Ordnung der Reaktion der gelösten Substanzen im Aerosol zunimmt, und somit ein größerer "uptake coefficient" resultiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die neue Parametrisierung für Reaktion HR2 implementiert und zugleich eine analoge Parametrisierung für HR3 angenommen und implementiert.

Zusammenfassend wurden folgende Änderungen der JPL97-Standardchemie vorgenommen.

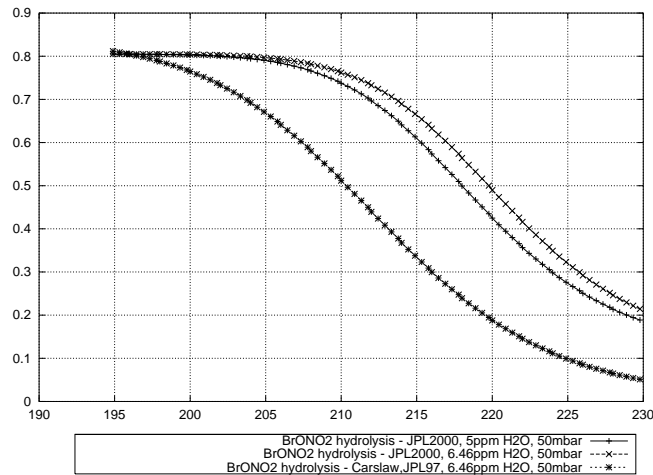


Abbildung 9.7: Die Auswirkung der neuen Parametrisierung auf die Reaktionswahrscheinlichkeit der Bromnitrathydrolyse. Der Einfluß der H_2O -Konzentration auf die Reaktionswahrscheinlichkeit ist ebenfalls ersichtlich.

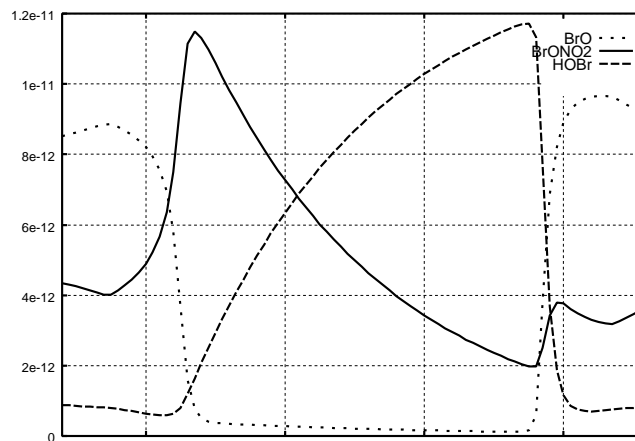


Abbildung 9.8: Die Auswirkung der erhöhten Reaktionswahrscheinlichkeit der Bromnitrathydrolyse auf die Brompartitionierung. Etwa doppelt soviel HOBr wird während der Nacht gebildet, siehe 9.2

- "JPL 2000 changes": Ingham HOBr-Photolyse. Neue Parametrisierung für HR1
- Neue Parametrisierung für HR2 [Waschewsky and Abbatt, 1999], Säure-Katalyse Mechanismus
- "enh. HR3". Da ein solcher Säure-Katalyse Mechanismus auch für HR3 naheliegend ist, wurde für HR3 eine analoge Parametrisierung (wie für HR2) angenommen.

Es ist wichtig zu beachten, daß die neuen Parametrisierungen der heterogenen Reaktionen HR2 und HR3 keine Auswirkung auf die Reaktionswahrscheinlichkeit der Reaktionen bei tiefen Temperaturen um 197 Kelvin haben, sondern sich nur bei gemäßigten Temperaturen auswirken. Zudem sei hier vorweggenommen, daß die Reaktion HR2 keine signifikante Auswirkung auf die Modellrechnungen hatte und daher bei der folgenden Diskussion nicht mehr berücksichtigt wird.

Die Auswirkung dieser Änderungen auf den Vergleich zwischen Modellrechnungen und den DSCD-Daten ist in Abbildung 9.10 und 9.9 dargestellt. Die beschriebenen Änderungen der JPL97-Stan-

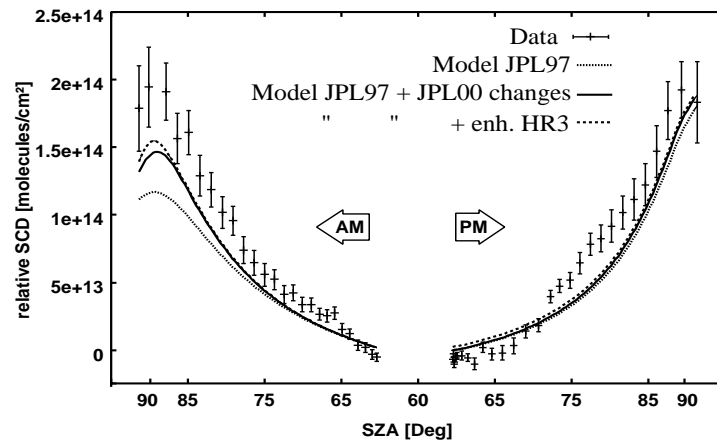


Abbildung 9.9: Vergleich der Modellrechnungen mit den BrO DOAS-Bodendaten für Bremen, 04.03.97. "JPL00 changes": JPL00 Bromnitrathydrolyse und HOBR Photolyse, "enh. HR3": neue Parametrisierung von HR3 (HOBr+HBr)

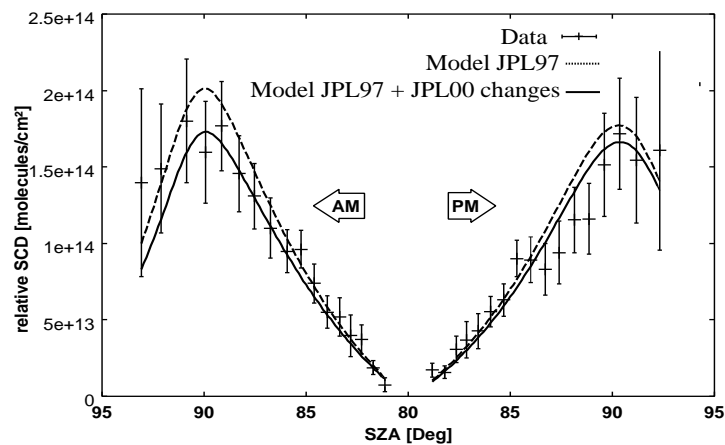


Abbildung 9.10: Vergleich der Modellrechnungen mit den BrO DOAS-Bodendaten für Ny-Alesund, 19.03.97. Die Auswirkung der neuen Parametrisierung von HR3 ist nicht dargestellt, da sie in polaren Regionen zu keiner sichtbaren Änderung führt.

dardchemie ergeben in Bremen eine wesentlich bessere Übereinstimmung zwischen modellierten und gemessenen DSCD, siehe Abb. 9.9. In Ny-Alesund ist die Übereinstimmung zwischen modellierten und gemessenen DSCD immer noch recht gut, siehe Abb. 9.10

Der Einfluß der neuen Parametrisierung der Reaktion HR3 auf die Berechnung der DSCD in mittleren Breiten ist deutlich erkennbar. Allerdings wurde bei den dargestellten Ergebnissen die HBr Initialisierung um einen Faktor 2 erhöht. Die Initialisierung mit erhöhten HBr Konzentrationen wurde auch für die JPL97 Modell-Rechnungen verwendet. (auch in Ny-Alesund, dort sind die HBr Werte aber verglichen mit mittleren Breiten sehr gering). Die erhöhten HBr Initialisierungskonzentrationen liegen aber immer noch im Bereich der Fehlertoleranz der Messungen die von [Nolt et al., 1997] und [Johnson et al., 1995] publiziert wurden. Aus Sicht "der stratosphärischen Chemie" liegt eine höhere Initialisierung der HBr Konzentrationen in einem möglichen zusätzlichen HBr Bildungs kanal (OH+BrO) begründet [Chipperfield et al., 1997]. HBr ist sehr schwer zu messen, so daß hinsichtlich der Verteilung und Menge der stratosphärischen HBr Konzentrationen noch große Unsicherheiten bestehen. Sollten in mittleren Breiten wesentlich größere HBr Konzentrationen vorhanden sein, als bisherige Messungen ergaben, so wäre die Bedeutung von Br₂ als

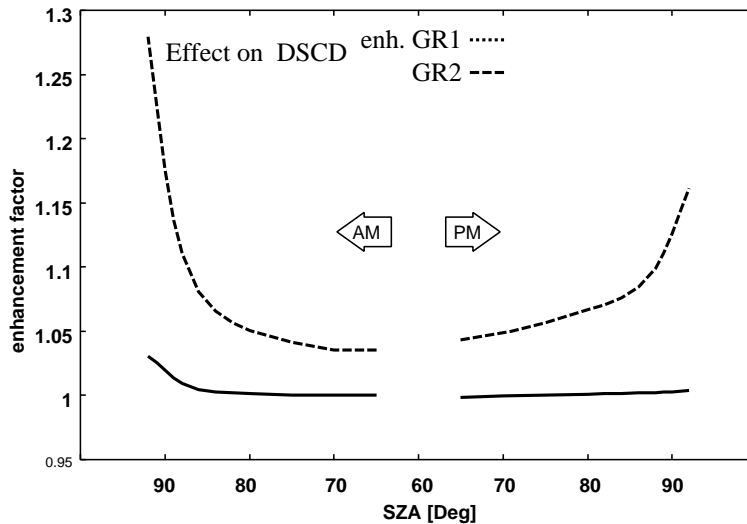


Abbildung 9.11: Effekt der Gasphasenreaktion GR1 mit erhöhter Reaktionsgeschwindigkeit ("enh. GR1") und der Gasphasenreaktion GR2 auf die modellierten DSCD in Bremen (04.03.97). Der "enhancement factor" ergibt sich aus dem Quotienten der modellierten DSCD mit und ohne Änderung "enh. GR1" und GR2.

Nacht-Reservoir in mittleren Breiten erheblich größer, als bisher angenommen wird.

Die Verwendung der neuen Parametrisierung der Bromnitrathydrolyse führt in Kombination mit der HOBr "Ingham-Photolyse", auch ohne die neue Parametrisierung der Reaktion HR3, zu einer wesentlich besseren Übereinstimmung zwischen gemessenen und modellierten BrO-DSCD in mittleren Breiten. Zwar ist in mittleren Breiten mit der neuen Chemie insgesamt eine bessere Übereinstimmung zu erkennen, allerdings ist in Ny-Alesund nun eine Tendenz der Überschätzung der modellierten DSCD – im Vergleich zu den gemessenen DSCD – zu erkennen.

Einfluß von Gasphasenreaktionen

Ergänzend zu den bisher beschriebenen Änderungen wurden zusätzlich folgende Änderungen an der Gasphasenchemie vorgenommen und ihr Effekt auf die BrO-DSCD Tagesgänge untersucht. Die kinetischen Parameter der Reaktion GR1 wurden auf die obere Grenze gesetzt. Zudem wurde die Reaktion GR2 implementiert. Die kinetischen Daten für diese Reaktion wurden der Veröffentlichung von [Chipperfield et al., 1998] entnommen.



enh. GR1 kinetische Daten der Reaktion GR1 wurden auf die obere Grenze gesetzt.



Der Einfluß dieser beiden Reaktionen auf die DSCD in mittleren Breiten ist in Abbildung 9.11 dargestellt. Den wesentlich größeren Einfluß hat die Reaktion GR2. Selbst mit erhöhter Reaktionsgeschwindigkeit ist der Einfluß von GR1 wesentlich geringer. Beide Reaktionen verschieben das Verhältnis zwischen den DSCD in der Morgen- und Abenddämmerung. Das die Reaktionen GR2 sich morgens stärker auswirkt als abends, mag auf den ersten Blick verwundern, denn in Abbildung 9.8 ist zu erkennen, daß morgens wesentlich weniger BrONO₂ vorhanden ist als abends. Dies trifft aber nur auf die Höhenbereiche zu in denen die heterogene Umwandlung von BrONO₂ zu HOBr

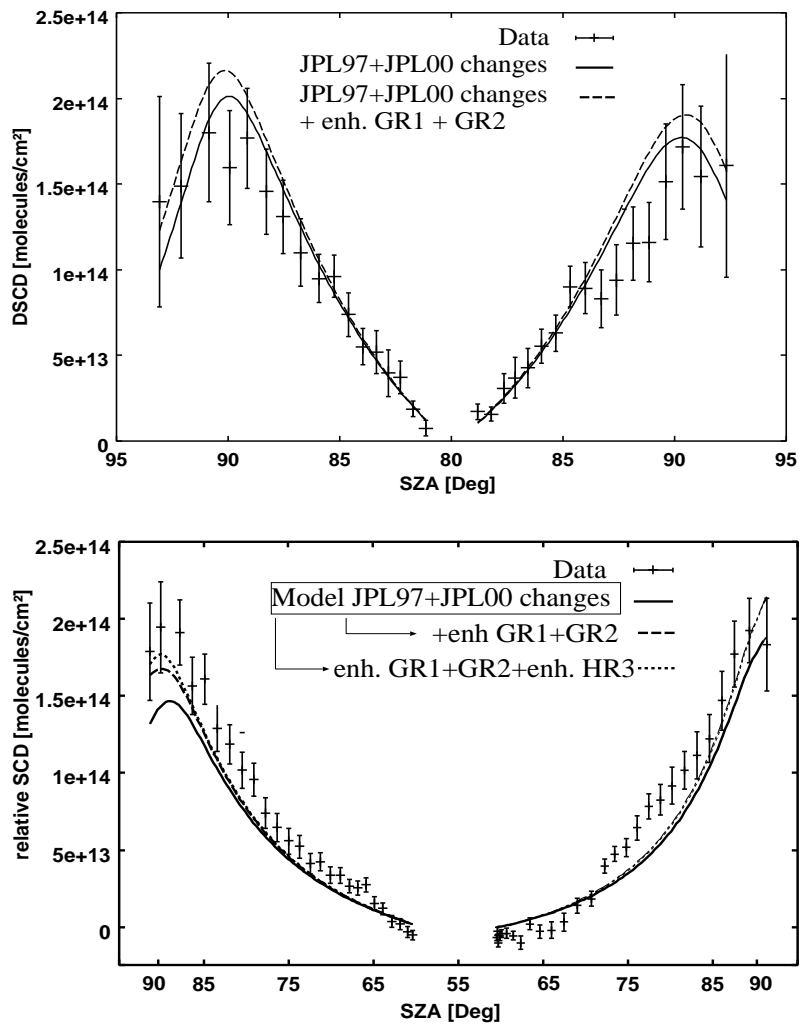


Abbildung 9.12: Vergleich der Modellrechnungen mit den BrO-DOAS-Bodendaten für Ny-Alesund (19.03.97) oben und Bremen (04.03.97) unten mit den Änderungen GR1 und GR2, sowie mit enh. HR3 in Bremen

stattfindet. Die Reaktionen GR1 und GR2 wirken sich aber bei hohen SZW vor allem oberhalb von 25 km aus, da unterhalb von 25 km die Konzentration an O(3P) Atomen zu gering ist, siehe Abbildung 11.3. In diesem Höhenbereich, oberhalb ca. 25 km, ist die heterogenen Bromnitrathydrolyse nicht mehr signifikant, und BrONO₂ ist das dominante Reservoir in der Morgendämmerung. Bei gleichen SZW ist zudem mehr BrONO₂ in der Morgendämmerung vorhanden als in der Abenddämmerung. Daher ist die Reaktionsgeschwindigkeit von GR2 in diesem Höhenbereich morgens etwas größer.

Der Einfluß dieser beiden Änderungen auf den modellierten DSCD-Tagesgang ist in Abbildung 9.12 dargestellt. Die Berücksichtigung der Gasphasenreaktion GR2, sowie die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit für Reaktion GR1, führt in Bremen zu einer weiteren Verbesserung der Übereinstimmung zwischen gemessenen und modellierten DSCD, siehe Abbildung 9.12. Allerdings verstärkt die Berücksichtigung von "enh GR1" und GR2 die Tendenz der Überschätzung in Ny-Alesund, siehe Abbildung 9.12. Eine eindeutigere Analyse der Qualität der neuen Chemie ist nur dann möglich, wenn troposphärisches BrO berücksichtigt wird. Vor diesem Arbeitsschritt werden folgend jedoch noch weitere Einflußfaktoren auf die Berechnung der DSCD diskutiert werden.

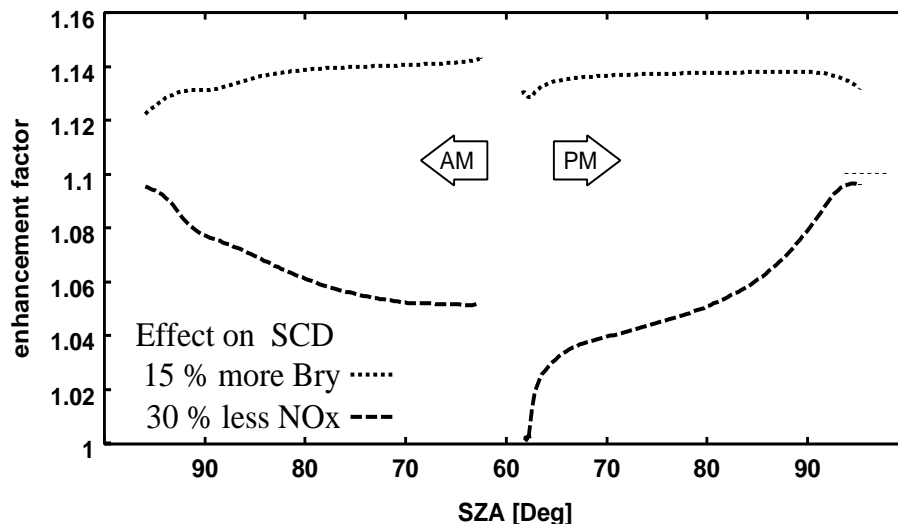


Abbildung 9.13: Effekt verringerter NO_2 Konzentrationen und erhöhter Br_y Konzentrationen auf die modellierten DSCD in Bremen (04.03.97). Der "enhancement factor" ergibt sich aus dem Quotienten der modellierten DSCD mit und ohne Änderung der NO_2 - bzw. Br_y Konzentration

9.3.2 Sonstige Einflußfaktoren auf die Berechnung der SCD

Neben den bisher diskutierten Änderungen in der Chemie, haben natürlich auch andere Faktoren Einfluß auf die modellierten DSCD. Beispielsweise läßt eine Verringerung von NO_2 ebenfalls eine Erhöhung der BrO -DSCD erwarten. Obgleich Vergleiche zwischen den BRAPHO NO_2 -Konzentrationen und den HALOE-Daten darauf hindeuten, daß BRAPHO die NO_2 -Konzentrationen leicht unterschätzt, wurden zu Testzwecken Modellrechnungen mit 30 % reduzierten NO_2 -Konzentrationen durchgeführt.

Der Gesamtgehalt an anorganischem Brom-Substanzen ($=\text{Br}_y$) und das Br_y Profil in der Stratosphäre sind nicht genau bestimmt. Daher wurde getestet wie sich eine Erhöhung von Br_y um 15 % auf die modellierten DSCD auswirkt. Der Effekt dieser Änderungen auf die modellierten DSCD ist in der Abbildung 9.13 dargestellt.

Eine Erhöhung der anorganischen Brom-Substanzen in der Stratosphäre bedingt, wie zu erwarten war, eine Erhöhung der BrO -DSCD.

9.3.3 BrO Profile mit troposphärischen BrO Anteilen

Der Vergleich zwischen DOAS-Satellitendaten (GOME) und DOAS-Bodendaten wird erst durch die Modellierung möglich. Nicht nur die unterschiedlichen Lichtwege sondern auch der Umstand, daß GOME absolute SCD liefert, während bodengestützte Messungen Differenzen von SCD liefern, bedingen, daß die Modellierung eine wesentliche Voraussetzung für einen angemessenen Vergleich dieser Meßdaten ist.

Satellitenmessungen in Nadir-Geometrie sind sehr viel sensitiver gegenüber troposphärischen Absorbern als Bodenmessungen in Zenith-Sky Geometrie. Dies liegt zum einen daran, daß sie absolute SCD liefern, zum anderen daran, daß die Troposphäre zweimal durchlaufen wird. Modellierung erlaubt daher nicht nur ein Vergleich der verschiedenen Messungen, sondern auch die "Analyse" troposphärischer Absorber. Die Kenntnis ob und wieviel troposphärisches BrO vorhanden ist, ist zugleich für die auf DOAS-Bodendaten basierende Interpretation der stratosphärischen Bromchemie von Bedeutung.

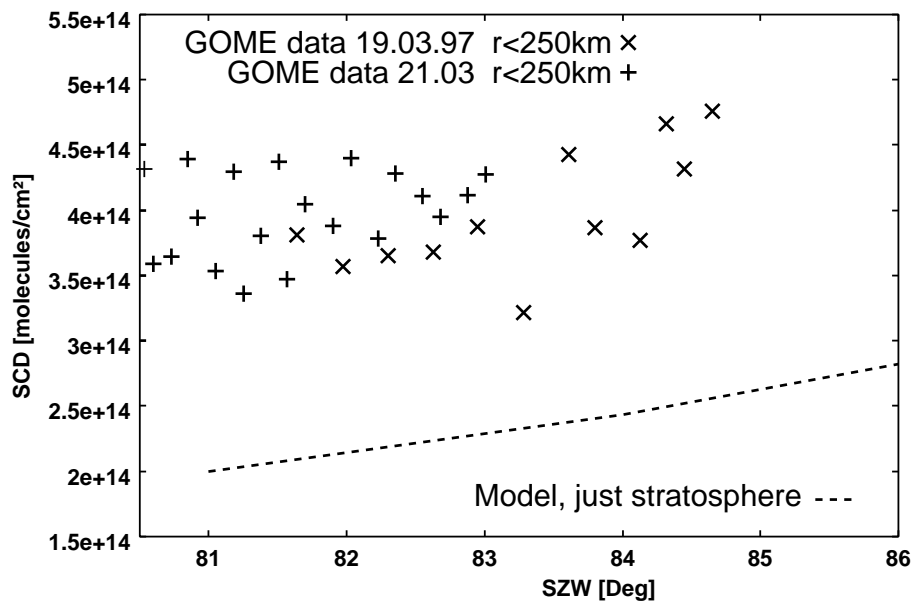


Abbildung 9.14: Vergleich der Modellrechnungen mit GOME-Daten für rein stratosphärische Profile. Die Modellrechnungen sind in diesem Fall auch repräsentativ für den 21.03 da in diesem SZW-Bereich keine signifikanten Unterschiede vorhanden sind. Verwendet wurde die erweiterte "JPI97 + JPL00 changes" Chemie

Bereits 1998 haben [Harder et al., 1998] basierend auf dem Vergleich zwischen DOAS Ballon-Okkultationsmessungen und GOME BrO-Daten (für verschiedene Breitengrade und Jahreszeiten) auf das Vorhandensein von troposphärischen BrO geschlossen. Sie argumentierten weiterhin, daß ihre Fallstudien auf einen globalen troposphärischen BrO Hintergrund im Bereich von 1-2 pptv hindeuten. [Friess et al., 1999] haben aus dem Vergleich zwischen BrO DOAS-Bodendaten in Zenith-Sky-Geometrie und SLIMCAT Modellrechnungen ebenfalls auf die Präsenz von troposphärischen BrO geschlossen.

Im folgenden wird geprüft, ob für die vorliegenden Meßstandorte in dem untersuchten Zeitraum troposphärisches BrO vorhanden war, und eine quantitative Abschätzung der troposphärischen BrO Konzentrationen vorgenommen.

In Abbildung 9.14 ist der Vergleich der Modellrechnungen mit den GOME BrO-Daten für rein stratosphärische Profile dargestellt. Verwendet wurde dabei die erweiterte "JPL97+JPL00 changes" Chemie. Es wurden für den 19. und 21. 03 alle Datenpunkte verwendet, deren Pixel-Zentrum nicht weiter als 250 km von Ny-Alesund entfernt waren.

Die gleichen stratosphärischen BrO Profile die für Bodengeometrie in Ny-Alesund eine recht gute Übereinstimmung zwischen modellierten und gemessenen SCD ergaben, führen im Fall der Satellitengeometrie zu erheblichen Unterschieden zwischen modellierten und gemessenen GOME BrO-Daten, siehe Abbildung 9.14. Die berechneten absoluten SCD sind etwa um einen Faktor kleiner als die DOAS-Satellitendaten (GOME). Macht man sich bewußt, daß Satellitenmessungen in Nadir-Geometrie weitaus sensitiver gegenüber troposphärischen BrO sind, so ist eine mögliche Erklärung dieser Diskrepanz die Präsenz troposphärischer BrO-Konzentrationen.

In Abbildung 9.15 sind die Ergebnisse der Modellrechnungen mit troposphärischen BrO-Anteilen im Vergleich mit den GOME-Daten dargestellt. Es wurden troposphärische Profile mit einem VMR von 2 und 3 pptv BrO verwendet. Dies entspricht einer vertikalen Säule von 3.2 bzw. $4.8 \cdot 10^{13}$ [Molekülen/cm²].

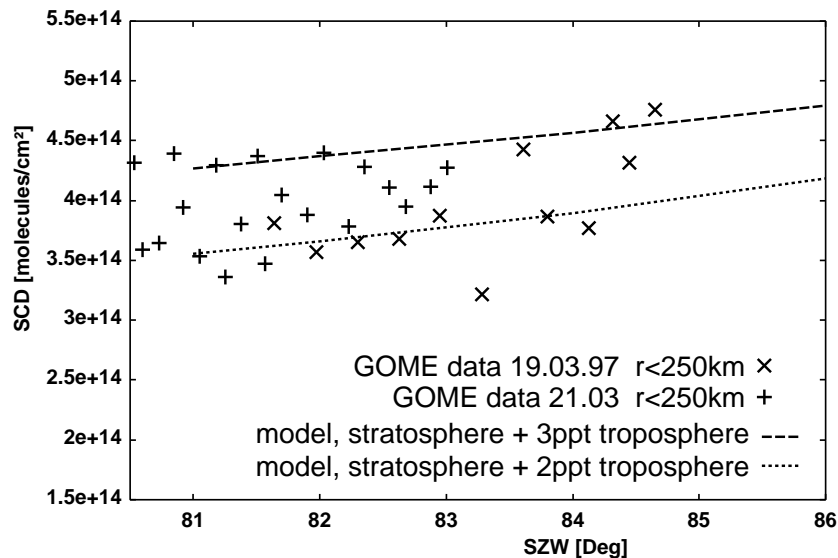


Abbildung 9.15: Vergleich der Modellrechnungen mit den GOME-Daten für Ny-Alesund bei Anwesenheit von troposphärischen BrO. Angenommen wurden 2pptv und 3pptv BrO homogen in der Troposphäre verteilt. Mit troposphärischen BrO ergibt sich eine wesentlich bessere Übereinstimmung zwischen GOME-Daten und Modellrechnungen. Nicht dargestellt sind die Modellrechnungen für den 21.03, da sie für diesen SZW-Bereich keine signifikante Unterschiede ergeben.

Wie in der Abbildung 9.15 zu erkennen ist, ergibt sich mit den troposphärischen BrO Profilen eine wesentlich besser Übereinstimmung zwischen den GOME-Daten und den berechneten absoluten SCD. Ausgehend von den Vergleich zwischen GOME-Daten und Modellrechnungen liegt daher der Schluß nahe, daß troposphärisches BrO in der Region Ny-Alesund am 19. und 21.03 im Größenbereich von 2-3 pptv (bzw. $4 \pm 0.8 \cdot 10^{13} [Molekülen/cm^2]$) präsent war.

Troposphärisches BrO in Bremen

Für Bremen sind, aufgrund der Flug-Geometrie des GOME-Satelliten, nur wenig Daten in einem 3-Tagesintervall vorhanden, deren Pixel Zentrum im Umkreis von 250km um Bremen liegt. Zudem sind, ebenfalls aufgrund der Flug-Geometrie, die GOME-Daten im betrachteten Zeitraum alle bei einem SZW um 60 Grad gemessen worden. Daher waren für die Abschätzung der troposphärischen BrO-Mengen nur wenig Daten in einem beschränkten SZW-Bereich vorhanden. Auf Basis dieser Daten wurde der Mittelwert der GOME SCD in dieser Periode zu $1.4 \pm 0.2 \cdot 10^{14} [Molekülen/cm^2]$ bei einem mittleren SZW von 60 Grad bestimmt.

Aus dem Vergleich der GOME Daten mit modellierten SCD konnte für Bremen troposphärische BrO Konzentrationen im Größenbereich von 1.75 ± 0.3 pptv abgeschätzt werden.

Abschließend soll die Auswirkung der ermittelten troposphärischen BrO Konzentrationen auf den Vergleich zwischen gemessenen und berechneten BrO DOAS-Bodendaten in Ny-Alesund und Bremen diskutiert werden.

9.3.4 Vergleich zwischen BrO-DOAS-Bodendaten und Modellrechnungen unter Berücksichtigung von troposphärischem BrO

Unter Berücksichtigung der ermittelten troposphärischen BrO-Konzentrationen wurden die Modellrechnungen für Ny-Alesund und Bremen wiederholt. In Abbildung 9.16 sind die gemessenen

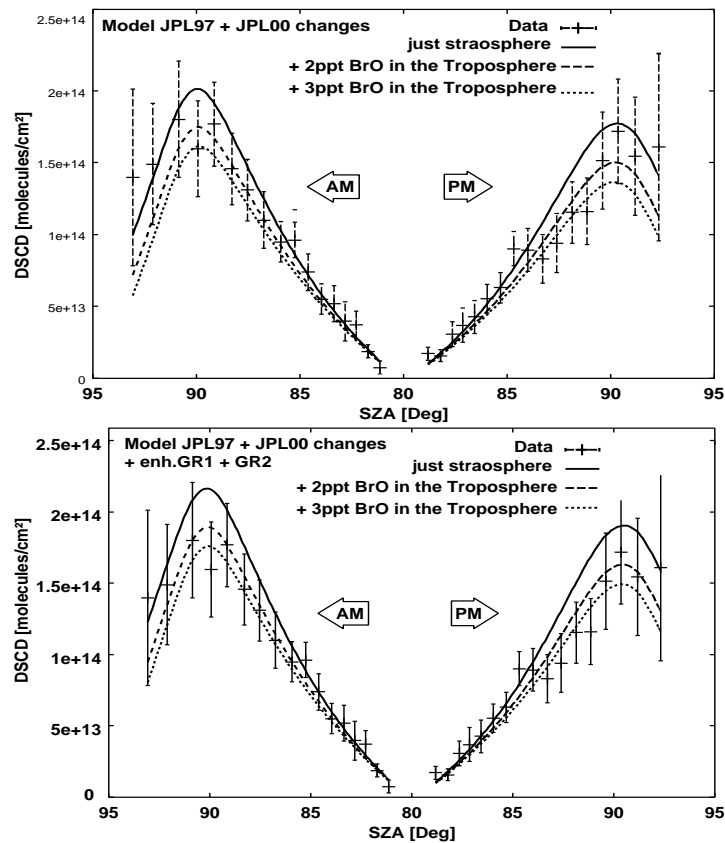


Abbildung 9.16: Vergleich der Modellrechnungen mit den DOAS-Bodendaten für Ny-Alesund bei Anwesenheit von troposphärischen BrO. Angenommen wurden 2pptv und 3pptv BrO homogen in der Troposphäre verteilt. Dargestellt sind auch die Modellrechnungen mit rein stratosphärischen BrO Profilen. Bild unten: Zusätzlich zu den "JPL00-changes" wurde bei diesen Rechnungen die Reaktion GR2 berücksichtigt sowie "enh. GR1" verwendet. Entsprechende Modellrechnungen für den 21.03 zeigen ein analoges Verhalten und sind im Anhang zu finden, siehe Abbildung 11.2.

mit den modellierten DSCD für Ny-Alesund den 19.03.97 verglichen. Die Übereinstimmung zwischen modellierten und gemessenen DSCD ist auch bei Berücksichtigung troposphärischer BrO Mengen noch gut. Die zusätzliche Berücksichtigung der Gasphasenreaktion GR2, sowie in kleinerem Umfang die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion GR1, führt bei Berücksichtigung von troposphärischen BrO zu einer Verbesserung der Übereinstimmung zwischen Modellrechnungen und Daten.

In Abbildung 9.17 sind die berechneten BrO-DSCD im Vergleich mit den DOAS-Bodendaten für Bremen den 04.03.97 dargestellt. Bei hohen SZW oberhalb 90 Grad wird die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen SCD schlechter. Allerdings wird in dem Bereich zwischen 55-85 Grad SZW die Übereinstimmung deutlich besser. Dies ist ein weiteres deutliches Indiz für die Präsenz von troposphärischen BrO in mittleren Breiten. Die Verwendung der neuen Parametrisierung für die heterogene Reaktion HR3 führt darüberhinaus zu einer weiteren Verbesserung der Übereinstimmung in der Morgendämmerung, siehe Abbildung 9.17

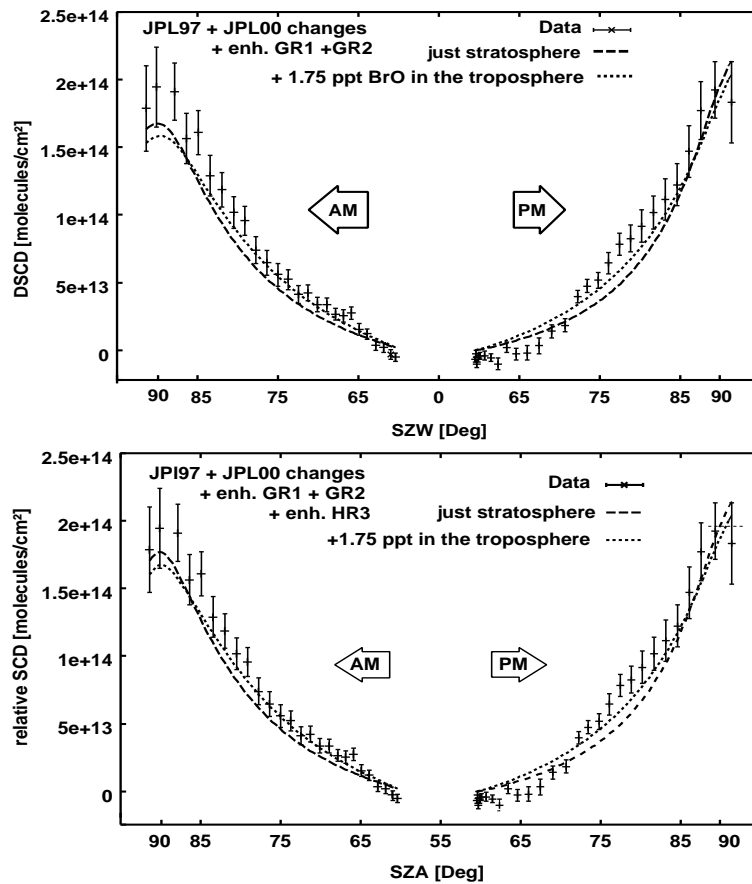


Abbildung 9.17: Vergleich der Modellrechnungen mit den DOAS-Bodendaten für Bremen. Mit und ohne troposphärischen Hintergrund von 1.75 pptv VMR. Bild unten, zusätzlich wurde bei diesen Rechnungen enh. HR3 verwendet.

9.3.5 Zusammenfassung und Diskussion

Zusammenfassend läßt sich folgendes festhalten:

- Die Aktualisierung der JPL97-Standardchemie entsprechend den JPL00 Empfehlungen führt in Bremen im März 1997 zu einer wesentlich besseren Übereinstimmung zwischen modellierten und gemessenen SCD. Die Diskrepanz zwischen gemessenen und modellierten SCD, speziell in der Morgendämmerung, kann weiter reduziert werden, indem die Gasphasenreaktion GR2 und die neue Parametrisierung von HR3 berücksichtigt wird. (Die Erhöhung der GR1 Reaktion hat einen geringen Einfluß, führt aber ebenfalls zur besseren Übereinstimmung.) Dieses Resultat ist keine Ausnahme, sondern wird unter ähnlichen meteorologischen Bedingungen auch an anderen Tagen reproduziert. In Abbildung 9.18 ist für den 31.03 und für den 10.03 der Einfluß der neuen Chemie auf die modellierten SCD im Vergleich mit den Meßdaten dargestellt¹.
- Aus dem Vergleich zwischen GOME BrO-Daten und den dargestellten Modellrechnungen konnte für Ny-Alesund für den 19.03 und 21.03.97 2-3 pptv BrO und für Bremen 1.75 ± 0.3 pptv BrO in der Troposphäre ermittelt werden. Bei Berücksichtigung dieser troposphärischen BrO Konzentrationen ergibt sich eine konsistent gute Übereinstimmung zwischen GOME-

¹Für diese Tage war der Himmel weitgehend wolkenfrei

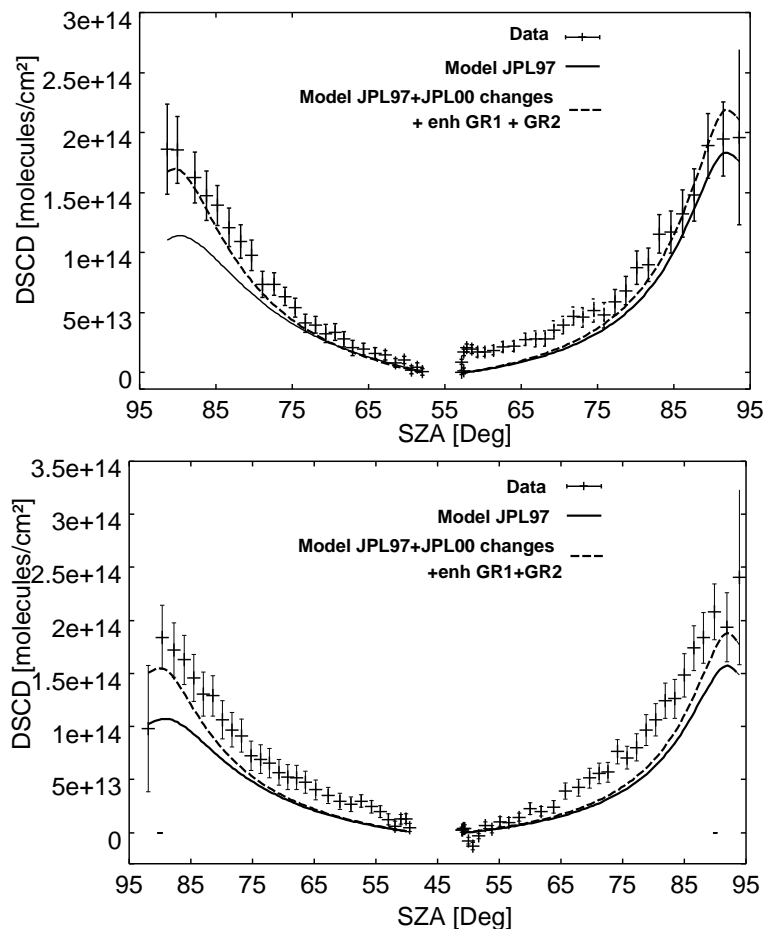


Abbildung 9.18: Vergleich der Modellrechnungen mit den DOAS Daten für Bremen den 10.03.97 (oben) und den 31.03.97 (unten). Es wurden rein stratosphärische Profile verwendet und ohne "enh. HR3" gerechnet. Die gegenüber der JPL97-Standardchemie veränderte Chemie ergibt auch für diese Tage eine erhebliche Verbesserung der Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten BrO-DSCD.

Daten und Modellrechnungen, bei gleichzeitig guter Übereinstimmung zwischen Bodendaten und Modellrechnungen. Voraussetzung für diese Übereinstimmung ist jedoch die Verwendung einer modifizierten bzw. aktualisierten JPL97-Chemie. Bei Verwendung der JPL97-Standardchemie ist eine solch konsistente Übereinstimmung zwischen GOME-Daten und Modellrechnungen bei gleichzeitig guter Übereinstimmung zwischen Bodendaten und Modellrechnungen nicht gegeben [Mueller et al., 1999].

9.3.6 Einordnung der Ergebnisse

[Fish et al., 1995] und [Fish et al., 1997] haben in ihren Studien modellierte BrO-DSCD mit gemessenen DSCD in mittleren Breiten (Cambridge, 52N und Aberdeen) verglichen. In der Veröffentlichung von [Fish et al., 1995] wird die Simulation eines BrO DSCD-Tagesgangs mit Daten verglichen. Die Ergebnisse der Modellrechnungen unterschätzen die gemessenen DSCD am Morgen erheblich, während sich für die Abendwerde eine gute Übereinstimmung ergibt (Abbildung 9 in [Fish et al., 1995]).

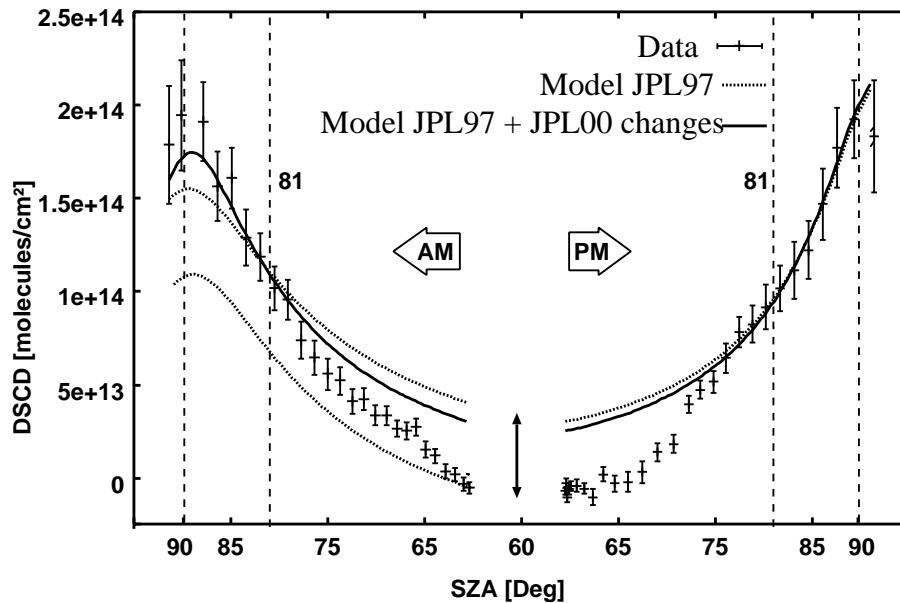


Abbildung 9.19: Die Modellrechnungen im Vergleich mit den Meßdaten für den 04.03.97, Bremen. Bei Verwendung eines Bezugswinkels von 81 Grad wird ein Großteil der Unterschiede kaschiert. Die berechneten DSCD wurden jeweils um einen konstanten Faktor verschoben, so daß sie bei 81 Grad mit den Meßdaten übereinstimmen. Dies entspricht dem Effekt der Differenzen von SCD bei einem Bezugswinkel von 81 Grad.

In einer späteren Studie konnten [Fish et al., 1997] mit ihrer Standardchemie die gemessenen SCD gut reproduzieren. Allerdings haben [Fish et al., 1997] in dieser Studie, im Gegensatz zur Studie von [Fish et al., 1995], die Absorptionsquerschnitte von Rattigan verwendet. Zudem war zu dem Zeitpunkt der Messungen der stratosphärische Aerosolgehalt in mittleren Breiten, als Nachwirkung des Pinatubo, verglichen mit März 1997 noch erhöht [Thomason et al., 1997] & [Jaeger et al., 2000]. Dies hat schnellere heterogene Reaktionen zu Folge. Neben größeren Reaktionsgeschwindigkeiten der heterogenen Bromreaktionen bedingt dies im Mittel geringere NO₂-Konzentrationen. Somit sind geringere Unterschiede in der Morgendämmerung zwischen modellierten und gemessenen SCD bei [Fish et al., 1997], verglichen mit den in dieser Studie ermittelten Unterschiede zwischen Meßdaten und JPL97-Rechnungen, zu erwarten. Zudem wurden in der Studie von [Fish et al., 1997] keine SCD-Tagesgänge untersucht, sondern nur die Differenz zwischen DOAS-Messungen bei 90 und 81 Grad SZW berücksichtigt. Dies bedeutet aber, daß nicht die volle Information der DOAS-Messungen – nicht die Information eines kompletten Tagesgangs – berücksichtigt wurde. Bei Differenzen von SCD zwischen 90 und 81 Grad verringern sich die Unterschiede zwischen den berechneten und den gemessenen DSCD, so daß dadurch Diskrepanzen kaschiert werden. Dies ist in Abbildung 9.19 am Beispiel der Modellrechnungen des 04.03.97 in Bremen veranschaulicht. Im Rahmen dieser Studie konnte zudem gezeigt werden, daß weitere Einflußfaktoren, wie beispielsweise der angenommene Br_y Gehalt oder die NO₂ Konzentrationen, erheblichen Einfluß auf die berechneten DSCD haben können. Im Gegensatz zu dieser Studie wurde in den Studien von [Fish et al., 1995] und [Fish et al., 1997] troposphärisches BrO nicht berücksichtigt und mit einem Einfachstrommodell gerechnet. Insgesamt stellen die Ergebnisse von [Fish et al., 1997] daher keinen Widerspruch zu den hier präsentierten Ergebnissen dar.

Schon früher haben [Krug et al., 1996] die mögliche Bedeutung von Br_2 in mittleren Breiten diskutiert. [Krug et al., 1996] beobachteten große BrO-SCD bei Sonnenaufgang und bei Sonnenuntergang. Sie nahmen an, daß ein schnell photolysierendes Reservoir wie beispielsweise Br_2 notwendig sei, um die großen Werte in der Morgendämmerung zu erklären. Im Rahmen dieser Arbeit konnte die potentielle Bedeutung von Br_2 als Reservoir in mittleren Breiten bestätigt werden.

Eine weitere Möglichkeit eines schnell photolysierendes Reservoirs wäre die Bildung von OBrO während der Nacht. OBrO ist wie Br_2 ein Reservoir, welches sehr schnell photolysiert.

[Renard et al., 1998] haben in DOAS-Sternenokkultationsmessungen enorme Mengen an OBrO beobachtet. Diese Beobachtungen stehen aber im krassen Widerspruch zum bisherigen Verständnis der Bromchemie, da nach diesen Messungen der überwiegende Teil der anorganischen Brom-Substanzen in der unteren und mittleren Stratosphäre nachts in Form von OBrO vorliegen müßte. In einer detaillierten Modellstudie von [Chipperfield et al., 1998] konnte nach bisherigem Kenntnisstand ausgeschlossen werden, daß solch hohe OBrO Werte möglich sind. Dennoch ist die Rolle von OBrO in der Bromchemie noch nicht gänzlich geklärt.

[Erle et al., 1998] haben bereits auf die Bedeutung der heterogenen Bromchemie an kalten flüssigen Aerosolen im Temperaturbereich zwischen 200-210 Kelvin hingewiesen. Die Bedeutung der heterogenen Bromchemie an kalten Sulfataerosolen konnte im Rahmen dieser Arbeit bestätigt werden.

Kapitel 10

Zusammenfassung der Arbeit

Neben der Messung atmosphärischer Spurengase und Laborstudien zur Kinetik chemischer Reaktionen ist die Modellierung ein wichtiges Standbein, um unser bisheriges Verständnis atmosphärischer Prozesse sowie die Prognosefähigkeit atmosphärischer Modelle zu verbessern.

Hauptziel dieser Arbeit war es, das bisherige Verständnis atmosphärischer Prozesse anhand der Modellierung von DOAS-Daten kurzlebiger Halogene zu prüfen und gegebenenfalls zu verbessern. DOAS-Messungen liefern schräge Säulen (SCD), d.h. die integrierten Absorberdichte entlang des Lichtweges. Die Interpretation dieser Daten ist aufgrund der schrägen Säulen Geometrie der DOAS-Messungen und der kurzen Lebenszeit der Substanzen problematisch. Das Licht, welches den Detektor erreicht, hat unterschiedliche Lichtwege durch die Atmosphäre zurückgelegt und der SZW (und mit ihm die Konzentration des Absorbers) ändert sich entlang der Lichtwege. Daher bedarf es zur Analyse und Interpretation von DOAS-Daten eines angemessenen Modells

Ein Teil der Arbeit bestand daher in der Weiterentwicklung des photochemischen Modells BRAPHO zu einem 1-dimensionalen Modell. Die 1d-Version von BRAPHO wurde zum Zweck der Modellierung schräger Säulen optimiert und mit Strahlungstransfermodellen gekoppelt. Mit dem daraus resultierenden Modellpaket SLACO ist es möglich für jede Meßgeometrie eine angemessene Modellierung der SCD-Daten zu gewährleisten.

Das Modell-Paket SLACO hebt sich gegenüber anderen Modellen dadurch ab, daß es SCD bei Berücksichtigung von Zweifach- bzw. Mehrfachstreuung sphärisch berechnen kann.

In einer SLACO Modellstudie wurde der Effekt verschiedener Näherungen im Strahlungstransfer untersucht und herausgearbeitet, daß Zweifachstreuung für die DSCD Berechnung der Substanzen BrO, OCIO und NO₂ in Zenith-Sky-Geometrie eine gute Näherung darstellt. Eine Ausnahme stellen NO₂-Profile mit hohem troposphärischen Konzentration dar. Zudem wurde ermittelt, daß eine sphärische Berechnung der schrägen Säulen bei hohen SZW (ab ca. 89.5 Grad) für kurzlebige photoaktive Substanzen notwendig wird.

In der IO-Studie wurden IO-DSCD-Messungen, die aus Zenith-Sky gestreuten Licht über Spitzbergen ermittelt wurden, analysiert und interpretiert. Mit Hilfe des Modells SLACO konnte zum erstenmal gezeigt werden, daß eine signifikante Menge von IO in der Stratosphäre vorhanden ist. Mit den SLACO Modellrechnungen konnte als untere Grenze des Iodmonoxids in der unteren Stratosphäre (in ca. 20 km) 0.75 ± 0.2 pptv für den 23.02.97 und 0.65 ± 0.2 pptv für Mitte März

ermittelt werden.

Mit Hilfe von BRAPHO Rechnungen konnte zudem gezeigt werden, daß solche Konzentrationen an stratosphärischen IO zu einem zusätzlichen polaren Ozonabbau in der Größenordnung von 10 % führen.

In der BrO-Studie wurden GOME DOAS-Daten sowie DOAS-Bodendaten mit Modellrechnungen für den den 19-21 März 1997 über Ny-Ålesund und für den 03-05 März 1997 über Bremen verglichen. Die im BRAPHO implementierte JPL97-Standardchemie führt morgens über Bremen zu erheblichen Diskrepanzen zwischen Bodendaten und modellierten DSCD. Die beobachteten Diskrepanzen können erheblich reduziert werden, wenn die in JPL00 empfohlenen photokinetischen Daten für die HOBr Photolyse und die Bromnitrathydrolyse verwendet werden. Eine gute Übereinstimmung zwischen modellierten und gemessenen Daten ergibt sich, wenn zusätzlich die Gasphasenreaktion $\text{O} + \text{BrONO}_2 \rightarrow \text{BrO} + \text{NO}_3$ in die Reaktionschema implementiert wird, und für die heterogene Reaktion $\text{HOBr} + \text{HBr} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$ eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit angenommen wird. Die modifizierte Chemie führt aber im Vergleich zur JPL97-Standardchemie über Ny-Alesund zu einer schlechteren Übereinstimmung zwischen Modellrechnungen und Bodendaten. Um die Frage zu klären, ob die neue Chemie zu einer konsistenten Verbesserung der Übereinstimmung von modellierten und gemessenen SCD führt, wurde die Präsenz von troposphärischen BrO untersucht.

Basierend auf dem Vergleich zwischen GOME-Daten und den Modellrechnungen für die oben beschriebene Periode konnten troposphärische Mischungsverhältnisse von ca. 2.5 pptv über Ny-Alesund und von ca. 1.75 pptv über Bremen ermittelt werden.

Unter Berücksichtigung der ermittelten troposphärischen BrO-Konzentrationen konnte eindeutig festgestellt werden, daß die neue Chemie sowohl über Bremen als auch über Ny-Alesund zu einer besseren Übereinstimmung zwischen Modellrechnungen und Bodendaten führt.

In einer weiteren Studie wurden Ozonmessungen in der mittleren Stratosphäre (ca. 33km Höhe) für den Übergang Winter/Frühling 1995 und den Übergang Winter/Frühling 1997 mit Hilfe des Modells BRAPHO analysiert. Die Ozonmessungen wurden mit einem bodengebundenen Mikrowellen Radiometer für Atmosphärische Messungen (RAM) in Ny-Ålesund, Spitsbergen (79°N, 11°O) durchgeführt. Während die Meßdaten 1997 nur eine sehr kleine Variabilität aufwiesen, zeigten die Meßdaten in der entsprechenden Periode 1995 eine hohe Variabilität der Ozonwerte. Variationen im Ozon bis zu einem Faktor von zwei innerhalb von wenigen Tagen traten auf, und es waren lokale Minima mit Werten bis zu 3.5 ppmv zu erkennen. Mit Hilfe von BRAPHO Modellrechnungen war es möglich die Ursache für die beobachtete Ozonvariabilität zu analysieren.

Die beobachtete Ozonvariabilität in der mittleren Atmosphäre wird dominiert durch die Wechselwirkung zwischen der O₃-Produktion, resultierend aus O₂-Photolyse, und dem Verlust von O₃ resultierend aus katalytischen Zyklen. Die dominanten katalytischen Zyklen sind Cl/ClO und NO/NO₂, deren Wirkung wiederum durch die O₃-Photolyse beschränkt ist. Die beschriebene Wechselwirkung wird durch den SZW, den das Luftpaket entlang seines Trajektorien-Weges durchläuft, kontrolliert. Der SZW wiederum ist von der Advektion, welche durch die synoptischen Windfelder bestimmt ist, abhängig. Die Ozonvariabilität wird demzufolge in der mittleren Stratosphäre im wesentlichen durch dynamisch kontrollierte Photochemie bestimmt.

Kapitel 11

Anhang

11.1 Bedeutung häufig verwendeter Abkürzungen:

VCD - Vertikale-Säulen-Dichte

SCD - Schräge-Säulen-Dichte

AMF - Air Mass Factor (=SCD/VCD)

DSCD - Differenzen von SCD, relative SCD

HALOE - Halogen Occultation Experiment

ppmv, pptv, ppbv - Angabe der Konzentration in Volumenmischungsverhältnissen

GOME - Global Ozone Monitoring Experiment

SZW - Sonnenzenitwinkel

11.2 Ergänzungen zur Bromchemie-Studie

In den folgenden Abbildungen sind Modellrechnungen für den 21.03.97 mit den Meßdaten verglichen.

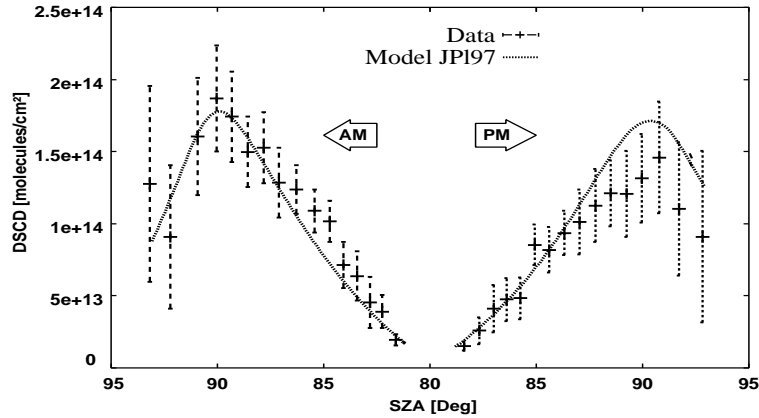


Abbildung 11.1: Vergleich der Modellrechnungen mit den BrO Bodendaten für Ny-Alesund 21.03.97. Die Modellrechnungen wurden mit der JPL97-Standardchemie durchgeführt.

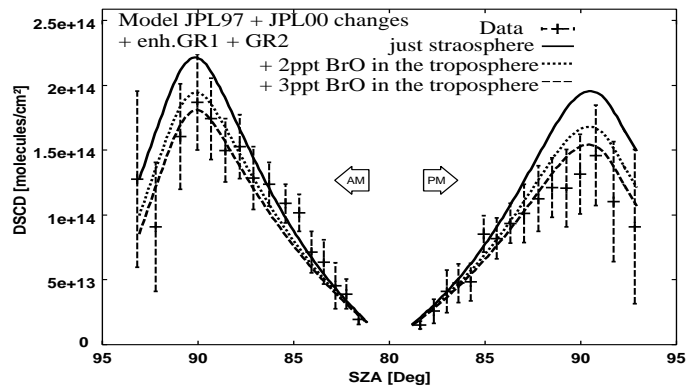


Abbildung 11.2: Vergleich der Modellrechnungen mit den DSCD Bodendaten für Ny-Alesund, 21.03.97 bei Anwesenheit von troposphärischen BrO. Angenommen wurden 2ppt und 3ppt BrO homogen in der Troposphäre verteilt. Die Modellrechnungen wurden mit der Reaktion GR2 (O+BrONO₂) und beschleunigter Reaktion GR1 (O+HOBr) durchgeführt.

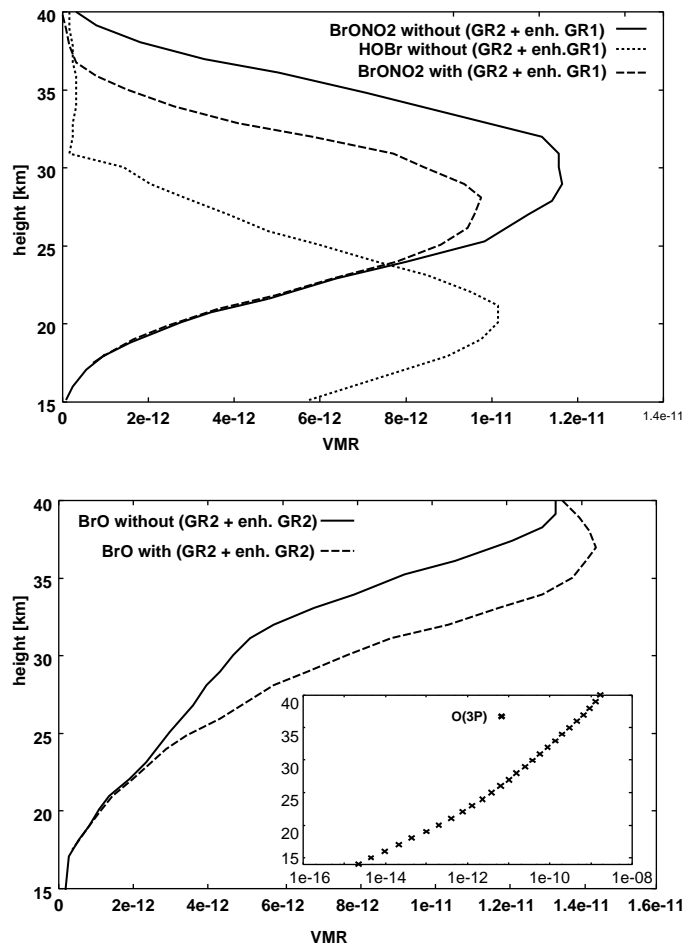


Abbildung 11.3: Vergleich der Profile mit und ohne Reaktion GR1 und GR2 für BrONO2 und BrO. Zudem ist das HOBr Profil abgebildet. Der Einfluß der Reaktion GR2 (O(3P)+BrONO2) auf die Profile ist schön zu erkennen.

11.3 Die implementierte Chemie

Ein Überblick über die verwendete JPL97-Standardchemie. Die Notation der kinetischen Daten ist entsprechend des JPL97-Publikation. Die verwendeten Absorptionsquerschnitte und "quantum yields" entsprechen bei der JPL97-Standardchemie der JPL97 Empfehlung.

BIMOLEKULARE REAKTIONEN-----

REAKTION					A	E/R
1	O(3P)	+	O3	-> O2 + O2	8.00E-12	2060.0
2	O(3P)	+	OH	-> O2 + H	2.20E-11	-120.0
3	O(3P)	+	HO2	-> OH + O2	3.00E-11	-200.0
4	O(3P)	+	H2O2	-> OH + HO2	1.40E-12	2000.0
5	O(3P)	+	NO2	-> NO + O2	6.50E-12	-120.0
6	O(3P)	+	ClO	-> Cl + O2	3.00E-11	-70.0
7	O(3P)	+	HOCl	-> OH + ClO	1.70E-13	0.0
8	O(3P)	+	BrO	-> Br + O2	1.90E-11	-230.0

9	O(1D)	+	O2	->	O(3P)	+	O2	3.20E-11	-70.0
10	O(1D)	+	N2	->	O(3P)	+	N2	1.80E-11	-110.0
11	O(1D)	+	H2	->	OH	+	H	1.10E-10	0.0
12	O(1D)	+	H2O	->	OH	+	OH	2.20E-10	0.0
13	O(1D)	+	N2O	->	N2	+	O2	4.90E-11	0.0
14	O(1D)	+	N2O	->	NO	+	NO	6.70E-11	0.0
15	O(1D)	+	CH4	->	OH	+	MeOO	1.50E-10	0.0
16	H	+	O3	->	OH	+	O2	1.40E-10	470.0
17	H	+	HO2	->	OH	+	OH	7.30E-11	0.0
18	H	+	HO2	->	H2O	+	O(3P)	1.60E-12	0.0
19	H	+	HO2	->	H2	+	O2	6.50E-12	0.0
20	OH	+	O3	->	HO2	+	O2	1.60E-12	940.0
21	OH	+	H2	->	H2O	+	H	5.50E-12	2000.0
22	OH	+	OH	->	H2O	+	O(3P)	4.20E-12	240.0
23	OH	+	HO2	->	H2O	+	O2	4.80E-11	-250.0
24	OH	+	H2O2	->	H2O	+	HO2	2.90E-12	160.0
25	OH	+	HONO2	->	H2O	+	NO3	1.50E-13	0.0
26	OH	+	CH4	->	MeOO	+	H2O	2.80E-14	1575.0
27	OH	+	Cl2	->	HOCl	+	Cl	1.40E-12	900.0
28	OH	+	ClO	->	HO2	+	Cl	1.06E-11	-115.0
29	OH	+	ClO	->	HCl	+	O2	4.46E-13	-203.0
30	OH	+	HCl	->	H2O	+	Cl	2.60E-12	350.0
31	OH	+	HOCl	->	H2O	+	ClO	3.00E-12	500.0
32	OH	+	HBr	->	H2O	+	Br	1.10E-11	0.0
33	OH	+	CO	->	CO2	+	H	1.50E-13	0.0
34	OH	+	NO3	->	HO2	+	NO2	2.20E-11	0.0
35	OH	+	MeOH	->	H2O	+	CH2O + H	6.70E-12	600.0
36	OH	+	MeOOH	->	MeOO	+	H2O	2.66E-12	-200.0
37	OH	+	MeOOH	->	CH2O	+	OH + H2O	1.14E-12	-200.0
38	OH	+	CH2O	->	H2O	+	HCO	1.00E-11	0.0
39	OH	+	HO2NO2	->	NO2	+	H2O + O2	1.30E-12	-380.0
40	HO2	+	HO2	->	H2O2	+	O2	2.30E-13	-600.0
41	HO2	+	NO	->	NO2	+	OH	3.50E-12	-250.0
42	HO2	+	MeOO	->	MeOOH	+	O2	3.80E-13	-800.0
43	HO2	+	Cl	->	HCl	+	O2	1.80E-11	-170.0
44	HO2	+	Cl	->	OH	+	ClO	4.10E-11	450.0
45	HO2	+	ClO	->	HOCl	+	O2	4.80E-13	-700.0
46	HO2	+	NO3	->	OH	+	NO2 + O2	3.50E-12	0.0
47	HO2	+	Br	->	HBr	+	O2	1.50E-11	600.0
48	HO2	+	O3	->	OH	+	O2 + O2	1.10E-14	500.0
49	HO2	+	BrO	->	HOBr	+	O2	3.40E-12	-540.0
50	N	+	O2	->	NO	+	O(3P)	1.50E-11	3600.0
51	N	+	NO	->	N2	+	O(3P)	2.10E-11	-100.0
52	N	+	NO2	->	N2O	+	O(3P)	5.80E-12	-220.0
53	NO	+	O3	->	NO2	+	O2	2.00E-12	1400.0
54	NO	+	NO3	->	NO2	+	NO2	1.50E-11	-170.0
55	NO2	+	O3	->	NO3	+	O2	1.20E-13	2450.0

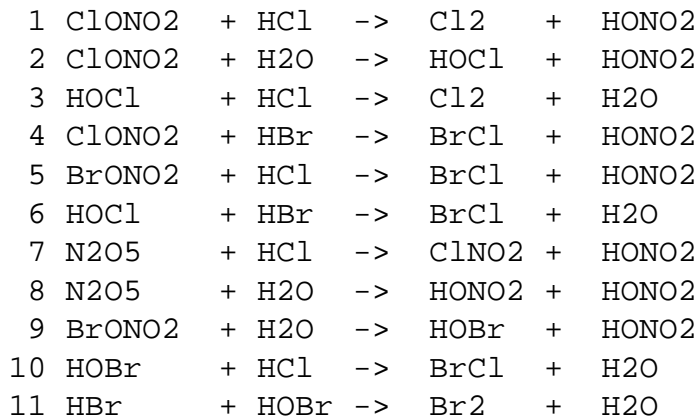
56	HCO	+	O2	->	CO	+	HO2		3.50E-12	-140.0
57	Cl	+	Cl2O2	->	Cl2	+	Cl	+ O2	1.00E-10	0.0
58	Cl	+	HOCl	->	Cl2	+	OH		2.50E-12	130.0
59	Cl	+	ClONO2	->	Cl2	+	NO3		6.50E-12	-135.0
60	Cl	+	O3	->	ClO	+	O2		2.90E-11	260.0
61	Cl	+	H2	->	HCl	+	H		3.70E-11	2300.0
62	Cl	+	CH4	->	HCl	+	MeOO		1.10E-11	1400.0
63	Cl	+	OClo	->	ClO	+	ClO		3.40E-11	-160.0
64	Cl	+	MeOH	->	CH2O	+	HCl	+ H	5.40E-11	0.0
65	Cl	+	CH2O	->	HCl	+	HCO		8.10E-11	30.0
66	Cl	+	MeOOH	->	HCl	+	CH2O	+ OH	2.90E-11	-200.0
67	ClO	+	MeOO	->	Cl	+	CH2O	+ HO2	3.30E-12	115.0
68	ClO	+	NO	->	NO2	+	Cl		6.40E-12	-290.0
69	Br	+	O3	->	BrO	+	O2		1.70E-11	800.0
70	Br	+	CH2O	->	HBr	+	HCO		1.70E-11	800.0
71	BrO	+	NO	->	NO2	+	Br		8.80E-12	-260.0
72	BrO	+	ClO	->	Br	+	OClo		1.60E-12	-430.0
73	BrO	+	ClO	->	Br	+	Cl	+ O2	2.90E-12	-220.0
74	BrO	+	ClO	->	BrCl	+	O2		5.80E-13	-170.0
75	BrO	+	BrO	->	Br	+	Br	+ O2	2.40E-12	-40.0
76	MeOO	+	NO	->	MeO	+	NO2		3.00E-12	-280.0
77	MeO	+	O2	->	CH2O	+	HO2		3.90E-14	900.0
78	MeOO	+	MeOO	->	MeOH	+	CH2O	+ O2	1.50E-13	-190.0
79	HOBr	+	O3	->	HO2	+	OBrO		0.00	0.0
80	O(3P)	+	HOBr	->	OH	+	BrO		1.20E-10	430.0
81	BrO	+	NO3	->	OBrO	+	NO2		0.00	0.0

TRIMOLEKULARE REAKTIONEN-----

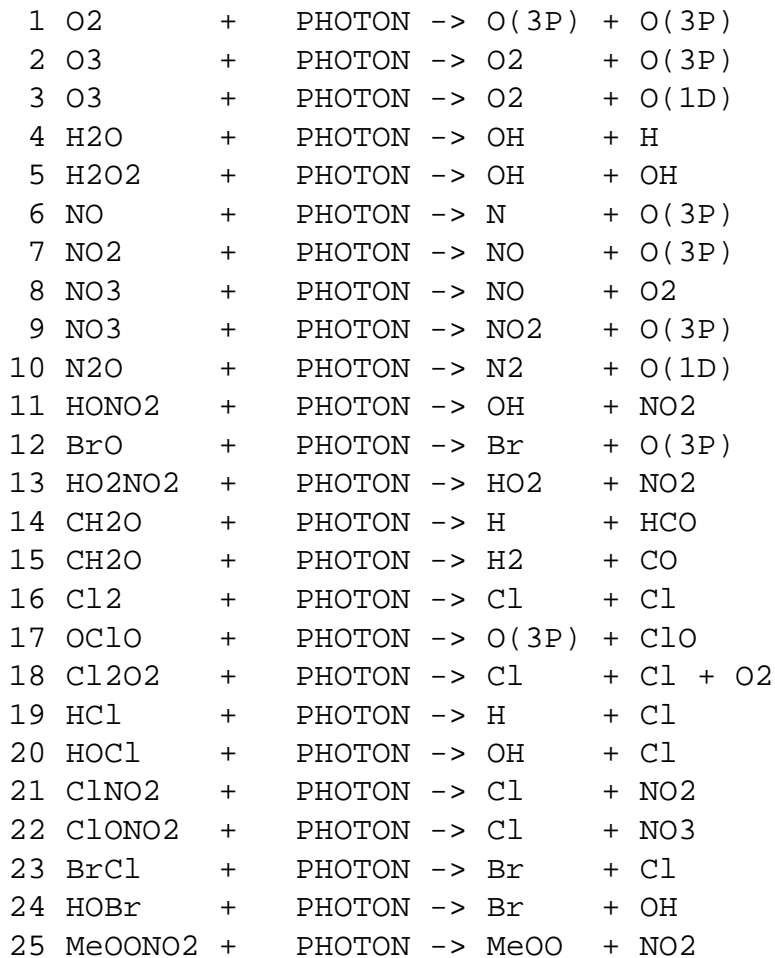
					k0,300	n	k00,300	m
1	O(3P)	+	O2	->	O3	+	m	6.00E-34 -2.30 0.00E+00 0.00
2	H	+	O2	->	HO2	+	m	5.70E-32 -1.60 7.50E-11 0.00
3	OH	+	NO2	->	HONO2	+	m	2.60E-30 -3.20 2.40E-11 -1.30
4	HO2	+	NO2	->	HO2NO2	+	m	1.80E-31 -3.20 4.70E-12 -1.40
6	NO2	+	NO3	->	N2O5	+	m	2.20E-30 -3.90 1.50E-12 -0.70
8	ClO	+	NO2	->	ClONO2	+	m	1.80E-31 -3.40 1.50E-11 -1.90
9	ClO	+	ClO	->	Cl2O2	+	m	2.20E-32 -3.10 3.50E-12 -1.00
11	BrO	+	NO2	->	BrONO2	+	m	5.20E-31 -3.20 6.90E-12 -2.90
13	MeOO	+	NO2	->	MeOONO2	+	m	1.50E-30 -4.00 6.50E-12 -2.00

#thermischer Zerfall					A	K		
5	HO2NO2	+	m	->	HO2	+	NO2	2.10E-27 0.00 10900.0
7	N2O5	+	m	->	NO2	+	NO3	2.70E-27 0.00 11000.0
10	Cl2O2	+	m	->	ClO	+	ClO	1.30E-27 0.00 8744.0
12	BrONO2	+	m	->	BrO	+	NO2	2.03E-28 0.00 14192.0
14	MeOONO2	+	m	->	MeOO	+	NO2	1.30E-28 0.00 11200.0

HETEROGENE REAKTIONEN-----



PHOTOLYSE-REAKTIONEN-----



26 N2O5 + PHOTON -> NO3 + NO2
27 BrONO2 + PHOTON -> NO2 + BrO
28 MeOOH + PHOTON -> CH2O + OH + H
29 BrONO2 + PHOTON -> NO3 + Br
30 ClONO2 + PHOTON -> ClO + NO2
31 Br2 + PHOTON -> Br + Br

Literaturverzeichnis

- [Abbatt, 1994] Abbatt, J. P. D. (1994). Heterogeneous reaction of HOBr with HBr and HCl on ice surfaces at 228 K. *Geophys. Res. Lett.*, 21:665–668.
- [Atkinson et al., 1997] Atkinson, Baulch, D., Cox, R., Hampson, R., Kerr, J., and Rossi, M. (1997). Summary of evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. Technical report, IUPAC - Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry. *J. Phys. Ref. Data*, 26, pp.521-1011.
- [Austin, 1991] Austin, J. (1991). On the explicit versus family solution of the fully diurnal photochemical equations of the stratosphere. *Journal of Geophysical Research*, 96:12,941–12,974.
- [Becker, 1999] Becker, G. (1999). *Modell-Studien zur Chemie der arktischen Stratosphaere: Simulierte Ozonverlusten im Vergleich zu Ergebnissen der Matchanalysen*. PhD thesis, Forschungszentrum Juelich FZJ. zu beziehen durch; FZJ - Zentralbibliothek, D-52425 Juelich.
- [Beyer et al., 1994] Beyer, K., Saego, S., Chang, H., and Molina, M. (1994). Composition and freezing of aqueous $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ solutions under polar stratospheric conditions. *Geophysical Research Letters*, 21:871–874.
- [Blindauer et al., 1996] Blindauer, C., Rozanov, V., and Burrows, J. P. (1996). Actinic flux and photolysis frequency comparison computations using the model photogt actinic flux and photolysis frequency comparison computations using the model photogt. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 24.
- [Brasseur and Solomon, 1995] Brasseur, G. and Solomon, S. (1984, reprinted 1995). *Aeronomy of the Middle Atmosphere*. D. Reidel Publishing Company.
- [Browell et al., 1990] Browell, E., Butler, C., Ismail, S., Robinette, P., Carter, A., Higdon, N., Toon, O., Schoeberl, M., and Tuck, A. (1990). Airborne lidar observation in the wintertime arctic stratosphere: Polar stratospheric clouds. *Geophysical Research Letters*, 17:385–388.
- [Brown et al., 1989] Brown, P., Byrne, G., and Hinchmarsh, A. (1989). Vode: A variable-coefficient ode solver. *J. Sci. Strat. Comput.*, 10:1038–1051.
- [Bruns, 1999] Bruns, M. (1999). Modellierung atmosphärischer Halogenverbindungen in polaren und mittleren Breiten. Master's thesis, Institute of Environmental Physics, University of Bremen.
- [Burrows et al., 1998] Burrows, J., Dehn, A., Deters, B., Himmelmann, S., Voigt, S., and Orphal, J. (1998). Atmospheric remote-sensing reference data from GOME: Part 1. temperature dependent absorption cross sections of NO_2 in the 231–794 nm range. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 60:1025–1031.

- [Burrows et al., 1999] Burrows, J., Richter, A., Dehn, A., Deters, B., Himmelmann, S., Voigt, S., and Orphal, J. (1999). Atmospheric remote-sensing reference data from GOME: Part 2. temperature dependent absorption cross sections of O₃ in the 231–794 nm range. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 61:509–517.
- [Burrows and Chance, 1992] Burrows, J. P. and Chance, K. V. (1992). SCIAMACHY and GOME: The scientific objectives. *J. Atm. Chem.*, 1715:502–511.
- [Carpenter et al., 1999] Carpenter, L., Sturges, W., Penkett, S., Liss, P., Alicke, B., Hebestreit, K., and Platt, U. (1999). Short-lived alkyl iodides and bromides at mace head, ireland: Links to biogenic sources and halogen oxide production. *Journal of Geophysical Research*, 104:1679–1689.
- [Carslaw et al., 1995] Carslaw, K., Luo, B., and Peter, T. (1995). An analytic expression for the composition of aqueous HNO₃-H₂SO₄ stratospheric aerosols including gas phase removal of HNO₃. *Geophys. Res. Lett.*, 22:1877–1880.
- [Carslaw and Peter, 1997] Carslaw, K. and Peter, T. (1997). Modeling the composition of liquid stratospheric aerosols. *Reviews of Geophysics*, 35:125–154.
- [Carver et al., 1997] Carver, G., Brown, P., and Wild, O. (1997). The asad atmospheric chemistry integration package and chemical reaction data base. *Computer Physics Communications*, 105:197–215.
- [Chipperfield and Pyle, 1998] Chipperfield, M. and Pyle, J. (1998). Model sensitivity studies of arctic ozone depletion. *Jouranl of Geophysical Research*, 103:28,389–28,403.
- [Chipperfield et al., 1997] Chipperfield, M., Shallcross, D., and Lary, D. (1997). A model study of the potential role of the reaction BrO + OH in the production of stratospheric HBr. *Geophysical Research Letters*, 24:3025–3028.
- [Chipperfield et al., 1993] Chipperfield, M. P., Cariolle, S., Simon, P., Ramarosan, R., and Lary, D. J. (1993). A three-dimensional modeling study of trace species in the Arctic lower stratosphere during winter 1989-1990. *J. Geophys. Res.*, 90:7199–7218.
- [Chipperfield et al., 1996] Chipperfield, M. P., Lee, A. M., and Pyle, J. A. (1996). Model calculations of ozone depletion in the Arctic polar vortex for 1991/92 to 1994/95. *Geophys. Res. Lett.*, 23:559–562.
- [Chipperfield et al., 1998] Chipperfield, M., Glassup, T., Pundt, I., and Rattigan, O. (1998). Model calculations of stratospheric OBrO indicating very small abundances. *Geophysical Research Letters*, 25:3575–3578.
- [Cho et al., 1999] Cho, J., Newell, R., Bui, T., Browell, V., Fenn, M., Mahoneys, M., Gregory, G., Sachse, G., Vay, S., Kucsera, T., and Thompson, A. (1999). Observation of convective and dynamical instabilities in tropopause folds and their contribution to stratosphere-troposphere exchange. *Journal of Geophysical Research*, 104:21549–21568.
- [Cornelius, 1997] Cornelius, O. (1997). *Messung stratosphaerischer Spurenstoffe in den Wintern 1992/93 bis 1994/95 ueber Kiruna in Nordschweden*. PhD thesis, Institut fuer Umweltphysik, University of Heidelberg.

- [Crutzen, 1976] Crutzen (1976). The possible importance of COS for the sulfate layer of the stratosphere. *Geophysical Research Letters*, 3:73 pp.
- [Crutzen and Arnold, 1986] Crutzen, P. J. and Arnold, F. (1986). Nitric acid cloud formation in the cold Antarctic stratosphere: A major cause for the springtime “ozone hole”. *Nature*, 324:651–655.
- [Davis et al., 1996] Davis, D., Crawford, J., Liu, S., McKeen, S., Bandy, A., Thornton, D., Rowland, F., and Blake, D. (1996). Potential impact of iodine on tropospheric levels of ozone and other critical oxidants. *J. Geophys. Res.*, 101:2135–2147.
- [DeMore et al., 2000] DeMore, W., Sander, S., Friedl, R., Ravishankara, A., D.M., G., Kolb, C., Hampson, R., Kurylo, M., and Molina, M. (2000). Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modelling. Technical Report Evaluation 13, NASA, JPL. published at <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/>.
- [DeMore et al., 1997] DeMore, W., Sander, S., Howard, C., Ravishankara, A., Golden, D., Kolb, C., Hampson, R., Kurylo, M., and Molina, M. (1997). Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modelling. Technical Report Evaluation 12, NASA, JPL.
- [Dessler et al., 1995] Dessler, A. E., Considine, D. B., Morris, G. A., Schoeberl, M. R., Russel, J. M. I., Roche, A. E., Kumer, J. B., Mergenthaler, J. L., Waters, J. W., Gille, J. C., and Yue, G. K. (1995). Correlated observations of HCl and ClONO₂ from UARS and implications for stratospheric chlorine partitioning. *Geophys. Res. Lett.*, 22:1721–1724.
- [Drdla et al., 1994] Drdla, K., Trabazadeh, A., Turco, R., Jacobsen, M., Dye, J., Twohy, D., Baumgartner, D., Kelly, K., and Chan, R. (1994). Analysis of the physical state of one arctic stratospheric cloud based on observations. *Geophysical Research Letters*, 21:2475–2478.
- [Dye et al., 1992] Dye, J., et al., and et al. (1992). 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.
- [Erle et al., 1998] Erle, F., Grendel, A., Platt, U., and Pfeilsticker, K. (1998). Evidence of heterogeneous bromine chemistry on cold stratospheric sulphate aerosols. *Geophysical Research Letters*, 25:4329–4332.
- [Erle et al., 1995] Erle, F., Pfeilsticker, K., and Platt, U. (1995). On the influence of tropospheric clouds on zenith-scattered-light measurements of stratospheric species. *Geophys. Res. Lett.*, 22:2727–2728.
- [Eyring, 1999] Eyring, V. (1999). *Modellstudien zur arktischen stratosphaerischen Chemie im Vergleich mit Messdaten*. PhD thesis, University of Bremen.
- [Fahey et al., 1989] Fahey, D., Kelly, K., Ferry, G., Poole, L., Wilson, J., Murphy, D., Loewenstein, M., and Chan, K. (1989). 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.
- [Fischer et al., 2000] Fischer, H., Wienhold, F., Hoor, P., Bujok, O., Schiller, C., Siegmund, P., Ambaum, M., Scheeren, H., and Lelieveld, J. (2000). Tracer correlations in the northern high

- latitude lowermost stratosphere: Influence of cross tropopause mass exchange. *Geophysical Research Letters*, 27:97–100.
- [Fish et al., 1997] Fish, D. J., Aliwell, S. R., and Jones, R. L. (1997). Mid-latitude observations of the seasonal variation of BrO. 2. Interpretation. *Geophys. Res. Lett.*, 24:1199–1202.
- [Fish et al., 1995] Fish, D. J., Jones, R. L., and Strong, E. K. (1995). Mid-latitude observations of the diurnal variation of stratospheric BrO. *J. Geophys. Res.*, 100:18863–18871.
- [Friess et al., 1999] Friess, U., Chipperfield, M., Harder, H., Otten, C., Platt, U., Pyle, J., Wagner, T., and Pfeilsticker, K. (1999). Intercomparison of measured and modelled BrO slant column amounts for the arctic winter and spring 1994/95. *Geophysical Research Letters*, 26:1861–1864.
- [Greenblatt et al., 1990] Greenblatt, G. D., Orlando, J. J., Burkholder, J. B., and Ravishankara, A. R. (1990). Absorption measurements of oxygen between 330 and 1140 nm. *J. Geophys. Res.*, 95:18577–18582.
- [Grooss et al., 1997] Grooss, J., Pierce, R., Crutzen, P., Grose, W., and Russell, J. (1997). Reformation of chlorine reservoirs in southern hemisphere polar spring. *Journal of Geophysical Research*, 102:13141–13152.
- [Grooss, 1996] Grooss, J.-U. (1996). *Modelling of Stratospheric chemistry based on HALOE/UARS Satellite Data*. PhD thesis, MPI-Mainz. published at Shaker Aachen, 1996, ISBN3-8265-1645-1.
- [Hamill et al., 1998] Hamill, E., Jensen, E., Russel, P., and Baumann, J. (1998). The life cycle of stratospheric aerosol particles. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 78:1395–1410.
- [Hanson et al., 1994] Hanson, D., A.R., R., and S., S. (1994). Heterogenous reactions in sulfuric acid aerosols: A framework for model calculations. *Journal of Geophysical Research*, 99:3615pp.
- [Hanson and Mauersberger, 1988] Hanson, D. and Mauersberger, K. (1988). Laboratory studies of the nitric acid trihydrate: Implications for the south polar stratosphere. *Geophys. Res. Lett.*, 15:855–858.
- [Hanson and Ravishankara, 1994] Hanson, D. and Ravishankara, A. (1994). Reactive uptake of CLONO₂ onto sulfuric acid due to reaction with HCl and H₂O. *Journal of Physical Chemistry*, 98:5728–5735.
- [Hanson and Ravishankara, 1995] Hanson, D. and Ravishankara, A. (1995). Heterogeneous chemistry of bromine species in sulphuric acid. *Geophys. Res. Lett.*, 22:385–388.
- [Hanson and Lovejoy, 1996] Hanson, R. and Lovejoy, E. (1996). Heterogeneous reactions in liquid sulfuric acid: HOCl and HCl as a model system. *J. Phys. Chem.*, 100:6397–6405.
- [Harder et al., 1998] Harder, H., Camy-Peyret, C., Ferlemann, F., Fitzenberger, R., Hawat, T., Osterkamp, H., Schneider, M., Perner, D., Vradelis, P., and Pfeilsticker, K. (1998). Stratospheric BrO profiles measured at different latitudes and seasons: Atmospheric observations. *Geophysical Research Letters*, 25:3843–3846.

- [Himmelmann et al., 1996] Himmelmann, S., Orphal, J., Bovensmann, H., Richter, A., Ladstätter-Weißenmayer, A., and Burrows, J. P. (1996). First observation of the OIO molecule by time-resolved flash photolysis absorption spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 251:330–340.
- [Holton et al., 1995] Holton, J., Haynes, P., McIntyre, M., Douglas, A., Rood, R., and Pfister, L. (1995). Stratosphere-troposphere exchange. *Review of Geophysics*, 33:403–439.
- [Ingham et al., 1998] Ingham, T., Bauer, D., Landgraf, J., and Crowley, J. (1998). Ultraviolet-visible absorption cross section of gaseous HOBr. *J. Phys. Chem.*
- [Iraci et al., 1995] Iraci, L., Middlebrook, A., and Tolbert, A. (1995). Laboratory studies of the formation of polar stratospheric clouds: Nitric acid condensation on thin sulphuric acid films. *Journal of Geophysical Research*, 100:20969–20977.
- [Jaeger et al., 2000] Jaeger, R., Muecke, R., and Harris, J. (2000). The stratospheric aerosol layer after the decay of the pinatubo perturbation. In *Stratospheric ozone 1999*, Air pollution research report 73, pages 695–698. European Commission.
- [Johnson et al., 1995] Johnson, D. G., Traub, W. A., Chance, K. V., and Jucks, K. W. (1995). Detection of HBr and upper limit for HOBr: Bromine partitioning in the stratosphere. *Geophys. Res. Lett.*, 22:1373–1376.
- [Kaiser et al., 1999] Kaiser, J. W., Rozanov, V. V., Buchwitz, M., and Burrows, J. P. (1999). Steps towards limb profile retrieval using a spherical radiative transfer model based on the single scattering approximation. In *European Symposium on Atmospheric Measurements from Space*. European Space Agency.
- [Koop, 1996] Koop, T. (1996). *Die Bildungsmechanismen von Polaren Stratosphärenwolken, Gefrierexperimente und Nukleationsstatistik*. PhD thesis, Universität Mainz.
- [Koop et al., 1995] Koop, T., Biermann, U., Raber, B., Luo, P., Crutzen, P. J., and Peter, T. (1995). Do stratospheric aerosol droplets freeze above the ice frost point. *Geophysical Research Letters*, 22:917–920.
- [Kraemer et al., 2000] Kraemer, M., Burrows, J. P., Bovensmann, H., Mueller, R., Grooss, J. U., McKenna, D. S., Mueller, R., Woyke, T., Roeth, E. P., Brinkmann, J., Ruhnke, R., Guenther, G., Hendricks, J., Lippert, E., Carslaw, K. S., Peter, T., Zieger, A., Bruehl, C., Steil, B., Dameris, M., and Lehmann, R. (2000). Intercomparison of stratospheric chemistry models as part of the German ozone research program. In *Stratospheric ozone 1999*, Air pollution research report 73, pages 695–698. European Commission.
- [Krug et al., 1996] Krug, B., Klupfel, T., Hegels, E., and Perner, D. (1996). Groundbased measurements of stratospheric OClO and BrO over Søndre Stromfjord in winters 1992/3 and 1994/5. In *Polar Stratospheric Ozone: Proceedings of the third European Workshop*, European Commission Air Pollution Report 56, pages 369–372.
- [Langer et al., 1996] Langer, J., Klein, U., Raffalski, U., Schwaab, G., Sinnhuber, B.-M., and Künzi, K. (1996). A versatile millimeter-wave radiometer for spectroscopic measurements of atmospheric trace gases. In *Proceedings of the XVIII Quadrennial Ozone Symposium, L'Aquila*, pages 931–934.

- [Lary, 1996a] Lary, D. J. (1996a). Catalytic destruction of atmospheric ozone. *J. Geophys. Res.*, 102:21515–21526.
- [Lary, 1996b] Lary, D. J. (1996b). Gas phase atmospheric bromine photochemistry. *J. Geophys. Res.*, 101:1505–1516.
- [Lary et al., 1996] Lary, D. J., Chipperfield, M. P., Toumi, R., and Lenton, T. (1996). Heterogeneous atmospheric bromine chemistry. *J. Geophys. Res.*, 101:1489–1504.
- [Leovy and Remsberg, 1985] Leovy, C.B., C.-R. S. M. H. and Remsberg, E. (1985). Transport of ozone in the middle stratosphere: Evidence for planetary wave breaking. *J. Atmos. Sci.*, 42:230–244.
- [Luo et al., 1994] Luo, B., Peter, T., and Crutzen, P. (1994). Freezing of stratospheric aerosol droplets. *Geophysical Research Letters*, 21:1447–1450.
- [MacKenzie et al., 1995] MacKenzie, A., Kulmala, M., Laaksonen, A., and Vesala, T. (1995). On the theories of type polar stratospheric cloud formation. *Journal of Geophysical Research*, 100:11275–11288.
- [Madronich, 1987] Madronich, S. (1987). Photodissociation in the atmosphere, 1. actinic flux and effect of ground reflections and clouds. *Journal of Geophysical Research*, 92:9740–9752.
- [Manney et al., 1995] Manney, G. L., Froidevaux, L., Waters, J. W., Zurek, R. W., Gille, J. C., Kumer, B., Mergenthaler, J. L., Roche, A. E., O’Neill, A., and Swinbank, R. (1995). Formation of low-ozone pockets in the middle stratospheric anticyclone during winter. *J. Geophys. Res.*, 100:13939–13950.
- [McKenzie et al., 1991] McKenzie, R. L., Johnston, P. V., McElroy, C. T., Kerr, J. B., and Solomon, S. (1991). Altitude distributions of stratospheric constituents from ground-based measurements at twilight. *J. Geophys. Res.*, 96:15499–15511.
- [Meilinger et al., 1995] Meilinger, S., Koop, T., Luo, B., Huthwelker, T., Carslaw, K., Krieger, U., Crutzen, P., and Peter, T. (1995). Size-dependent stratospheric droplet composition in lee wave temperature fluctuations and their potential role in psc freezing. *Geophysical research Letters*, 22:3031–3034.
- [Molina et al., 1993] Molina, M., Zhang, J., Wooldridge, J., McMahon, J., Kim, J., Chang, H., and Beyer, K. (1993). Physical chemistry of the H₂SO₄/HNO₃/H₂O system: Implications for polar stratospheric clouds. *Science*, 261:1418–1423.
- [Morris et al., 1995] Morris, G., Schoeberl, M., Sparling, L., Newmann, P., Lait, L., Elson, I., Waters, J., Suttie, R., Roche, A., Kumer, J., and Rusell, J. (1995). Trajectory mapping and applications to data from the upper atmosphere research satellite. *Journal of Geophysical Research*, 100:16491–16505.
- [Morris et al., 1998] Morris, G. A., Kawa, S. R., Douglass, A. R., Schoeberl, M. R., Froidevaux, L., and Waters, J. (1998). Low ozone “pockets” explained. *J. Geophys. Res.*, 103:3599–3610.
- [Mueller et al., 1999] Mueller, R., Bovensmann, H., Bruns, M., Eyring, V., Kaiser, J., Richter, A., Trentmann, J., Wittrock, F., and Burrows, J. (1999). Interpretation of BrO slant column measurements using the model package SLACO. In *European Symposium on Atmospheric Measurements from Space*. European Space Agency.

- [Müller et al., 1994] Müller, R., Peter, T., Crutzen, P. J., Oelhaf, H., Adrian, G. P., Clarmann, T. V., Wegner, A., Schmidt, U., and Lary, D. (1994). Chlorine chemistry and the potential for ozone depletion in the arctic stratosphere in the winter of 1991/92. *Geophys. Res. Lett.*, 21:1427–1430.
- [Nair et al., 1998] Nair, H., Allen, M., Froidevaux, L., and Zurek, R. (1998). Localized rapid ozone loss in the northern winter stratosphere: An analysis of uars observations. *J. Geophys. Res.*, 103:1555–1571.
- [Nolt et al., 1997] Nolt, I. G., Ade, A. R., Alboni, F., Carli, B., Carlotti, M., Cortesi, U., Epifani, M., Griffin, M. J., Hamilton, P. A., Lee, C., Lepri, G., Mencaraglia, F., Murray, A. G., and Park, J. H. (1997). Stratospheric HBr concentration profile obtained from far-infrared emission spectroscopy. *Geophys. Res. Lett.*, 24:281–284.
- [Perliski and Solomon, 1993] Perliski, L. M. and Solomon, S. (1993). On the evaluation of air mass factors for atmospheric near-ultraviolet and visible absorption spectroscopy. *J. Geophys. Res.*, 98:10363–10374.
- [Pichler, 1984] Pichler, H. (1984). *Dynamik der Atmosphäre*. BI Wissenschaftsverlag.
- [Poole and McCormick, 1988] Poole, I. and McCormick, M. (1988). Polar stratospheric clouds and the antarctic ozone hole. 93:8123–8130.
- [Portmann et al., 1996] Portmann, R. W., Solomon, S., Garcia, R. R., Thomason, L. W., Poole, L. R., and McCormick, M. P. (1996). Role of aerosol variations in anthropogenic ozone depletion in the polar regions. *J. Geophys. Res.*, 101:22991–23006.
- [Preston et al., 1997] Preston, K. E., Roscoe, H. K., and Jones, R. L. (1997). The retrieval of NO₂ vertical profiles from ground-based uv-visible measurements. *Journal of Geophysical Research*, 102:19089–19098.
- [Pundt et al., 1998] Pundt, I., J.-P., P., Phillips, C., and Lateltin, E. (1998). Upper limit of iodine oxide in the lower stratosphere. *J. Atm. Chem.*, 30:173–185.
- [Rattigan et al., 1996] Rattigan, O. V., Lary, D. J., Jones, R. L., and Cox, R. A. (1996). UV-visible absorption cross sections of gaseous Br₂O and HOBr. *J. Geophys. Res.*, 101:23021–23033.
- [Ravishankara, 1997] Ravishankara, A. (1997). Heterogenous and multiphase chemistry in the troposphere. *Science*, 276:1058–1064.
- [Renard et al., 1998] Renard, J., Pirre, M., Robert, C., and Huguenin, D. (1998). The possible detection of OBrO in the stratosphere. *Journal of Geophysical Research*, 103:25383–25395.
- [Richter, 1997] Richter, A. (1997). *Absorptionspektroskopische Messungen Stratosphaerischer Spurengase ueber Bremen, 53 N*. PhD thesis, University of Bremen. Cuvillier Verlag Goettingen, ISBN 3-89712-058-5.
- [Roedel, 1994] Roedel, W. (1994). *Physik unserer Atmosphäre*. Springer.
- [Roehl, 1997] Roehl, C. M. e. a. (1997). Temperature dependence of UV absorption cross sections and atmospheric implications of several alkyl iodides. *JGR*, 102:12819–12829.

- [Rozanov et al., 2000] Rozanov, A., Rozanov, V., and Burrows, J. (2000). A numerical radiative transfer model for a spherical planetary atmosphere: combined differential-integral approach involving the picard iterative approximation. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. accepted for publication.
- [Rozanov et al., 1997] Rozanov, V., Diebel, D., Spurr, R. J. D., and Burrows, J. P. (1997). GOME-TRAN: A radiative transfer model for the satellite project GOME - the plane parallel version. *J. Geophys. Res.*, 102:pp 16683.
- [Salawitch et al., 1993] Salawitch, R. J., Wofsy, S. C., Gottlieb, E. W., Lait, L. R., Newman, P. A., Schoeberl, M. R., Loewenstein, M., Podolske, J. R., Strahan, S. E., Proffitt, M. H., Webster, C. R., May, R. D., and Fahey, D. (1993). Chemical loss of ozone in the Arctic polar vortex in the winter of 1991-1992. *Science*, 261:1146–1149.
- [Sarkissian et al., 1995] Sarkissian, A., Roscoe, H. K., and Fish, D. J. (1995). Ozone measurements by zenith-sky spectrometers: An evaluation of errors in air-mass factors calculated by radiative transfer models. *J Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 54:471–480.
- [Schilling et al., 1999] Schilling, T., Luebken, F.-J., Wienhold, F., Hoor, P., and Fischer, H. (1999). TDLAS Trace Gas Measurements within Mountain Waves over Northern Scandinavia during the POLSTAR Campaign in early 1997. *Geophysical Research Letters*, 26:303–306.
- [Schlieter et al., 2000] Schlieter, S., Bruns, M., Mueller, R., Richter, A., and Wittrock, F. (2000). Measurement and modelling of nitrate radical slant columns at high latitudes. In *Stratospheric ozone 1999*, Air pollution research report 73, pages 695–698. European Commission.
- [Schulz et al., 2000] Schulz, A., et al., and et al. (2000). Match observations in the arctic winter 1996/97: High stratospheric ozone loss rates correlate with low stratospheric temperatures deep inside the polar vortex. *Geophysical Research Letters*, pages 205–208.
- [Sinnhuber, 1999] Sinnhuber, B.-M. (1999). *Variability of the Arctic ozone layer: Analysis and interpretation of ground based millimeter wave measurements*. PhD thesis, University of Bremen. Vertrieb durch: Buchhandlung Karl Kamloth, Postfach 104340, 28203 Bremen.
- [Sinnhuber et al., 1999] Sinnhuber, B.-M., Mueller, R., Langer, J., Bovensmann, H., Eyring, V., Klein, U., Trentmann, J., Burrows, J., and Kuenzi, K. (1999). Interpretation of mid-stratospheric arctic ozone measurements using a photochemical box-model. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 34:281–290.
- [Slusser et al., 1996] Slusser, J., Hammond, K., Kylling, A., Stammes, K., Perliski, L., Dahlback, A., Anderson, D., and DeMajistre, R. (1996). Comparison of air mass computations. *Journal of Geophysical Research*, 101:9315–9321.
- [Solomon et al., 1994] Solomon, S., Garcia, R. R., and Ravishankara, A. R. (1994). On the role of iodine in ozone depletion. *J. Geophys. Res.*, 99:20491–20499.
- [Sparling et al., 1995] Sparling, L., Schoeberl, M., Douglass, A., Weaver, C., Newman, P., and Lait, L. (1995). Trajectory modeling of emissions from lower stratospheric aircraft. *Journal of Geophysical Research*, 100.
- [Swinbank and O'Neill, 1994] Swinbank, R. and O'Neill, A. (1994). A stratosphere-troposphere data assimilation system. *Mon. Weather Rev.*, 122, 122:686–702.

- [Thomason et al., 1997] Thomason, L., Poole, L., and Deshler, T. (1997). A global climatology of stratospheric aerosol surfaces area density deduced from stratospheric aerosol and gas experiment ii measurements:1984-1994. *Journal of Geophysical Research*, 102:8967–8976.
- [Toon et al., 1990] Toon, O., Browell, E., Kinne, S., and Jordan, J. (1990). An analysis of lidar observations of polar stratospheric clouds. *Geophysical Research Letters*, 17:393–396.
- [Toon et al., 1986] Toon, O. B., Hamill, P., Turco, R., and Pinto, J. (1986). Condensation of HNO₃ and HCl in the winter polar stratospheres. *Geophys. Res. Lett.*, 13:1284–1287.
- [Trentmann, 1997] Trentmann, J. (1997). Entwicklung eines photochemischen Atmosphaerenmodells. Master's thesis, Institute of Environmental Physics, University of Bremen.
- [Troe, 1983] Troe, J. (1983). Specific rate constants k(e,j) for unimolecular bond fissions. *Journal of Computational Physics*, 79.
- [Turco et al., 1989] Turco, R., Toon, O., and Hamill, P. (1989). Heterogenous physicochemistry of the polar ozone hole. *Journal of Geophysical Research*, 94:16493–16510.
- [Turco et al., 1982] Turco, R., Whitten, R., and Toon, O. (1982). Stratospheric aerosols: Observation and theory. *Review of Geophysics and Space Phys.*, 20:233–279.
- [Waschewsky and Abbatt, 1999] Waschewsky, G. and Abbatt, J. (1999). HOBr in Sulfuric Acid Solutions: Solubility and Reaction with HCl as a Function of Temperature and Concentration. *Journal of Physical Chemistry*, 103:5321–5320.
- [Waupen et al., 1997] Waupen, W., Bintanja, R., and Velthoven, P. (1997). On the magnitude of transport out of the antarctic polar vortex. *Journal of Geophysical Research*, 102:1229–1238.
- [Wayne, 1991] Wayne, R. P. (1991). *Chemistry of the atmosphere*. Oxford University Press.
- [Wennberg et al., 1997] Wennberg, P., Brault, J., Hanisco, T., Salawitch, R., and Mount, G. (1997). The atmospheric column abundance of IO: Implications for stratospheric ozone. *Journal of Geophysical Research*, 102:8887–8898.
- [Wittrock et al., 1995] Wittrock, F., Eisinger, M., Ladstätter-Weißenmayer, A., Richter, A., and Burrows, J. P. (1995). Ground based UV/vis measurements of O₃, NO₂, BrO, and OClO and IO over Ny ålesund (78°N). In *Proceedings of the Third European Workshop, Schliersee 1995*.
- [Wittrock et al., 2000] Wittrock, F., Mueller, R., Richter, A., Bovensmann, H., and Burrows, J. (2000). Measurements of iodine monoxide (io) above spitzbergen. *Geophysical Research Letters*, 27:1471–1474.
- [Woyke, 1998] Woyke, T. (1998). *In-Situ Messung von Halogenoxiden in der polaren Stratosphaere: Untersuchungen zur Ozonchemie im Winter 1994/95*. PhD thesis, FZJ. zu beziehen durch: FZJ - Zentralbibliothek, D-52425 Juelich.

Tabellenverzeichnis

7.1	Die Eigenschaften der Strahlungstransfermodelle im Überblick	57
7.2	Der Effekt der sphärischen Berechnung auf die SCD	67
8.1	Die für die Modellrechnungen verwendeten Reaktionen der Iodchemie	72
8.2	Tabellarischer Überblick über die IO-DSCD-Messungen	75

Abbildungsverzeichnis

2.1	Idealisierter Temperaturverlauf mit der Höhe und die damit assoziierte Einteilung der Atmosphäre.	8
2.2	Schematische Darstellung der Chloraktivierung in der Arktis (links) und Antarktis (rechts).	16
2.3	Schematische Darstellung der Bildung von PSC	18
4.1	Aktinischer Fluß in den Schumann-Runge Banden von O ₂	29
4.2	Einfluß der Brechung auf die Photolysefrequenzen der Substanzen NO ₃ , OCIO und HNO ₃ . Quelle: J.Trentmann	30
4.3	OFP-Modellvergleich I	37
4.4	OFP-Modellvergleich II	38
5.1	Die RAM-Ozonmessungen für die Periode 1995 und 1997	40
5.2	RAM - Veranschaulichung der durchgeführten Rechnungen	41
5.3	Vergleich der RAM-Ozonmessungen mit den Modellrechnungen	42
5.4	Der Einfluß unterschiedlicher O ₃ -Initialisierungen auf die Modellrechnungen	43
5.5	Zeitliche Ozonänderung in Abhängigkeit vom SZW	44
6.1	Darstellung der unterschiedlichen Lichtwege für Zenith-Sky-Bodengeometrie und Nadir-Satellitengeometrie	48
6.2	Illustration der schräge Säulen Geometrie	49
6.3	Schematische Darstellung der Zuordnung der Absorberkonzentration	53
6.4	Schematische Darstellung des Programmablaufs der SLACO Standardversion für DOAS-Sonnenmessungen.	55
7.1	Effekt der Mehrfachstreuung, stratosphärische Absorber	62
7.2	Typische Profilform bei tiefen Temperaturen um 197 Kelvin in polaren Regionen,	63
7.3	Der Effekt der Mehrfachstreuung auf die berechneten SCD bei Berücksichtigung troposphärischer NO ₂ Anteile	64
7.4	Der Effekt der Mehrfachstreuung auf die berechneten SCD bei Berücksichtigung troposphärischer BrO Anteile	65
7.5	Vergleich zwischen nicht-sphärischen und sphärischer Berechnung der SCD	66
7.6	Effekt der Brechung auf die SCD	67
7.7	Effekt der Brechnung auf die DSCD mit troposphärischen Absorbern	68
8.1	Beispiel eines IO-DOAS-Fit	71
8.2	Vergleich zwischen modellierten und gemessenen IO-DSCD, 23.02.97	72
8.3	Vergleich zwischen modellierten und gemessenen IO-DSCD, 11-13.03.97	73
8.4	Modellierte DSCD für troposphärisches IO	74

8.5	O ₃ und ClO für das Winter-Szenario 94/95	77
9.1	Dominanten Mechanismen der Bildung und des Abbaus von BrONO ₂ und HOBr in der Gasphase.	80
9.2	Einfluß der Bromnitrathydrolyse (BrONO ₂ +H ₂ O) bei typischen Bedingungen in mittleren Breiten	81
9.3	Überblick über die heterogene Bromchemie	82
9.4	Vergleich der Modellrechnungen mit den BrO-DOAS-Bodendaten für Ny-Alesund, JPL97	83
9.5	Vergleich der Modellrechnungen mit den BrO-DOAS-Bodendaten für Bremen, JPL97	83
9.6	Effekt der erhöhten HOBr-Photolyse auf die BrO Konzentration in der Dämmerung	85
9.7	Die Auswirkung der neuen Parametrisierung auf die Reaktionswahrscheinlichkeit der Bromnitrathydrolyse	86
9.8	Die Auswirkung der erhöhten Reaktionswahrscheinlichkeit der Bromnitrathydrolyse auf die Brompartitionierung	86
9.9	Vergleich der Modellrechnungen mit den BrO DOAS-Bodendaten für Bremen. JPL00 changes	87
9.10	Vergleich der Modellrechnungen mit den BrO DOAS-Bodendaten für Ny-Alesund. "JPL00 changes"	87
9.11	Effekt von enh GR1 GR2 auf die modellierten DSCD	88
9.12	Vergleich der Modellrechnungen mit den BrO-DOAS-Bodendaten für Ny-Alesund (19.03.97) oben und Bremen (04.03.97) unten mit den Änderungen GR1 und GR2, sowie mit enh. HR3 in Bremen	89
9.13	Effekt verringerter NO ₂ Konzentrationen und erhöhter Br _y Konzentrationen auf die modellierten DSCD in Bremen (04.03.97). Der "enhancement factor" ergibt sich aus dem Quotienten der modellierten DSCD mit und ohne Änderung der NO ₂ - bzw. Br _y Konzentration	90
9.14	Vergleich der Modellrechnungen mit GOME-Daten, stratosphärische Profile	91
9.15	Vergleich der Modellrechnungen mit den GOME-Daten für Ny-Alesund bei Anwesenheit von troposphärischen BrO	92
9.16	Vergleich der Modellrechnungen mit den DOAS-Bodendaten für Ny-Alesund bei Anwesenheit von troposphärischen BrO	93
9.17	Vergleich der Modellrechnungen mit den DOAS-Bodendaten für Bremen. Mit und ohne troposphärischen Hintergrund	94
9.18	Vergleich der Modellrechnungen mit den DOAS Daten für Bremen den 10.03.97 und den 31.03.97	95
9.19	Effekt des gewählten Bezugswinkels	96
11.1	Vergleich der Modellrechnungen mit den Bodendaten, 21.03.97, JPL97	101
11.2	Vergleich der Modell-Rechnungen mit den DSCD-Bodendaten, mit Troposphäre .	101
11.3	Vergleich der Profile mit und ohne Reaktion GR1 und GR2 für BrONO ₂ und BrO .	102