

**Ableitung von H₂O₂ aus MIPAS/ENVISAT-
Beobachtungen und Untersuchung der Wirkung von
energetischen Teilchen auf den chemischen Zustand
der mittleren Atmosphäre**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
der Fakultät für Physik des
Karlsruher Instituts für Technologie

genehmigte

DISSERTATION

von

Stefan Versick
aus Heidelberg

Tag der mündlichen Prüfung:	9. Juli 2010
Referent:	Prof. Dr. Herbert Fischer
Korreferent:	PD Dr. Thomas von Clarmann

Zusammenfassung

Im Laufe des 11-jährigen Sonnenfleckenzyklus sind bei stärkeren solaren Ausbrüchen die Flüsse höherenergetischer Protonen und Elektronen soweit erhöht, dass sie sich auch in der mittleren Atmosphäre auswirken. Man spricht dann von solaren Protonen Ereignissen (SPE) oder energetischem Elektronenniederschlag (energetic electron precipitation, EEP). Die damit verbundene Ionisation in der Atmosphäre führt zur Erhöhung der Konzentration von Spurengasen aus den ozonabbauenden Gasfamilien NO_x und HO_x . Während für Substanzen aus der NO_x -Familie zahlreiche Messungen von verschiedenen Instrumenten vorliegen, gibt es für Mitglieder der HO_x -Familie kaum Beobachtungen im Zusammenhang mit erhöhten Teilchenniederschlägen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde anhand von Spektren, die mit dem Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding (MIPAS) auf dem europäischen Satelliten EnviSat gewonnen wurden, untersucht, inwieweit HO_x -Erhöhungen bedingt durch energetischen Teilchenniederschlag (energetic particle precipitation, EEP) mit dem Gas H_2O_2 , welches an der Chemie von HO_x stark beteiligt ist, in Verbindung stehen. Hierfür wurde ein Auswerteansatz für H_2O_2 entwickelt. In visuell ausgewählten Spektralbereichen, in denen H_2O_2 eine möglichst starke spektrale Signatur, und andere Störgase eine möglichst schwache spektrale Signatur haben, wurden die berechneten spektralen Signaturen von H_2O_2 an die gemessenen Spektren angepasst und daraus Vertikalprofile von H_2O_2 abgeleitet. Es stellte sich heraus, dass es wegen hohen spektralen Rauschens im Vergleich zur spektralen Signatur von H_2O_2 in den MIPAS-Spektren nicht immer möglich ist, signifikante Einzelprofile zu gewinnen. Da die Profile im wesentlichen mit einem statistischen Fehler behaftet waren, konnte durch Mittelung ein statistisch signifikantes Signal erhalten werden. Es wurde weiterhin untersucht, inwieweit diese Ergebnisse mit dem Chemiemodell der mittleren Atmosphäre KASIMA modelliert werden können. Das entwickelte Auswerteverfahren wurde auf MIPAS-Daten, die zwischen 2002 und 2005 gewonnen wurden, angewandt. Ausserhalb der EPP-Ereignisse konnte ein Jahresgang in den Tropen mit den höchsten Werten bei Sonnenhöchststand und ein Tagesgang mit höheren Mischungsverhältnissen am Tag festgestellt werden. Dabei zeigte sich eine interannuale Variabilität, die auf das OH-Mischungsverhältnis zurückgeführt wurde. Während erhöhter Teilchenniederschläge zeigen KASIMA und die Messungen mit MIPAS deutliche Erhöhungen von H_2O_2 . Bei einer zeitlich und räumlichen guten Übereinstimmung kommt es jedoch zu deutlichen Unterschieden in den Absolutwerten. Mögliche Ursachen wurden sowohl in den Modellreaktionsraten, dem Auswerteansatz, als auch in den Ionisationsraten gesucht. Längerfristige Effekte der Teilchenniederschläge auf die HO_x -Chemie, sowie Effekte einer verbesserten Parametrisierung der HNO_3 -Bildung durch Wasserclusterionen, werden gezeigt.

Abstract

During the 11-year solar sunspot cycle the fluxes of highenergetic solar protons and electrons are elevated (EPP). When these hit on Earth's atmosphere and cause changes in the middle atmosphere one speaks of solar proton events (SPE) or energetic electron precipitation (EEP). This leads to ionisation in the atmosphere, which results in the production of the ozone-destroying gas families NO_x and HO_x . While there are numerous measurements of NO_x with different instruments, there are only few observations of HO_x in connection with particle precipitation. Within the scope of this work it was examined on the basis of the spectra which were recorded with the Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding (MIPAS) on the European satellite Envisat to what extent HO_x -increases caused by EPPs are connected with the gas H_2O_2 which is strongly involved in the chemistry of HO_x . Therefore a retrieval approach to get H_2O_2 from these spectra was developed. In visually chosen spectral analysis windows in which H_2O_2 has a strong spectral signature, and other spurious gases have a rather weak spectral signature, the calculated spectral signatures from H_2O_2 were fitted to the measured spectra and vertical profiles from H_2O_2 were derived. Due to high spectral noise in the MIPAS spectra in comparison to the spectral signature of H_2O_2 it was not always possible to retrieve significant single profiles. Because the profile uncertainty is statistically distributed, the profiles could be averaged to make the statistical error smaller. Now the averages differ significantly of each other. It was investigated, to what extent these results could be reproduced with the chemical model of the middle atmosphere KASIMA. The developed retrieval approach was applied to MIPAS data between 2002 and 2005. Beyond the EPP events the annual cycle in the tropics was investigated. Highest volume mixing ratios were reached during highest solar angles during equinox. Mixing ratios were higher during day than during night. An interannual variation connected to OH volume mixing ratios was seen. During EPPs KASIMA and the measurements with MIPAS clearly show higher volume mixing ratios of H_2O_2 . Spatial and temporal distribution are in good agreement between KASIMA and MIPAS, but there are differences in the absolute values. Possible causes were investigated with the model. Errors in the retrieval as well as in the ionisationsrates also could cause this differences. Longterm effects of EPPs on the chemistry of HO_x , as well as effects of an improved parametrisation for HNO_3 formation by water cluster ions, are shown.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. MIPAS/Envisat	5
2.1. Messgeometrie	5
2.2. Messprinzip	6
2.3. Wissenschaftliche Arbeiten	8
3. Strahlungsübertragung und Retrievaltheorie	11
3.1. Datenprozessierung	11
3.2. Strahlungsübertragung in der Atmosphäre	13
3.3. Retrievaltheorie	15
3.4. Fehlerabschätzung	17
4. KASIMA	21
4.1. Allgemeine Beschreibung	21
4.2. Berechnung der Reaktionsraten	22
4.3. Das Transportschema	24
5. Teilchenniederschläge in der Atmosphäre	25
5.1. Protonen	25
5.2. Elektronen	29
5.3. Galaktische kosmische Strahlung	30
5.4. Wechselwirkungen in der Atmosphäre	31
5.5. Untersuchte SPEs	35
6. H₂O₂ Retrieval	39
6.1. Spektrum	39
6.2. Auswerteanatz	40
6.3. Spektren mit spezifizierter spektraler Auflösung (FR)	43
6.4. Spektren mit reduzierter spektraler Auflösung (RR)	56
6.5. Zusammenfassung	58
7. MIPAS Retrieval im Vergleich mit KASIMA-Modellrechnungen	61
7.1. Auswirkungen der Anwendung des Averaging Kernels	62

7.2.	Vergleich des kompletten Datensatzes	63
7.3.	Jahreszeitliche Änderungen und interannuale Differenzen	67
7.4.	Sensitivitätsstudien mit KASIMA	71
7.5.	Tagesgang	82
7.6.	Zonale Verteilung	87
7.7.	Transport in den Tropen von H_2O_2	89
7.8.	Vergleich in den Polargebieten	90
7.9.	Vergleich für das SPE im Oktober/November 2003	93
7.10.	Vergleich für das SPE im Januar 2005	102
7.11.	Vergleich während Elektronenniederschlägen	107
8.	Langzeiteffekte auf HOx durch Teilchenniederschläge	109
8.1.	Effekte durch das SPE 2003	109
8.2.	Effekte durch EEPs	111
8.3.	Effekte durch galaktische kosmische Strahlung	113
9.	Neue Parametrisierung für den Aufbau von HNO_3 durch Wasserclusterionen	115
9.1.	Die Parametrisierung	115
9.2.	Ergebnisse für HNO_3 und N_2O_5	116
10.	Schlussbetrachtung	119
A.	Reaktionen in KASIMA	133
B.	MIPAS Messmodi	141

1. Einleitung

Die Atmosphäre der Erde unterliegt ständigen Veränderungen. Eine dieser Änderungen ist der anthropogene Klimawandel, der durch die Aktivitäten der Menschheit hervorgerufen wird (IPCC Core Writing Team, Pachauri, R.K und Reisinger, A. (2007)). Zusätzlich gibt es noch den natürlichen Klimawandel. Einer der stärksten Einflussfaktoren für diese Änderungen sind die Bahnbewegungen der Erde um die Sonne. Langfristige Änderungen dieser Bahnbewegungen sind für den Wechsel zwischen Eis- und Warmzeiten verantwortlich (Milankovitch (1969) und Martinson et al. (1987)). Ausserdem unterliegt die Größe der Solarkonstante und die spektrale Verteilung der solaren Strahlung selbst annähernd periodischen Schwankungen. Zum einen ist dies der relativ kurze, etwa 11-jährige Schwabezyklus, beziehungsweise der doppelt solange 22-jährige Halezyklus, zum anderen langfristige Zyklen. Auch diese Sonnenzyklen haben einen kleinen Einfluss auf das Erdklima (Lean et al. (1995)). In Zusammenhang mit den Sonnenzyklen stehen Teilchenniederschläge (energetic particle precipitation = EPP), die auf die Erde treffen. Dabei können hochenergetische Protonen oder Elektronen die Atmosphäre ionisieren und somit zu teils starken chemischen Änderungen in der mittleren und hohen Atmosphäre führen. Dabei entstehen reaktive Radikale. Eine dieser Änderungen ist die Bildung von N und NO, die zur Gasfamilie NO_x (= N + NO + NO₂ + NO₃) gehören. Dieser Einfluss wurde bereits in zahlreichen Arbeiten untersucht. Als erstes machten Crutzen et al. (1975) darauf aufmerksam. Weitere Arbeiten dazu gibt es z.B. von Vitt und Jackman (1996), Zadorozhny et al. (1994), Seppälä et al. (2007), Rusch et al. (1981). Hierbei wurde ein starker Ozonabbau vor allem während Solaren Protonen Ereignissen (SPE) beobachtet. Diese chemischen Änderungen führen zu Änderungen in den Heizraten und somit zu Änderungen in der Temperaturverteilung (Roble et al. (1987)). Dies führt zu Änderungen in der atmosphärischen Zirkulation (Jackman et al. (2007)). In den polaren Wintern kommt es zu starkem Abwärtstransport, so dass das ursprünglich in der Mesosphäre entstandene NO_x bis in die untere Stratosphäre transportiert wird (Jackman et al. (2007)). Funke et al. (2005) untersuchten diesen Effekt während Elektronenniederschlägen (energetic electron precipitation = EEP). Teilweise wurde so ein Einfluss auf das troposphärische Klima durch Teilchenniederschlägen im Modell festgestellt (Rozañov et al. (2005)). Teilchenniederschläge führen also zu einem natürlichen Klimawandel. Die gemachten Untersuchungen sollen helfen, anthropogene von natürlichen Einflüssen auf das Klima zu unterscheiden.

Arbeiten zu HO_x ($= \text{H} + \text{OH} + \text{HO}_2$) gibt es weitaus seltener. Es ist schon lange bekannt, dass auch HO_x Ozon abbaut (Bates und Nicolet (1965)). Von daher sollte es ebenfalls eine wichtige Rolle spielen. OH, das zu HO_x gehört, ist eines der wichtigsten Radikale in der Atmosphäre. Der größte Unterschied von HO_x zu NO_x liegt in der wesentlich kürzeren Lebensdauer von HO_x . Hauptgrund für deutlich weniger Arbeiten ist die relativ schlechte globale Messbarkeit. Es gibt zahlreiche lokale Messungen mit zum Beispiel Raketen oder Ballons; globale Satellitenmessungen gab es jedoch lange Zeit nicht. Dies änderte sich erst 2005 mit dem Mikrowellenspektrometer MLS (Microwave Limb Sounder) auf Aura. Dieser Satellit liefert globale Tag- und Nachtmessungen von OH und HO_2 (Pickett et al. (2006)). Zu Beginn der Messzeit von MLS fand im Januar 2005 auch gleich ein starkes Solares Protonen Ereignis statt. Während dieses Ereignisses wurde HO_x von Verronen et al. (2006) untersucht. Grundlagenarbeiten zu HO_x während SPEs anhand von Modelldaten gibt es beispielsweise von Solomon et al. (1981). Über das wichtige Bindeglied H_2O_2 in der HO_x -Chemie während eines SPEs gibt es nach Kenntnis des Autors zur Zeit keine Arbeit, die Messungen beinhaltet.

Eng verknüpft mit HO_x , und teilweise dazugezählt, ist das H_2O_2 Molekül. Es dient als Reservoirgas für HO_x . Auch von H_2O_2 gibt es nur wenige lokale oder zeitlich stark eingeschränkte Messungen (Flugzeugmessungen: Heikes et al. (1987), Gallagher et al. (1991); Ballonmessung: Chance et al. (1996)). Keiner der gängigen Satelliten, ausser MIPAS, misst dieses für die atmosphärische Chemie wichtige Gas sowohl global als auch tags und nachts. Eine erste Satellitendatenauswertung bezüglich H_2O_2 gab es von Papandrea et al. (2005). Dort wurden wie in dieser Arbeit MIPAS Spektren genutzt. Es herrschen noch Unsicherheiten, was den Tagesgang und Jahresgang von H_2O_2 angeht. Ein Ziel dieser Arbeit war die Bereitstellung eines globalen Datensatz von H_2O_2 , einer der Schlüsselsubstanzen während EPPs. Eine Auswertung der MIPAS-Spektren auf HO_x -Familienmitglieder war bislang nicht möglich, da deren spektrale Signaturen im Spektralbereich von MIPAS zu schwach sind.

Dieser erstellte globale Datensatz sollte in einem zweiten Schritt mit den Ergebnissen des Modells KASIMA verglichen werden und eventuelle Abweichungen geklärt, beziehungsweise wo möglich, beseitigt werden.

Längerfristige Auswirkungen von Teilchenniederschlägen auf die Gasfamilie HO_x sind vor allem durch galaktisch kosmische Strahlen zu erwarten. Diese variieren ihre Stärke in etwa mit dem 11-jährigen Schwabezyklus der Sonne. Ein Einfluss auf HNO_3 ist bereits bekannt (de Zafra und Smyshlyaev (2001)). Allerdings wird dort keine zeitliche Änderung der HNO_3 -Produktion durch diesen Mechanismus untersucht. Diese ist allerdings zu erwarten, da de Zafra und Smyshlyaev (2001) den Entstehungsprozess mit Wasserclusterionen beschreiben, die auch der Ausgangspunkt zur Bildung von HO_x durch Teilchenniederschläge sind. Ob SPEs oder EEPs einen

längerfristigen Einfluss auf die HO_x-Chemie haben, gilt es in dieser Arbeit zu klären.

In dieser Arbeit werden zunächst die Grundlagen zu MIPAS, dessen gemessene Spektren auf H₂O₂ untersucht wurden, in Kapitel 2 erläutert. Es folgen die Grundlagen der Strahlungsübertragungsgleichung und der Retrievaltheorie, ohne die es nicht möglich wäre, aus den gemessenen Spektren Spurengasprofile zu gewinnen. Im 4. Kapitel wird das verwendete atmosphärische Modell beschrieben. Kapitel 5 umfasst die Grundlagen und Theorie zu Teilchenniederschlägen in der Atmosphäre. Dort werden auch kurz die beiden untersuchten Solaren Protonen Ereignisse beschrieben.

Im 6. Kapitel wird speziell der letzten Endes verwendete Auswerteanatz für H₂O₂ erklärt. Hier wird auch auf die Fehler eingegangen und eine Größenabschätzung selbiger gegeben. Vor dem Beginn der eigentlichen Auswertung werden die wichtigsten chemischen Reaktionen von HO_x und H₂O₂ beschrieben.

Im Auswertungsteil ab Kapitel 8 werden zunächst die Messungen mit den modellierten Daten verglichen, wobei auch besonders auf Änderungen im Modell eingegangen wird. Anschliessend werden geographische Verteilung, Tagesgang, Jahresgang und Transport in den Tropen verglichen. Danach werden Vergleiche und Erkenntnisse über H₂O₂ in den Polarregionen gezeigt. Dort wird besonders auf Effekte während Teilchenniederschlägen eingegangen. Für das SPE im Januar 2005 wird zusätzlich noch ein Vergleich der Modelldaten mit OH und HO₂ Messungen von MLS/Aura präsentiert.

Die Betrachtung der Langzeiteffekte von Teilchenniederschlägen auf die Chemie von HO_x und H₂O₂ sowie der Auswirkung auf HNO₃ beschließen die Arbeit.

2. MIPAS/Envisat

Im März 2002 wurde der Environmental Satellite (Envisat) von der European Space Agency (ESA) gestartet. Envisat ist ein fortschrittlicher polumlaufender Erdbeobachtungssatellit, der Messungen von der Atmosphäre, Ozean, Land und Eis liefert. Dabei umrundet der Satellit die Erde in etwa 800 km Höhe in einem sonnensynchronen Orbit mit einer Umlaufzeit von etwa 101 Minuten. Die Inklination der Bahn beträgt dabei $98,55^\circ$. Die Zeit, bis der gleiche Orbit erneut durchflogen wird, beträgt 35 Tage. Zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Atmosphäre dient unter anderem das Michelson Interferometer für passive atmosphärische Sondierung (MIPAS) (Fischer und Oelhaf (1996), Fischer et al. (2008)). MIPAS misst Emissionsspektren im mittleren Infrarot in Horizontsondierung in der mittleren und oberen Atmosphäre. MIPAS misst dabei jeweils um etwa 10 Uhr und 22 Uhr Ortszeit. Aus den gemessenen Spektren werden Temperatur und Volumenmischungsverhältnis-Profile verschiedener Spurengase bestimmt. In dieser Arbeit werden aus von MIPAS gemessenen Spektren H_2O_2 -Profile abgeleitet. Im folgenden Kapitel werden die Messgeometrie, das Messgerät und die Prozessierungskette kurz erläutert.

2.1. Messgeometrie

Das Messinstrument MIPAS misst in der sogenannten Horizontsondierungsgeometrie, das heißt es blickt tangential an der Erdkugel vorbei durch die Atmosphäre. Gemessen wird die entlang des Sehstrahls emittierte Strahldichte. Der Strahl durchdringt dabei mehrere Atmosphärenschichten. Der erdoberflächennächste Punkt des Sehstrahls ist die sogenannte Tangentenhöhe. In der ersten Messphase von MIPAS bis April 2004 begann die Messung im Standardmodus in einer Tangentenhöhe von 68 km. Die Messung verläuft dann über die Höhen 60, 52, 47 und 42 km und ab da in Schritten von 3 km abwärts bis zu einer Höhe von 6 km, so daß sich bei einer gesamten Horizontsondierungssequenz 17 Tangentenhöhen ergeben. Zwischen zwei Horizontsondierungen vergehen insgesamt etwa 81 Sekunden. Der Subsatellitenpunkt auf der Erde bewegt sich in dieser Zeit um etwa 500 km. Zwei aufeinander folgende Orbits haben am Äquator etwa einen Abstand von 2800 km. Nach 3 Tagen wird die räumliche Lage der Orbits näherungsweise reproduziert.

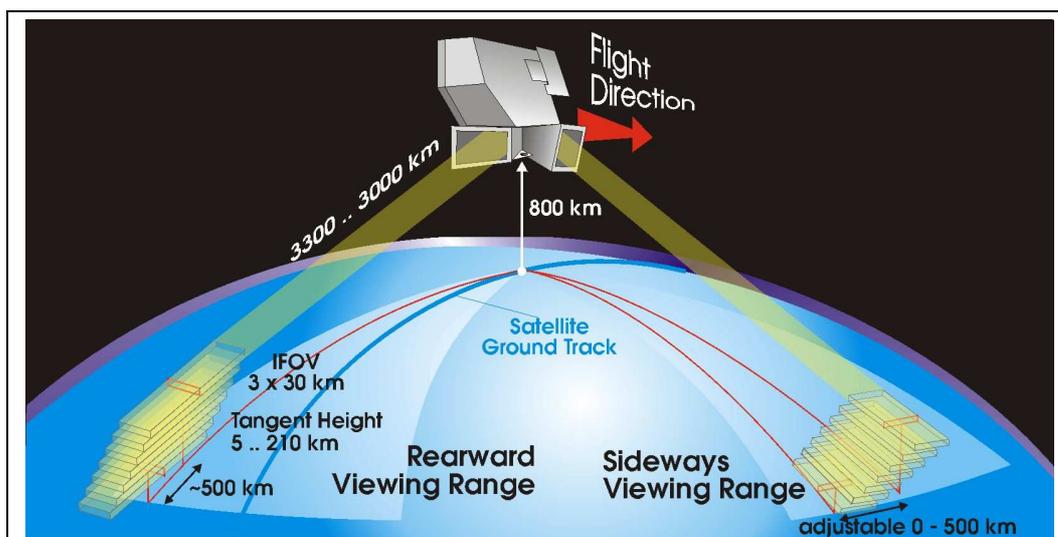


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung der MIPAS-Beobachtungsgeometrie und der Rückwärts- und Seitwärtssichtbereiche (Quelle: ESA)

MIPAS misst nicht nur die Strahlung direkt entlang des Strahls, sondern die Strahlung die aus einem bestimmten Raumwinkel auf den Detektor trifft. Am Tangentenpunkt einer Höhe entspricht der Öffnungswinkel einer Höhe von etwa 3 km und einer Breite von 30 km. Durch einen kleinen vertikalen Öffnungswinkel (Gesichtsfeld (engl. Field-of-View (FOV))) wird eine gute vertikale Höhenauflösung erreicht, durch einen größeren horizontalen Öffnungswinkel trifft mehr Strahlung am Detektor ein, was das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verbessert. Der maximale Fehler, der bei der Bestimmung der Tangentenhöhe am Tangentenpunkt aus den Lagedaten des Satellits gemacht wird, beträgt 1,8 km (Kiefer et al. (2007)). Im September 2004 wurden nach einem Defekt an MIPAS mehrere neue Messgeometrien eingeführt (siehe Anhang).

2.2. Messprinzip

MIPAS ist ein Michelson Interferometer für den spektralen Messbereich zwischen $4,15 \mu\text{m}$ (685 cm^{-1}) und $14,6 \mu\text{m}$ (2410 cm^{-1}) (Abb. 2.2). Abbildung 2.3 zeigt die prinzipielle Funktionsweise eines Michelson Interferometers. Auf der Abbildung tritt das Licht von links in das Interferometer ein. Dort trifft es zunächst auf einen Strahlteiler, wo der Strahl in zwei Teile aufgespalten wird. Ein Teil wird durch den Strahlteiler zu Spiegel 2 durchgelassen, der andere Teil wird zu Spiegel 1 reflektiert. Beide Strahlteile werden an diesen Spiegeln wieder zurück zum Strahlteiler geworfen. Dort wird der Strahl erneut in zwei Teile aufgespalten: Einer wird zurück zur Lichtquelle gelassen, der andere wird in Richtung des Detektors reflektiert. Zwei Teil-

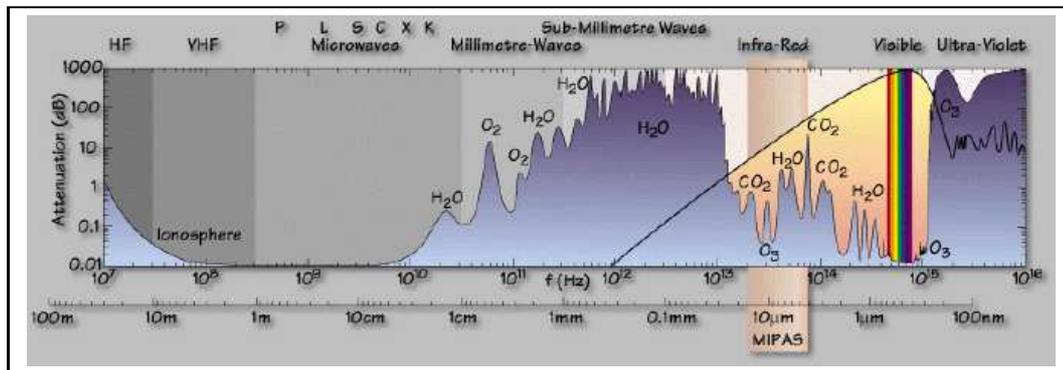


Abbildung 2.2.: Spektralbereich von MIPAS mit Spektrallinien einiger Spurengase (Quelle: ESA)

le des ursprünglichen Strahls erreichen den Detektor, einer von Spiegel 1, der durch den Strahlteiler durchgelassen wurde, und einer von Spiegel 2, der am Strahlteiler reflektiert wurde. Diese beiden Strahlen überlagern sich am Detektor. Es kann zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz kommen. Ob sich die beiden Strahlen verstärken oder abschwächen hängt vom Wegunterschied der Strahlen ab. Spiegel 2 ist bei einem Michelson Interferometer beweglich, so dass der Wegunterschied variabel ist. Bei MIPAS sind jedoch beide Spiegel beweglich, was aber nichts an der beschriebenen generellen Funktionsweise ändert. Steht Spiegel 2 so, dass der Weglängenunterschied der beiden Strahlen null ist, so spricht man vom Nulldurchgang (Zero Path Difference (ZPD)). Das Gegenteil davon heißt maximaler Weglängenunterschied (Maximum Path Difference (MPD)). Die Weglänge wird kontinuierlich zwischen ZPD und MPD variiert und es werden somit Interferenzerscheinungen erzeugt, die am Detektor als Intensitätsschwankungen zu sehen sind. Trägt man diese Intensitätsschwankungen gegen die Wegdifferenz auf, spricht man von einem Interferogramm, das spektrale Information enthält. Dieses Interferogramm kann anschließend mit Hilfe einer Fouriertransformation in den Wellenzahlraum überführt werden. Die erreichbare Auflösung eines Fouriertransformationspektrometers (FTS) wird durch die die MPD bestimmt:

$$\Delta\nu_{ideal} = \frac{1}{2 \cdot MPD}$$

Bei MIPAS beträgt die MPD 20 cm und die maximal erreichbare Auflösung damit $0,025 \text{ cm}^{-1}$. Die Beschränkung der Interferogramm-Messung auf den Bereich von $-MPD$ bis $+MPD$ entspricht der Multiplikation des im Prinzip unendlich ausgedehnten Interferogramms mit einer Stufenfunktion mit dem Wert 1 zwischen $-MPD$ und $+MPD$ und 0 außerhalb. Dies wird durch die Fouriertransformation zu einer Faltung des Spektrums mit der sinc-Funktion. Dadurch sind die Spektrallinien aufgeweitet und es tauchen unerwünschte Nebenmaxima auf. Um diese zu unterdrücken, wird das Spektrum mit einer Apodisierungsfunktion gefaltet. Bei MIPAS Spektren wird

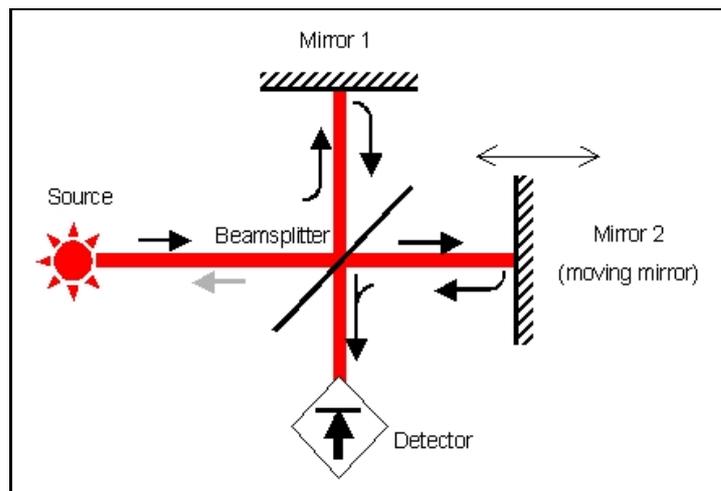


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung eines Michelson Interferometers (Quelle: ESA)

die Apodisierung nach Norton und Beer (1976) verwendet. Durch diese Apodisierung wird die tatsächlich erreichbare Auflösung herabgesetzt. Bei MIPAS beträgt die Auflösung nach Apodisation etwa $0,05 \text{ cm}^{-1}$.

2.3. Wissenschaftliche Arbeiten

MIPAS Spektren wurden bereits auf zahlreiche atmosphärische Größen ausgewertet. Als erstes wird eine möglichst genaue Tangentenhöhe und Temperatur benötigt, da davon alle weiteren zu bestimmenden Größen abhängen (von Clarmann et al. (2003)). Zu folgenden Spurengasen wurden bereits veröffentlichte Auswertungen vorgenommen: ClO Glatthor et al. (2004), ClONO₂ Höpfner et al. (2004), N₂O₅ Mengistu Tsidu et al. (2004), NO und NO₂ Funke et al. (2005), O₃ Gil-López et al. (2005) und Glatthor et al. (2006), HNO₃ Stiller et al. (2005), H₂O Milz et al. (2005), HOCl von Clarmann et al. (2006), HO₂NO₂ Stiller et al. (2007), HDO Steinwagner et al. (2007), CO Funke et al. (2007), PAN und C₂H₂ Glatthor et al. (2007), C₂H₆ von Clarmann et al. (2007), H₂CO Steck et al. (2008), SF₆ Stiller et al. (2008), CFC – 11 Hoffmann et al. (2008), BrONO₂ Höpfner et al. (2009), HCN Glatthor et al. (2009) und HCOOH Grutter et al. (2010). Einige dieser Gase wie zum Beispiel NO oder CO konnten in der Mesosphäre gemessen werden, andere (z.B.: HCN, C₂H₆) hingegen in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre.

Neben Spurengasen konnten auch Partikel in der Atmosphäre gemessen werden (Höpfner et al. (2006)). Eine Auswertung zu Cirruswolken erfolgte in (Mendrok et al. (2007)). Die meisten dieser Messungen wurden mit anderen Messungen verglichen und validiert (z.B.: Wang et al. (2007) oder Wetzels et al. (2007)). Für die

meisten Spurengase wurde eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den MIPAS Profilen und den Profilen aus anderen Messungen festgestellt.

Daneben gibt es auch bereits zahlreiche Untersuchungen mithilfe von MIPAS zu SPEs. In von Clarmann et al. (2005) wird nachgewiesen, dass die HO_x und Chlorchemie während des SPEs gestört ist. Eine Untersuchung auf Störungen in NO_x und O₃ erfolgte in López-Puertas et al. (2005). Eine Untersuchung zu Auswirkungen auf HNO₃, N₂O₅ und ClONO₂ wurden in López-Puertas et al. (2005) untersucht. Eine Erhöhung von N₂O konnte durch Funke et al. (2008) festgestellt werden.

Eine Untersuchung von vertikalen Transportprozessen ist mit MIPAS ebenfalls möglich (Funke et al. (2005)).

3. Strahlungsübertragung und Retrievaltheorie

In diesem Kapitel wird die Theorie der Strahlungsübertragung in der Atmosphäre beschrieben. Anschließend wird gezeigt, wie mit Hilfe der Retrievaltheorie aus den gemessenen Strahldichten Vertikalprofile ermittelt werden. Dies sind die mathematischen Grundlagen zur Bestimmung der H_2O_2 -Profile.

3.1. Datenprozessierung

Um aus der eigentlichen Messung mit MIPAS atmosphärische Spurengasprofile zu gewinnen, bedarf es zunächst mehrerer Prozessierungsschritte.

Am Anfang stehen die Level-0-Daten. Hierbei handelt es sich um zeitlich geordnete Rohdaten. Es werden fehlende oder fehlerbehaftete Daten identifiziert und von der weiteren Prozessierung ausgeschlossen. Nach der Komprimierung der Daten werden diese vom Satelliten zum Boden gesendet.

Dort werden aus den Level-0-Daten zunächst Level-1a-Daten gewonnen. Diese sind völlig rekonstruierte Interferogramme. Diese werden in der Level-1b-Prozessierung durch Fourier-Transformation und Kalibration zu kalibrierten Emissionsspektren (Kleinert et al. (2007)). Dies sind die Ausgangsdaten für die Level-2-Prozessierung.

Als Level-2-Daten werden die berechneten Vertikalprofile von Druck, Temperatur sowie von den Mischungsverhältnissen der Spurengase bezeichnet. Es gibt für MIPAS mehrere unterschiedliche Level-2-Daten, die mit verschiedenen Prozessoren gewonnen werden. Für diese Arbeit wurde auf den IMK Retrievalprozessor (Abb. 3.1) zurückgegriffen. Als Eingangsdaten werden die von der ESA zur Verfügung gestellten Level-1b Daten verwendet.

Der Kern dieses Prozessors wird durch RCP (Retrieval Control Program) gesteuert. Er besteht aus dem Strahlungsübertragungsalgorithmus KOPRA (Karlsruhe Optimized and Precise Radiative transfer Algorithm) (Stiller (2000)) und dem Inversionsalgorithmus INVERS. Mit denen in den folgenden Unterkapiteln dargestellten Retrievalgleichungen werden aus den gemessenen Spektren Vertikalprofile inklusive Fehleranalyse, Averaging Kernel, vertikaler Auflösung und vielem mehr gewonnen.

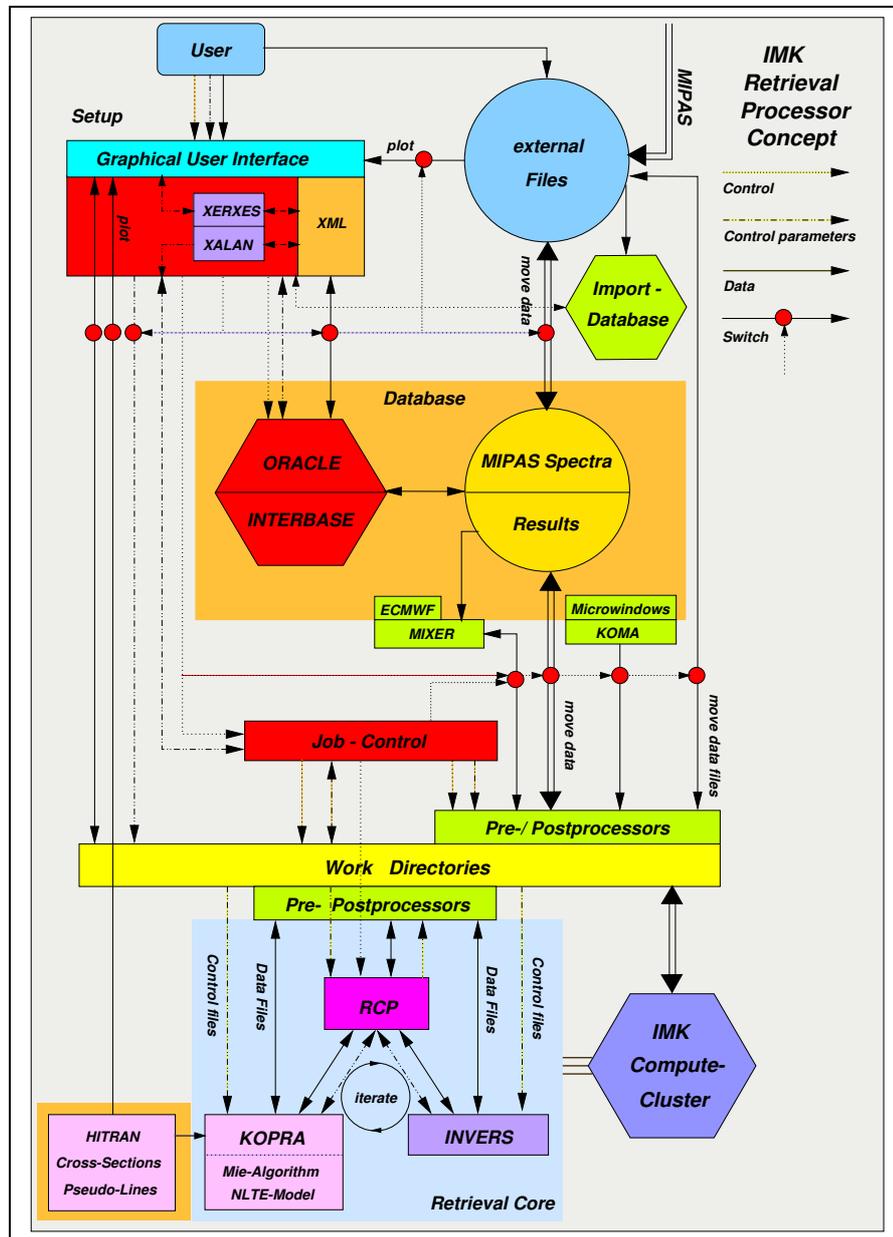


Abbildung 3.1.: Der IMK-Retrievalprozessor (Quelle: <http://www-imk.fzk.de/asf/ame/Prozessor/Processor.html>)

3.2. Strahlungsübertragung in der Atmosphäre

Die Grundlagen der atmosphärischen Strahlungsübertragung gehen auf Chandrasekhar (1960) zurück. Für die Änderung der Strahlung durch Extinktion dI_ν entlang eines Wegstückes ds durch die Atmosphäre gilt (Liou (1980)):

$$dI_\nu = -k_\nu \rho I_\nu ds \quad (3.1)$$

mit der Wellenzahl ν , der spektralen Strahldichte I_ν in $\text{nW}/(\text{cm}^2 \text{ sr cm}^{-1})$, der Absorberdichte ρ in $\text{Moleküle}/\text{cm}^3$, dem Extinktionskoeffizienten k_ν in $\text{cm}^2/\text{Molekül}$ und der Weglänge ds in cm . Neben der Extinktion in der Schicht muss auch die Emission berücksichtigt werden. In Abbildung 3.2 ist dies schematisch dargestellt. Die Emission hängt dabei von der Temperatur T ab. Befindet sich die Schicht im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht (LTE), dann ist die emittierte Strahldichte $B(\nu, T)$ durch die Planck-Funktion gegeben:

$$B(\nu, T) = \frac{2hc^2\nu^3}{\exp(\frac{hc\nu}{k_B T}) - 1} \quad (3.2)$$

mit der Planckschen Konstante h , der Boltzmann-Konstante k_B und der Lichtgeschwindigkeit c . Analog zu Gleichung 3.1 ergibt sich damit für die gesamte Strahlungsübertragung in differentieller Form:

$$dI_\nu = (-I_\nu + B(\nu, T))k_\nu \rho ds \quad (3.3)$$

Gleichung 3.3 wird auch Schwarzschild-Gleichung genannt. Im Infraroten reicht es meist aus, wenn bei der Extinktion nur die Absorption berücksichtigt wird, da die Streuung wegen der starken Wellenlängenabhängigkeit des Streukoeffizienten vernachlässigt werden kann. Um auf den Strahlungstransfer in integraler Form zu kommen, muss Gleichung 3.3 zwischen s_0 und s_1 integriert werden:

$$I_\nu(s_1) = I_\nu(s_0)\tau_\nu(s_0, s_1) + \int_{s_0}^{s_1} B(\nu, T(s))k(\nu, s)\rho(s)\tau(\nu, s, s_1)ds \quad (3.4)$$

mit der Transmission $\tau(\nu, s, s_1)$ zwischen s und s_1 :

$$\tau(\nu, s, s_1) = \exp\left(-\int_s^{s_1} k(\nu, s)\rho(s)ds\right) \quad (3.5)$$

Nun wird von der bisherigen allgemeinen Betrachtungsweise des Strahlungstransfers zur speziellen Formulierung für die Horizontsondierung übergegangen. Außerdem wird von der kontinuierlichen Darstellung zur diskreten übergegangen. Die Atmosphäre wird dabei in nahezu kugelsymmetrische und homogene Schichten um die

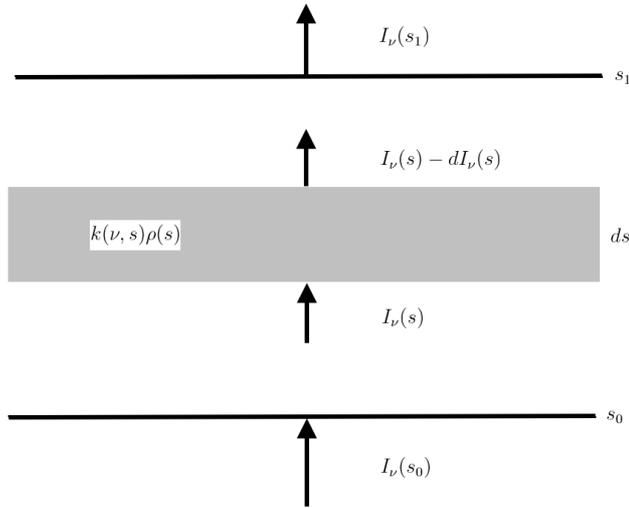


Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung der Strahlungsübertragung in einem Wegsegment ds

Erde eingeteilt. Dabei durchdringt die Strahlung die Wegsegmente in den einzelnen Schichten (Abb. 3.2). Beim Messgerät kommt aus einer Tangentenhöhe dabei folgende Strahlung an:

$$I(\nu) = \sum_{i=1}^N [(1 - \tau_i(\nu))B(T_i, \nu) \prod_{k=i+1}^N \tau_k] \quad (3.6)$$

i ist dabei der Index für das Wegsegment und τ die Transmission auf einem Wegsegment mit (Höpfner et al. (1998)):

$$\tau_i(\nu) = \exp\left(-\sum_{g=1}^G k_{ig}(\nu)u_{ig}\right) \quad (3.7)$$

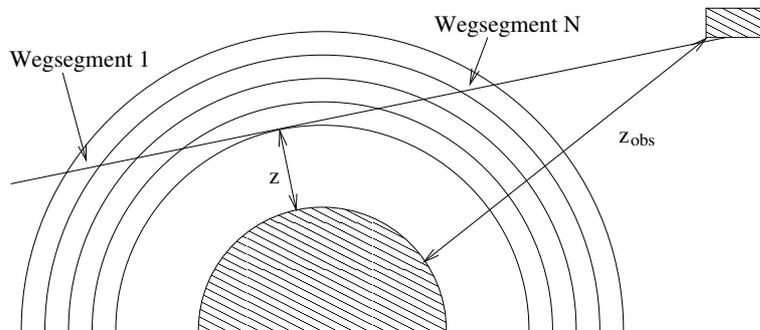


Abbildung 3.3.: Schematischer Strahlungsverlauf bei einer Horizontsondierung

Dabei ist k_{ig} der Absorptionskoeffizient und u_{ig} der Säulengehalt des Gas g im Wegsegment i . Diese Gleichungen, um die Berücksichtigung von NLTE (nichtthermo-

dynamisches Gleichgewicht), Streuung, Horizontalgradienten und ellipsoidalen Atmosphärenschichten erweitert, finden sich im Vorwärtsmodell des Level-2 off-line Prozessors wieder (Höpfner et al. (1998)). Bei gegebenen Profilen kann man damit die Strahldichte ausrechnen. Dies bezeichnet man als Vorwärtsmodell. Ausführliche Darstellungen der Strahlungsübertragung finden sich zum Beispiel in Liou (1980) und Zdunkowski et al. (2007).

Innerhalb des Auswerteverfahrens für MIPAS-Spektren, das am IMK verwendet wird, werden diese Vorwärtsrechnungen mit KOPRA (The Karlsruhe Optimized and Precise Radiative transfer Algorithm) durchgeführt (Stiller (2000)). KOPRA berücksichtigt alle wesentlichen physikalischen Effekte, die von der Troposphäre bis zur Thermosphäre auftreten. Die instrumentelle Antwortfunktion kann für zahlreiche Instrumente (z.B. MIPAS) modelliert werden. Zu den physikalischen Effekten gehören die Erstellung eines geophysikalischen Modells und die Schichteinteilung der Atmosphäre, die Modellierung des gekrümmten Sehstrahls durch die Atmosphäre, die Berechnung der Absorptionskoeffizienten auf einem optimierten Frequenzgitter, die Behandlung von "line-mixing", die Berücksichtigung der Absorption und Emission durch schwere Moleküle, die Berücksichtigung von von Absorptions-, Extinktions- und Emissions-Kontinua durch gasförmige und feste Teilchen in der Atmosphäre, und die Integration der Strahlungsübertragungsgleichung längs des Sehstrahls durch die Atmosphäre einschließlich der Berücksichtigung des Effektes durch das Zusammenbrechen des lokalen thermodynamischen Gleichgewichts (NLTE) (Stiller (2000)).

3.3. Retrievaltheorie

Für die Berechnung von Konzentrationsprofilen besteht die umgekehrte Aufgabenstellung. Das Instrument misst die ankommende Strahlung. Um aus den gemessenen Strahldichtewerten aus verschiedenen Höhen ein Vertikalprofil einer atmosphärischen Größe bestimmen zu können, bedarf es der Retrievaltheorie. In diesem Kapitel wird folgende Konvention für die Schreibweise verwendet: kleine Buchstaben sind Skalare, kleine fettgedruckte Buchstaben sind Vektoren und große fettgedruckte Buchstaben sind Matrizen. Eine ausführliche Beschreibung der Retrievaltheorie befindet sich in von Clarmann (2003) und Rodgers (2000).

Der atmosphärische Zustand \mathbf{x} kann aus der Messung $\mathbf{y}_{\text{Messung}}$ nur unter Verwendung eines Vorwärtsmodell \mathbf{f} bestimmt werden. Der Messvektor $\mathbf{y}_{\text{Messung}}$ beinhaltet bei MIPAS ein Strahldichtespektrum. Es handelt sich dabei um einen m_{max} -dimensionalen Vektor. Neben der gesuchten Größe \mathbf{x} , mit der Dimension n_{max} , wird die Messung \mathbf{y} aber auch noch durch andere Parameter \mathbf{b} beeinflusst. Bei Berücksichtigung des Rauschfehlers ϵ_y ergibt sich:

$$\mathbf{y} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{b}) + \epsilon_y \quad (3.8)$$

Bei der Strahlungsübertragungsgleichung (SÜG) handelt es sich um ein nichtlineares Problem. Um sie lösen zu können, muss sie linearisiert werden. Hierfür wird die $m_{\max} \times n_{\max}$ -dimensionale Jacobimatrix \mathbf{K} benötigt:

$$\mathbf{K} = \frac{\partial \mathbf{y}}{\partial \mathbf{x}} = \nabla_{\mathbf{x}} \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{b}) \quad (3.9)$$

Damit erhält man für die linearisierte SÜG:

$$\mathbf{y} = \mathbf{f}(\mathbf{x}_i, \mathbf{b}) + \mathbf{K}_i(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) + \epsilon_{\mathbf{y}} \quad (3.10)$$

Das Subskript i steht hierbei für den besten vorhandenen Schätzwert. Da m_{\max} größer als n_{\max} ist, ist das Inversionsproblem überdeterminiert. Die Gleichung wird derart minimiert, dass die quadratische Norm der Differenz zwischen \mathbf{y} und $\mathbf{y}_{\text{Messung}}$, gewichtet mit der Inversen der Kovarianzmatrix der Messung $\mathbf{S}_{\mathbf{y}}$ minimal wird.

$$\|\mathbf{y}_{\text{Messung}} - \mathbf{y}(\mathbf{x})\|_{\mathbf{S}_{\mathbf{y}}^{-1}}^2 \approx \|\mathbf{y}_{\text{Messung}} - (\mathbf{y}(\mathbf{x}_i) + \mathbf{K}_i(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i))\|_{\mathbf{S}_{\mathbf{y}}^{-1}}^2 = \text{minimal} \quad (3.11)$$

Mithilfe der Newtonschen Iteration kann die Schätzung für den Zustandsvektor \mathbf{x} für den $i + 1$ -ten Zeitschritt bestimmt werden:

$$\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_i + (\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_{\mathbf{y}}^{-1} \mathbf{K}_i)^{-1} \mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_{\mathbf{y}}^{-1} (\mathbf{y}_{\text{Messung}} - \mathbf{y}(\mathbf{x}_i)) \quad (3.12)$$

In $\mathbf{S}_{\mathbf{y}}$ stehen dabei in der Diagonalen die Unsicherheiten jedes einzelnen Messwertes, in den übrigen Elementen stehen die jeweiligen Korrelationen zwischen den Messfehlern.

Bei stark nichtlinearen Problemen kann es vorkommen, dass während eines Iterationsschritts der Gültigkeitsbereich der linearen Approximation verlassen wird. Deshalb führten Levenberg (1944) und Marquardt (1963) einen Dämpfungsterm ein. Dieser Dämpfungsterm besteht aus dem Produkt des Dämpfungsparameters λ und der Einheitsmatrix \mathbf{I} . Er hat keinen Einfluss auf die Lösung. Gleichung 3.12 wird somit zu:

$$\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_i + (\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_{\mathbf{y}}^{-1} \mathbf{K}_i + \lambda \mathbf{I})^{-1} \mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_{\mathbf{y}}^{-1} (\mathbf{y}_{\text{Messung}} - \mathbf{y}(\mathbf{x}_i)) \quad (3.13)$$

Wird die Lösung instabil, bietet es sich an, eine Nebenbedingung einzuführen:

$$\mathbf{B}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) = \mathbf{r} \quad (3.14)$$

\mathbf{x}_0 ist ein a priori Satz von Zustandsgrößen, der frei gewählt werden kann.

Kombiniert man diese Gleichung mit Gleichung 3.11, so erhält man:

$$\|\mathbf{y}_{\text{Messung}} - (\mathbf{y}(\mathbf{x}_i) + \mathbf{K}_i(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i))\|_{\mathbf{S}_{\mathbf{y}}^{-1}}^2 + \gamma \|\mathbf{B}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) - \mathbf{r}\|^2 = \text{minimal} \quad (3.15)$$

In der Praxis wird oft $\mathbf{r} = 0$ gewählt. γ ist der Regularisierungsparameter, der die Stärke der Wirksamkeit der Nebenbedingung regelt.

Damit ergibt sich aus Gleichung 3.12:

$$\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_i + (\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_i + \gamma \mathbf{B}^T \mathbf{B})^{-1} (\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} (\mathbf{y}_{Messung} - \mathbf{y}(\mathbf{x}_i)) + \gamma \mathbf{B}^T \mathbf{B} (\mathbf{x}_0 - \mathbf{x}_i)) \quad (3.16)$$

Oftmals wird das a priori Profil auf 0 gesetzt (wie auch bei der Auswertung von H_2O_2). Damit vereinfacht sich diese Gleichung zu:

$$\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_i + (\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_i + \gamma \mathbf{B}^T \mathbf{B})^{-1} (\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} (\mathbf{y}_{Messung} - \mathbf{y}(\mathbf{x}_i)) - \gamma \mathbf{B}^T \mathbf{B} \mathbf{x}_i) \quad (3.17)$$

Bei dieser eingeführten Nebenbedingung spricht man auch von Regularisierung. Eine häufig verwendete Nebenbedingung ist die von Tikhonov (1963). Diese Nebenbedingung wird in der Fernerkundung in einer Variante verwendet, die die Glattheit von Profilen atmosphärischer Zustandsgrößen erzwingt. Dabei werden die Differenzen benachbarter Profilstützpunkte klein gehalten:

$$\mathbf{B}_1 \mathbf{x} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_{n_{max}-1} \end{pmatrix} = 0 \quad (3.18)$$

Für das hier verwendete Retrieval wurde eine Regularisierung nach Steck (Steck (2002)) verwendet.

Unter Verwendung Bayes'scher Statistik und unter der Annahme, dass die Lösung möglichst wenig von der a priori Information abweichen soll, ergibt sich:

$$\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_i + (\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_i + \mathbf{S}_{apriori}^{-1})^{-1} (\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} (\mathbf{y}_{Messung} - \mathbf{y}(\mathbf{x}_i)) - \mathbf{S}_{apriori}^{-1} (\mathbf{x}_0 - \mathbf{x}_i)) \quad (3.19)$$

$\mathbf{S}_{apriori}$ ist dabei die Kovarianzmatrix der Unsicherheit der a priori Information über den Parametervektor. Als Lösung erhält man das optimal gewichtete Mittel aus dem direkten Messergebnis und der a priori Information.

3.4. Fehlerabschätzung

Jede Messung unterliegt bestimmten Fehlern, so auch das Ergebnis der Inversionsrechnung. Der gesamte zu erwartende Fehler \mathbf{S}_x setzt sich dabei aus dem Rauschfehler $\mathbf{S}_{x,Rauschen}$, dem Modell- und Parameterfehler $\mathbf{S}_{x,b}$ und dem Glättungsfehler $\mathbf{S}_{x,Glättung}$ zusammen (Rodgers (2000)).

$$\mathbf{S}_x = \mathbf{S}_{x,\text{Rauschen}} + \mathbf{S}_{x,b} + \mathbf{S}_{x,\text{Glättung}} \quad (3.20)$$

Alle Fehler werden hier durch ihre Kovarianzmatrizen charakterisiert. In der Diagonalen stehen die Varianzen ($\sigma_{x,n}^2$) und außerhalb der Diagonalen die Korrelationen zwischen den $\sigma_{x,n}$

3.4.1. Rauschfehler

Der Rauschfehler ist bereits in den Spektren selbst zu finden. Bei den spektralen Messungen kommt es durch verschiedene Störeinflüsse zu einem zusätzlichen Signal (das auch negativ sein kann). Dies nennt man spektrales Rauschen. Die Kovarianzmatrix des Rauschfehlers bestimmt man nach Rodgers (2000) zu:

$$\mathbf{S}_{x,\text{Rauschen}} = \mathbf{G}_y \mathbf{S}_y \mathbf{G}_y^T \quad (3.21)$$

\mathbf{G}_y ist hierbei die Gain-Matrix und es gilt:

$$\mathbf{G}_y = (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{R})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \quad (3.22)$$

Hierbei ist \mathbf{R} der Regularisierungsterm (z.B.: $\mathbf{R} = \gamma \mathbf{B}^T \mathbf{B}$) und es ergibt sich (von Clarmann (2003)):

$$\mathbf{S}_{x,\text{Rauschen}} = (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_y \mathbf{K} + \mathbf{R})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_y \mathbf{K} (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_y \mathbf{K} + \mathbf{R})^{-1} \quad (3.23)$$

3.4.2. Modell- und Parameterfehler

Unter Modellfehler versteht man Fehler im Inversionsmodell selbst. Neben dem gesuchten Parameter fließen noch weitere Parameter, die den Zustand der Atmosphäre und den Einfluss von Eigenschaften des Messgeräts beschreiben, in die Rechnungen mit ein. Diese werden im Vektor \mathbf{b} zusammengefasst. Sie werden zwar als bekannt vorausgesetzt und im Modell als konstante Größen behandelt, in der Realität sind diese jedoch mit Unsicherheiten behaftet. Beispiele für solche Parameter, die sich auf die Güte des zu bestimmenden Spurengasprofils auswirken, sind Unsicherheiten in der Temperatur und in der Konzentration von anderen Spurengasen, deren spektrale Linien in der Auswertebereich hineinragen, fehlerhafte Elevationswinkel, die Vernachlässigung von Übergangskopplungen oder die falsche Annahme von lokalem thermodynamischen Gleichgewicht (von Clarmann (2003)). Bei Höhenprofilen atmosphärischer Parameter sind verschiedene unsichere Parameter teilweise korreliert. Damit berechnet sich der Parameterfehler zu (von Clarmann (2003)):

$$\mathbf{S}_{x,b_j} = (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{R})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_b \mathbf{S}_b \mathbf{K}_b^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K} (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{R})^{-1} \quad (3.24)$$

wobei der Index j die Fehlerquelle darstellt. \mathbf{K}_b enthält die partiellen Ableitungen des Spektrums nach den unsicheren Parametern, \mathbf{S}_b ist die Kovarianzmatrix der Parameter b_j .

3.4.3. Glättungsfehler

Der Glättungsfehler gibt den Fehler aufgrund räumlicher Verschmierung an. Er entsteht durch die Regularisierung. Die räumliche Auflösung wird durch die Auflösungs-matrix (engl. averaging kernel matrix) beschrieben (Rodgers (2000)):

$$\mathbf{A} = (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{R})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K} \quad (3.25)$$

Im Normalfall befinden sich die Maximalwerte entlang der Diagonalen dieser Matrix und nehmen zu den Nebendiagonalen hin ab. Die Zeilen der Matrix geben an, wieviel die einzelnen Bereiche der Atmosphäre zum Ergebnis des Retrievals beitragen, die Spalten zeigen an, wie das Retrieval auf eine Störung in einer Höhe reagiert. Die vertikale Auflösung als Skalarwert kann aus der Halbwertsbreite der Zeilen oder Spalten bestimmt werden. Im Falle einer Inversion ohne Glättung wäre die Auflösungs-matrix die Einheitsmatrix \mathbf{I} . Man würde eine atmosphärische Struktur nur in der Höhe sehen, in der sie sich wirklich befindet.

Der mittlere durch Regularisierung bewirkte Rekonstruktionsfehler kann bei Kenntnis der typischen Höhenauflösung, dargestellt durch die klimatologische Kovarianz-matrix $\mathbf{S}_{x,\text{klim.}}$, zu

$$\mathbf{S}_{x,\text{Glättung}} = (\mathbf{A}_i - \mathbf{I}) \mathbf{S}_{x,\text{klim.}} (\mathbf{A}_i - \mathbf{I})^T \quad (3.26)$$

abgeschätzt werden (von Clarmann (2003)), wenn die Regularisierung im bayesischen Sinne optimal gewählt wurde.

4. KASIMA

Die mit dem atmosphärischem Chemiemodell namens KASIMA berechneten H_2O_2 -Profile werden mit denen aus der MIPAS-Auswertung verglichen. Dabei wurden einige Sensitivitätsstudien mit KASIMA durchgeführt und versucht, KASIMA so zu verbessern, dass die Profile der MIPAS-Messung möglichst gut wiedergegeben werden. Um die gemachten Änderungen besser zu verstehen, werden hier die Grundlagen des Modells erläutert.

4.1. Allgemeine Beschreibung

Das in dieser Arbeit verwendete Modell KASIMA ist ein globales Zirkulationsmodell. Es beinhaltet die stratosphärische Chemie und ist geeignet zur Simulation von physikalischen und chemischen Prozessen in der mittleren Atmosphäre (Kouker et al. (1999), Ruhnke et al. (1999), Reddmann et al. (2001)). Die meteorologische Komponente basiert auf einem Rechteckgitter und Druckhöhen $z = -H \ln(p/p_0)$ als Vertikalkoordinate. Dabei ist die konstante atmosphärische Skalenhöhe $H=7$ km, p der Luftdruck in der jeweiligen Höhe und $p_0=1013.25$ hPa der konstante Referenzluftdruck. Wenn nicht anders erwähnt, war die variable horizontale Auflösung auf T21 ($5.6^\circ \times 5.6^\circ$) eingestellt. In der Vertikalen wurden durchgehend 63 Schichten von 7 bis 120 km Druckhöhe mit einem Abstand von 0,75 km von 7 bis 22 km Höhe und einer quadratischen Zunahme des Abstands darüber verwendet. Das Meteorologiemodul besteht aus zwei Teilen: Dem diagnostischen Modell und dem prognostischen Modell. Das prognostische Modell löst die meteorologische Grundgleichung in spektraler Form unter Angabe einer unteren Randbedingung für Geopotential und Temperatur. Das diagnostische Modell löst die Zustandsgleichung und die hydrostatische Grundgleichung. Beide Modellvarianten können kombiniert werden. Dazu wird das prognostische Modell in den Variablen Temperatur, Divergenz und Vorticity an die Analysen relaxiert (Kouker et al. (1999)). Für die Modellläufe in dieser Arbeit wurde das Modell zwischen 18 und 48 km an die operationellen Analysen des europäischen Zentrums für Mittelfristwettervorhersage (EZMWF) genudgt. Unterhalb von 18 km wird die Meteorologie komplett von EZMWF übernommen. Über 48 km wird das prognostische Modell genutzt. Das Chemiemodul beinhaltet alle in der Stratosphäre wichtigen Spezies der Sauerstoff-, Stickstoff-, Wasserstoff-, Chlor- und

Bromfamilien. Insgesamt sind dies 63 Spezies. Diese interagieren in insgesamt 127 bi- und termolekularen Reaktionen, 53 Photolysen und 10 heterogenen Reaktionen auf den Oberflächen von Polaren Stratosphärischen Wolken (engl. Polar Stratospheric Clouds = PSC) und auf flüssigen Schwefelsäureaerosolen (Ruhnke et al. (1999)). Die Reaktionsraten für die Gasphasenchemie und heterogene Reaktionen stammen größtenteils aus Sander et al. (2003). Auf Reaktionsraten aus anderen Quellen wird an späterer Stelle in dieser Arbeit eingegangen. Die Photolyseraten werden während des Modelllaufs nach dem fast-j2-Schema von Brian und Prather (2002) berechnet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde KASIMA um ein Modul zur Berücksichtigung von Teilchenniederschlägen erweitert. Dieses Modul wird in einem eigenen Kapitel näher erläutert.

4.2. Berechnung der Reaktionsraten

Später werden in dieser Arbeit Sensitivitätstests mit KASIMA beschrieben. Dabei werden unter anderem Reaktionsraten aus anderen Literaturquellen eingeführt. Um zu verstehen, was sich dabei genau ändert, werden hier die Grundlagen der Berechnung von Reaktionsraten dargestellt. In der Reaktionskinetik unterscheidet man zwischen bimolekularen Reaktionen, das heißt Reaktionen zwischen zwei Gasen, und termolekularen Reaktionen, die einen weiteren Stoßpartner benötigen.

Für die Berechnung von Reaktionsraten von bimolekularen Reaktionen wird in KASIMA die Arrhenius-Gleichung (Gl. 4.1) benutzt.

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \quad (4.1)$$

Hierbei ist A der präexponentielle Vorfaktor, E_a die Aktivierungsenergie, R die universelle Gaskonstante, T die absolute Temperatur und k die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. Diese Reaktionen sind unabhängig vom herrschenden Atmosphärendruck. Termolekulare Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind hingegen vom Druck abhängig und es müssen zunächst Grenzwerte für niedrigen Druck und für hohen Druck berechnet werden (Formel 4.2):

$$\begin{aligned} k_0(T) &= k_0^{300} \left(\frac{T}{300}\right)^{-n} \text{cm}^3 \text{Molekül}^{-1} \text{s}^{-1} \\ k_\infty(T) &= k_\infty^{300} \left(\frac{T}{300}\right)^{-m} \text{cm}^3 \text{Molekül}^{-1} \text{s}^{-1} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Anschließend wird aus diesen Werten die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante berechnet (Formel 4.3):

$$k_f([M], T) = \left(\frac{k_0(T)[M]}{1 + \frac{k_0(T)[M]}{k_\infty(T)}} \right) \cdot 0.6^{\left(1 + \left(\log_{10}\left(\frac{k_0(T)[M]}{k_\infty(T)}\right)\right)\right)^{-1}} \quad (4.3)$$

$[M]$ steht hierbei für die Konzentration des dritten Stoßpartners. Diese nimmt mit abnehmendem Druck exponentiell ab.

Nach Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten werden die Produktions- und Destruktionsterme der einzelnen chemischen Stoffe berechnet. Hierbei wird nach diagnostischen und prognostischen Variablen unterschieden. Die diagnostischen Gase sind die kurzlebigen, die zu einer Gasfamilie zugehörig sind, prognostische sind alle anderen. Die Konzentrationen der diagnostischen Variablen werden iterativ durch ein Euler-Rückwärts-Verfahren bestimmt. Zunächst wird das Verhältnis c_{y0} von Produktion cp zu Destruktion cd bestimmt:

$$c_{y0} = \frac{cp}{cd} \quad (4.4)$$

cp ist dabei einfach die Summe der beteiligten Reaktionsumsätze, für cd wird diese Summe noch durch die Konzentration des betrachteten Stoffes dividiert. Dabei ergeben sich folgende Einheiten für die einzelnen Größen:

$$[cp] = \frac{\text{Moleküle}}{\text{m}^3\text{s}}, [cd] = \frac{1}{\text{s}} \text{ und } [c_{y0}] = \frac{\text{Moleküle}}{\text{m}^3}$$

Anschließend wird die neue Konzentrationen c für jedes Gas einzeln berechnet:

$$c = c_{y0} + (c - c_{y0}) \cdot \exp(-cd \cdot dt_{diag}) \quad (4.5)$$

dt_{diag} ist hierbei der Zeitschritt zur Lösung der diagnostischen Variablen. Dieses Prozedere wird mehrmals, in dieser Arbeit waren die Iterationsschritte auf 3 gesetzt, wiederholt.

Die prognostischen Variablen werden implizit berechnet. Die Konzentration berechnet sich nach folgender Formel:

$$c = cp \cdot dt_{prog} + \frac{c_{alt}}{1 + cd \cdot dt_{prog}} \quad (4.6)$$

dt_{diag} ist der Zeitschritt zur Lösung der prognostischen Variablen, c_{alt} die Konzentration aus dem Zeitschritt zuvor.

Kurzlebige Gase werden in KASIMA zu Gasfamilien zusammengefasst. Würde man das nicht tun, müsste man sehr kurze Modellzeitschritte wählen und die Rechenzeit eines Modelllaufes würde stark ansteigen. Das in dieser Arbeit hauptsächlich untersuchte HO_x ist solch eine Gasfamilie. Zu ihr gehören die Gase H, OH und HO_2 . Zum Abschluss werden deshalb die vorherigen Lösungen auf die Familienkonzentrationen

skaliert. Dabei wird ein Vorfaktor berechnet in dem man die HO_x -Konzentration aus dem vorigen Zeitschritt durch die Summe der Neuberechneten Konzentrationen der Familienmitglieder teilt. Für jedes Familienmitglied wird die berechnete Konzentration mit diesem Vorfaktor multipliziert.

4.3. Das Transportschema

Eine der durchgeführten Untersuchungen mit KASIMA beinhaltet eine Änderung in den transportierten Substanzen. Hier werden die Grundlagen zum Verständnis dieser Änderungen gegeben. Eine ausführliche Beschreibung des Transportalgorithmus ist in Kouker et al. (1999) zu finden.

Im Normalfall werden in KASIMA die Familien HO_x und NO_x , wie die anderen Familien in KASIMA, transportiert. Nach diesem Transport der Familie wird die Familienkonzentration an jedem Gitterpunkt auf seine Familienmitglieder aufgeteilt. Dafür wird zunächst ein Vorfaktor c_{fak} berechnet:

$$c_{fak} = \frac{c_{fam}}{c_{fam1} + c_{fam2} + \dots + c_{famn}} \quad (4.7)$$

c_{fam} ist dabei die Konzentration der gesamten Familie, c_{fam1} bis c_{famn} die Konzentrationen der einzelnen Familienmitglieder aus dem Zeitschritt zuvor. Anschließend werden die neuen Konzentrationen der Familienmitglieder berechnet, in dem die alte Konzentration mit dem Vorfaktor c_{fak} multipliziert wird.

Ist jedoch die Lebensdauer einer der Einzelkomponenten länger als die mittlere Transportzeit, dann muss diese einzeln transportiert werden. Nach Abbildung 5.4 trifft dies am oberen Rand des Modelles für atomaren Wasserstoff zu, oder innerhalb der NO_x -Familie für NO (Brasseur und Solomon (2005)). Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit der Einzeltransport nach dem üblichen KASIMA Transportverfahren für HO_x - und NO_x -Familienmitglieder eingeführt. Nachdem die einzelnen Gase transportiert wurden, wird die Familienkonzentration durch Addition der Einzelkonzentrationen der Familienmitglieder bestimmt.

5. Teilchenniederschläge in der Atmosphäre

Die Auswirkung von Teilchenniederschlägen auf die HO_x-Chemie ist eines der Themen dieser Arbeit. In späteren Kapiteln wird die HO_x-Chemie während verschiedener solcher Ereignisse untersucht. In diesem Kapitel werden die direkten Auswirkungen von Protonen und Elektronen auf die mittlere und obere Atmosphäre beschrieben. Ausserdem wird gezeigt, wie die Teilchenniederschläge innerhalb des Modells parametrisiert wurden. Zur Einordnung der untersuchten Solaren Protonen Ereignisse (SPE) wird ihr zeitlicher Verlauf beschrieben und ein Vergleich mit anderen starken SPEs der letzten beiden Sonnenzyklen angestellt.

5.1. Protonen

5.1.1. Solare Protonen Ereignisse

Unsere Sonne sendet neben der elektromagnetischen Strahlung auch ständig einen Strom an Teilchen aus. Darunter befinden sich unter anderem niederenergetische Protonen (die meisten mit Energien < 10 MeV). Diese dringen wegen ihrer geringen kinetischen Energie nicht besonders tief in die Erdatmosphäre ein. Hin und wieder kommt es bei koronalen Massenauswürfen (CME=Coronal Mass Ejection) zu einer erhöhten Anzahl von Protonen. Durch solare Flares oder CMEs können diese Protonen auf höhere Energien beschleunigt werden. Treffen diese auf die Erdatmosphäre, spricht man von einem Solaren Protonen Ereignis (SPE). Die Energie der Protonen reicht in diesen Fällen aus, dass die Protonen über den magnetischen Polen in die Stratosphäre eindringen können. Der Energieverlust $-\frac{dE}{dx}$ eines geladenen Teilchens kann näherungsweise nach der Bethe-Bloch-Formel (Leo (1994)) berechnet werden:

$$-\frac{dE}{dx} = 2\pi N_a r_e^2 m_e c^2 \rho \frac{Z}{A} \frac{z^2}{\beta^2} \left[\ln\left(\frac{2m_e \gamma^2 v^2 W_{max}}{I^2}\right) - 2\beta^2 \right] \quad (5.1)$$

mit dem Vorfaktor $2\pi N_a r_e^2 m_e c^2 = 0,1535 \text{ MeV cm}^2/g$, dem Elektronenradius r_e , der Elektronenmasse m_e , der Avogadrokonstante N_a , dem mittleren Anregungspotential

I , der Atomzahl des Absorbers Z , dem Atomgewicht des Absorbers A , der Absorberdichte ρ , der Ladung des einfallenden Partikels z , $\beta = v/c$ des einfallenden Partikels, $\gamma = 1/\sqrt{1-\beta^2}$ und dem maximalen Energietransfer bei einer einzelnen Kollision W_{max} . Im Fall von Protonen kann für den maximalen Energietransfer die Beziehung $W_{max} = 2m_e c^2 \eta^2$ verwendet werden (Leo (1994)). Für η gilt: $\eta = \beta \cdot \gamma$.

Der lineare Energieverlust ist in höheren Atmosphärenschichten geringer als in tieferen, da dort die Dichte der Atmosphäre geringer ist. Auf ihrem Weg nach unten verlieren die Protonen Energie und damit an Geschwindigkeit. Mit sinkender Geschwindigkeit wird der Energieverlust pro Strecke größer. Beide Effekte sorgen also dafür, dass der lineare Energieverlust in der Atmosphäre mit zunehmender Eindringtiefe bzw. abnehmender Höhe zunimmt. Dies führt zum sogenannten Knie, einem starken Anstieg des linearen Energieverlusts kurz bevor das Proton seine sämtliche Energie verloren hat.

In Abbildung 5.1 sind typische Energieverluste für einige Protonenenergien zu sehen. Berechnet wurden diese mit der zuvor angegebenen Bethe-Bloch-Formel auf einem Gitter mit einem vertikalen Abstand von 100 m. Daraus wird auch ersichtlich, dass Protonen eine Mindestenergie von etwa 25 MeV benötigen um in die Stratosphäre einzudringen. Bei Energien über 500 MeV kann dann auch die Troposphäre erreicht werden.

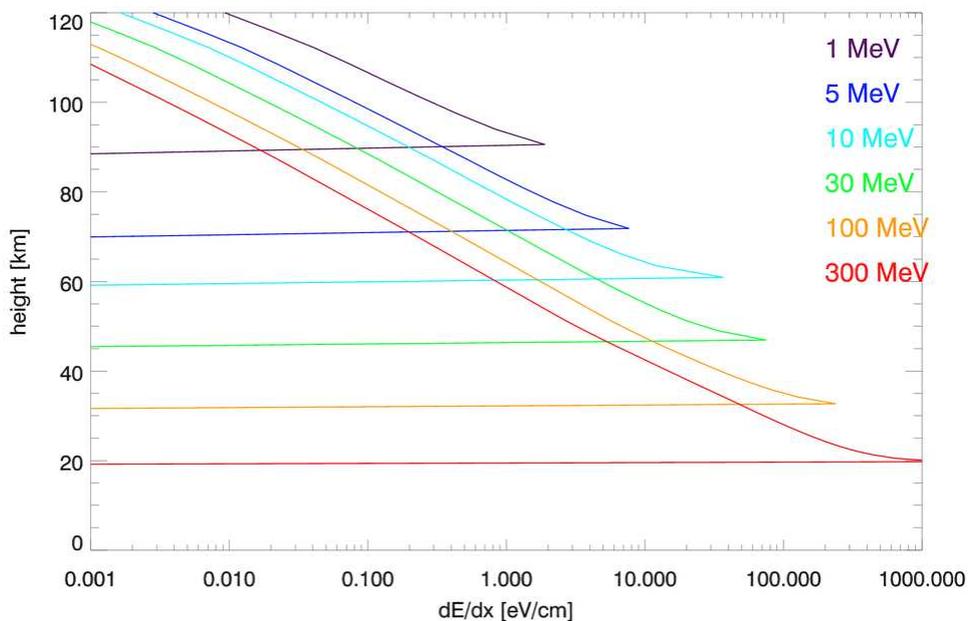


Abbildung 5.1.: Mit Bethe-Bloch Formel berechnete Energieverlustprofile für monoenergetische Protonen in der Standardatmosphäre

Der lineare Energieverlust ist für ein höherenergetisches Proton in einer bestimmten

Höhe immer geringer als für ein niederenergetisches Proton.

Da Sonnenflares und CMEs meistens an Sonnenflecken gekoppelt sind und damit vom solaren Zyklus abhängen, ist auch die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines SPEs während des solaren Maximums höher als während des solaren Minimums (Shea und Smart (1990), Feynman et al. (1990)).

Um aus dem Energieverlust eine Ionisationsrate zu berechnen, muss eine Annahme gemacht werden, wieviel Energie im Mittel zur Bildung eines Ionenpaars benötigt wird. Die Angaben in der Literatur über diesen Wert sind nicht exakt gleich. Porter et al. (1976) gibt einen Wert von 35 eV für die Produktion eines Ionenpaars an, Dalgarno (1962) einen Wert von 36 eV. In dieser Arbeit wurde ein Wert von 36 eV verwendet. Dieser Wert wurde verwendet, da er zu einer geringeren Ionisationsrate im Vergleich zu 35 eV führt. Im Laufe der Arbeit zeigte sich, dass die Ionisationsraten wahrscheinlich zu hoch sind.

5.1.2. Bestimmung des Energiespektrums

Zur Bestimmung des Energiespektrums werden Messungen der Protonenflüsse bei verschiedenen Energien benötigt. Je dichter die Protonenflüsse bezüglich ihrer Energie vermessen wurden, desto besser wird das daraus resultierende berechnete kontinuierliche Energiespektrum. Ein Problem hierbei sind die kaum vorhandenen Messungen. Der polarumlaufende Satellit Polar Operational Environmental Satellite (POES) misst die Protonenflüsse immer an einer anderen Stelle. Dies hat den Vorteil, dass man räumliche Unterschiede im Protonenfluss sehen kann, allerdings den Nachteil, dass der Satellit so tief fliegt, dass der Protonenfluss bereits deutlich durch das Erdmagnetfeld beeinflusst wird. Der Geostationary Operational Environmental Satellite (GOES) steht hingegen immer an der gleichen Stelle in einer Höhe, in der der Protonenfluss noch weitestgehend unbeeinflusst durch das Erdmagnetfeld ist. Dies führt zu einer zeitlich sehr guten Auflösung der Protonenflüsse, allerdings gibt es keinerlei räumliche Auflösung. Teilweise gibt es Zeitpunkte an denen mehrere GOES Satelliten den Protonenfluss zur gleichen Zeit messen. Zwischen den einzelnen Satellitenmessungen gibt es Unterschiede bis zu einem Faktor 2 zu einem Zeitpunkt, jedoch statistisch verteilt, sodass sie im zeitlichen Mittel den gleichen Fluss messen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde aus den genannten Gründen auf die Protonenflüsse von GOES zurückgegriffen.

Während eines SPEs treffen nicht nur monoenergetische Protonen auf die Erdatmosphäre. Die einfallenden Protonen haben nahezu eine kontinuierliche Energieverteilung. Diese wird jedoch nicht direkt gemessen, sondern messbedingt wird immer die Anzahl der Protonen über einem vorher festgelegten Energieniveau bestimmt. Bei den hier in der Arbeit verwendeten Messungen von GOES sind dies 7 Energie-

stufen mit Werten von 1 MeV, 5 MeV, 10 MeV, 30 MeV, 50 MeV, 60 MeV und 100 MeV. Diese integralen Messgrößen Y müssen in einen differentiellen spektralen Fluss $J(E)$ umgerechnet werden. Hier wurde zur Lösung dieses Problems ein Potenzgesetz gewählt:

$$Y_i = \int_{E_i}^{E_\infty} J(E) dE \quad (5.2)$$

Die Annahme für J soll lauten:

$$J(E) = A \cdot E^{-\delta} \quad (5.3)$$

Setzt man nun Gleichung 5.3 in Gleichung 5.2 ein und nimmt an, dass E_∞ gegen unendlich geht (dies entspricht der Annahme, dass alle Protonen ab einer bestimmten unteren Energieschwelle detektiert werden), kann man die resultierende Gleichung lösen und erhält damit ein kontinuierliches differentielles Energiespektrum aus Gleichung 5.3:

$$\log A = \log Y_1 + \log \delta - 1 + \delta - 1 \cdot \log E_1 \delta = \frac{\log Y_1 - \log Y_2}{\log E_2 - \log E_1} - 1 \quad (5.4)$$

Diese Anpassung funktioniert in den für die Atmosphäre relevanten Energiebereichen zwischen 10 MeV und 100 MeV sehr gut, hat allerdings Probleme bei kleinen und großen Energien. Um diesen Energiebereich gut abzudecken kann stattdessen eine Splineinterpolation verwendet werden. Um die Berechnung genauer zu machen, können auch Ionisationsraten aus Monte Carlo Modellen wie FLUKA (Robert (2008)) oder AIMOS (Wissing und Kallenrode (2009)) verwendet werden.

Das in dieser Arbeit verwendete Energiespektrum der Protonen wurde während des Modelllaufs mit der aktuellen Dichteverteilung in KASIMA berechnet und hat eine Auflösung von 1 MeV. Hierfür wurde eine Datenbank mit 5-minütiger zeitlicher Auflösung der GOES-Protonenflüsse angelegt. Zu jedem Modellzeitschritt wurde das Energiespektrum aus dem zeitlich nächsten GOES-Protonenfluss berechnet. Daraus wurde dann in jeder Höhe der Energieverlust der Protonen berechnet. Aus diesem Energieverlust kann wie zuvor beschrieben die Ionisationsrate in jeder Höhe bestimmt werden.

In Abbildung 5.2 sieht man, dass es nur sporadisch zur Ionisation durch Protonen kommt. Während der Solaren Protonen Ereignisse werden dann aber deutlich höhere Ionisationsraten in der mittleren Atmosphäre erreicht als sonst. Die Zunahme in der unteren Stratosphäre wird durch die galaktischen kosmischen Strahlen verursacht.

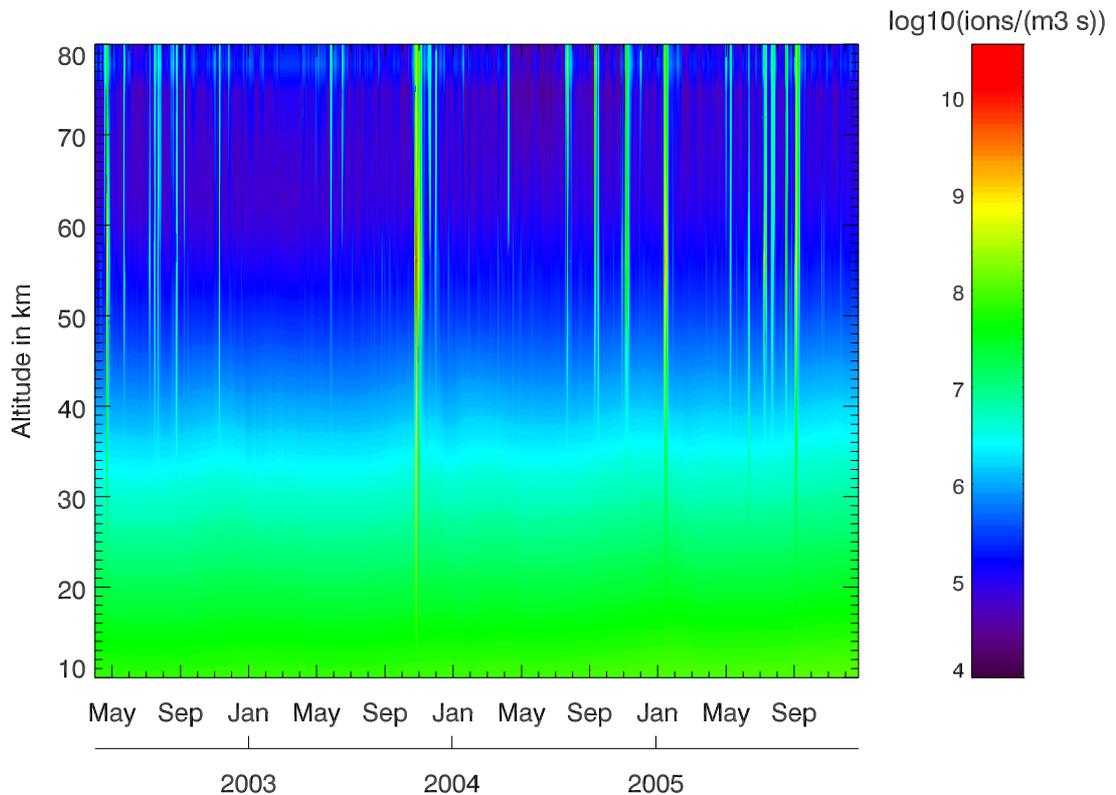


Abbildung 5.2.: Zwischen 70N und 90 gemittelte selbstberechnete Ionisationsrate durch Protonen und galaktische kosmische Strahlen

5.2. Elektronen

Neben Protonen und anderen schweren Teilchen treffen auch Elektronen auf die Erdatmosphäre. Dort werden sie im äußeren Strahlungsgürtel der Erdmagnetosphäre gefangen (Rozanov et al. (2005)). Wenn sie dort vom Sonnenwind beschleunigt werden, können sie rund um das Auroraoval tiefer in die Atmosphäre eindringen. Die neutrale Atmosphäre wird durch die Elektronen ionisiert, wodurch reaktive Radikale entstehen. Während durchschnittlicher Sonnenwindbedingungen sind die Elektronen nicht besonders energiereich und verlieren ihre ganze Energie bereits in der Mesosphäre. Dadurch bildet sich in dieser Höhe ein Reservoir von NO_x , das durch starken Abwärtstransport in den polaren Wintern tiefer in die Atmosphäre transportiert werden kann. Hin und wieder gibt es allerdings auch höherenergetische Elektronen, die dann direkt bis in die Stratosphäre vordringen können. Man spricht in diesem Fall von einem Energetischen Elektronen Niederschlag (EEP).

Für die Ionisationsraten durch Elektronen wurden die Daten aus AIMOS verwendet (Wissing und Kallenrode (2009)). Die Raten lagen dort auf dem KASIMA Modellgitter vor und hatten eine zeitliche Auflösung von zwei Stunden. In Abbildung 5.3 sieht man im Vergleich zu Abbildung 5.2 noch zusätzlich den Effekt durch Elektronen.

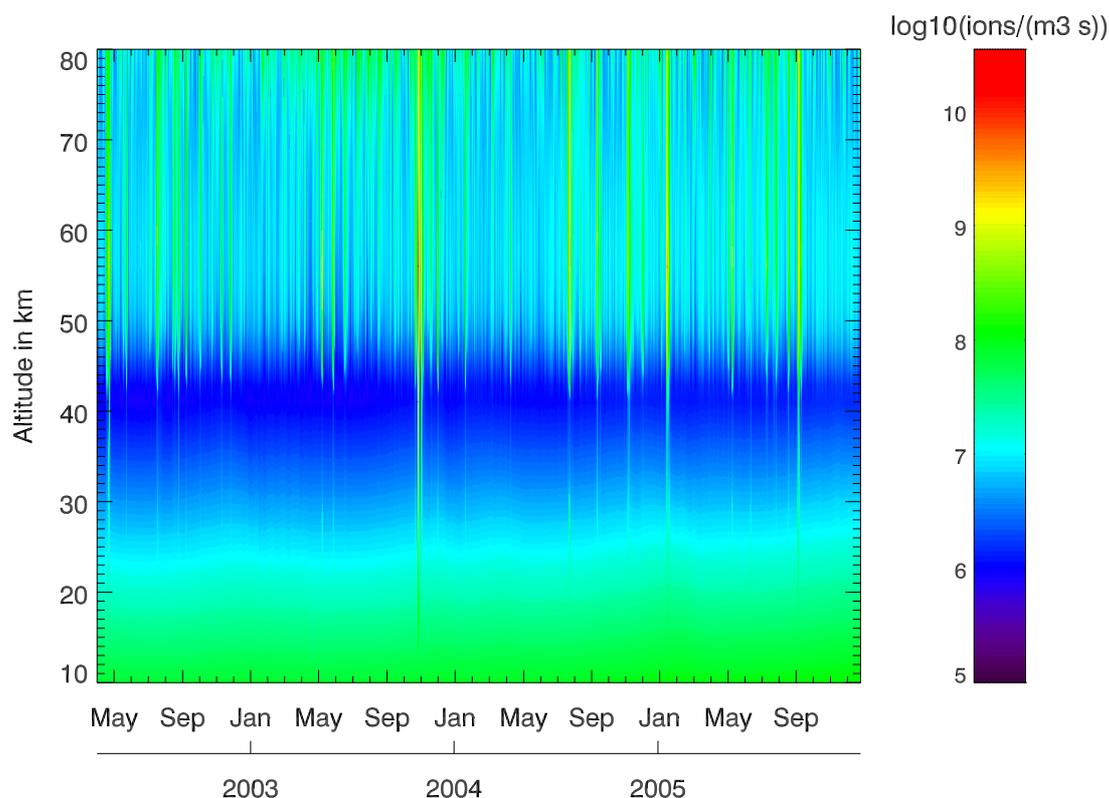


Abbildung 5.3.: Wie Abbildung 5.2, nur zusätzlich mit Ionisation durch Elektronen, die mit AIMOS berechnet wurden; Dies sind die Ionisationsraten wie sie in KASIMA verwendet wurden

Diese erhöhen die Ionisationsrate in Höhen über etwa 45 km fast durchgehend.

5.3. Galaktische kosmische Strahlung

Neben den beiden zuvor genannten stark variablen Quellen für Ionisation in der Atmosphäre, gibt es auch noch eine über kurze Zeiträume ziemlich konstante Ionisationsquelle: die galaktische kosmische Strahlung (GCR). Sie besteht hauptsächlich aus Protonen und α -Teilchen und entsteht ausserhalb des Sonnensystems (Brosseur und Solomon (2005)). Ihr bevorzugter Eintrittspunkt in die Erdatmosphäre ist ebenfalls über den geomagnetischen Polen. Langfristig variiert der Fluss der GCR mit dem Sonnenzyklus. Während des solaren Maximums wird die GCR durch den starken Sonnenwind verdrängt, so dass zu diesen Zeitpunkten ihr Fluss minimal ist. Im solaren Minimum ist der Sonnenwind schwächer und damit der Fluss der GCR größer. Nach Heaps (1978) kann die Ionenpaar-Produktionsrate durch GCR über den Polarkappen am besten durch

$$Q = (C + D \cdot \cos E)N(cm^{-3}s^{-1}) \quad (5.5)$$

parameterisiert werden. N ist dabei die Anzahldichte von Molekülen in der Atmosphäre, $C = 1.44 \cdot 10^{-17}$ und $D = 4.92 \cdot 10^{-18}$. Der Parameter E hängt vom jeweiligen solaren Zyklus ab und berechnet sich wie folgt:

$$E = 2\pi \frac{YR - YM}{P} \quad (5.6)$$

YR ist das Jahr in dem der Fluss der GCR berechnet werden soll, YM ist das Jahr mit dem Maximum des Flusses und P ist die Periode des solaren Zyklus. Diese Werte sind für jeden solaren Zyklus unterschiedlich und müssen entsprechend angepasst werden. Mehrjährige Messungen zu den galaktischen kosmischen Strahlen finden sich zum Beispiel in Ahluwalia (2005).

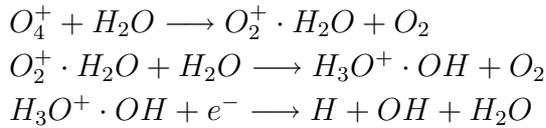
Die Ionisationsrate durch galaktische kosmische Strahlung ist wesentlich kleiner als durch SPEs oder EEPs. Durch ihre hohe Energie dringen sie allerdings tiefer in die Atmosphäre ein und ionisieren die untere und mittlere Stratosphäre. Dort spielen sie eine wichtigere Rolle als SPEs oder EEPs. In Abbildung 5.3 ist der Anstieg in der Ionisationsrate unterhalb von 35 km durch galaktische kosmische Strahlung bedingt. Im gezeigten Zeitabschnitt sieht man in diesem Höhenbereich eine Zunahme der Ionisationsrate, übereinstimmend mit dem Sonnenfleckenmaximum im Jahr 2002 und dem Minimum im Jahr 2009.

5.4. Wechselwirkungen in der Atmosphäre

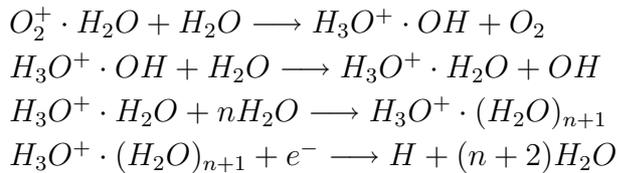
Treffen energetische Teilchen auf die Erdatmosphäre, so entstehen in der Mesosphäre und Thermosphäre Ionen. Wie bereits zuvor erwähnt entsteht im Mittel pro 36 eV Energiedeposition ein Ionenpaar. Zunächst werden dabei N_2^+ , O_2^+ , N^+ und O^+ Ionen gebildet. Diese reagieren über verschiedene Reaktionen zu NO_y und HO_x . Die O_2^+ und N_2^+ Ionen reagieren mit NO bzw. O zu NO^+ . Bei der Rekombination von NO^+ mit Elektronen entsteht $N(^4S)$ oder $N(^2D)$. $N(^4S)$ reagiert langsam mit O_2 zu NO und O (Brasseur und Solomon (2005)). Letztenendes wird durch die einfallenden Partikel N und NO gebildet. Die Literatur zur Produktion pro Ionenpaar gibt wegen Unsicherheiten in der Bestimmung eine recht große Spanne an. In Warneck (1972) wird von 0,33 NO_x pro Ionenpaar ausgegangen, während Fabian et al. (1979) eine Produktion von 2,5 NO_x pro Ionenpaar angeben. In jüngster Zeit haben sich die Werte von Porter et al. (1976) mit 1,25 NO_x pro Ionenpaar durchgesetzt.

Neben NO_x wird auch H und OH gebildet. Dies geschieht über Wasserclusterionenchemie (Solomon et al. (1981)). Ausgehend von einem durch Ionisation entstandenen O_2^+ sieht die Reaktionskette wie folgt aus:

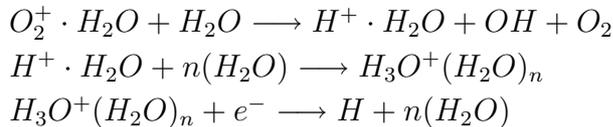




Alternative Reaktionswege sind:



oder:



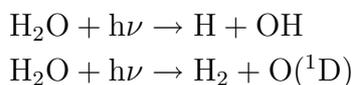
Diese Reaktionsketten sind in KASIMA in dieser Ausführlichkeit nicht vorhanden. Die Nettoreaktion dieser drei Reaktionspfade ist jeweils $H_2O \longrightarrow H + OH$, die in KASIMA hinzugefügt wurde. Pro gebildetem Ionenpaar entstehen so etwa ein H-Atom und ein OH-Molekül (Solomon et al. (1981)). Diese HO_x -Produktionsrate ist leicht von der Ionisationsrate und stärker von der Höhe abhängig. Höhere Ionisationsraten und größere Höhen resultieren in einer geringeren HO_x -Produktion pro Ionenpaar. Die Abnahme mit der Höhe spielt in der Stratosphäre kaum eine Rolle, wird in der Mesosphäre allerdings immer wichtiger. Rechnungen mit anderen Ionenmodellen zeigen davon leicht abweichende Werte (mündliche Kommunikation 2009 und schriftliche Kommunikation 2010 mit H. Winkler und M. Sinnhuber).

5.4.1. HO_x -Chemie

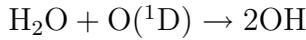
Neben der Bildung von HO_x durch Ionisation gibt es auch noch Quellen und Senken von HO_x durch neutrale Chemie. Diese wird im folgenden beschrieben.

Bildung und Abbau von HO_x

Eines der Hauptquellgase für HO_x -Radikale in der Atmosphäre ist Wasserdampf. In der Thermosphäre und in der Mesosphäre wird H_2O durch ultraviolette Strahlung photolysiert.

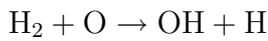
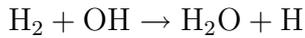
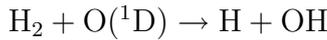


Etwas tiefer in der Atmosphäre, in der unteren Mesosphäre und Stratosphäre, spielt atomarer Sauerstoff eine wichtige Rolle bei der HO_x Produktion.



Ein Zusammenhang in den Mischungsverhältnissen von H_2O und HO_x , insbesondere mit OH, wird damit erwartet.

Ein weiteres wichtiges HO_x -Quellgas ist molekularer Wasserstoff. Dabei spielen vor allem die folgenden drei Reaktionen eine wichtige Rolle:



Die Lebenszeit des so entstandenen atomaren Wasserstoffs ist in der Stratosphäre sehr kurz, nimmt allerdings mit der Höhe zu. Es reagiert quasi sofort mit molekularem Sauerstoff:

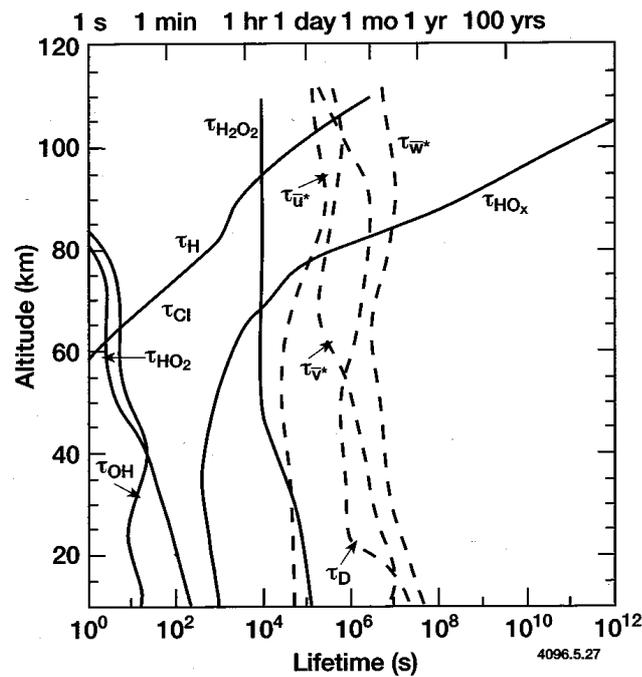
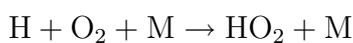
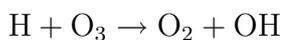


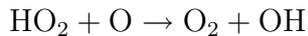
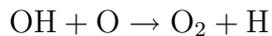
Abbildung 5.4.: Photochemische Lebenszeiten von HO_x Radikalen, H_2O_2 und Zeitkonstanten für den zonalen und meridionalen Wind für typische Atmosphärenbedingungen (Brasseur und Solomon (2005))



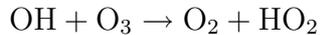
In der oberen Stratosphäre gewinnt die Abbaureaktion über Ozon an Bedeutung:



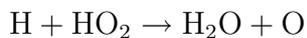
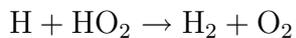
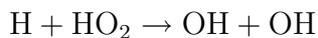
In Höhen über 40 km sind die Reaktionen von HO_x mit atomarem Sauerstoff wichtig:



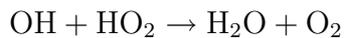
Von der Troposphäre bis in die mittlere Stratosphäre spielen die Reaktionen mit Ozon eine wichtigere Rolle:



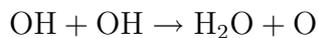
Wegen der längeren Lebenszeit von atomarem Wasserstoff in der Mesosphäre wird dort die Reaktion mit HO_2 sehr wichtig und ist eine Quelle von molekularem Wasserstoff in diesen Höhen:



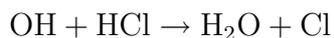
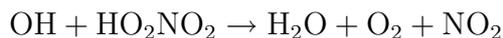
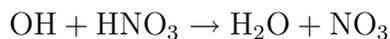
Das Verzweigungsverhältnis ist relativ unsicher und hat einen recht großen Einfluss auf die Mischungsverhältnisse von H_2O und H_2 in diesen Höhen. Zwei wichtige Abbaureaktionen von HO_x sind



und etwas weniger wichtig



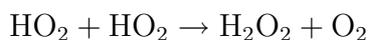
In der unteren Stratosphäre wird OH ausserdem über Reaktionen mit HNO_3 , HO_2NO_2 und HCl abgebaut.



Bildung und Abbau von H_2O_2

H_2O_2 spielt eine wichtige Rolle in der HO_x -Chemie. Hier werden die Reaktionen, die HO_x mit H_2O_2 verbinden, beschrieben.

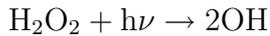
Die Hauptquelle für Wasserstoffperoxid ist die HO_2 Selbstreaktion. Diese Reaktion findet in der Regel nur tagsüber statt, da HO_2 in der Nacht schnell abgebaut wird und somit nicht mehr zur Bildung von H_2O_2 zur Verfügung steht.



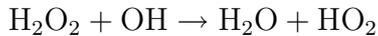
Einen kleinen Beitrag zum Wasserstoffperoxidaufbau leistet die Stoßreaktion:



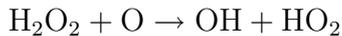
H_2O_2 wird tagsüber hauptsächlich durch Photolyse zerstört:



Während der Nacht erfolgt der Abbau hauptsächlich durch die Reaktion mit OH:



und zu einem deutlich kleineren Teil mit atomarem Sauerstoff:



5.5. **Untersuchte SPEs**

Während der Sonnenzyklen 22 und 23 gab es einige recht starke solare Protonenergienisse, deren Protonenflüsse in Abbildung 5.5 vergleichend dargestellt sind. Von diesen fallen zwei sowohl in den MIPAS Messzeitraum als auch in den Zeitraum, für den Ionisationsraten von AIMOS zur Verfügung stehen (Stand: Dezember 2009). Eine aktuelle Liste der von GOES detektierten SPEs befindet sich unter:

<http://goes.ngdc.noaa.gov/docs/ParticleEvents.txt>

5.5.1. **Halloween Event 2003**

Das sogenannte "Halloween Event" mit mehreren Perioden hoher Protonenflüsse im Oktober und November 2003 war mit seinen sehr hohen Protonenflüssen um Halloween 2003 eines der stärksten solaren Protonenereignisse seit Beobachtungsbeginn. Der Protonenfluss erreichte ein Maximum von 29500 pfu (1 pfu = 1 Proton (>10 MeV) / $\text{cm}^2 \text{ s sr}$) und war damit im Beobachtungszeitraum von GOES der viert-höchste gemessene. Nach einigen kleineren solaren Protonenausbrüchen Mitte Oktober, kam es am 28. Oktober gegen 12:30 UTC zu einer massiven Erhöhung des Protonenflusses. Das weitere Aussergewöhnliche an diesem SPE war die lange Dauer erhöhter Protonenflüsse (Abb. 5.5). Die höherenergetischen Protonen gingen im November 2003 zwar immer wieder auf ein normalniedriges Niveau zurück, der Fluss der niederenergetischen Protonen blieb hingegen über lange Zeit erhöht. Die für die Stratosphäre wichtigen Protonen mittlerer Energie erreichten ihre maximale Anzahl um etwa 6 Uhr UTC am 29. Oktober. Ein zweites Flussmaximum gab es für die hochenergetischen Protonen zu Beginn des 30. Oktobers, für die niederenergetischen am Ende des 30. Oktobers. Vom 31. Oktober bis in die Mittagsstunden des 2. November gab es nur eine schwache Erhöhung des Protonenfluss. Danach stieg der Fluss noch einmal stark an. Während des SPEs kam es am 4. November zum stärksten gemessenen Röntgenflare mit einem Level von X28, der aber möglicherweise noch höher lag, da der GOES-Detektor seine Detektionsobergrenze erreicht hatte (Hady (2009)). Ein schwächeres SPE fand ungefähr vom 18. November bis 25. November statt.

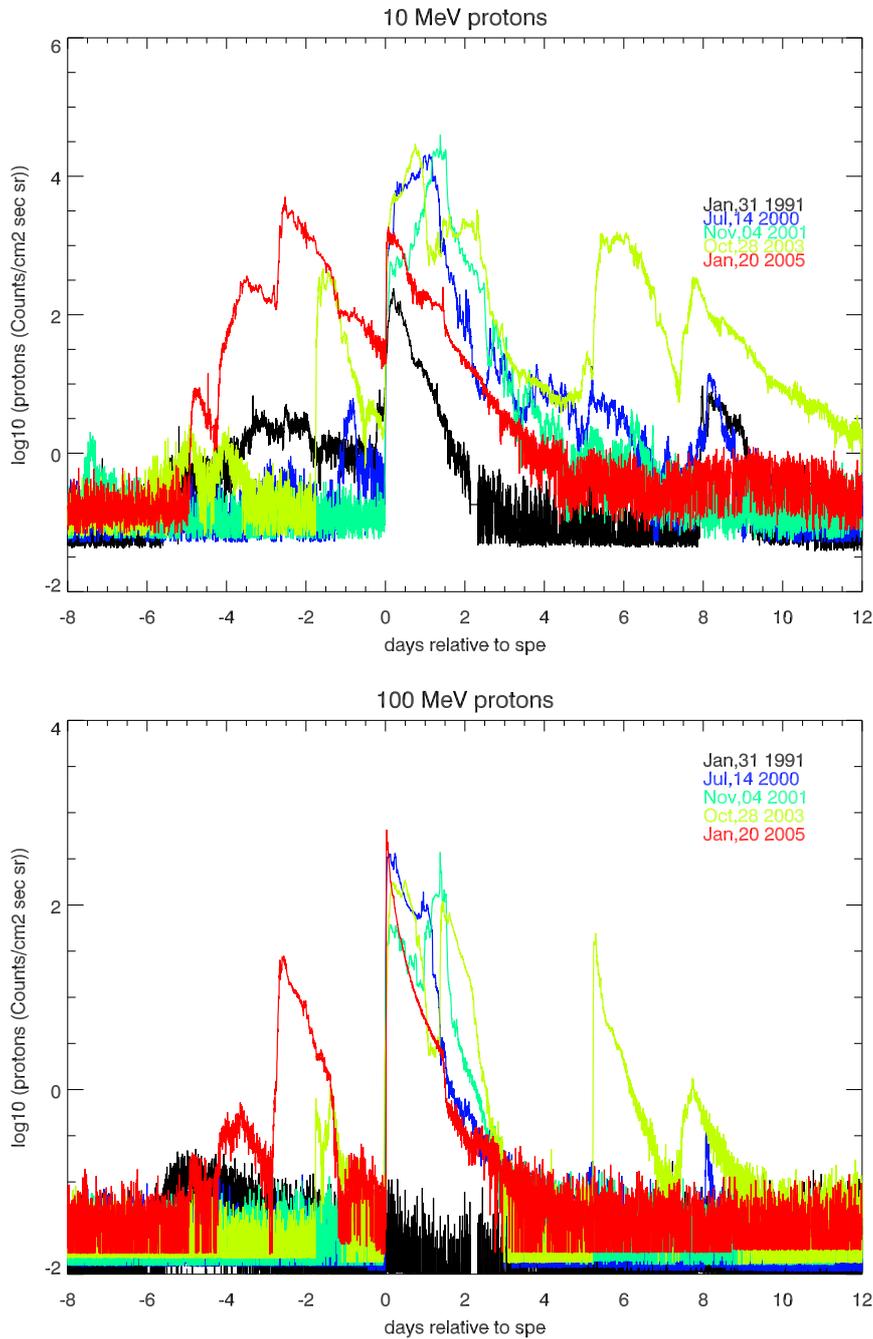


Abbildung 5.5.: Mit GOES gemessene Protonenflüsse für Energien >10 MeV (oben) und >100 MeV (unten); Tag 0 ist der Beginn des Hauptteils des jeweiligen SPEs; Datenquelle: NASA, GOES

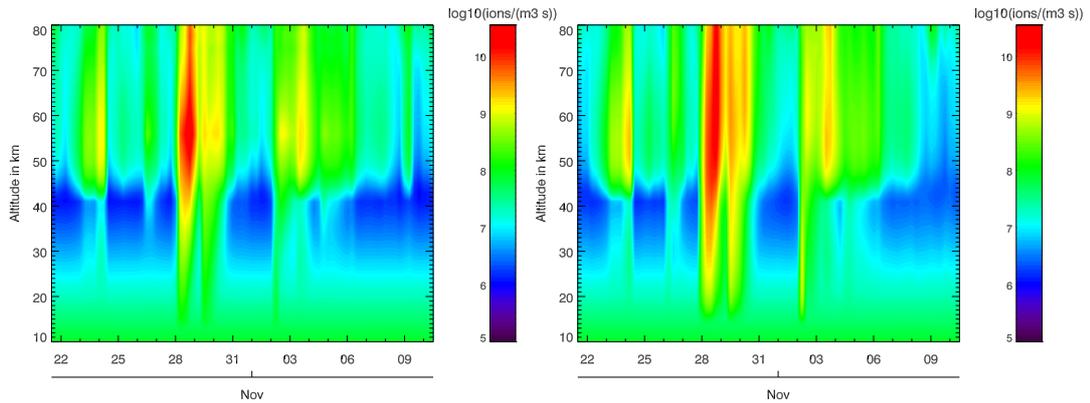


Abbildung 5.6.: Ionisationsraten durch Protonen, Elektronen und galaktische kosmische Strahlung im Zeitraum des SPEs 2003; (links): für Protonen selbst berechnete Ionisationsraten (verwendet), (rechts): Ionisationsraten durch Protonen von AIMOS

Die aus den Protonenflüssen berechnete Ionisationsraten zeigen einen ähnlichen zeitlichen Verlauf (Abb. 5.6). Vergleicht man die selbstberechneten Ionisationsraten mit denen von AIMOS, zeigt sich eine gute zeitliche Übereinstimmung. Allerdings sind die AIMOS-Ionisationsraten etwas höher.

5.5.2. SPE Januar 2005

Das SPE im Januar 2005 war das SPE in den letzten Jahren mit den höchsten gemessenen Protonenflüssen bei hohen Energien über 100 MeV. Der höchste Fluss fand am 20. Januar statt. Die niederenergetischeren Protonen >10 MeV hatten ihr Maximum bereits am 17. Januar erreicht. Erste leichte Erhöhungen der Protonenflüsse gab es am 15. Januar. Ab dem 24. Januar waren sie wieder auf dem Ausgangsniveau und das SPE kann als beendet betrachtet werden.

Die Ionisationsraten während des SPEs 2005 (Abb. 5.7) sind im Mittel kleiner als die während des SPEs 2003. Auch hier zeigt sich wie beim SPE 2003 eine gute zeitliche Übereinstimmung der beiden Ionisationsraten. Im Mittel sind sie bei AIMOS höher. Am 17. Januar wird das Maximum in den selbstberechneten Ionisationsraten allerdings größer als bei den AIMOS-Ionisationsraten, die nicht so stark mit der Höhe abnehmen.

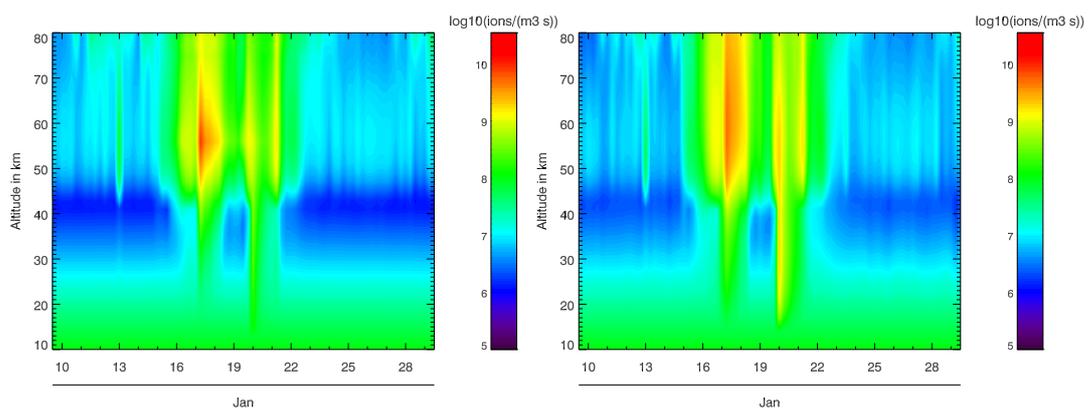


Abbildung 5.7.: Wie Abbildung 5.6, nur für das SPE im Januar 2005

6. H₂O₂ Retrieval

In dieser Arbeit soll die HO_x-Chemie insbesondere während Teilchenniederschlägen untersucht werden. Eine vollständige Ableitung aller Mitglieder der HO_x-Familie aus MIPAS Spektren ist bisher nicht möglich. Aber das chemisch eng verwandte H₂O₂ kann abgeleitet werden. In diesem Kapitel wird beschrieben, wie dies trotz aller Schwierigkeiten für MIPAS Spektren der spezifizierten spektralen Auflösung (Full Resolution = FR) möglich ist. Anschließend wird auf die Größe der einzelnen Fehler bei der Ableitung und auf wichtige Kenngrößen wie vertikale Auflösung eingegangen. Zum Schluss werden noch spezielle Probleme bei der Ableitung von H₂O₂-Mischungsverhältnissen aus MIPAS Spektren mit reduzierter spektraler Auflösung (Reduced spectral Resolution = RR) aufgezeigt. In diesem Zusammenhang wird auch von "Optimized Resolution" gesprochen, da vertikale und horizontale Auflösung besser wurden.

6.1. Spektrum

Wie bereits zuvor erwähnt misst MIPAS im mittleren Infrarotbereich. Wasserstoffperoxid hat in diesem Spektralbereich schwache Emissionslinien zwischen 1210 cm⁻¹ und 1320 cm⁻¹. Diese Linien gehören zur H₂O₂ ν_6 Rotations-Schwingungsbande, die ihr Zentrum bei etwa 1266 cm⁻¹ hat. Die spektralen Daten zu den verwendeten Spektralsignaturen stammen vom letzten Update für H₂O₂ (basierend auf Messungen von Perrin et al. (1995) und Klee et al. (1999)) der HITRAN Spektroskopie Datenbank 2004 (Rothman et al. (2005)).

Beim Retrieval von H₂O₂ gibt es mehrere Probleme, die ihre Ursache in den spektralen Signaturen haben. Zum einen ist das instrumentelle Rauschen eines Einzelprofils wesentlich größer als die spektrale Signatur von H₂O₂, was das Bestimmen von signifikanten Einzelprofilen trotz der Verwendung vieler Spektrallinien nicht immer möglich macht, zum anderen sind die Emissionslinien von anderen Gasen in diesem Spektralbereich um bis zu einem Faktor 100 größer als die von H₂O₂ (Abb. 6.1). Diese Tatsache macht es schwierig H₂O₂ zu bestimmen. Die starken Linien in diesem Spektralbereich stammen hauptsächlich von Methan (CH₄), Distickstoffoxid (N₂O), Wasserdampf (H₂O) und Ozon (O₃). Die kontinuumsähnliche Signatur

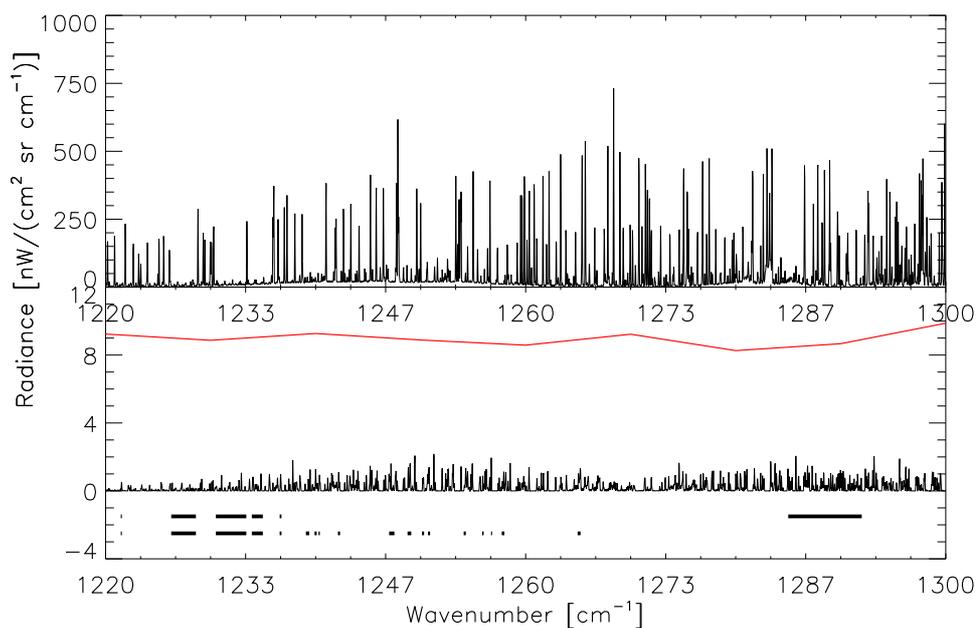


Abbildung 6.1.: Spektralbereich der H₂O₂ ν_6 Rotations-Schwingungsbande; Oben: Emissionsspektrum aller Gase; Unten: Emissionsspektrum von H₂O₂ (schwarz) und typisches Rauschen in den MIPAS-Spektren (rot); Die schwarzen Balken ganz unten kennzeichnen die für das Retrieval verwendeten spektralen Fenster; die untere Reihe sind dabei die Auswertefenster bis zu einer Höhe von 44,5 km, die obere Reihe für größere Höhen

zwischen 1230 cm^{-1} und 1260 cm^{-1} stammt von Distickstoffpentoxid (N₂O₅), die zwischen 1275 cm^{-1} und 1290 cm^{-1} vom FCKW-14. Daneben haben noch die Gase HOCl, COF₂, CO₂, SO₂, NO₂, NH₃, HNO₃, C₂H₂, CFC – 113, CFC – 114, Aceton, HCFC – 124, HCFC – 142a, CH₂Cl₃, CH₃OH, ClONO₂ und Peroxy-Acetyl-Nitrat (PAN) spektrale Signaturen in diesem Wellenzahlbereich.

6.2. Auswerteansatz

Für das H₂O₂-Retrieval wurden 19 kleine Spektralbereiche, sogenannte Microwindows, visuell ausgewählt. Diese befinden sich hauptsächlich am kurzwelligen Ende des MIPAS-Kanals B. Alle Microwindows, bis auf eins, befinden sich im P-Zweig zwischen 1220 cm^{-1} und 1260 cm^{-1} der H₂O₂ ν_6 Bande (6.1). Ein Microwindow befindet sich im R-Zweig der H₂O₂ ν_6 Bande.

Bei der Auswahl der Microwindows wurde darauf geachtet, dass H₂O₂ ein möglichst starkes Signal hat und es nur ein geringes Signal durch andere Gase gibt. Das zweite Kriterium machte es in der unteren und mittleren Stratosphäre unmöglich, Microwindows aus dem R-Zweig zu nutzen. Dort liegen die Spektrallinien anderer Gase

sehr dicht gedrängt. Im P-Zweig gilt es in erster Linie, die sehr starken Spektrallinien von CH_4 und N_2O auszuschliessen.

Die spektroskopischen Daten von N_2O_5 scheinen bei niedrigen Drücken so schlecht zu sein, dass der Spektralbereich mit den stärksten spektralen Beiträgen durch N_2O_5 in der oberen Stratosphäre und darüber nicht benutzt werden kann. In der HITRAN-Datenbank ist für N_2O_5 keine Abhängigkeit vom Druck angegeben, was etwas unrealistisch erscheint. Bei Auswertungen mit Berücksichtigung der Auswertefenster, die viel spektrale Information von N_2O_5 enthalten, gab es ein sekundäres Maximum der N_2O_5 -Mischungsverhältnisse in der oberen Stratosphäre. In der gleichen Höhe gab es infolge im Mittel negative Mischungsverhältnisse von H_2O_2 . Um trotzdem noch genug Information über H_2O_2 in diesen Höhen zu bekommen, wurde ab einer Höhe von 47 km ein zusätzliches Microwindow von 1285 cm^{-1} bis 1292 cm^{-1} eingeführt. Da die H_2O_2 Linien sehr schwach sind, müssen trotz sorgfältiger Auswahl möglichst fremdlinienfreier Spektralbereiche Beiträge weitere Gase im Retrieval berücksichtigt werden. HOCl , CH_4 , N_2O , N_2O_5 und COF_2 werden simultan zu H_2O_2 in diesen Microwindows abgeleitet (joint retrieval). Von H_2O , O_3 , ClONO_2 und HNO_3 werden die bereits vorhandenen Ergebnisse aus deren Ableitung benutzt. Die anderen zuvor erwähnten Gase haben so kleine Spektralsignaturen innerhalb der verwendeten Microwindows und variieren räumlich und zeitlich so wenig, dass eine Klimatologie verwendet werden konnte (Kiefer et al. (2002), Remedios et al. (2007)).

Das Höhengitter für das Retrieval hat einen Gitterabstand von 1 km bis in eine Höhe von 44 km und darüber einen Abstand von 2 km zwischen 44 und 70 km. Der Tangentenabstand von MIPAS ist größer als der des Retrievalgitters. Um Instabilitäten beim Retrieval zu vermeiden, wird das Retrieval nach der Methode von Steck (Steck (2002)), die ähnlich zu der von Tikhonov ist, regularisiert. Dabei wird in kleinen und großen Höhen, dort wo eine geringe Abweichung vom a priori Profil zu erwarten ist, jeweils stärker regularisiert und in der mittleren Stratosphäre am schwächsten. In der unteren Stratosphäre muss relativ stark regularisiert werden, da dort das H_2O_2 Signal von dem anderer Gase stark überlagert wird. Das ansonsten stark oszillierende H_2O_2 Profil in dieser Höhe würde in größeren Höhen zu ungewollten Folgefehlern führen. Um diesen Effekt noch besser auszuschliessen, beginnt das Retrieval erst ab der achten Tangentenhöhe (beim Full Resolution Nominal Mode) von unten. Wegen der in den darunterliegenden Höhen notwendigen starken Regularisierung gäbe es ohnehin kaum Information über das vorhandene H_2O_2 . Untersuchungen über bei Biomassenverbrennung entstehendes H_2O_2 sind mit diesem Retrievalansatz allerdings gänzlich ausgeschlossen, dafür ist die Qualität der Profile im untersuchten Höhenbereich in dieser Arbeit deutlich besser. In der Mesosphäre wird das spektrale Signal von H_2O_2 im Vergleich zum vorhandenen Rauschen so klein, dass die Profile auch dort ohne starke Regularisierung instabil sind und sich der Fehler von dort weiter nach unten

fortpflanzen würden. Auf der anderen Seite ist dieser Höhenbereich der für Untersuchungen im Hinblick auf Solare Protonen Events interessanteste. Die Regularisierung darf dort also auch nicht zu stark angezogen werden, da es ansonsten in dieser Höhe überhaupt keine Information mehr über H₂O₂ aus den Messungen gibt. Die im allgemeinen recht starke Regularisierung führt außerdem zu einer relativ schlechten Höhenauflösung.

Wegen des hohen Rauschens im Vergleich zum H₂O₂-Signal kann es vorkommen, dass sich für H₂O₂ im gemessenen Spektrum eine negative Strahldichte ergibt und damit auch ein negatives Mischungsverhältnis abgeleitet wird. Dies ist unphysikalisch, macht aus mathematischen Gründen aber durchaus Sinn. Diese negativen Werte könnten auf einfache Weise beseitigt werden, in dem man nicht das Mischungsverhältnis sondern den Logarithmus des Mischungsverhältnisses bestimmt. Damit würden alle negativen Werte nahe bei Null liegen, während große positive Werte fast unverändert blieben. Dies hätte jedoch den Nachteil, dass das mittlere Mischungsverhältnis einen Versatz zu positiven Werten hin zeigen würde. Um bei der Mittelwertbildung keine positive systematische Abweichung zu erhalten, wird deshalb bei H₂O₂ trotz teilweise physikalisch unsinniger Einzelprofile das Mischungsverhältnis selbst und nicht dessen Logarithmus bestimmt.

Tests zeigten, dass die Standardrechengenauigkeit für die Absorptionskoeffizienten der IMK/IAA-MIPAS-Retrievals nicht für das Retrieval von H₂O₂ ausreicht. Dabei wurden Retrievals mit verschiedenen Genauigkeiten durchgeführt und die Genauigkeit beibehalten, bei der sich das Ergebnis nur noch wenig änderte. Deshalb wurde die Genauigkeit zur Berechnung des Absorptionskoeffizienten für die Retrievals von den standardmäßig verwendeten 10⁻⁶ auf 10⁻⁸ gesetzt.

Als erste Schätzung wird die Klimatologie wie in Kiefer et al. (2002) und Remedios et al. (2007) beschrieben für das Profil genutzt. Das für die Regularisierung verwendete a priori Profil ist konstant null. Damit wird verhindert, dass künstliche Strukturen im Wasserstoffperoxidprofil auftreten, die nicht aus der Messung kommen.

Der zu bestimmende Offset wird als höhenkonstant angenommen. Die ESA bestimmt den Offset durch eine Messung der niedrigen Hintergrundstrahlung. Im Infraroten wird fast kein Signal erwartet. Das entstehende Interferogramm besteht also fast nur aus der Emission des Instruments selbst. Die Annahme von Höhenkonstanz ist also gerechtfertigt. Dieser von der ESA bestimmte Offset wird in den Level-1b Daten bereits korrigiert. Neben dem Offset wird während der H₂O₂ Ableitung auch noch das sogenannte Kontinuum bestimmt. Das Kontinuum entsteht unter anderem durch Effekte an Aerosolen. Es hat deshalb eine Höhenabhängigkeit und wird bis in eine Höhe von 32 km bestimmt.

Der komplette Auswerteansatz ist breiten- und zeitunabhängig. Alle sichtbaren Strukturen kommen damit aus der Messung und wurden nicht künstlich über den Aus-

werteansatz generiert.

6.3. Spektren mit spezifizierter spektraler Auflösung (FR)

Die MIPAS Spektren hatten von Beginn der Messung bis März 2004 eine spektrale Auflösung von $0,025 \text{ cm}^{-1}$. Diese Spektren werden Full Resolution Spektren genannt. In dieser Arbeit finden nur Spektren aus dem sogenannten Nominal Mode Berücksichtigung (siehe Anhang, Kapitel B).

6.3.1. Ergebnisse für simulierte Spektren

Simulierte Spektren ohne Berücksichtigung von spektralem Rauschen

Um das Retrieval auf seine Funktionsfähigkeit zu überprüfen, wurden zunächst Testauswertungen von künstlich generierten Spektren ohne Berücksichtigung von spektralem Rauschen durchgeführt. Für diese Testauswertung wurde der Strahldichtesimulator KOPRA verwendet. Die Strahldichtesimulation wurde mit einem realistischen H_2O_2 Profil durchgeführt (Abb. 6.2, schwarze Linie). Es stammt aus einem KASIMA-Modelllauf. Alle anderen Gase waren auf ihre klimatologischen Werte gesetzt. Das Resultat ist ein synthetisches Spektrum ohne spektrales Rauschen, von dem man die Ausgangswerte kennt. Spektroskopiefehler, die sich bei realen Daten auf die Qualität der Auswertung auswirken, sind hier nicht relevant, da dieser Fehler sowohl in die Simulation als auch in die Auswertung eingeht. Mit diesem künstlich berechneten Spektrum wurde dann ein Retrieval mit dem normalen Auswerteansatz, wie im Kapitel zuvor beschrieben, durchgeführt. Als Ergebnis erhält man ein H_2O_2 Profil (Fig. 6.2, rotes Profil). Dieses zeigt zum Teil deutliche Unterschiede zum ursprünglichen. Das liegt jedoch nur an der unterschiedlichen Höhenauflösung. Deshalb wird das Eingangsprofil zum Vergleich mit dem Averaging Kernel, der aus dem Testretrieval berechnet wurde, gefaltet. Dieses neue Profil (Fig. 6.2, blaues Profil) hat nun die gleiche vertikale Auflösung wie das Retrieval-Profil. Diese beiden stimmen nun wesentlich besser überein. Die Abweichung zwischen berechnetem Profil und Ausgangsprofil überschreitet in keiner Höhe 10 pptv, das sind weniger als 2% Abweichung. Damit ist gezeigt, dass H_2O_2 aus MIPAS Spektren abgeleitet werden kann, wenn alle anderen Größen bekannt sind.

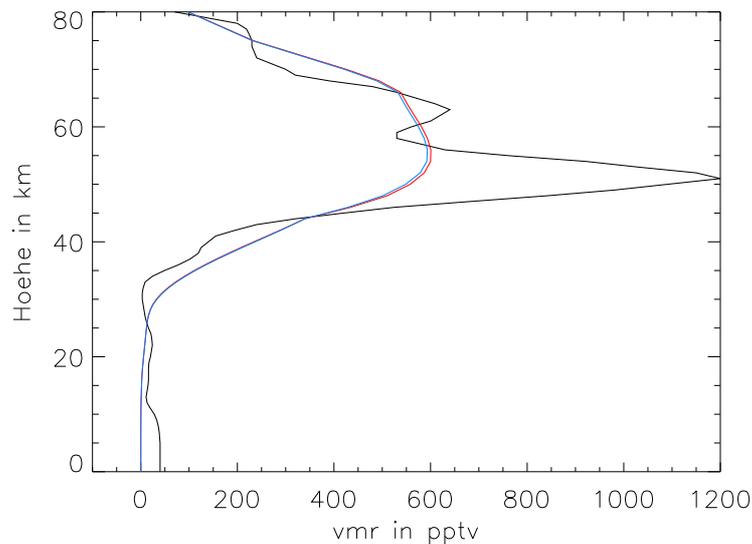


Abbildung 6.2.: Profile aus synthetischen Spektren; schwarz: Eingangsprofil; blau: Eingangsprofil mit AK gefaltet; rot: Ergebnisprofil

Simulierte Spektren mit Überlagerung von spektralem Rauschen

In einem nächsten Schritt wurde zur Vorwärtsrechnung künstliches zufälliges Rauschen in der Größenordnung (etwa $10 \text{ nW/cm}^2 \text{ sr cm}^{-1}$), wie es bei realen Spektren vorkommt, hinzugefügt. Abbildung 6.3 zeigt unterschiedliche Realisationen des errechneten Profils bei unterschiedlichem Rauschen, aber gleichem Ausgangsprofil. Wie man sieht, gibt ein einziges Retrieval-Profil das Ausgangsprofil nicht wieder. Deshalb müssen die einzelnen Profile durch Mittelung an das wahre Profil angenähert werden.

Im Bereich des Maximums in etwa 50 km Höhe reichen die Mischungsverhältnisprofile mit gleichem Ausgangsprofil zur Vorwärtsrechnung von 250 pptv bis 950 pptv. Die Bestimmung der Höhe, in der sich das Maximum befindet, unterliegt ebenfalls Unsicherheiten. Bei den künstlichen Profilen liegt es in Höhen zwischen 52 und 60 km.

6.3.2. Ergebnisse/Kenngrößen und Fehler für gemessene Spektren

Das ausführliche Fehlerbudget und der Averaging Kernel werden anhand von zwei Beispielen gezeigt. Das erste Profil wurde am 27. August 2003 um 8:38:21 Uhr bei $2,7^\circ\text{S}, 153^\circ\text{W}$ gemessen (Abb. 6.4 oben). Die Sonne stand zu diesem Zeitpunkt dort 64° unter dem Horizont. Das zweite Profil wurde am 15. Januar 2004 um 11:52:30

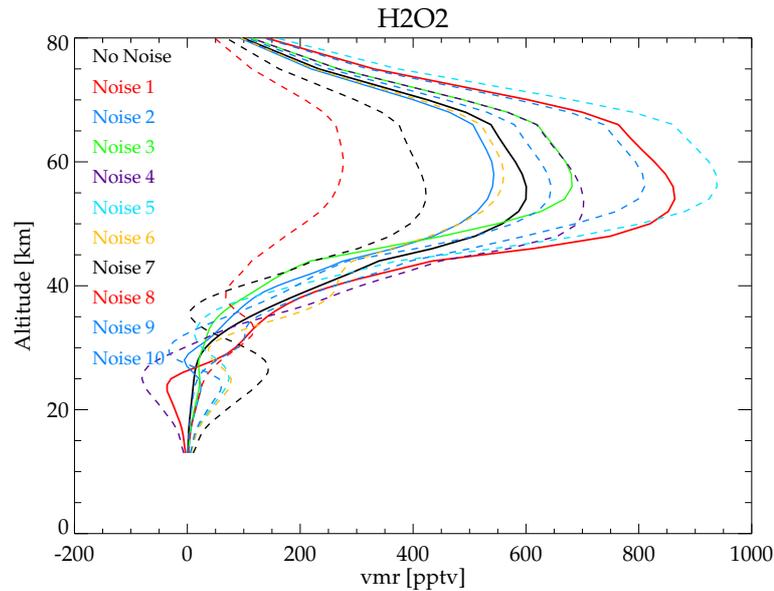


Abbildung 6.3.: Profile aus synthetischen Spektren berechnet; schwarze durchgezogene Linie: ohne künstliches Rauschen; restliche Linien jeweils mit individuellem zufälligem Rauschen

Uhr bei $85,2^{\circ}\text{N}$, $144,8^{\circ}\text{O}$ und einem Sonnenstand von $24,9^{\circ}$ unter dem Horizont aufgenommen (Abb. 6.4 unten).

Das Profil am Äquator hat ein Maximum von etwa 100 pptv in einer Höhe von 30 km. Darüber wird das Volumenmischungsverhältnis kleiner und ist zwischen 42 km und 50 km nicht signifikant. Ein sekundäres Maximum befindet sich in etwa 55 bis 60 km mit 30 pptv. Am Nordpol nimmt das Mischungsverhältnis bis in eine Höhe von ungefähr 40 km stark zu und erreicht dort Werte um die 200 pptv. Der Wert schwankt bis in etwa 60 km Höhe um diesen Wert und nimmt darüber wieder ab.

Fehlerbudget eines H_2O_2 Profils

Für zwei H_2O_2 -Profile, eines am Äquator und eines am Nordpol während der Polarnacht, wurde mit dem KARlsruhe Flexible Frontend for Error Estimates (KAFFEE) eine Fehlerabschätzung gemacht. Die durchgezogene schwarze Linie gibt den Gesamtfehler für das jeweilige Einzelprofil an. Dieser reicht in beiden Fällen in einer Höhe von 20 km von 40 pptv bis zu 130 pptv in 60 km am Nordpol und bis zu 150 pptv am Äquator.

Der größte Fehlerbeitrag ist der des spektralen Rauschens (gepunktete Linie, die sich teilweise im Schaubild direkt unter dem Gesamtfehler befindet und deshalb nicht zu sehen ist). Er hat statistischen Charakter, so dass er sich durch Mitteln von Einzelprofilen verkleinern lässt. Die Ursache für den hohen Rauschfehler war

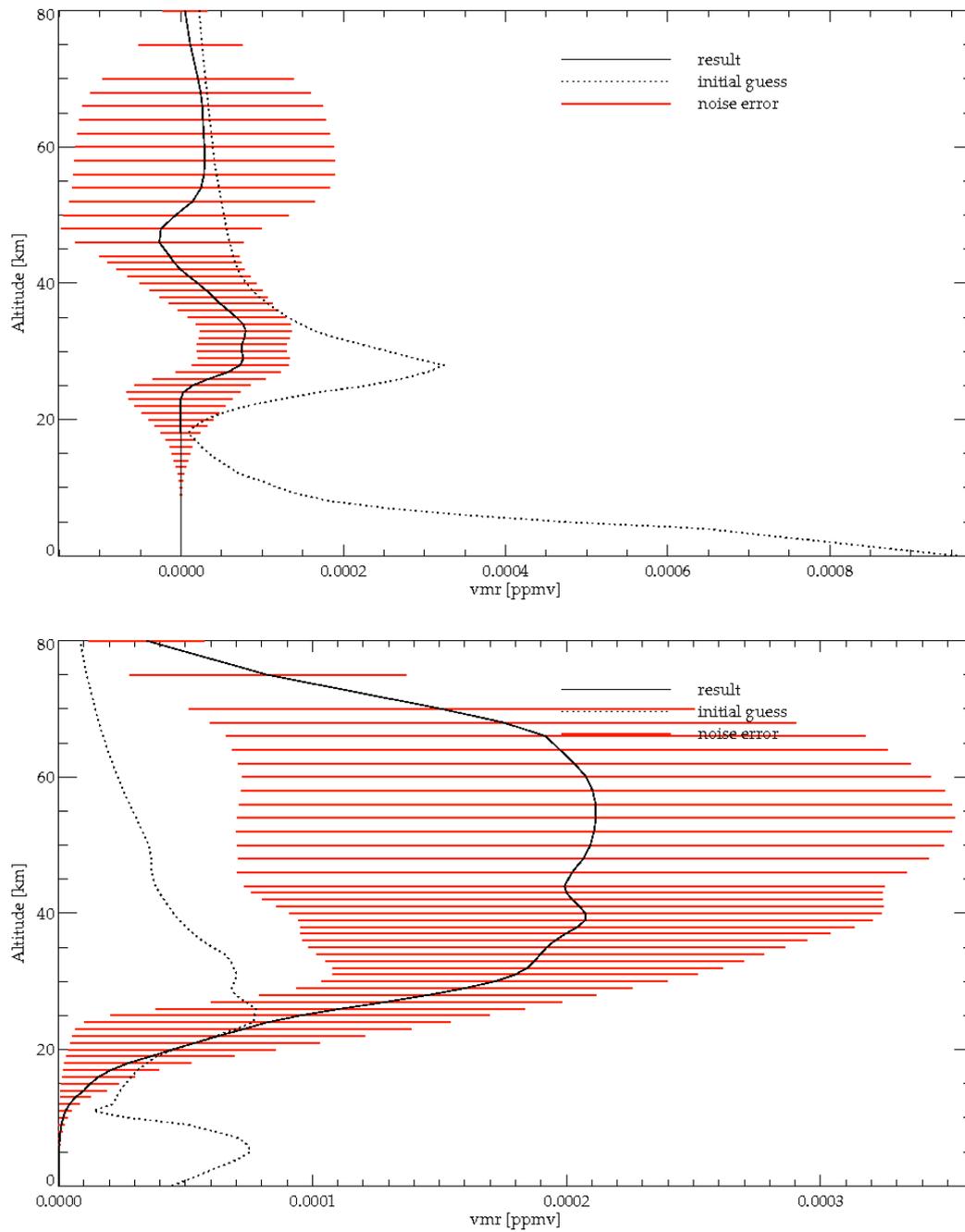


Abbildung 6.4.: H₂O₂ Profile für: oben: 27.08.2003 um 08:38:21 Uhr in den Tropen
und unten: 15.01.2004 um 11:52:30 Uhr am Nordpol

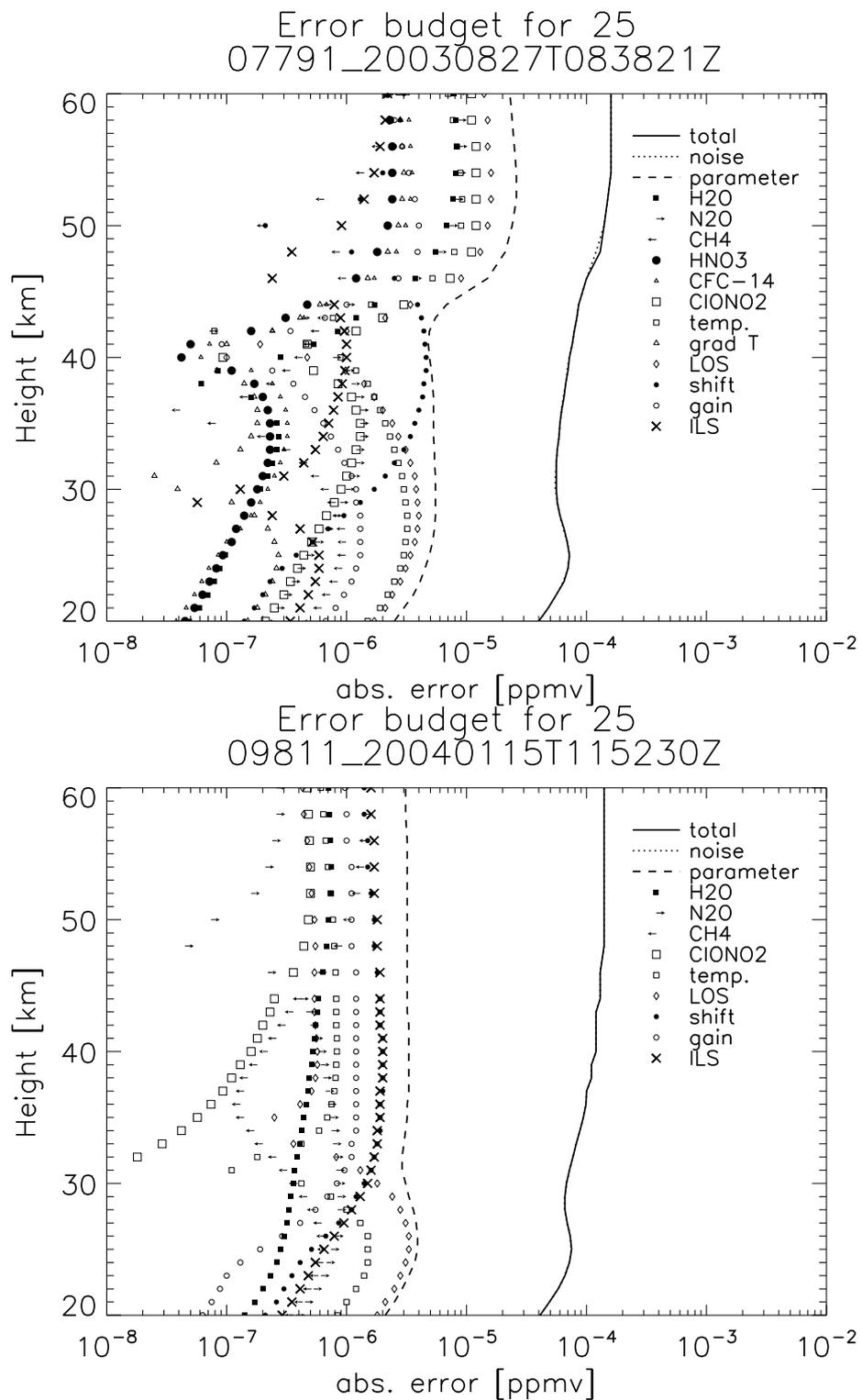


Abbildung 6.5.: Fehlerbudgets für ein einzelnes H_2O_2 Profil mit KAFFEE berechnet: oben: 27.08.2003 um 08:38:21 Uhr in den Tropen; unten: 15.01.2004 um 11:52:30 Uhr am Nordpol; Der Rauschfehler (noise) ist durch den totalen Fehler verdeckt

bereits in Abbildung 6.1 zu sehen. Das spektrale Signal durch H₂O₂ ist wesentlich kleiner als das durchschnittliche Rauschen. Die Kovarianzmatrix des Rauschfehlers wird durch

$$\mathbf{S}_n = \mathbf{G}_y \mathbf{S}_y \mathbf{G}_y^T \quad (6.1)$$

bestimmt (Rodgers (2000)).

Der zweite wichtige Fehler ist der Parameterfehler (gestrichelt). Neben dem zu bestimmenden Spurengasprofil gehen in die Inversionsrechnung zahlreiche andere als bekannt vorausgesetzte Größen ein. Diese sind jedoch selbst fehlerbehaftet und führen deshalb auch zu einem Fehler im Spurengasprofil. Eine typische Fehlerquelle dieser Art ist zum Beispiel die Temperatur. Von dieser hängt die Breite der Linienform ab. In die H₂O₂-Auswertung fließen die in einem vorherigen Schritt bestimmten Temperaturen ein. Ihre Unsicherheit wird im Fehlerbudget für H₂O₂ berücksichtigt. In den gezeigten Beispielen führen die Unsicherheiten in der Temperatur am Äquator zu einem Fehler von etwa 10 pptv in der oberen Stratosphäre und von 1 bis 3 pptv in der mittleren und unteren Stratosphäre. Am Nordpol ist der Fehler durch die Temperatur annähernd höhenkonstant und beträgt 1 bis 2 pptv. Eine weitere Fehlerquelle sind Unsicherheiten in den Profilen von Gasen, deren Linien in den spektralen Auswertebereich von H₂O₂ hineinreichen. Hier sind am Äquator vor allem ClONO₂, N₂O und H₂O zu nennen. ClONO₂ führt in der oberen Stratosphäre zu einem Fehler von bis zu 15 pptv, die beiden anderen genannten Gase von bis zu 10 pptv. Bei der Messung am Nordpol spielt N₂O kaum eine Rolle, dafür gewinnt CH₄ an Bedeutung, der Fehler bleibt aber immer noch sehr klein und erreicht nur Werte von bis zu 2 pptv. Die restlichen Fehler durch andere Gase liegen unter 1 pptv.

Bei der Bestimmung der H₂O₂ Profile spielt der Fehler in der Line-Of-Sight (LOS) eine wichtige Rolle. Dieser Fehler beschreibt Abweichungen im Profil durch Unsicherheiten in der Sichtlinienbestimmung. Am Äquator kommt es dadurch im H₂O₂ Profil zu Fehlern bis zu 20 pptv in der oberen Stratosphäre. In der unteren und mittleren Stratosphäre liegt der Fehler nur noch bei 1 bis 5 pptv. Am Nordpol liegt der maximale Fehler in 25 km Höhe und beträgt dort 4 pptv. In der oberen Stratosphäre sinkt er dort auf unter 1 pptv und spielt damit im gezeigten Fall keine Rolle.

Die restlichen gezeigten Fehler durch Unsicherheiten der Wellenzahlbestimmung (shift), in der Kalibrierung (gain) und durch Unsicherheiten in der instrumentellen Linienform (ILS) spielen mit Fehlerbeiträgen von maximal 2 pptv angesichts der anderen größeren Fehler keine Rolle.

Nicht gezeigt ist der spektroskopische Fehler von H₂O₂. Dieser wird in der HITRAN-Datenbank mit 10% angegeben.

In Abbildung 6.6 ist eine Häufigkeitsverteilung von H₂O₂-Mischungsverhältnissen in 50 km Höhe dargestellt. Die Klassenbreite beträgt 5 pptv. Hierbei sind nur Wer-

te zwischen 70°N und 90°N von Mitte November bis Anfang Dezember eingeflossen. Zu diesem Zeitpunkt sind die Effekte durch ein zuvor stattgefundenes SPE (siehe Kapitel 7.9) nicht mehr existent und Effekte durch Elektronenniederschläge spielen noch keine Rolle (siehe Kapitel 7.11). Die Variation in den wahren H_2O_2 -Mischungsverhältnissen kann damit als klein angesehen werden. Zusätzlich wurde eine Gausskurve an die Verteilung angepasst. Man sieht, dass diese die Verteilung der Messwerte sehr gut widerspiegelt. Das Maximum der Gausskurve liegt bei 40 pptv. Dieser Mittelwert liegt im realistischen Bereich (siehe Vergleich MIPAS mit KASIMA in Kapitel 7). Die Ergebnisse der Fehlerbetrachtung zuvor, dass der Fehler durch das spektrale Rauschen dominiert wird, wird durch diese Häufigkeitsverteilung gestützt.

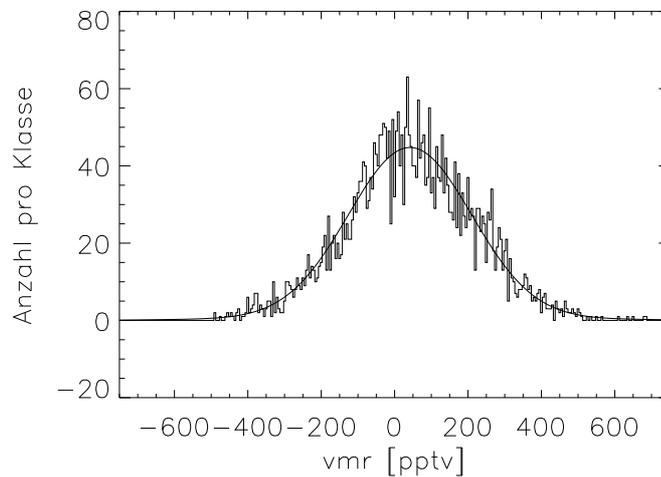


Abbildung 6.6.: Häufigkeitsverteilung von H_2O_2 -Mischungsverhältnissen zwischen 70°N und 90°N in einer Höhe von 50 km von Mitte November bis Anfang Dezember mit zusätzlicher Anpassung einer Gausskurve

Averaging Kernel

Die Averaging Kernel Matrix gibt an, wie und wo das Retrieval auf Änderungen im wahren Profil reagiert. Die Zeilen des Averaging Kernels (AK) geben an, wieviel welche atmosphärische Höhe in einer bestimmten Retrieval-Höhe an Information beiträgt. Die Spalten des Averaging Kernels hingegen geben an, wie der Retrieval-Wert auf eine Störung in einer bestimmten atmosphärischen Höhe reagieren würde.

Abbildung 6.7 zeigt einen typischen Averaging Kernel für ein Äquatorprofil. Die Raute markiert die Höhe, zu der die Zeile oder Spalte des AK gehören. Aus dieser Abbildung wird ersichtlich, dass in den meisten Höhen die Information von weiter oben in der Atmosphäre kommt. Zum Beispiel gehört die orangefarbene Linie zu

einer Höhe von 23 km. Der AK erreicht seinen maximalen Zeilenwert jedoch erst in 26 km Höhe. Bei der blauen Linie, die zu einer Höhe von 28 km gehört, liegt das Maximum zwar etwas tiefer, man sieht jedoch eine Asymmetrie, die je nach Höhe deutlich stärker ausgeprägt ist als bei anderen Gasen. Unterhalb der zugehörigen Höhe nimmt der Wert des AK relativ schnell zu, darüber fällt er jedoch deutlich langsamer ab. So kommt auch hier etwas mehr Information aus größeren Höhen. Schaut man sich die Spalten an, sieht man dass eine Änderung in 50 km Höhe im wahren Profil im retrievalten Profil noch eine Änderung bis zu 80 km Höhe zur Folge hätte.

Betrachtet man einen typischen AK während der Polarnacht am Nordpol, fallen sofort deutliche Unterschiede auf (Abb. 6.8). Der maximale Wert des AK wird in 25 km Höhe erreicht. Darüber fällt er immer weiter ab. In Höhen oberhalb von 50 km gibt es fast keine Information mehr aus der Atmosphäre, ab etwa 30 km Höhe wird der AK kleiner als am Äquator. Betrachtet man die Spalten des AK, so sieht man, dass zum Beispiel eine Störung in 28 km Höhe (hellblaue Linie) das bestimmte Mischungsverhältnis in einem Höhenbereich von etwa 10 bis 80 km beeinflussen würde. Auch am Pol sind die AKs asymmetrisch und Maxima werden auf tiefere Höhen abgebildet als sie sich wirklich befinden.

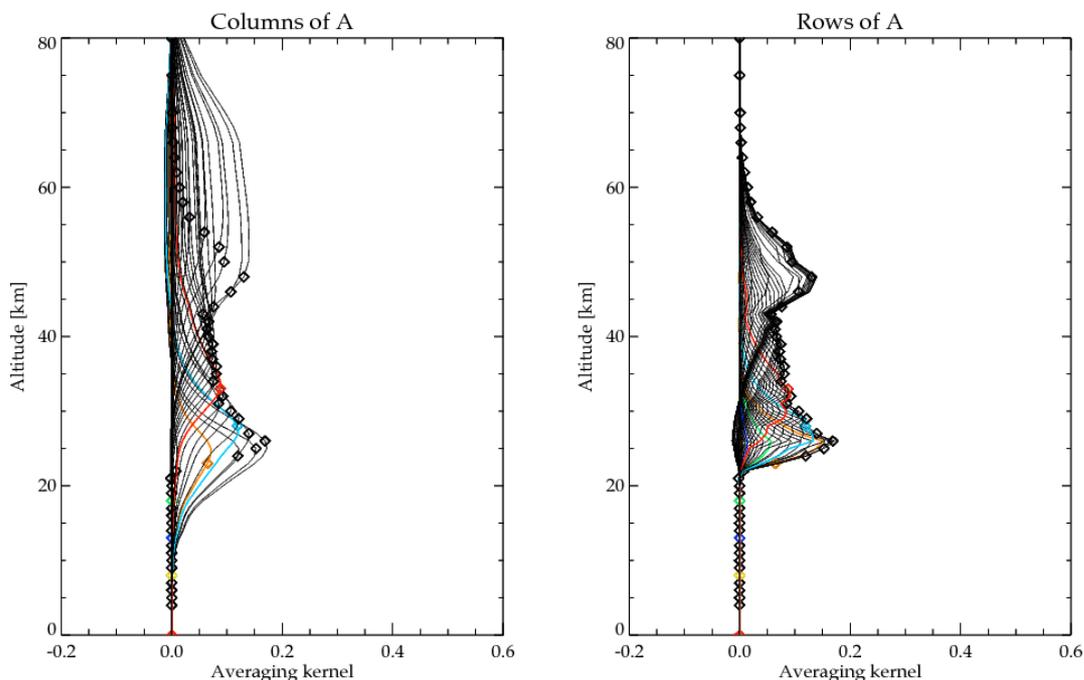


Abbildung 6.7.: Typischer MIPAS Averaging Kernel (AK) in den Tropen von H₂O₂; gezeigt wird der AK für die MIPAS-Messung am 27.08.2003 um 08:38:21 Uhr

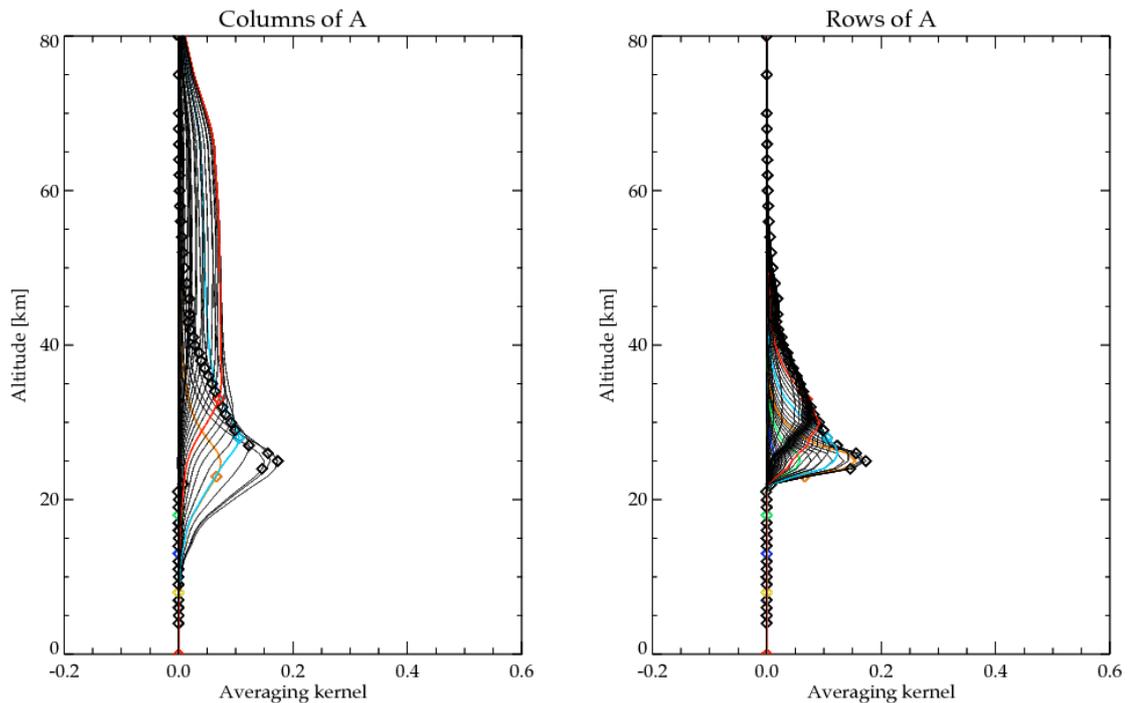


Abbildung 6.8.: Typischer MIPAS Averaging Kernel (AK) während der Polarnacht von H_2O_2 ; gezeigt wird der AK für die MIPAS-Messung am 15.01.2004 um 11:52:30 Uhr

Vergleiche mit anderen Messungen oder Modellergebnisse sind ohne Berücksichtigung dieser Tatsachen nicht möglich. Deshalb wurden für alle MIPAS-KASIMA Vergleiche der Averaging Kernel auf die Modelldaten angewandt. Desweiteren wurden bei diesen Vergleichen nur Werte berücksichtigt, bei denen der Diagonalwert des AK größer als 0,03 ist. Ist er kleiner, dann enthält das Ergebnis zu wenig Information aus der wahren Atmosphäre. Bei dem gezeigten Beispiel heisst das, man würde Mischungsverhältnisse am Äquator in Höhen zwischen 22 km und 55 km betrachten.

Vertikale Auflösung

Für die im folgenden präsentierte vertikale Auflösung und Standardabweichungen wurde der komplette Datensatz mit den FR-Spektren, für die es bereits die anderen benötigten Eingangsgrößen gibt, verwendet. Dieser beinhaltet insgesamt 190 Tage. Gezeigt sind jeweils Tagesmittelwerte.

Die gezeigte vertikale Auflösung wird aus den Zeilen des Averaging Kernels berechnet und entspricht der Halbwertsbreite der Averaging-Kernel-Zeile in einer Höhe. Die vertikale Auflösung in den Tropen (Abb. 6.9) zeigt nur eine minimale zeitliche Abhängigkeit. Die beste Auflösung wird in der unteren Stratosphäre mit Werten

besser als 10 km erreicht. Weiter nach oben nimmt sie ab. Der schlechteste Wert wird etwa in einer Höhe von 45 km erreicht. Dort beträgt die vertikale Auflösung nur noch 35 km. Darüber wird sie wieder etwas besser und erreicht Werte knapp unter 30 km. Diese Verteilung wird maßgeblich durch die gewählte Regularisierung und die herrschende Temperaturverteilung bestimmt.

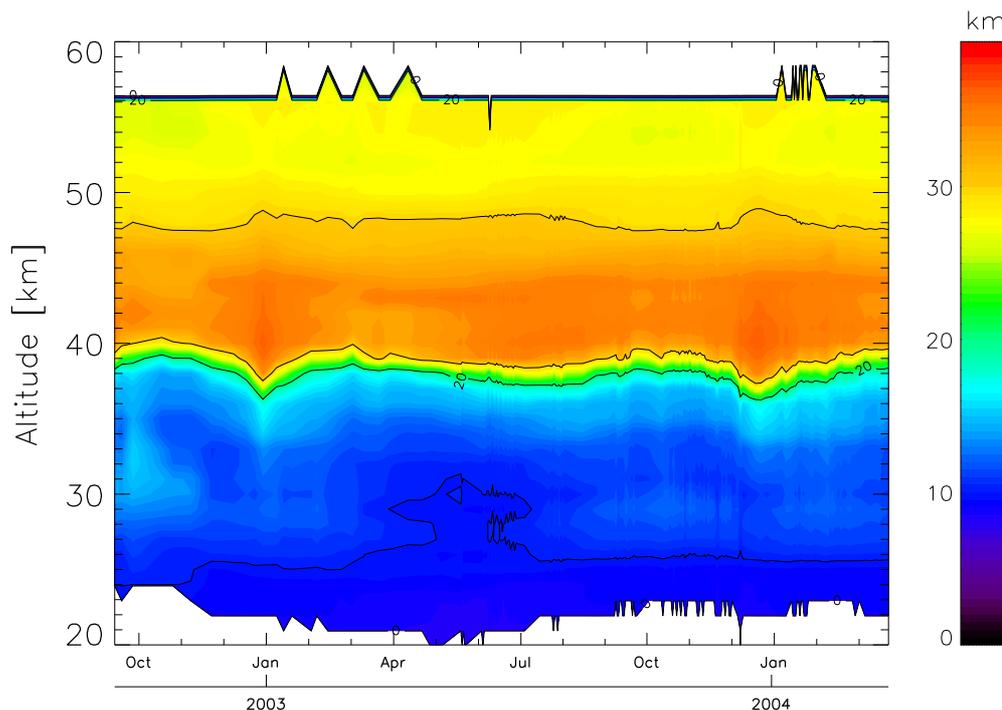


Abbildung 6.9.: Mittlere vertikale Auflösung der MIPAS H₂O₂ Profile zwischen 10S und 10N

An den Polen ist eine deutlich andere Verteilung der vertikalen Auflösung zu sehen (Abb. 6.10). Dort gibt es temperaturbedingt einen deutlichen Unterschied in der vertikalen Auflösung zwischen Polartag und Polarnacht. In der kalten Polarnacht ist die vertikale Auflösung deutlich schlechter und erreicht in einem Bereich von etwa 35 bis 45 km Höhe nur noch etwa 40 km. Während des Polartags steigt die Auflösung im gleichen Höhenbereich auf Werte zwischen 10 und 20 km. In der unteren Stratosphäre beträgt die vertikale Auflösung in der Polarnacht etwa 15 km, am Polartag ist sie besser als 10 km.

Zeitreihen der abgeleiteten H₂O₂-Mischungsverhältnisse

Um die im folgenden gezeigten Fehler quantitativ besser einordnen zu können, werden hier die aus MIPAS-Spektren abgeleiteten H₂O₂-Mischungsverhältnisse gezeigt. Dargestellt sind Tagesmittel zwischen 70°S und 90°S (Abb. 6.11 l.o.), zwischen 10°S

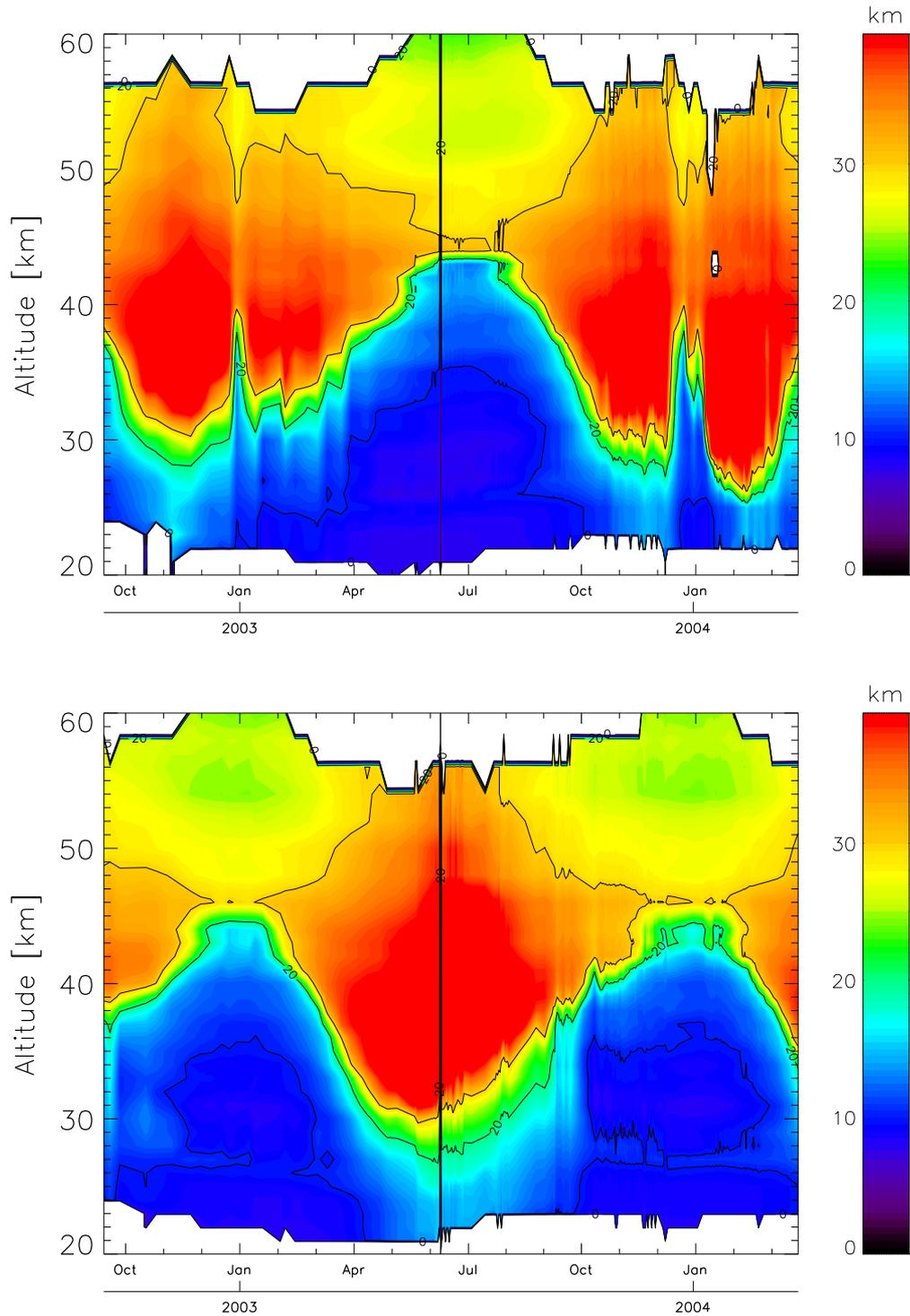


Abbildung 6.10.: Wie Abbildung 6.9, nur von 70N bis 90N (oben) und von 70S bis 90S (unten)

und 10°N (Abb. 6.11 r.o.) und zwischen 70°N und 90°N (Abb. 6.11 l.u.), sowie in einer Höhe von 30 km (Abb. 6.11 r.u.). Eine Diskussion der Zeitreihen findet in Kapitel 7 statt.

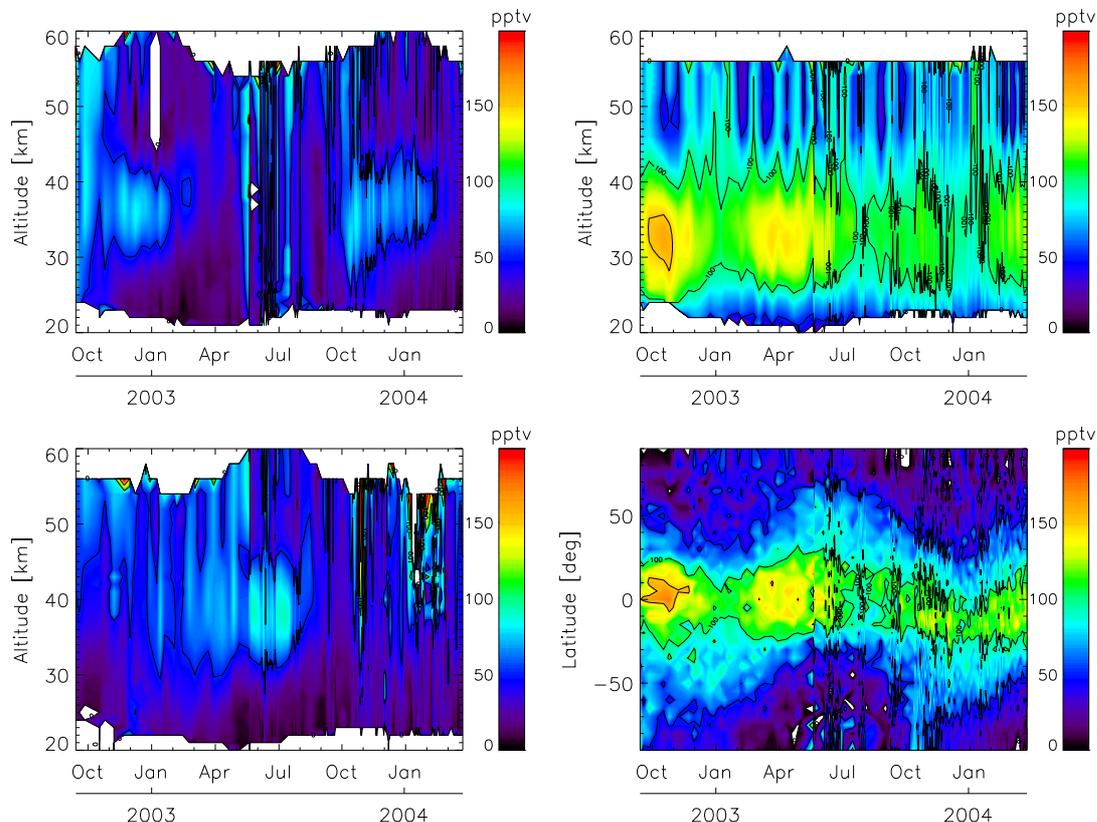


Abbildung 6.11.: Zeitreihen der aus MIPAS-Spektren abgeleiteten H₂O₂-Mischungsverhältnisse; links oben: von 70°S bis 90°S; rechts oben: von 10°S bis 10°N; links unten: von 70°N bis 90°N; rechts unten: in 30 km Höhe

Standardabweichungen in den Zeitreihen

In Abbildung 6.12 ist die Standardabweichung der Volumenmischungsverhältnisse der Einzelmessungen innerhalb eines Tages von H₂O₂ mit MIPAS zu sehen. In diese Standardabweichung fließt sowohl der Messfehler als auch die natürliche Variabilität ein. In den inneren Tropen hat diese ihr Minimum von ungefähr 50 pptv in etwa 30 bis 35 km Höhe. Sie nimmt mit steigender Höhe auf Werte von fast 200 pptv zu. Wir nehmen an, dass die Standardabweichung in erster Linie durch den Messfehler bestimmt wird. Dieser wird mit der Höhe wegen des kleiner werdenden spektralen Signals größer. An den beiden Polen ist eine ähnliche Struktur zu erkennen. In der jeweiligen Polarnacht ist die Standardabweichung jedoch höher als während des Polartages. Die niedrigeren Temperaturen während der Polarnacht sind die Ursache

für schwächere spektrale Linien, sodass das spektrale Rauschen zu einer höheren Schwankungsbreite der Mischungsverhältnisse sorgt.

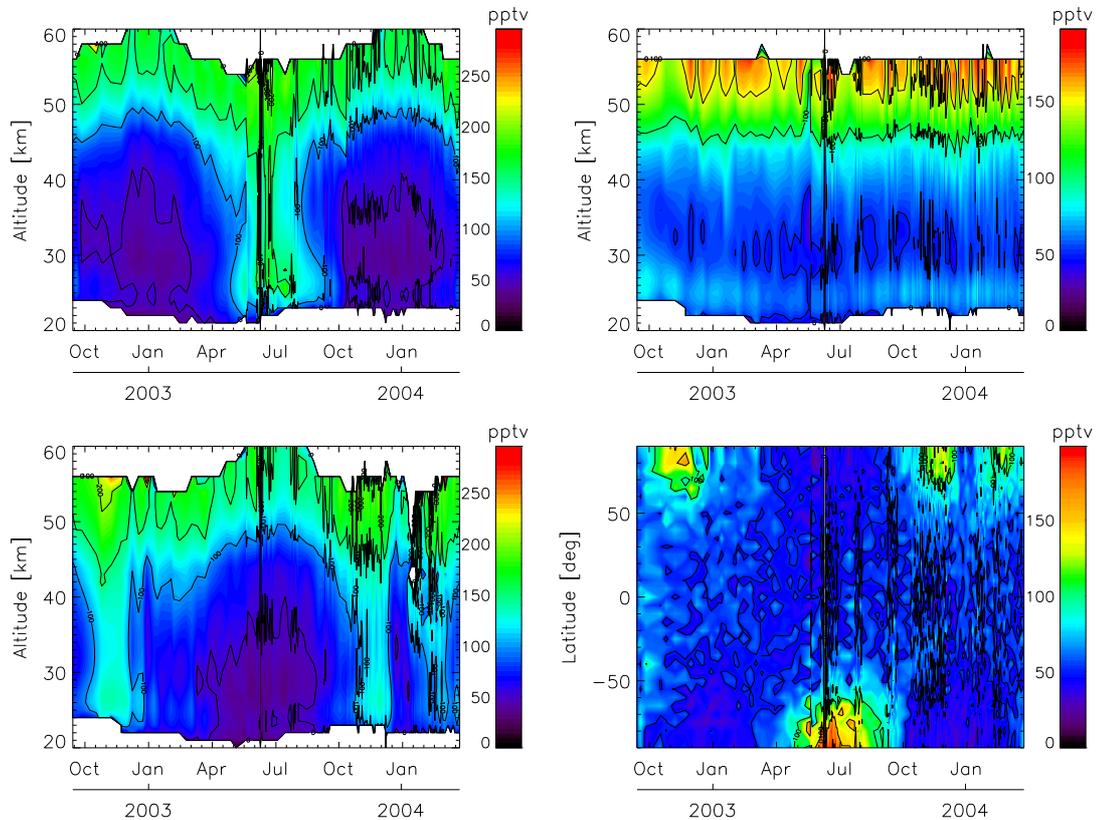


Abbildung 6.12.: Standardabweichung der Einzelprofile; links oben: von 70°S bis 90°S; rechts oben: von 10°S bis 10°N; links unten: von 70°N bis 90°N; rechts unten: in 30 km Höhe

In Abbildung 6.13 sind Standardabweichungen des Mittelwerts gezeigt. Dies ist ein Maß für die Unsicherheit des Mittelwerts. Die generellen Strukturen sind ähnlich wie bei der Standardabweichung. In den Tropen erreicht sie Werte von etwa 10 pptv in der mittleren Stratosphäre und nimmt auf bis zu 80 pptv in der oberen Stratosphäre zu. An den Polen sind die Werte ähnlich, allerdings in der Polarnacht mit einem Wert von etwa 40 pptv in der mittleren Stratosphäre höher als am Polartag. Während des Januars 2004 erreicht die Standardabweichung des Mittelwerts oberhalb von 35 km Werte von bis zu 100 pptv. Dies liegt an einem kleinen Wert des Averaging Kernel in diesen Höhen zu dieser Zeit, sodass nur noch relativ wenige Profile zur Bildung des Mittelwertes übrig bleiben.

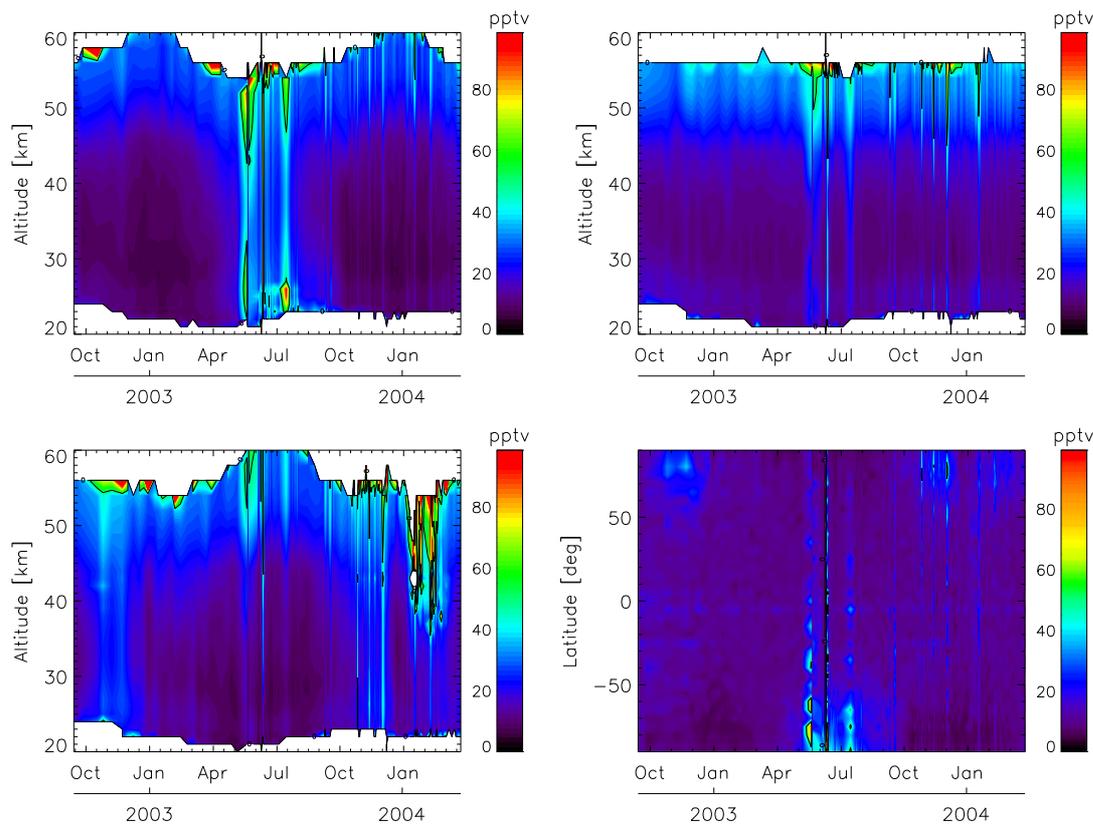


Abbildung 6.13.: Standardabweichung des Mittelwerts; links oben: von 70°S bis 90°S; rechts oben: von 10°S bis 10°N; links unten: von 70°N bis 90°N; rechts unten: in 30 km Höhe

6.4. Spektren mit reduzierter spektraler Auflösung (RR)

Im März 2004 gab es einen Defekt bei MIPAS, der eine Verschlechterung der spektralen Auflösung auf $0,0625 \text{ cm}^{-1}$ nötig machte. Diese Messungen wurden erst im Januar 2005 wieder aufgenommen. Ab diesem Zeitpunkt spricht man von Optimized Resolution (RR) Spektren. Bei diesen Spektren ist die räumliche Auflösung höher als bei den Spektren mit spezifizierter spektraler Auflösung. In dieser Arbeit wurden zwei Messmodi mit dieser spektralen Auflösung verwendet (siehe Anhang Kapitel B).

6.4.1. Probleme

Beim Retrieval von H₂O₂ mit den ab 2005 spektral schlechter aufgelösten Spektren kam es zu einigen Problemen. Eine einfache Übernahme des Auswerte-Ansatzes war nicht möglich, denn dies führte zu zahlreichen, und damit auch im Mittel, negati-

ven Mischungsverhältnissen. Retrievalversuche mit anderen Gasen, die ebenfalls eine sehr kleine spektrale Signatur haben wie HCN oder ClO, bestätigten diese Probleme mit dieser Art von Spektren (mündliche Kommunikation N. Glatthor). Die meisten dieser Retrievalversuche (inklusive H_2O_2) deuten auf ein generelles Problem mit der Offset Kalibration in den Level-1 Daten hin. Dieser Fehler kann im Retrieval nur schwer behoben werden. Um trotzdem Daten aus dieser Zeit für H_2O_2 zu erhalten, wurde der Offset nicht wie zuvor höhenkonstant bestimmt, sondern höhenabhängig. Der höhenabhängige Offset führt allerdings zu Problemen bei der Bestimmung des Kontinuums. Beide Größen haben eine ähnliche spektrale Charakteristik und sind deshalb schwer auseinander zu halten. Beim H_2O_2 Retrieval wurden dadurch negative Absorptionskoeffizienten bestimmt. Der hier gezeigte Stand der Ergebnisse hat deshalb vorläufigen Charakter. In zukünftigen Level-1 Reprozessierungen soll der genannte Fehler möglicherweise behoben werden, sodass der künstliche Eingriff in die Bestimmung des Offsets nicht mehr nötig ist. Testrechnungen mit vorläufigen reprozessierten Level-1-Daten zeigten allerdings noch die gleichen Probleme.

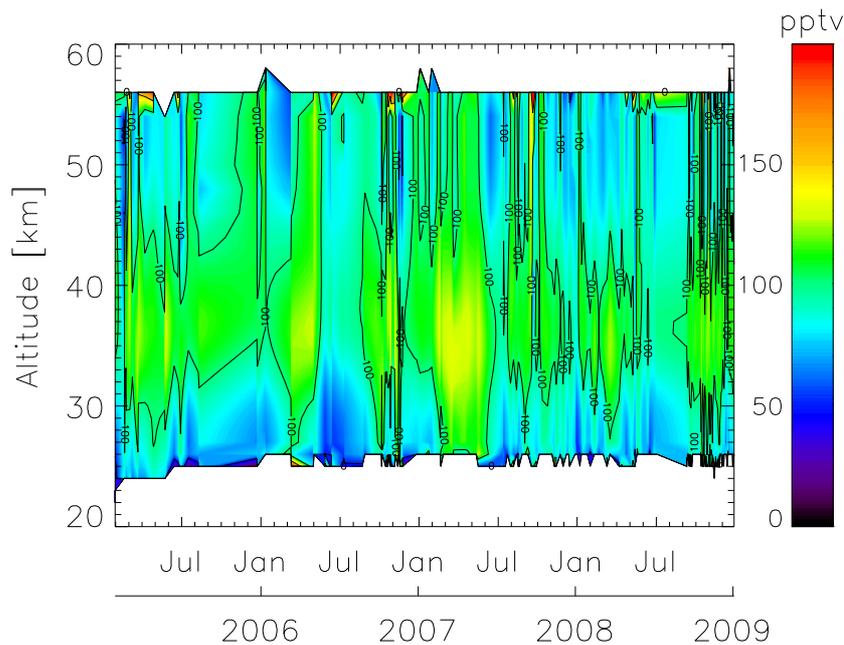


Abbildung 6.14.: Zeitreihe von H_2O_2 für optimized resolution Spektren gemittelt zwischen 10°S und 10°N

In Abbildung 6.14 sieht man eine Zeitreihe der tropischen Mischungsverhältnisse von H_2O_2 , die aus RR-Spektren von MIPAS gewonnen wurden. Das Maximum liegt etwa in einer Höhe von 35 km und schwankt zwischen bis zu 130 pptv im nordhemisphärischen Frühling 2007 und 80 pptv im nordhemisphärischen Sommer 2006. In den gezeigten 4 Jahren gibt es nur 176 Tage mit einer Auswertung von H_2O_2 . Über Datenlücken wurde mit dem Plotprogramm interpoliert. Eine besonders große

Datenlücke gibt es Ende 2005.

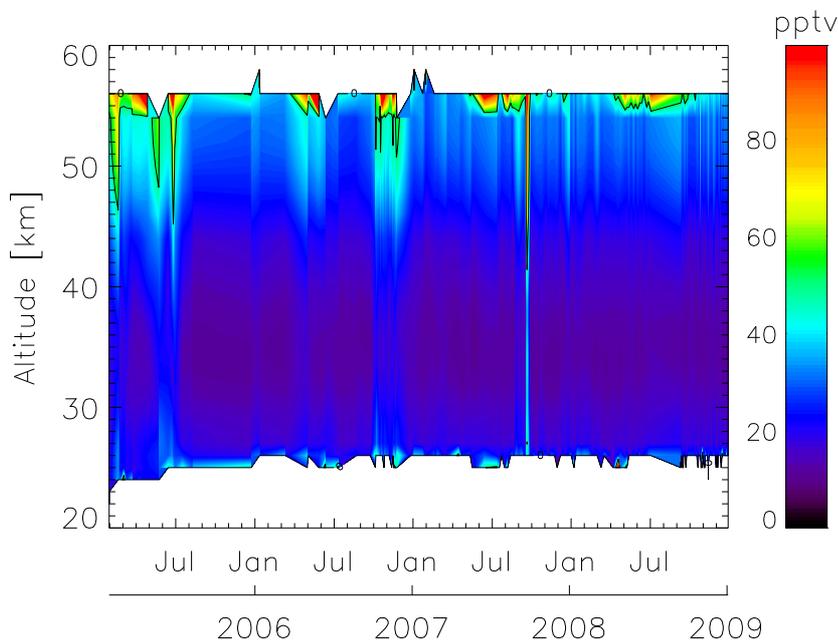


Abbildung 6.15.: Wie Abbildung 6.13 rechts oben, nur für die MIPAS-Periode mit reduzierter spektraler Auflösung

Die statistischen Kenngrößen, gezeigt ist die Standardabweichung des Mittelwertes (Abb. 6.15), sind ähnlich denen aus dem Full Resolution Retrieval. Am Äquator gibt es ein Minimum in etwa einer Höhe von 35 km und am oberen Rand des Retrievals nehmen die Werte auf bis zu 100 pptv stark zu.

6.5. Zusammenfassung

Es gelang aus MIPAS Full Resolution Spektren H₂O₂-Profile abzuleiten. Tests mit künstlichen Spektren konnten die Mischungsverhältnisse gut reproduzieren, wenn man die vertikale Auflösung der Messung auch im Ausgangsprofil berücksichtigt. Vergleicht man das Profil aus der Auswertung mit dem vertikal hochaufgelöstem Ausgangsprofil, gibt es im Bereich des startosphärischen Maximums zu geringe Werte und zu große Werte darüber und darunter, wie es einer geringeren Höhenauflösung entspricht. Der spektrale Rauschfehler in den gemessenen Spektren ist deutlich größer als die schwachen spektralen Signaturen von H₂O₂, so dass es nicht immer möglich ist, signifikante Einzelprofile zu gewinnen. Alle anderen Fehler spielen nur eine untergeordnete Rolle. Der Averaging Kernel zeigt an, dass die Information, die zum Wert in einer Höhe beiträgt, aus einem großen vertikalen Bereich kommt. Die vertikale Auflösung ist stark temperaturabhängig und reicht je nach Bedingungen

und Höhe von etwa 8 km bis 45 km. Die gebildeten Tagesmittelwerte in Breitenbändern von je 20 Grad haben eine Standardabweichung des Mittelwertes von 10 pptv in der mittleren Stratosphäre in den Tropen, und von bis zu 80 pptv in der oberen Stratosphäre an den Polen. Bei der Ableitung aus Spektren mit reduzierter spektraler Auflösung gab es Probleme, sodass hierfür nur vorläufige Ergebnisse gewonnen werden konnten.

7. MIPAS Retrieval im Vergleich mit KASIMA-Modellrechnungen

In Kapitel 6 wurden H_2O_2 -Mischungsverhältnisse aus MIPAS-Messungen abgeleitet. Hier werden diese nun mit den Ergebnissen von KASIMA-Modellrechnungen verglichen. Um die MIPAS-Ergebnisse im Modell reproduzieren zu können, wurden zahlreiche Änderungen im Modell durchgeführt.

In diesem Kapitel, das Vergleiche von Retrieval-Ergebnissen für MIPAS-Messungen mit KASIMA-Modellergebnissen zeigt, wurden nicht die direkten KASIMA Modellausgaben für den Vergleich herangezogen. Um die beiden Datensätze besser vergleichbar zu machen, werden zunächst nur Gitterpunkte von KASIMA herangezogen, die sich in einem Umkreis von 500 km um eine MIPAS-Geolokation befinden. Trifft dies auf mehrere Gitterpunkte für eine Geolokation zu, so wurden die Mischungsverhältnisse an diesen Gitterpunkten gemittelt. Der zeitliche Abstand zwischen Modellausgabe und MIPAS-Messung durfte maximal drei Stunden betragen. Durch diesen recht großen zeitlichen Abstand ist gewährleistet, dass es zu jedem Profil von MIPAS mindestens ein Ausgabeprofil von KASIMA gibt. Der Nachteil ist allerdings, dass die Tag/Nachtzuordnung nicht mehr an jedem Punkt gleich ist. Bei der Betrachtung von Tag/Nachtunterschieden wurde deshalb der zeitliche Abstand verringert.

Ein weiteres Problem bei einem Modell-Messung-Vergleich ist die unterschiedliche vertikale Auflösung. Wie bereits in vorigen Kapiteln gezeigt, ist die vertikale Auflösung von H_2O_2 bei MIPAS relativ schlecht. Um die Modellergebnisse auf die gleiche vertikale Auflösung zu bekommen, wurde jedes Modellprofil, nachdem es zuvor von Druckhöhen auf geometrische Höhen umgerechnet wurde, mit dem zugehörigen MIPAS Averaging Kernel (AK) gefaltet. Bei allen Vergleichen zwischen MIPAS und KASIMA sind die angegebenen Höhen geometrische Höhen.

Bei den Modellsensitivitätstests wurde auf das Falten mit dem MIPAS Averaging Kernel verzichtet. Dort wurden nur Modellausgaben mit Modellausgaben verglichen. Bei diesen Vergleichen sind die Höhen keine geometrischen Höhen mehr, sondern die originären Druckhöhen des Modells.

Der interne Startzeitpunkt der Modellläufe war bei jeder Simulation der 1. März 2002. Am 1. April wurden alle Gasmischungsverhältnisse im Modell mit den Werten von einem dekadischen Modelllauf überschrieben. Dies wurde gemacht, damit die Modelldynamik bereits eingeschwungen ist und sich alle Gase nahe am Gleichgewichtszustand befinden. Ohne diese Maßnahme war vor allem das H_2O -Mischungsverhältnis noch so weit vom Gleichgewicht entfernt, dass die HO_x -Chemie signifikant gestört wurde. Die horizontale Auflösung betrug T21, in der vertikalen gab es 63 Druckhöhen von 7 km bis 120 km. Die zeitliche Auflösung betrug 12 Minuten. Das Ausgabeintervall für die Modellläufe für die Vergleiche mit MIPAS betrug 6 Stunden. Bei den Sensitivitätstest wurde Zeit und Plattenplatz gespart und das Ausgabeintervall lag bei nur 12 Stunden.

7.1. Auswirkungen der Anwendung des Averaging Kernels

Im Folgenden wird ein Breitenmittel der H_2O_2 -Mischungsverhältnisse am 15. Januar 2004 verglichen. Die Mischungsverhältnisse von KASIMA sind in Abbildung 7.1 links zu sehen. Im rechten Teil der Abbildung sind die KASIMA Profile mit dem zugehörigen Averaging Kernel von MIPAS gefaltet. Die Faltung mit dem Averaging Kernel zeigt, wie die von KASIMA erzeugte H_2O_2 -Verteilung durch MIPAS gesehen würde.

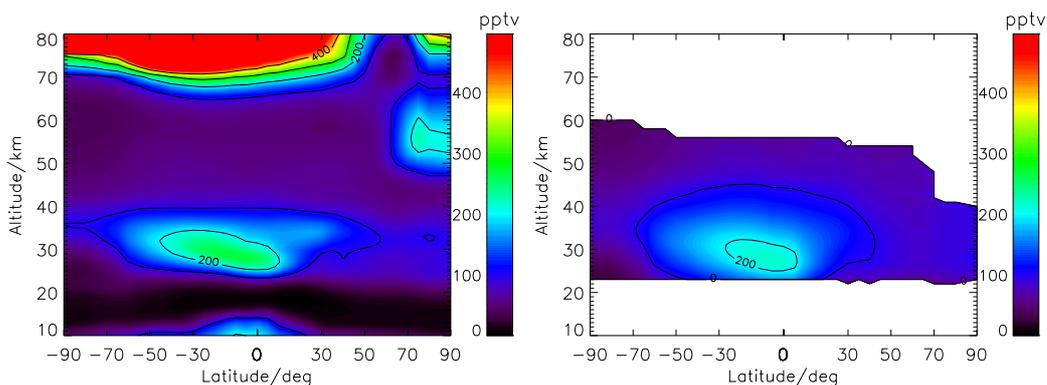


Abbildung 7.1.: Breitenmittel von H_2O_2 am 15. Januar 2004; links: KASIMA; rechts: KASIMA gefaltet mit MIPAS AK

Vor der Anwendung des Averaging Kerns sieht man ein absolutes Maximum der H_2O_2 Mischungsverhältnisse in der Mesosphäre. Nach der Faltung mit dem AK ist dieses Maximum nicht mehr zu sehen, da MIPAS in dieser Höhe keine Meßergebnisse mehr liefert. Aussagen über H_2O_2 in dieser Höhe sind also nur anhand von Modell-daten möglich, MIPAS kann dieses Maximum nicht erfassen. In KASIMA gibt es ein

weiteres Maximum am Nordpol in etwa 55 km Höhe. Auch dort ist MIPAS in dieser Jahreszeit nicht sensitiv genug für H_2O_2 . In den Tropen produziert KASIMA ein weiteres Maximum in der Troposphäre. Da der Auswerteansatz für H_2O_2 so gewählt wurde, dass erst Tagenthöhen in der Stratosphäre berücksichtigt werden, kann auch dieses Maximum nicht von MIPAS gesehen werden. Die Mischungsverhältnisse des Maximums in 30 bis 35 km Höhe nehmen durch Faltung mit dem AK um etwa 30% ab, da es wegen der schlechten Höhenauflösung verschmiert wird. Ausserdem wird das Maximum leicht nach unten und etwas stärker nach oben verschmiert, aber es ist nach wie vor erkennbar.

7.2. Vergleich des kompletten Datensatzes

Im Folgenden werden die Mischungsverhältnisse von H_2O_2 der MIPAS Auswertung mit den wie zuvor beschrieben modifizierten KASIMA Ergebnissen verglichen. Dieser Vergleich erfolgte für verschiedene Breitenbänder (Innere Tropen von 10°N bis 10°S , Nordpolarregion von 70°N bis 80°N und Südpolarregion von 70°S bis 80°S) und verschiedene Höhen (25, 30, 35, 40, 44 und 50 km). Die gezeigten Daten umfassen dabei die 190 ausgewerteten Tage von MIPAS. Dargestellt ist jeweils der Tagesmittelwert.

In den inneren Tropen zeigt sich in der mittleren Stratosphäre (25 bis 30 km) eine akzeptable Übereinstimmung (Abb. 7.2). Das Wasserstoffperoxidmischungsverhältnis nimmt im Modell zu, wenn es bei MIPAS zunimmt. Der Zusammenhang zwischen Modell und Messung ist abgesehen von einigen Ausreißern linear. In den Höhen darüber (ab 40 km aufwärts) scheint der Zusammenhang auf den ersten Blick schlechter zu werden. KASIMA zeigt in einer Höhe nahezu ein konstantes Mischungsverhältnis, während MIPAS deutlich unterschiedliche Werte zeigt. Diese größere Spannbreite der Werte nimmt mit der Höhe zu. Zu erklären ist das mit statistisch unsichereren Werten in diesen Höhen wegen höherem Rauschen in den MIPAS-Spektren.

Die Mischungsverhältnisse in KASIMA sind in den inneren Tropen generell höher als die aus der MIPAS Auswertung. Auf mögliche Ursachen wird in Kapitel 7.4 noch eingegangen.

Zwischen 70°N und 80°N ist auf den ersten Blick zu erkennen, dass die Abweichungen des Modells von der Messung größer sind (Abb. 7.3). Eine der Ursachen dürfte eine kompliziertere Dynamik sein. Der Polarwirbel wird im Modell bei einer Modellauflösung von T21 räumlich nicht gut genug aufgelöst. Zudem ist die Streuung der MIPAS-Messung bei kalten Temperaturen größer, da diese zu einem schwächeren spektralen Signal führen. Ab der oberen Stratosphäre nimmt ausserdem der Einfluss von Teilchenniederschlägen deutlich zu. Auch in der Nordpolarregion sind die Mischungsverhältnisse in KASIMA höher als bei den MIPAS Daten. Die sowohl bei KASIMA als auch bei MIPAS deutlich erhöhten Werte (rechts oben in den

7. MIPAS Retrieval im Vergleich mit KASIMA-Modellrechnungen

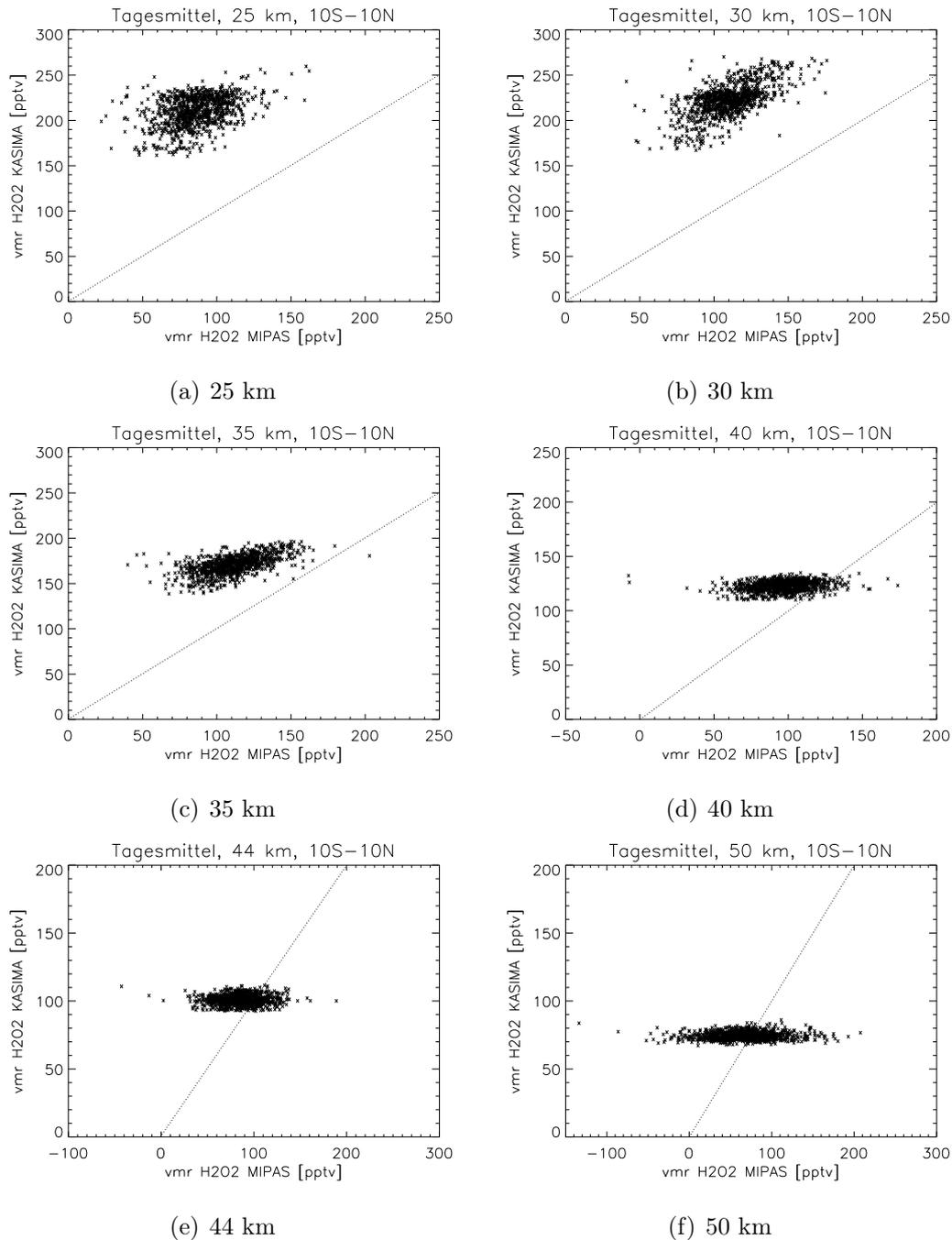


Abbildung 7.2.: Vergleich von H_2O_2 -Mischungsverhältnissen von MIPAS und KASIMA; jeder Punkt ist ein Tagesmittel zwischen 10°N und 10°S

Diagrammen) wurden während des solaren Protonen Events im Oktober/November 2003 modelliert bzw. gemessen. Für dieses besondere Ereignis erfolgt in dieser Arbeit nochmal ein gesonderter Vergleich (Kap. 7.9).

In der Südpolarregion korrelieren die Mischungsverhältnisse in der mittleren Stratosphäre wieder recht gut (Abb. 7.4). Allerdings sind erneut die KASIMA Mischungs-

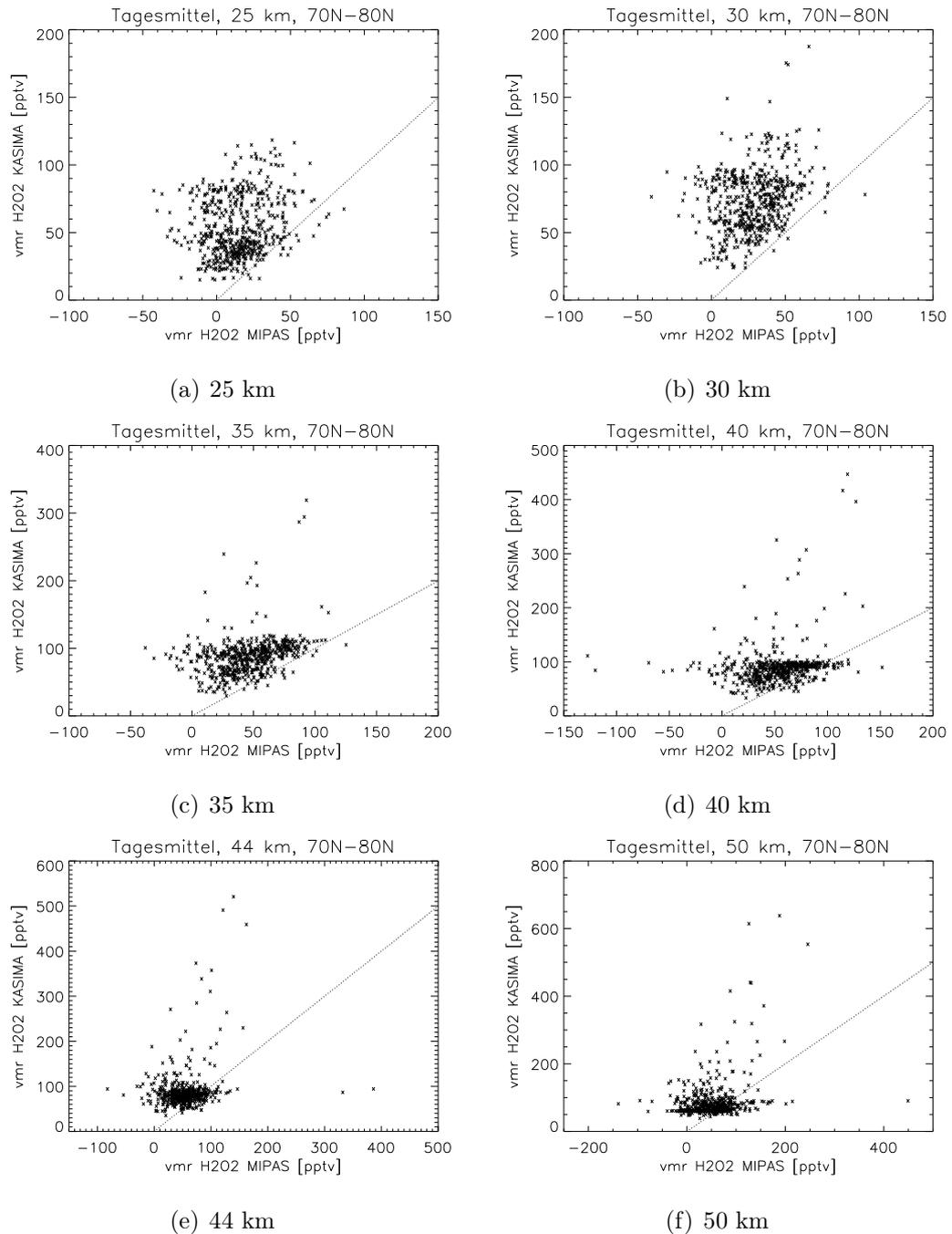


Abbildung 7.3.: Vergleich von H_2O_2 -Mischungsverhältnissen von MIPAS und KASIMA; jeder Punkt ist ein Tagesmittel zwischen 70°N und 80°N

verhältnisse höher. In der oberen Stratosphäre zeigt KASIMA einige deutlich erhöhte Werte, die bei MIPAS kaum zu sehen sind. Diese überschätzten Werte kommen in erster Linie wahrscheinlich durch im Modell zu hoch angenommene Ionisationsraten durch Elektronenniederschläge aus AIMOS über der Antarktis zu stande (siehe auch Kap. 7.11).

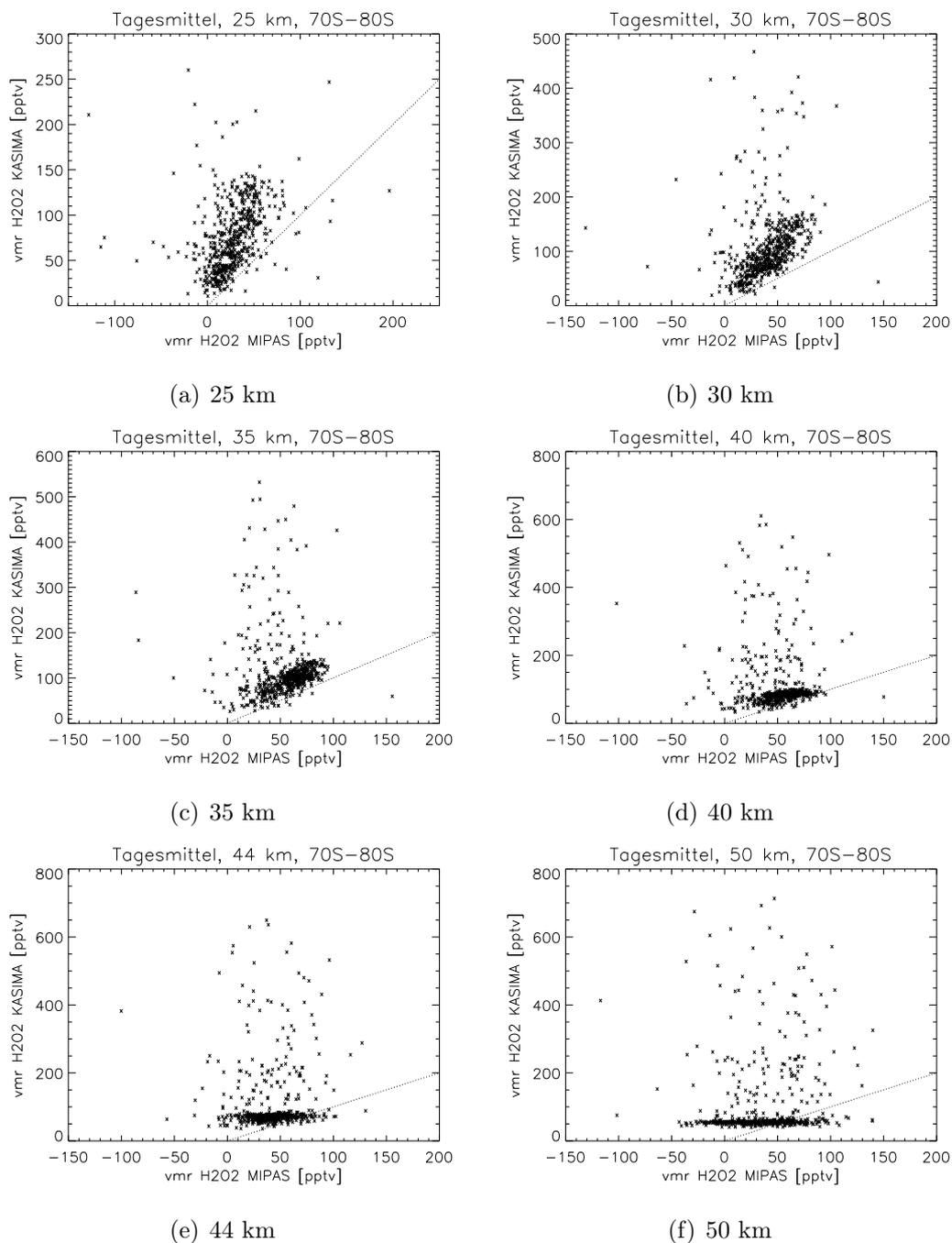


Abbildung 7.4.: Vergleich von H₂O₂-Mischungsverhältnissen von MIPAS und KASIMA; jeder Punkt ist ein Tagesmittel zwischen 70°S und 80°S

7.3. Jahreszeitliche Änderungen und interannuale Differenzen

In diesem Unterkapitel wird untersucht, ob H_2O_2 bestimmten jahreszeitlichen Änderungen unterliegt. Dies ist bis jetzt noch relativ unklar, da es bis zur MIPAS-Auswertung von H_2O_2 nur zeitlich begrenzte Punktmessungen gab. Weiterhin wird untersucht, ob das Modell die gleichen jahreszeitlichen Änderungen zeigt. Wenn sich dies bestätigt, kann mit Hilfe des Modells die Ursache für diese Änderungen gesucht werden.

Zunächst werden Zeitreihen in der Nordpolarregion (Abb. 7.5), in den Tropen (Abb. 7.6) und in der Südpolarregion (Abb. 7.7) präsentiert. Diese drei Schaubilder zeigen die unveränderten Modellergebnisse. Es sind also keine Geolokationen ausgesucht und sie wurden auch nicht mit dem MIPAS-AK gefaltet.

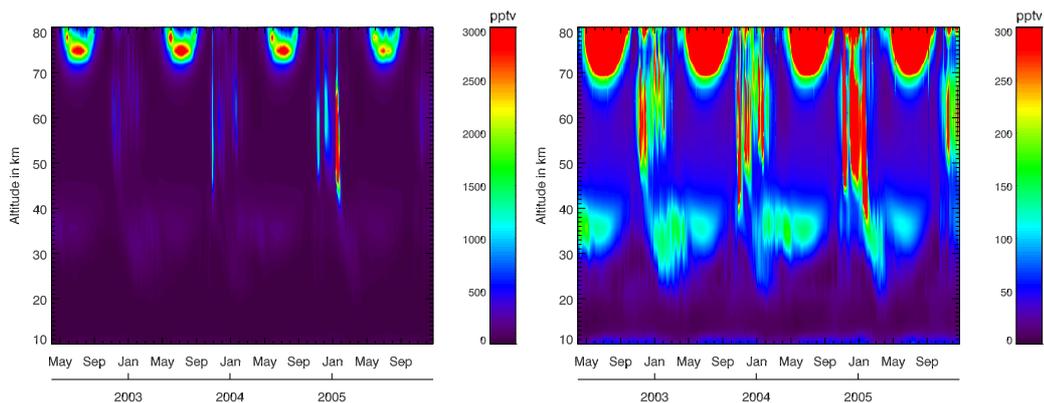


Abbildung 7.5.: Zeitliche Entwicklung des Volumenmischungsverhältnisses zwischen 70°N und 90°N von H_2O_2 aus einem KASIMA-Modelllauf; gezeigt sind links und rechts die gleichen Ergebnisse mit unterschiedlichen Farbskalen

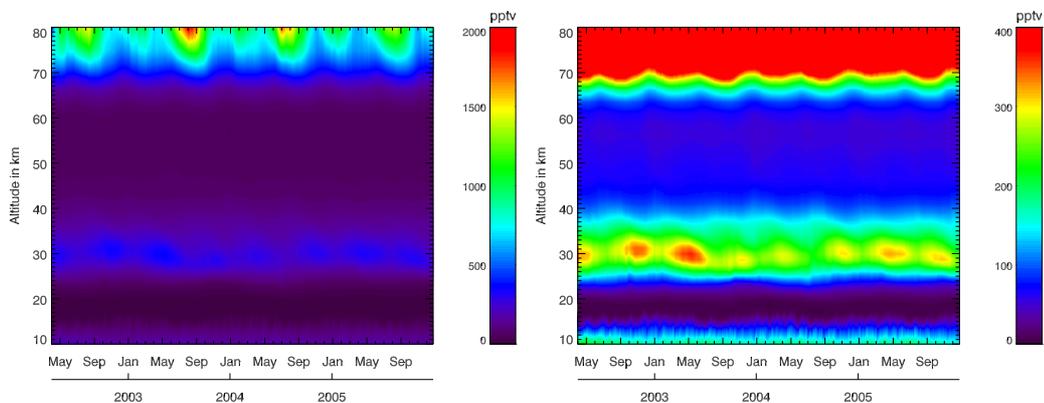


Abbildung 7.6.: wie Abbildung 7.5, nur zwischen 10°S und 10°N

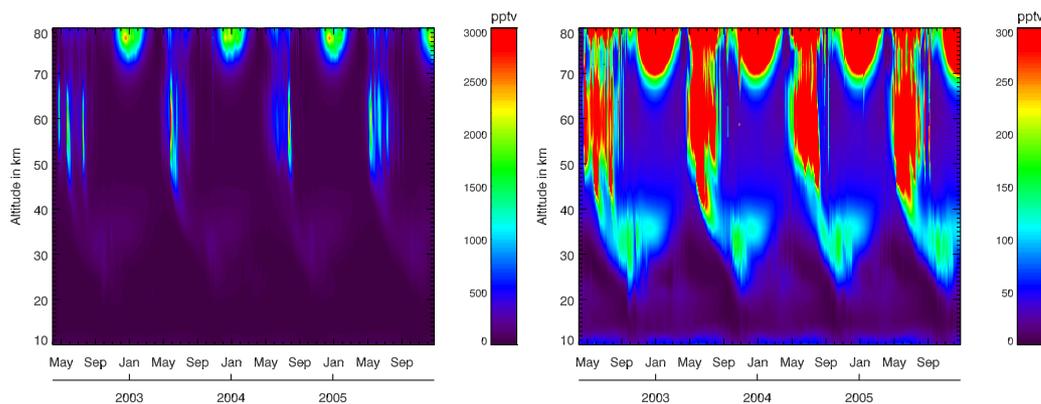


Abbildung 7.7.: wie Abbildung 7.5, nur zwischen 70°S und 90°S

Die in den folgenden Kapiteln gezeigten Änderungen im Modell beziehen sich auf diese Schaubilder. In der oberen Mesosphäre sind Mischungsverhältnisse bis zu 3 ppbv zu sehen. Diese sieht man nach der Faltung mit dem Averaging Kernel nicht mehr. Die Erhöhungen in den polaren Wintern sind durch Teilchenniederschläge hervorgerufen (siehe Kapitel 7.9 und Kap. 7.11).

Betrachtet man die Volumenmischungsverhältnisse von H_2O_2 in einer Höhe von 30 km während der Zeit von September 2002 bis März 2004, so fällt zunächst eine recht gute Übereinstimmung zwischen den MIPAS Messungen (Abb. 7.8) und den auf die MIPAS Geolokationen interpolierten und mit dem AK gefalteten Modellergebnissen (Abb. 7.9) auf. Messung und Modell zeigen, dass H_2O_2 in den Tropen dem Sonnenstand folgt. Die Verteilung ist jeweils etwas auf die Sommerhalbkugel verschoben. Maximale Mischungsverhältnisse werden am Äquator übereinstimmend erreicht kurz nachdem die Sonne dort im Zenit steht (Oktober bzw. April). Konsistent zeigen Messung und Modell auch geringere Maxima im Jahr 2003 als im Jahr 2002.

Chance et al. (1996) führten im September 1989 Ballonmessungen über Fort Sumners in Mexiko (34°N) durch. Das gemessene H_2O_2 -Maximum lag dort bei 118 pptv in einer Höhe von 32,5 km. In 30 km dementsprechend etwas tiefer. Interpoliert man aus den anderen gemessenen Höhen, kommt man auf ein vmr von etwa 100 pptv. Nachts lagen die gemessenen Werte in dieser Höhe bei etwa 80 pptv. Vergleicht man dies mit den Tagesmitteln im September von MIPAS in einer Breite von 34°N (2002: ca. 95 ± 12 pptv, 2003: ca. 85 ± 11 pptv), so zeigt sich eine gute Übereinstimmung.

Zur Untersuchung, wie diese jahreszeitlichen Änderungen entstehen, werden Modellergebnisse betrachtet. Da hier nur Modellergebnisse untereinander verglichen werden, sind die gezeigten Mischungsverhältnisse nicht mit dem MIPAS Averaging Kernel gefaltet. Die angegebenen Höhen sind hier Druckhöhen.

In den Modellergebnissen, die nicht mit dem AK gefaltet wurden (Abb. 7.10), sieht

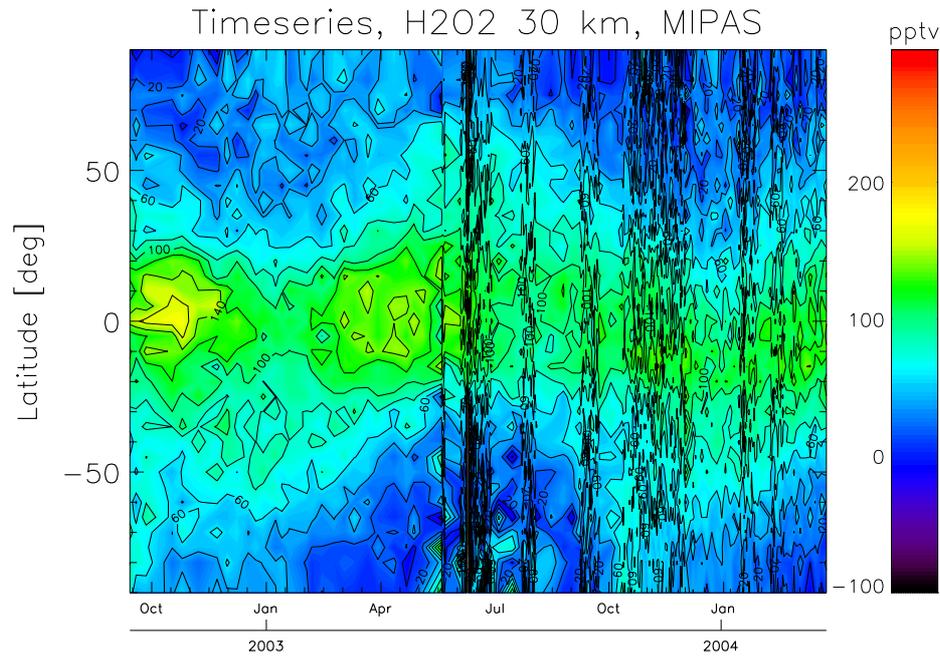


Abbildung 7.8.: Zeitliche Entwicklung des Volumenmischungsverhältnisses von H₂O₂ in 30 km aus den MIPAS Messungen

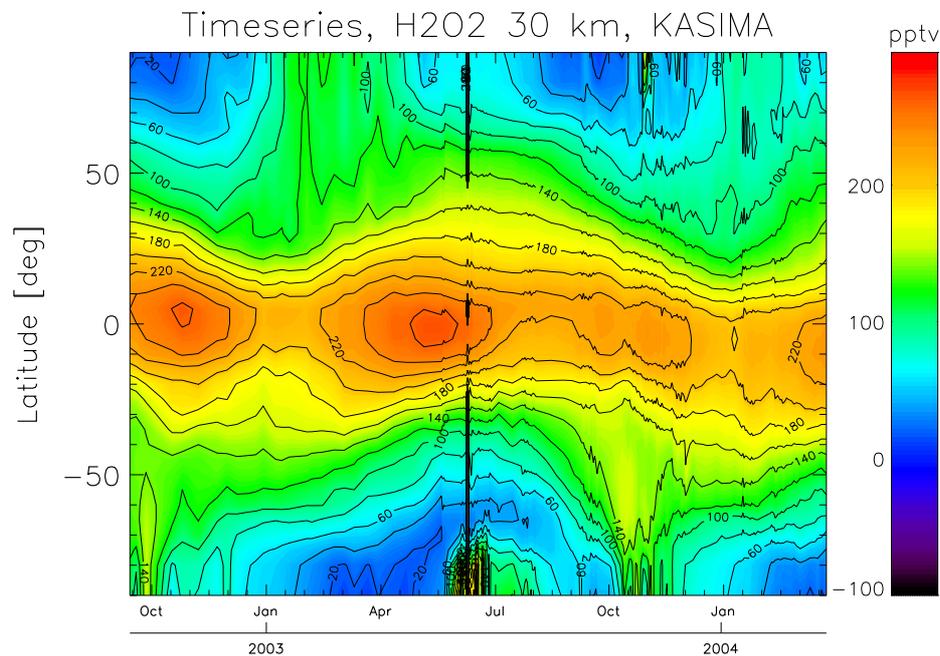


Abbildung 7.9.: Zeitliche Entwicklung des Volumenmischungsverhältnisses von H₂O₂ in 30 km aus KASIMA Ergebnissen, die auf die MIPAS Geolokationen interpoliert wurden und mit dem entsprechenden Averaging Kernel gefaltet wurden

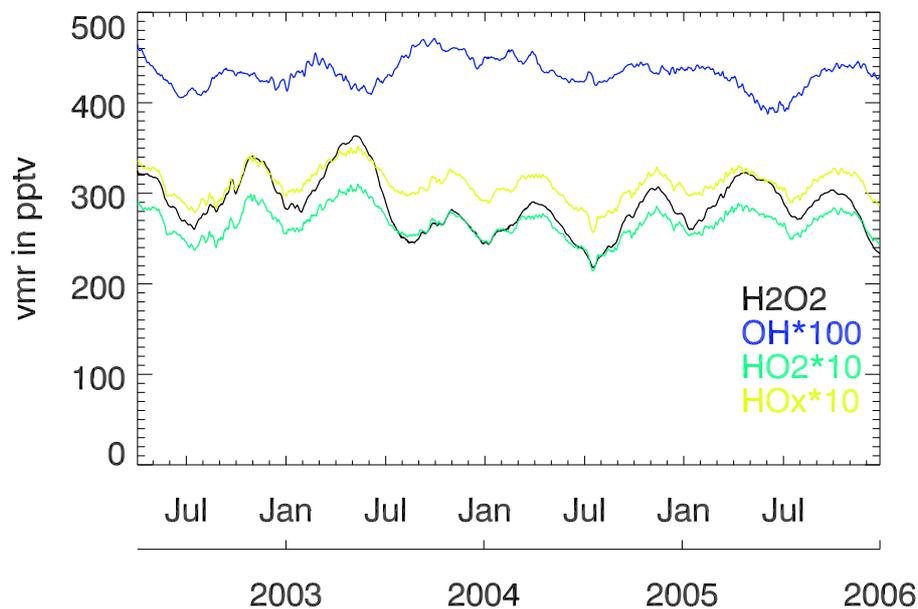


Abbildung 7.10.: Zeitliche Entwicklung des Volumenmischungsverhältnisses im KASIMA Modell von H_2O_2 , OH, HO_2 und HO_x in 30 km Höhe im Zeitraum von April 2002 bis Dezember 2005 zwischen 10°S und 10°N

man diese halbjährlichen Maxima im gesamten Zeitraum. Dabei fällt sofort auf, dass die H_2O_2 Mischungsverhältnisse einen ähnlichen zeitlichen Verlauf nehmen wie die von HO_2 . Die wichtigste Aufbaureaktion für H_2O_2 in den Tropen ist die HO_2 Selbstreaktion (Abb. 7.11). Für den Abbau am wichtigsten ist die Photolyse von H_2O_2 . Diese ist zeitlich, abgesehen von der wandernden Sonne, ziemlich konstant (gezeigt ist der Verlust an H_2O_2 , der proportional zum vorhandenen H_2O_2 ist). Die Photolyse ist aber auch Ursache für das vorhandene HO_2 . Deshalb stimmen die zeitlichen Maxima des H_2O_2 -Mischungsverhältnisses ungefähr mit den Maxima der Sonneneinstrahlung überein. Als zweite wichtige Reaktion für den Abbau von H_2O_2 muss die Reaktion von H_2O_2 mit OH betrachtet werden. Das im betrachteten Zeitraum höchste Maximum im April 2003 lässt sich vor allem durch deutlich weniger OH erklären. Während des anschließenden Rückgangs auf die tiefsten Mischungsverhältnisse gibt es relativ viel OH. Von Ende April 2005 bis Juni 2005 gibt es die kleinsten OH-Mischungsverhältnisse, aber nicht die höchsten H_2O_2 -Mischungsverhältnisse. Betrachtet man aber den Rückgang des H_2O_2 -Mischungsverhältnisses nach dem Maximum im April 2005, so stellt man fest, dass dieser wesentlich langsamer stattfindet als in anderen Jahren. Erst wenn Ende Juni das OH-Mischungsverhältnis wieder zunimmt, kommt es zu einer beschleunigten Abnahme von H_2O_2 . Zwei wichtige Quellen von OH sind die Photolyse von H_2O und die Reaktion von H_2O mit $\text{O}(^1\text{D})$. In Abbil-

Abbildung 7.12 zeigt die zeitliche Entwicklung der Reaktionsraten in 30 km Höhe von H_2O_2 im Zeitraum von April 2002 bis Dezember 2005 zwischen 10°S und 10°N . Die Y-Achse zeigt die Reaktionsumsatzrate in $\text{mol}/(\text{m}^3 \text{s})$ auf einer logarithmischen Skala von 0 bis 3×10^{-15} . Die X-Achse zeigt die Zeit in Jahren (2003, 2004, 2005) mit Monatsmarkierungen (Jul, Jan, Jul). Fünf Reaktionsraten sind dargestellt: R17 (schwarz), R19 (blau), R120 (cyan), R122 (grün) und J5 (gelb). R17 ist die niedrigste Rate, während R19 die höchste ist. Alle Raten zeigen eine deutliche saisonale Oszillation.

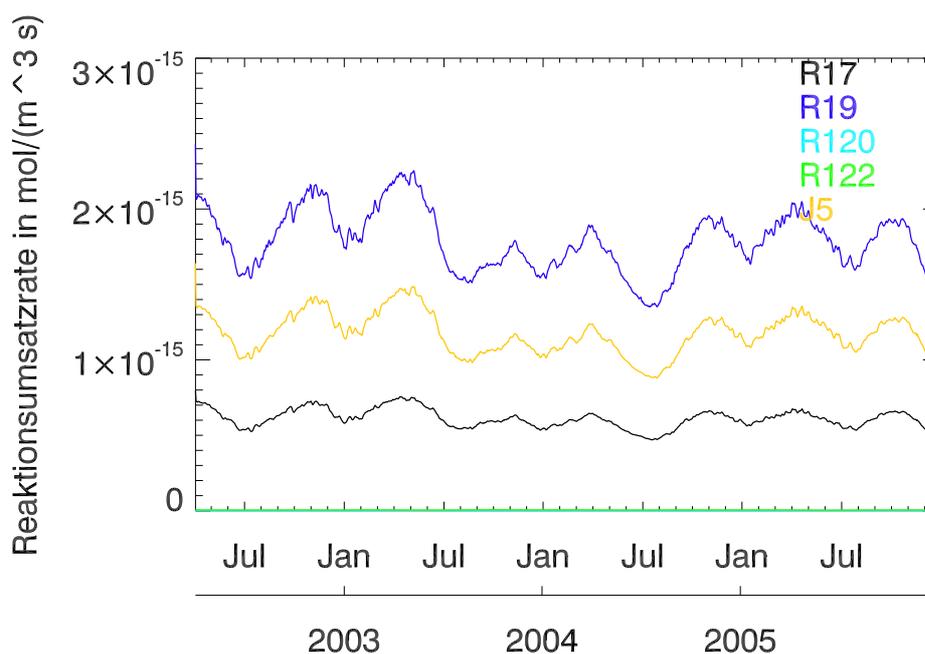


Abbildung 7.11.: Zeitliche Entwicklung der Reaktionsraten in 30 km von H_2O_2 im Zeitraum von April 2002 bis Dezember 2005 zwischen 10°S und 10°N ; R17: $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$, R19: $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$, R120: $\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{HO}_2$, R122: $\text{OH} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$, J5: $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$

7.4. Sensitivitätsstudien mit KASIMA

In diesem Unterkapitel wurde untersucht, wie sich verschiedene Änderungen im Modell auf das H_2O_2 -Mischungsverhältnis auswirken.

7.4.1. Einfluss von geänderten Reaktionsraten

Zunächst wurden einige Sensitivitätstests bezüglich der Reaktionsraten durchgeführt. Dabei wurden die Reaktionsraten im Rahmen ihrer Unsicherheiten geändert.

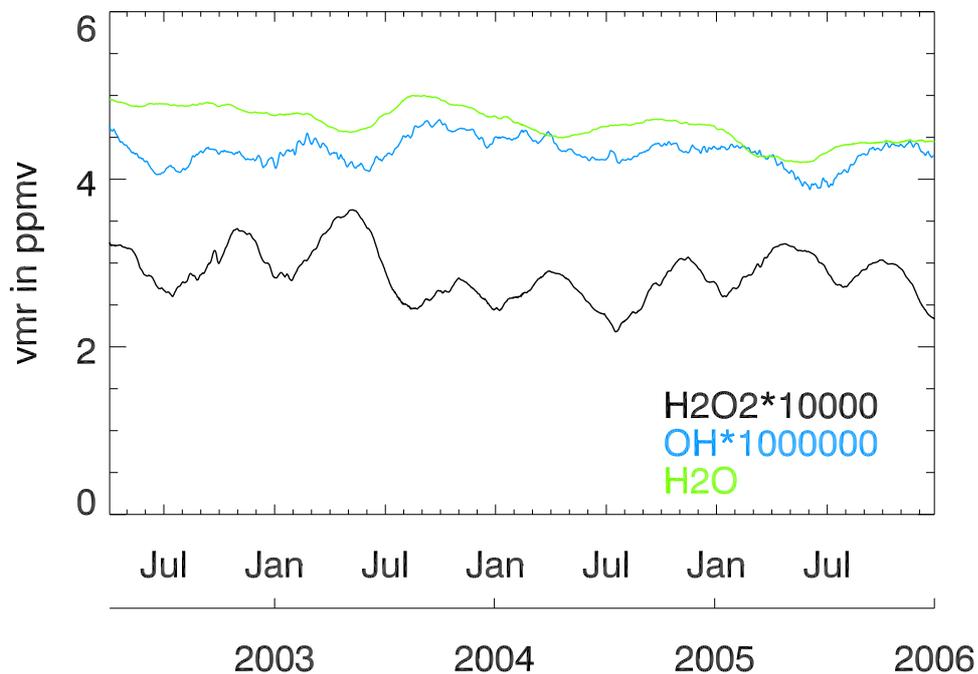


Abbildung 7.12.: Zeitliche Entwicklung des Volumenmischungsverhältnisses in 30 km von H_2O_2 , OH und H_2O im Zeitraum von April 2002 bis Dezember 2005 im KASIMA Modell zwischen 10°S und 10°N ; H_2O_2 und OH sind skaliert

Hierbei ist zu beachten, dass bereits Unsicherheiten in den Mischungsverhältnissen der Reaktionspartner bestehen. Damit ist die Unsicherheit im Reaktionsumsatz größer als in der Reaktionsrate selbst.

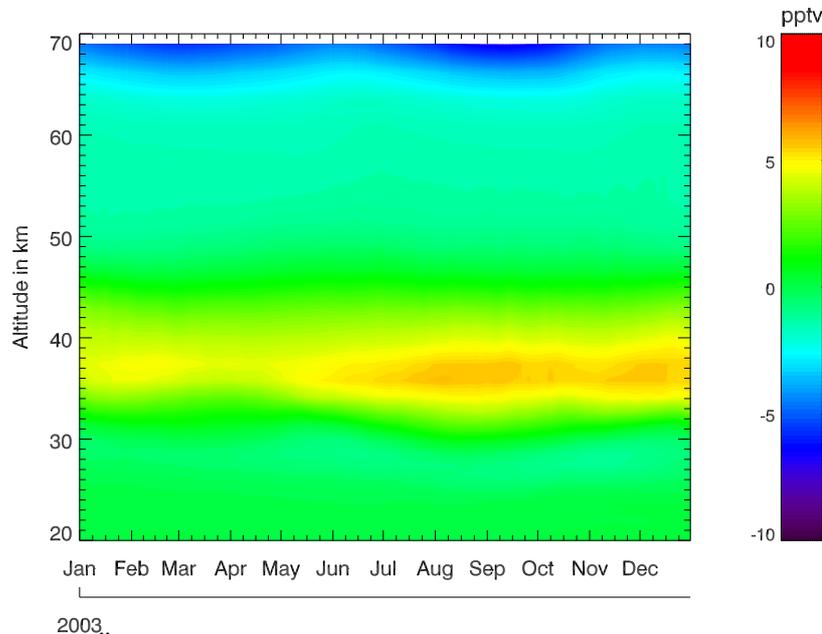
Einbau zusätzlicher Reaktionen

Im Laufe der Doktorarbeit wurden fehlende Reaktionen in KASIMA eingebaut. Die Reaktionen 1 bis 119 sind in der Standardversion enthalten, die Reaktionen 120 bis 126 wurden im Rahmen dieser Arbeit mit den Geschwindigkeitskonstanten aus JPL-Empfehlung (Sander et al. (2003)) eingebaut. Alle Reaktionen wurden einzeln auf ihre Wirkung untersucht. Da die Änderungen für H_2O_2 durch die einzelnen Reaktionen nur sehr klein sind, wird hier nur die akkumulierte Änderung aller neu eingeführten Reaktionen gezeigt.

In den Tropen führen die neu eingeführten Reaktionen in einer Höhe von 38 km im Mittel zu einer Zunahme von 5 pptv bei H_2O_2 (Abb. 7.13). Oberhalb von 50 km führen sie zu einer leichten Abnahme.

Tabelle 7.1.: Neu eingeführte Gasphasenreaktionen in KASIMA

	Reaktion	Reaktionsrate
(R120)	$\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{OH} + \text{HO}_2$	$k_{120} = 1.40 \times 10^{-12} \exp(-2000./T)$
(R121)	$\text{OH} + \text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$k_{121} = 4.20 \times 10^{-12} \exp(-240./T)$
(R122)	$\text{OH} + \text{OH} + \text{M} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$k_{122,0} = 6.90 \times 10^{-31} (T/300)^{-1.0}$ $k_{122,\infty} = 2.60 \times 10^{-11} (T/300)^{-0.0}$
(R123)	$\text{O} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H} + \text{OH}$	$k_{123} = 7.00 \times 10^{-11} \exp(-5130./T)$
(R124)	$\text{N} + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	$k_{124} = 5.80 \times 10^{-12} \exp(220./T)$
(R125)	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{M}$	$k_{125} = 3.50 \times 10^{-37} \exp(-0.6/T)$
(R126a)	$\text{HO}_2 + \text{NO}_3 \longrightarrow \text{O}_2 + \text{HNO}_3$	$k_{126a} = 4.00 \times 10^{-12} \exp(-0./T)$
(R126b)	$\text{HO}_2 + \text{NO}_3 \longrightarrow \text{OH} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$k_{126b} = 4.00 \times 10^{-12} \exp(-0./T)$



2003.
Abbildung 7.13.: Änderung des H_2O_2 Mischungsverhältnis durch Einführung der Reaktionen R120 bis R126 zwischen 10°S und 10°N

Etwas anders sehen die Änderungen in den beiden Polargebieten aus. In einer Höhe von 38 km gibt es auch dort eine leichte Zunahme. Während Zeiten mit Teilchenniederschlägen gibt es jedoch deutlichere Änderungen. Während des EEPs im Südpolarwinter nehmen die H_2O_2 Mischungsverhältnisse zwischen 70°S und 90°S im Mittel um bis zu 100 pptv ab (Abb. 7.14). Während des SPEs Ende Oktober 2003 im Nordpolarwinter nehmen die Mischungsverhältnisse zwischen 70°N und 90°N in einer Höhe von etwa 55 km hingegen um bis zu 180 pptv zu. Dies sind jedoch verglichen mit den Absolutwerten nicht mal 10% Änderung. Nach dem SPE nehmen sie auch hier ab.

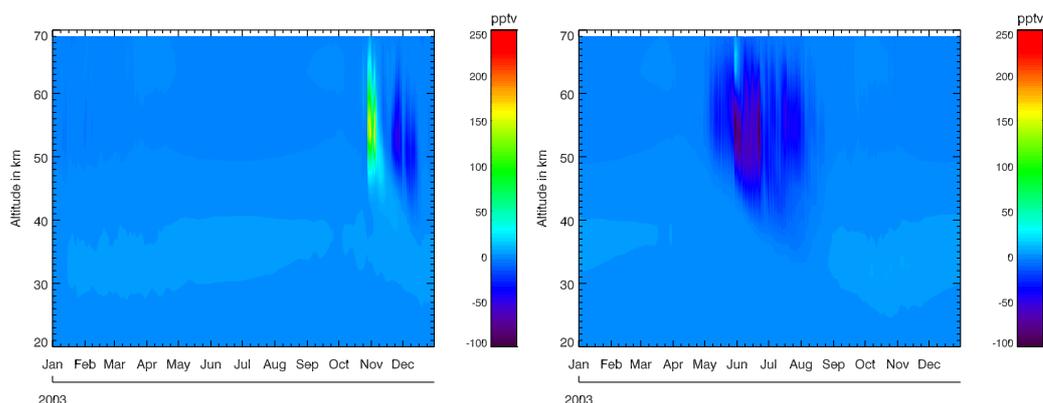


Abbildung 7.14.: wie Abbildung 7.13, nur zwischen 70°N und 90°N (links) und 70°S und 90°S (rechts)

Die H_2O_2 -Abbaureaktion R120 spielt im Vergleich zur Abbaureaktion R17 ($\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$) nur eine untergeordnete Rolle. Reaktion R121 spielt in der oberen Stratosphäre im polaren Sommer eine kleine Rolle. Reaktion R122 ist in den Maximalwerten um etwa einen Faktor 100 kleiner als die wichtigste H_2O_2 -Aufbaureaktion R19 ($\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$). Sie spielt wegen des nötigen dritten Stoßpartners in der Mesosphäre eine kleinere Rolle als in der Stratosphäre und Troposphäre. Kommt es in der Atmosphäre zu erhöhten Mischungsverhältnissen von OH (z.B. während Teilchenniederschlägen), so nimmt die Bedeutung der Reaktionen R121 und R122 zu.

Die Reaktionen R126a und R126b spielen bei der Bildung von HNO_3 eine kleine Rolle. Im Vergleich zu der in Kapitel 9 gezeigten neuentwickelten Parametrisierung zur Bildung von HNO_3 durch Wasserclusterionen, können diese beiden Reaktionen allerdings vernachlässigt werden.

Im MIPAS-Modellvergleich innerhalb von HEPPA (High Energy Particle Precipitation in the Atmosphere) fiel ausserdem auf, dass kein Modell die N_2O Erhöhungen während des SPEs wiedergibt. Deshalb wurden die Reaktionen R124 ($\text{N} + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$) und R125 ($\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{M}$) eingeführt. Diese sind zur korrekten Modellierung von N_2O während Teilchenniederschlägen unbedingt in ein Modell einzubauen (siehe hierzu auch Funke et al. (2008)).

Einbau von Reaktionsraten für HO_x von IUPAC

Neben den in KASIMA standardmäßig verwendeten Reaktionsraten vom Jet Propulsion Laboratory (JPL) gibt es auch noch andere Empfehlungen für die zu verwendenden Reaktionsraten. Eine davon kommt von der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Testweise wurden die Reaktionsraten, die bei IUPAC unter “Gas phase HO_x reactions“ (Carver et al. (2008)) aufgeführt sind, benutzt,

wenn die Reaktionsraten sich von denen in JPL unterschieden. Dies ergab folgende Änderungen:

Tabelle 7.2.: Auf Werte von IUPAC geänderte Reaktionen

Nr.	Reaktion	Reaktionsrate
(R6)	$O(^1D) + H_2O \longrightarrow OH + OH$	$k_6 = 2.20 \times 10^{-10}$
	IUPAC	$k_6 = 2.14 \times 10^{-10}$
(R7)	$O(^1D) + H_2 \longrightarrow OH + H$	$k_7 = 1.10 \times 10^{-10}$
	IUPAC	$k_7 = 1.20 \times 10^{-10}$
(R8)	$H + O_2 + M \longrightarrow HO_2 + M$	$k_{8,0} = 5.70 \times 10^{-32}(T/300)^{-1.6}$ $k_{8,\infty} = 7.50 \times 10^{-11}$
	IUPAC	$k_{8,0} = 5.40 \times 10^{-32}(T/300)^{-1.8}$ $k_{8,\infty} = 7.50 \times 10^{-11}$
(R13)	$O(^3P) + OH \longrightarrow O_2 + H$	$k_{13} = 2.20 \times 10^{-11} \exp(120./T)$
	IUPAC	$k_{13} = 2.40 \times 10^{-11} \exp(110./T)$
(R14)	$O(^3P) + HO_2 \longrightarrow OH + O_2$	$k_{14} = 3.00 \times 10^{-11} \exp(200./T)$
	IUPAC	$k_{14} = 2.70 \times 10^{-11} \exp(224./T)$
(R18)	$OH + H_2 \longrightarrow H_2O + H$	$k_{18} = 5.50 \times 10^{-12} \exp(-2000./T)$
	IUPAC	$k_{18} = 7.70 \times 10^{-12} \exp(-2100./T)$
(R19)	$HO_2 + HO_2 \longrightarrow H_2O_2 + O_2$	$k_{19} = 2.30 \times 10^{-13} \exp(600./T)$
	IUPAC	$k_{19} = 2.20 \times 10^{-13} \exp(600./T)$
(R122)	$OH + OH + M \longrightarrow H_2O_2 + M$	$k_{122,0} = 6.90 \times 10^{-31}(T/300)^{-1.0}$ $k_{122,\infty} = 2.60 \times 10^{-11}(T/300)^{-0.0}$
	IUPAC	$k_{122,0} = 6.90 \times 10^{-31}(T/300)^{-0.8}$ $k_{122,\infty} = 2.60 \times 10^{-11}(T/300)^{-0.0}$

Die Reaktionen R20 und R121 werden bei IUPAC nicht mit der Arrhenius-Formel berechnet, sondern für R20 wird folgender Zusammenhang:

$$k_{20} = 2.03 \times 10^{-16}(T/300)4.57 \exp(693/T)cm^3molecule^{-1}s^{-1}$$

und für R121

$$k_{121} = 6.2 \times 10^{-14}(T/298.)2.6 \exp(945/T)cm^3molecule^{-1}s^{-1}$$

verwendet.

Diese Änderungen sind alle nicht besonders groß, und betreffen teilweise für H_2O_2 eher weniger wichtige Reaktionen.

Trotz der zahlreichen Änderungen in den Reaktionsraten bleibt das Ergebnis für H_2O_2 (Abb. 7.15) und die HOx-Spezies in den Tropen fast unverändert. Bis auf wenige Ausnahmen nimmt das Mischungsverhältnis überall ab. Diese Abnahme beträgt jedoch maximal 1 pptv. Die einzelnen geänderten Reaktionsraten, die das

Mischungsverhältnis von OH, HO₂ und H₂O₂ beeinflussen, kompensieren sich in den Tropen also annähernd. Die Ergebnisse liegen also näher an denen von MIPAS, die Verbesserung ist allerdings vernachlässigbar gering.

In den nördlichen hohen Breiten gibt es jedoch teilweise starke Änderungen. Dort werden in den Höhen über 50 km die Mischungsverhältnisse um bis zu 200 pptv größer, obwohl die Hauptaufbaureaktion R19 nun eine kleinere Reaktionsrate hat. Betrachtet man Reaktion R8, so fällt dort eine geänderte Temperaturabhängigkeit auf. Die Reaktionsrate wird mit den Reaktionskonstanten von IUPAC bei niedrigen Temperaturen kleiner. Diese Reaktion produziert HO₂, was für den Aufbau von H₂O₂ benötigt wird. Die größten Änderungen erfolgten im Polarwinter, wo die Temperaturen niedrig sind. Durch die kleinere Reaktionskonstante von Reaktion R14 in IUPAC, wird zu dem weniger HO₂ durch diese Reaktion abgebaut. Dieses steht für den Aufbau von H₂O₂ zur Verfügung. Die beiden geänderten Abbaureaktionen von OH R13 und R18 haben nun höhere Reaktionskonstanten. Da auch noch die Aufbaureaktion von OH R6 eine kleinere Reaktionskonstante in IUPAC hat, steht weniger OH, das H₂O₂ abbaut, zur Verfügung. Im Gegensatz zu den Tropen kompensieren sich die einzelnen Änderungen in der Polarnacht in der Mesosphäre nicht. Deshalb gibt es insgesamt mehr H₂O₂.

Auf Grund der kleinen Änderungen in den Tropen und um einen möglichst konsistenten Satz an Reaktionsraten zu haben, wurde in den Modellläufen, die mit MIPAS Messungen verglichen werden, auf diese Änderungen verzichtet.

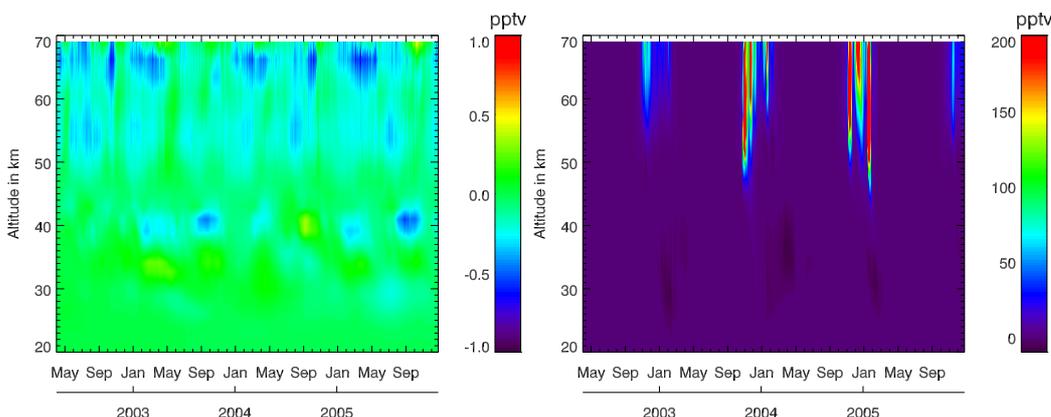


Abbildung 7.15.: Differenz der H₂O₂ Mischungsverhältnisse durch Einsatz der Reaktionsratenkonstanten von IUPAC in KASIMA; links: 10°N bis 10°S; rechts: 70°N bis 90°N

Änderung der Photolyserate von H₂O₂

Da mit der Nutzung von Reaktionsraten aus anderen Quellen die Modellergebnisse im Vergleich zu den MIPAS-Retrievalergebnissen nur unmerklich verbessert werden

konnten, wurde ein Test mit künstlichen Reaktionsraten durchgeführt. In diesem Test wurde die Photolyserate für die KASIMA Photolysereaktion J5 ($\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$) auf den doppelten Wert gesetzt. Die Wellenlängenabhängigkeit blieb unverändert. Mit der Photolyserate aus JPL gab es in KASIMA zu hohe Mischungsverhältnisse von H_2O_2 und im Vergleich zu MLS zu kleine von OH (siehe Kapitel 7.10). Diese Änderung sollte also beide Mischungsverhältnisse in die richtige Richtung bewegen. Eine solche Änderung ist gerechtfertigt, da die H_2O_2 Photolyse im gleichen Wellenlängenbereich wie die von Ozon stattfindet. Bei Ozon spielt vor allem die Hartley-Bande im Wellenlängenbereich um 250 nm eine Rolle. Die Absorption reicht jedoch in Wellenlängenbereiche von unter 200 nm hinein, wo H_2O_2 das Maximum im Absorptionsspektrum hat (Sander et al. (2003)). So gibt es neben der eigentlichen Unsicherheit in der Photolyserate von H_2O_2 noch zusätzliche Ungenauigkeiten durch, zum Beispiel, ein fehlerhaftes Ozonmischungsverhältnis.

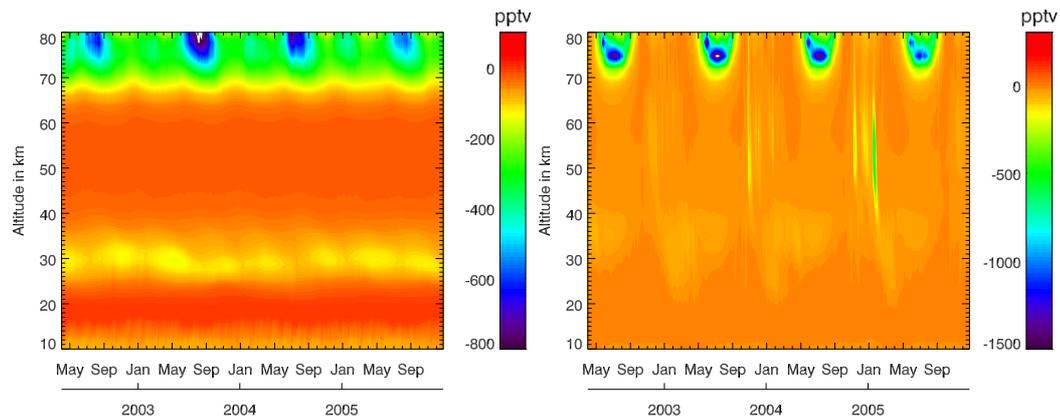


Abbildung 7.16.: Differenz der H_2O_2 -Mischungsverhältnisse durch geänderte Photolyseraten für die H_2O_2 Photolyse von 10°S bis 10°S (links) und 70°N bis 90°N (rechts)

Das Mischungsverhältnis von H_2O_2 verringert sich in den Tropen durch die Verdopplung der Photolyserate über den gesamten betrachteten Zeitraum in der Höhe des Maximums von etwa 30 km um etwa 100 pptv (7.16). Die Verdopplung der Photolyserate führt in den Tropen also zu deutlich besseren Ergebnissen im Vergleich mit MIPAS. In der Nordpolarregion nimmt das Mischungsverhältnis in der Mesosphäre während des polaren Sommers deutlich ab (7.16). In der Stratosphäre gibt es auch im polaren Winter Änderungen, obwohl es zu diesem Zeitpunkt in dieser hohen nördlichen Breite bereits keine Photolyse mehr gibt. Die Erklärung hierfür ist zum Teil Vertikaltransport und zum Teil Horizontaltransport. Der Vertikaltransport ist auf dem Schaubild daran zu erkennen, dass die Anomalie noch in einem Zeitbereich mit Sonnenschein in Höhen von etwa 60 km beginnt und sich danach langsam nach unten fortsetzt.

Wie man in Abbildung 7.17 sieht, hat sich durch Verdopplung der Photolyserate von

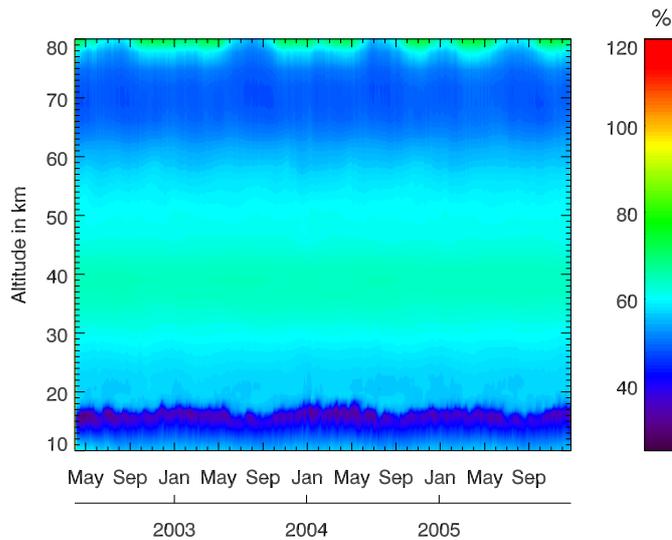


Abbildung 7.17.: Verhältnis der H_2O_2 -Mischungsverhältnisse durch geänderte Photolyseraten für die H_2O_2 Photolyse zwischen 10°S und 10°S

H_2O_2 das Mischungsverhältnis am Äquator nicht exakt halbiert. In der Mesosphäre gibt es nun etwas weniger als die Hälfte an H_2O_2 wie zuvor, in der oberen Stratosphäre etwas mehr. In der UTLS-Region war das Mischungsverhältnis im Originalmodelllauf um bis zu einen Faktor 3 höher. Die Ursache hierfür muss offensichtlich in weiteren chemischen Reaktionen liegen.

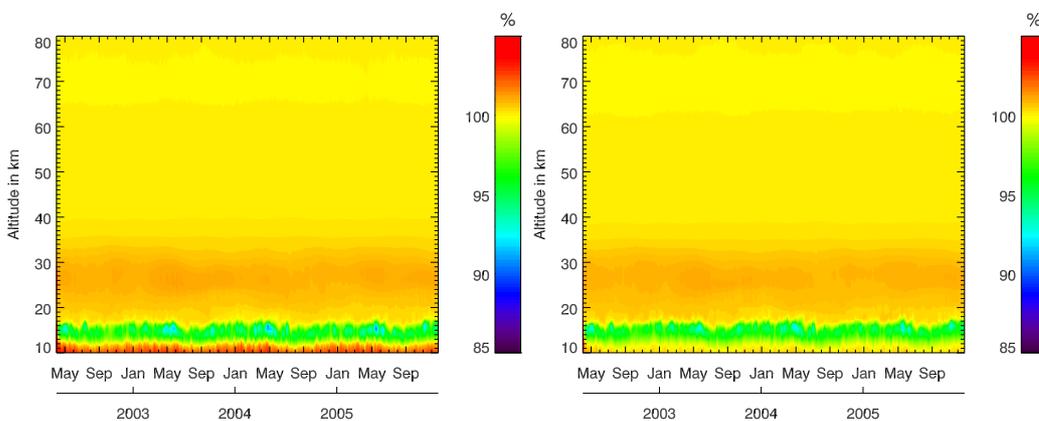
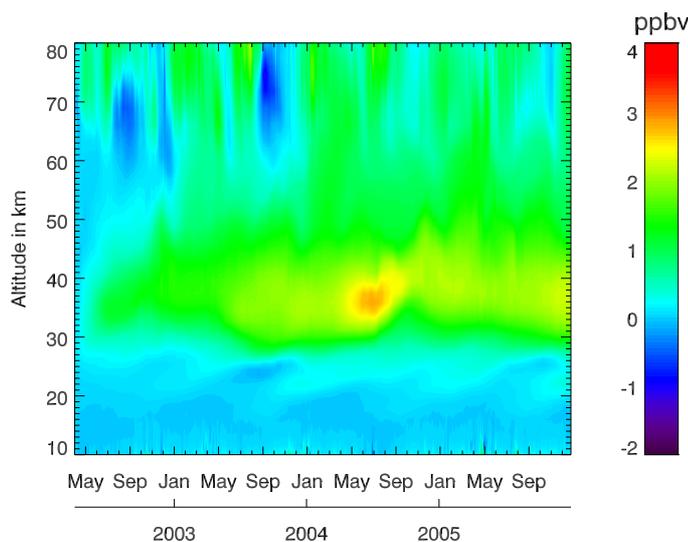


Abbildung 7.18.: Wie Abb. 7.17, nur für a) OH und b) HO_2

Bei der Photolyse von H_2O_2 entsteht OH. Zu erwarten ist deshalb ein Anstieg im Mischungsverhältnis von OH. Diese Zunahme ist jedoch nur ganz am Anfang der Zeitreihe für etwa 2 Tage zu sehen (Abb. 7.18). Danach gibt es bereits weniger OH als im Originalmodelllauf. Ursache hierfür ist die Kurzlebigkeit von OH und H_2O_2 in dieser Höhe. Es stellt sich relativ schnell ein neues Gleichgewicht ein, bei dem es weniger OH gibt, da weniger H_2O_2 zur Verfügung steht, das photolysiert werden kann. Ähnlich verhält es sich mit HO_2 .

Die im HO_x und H_2O_2 fehlenden H und O Atome befinden sich hauptsächlich im

Abbildung 7.19.: Wie Abb. 7.16, nur für H₂O

H₂O. Das stratosphärische Mischungsverhältnis ist um bis zu etwa 3 ppbv gestiegen. H₂O entsteht in dieser Höhe unter anderem durch die Reaktion R15 (OH + HO₂) und R121 (OH + OH).

Am Nordpol sind die Änderungen für H₂O₂ wesentlich geringer (Abb. 7.16 rechts). Die maximale Änderung in der mittleren und oberen Stratosphäre beträgt etwa 50 pptv. OH und HO₂ nehmen in der oberen Stratosphäre um bis zu 5% zu, H₂O nimmt um bis zu 5 ppbv ab (nicht gezeigt). Die größten Änderungen finden jeweils während Zeiten mit erhöhten H₂O₂ Mischungsverhältnissen durch Teilchenniederschläge statt.

Eine Verdopplung der Photolyserate von H₂O₂ führt zu deutlich geringeren Mischungsverhältnissen im Bereich des H₂O₂-Maximums. Die Modellergebnisse zeigen hierdurch eine wesentlich bessere Übereinstimmung mit den MIPAS Messungen. Die hier gemachte Fehlerabschätzung für die Photolyserate wird so in der Realität wahrscheinlich eher nicht eintreten. Allerdings zeigt die hier gemachte Untersuchung, dass man die Photolyserate von H₂O₂ nochmals überprüfen sollte.

Änderung der Hauptaufbau und -abbau Reaktionsraten für H₂O₂

Da die Übernahme der Reaktionsgeschwindigkeiten von IUPAC kaum Änderungen zeigte, wurde getestet, was passiert, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit der HO₂ Selbstreaktion (R19) halbiert und gleichzeitig die der Abbaureaktion über OH (R17) verdoppelt wird. Bei der Reaktion OH + H₂O₂ (R17) gibt es laut Sander et al. (2003) eine recht gute Übereinstimmung bei der Bestimmung der Reaktionsrate, allerdings gibt es eine Messung von Lamb et al. (1983), die eine deutlich andere Temperaturabhängigkeit zeigt. Bei der Reaktion HO₂ + HO₂ (R19) sind die Unsicherheiten in den Messungen laut Sander et al. (2003) größer. Hier gibt es verschiedene Messungen bei

denen abweichende Reaktionsraten bestimmt wurden.

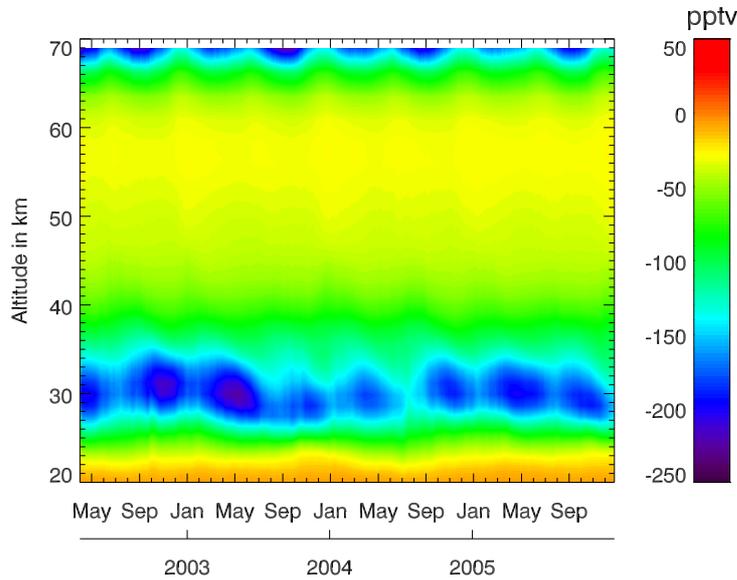


Abbildung 7.20.: Differenz im H_2O_2 Mischungsverhältnis zwischen 10°S und 10°N durch Halbieren der HO_2 Selbstreaktionskonstante und Verdoppeln der OH Abbaureaktion

Durch diese Änderung nimmt das Volumenmischungsverhältnis im gesamten Höhenbereich in den Tropen ab (Abb. 7.20). In der unteren Stratosphäre ist diese Abnahme allerdings kaum vorhanden. Im Bereich des H_2O_2 Maximums in etwa 30 km Höhe nimmt es hingegen um teils über 250 pptv ab und wird dadurch fast halbiert. Diese Änderung sorgt damit dafür, dass die Mischungsverhältnisse der MIPAS H_2O_2 Daten annähernd erreicht werden.

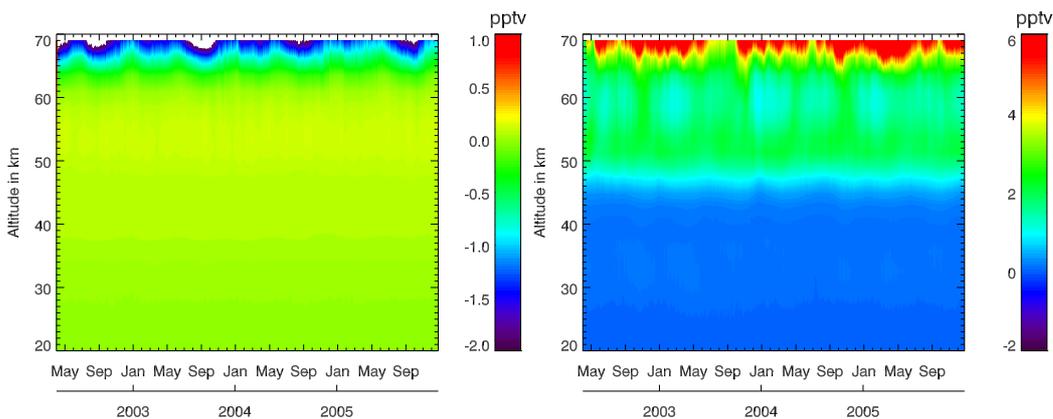


Abbildung 7.21.: Wie Abbildung 7.20, nur für OH (links) und HO_2 (rechts)

Die Mischungsverhältnisse von HO_2 und OH hingegen ändern sich kaum (Abb. 7.21). OH zeigt nur in Höhen über 60 km eine leichte Abnahme, HO_2 nimmt oberhalb von 50 km leicht zu.

7.4.2. Einfluss des Einzeltransports von HO_x- und NO_x-Spezies

Eine Beschreibung der Änderungen befindet sich in Kapitel 4.

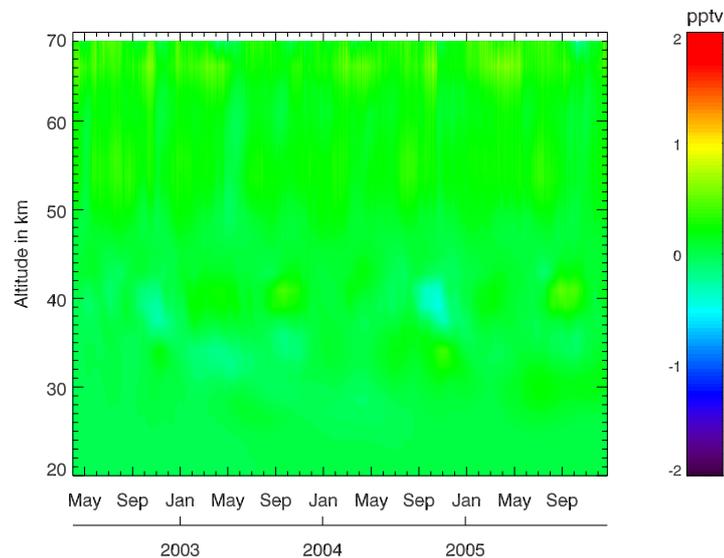


Abbildung 7.22.: Differenz im H₂O₂ Mischungsverhältnis durch Modifizierung des Transports der Spurengasfamilie HO_x zwischen 10°S und 10°N

In den Tropen gibt es durch Einführung des Einzeltransports keine nennenswerten Änderungen im H₂O₂ Mischungsverhältnis (Abb. 7.22). Die Abweichungen liegen alle unterhalb 1 pptv.

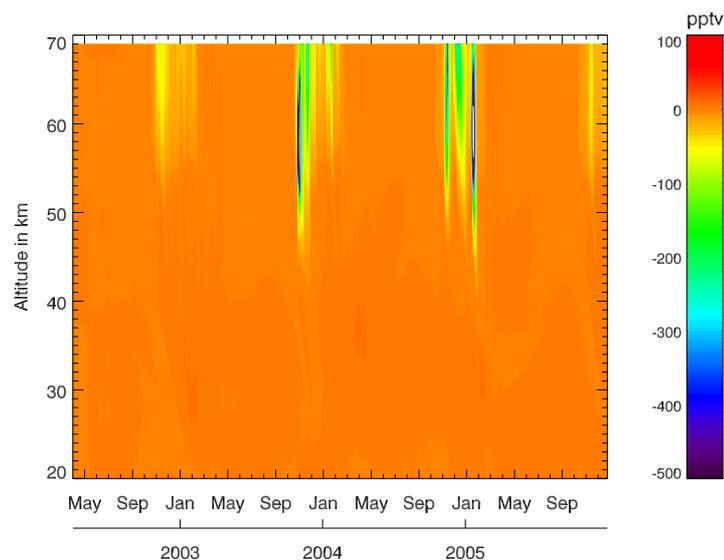


Abbildung 7.23.: Differenz im H₂O₂ Mischungsverhältnis durch Modifizierung des Familientransports für HO_x zwischen 70°N und 90°N

Betrachtet man hingegen die Mischungsverhältnisse von H₂O₂ in der nördlichen Polarregion, fallen sofort sehr größere Unterschiede auf (Abb. 7.23). Teilweise sind das

im zonalen Mittel mehr als 500 pptv. Die größten Unterschiede treten im polaren Winter während der beiden Solaren Protonen Ereignisse auf. Zu diesem Zeitpunkt werden dort im Modelllauf mit dem originalen HO_x-Familientransport Mischungsverhältnisse von bis zu 2500 pptv erreicht. Diese Modellmodifikation führt also zu einer Abnahme des H₂O₂-Mischungsverhältnis um etwa 20%. Im polaren Sommer hingegen gibt es kaum eine Änderung. Zu diesem Zeitpunkt ist durch die Photolyse die Lebenszeit der beteiligten Gase ohnehin sehr kurz. Die Modifikation bewirkt also ausschliesslich während der beiden Solaren Protonen Ereignisse eine nennenswerte Änderung der H₂O₂-Mischungsverhältnisse. Zu diesen Zeitpunkten wird das Mischungsverhältnis geringer, was das Modellergebnis an die MIPAS Messungen annähert (siehe dazu Kap. 7.9 und 7.10).

7.5. Tagesgang

Die Kenntnisse über den Tagesgang von H₂O₂ in der Stratosphäre unterliegen bis jetzt recht hohen Unsicherheiten. Es gibt Messungen, die zeigen, dass die Mischungsverhältnisse am Tag höher sind (Chance et al. (1996)) und Messungen, die zeigen, dass sie nachts höher sind (Papandrea et al. (2005)). Um zu klären, ob sie nachts oder tags höher sind, werden zunächst die MIPAS Messungen untersucht und mit KASIMA Ergebnissen verglichen. Dabei wird nicht nur nach Tag- und Nachtprofilen unterschieden, sondern es wird auch die Abhängigkeit von der Ortszeit betrachtet.

Da die Hauptsenke von H₂O₂ die Photolyse ist, kann ein Tagesgang mit höheren Mischungsverhältnissen in der Nacht als am Tag erwartet werden. Allerdings entsteht die Hauptquelle HO₂, bzw. deren Vorläuferprodukte, ebenfalls hauptsächlich durch Photolyse. Um einen möglichst von jahreszeitlichen Einflüssen unbeeinflussten Tag/Nachtunterschied zu bekommen, wurde diese Untersuchung nur in einem Breitenband von 20°S bis 20°N in den Tropen durchgeführt. Da der Tagesgang von H₂O₂ vom Verhältnis OH zu HO₂ abhängen könnte, wurden zusätzlich zwei Zeitperioden, eine mit mehr OH als in der anderen, einzeln betrachtet. Es wurden alle MIPAS-H₂O₂-Profile in diesem Bereich, bzw. die dazugehörigen Modellprofile, gemittelt. Um bei den Modelldaten einen Einfluss durch eventuelle Tag/Nacht-Unterschiede im Averaging Kernel auszuschliessen, die durch den zeitlichen Unterschied von bis zu 3 Stunden zwischen KASIMA- und MIPAS-Profil zustande kommen könnten, wurden hier zusätzlich zu den gefalteten Modelldaten auch die reinen Modelldaten betrachtet. Außerdem wurde der Einfluss der erhöhten Photolyserate aus Kapitel 7.4.1 auf den Tagesgang untersucht.

Die H₂O₂-Mischungsverhältnisse in den MIPAS Messungen haben tagsüber im betrachteten Breitenbereich ein durchschnittliches Maximum von etwa 100 pptv in

einer Höhe von 35 km. Nachts sinkt das Maximum leicht auf 33 km ab. Das Mischungsverhältnis steigt im Maximum auf 115 pptv an. Es ist nachts in allen Höhen größer als tagsüber, da die Hauptsenke Photolyse fehlt. Bei den Modelldaten ergibt sich allerdings ein modifiziertes Ergebnis. Das Maximum des Mischungsverhältnisses liegt tags und nachts in der gleichen Höhe von etwa 28 km und damit tiefer als in den MIPAS Messungen. Nach der Faltung der Modellergebnisse mit dem MIPAS Averaging Kernel sind die Mischungsverhältnisse in allen Höhen in KASIMA höher als bei den MIPAS Messungen. Bis in eine Höhe von etwa 35 km gibt es quasi keinen Unterschied zwischen den Tag- und Nachtprofilen. Weiter oben in der Atmosphäre wird das Mischungsverhältnis nachts größer als tags.

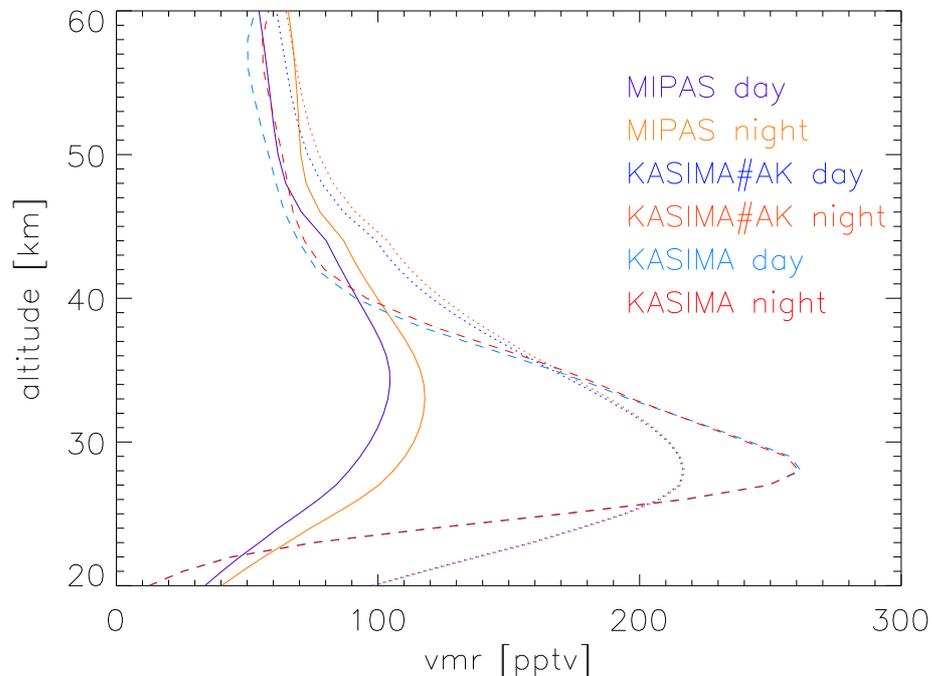


Abbildung 7.24.: Tag- (Blautöne) und Nachtprofile (Rottöne) von H_2O_2 zwischen 20°S und 20°N gemittelt; durchgezogene Linie: MIPAS Messung, gestrichelte Linie: KASIMA Modellergebnis, gepunktete Linie: KASIMA Ergebnis mit MIPAS Averaging Kernel gefaltet

Dass die KASIMA-Modellrechnungen keinen Tagesgang zeigen, wenn man sie auf die MIPAS Geolokationen interpoliert, ist zunächst etwas verwunderlich, liegt aber nur an den erlaubten Grenzen zu den MIPAS Geolokationen. Für die in Abb. 7.24 gezeigten Modellprofile wurde, wie für alle anderen gezeigten Ergebnisse, eine räumliche Distanz von 500 km eines Modellgitterpunktes zu einer MIPAS Geolokation zugelassen und ein zeitlicher Unterschied von 3 Stunden. Mit diesen Abständen wurde bei dem im Modell eingestellten Ausgabezeitpunkt und der gegebenen räumlichen

Auflösung von $5,625^\circ$ sichergestellt, dass es zu jeder MIPAS Geolokation ein entsprechendes gemittelttes Profil aus KASIMA gibt. Wie sich aber zeigte, ist dies für Betrachtungen von Tag- und Nachtunterschieden zu groß. Deshalb wurde in Abb. 7.25 nur eine Distanz von 250 km und Zeitunterschied von einer Stunde zugelassen. Damit gibt es allerdings zu etwa 75% der MIPAS Geolokationen kein Profil in KASIMA. Wie man nun sieht, ist dadurch auch ein Tag/Nachtunterschied in den KASIMA Profilen zu sehen. Dabei sind, wie bei MIPAS, die Mischungsverhältnisse in der Nacht größer, der Unterschied zwischen Tag und Nacht fällt mit etwa 5 pptv jedoch nach wie vor kleiner aus.

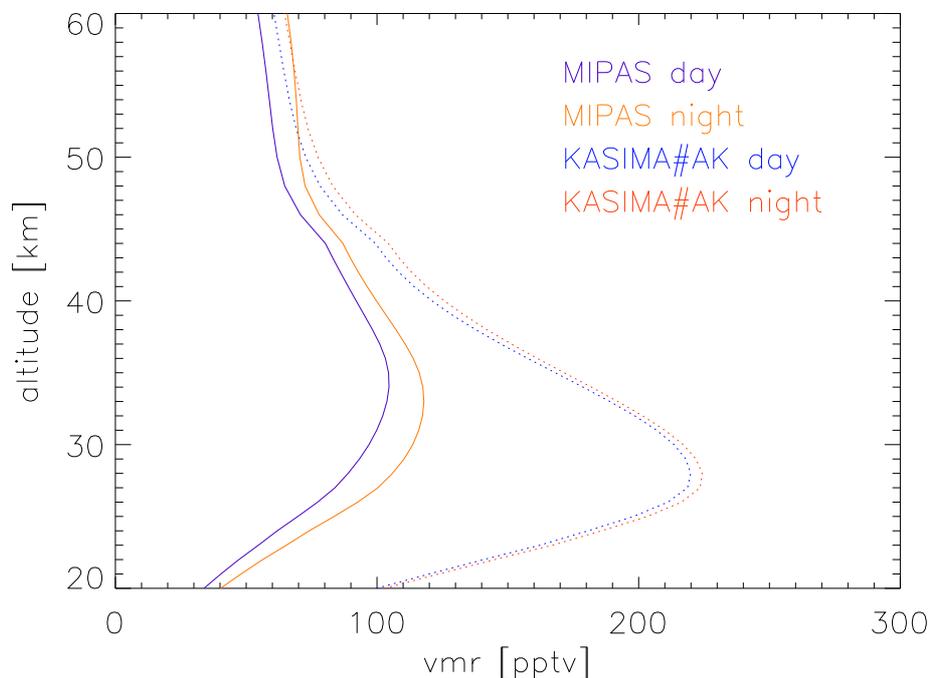


Abbildung 7.25.: wie Abb. 7.24, nur mit KASIMA Profilen, die maximal 1 Stunde und 250 km von einer MIPAS Geolokation entfernt sind

In den kompletten Modelldaten ist der Unterschied jedoch größer. In Abbildung 7.26 wurden alle KASIMA H_2O_2 Mischungsverhältnisse in einer Druckhöhe von 28 bis 32 km und zwischen den Breiten 10°S und 10°N für jeweils 10 Grad breite Größenklassen des Sonnenelevationswinkels gemittelt. Deutlich ist der Unterschied zwischen Tag und Nacht zu erkennen. Die höchsten Mischungsverhältnisse von im Mittel 290 pptv werden bei Sonnenhöchststand erreicht. Mit sinkendem Sonnenelevationswinkel nimmt auch das H_2O_2 -Mischungsverhältnis ab. Bei einem Sonnenelevationswinkel von 50 Grad beträgt das mittlere Mischungsverhältnis nur noch etwa 278 pptv. Durch einen weiter sinkenden Sonnenstand nimmt der Wert nur noch langsam ab. Erreicht die Sonne einen Elevationswinkel von etwa 10 Grad bleibt das Mischungs-

verhältnis bis zu einem Elevationswinkel von -75 Grad annähernd konstant bei 275 pptv. Bei Sonnentiefststand steigt das Mischungsverhältnis nochmals auf etwas über 280 pptv an. Dieser abgeleitete Tagesgang widerspricht damit scheinbar den MIPAS Messungen, da die H_2O_2 -Mischungsverhältnisse bei hohen Sonnenständen eindeutig höher sind als bei niedrigen. Schaut man sich den kompletten Tagesgang in den Tropen in Abhängigkeit von der Ortszeit an (Abb. 7.27), stellt man fest, dass die höchsten Mischungsverhältnisse nachmittags erreicht werden. MIPAS überfliegt den Äquator allerdings jeweils um 10:00 Ortszeit und um 22:00 Ortszeit. Die Erklärung für den scheinbaren Widerspruch liegt also in den niedrigeren Mischungsverhältnissen um 10:00 Ortszeit gegenüber 22:00 Ortszeit, während die Werte im Tagmittel größer sind als im Nachtmittel. Dies dürfte auch die Ursache sein, warum es teilweise Messungen gibt, die während der Nacht höhere Werte zeigen (z.B.: Papandrea et al. (2005)) und teilweise Messungen, die das Gegenteil zeigen (z.B.: Chance et al. (1996)).

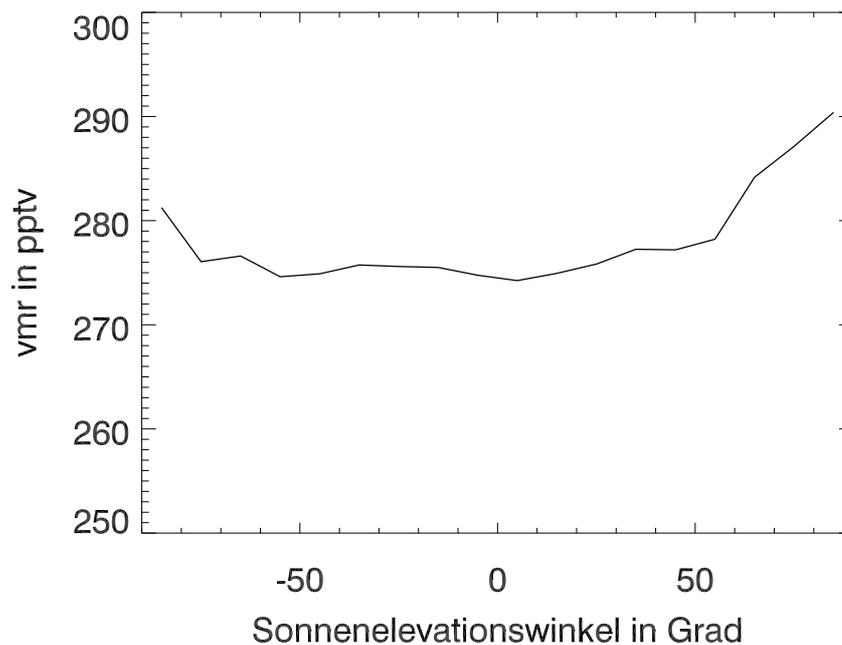


Abbildung 7.26.: Tagesgang in Abhängigkeit vom Sonnenelevationswinkel des H_2O_2 Mischungsverhältnisses in KASIMA zwischen 10°S und 10°N in einer Höhe von 30 km

Im Modell zeigt der Tagesgang kurz vor 6:00 Ortszeit bis etwa 8:30 eine Abnahme. Um 6:00 Ortszeit ist am Äquator am Erdboden Sonnenaufgang, in 30 km bereits etwas früher. Durch den betrachteten Breitenbereich von 10°N bis 10°S gibt es auch Geolokationen, die am Erdboden bereits vor 6:00 ihren Sonnenaufgang haben.

Anschliessend gibt es eine Zunahme bis auf das Tagesmaximum des Mischungsverhältnisses um 14:30 Uhr. Der Sonnenhöchststand wird um 12:00 Ortszeit erreicht. Bis zum Sonnenuntergang um 18:00 Ortszeit nimmt das Mischungsverhältnis auf seinen Nachtwert ab. Dieses Mischungsverhältnis ist bis zum Sonnenaufgang annähernd konstant. In Abbildung 7.28 ist der Tagesgang der drei wichtigsten Ab- und Aufbaureaktionen von H_2O_2 gezeigt. Der Abbau durch Photolyse beginnt mit Sonnenaufgang und endet mit Sonnenuntergang. Das Maximum wird um 12:00 Ortszeit erreicht. Der Abbau durch OH ist ganz leicht Richtung abends verschoben. OH ist sehr kurzlebig und entsteht selbst hauptsächlich durch Photolyse. Deshalb gibt es nachts am Äquator kein OH (Abb. 7.29). Die HO_2 -Selbstreaktion ist die einzige bedeutende Aufbaureaktion von H_2O_2 . HO_2 entsteht hauptsächlich aus anderen HO_x Reaktionen, sodass es wegen der kurzen photochemischen Lebenszeit von HO_2 und HO_x nachts kein HO_2 in den Tropen gibt (Abb. 7.29). In den frühen Morgenstunden überwiegen die beiden Abbaureaktionen noch die Aufbaureaktion, das H_2O_2 Mischungsverhältnis wird deshalb zunächst kleiner. Ab 8:30 Ortszeit wird die Aufbaureaktion größer, das Mischungsverhältnis steigt. Am Nachmittag kehren sich die Verhältnisse dann wieder um. In der Nacht gibt es kaum noch Änderungen im Mischungsverhältnis, da alle wichtigen beteiligten Reaktionen nur tags eine Rolle spielen.

Auf den ersten Blick scheinen sich Abbildung 7.26 und Abbildung 7.27 zu widersprechen, da es bei niedrigen Sonnenelevationswinkeln kaum eine Änderung gibt, morgens und abends jedoch die größten Änderungen im Mischungsverhältnis stattfinden. Dabei muss jedoch bedacht werden, dass ein bestimmter Sonnenelevationswinkel zweimal am Tag durchlaufen wird, einmal morgens, wenn kleinere Mischungsverhältnisse vorliegen, und einmal abends, wenn sie höher sind. Im Mittel heben sich diese beiden Anomalien in etwa auf, so dass sich das Mischungsverhältnis bei niedrigen Sonnenelevationswinkeln nur wenig ändert.

Wie bereits zuvor gezeigt, gab es während der MIPAS Messperiode im High Resolution Mode anfangs im Oktober 2002 deutlich höhere H_2O_2 Mischungsverhältnisse wie im Oktober 2003. Der Grund dafür war eine erhöhte Destruktion 2003 durch mehr vorhandenes OH, die Rolle der Photolyse beim Abbau wurde relativ gesehen geringer. In Abbildung 7.30 sieht man die mittleren Tag- und Nachtprofile für diese beiden Zeiträume. Die geometrische Höhe des Maximums liegen in beiden Zeiträumen in der gleichen Höhe. 2002 erreicht das mittlere Maximum nachts ein Mischungsverhältnis von 146 pptv, 2003 112 pptv, tagsüber liegt es 2002 bei 132 pptv und 2003 bei 100 pptv. Der relative Tagesgang ist in beiden Perioden damit gleich groß.

Wie bereits in vorigen Kapiteln gezeigt, sind die Mischungsverhältnisse in KASIMA für H_2O_2 größer wie in den MIPAS Messungen. Eine mögliche Erklärung war eine in KASIMA unterschätzte H_2O_2 Photolyse. Beim Tagesgang ist der Unterschied

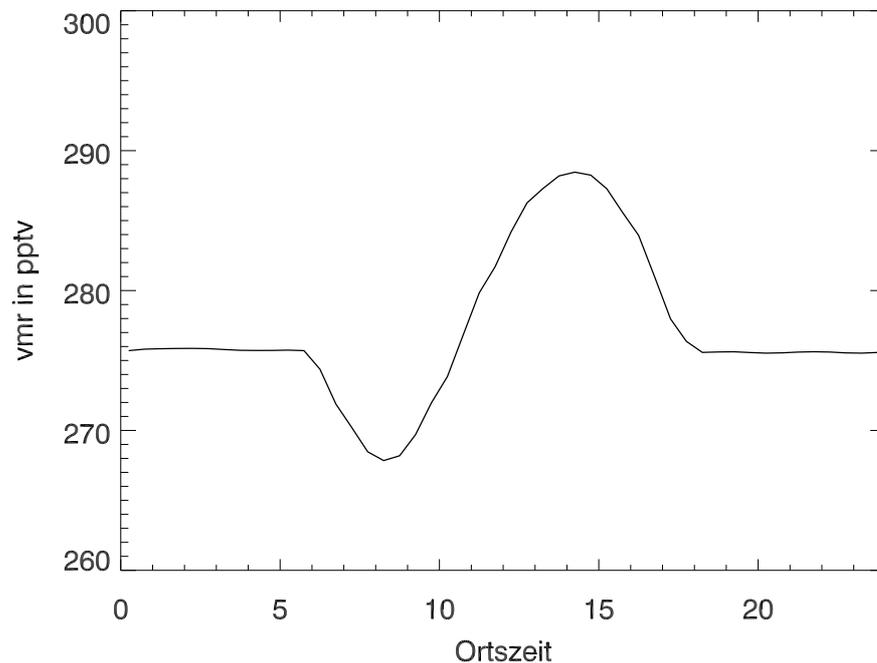


Abbildung 7.27.: Tagesgang der H_2O_2 Mischungsverhältnisse in Abhängigkeit der Ortszeit zwischen 10°S und 10°N in einer Höhe von 30 km

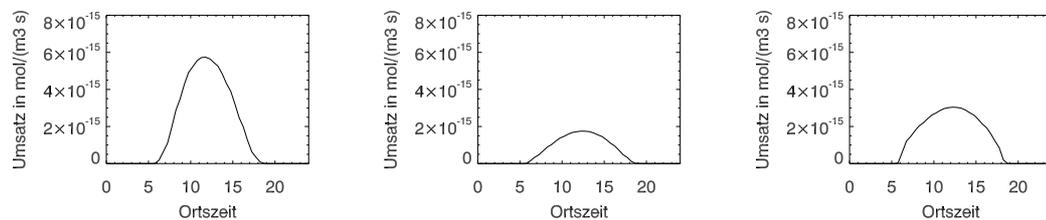


Abbildung 7.28.: Tagesgang der wichtigsten Reaktionen für H_2O_2 in Abhängigkeit der Ortszeit zwischen 10°S und 10°N in einer Höhe von 30 km; links: $\text{HO}_2 + \text{HO}_2$, mitte: $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$, rechts: $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu$

zwischen den Mischungsverhältnissen am Tag und Nacht in KASIMA deutlich kleiner wie bei MIPAS. Schaut man sich den Tagesgang von H_2O_2 in KASIMA mit künstlich erhöhter Photolyserate an, stellt man fest, dass sich dieser nur unwesentlich ändert.

7.6. Zonale Verteilung

Bis jetzt wurden nur zeitliche Verläufe in verschiedenen Breitenbändern betrachtet. In diesem Unterkapitel wird sowohl die longitudinale als auch die meridionale

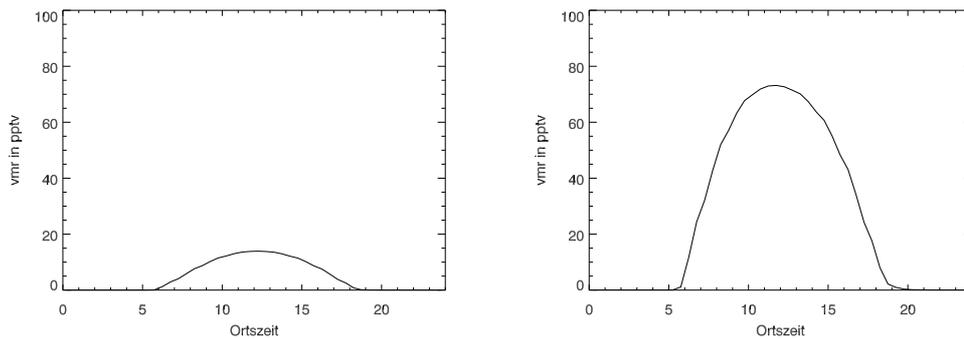


Abbildung 7.29.: Tagesgang der HO_x Mischungsverhältnisse in Abhängigkeit der Ortszeit zwischen 20°S und 20°N in einer Höhe von 30 km; links: OH, rechts: HO_2

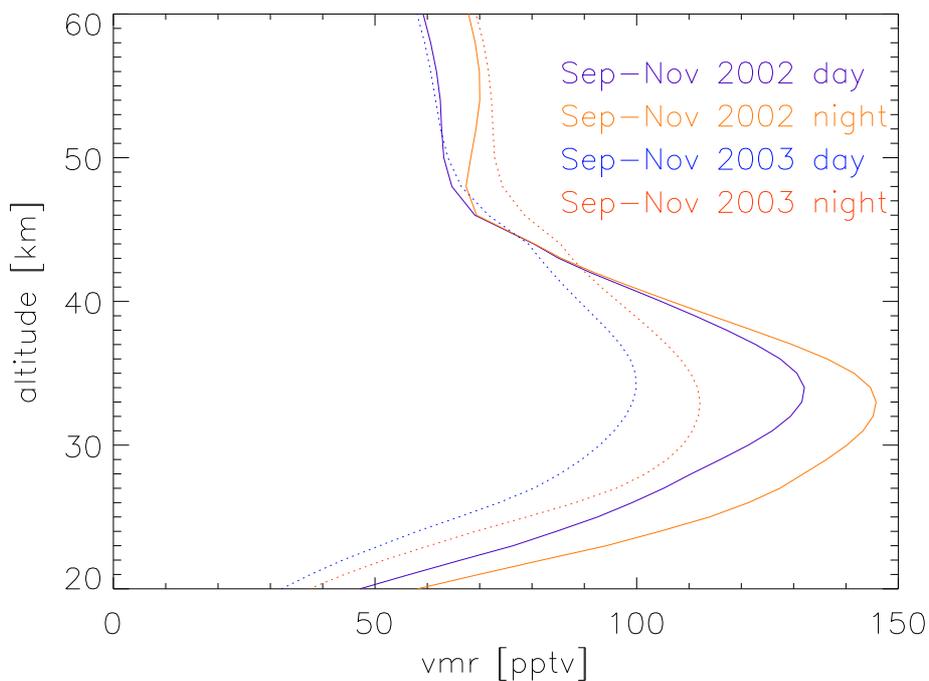


Abbildung 7.30.: Tag- (Blautöne) und Nachtprofile (Rottöne) von H_2O_2 zwischen 20°S und 20°N gemittelt; durchgezogene Linie: MIPAS Messung, gestrichelte Linie: KASIMA Modellergebnis, gepunktete Linie: KASIMA Ergebnis mit MIPAS Averaging Kernel gefaltet

H_2O_2 -Verteilung betrachtet. Für diesen Vergleich war die Bildung eines Monatsmittels notwendig, da bei kurzen Zeiträumen zu wenige Messungen von MIPAS innerhalb eines bestimmten Bereiches vorliegen. Dies würde darin resultieren, dass man fast nur noch den Rauschfehler der MIPAS Messungen sehen würde. Kurzzei-

tige Transporteffekte sind so nicht mehr zu erkennen. Für die Betrachtung wurde ein Druckniveau von 10 hPa gewählt (Abb. 7.31). Die höchsten Werte kommen bei MIPAS und KASIMA in der gezeigten Höhe in den inneren Tropen vor. Am Südpol sind die Mischungsverhältnisse übereinstimmend kleiner als am Nordpol. Auch die Verteilung in den mittleren Breiten stimmt gut überein. Auf der Nordhalbkugel gibt es dort während des gezeigten Zeitabschnitts mehr H₂O₂ als auf der Südhalbkugel. Die Mischungsverhältnisse sind allerdings in KASIMA überall höher als die von der MIPAS Auswertung. Im Monatsmittel ist fast keine Längenabhängigkeit der Mischungsverhältnisse zu erkennen, da sich diese im Zeitraum von einem Monat weitestgehend herausgemittelt hat. Lediglich über der Arktis sieht man tiefere Mischungsverhältnisse im Bereich von Skandinavien, und etwas höhere im Bereich von Kanada. Diese Verteilung stimmt in etwa mit der Lage des magnetischen Nordpols überein. Allerdings sind in dieser Höhe zu diesem Zeitpunkt im Monatsmittel keine direkten Effekte durch energetische Teilchen zu erwarten.

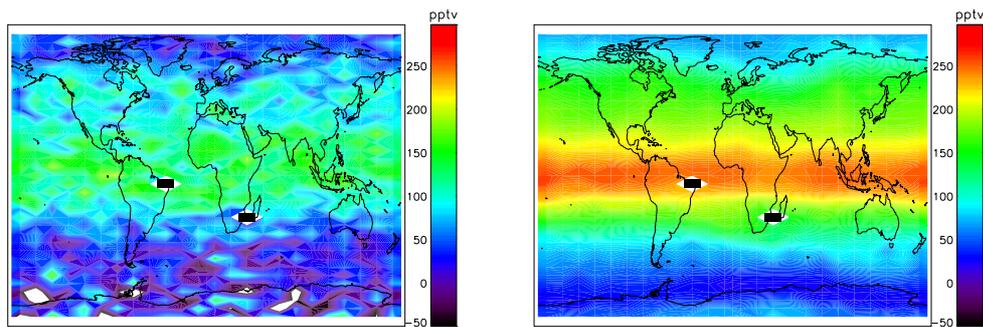


Abbildung 7.31.: Mittlere H₂O₂-Mischungsverhältnisse in 10 hPa im Mai 2003 in MIPAS (links) und KASIMA (rechts)

7.7. Transport in den Tropen von H₂O₂

Prinzipiell sollte die Lebensdauer von H₂O₂ am Äquator lang genug sein, um Transporteffekte zu sehen. Allerdings gibt es auch sehr hohe chemische Umsätze, sodass reine Transporteffekte möglicherweise maskiert sind. Die MIPAS Messungen sind für diese Betrachtung nicht zu gebrauchen. Für den Vergleich zweier aufeinanderfolgender Tage ist der statistische Fehler zu hoch. Da in diesem Fall zwischen bestimmten Breiten und Längen gemittelt werden müsste, blieben nur noch sehr wenige Einzelprofile in einem Mittelungsintervall übrig und der statistische Fehler würde sich nicht genügend durch die Mittlung reduzieren, sodass die Ergebnisse nicht signifikant wären. Würde man Zeiträume betrachten, die lang genug sind, um ein signifikantes Ergebnis zu erhalten, wären die Luftmassen schon mehr als einmal um

den Äquator transportiert worden, und man würde dadurch keine Transporteffekte mehr erkennen können. Deshalb basieren die nächsten Aussagen und Abbildungen auf reinen Modellergebnissen von KASIMA. Für den Vergleich wurde das Volumenmischungsverhältnis von H_2O_2 vom 1. Juli 2003 bis zum 30. Juni 2003 während der QBO (Quasi-zweijährige Schwingung; engl: quasi-biennial oscillation) Ostphase (Abb. 7.32) über alle Längen am Äquator in einer Höhe von 30 km dargestellt (Abb. 7.33 links). Das gleiche wurde für die Westphase vom 1. September 2003 bis 31. August 2004 gemacht (Abb. 7.33 rechts).

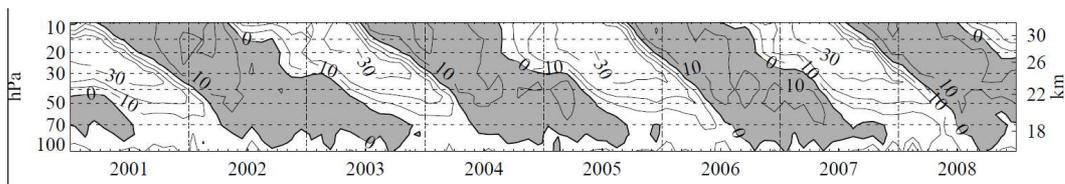


Abbildung 7.32.: QBO Phasen von 2001 bis 2008; weiss: Ostphase; schattiert: Westphase

Während der QBO-Ostphase sieht man die Minima und Maxima in der Abbildung von rechts unten langsam nach links oben wandern. Das heisst, das H_2O_2 wird recht schnell nach Osten transportiert. Während der QBO-Westphase hingegen wandern die Maxima von links unten schnell nach rechts oben. Das H_2O_2 wird langsam nach Westen transportiert. Man sieht hier auch die Änderung des Westwindes während dieser QBO-Phase. Im Oktober 2003 ist die Transportgeschwindigkeit sichtbar kleiner als im April 2004. Diese Effekte stimmen sehr gut mit den Winden in dieser Höhe überein, sowohl in der Transportrichtung als auch der Transportgeschwindigkeit (Abb. 7.32).

In Abbildung 7.33 sieht man ausserdem ein dauerhaftes Maximum zwischen 0° Ost und 60° Ost sowie einige andere scheinbar ortsfeste Strukturen. Diese sind jedoch nichts ortsfest, sondern hängen vom Sonnenstand ab. In der Abbildung wurden nur Modellergebnisse von 12:00 UTC gezeigt. Das angesprochene Maximum liegt damit zwischen 12:00 Ortszeit und etwa 17:00 Ortszeit. Dies ist also das tagesgangbedingte Maximum, das auch in Abbildung 7.27 zu sehen ist.

7.8. Vergleich in den Polargebieten

Auch in den Polargebieten stimmt der grobe Verlauf der H_2O_2 Mischungsverhältnisse bei MIPAS und KASIMA überein, es gibt aber auch hier deutliche Unterschiede (Abb. 7.34). Die zeitliche Übereinstimmung der Minima und Maxima ist recht gut. Zunächst gibt es im Nordpolargebiet im November 2002 ein Maximum in der oberen Stratosphäre, das langsam nach unten transportiert wird. Im Januar bildet sich

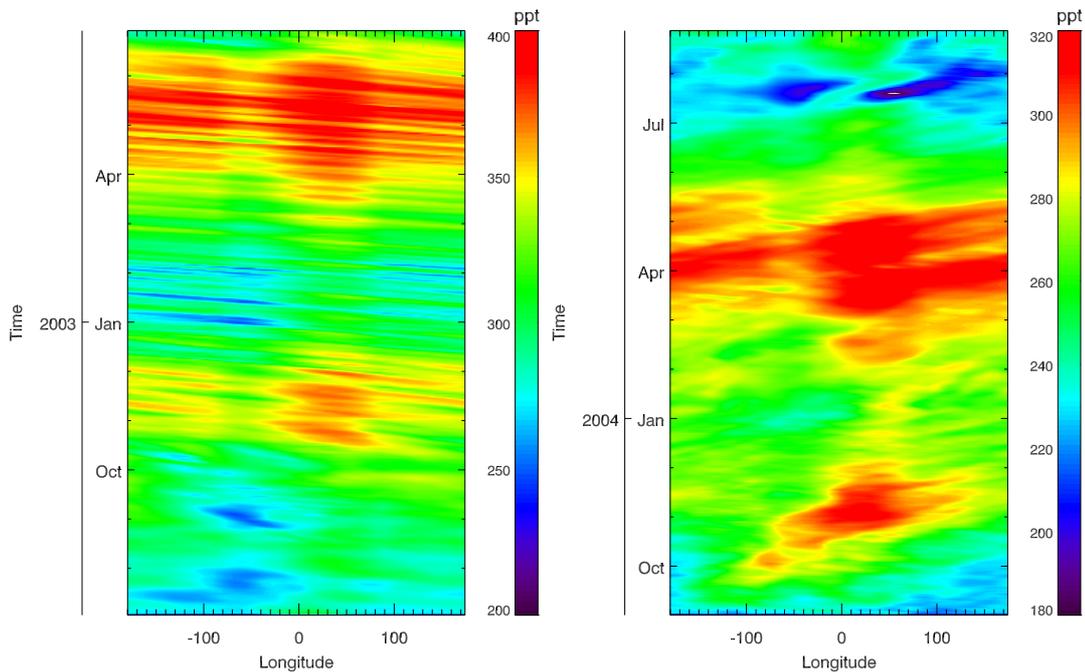


Abbildung 7.33.: Mischungsverhältnis von H_2O_2 in 30 km Höhe in KASIMA am Äquator; links 1 Jahr ab Juli 2002 (QBO Ost); rechts 1 Jahr ab September 2003 (QBO West)

in KASIMA in einer Höhe von 30 km ein Maximum, das bei MIPAS etwas höher liegt. Das Mischungsverhältnis ist in KASIMA deutlich höher. Die folgende leichte Abnahme lässt sich mit der einsetzenden Photolyse von H_2O_2 (J5) erklären (Abb. 7.35). Das nächste Maximum tritt im Juni 2003 auf. Dieses hat in KASIMA ein kleineres vmr als das Maximum davor. Bei MIPAS ist es jedoch höher, allerdings immer noch kleiner im Vergleich zu KASIMA. In KASIMA entsteht dieses Maximum durch eine verstärkte H_2O_2 -Produktion durch R19 ($\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$). Anschließend folgt das SPE, auf das noch gesondert im nächsten Kapitel eingegangen wird. Im November folgt erneut ein Maximum in der oberen Stratosphäre, gefolgt von einem Maximum bei 30 km. Dieses Maximum fällt deutlich kleiner aus als im Jahr davor. Hierauf wird im Kapitel über die Langzeiteffekte des SPEs (Kap. 8) eingegangen. Insgesamt sieht man im Nordpolargebiet, dass sich die H_2O_2 Chemie in einer Höhe von 30 km fast immer im photochemischen Gleichgewicht befindet. Die Mischungsverhältnisse ändern sich durch chemische Vorgänge dort nur langsam, der Vertikaltransport aus höheren Schichten spielt hingegen eine Rolle, da die Lebenszeit von H_2O_2 im polaren Winter deutlich ansteigt, da es keine Photolyse gibt. Während des polaren Winters findet in dieser Höhe so gut wie keine H_2O_2 Chemie statt. Anders sieht dies in 60 km Höhe aus (Abb. 7.35). Dort gibt es auch während des polaren Winters eine Produktion von H_2O_2 durch die HO_2 -Selbstreaktion. Ab-

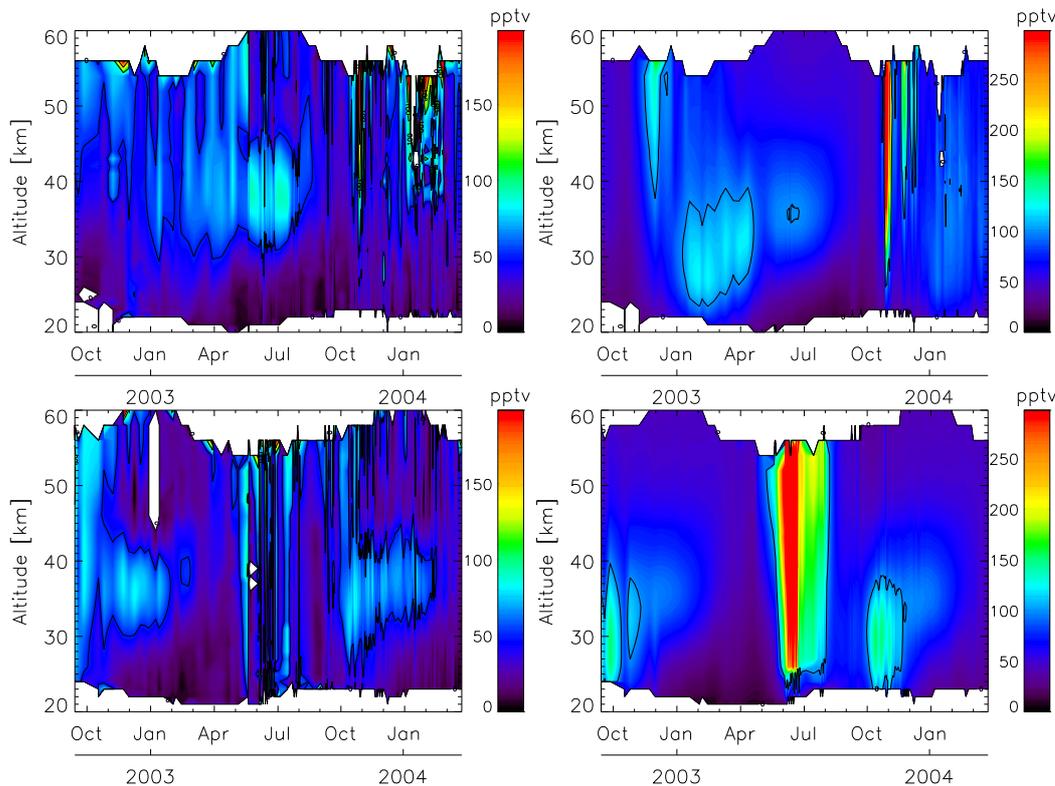


Abbildung 7.34.: H₂O₂ Mischungsverhältnisse von September 2002 bis März 2004; links: MIPAS, rechts: KASIMA mit MIPAS AK gefaltet; oben: 70°N-90°N; unten: 70°S-90°S

baureaktionen finden zu dieser Zeit allerdings kaum statt. Etwa im März wird der Abbau durch Photolyse größer als der Aufbau durch HO₂. Dies erklärt die leichte Abnahme zu diesem Zeitpunkt. Deutlich sieht man in dieser Höhe kurzzeitige starke Erhöhungen in den H₂O₂-Reaktionsumsätzen. Diese sind durch Teilchenniederschläge und die damit verbundene Bildung von HO_x verbunden. In dieser Höhe spielen sie, wenn vorhanden, die dominierende Rolle beim H₂O₂ Abbau und Aufbau.

Im Südpolargebiet gibt es zu Beginn der Messreihe noch hohe Mischungsverhältnisse bei MIPAS in der oberen Stratosphäre. Bis etwa Februar 2003 ist bei KASIMA ein Maximum in 30 km Höhe zu sehen, MIPAS zeigt dieses Maximum weiter oben. Wie im Nordpolargebiet sind auch hier die Mischungsverhältnisse bei KASIMA höher. Der zeitliche Verlauf dieses Maximums ist ebenfalls ähnlich zur Nordpolarregion. KASIMA zeigt eine Abnahme, während bei MIPAS das Mischungsverhältnis annähernd konstant bleibt. Im Mai gibt es vor allem in KASIMA sehr hohe H₂O₂ Mischungsverhältnisse, in MIPAS fallen diese nicht so hoch aus, die Werte sind aber erhöht. Diese erhöhten Werte sind auf Elektronenniederschläge zurückzuführen. In Kapitel 7.11 wird darauf näher eingegangen. Anschliessend bildet sich im Oktober wieder ein Maximum in 30 km Höhe (KASIMA) bzw. 35 km Höhe (MIPAS). Die Reaktionsumsätze zeigen einen ähnlichen Verlauf wie in der Nordpolarregion

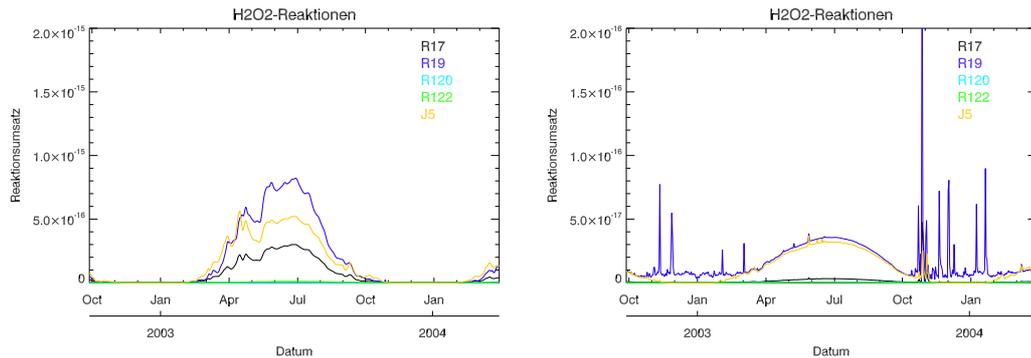


Abbildung 7.35.: H_2O_2 Reaktionsumsätze aus KASIMA zwischen 70°N und 90°N ; links in 30 km, rechts in 60 km; R17: $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$, R19: $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$, R120: $\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{HO}_2$, R122: $\text{OH} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$, J5: $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$

(Abb. 7.36). Auf die Besonderheiten in dieser Darstellung während des SPEs wird im nächsten Kapitel eingegangen.

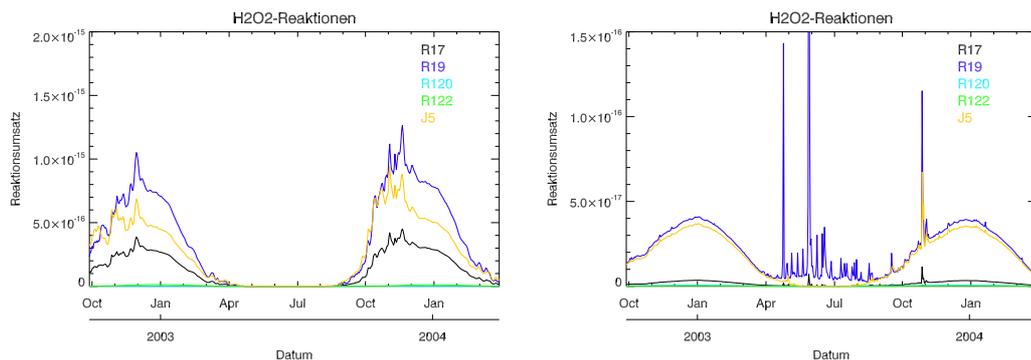


Abbildung 7.36.: Wie Abb. 7.35, nur für 70°S bis 90°S

In den Polargebieten zeigt sich beim Vergleich zwischen MIPAS und KASIMA ein ähnliches Bild wie in den Tropen. Auch hier sind die H_2O_2 -Mischungsverhältnisse in KASIMA höher als bei der MIPAS Messung. In beiden gibt es übereinstimmend einen starken Jahrgang. Die Bildung von H_2O_2 in polaren Breiten wird durch Teilchenniederschläge dominiert.

7.9. Vergleich für das SPE im Oktober/November 2003

Bei der Untersuchung in den Polargebieten, sah man, dass die Teilchenniederschläge eine der Hauptquellen für H_2O_2 in diesen Breiten ist. Zu diesen Teilchenniederschlägen gehören unter anderem SPEs. Eines der stärksten SPEs fand im Okto-

ber/November 2003 statt (siehe Kap. 5). Bis jetzt ist über H_2O_2 während eines SPEs fast nichts bekannt. Diese Wissenslücke soll hier geschlossen werden.

7.9.1. KASIMA Ergebnisse

Während dieses SPEs wurde von MIPAS für zahlreiche Spurengasen der zeitliche Verlauf der Mischungsverhältnisse gemessen. Zusätzlich gibt es zum Vergleich Modellrechnungen von KASIMA. Beobachtungsdaten für Gase der HO_x -Familie gibt es jedoch nicht. Gleich zu Beginn des SPEs ist in KASIMA im Nordpolargebiet ein Anstieg des Mischungsverhältnisses in OH und HO_2 zu sehen, etwa einen Tag später nimmt auch H_2O_2 deutlich zu (Abb. 7.37). OH und HO_2 haben dabei ihre höchsten Mischungsverhältnisse in der Mesosphäre, während das Maximum von H_2O_2 etwas tiefer in der oberen Stratosphäre liegt. In der Südpolarregion gibt es einen ähnlichen Anstieg bei OH und HO_2 (Abb. 7.38). H_2O_2 wird jedoch kaum gebildet. Zu dieser Jahreszeit scheint in den gezeigten Breiten bereits die Sonne, sodass die Photolyse von H_2O_2 unter anderem bereits eine wichtige Rolle spielt und die photochemische Lebenszeit dementsprechend sehr kurz ist.

Gleich zu Beginn des SPEs sieht man in der Nordpolarregion eine Abnahme des Ozons. In 70 km nimmt das Mischungsverhältnis von 2,5 ppmv auf 0,5 ppmv und in 60 km von 1 ppmv auf 0,5 ppmv ab. In 50 km sieht man zunächst kaum eine Änderung. In Abbildung 7.39 sind die Umsätze der wichtigsten Abbaureaktionen von Ozon dargestellt. In 70 km Höhe dominiert die Reaktion R9 ($\text{H} + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$) den Abbau bei weitem. Dieser Abbau setzt sofort mit Beginn des SPEs und der damit verbundenen direkten Produktion von atomarem Wasserstoff ein. Zu diesem Zeitpunkt spielt auch Reaktion R16 ($\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$) eine Rolle. Danach verlieren diese wieder an Bedeutung. Beim zweiten Maximum der Protonenflüsse am 3./4. November werden beide Reaktionen wieder wichtiger. Der Abbau von Ozon in dieser Höhe durch HO_x erfolgt wegen der kurzen Lebenszeiten der HO_x -Spezies zeitlich fast unverzögert zu den Erhöhungen bei den Ionisationsraten. Ab dem 1. November nimmt der Abbau durch Reaktion R26 ($\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$) zu. Der Abbau über die NO_x -Spezies erfolgt also zeitlich verzögert zum Abbau durch HO_x .

In einer Höhe von 60 km gilt das für 70 km gesagte, allerdings spielt der Abbau durch H nicht mehr die dominante Rolle. Noch tiefer in der Atmosphäre ist der Abbau von Ozon durch HO_x während des SPEs schon fast vernachlässigbar gering. Dort spielen die Reaktionen R63 ($\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$) und R26 ($\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$) eine viel wichtigere Rolle. Der stärkste Abbau über NO findet dabei erst am 9. November statt. Dabei handelt es sich um aus höheren Atmosphärenschichten nach unten transportiertes NO_x (Reddmann et al. (2010)).

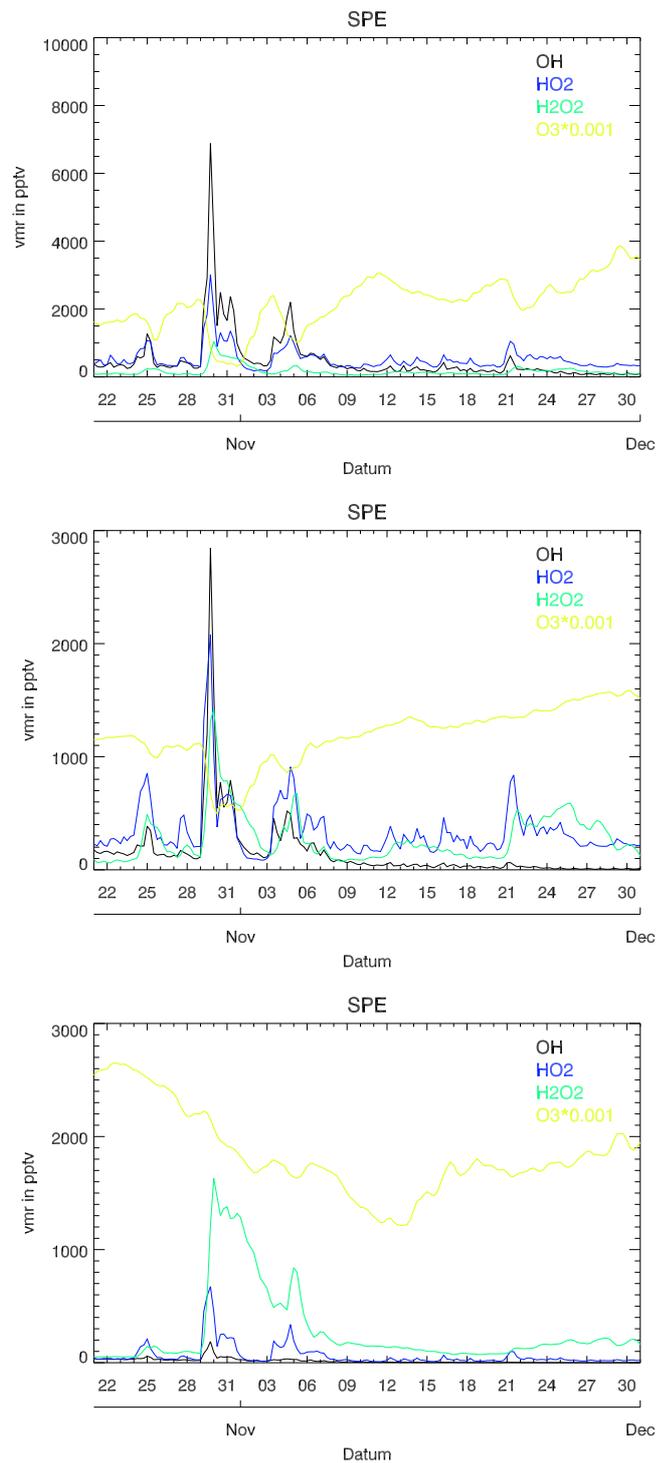


Abbildung 7.37.: Mischungsverhältnisse von OH, HO₂, H₂O₂ und O₃ in KASIMA zwischen 70°N und 90°N während des SPE im Oktober/November 2003 in von oben nach unten 70, 60 und 50 km

Einfluss der Rückkopplung auf die Temperatur

Alle in dieser Arbeit gezeigten Modellergebnisse wurden mit eingeschalteter Strahlungs/Temperaturrückkopplung gerechnet. Wäre diese ausgeschaltet, würden für die

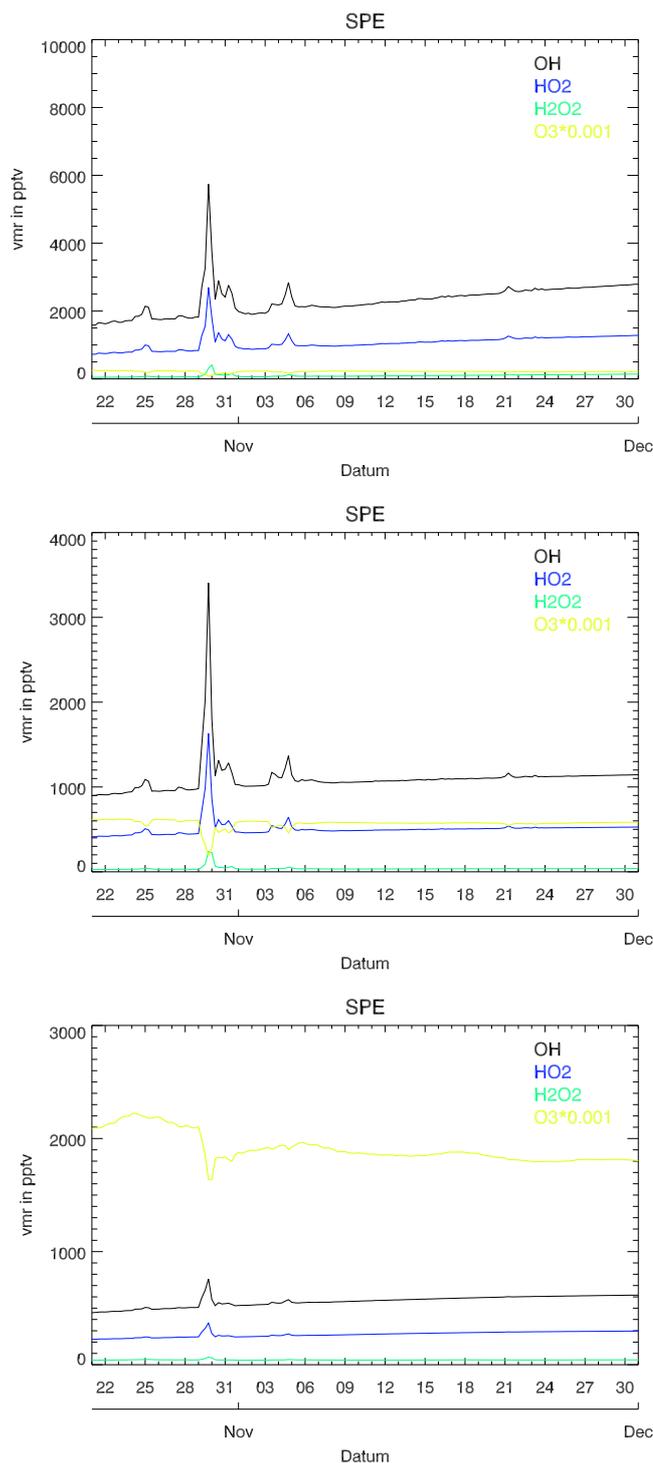


Abbildung 7.38.: wie Abbildung 7.37, nur zwischen 70°S und 90°S

Heizraten in der Atmosphäre klimatologische Spurengasprofile verwendet. In der Regel reicht dies auch. Wird jedoch die Ozonchemie stark gestört wie im Falle eines Solaren Protonen Ereignisses, werden sich die Heizraten deutlich ändern, was zu einer anderen Temperaturverteilung führt (Abb. 7.40). Zu Beginn des SPEs im Ok-

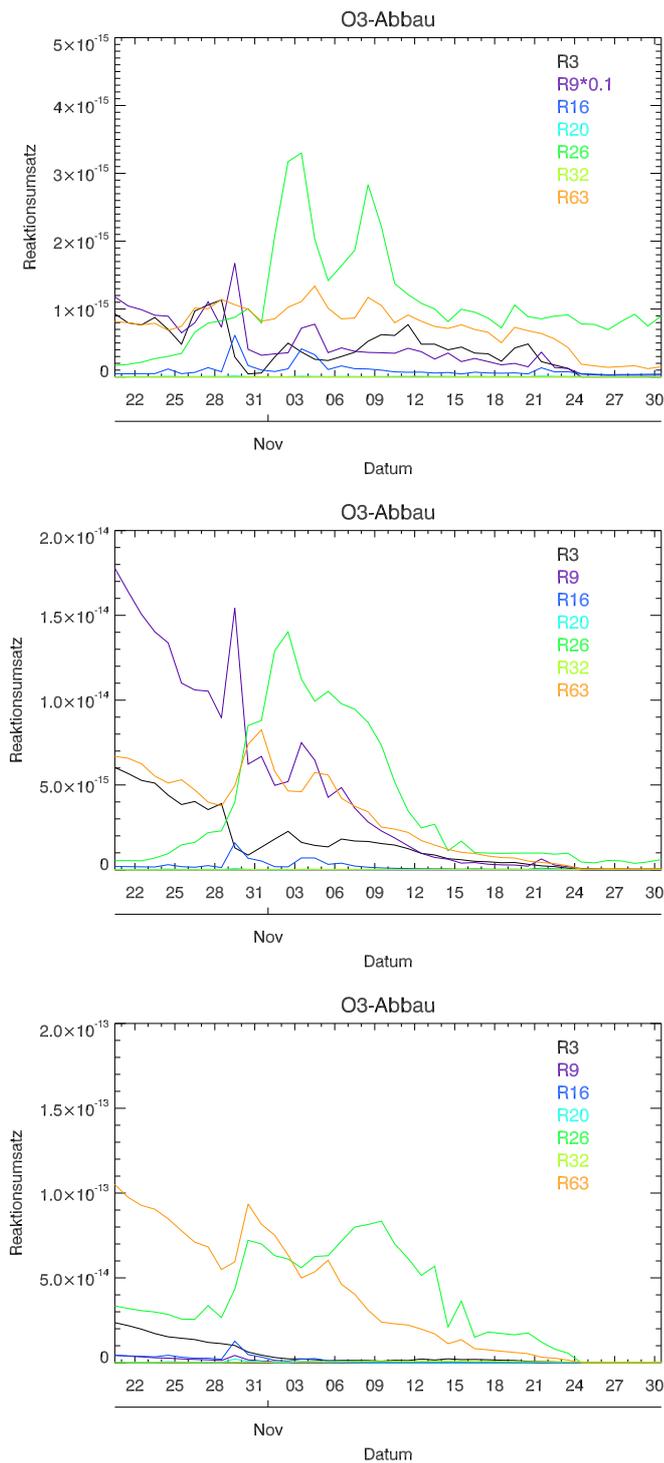


Abbildung 7.39.: Umsätze der am Ozonabbau beteiligten Reaktionen; von oben nach unten 70, 60 und 50 km; R3: $O(^3P) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$, R9: $H + O_3 \rightarrow OH + O_2$, R16: $OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$, R20: $HO_2 + O_3 \rightarrow OH + O_2 + O_2$, R26: $O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$, R32: $O_3 + NO_2 \rightarrow NO_3 + O_2$, R63: $Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$

tober/November 2003 wird fast das gesamte Ozon in Höhen oberhalb von 55 km zerstört. Die geänderte Temperatur beeinflusst wiederum die restliche Chemie, da die meisten Reaktionsgeschwindigkeiten temperaturabhängig sind. Ohne diese Rückkopplung war die Temperatur aus KASIMA während des SPEs 2003 in den nördlichen Polarregionen im Vergleich zu den von MIPAS gemessenen Temperaturen zu hoch, mit eingeschalteter Rückkopplung gibt es eine bessere Übereinstimmung. Die Temperaturen unterhalb von etwa 50 km werden kaum beeinflusst.

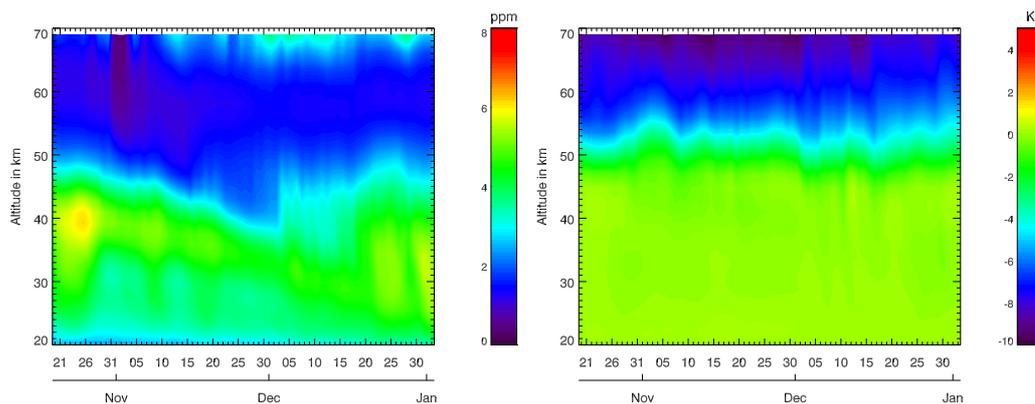


Abbildung 7.40.: Links: KASIMA-Zeitreihe des Ozonmischungsverhältnisses während des SPEs 2003; rechts: Temperaturdifferenz in KASIMA-Modellläufen; gezeigt wird die Differenz “mit“ minus “ohne“ Temperaturrekopplung

Die für H_2O_2 wichtige Aufbaureaktion R19 ($\text{HO}_2 + \text{HO}_2$) wird mit abnehmender Temperatur schneller, die Abbaureaktion über OH (R17) wird mit abnehmender Temperatur langsamer. Die Änderung in der Aufbaureaktion ist hierbei größer. Allerdings gibt es durch die Gesamtheit der Änderungen in den Reaktionsgeschwindigkeiten weniger HO_2 und mehr OH. Insgesamt resultiert dies in weniger H_2O_2 während des SPEs (Abb. 7.41) als im Modelllauf ohne Temperaturrekopplung. Direkt zu Beginn des SPEs sinkt das Volumenmischungsverhältnis von H_2O_2 somit um etwa 400 pptv ab. Davor und danach sind die Unterschiede vernachlässigbar gering.

Durch die geänderte Temperaturverteilung wird sich auch die Dynamik der Atmosphäre in diesen Bereichen ändern.

7.9.2. Vergleich KASIMA mit MIPAS

Vergleicht man die Mischungsverhältnisse von Ozon aus KASIMA mit denen aus MIPAS-Messungen, stimmen diese recht gut überein. Für einen Vergleich von HO_x muss zu diesem Zeitpunkt der Umweg über H_2O_2 gegangen werden. Abbildung 7.42 zeigt die zeitliche Entwicklung des H_2O_2 Mischungsverhältnisses während des SPEs

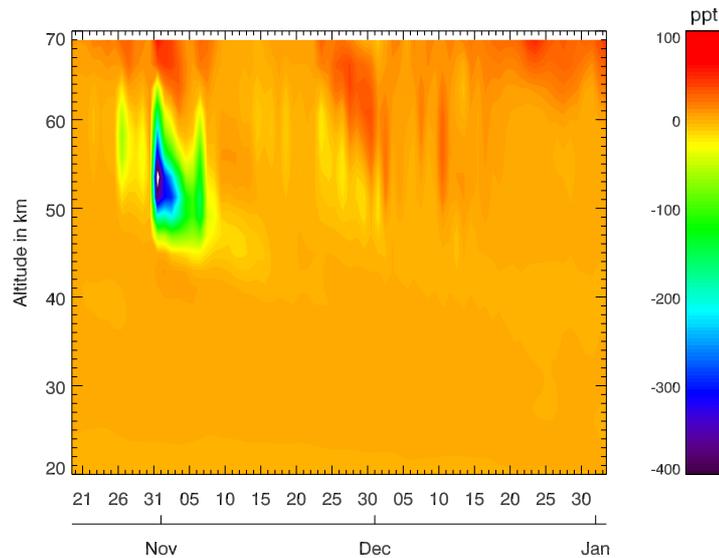


Abbildung 7.41.: H_2O_2 -differenz im KASIMA-Modelllauf “mit“ minus “ohne“ Temperaturrückkopplung

in der Nordpolarregion und in der Südpolarregion. Im Norden zeigen sowohl MIPAS als auch KASIMA Erhöhungen in H_2O_2 während des SPEs. Bei beiden verschwinden die Erhöhungen von H_2O_2 nach dem SPE wieder. Im Detail gibt es jedoch einige Unterschiede. Vor der stärksten Erhöhung am 29. Oktober ist in KASIMA schon am 25. Oktober eine leichte Erhöhung zu sehen. Diese scheint bei MIPAS etwas später stattzufinden. Eine eindeutige Aussage ist allerdings aufgrund des im Vergleich zum Signal recht hohen Fehlers von etwas mehr als 50% nicht möglich. Das Hauptmaximum, das durch die Protonen vom 28./29. Oktober erzeugt wird, beginnt bei MIPAS am 28. Oktober und nimmt dann allmählich bis zum 30./31. Oktober zu. Dort werden in einer Höhe von 55 km Mischungsverhältnisse von etwa 220 pptv erreicht. Danach erfolgt eine Abnahme bis zum 2. November. Bei den KASIMA Modellrechnungen steigt das vmr ebenfalls sofort am 28. Oktober. Das Maximum wird am 30. Oktober erreicht, das nächste Minimum am 2. November. Der zeitliche Ablauf stimmt in MIPAS und KASIMA also überein. Gleiches gilt für die vertikale Verteilung. Während der höchsten Mischungsverhältnisse sind diese in 55 km zu finden. In 30 km werden nur noch etwa 25% des Maximums erreicht. Dieses Maximum ist jedoch in KASIMA wesentlich größer. Mit einem Mischungsverhältnis von 550 pptv wird der Maximalwert von MIPAS um den Faktor 2,5 übertroffen. Diese Überschätzung über dem Nordpol ist größer als die am Äquator. Eine zusätzliche Fehlerquelle im Vergleich zu den Äquatordaten sind die Ionisationsraten. Bei einem Vergleich von NO_2 in KASIMA und MIPAS sieht man deutlich, dass auch hier KASIMA während des SPEs höhere Mischungsverhältnisse liefert. Eine weitere Fehlerquelle könnte die Produktion von HO_x pro Ionenpaar sein. Hier wurden die Werte von Solomon et al. (1981) verwendet. Sinnhuber und Winkler (persönliche

Mitteilung 2009 und 2010) zeigten mit einem Ionenmodell jedoch, dass in bestimmten Höhen kleinere Produktionswerte möglich sind. Dies könnte also einen Teil der zu hohen Mischungsverhältnisse erklären. Befinden sich die OH Moleküle nicht mehr im Grundzustand, sondern in einem vibrationsangeregten Zustand, weicht die Vibrationstemperatur stark von der kinetischen Temperatur ab. Dadurch können sich Reaktionsraten stark ändern (von Clarmann et al. (2010)). Dies könnte in den oberen Atmosphärenschichten eine zusätzliche Fehlerquelle darstellen. Am 4. November gibt es ein sekundäres Maximum bei MIPAS und KASIMA. Erneut ist es in KASIMA um etwa Faktor 2,5 höher als bei MIPAS.

Schaut man sich die Umsätze der beteiligten Reaktionen in KASIMA an (Abb. 7.43), so wird der zeitliche Verlauf klar. Durch die Teilchenniederschläge entsteht H und OH, was teilweise zu HO₂ reagiert. Aus diesem HO₂ wird durch Reaktion R19 H₂O₂. Ende Oktober und Anfang November scheint in den dortigen Breiten die Sonne nur noch teilweise. Die normalerweise Hauptabbaureaktion J5 (H₂O₂-Photolyse) kann somit nicht mehr wirken. Die Lebenszeit von H₂O₂ erhöht sich deutlich, so dass die Mischungsverhältnisse ansteigen können. Der Abbau erfolgt größtenteils über OH (R17). Kurz nach den beiden Zeitpunkten mit den höchsten Produktionsraten wird die Summe der beiden Abbaureaktionen größer als die Aufbaureaktion. Dies ist am 31. Oktober und am 5. November der Fall.

In der Südpolarregion muss man genauer hinschauen, um überhaupt eine Veränderung festzustellen. KASIMA zeigt eine solche am 29. Oktober. Zu diesem Zeitpunkt erhöht sich das Mischungsverhältnis um etwa 40 pptv im Vergleich zu den Tagen davor. In den MIPAS Messungen ist solch eine Erhöhung nicht zu erkennen. Dort schwankt in den Höhen über 40 km das Mischungsverhältnis zwischen 10 und 60 pptv. Bei einem Standardfehler im Tagesmittel von 30 bis 40 pptv ist dort jegliche Interpretation in einzelne Minima oder Maxima zwecklos. Dort ist zu dieser Zeit allerdings auch keine starke Änderung im H₂O₂ zu erwarten. Zwar gibt es hohe Umsätze in der chemischen Aufbaureaktion R19, allerdings ist die Polarnacht dort schon beendet, so dass das gerade aufgebaute H₂O₂ fast sofort wieder photolysiert wird (Abb. 7.43).

Eine Auswertung zur geographischen Verteilung während des SPEs gestaltet sich nicht so einfach. H₂O₂ zeigt die größten Änderungen in Bereichen der Atmosphäre, wo die Präzession der Messungen am schlechtesten ist. Außerdem handelt es sich um einen kurzen Effekt, es ist also nicht möglich, lange Zeitbereiche zu mitteln. Um eine geographische Verteilung zu erhalten, muss die Erde in ein Gitter eingeteilt werden. Dadurch bleiben insgesamt recht wenige Datenpunkte übrig. Als Kompromiss wurden in Abbildung 7.44 die Daten zwischen dem 29. Oktober und dem 31. Oktober gemittelt. Die Darstellung erfolgt in einer Höhe von 1 hPa, was einer geometrischen Höhe zwischen 45 und 50 km entspricht. Deutlich sieht man noch die verrauschten

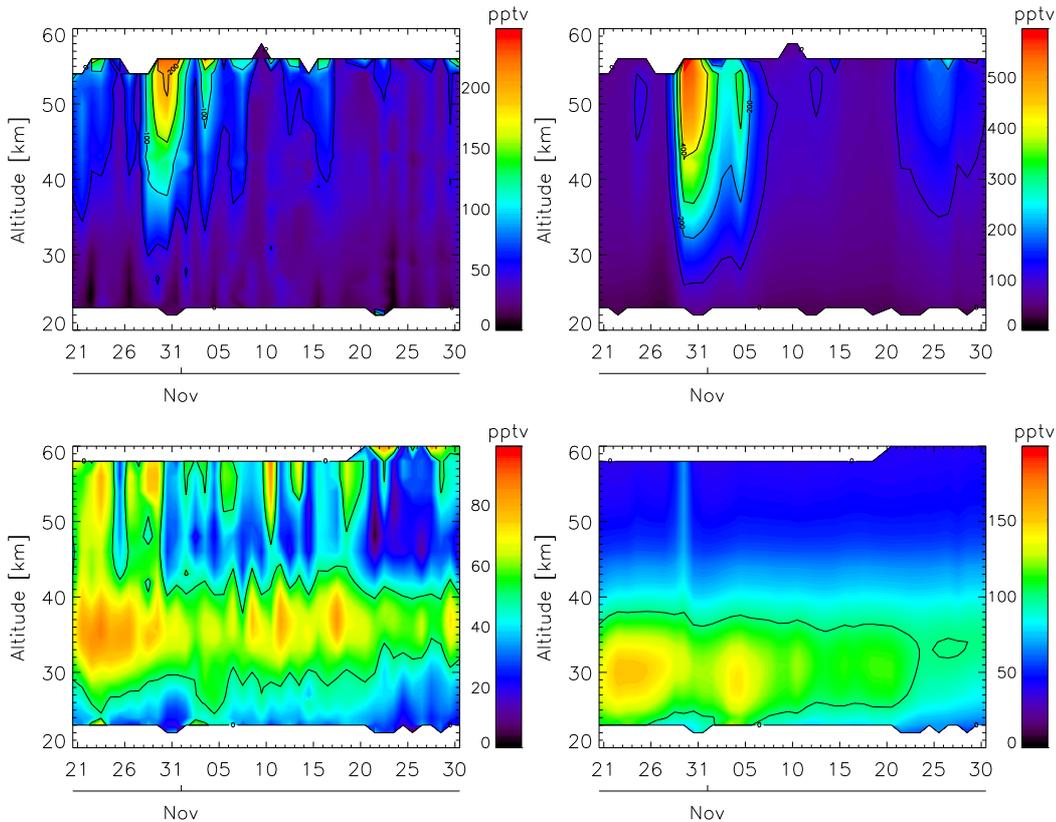


Abbildung 7.42.: H_2O_2 Mischungsverhältnisse während des SPEs im Oktober/November 2003; links: MIPAS, rechts: KASIMA; oben: 70N-90N; unten: 70S-90S; unterschiedliche Farbskalen für MIPAS und KASIMA

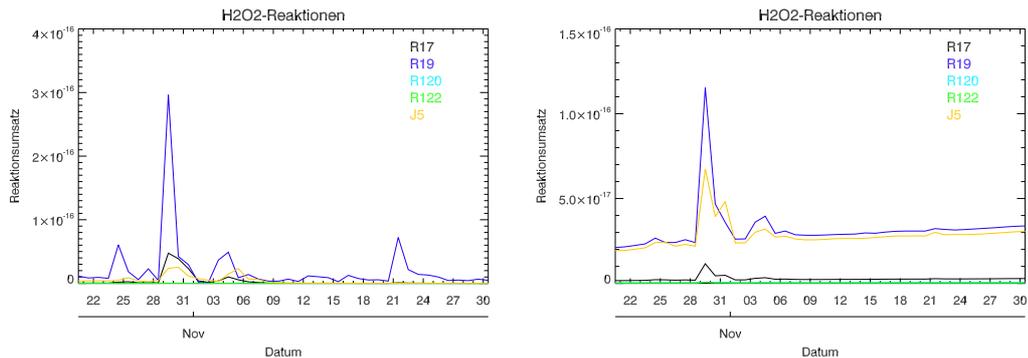


Abbildung 7.43.: H_2O_2 Reaktionsumsätze aus KASIMA zwischen 70N und 90N (links) und 70S und 90S (rechts) in 60 km

Werte der MIPAS Daten (Abb. 7.44 links). Trotzdem sind die höheren Werte in der Nordpolarregion noch zu sehen, da sie aus dem Rauschen herausragen. Die höchsten Werte liegen bei MIPAS in der Nähe des magnetischen Nordpols, allerdings ist dies nicht signifikant. Die Lage dieses Maximums stimmt mit der Lage des Maximums in KASIMA überein. Dort ist eine klare Verlagerung der erhöhten Werte in Rich-

tung geomagnetischer Pol zu erkennen. Auf der gleichen Breite sind die Werte über Kanada somit höher als über Sibirien.

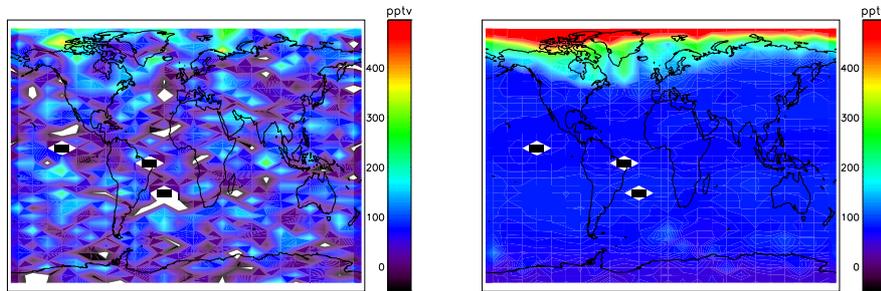


Abbildung 7.44.: Mittlere H_2O_2 Mischungsverhältnisse zwischen dem 29.10.2003 und dem 31.10.2003 in 1 hPa Höhe bei MIPAS (links) und KASIMA (rechts)

Die bereits zuvor beschriebenen Änderungen am Modell, deren Einfluss bis jetzt nur in den Tropen beschrieben wurde, bringen teils deutliche Verbesserungen mit sich. Die Halbierung der Aufbaureaktionsrate durch HO_2 und Verdopplung der Abbaureaktionsrate durch OH verringert das H_2O_2 Mischungsverhältnis während dieses SPEs um bis zu 500 pptv (vor Faltung mit dem MIPAS AK). Dies ist eine deutliche Verbesserung. Die geänderte Photolyserate bringt wegen der Polarnacht während des SPEs hingegen fast keine Änderung.

Der zeitliche Verlauf des H_2O_2 -Mischungsverhältnisses wurde in KASIMA und MIPAS übereinstimmend wiedergegeben. Die Absolutzahlen sind auch hier bei KASIMA höher. Die Überschätzung der H_2O_2 -Mischungsverhältnisse fällt allerdings deutlich höher aus als zum Beispiel am Äquator. Dies spricht für weitere Fehlerquellen, die zum Beispiel im gemessenen Protonenfluss selbst, oder in den daraus abgeleiteten Ionisationsraten liegen können. Das höchste Mischungsverhältnis wird für MIPAS und KASIMA übereinstimmend am 30. Oktober mit 220 pptv bzw. 550 pptv in einer Höhe von 55 km erreicht. Hierbei ist zu beachten, dass das Maximum wegen der schlechten MIPAS-Sensitivität in diesen Höhen in der Realität wahrscheinlich weiter oben anzutreffen ist und dort auch ein höheres Mischungsverhältnis herrschen könnte. In KASIMA sind erhöhte Werte bis in die obere Mesosphäre zu sehen, wenn die Profile nicht mit dem MIPAS AK gefaltet wurden (siehe Abb. 7.5).

7.10. Vergleich für das SPE im Januar 2005

Während des SPEs im Januar 2005 liegen sowohl H_2O_2 Messungen durch MIPAS im Old-UTLS-Messmodus (siehe Kap. Anhang B) vor, als auch OH - und HO_2 -

Messungen durch MLS/Aura. Dies macht einen besseren Vergleich mit Modelldaten möglich, da so nicht nur das Endprodukt H_2O_2 , sondern auch die wichtige Aufbau- bzw. Abbausubstanz HO_2 und OH verglichen werden kann. In den Zeiträumen davor gibt es noch keine Messungen von MLS/Aura, anschliessend wurde bei MIPAS ein anderer Messmodus geschaltet, für den es bisher nicht gelang, ein zuverlässiges Retrieval für H_2O_2 zu entwickeln (siehe Kap. 6.4).

7.10.1. Quervergleich zu MLS Retrievalergebnissen von OH und HO₂

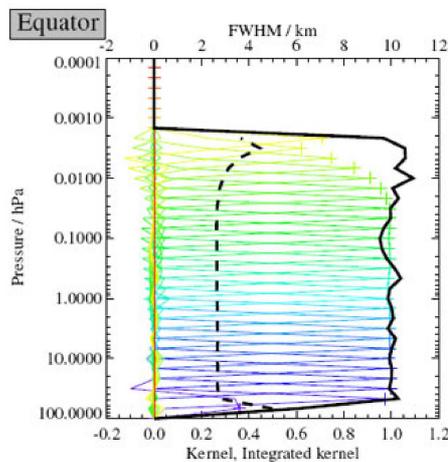


Abbildung 7.45.: Typischer Averaging Kernel für OH von MLS am Äquator; die farbigen Linien sind die individuellen Kernels; die gestrichelte Linie ist die Halbwertsbreite des AK, die durchgezogene schwarze Linie ist der integrierte Averaging Kernel

Um die Profile, die von dem Microwave Limb Sounder (kurz: MLS) gemessen wurden, besser mit KASIMA Profilen vergleichen zu können, muss zunächst ein Blick auf die Averaging Kernel der MLS Messungen geworfen werden. In Abbildung 7.45 und Abb. 7.46 ist noch zusätzlich die vertikale Auflösung, in Form der Halbwertsbreite des Averaging Kernels, aufgetragen. Bei OH sieht man, dass im Bereich von etwa 20 km bis 90 km eine sehr gute vertikale Auflösung von etwa 2,5 km vorliegt. Ausserdem ist der Averaging Kernel annähernd symmetrisch, so dass die Information über OH zum größten Teil tatsächlich aus der Höhe kommt, wo sie im Profil dargestellt wird. Bei HO_2 beträgt die vertikale Auflösung im gezeigten Höhenbereich von ungefähr 20 km bis 60 km etwa 4,5 km. Die Averaging Kernel sind ganz leicht asymmetrisch, sodass das Maximum in den MLS Messungen leicht nach unten verschoben ist. Beide Effekte sind so klein, dass auch hier ein grober Vergleich ohne die Anwendung des Averaging Kernels auf die Modelldaten möglich ist. Das gezeigte H_2O_2 stammt aus

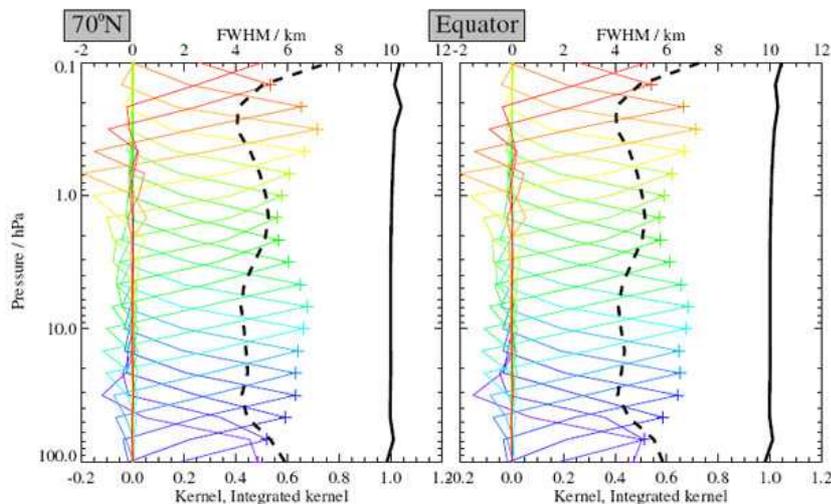


Abbildung 7.46.: wie Abb. 7.45, nur für HO₂; links: bei 70°N; rechts: Äquator

MIPAS Messungen im Old-UTLS-Modus (Abb. 7.47 und Abb. 7.48). Das zugehörige Modellergebnis von KASIMA wurde bereits mit dem MIPAS Averaging Kernel gefaltet. Während dieser Messperiode liegen deutlich weniger gemessene Orbits bei MIPAS vor wie während des SPEs 2003, sodass die gezeigten Tagesmittel wesentlich stärker verrauscht sind.

Die Resultate für H₂O₂ sind ähnlich denen aus dem Solar Proton Event im Oktober und November 2003. Ganz zu Beginn des SPEs am 16. Januar ist eine leichte Erhöhung im H₂O₂-Mischungsverhältnis in der Nordpolarregion zu sehen, die kurz danach am 18. Januar deutlich stärker wird. Das maximale Mischungsverhältnis wird in KASIMA deutlich überschätzt.

Vergleicht man die OH-Mischungsverhältnisse von MLS mit denen von KASIMA fällt zunächst eine recht gute Übereinstimmung auf. Am Südpol reichen die etwas höheren Mischungsverhältnisse bei beiden Datensätzen bis in eine Höhe von etwa 50 km herab. Die maximalen Werte im Höhenbereich um 80 km sind in den südlichen mittleren Breiten bei KASIMA mit Werten über 10 ppbv jedoch höher als bei MLS. Im für das SPE wichtigen Bereich um den Nordpol sind die Werte mit 6 bis 8 ppbv am 16. Januar bei beiden ungefähr gleich. Direkt am Nordpol gibt es bei beiden nur etwa 1 bis 2 ppbv OH. Am 18. Januar ist sowohl bei MLS als auch bei KASIMA ein Anstieg der Mischungsverhältnisse von OH zu beobachten. Dieser fällt in der Mesosphäre bei MLS mit Mischungsverhältnissen, die 10 ppbv überschreiten, jedoch größer aus als in KASIMA, wo nur Werte von 7 ppbv erreicht werden. Da OH in der Nacht die Hauptsenke von H₂O₂ ist, könnte das in KASIMA im Vergleich zu MLS fehlende OH eine der Ursachen für die zu hohen H₂O₂ Mischungsverhältnisse in KASIMA sein.

Ein Blick auf die Mischungsverhältnisse von HO₂ bei MLS im Vergleich zu KASIMA

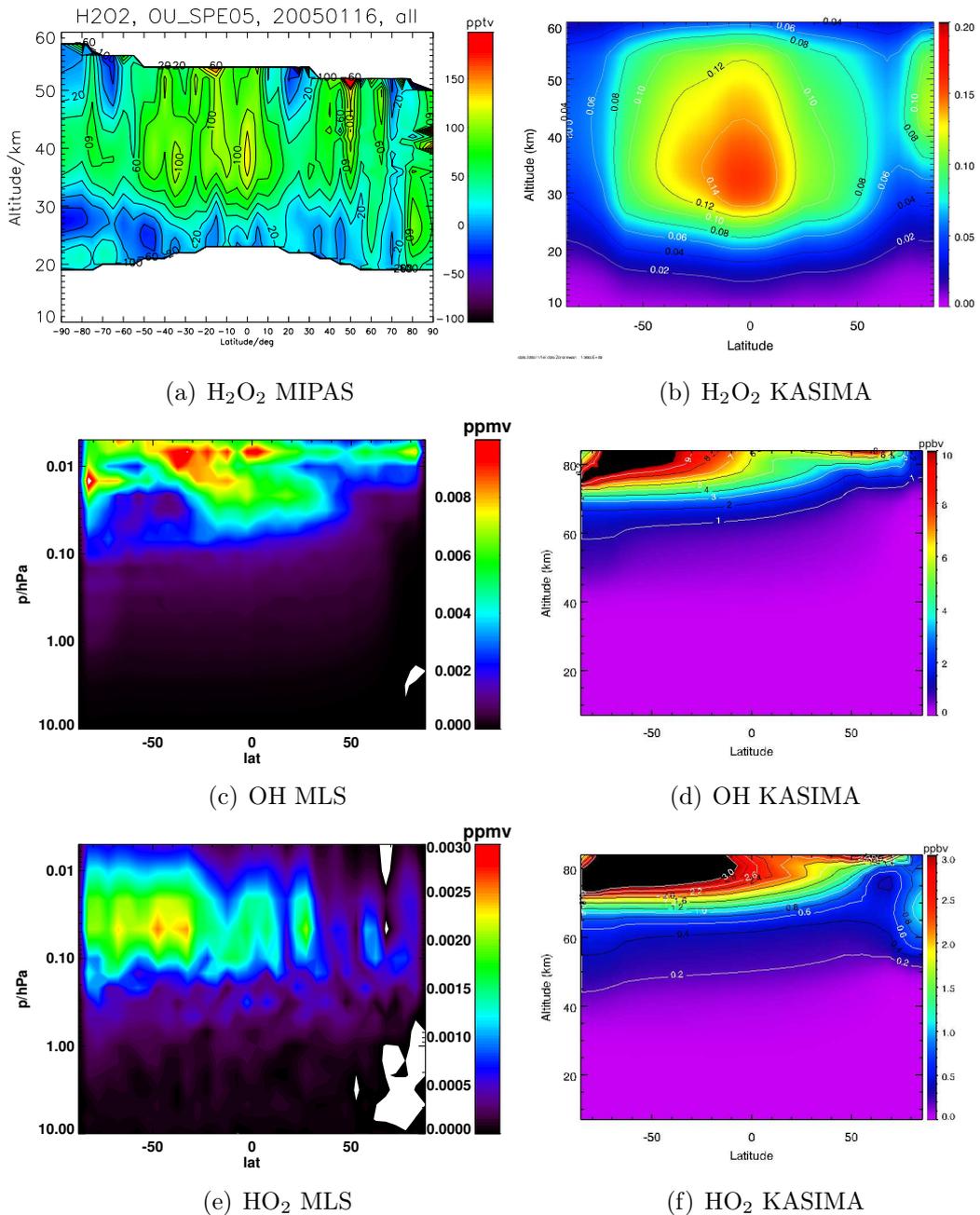
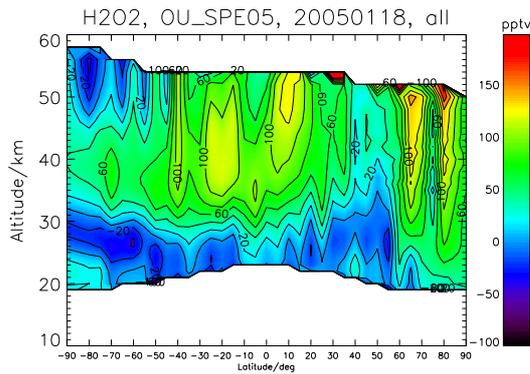
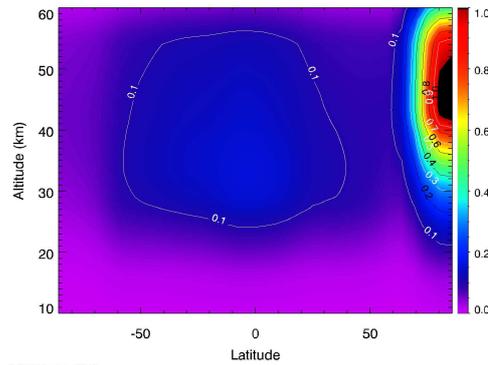


Abbildung 7.47.: Vergleich zentraler Mittel von gemessenem OH (MLS), HO₂ (MLS) und H₂O₂ (MIPAS) mit den zugehörigen modellierten Mischungsverhältnissen aus KASIMA für den 16. Januar 2005

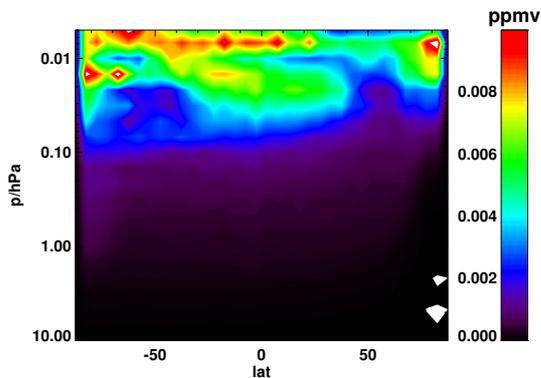
zeigt deutlich geringere Werte bei MLS in der Mesosphäre. Dieser Unterschied ist damit zu erklären, dass die MLS Messungen in dieser Höhe nicht mehr sensitiv auf HO₂ sind (Abb. 7.46). In den Höhen darunter zeigt sich eine recht gute Übereinstimmung. In der Nordpolarregion gibt es vor dem SPE fast kein HO₂. Während des SPEs steigen die Mischungsverhältnisse sowohl in KASIMA als auch bei MLS



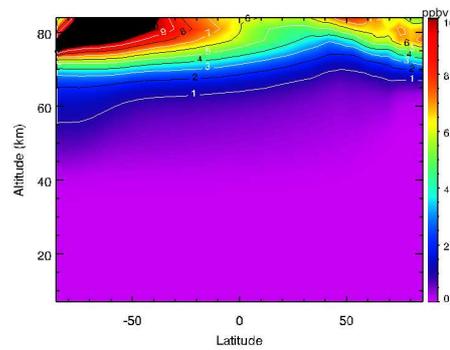
(a) H₂O₂ MIPAS



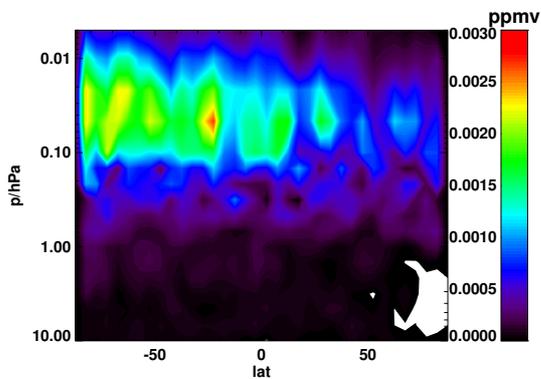
(b) H₂O₂ KASIMA



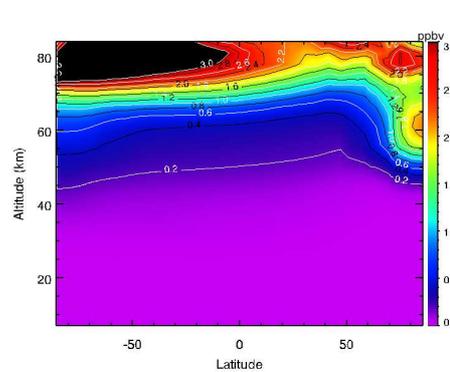
(c) OH MLS



(d) OH KASIMA



(e) HO₂ MLS



(f) HO₂ KASIMA

Abbildung 7.48.: wie Abb. 7.47, nur für den 18. Januar 2005

an. Unterhalb von 60 km steigen die HO₂ Werte bei KASIMA noch auf knapp über 2 ppbv. Diese Werte werden in dieser Höhe, in der sich auch das H₂O₂ Maximum befindet, bei MLS nicht erreicht. Das Hauptquellgas von H₂O₂, nämlich HO₂, hat in KASIMA während des SPEs im Januar 2005 ein höheres Mischungsverhältnis als zur gleichen Zeit in den MLS-Messungen. Dies ist wahrscheinlich ein weiterer Grund, warum KASIMA zu hohe Mischungsverhältnisse von H₂O₂, verglichen mit MIPAS, liefert.

7.11. Vergleich während Elektronenniederschlägen

Wie bereits im Abschnitt über den Verlauf der Mischungsverhältnisse während des gesamten betrachteten Zeitraums zu sehen war, gibt es in den jeweiligen polaren Wintern immer wieder hohe H_2O_2 -Mischungsverhältnisse, ohne dass es zu diesem Zeitpunkt einen nennenswerten Einfluss durch Protonen gibt. Hier werden die beiden Zeitbereiche polarer Winter auf der Südhalbkugel 2003 (Abb. 7.50) und der Winter auf der Nordhalbkugel 2003/2004 (Abb. 7.51) betrachtet.

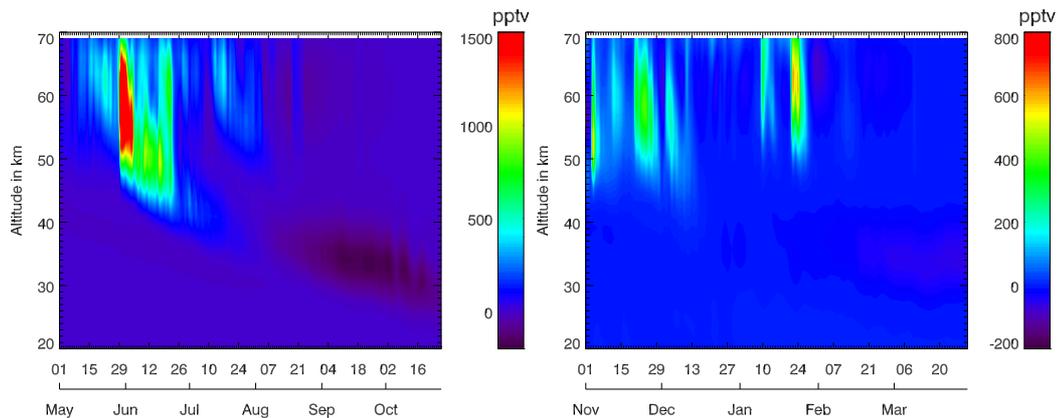


Abbildung 7.49.: Effekte auf H_2O_2 durch Elektronenniederschläge in KASIMA: links: 2003 Südwinter, gemittelt zwischen 70°S und 90°S , rechts: 2003/2004 Nordwinter, gemittelt zwischen 70°N und 90°N

Während des Südpolarwinters 2003 sieht man deutliche Erhöhungen im H_2O_2 Mischungsverhältnis zwischen 70°S und 90°S . In Abbildung 7.49 sind die Unterschiede zwischen zwei Modellläufen mit eingeschaltetem Elektronenniederschlag und ausgeschaltetem zu sehen. Dies sind die reinen Modellergebnisse, die noch nicht mit dem MIPAS Averaging Kernel gefaltet sind. Die Elektronen führen also im Modell zu über 1500 pptv mehr H_2O_2 . Im anschließenden Winter auf der Nordhalbkugel sind die Effekte durch Elektronen deutlich kleiner, aber mit zusätzlichen 700 pptv H_2O_2 auf gar keinen Fall zu vernachlässigen.

Vergleicht man den zeitlichen Verlauf der H_2O_2 Mischungsverhältnisse während des Ereignisses in der Südpolarregion mit MIPAS-Daten, fällt auf, dass die Mischungsverhältnisse in KASIMA deutlich höher sind als in MIPAS (Abb. 7.50). Während der Höchstwert in KASIMA nach Faltung mit dem AK bei etwa 500 pptv liegt, werden in MIPAS maximal etwa 130 pptv erreicht. Neben den üblichen Unterschieden zwischen Modell und Messung kommen hier noch Unterschiede durch hohe Unsicherheiten in den Ionisationsraten durch Elektronen in AIMOS hinzu (Wissing und Kallenrode (2009)). Betrachtet man den zeitlichen Verlauf, so gibt es hier recht gute Übereinstimmungen. Erhöhte Werte gibt es bei beiden von Anfang Mai bis Anfang August, danach geht bei beiden das Mischungsverhältnis wieder auf normale Werte

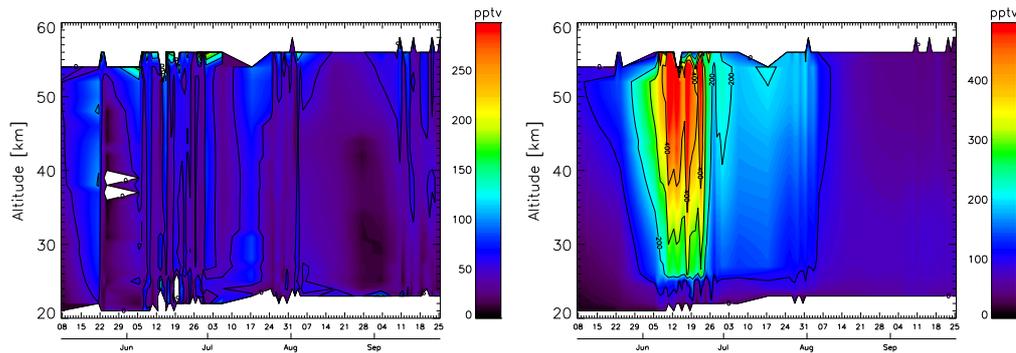


Abbildung 7.50.: H_2O_2 Mischungsverhältnisse während des Südpolarwinters 2003 zwischen 70°S und 90°S ; links: MIPAS; rechts: KASIMA

zurück.

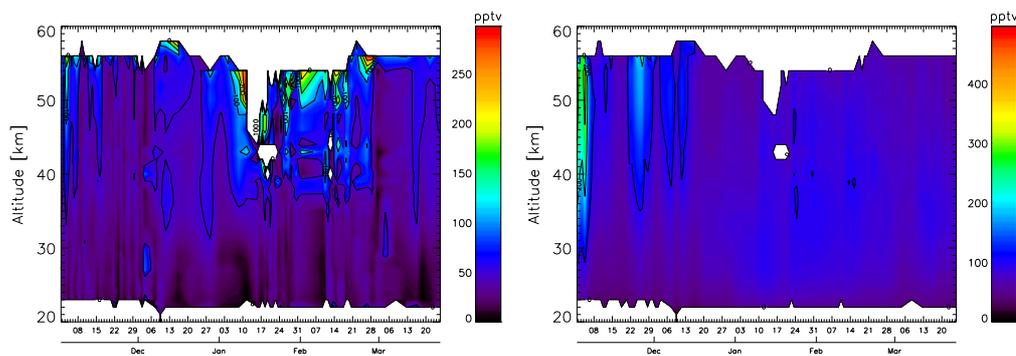


Abbildung 7.51.: H_2O_2 Mischungsverhältnisse während des Nordpolarwinters 2003/2004 zwischen 70°N und 90°N ; links: MIPAS; rechts: KASIMA

Während des Nordpolarwinters 2003/2004 sind die Mischungsverhältnisse in MIPAS (Abb. 7.51) denen im vorhergehenden Südpolarwinter ähnlich, in KASIMA hingegen sind sie deutlich kleiner. Die erhöhten Werte Anfang November stammen noch vom Solaren Protonen Ereignis. Die erste Erhöhung wegen der Elektronen gibt es Ende November bis Mitte Dezember. Sie ist in Modell und Messung zu sehen. Hier gibt es wieder den üblichen Unterschied von einem Faktor 2 bis 3 in den Mischungsverhältnissen. Im Januar gibt es dann die nächste Erhöhung. Auch diese wird von Modell und Messung gezeigt. Nach einem kurzen Absinken der Mischungsverhältnisse Anfang März steigen sie Mitte März wieder an. Auch hier gibt es also eine recht gute Übereinstimmung beim zeitlichen Verlauf, jedoch einige Unterschiede bei der Größe der Effekte.

8. Langzeiteffekte auf HO_x durch Teilchenniederschläge

In den Kapiteln zuvor wurden die direkten Auswirkungen der Teilchenniederschläge auf HO_x, H₂O₂ und O₃ gezeigt. Durch verschiedene Wechselwirkungen sind allerdings auch längerfristige Effekte zu erwarten. Welche dies sind, und wie stark sie ausfallen, wird in den nächsten Abschnitten untersucht. Bei den folgenden Betrachtungen handelt es sich um reine Modellergebnisse von KASIMA. Im Kapitel zuvor zeigte sich, dass KASIMA die Effekte auf HO_x durch Teilchenniederschläge im Vergleich zu MIPAS überschätzt. Es kann davon ausgegangen werden, dass dies bei den Langzeiteffekten nicht anders ist. Ein direkter Vergleich zu Messungen mit MIPAS ist in diesem Fall nicht möglich, da in der Realität nicht exakt zwischen Effekten durch Teilchenniederschläge und sonstigen Effekten unterschieden werden kann. Die folgenden Betrachtungen sollten dennoch einigermaßen realistisch sein, da KASIMA den zeitlichen Verlauf der gemessenen Mischungsverhältnisse gut wiedergibt.

8.1. Effekte durch das SPE 2003

Durch die Teilchenniederschläge während des SPEs kommt es zunächst zu einer Erhöhung von HO_x und damit verbunden zu einer Zunahme von H₂O₂ (Abb. 8.2) und einer Abnahme von O₃ (Abb. 8.1). Diese Zunahme in H₂O₂ bleibt auch noch bestehen, nach dem das SPE schon beendet ist. Es kann wegen der fehlenden Photolyse während des Polarwinters nicht so schnell abgebaut werden. Im Januar sind jedoch kaum noch Unterschiede im Modelllauf mit HO_x-Produktion oder ohne festzustellen (Abb. 8.2). Ähnlich sieht es bei Ozon aus. Während des SPEs werden mit HO_x Produktion bis zu 0,5 ppmv Ozon in 70 km Höhe mehr zerstört. Dieser zusätzliche Abbau entspricht jedoch nicht dem durch HO_x zerstörten Ozon. Schaltet man die HO_x Produktion im Modell aus, kann mehr Ozon durch NO_x zerstört werden. Ab Januar, also vor dem Ende der Polarnacht, hat das Ozon sein normales Mischungsverhältnis erreicht.

Anders sieht es jedoch aus, wenn man sich den Unterschied zwischen einem Modelllauf mit und ohne SPE, also auch ohne SPE-NO_x-Produktion, anschaut. Im Vergleich zur ausschliesslichen Wirkung durch HO_x wird das Ozon dieses Mal wesentlich

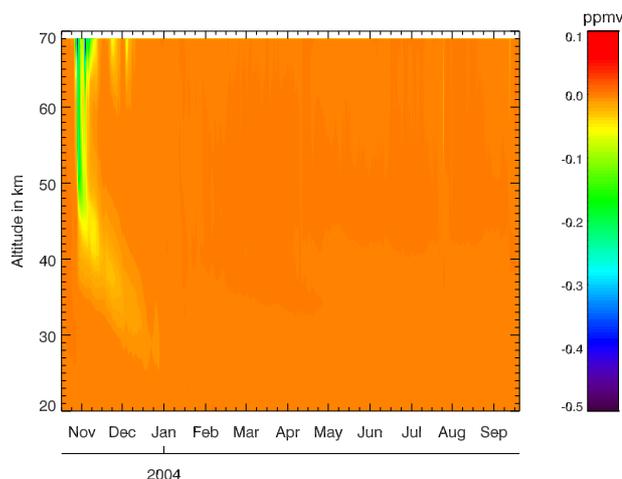


Abbildung 8.1.: Änderung im Ozonmischungsverhältnis wegen HO_x Produktion während Teilchenniederschlägen im Nordwinter 2003/2004 gemittelt zwischen 70°N und 90°N

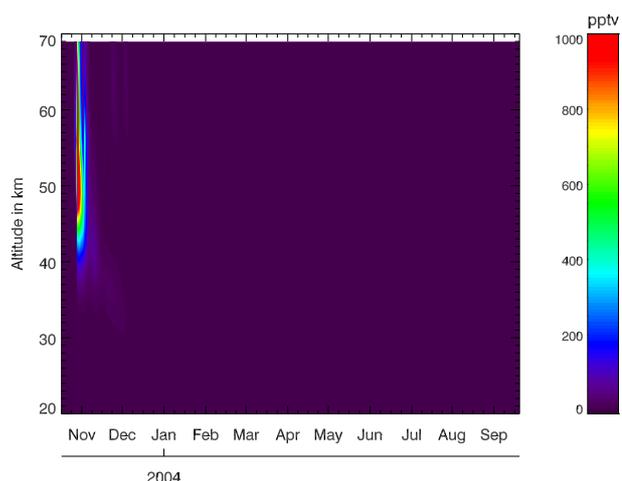


Abbildung 8.2.: Änderung im H₂O₂-Mischungsverhältnis wegen HO_x Produktion während Teilchenniederschlägen im Nordwinter 2003/2004 gemittelt zwischen 70°N und 90°N

längerfristiger durch NO_x abgebaut. Dieses NO_x wird während des polaren Winters nach unten transportiert und zerstört dabei Ozon. Deshalb ist in Abbildung 8.3 eine sich nach unten zeitlich fortsetzende negative Ozonabweichung zu sehen. Diese bleibt auch noch in abgeschwächter Form erhalten, wenn die Polarnacht bereits wieder vorbei ist und die Sonne somit wieder Photolyse ermöglicht. Durch das fehlende Ozon wird nun weniger UV-Strahlung absorbiert. Diese kann nun andere Gase zerstören. H₂O₂ ist eines der Gase, das im UV-Wellenzahlbereich Strahlung absorbiert. Aus dem geringeren Ozonmischungsverhältnis resultiert deshalb auch ein geringeres H₂O₂-Mischungsverhältnis (Abb. 8.4). Im April 2004 ist das Mischungsverhältnis im Nordpolarbereich deshalb etwa 100 pptv geringer als wenn das SPE nicht stattge-

funden hätte. Je mehr Ozon im polaren Winter zerstört wird, desto weniger H_2O_2 sollte es also im polaren Sommer geben.

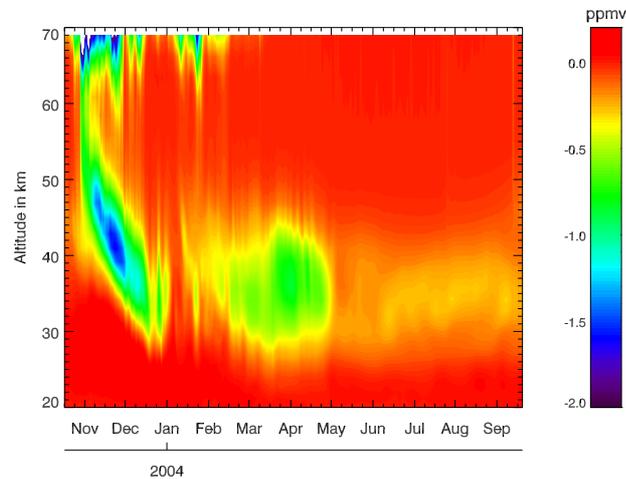


Abbildung 8.3.: Änderung im Ozonmischungsverhältnis wegen SPE im Nordwinter 2003/2004 gemittelt zwischen 70°N und 90°N

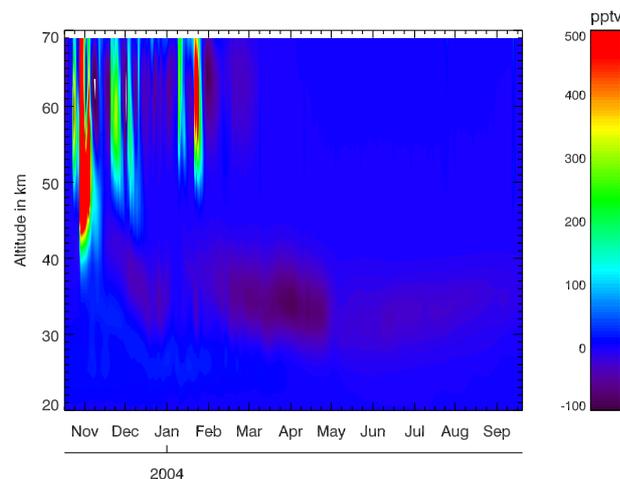


Abbildung 8.4.: Änderung im H_2O_2 -Mischungsverhältnis wegen SPE im Nordwinter 2003/2004 gemittelt zwischen 70°N und 90°N

8.2. Effekte durch EEPs

Auf der Südhalbkugel fand im dortigen Polarwinter ein recht starkes EEP statt. Dies führte zu einer deutlichen Erhöhung der H_2O_2 Mischungsverhältnisse. Während des EEPs werden im Modell über 1 ppbv mehr H_2O_2 produziert, als wenn es nicht stattgefunden hätte. Das dabei produzierte HO_x ist für einen Abbau von bis zu 1,5 ppmv Ozon verantwortlich. Doch ähnlich wie beim SPE reicht auch hier die zeitlich

deutlich längere HO_x Produktion nicht aus, um im anschließenden Polarsommer noch Unterschiede zu zeigen (Abb. 8.5 und 8.6).

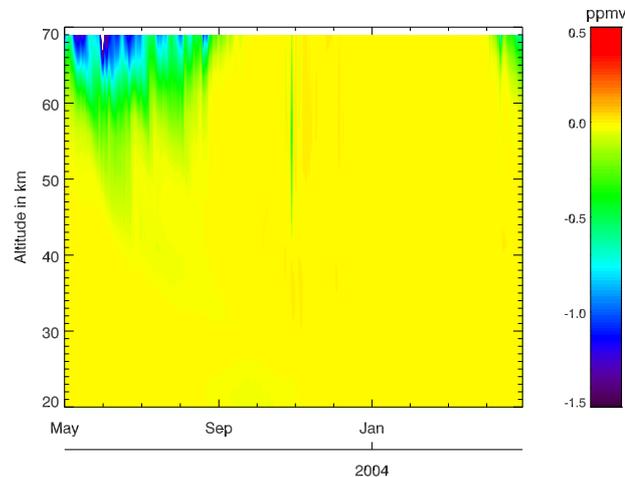


Abbildung 8.5.: Änderung im Ozonmischungsverhältnis wegen HO_x Produktion während Teilchenniederschlägen im Südwinter 2003 gemittelt zwischen 70°S und 90°S

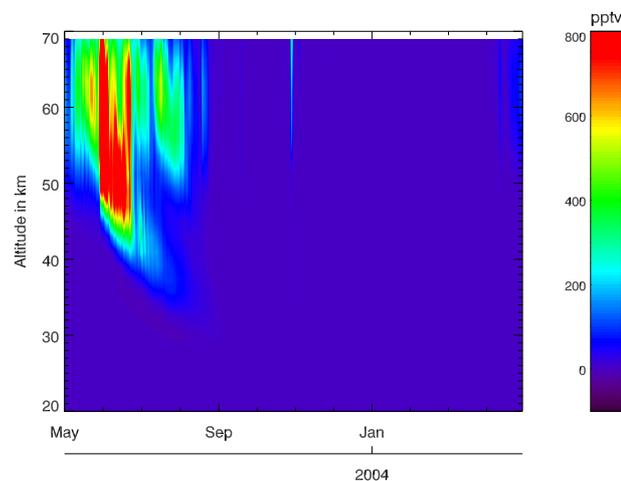


Abbildung 8.6.: Änderung im H₂O₂-Mischungsverhältnis wegen HO_x Produktion während Teilchenniederschlägen im Südwinter 2003 gemittelt zwischen 70°S und 90°S

Betrachtet man beim EEP allerdings auch die Effekte durch NO_x, zeigen sich die gleichen Effekte wie während des SPEs. Durch das zusätzliche NO_x wird das Ozon längerfristig abgebaut, wodurch es zu vermehrter H₂O₂ Photolyse kommt und das Mischungsverhältnis von H₂O₂ im Polarsommer mit EEP geringer ist als ohne.

8.3. Effekte durch galaktische kosmische Strahlung

Die galaktisch kosmischen Strahlen (engl.: galactic cosmic rays = GCR) folgen etwa dem 11-jährigen Sonnenzyklus. Das Maximum der GCR wird zum Zeitpunkt der minimalen Sonnenaktivität erreicht. In dieser Arbeit wurde dieser Zeitpunkt auf Anfang 2009 gelegt (zum Zeitpunkt der Untersuchung, war noch nicht klar, wann das Minimum des Sonnenzyklus erreicht wird), das Minimum der GCR auf Mitte 2002 (siehe Gleichung 5.6). Im Laufe des betrachteten Zeitraums nehmen die GCR also nur ganz am Anfang noch ab, erreichen dann ihr Minimum und nehmen ab da ständig zu. Änderungen im H_2O_2 Mischungsverhältnis aufgrund von GCR sind in den Messungen nicht zu erkennen. Diese sind wesentlich kleiner als zum Beispiel durch SPEs oder EEPs. Im Modell kann der Effekt jedoch durch ein- bzw. ausschalten der GCR untersucht werden. GCR sind wesentlich energiereicher als die zuvor beschriebenen Ereignisse. Sie haben ihren Haupteffekt deshalb tiefer in der Atmosphäre in der unteren und mittleren Stratosphäre (siehe Gleichung 5.5). Dort ionisieren sie innerhalb der Polarkappen ebenfalls Luftmoleküle und produzieren so HO_x und NO_x .

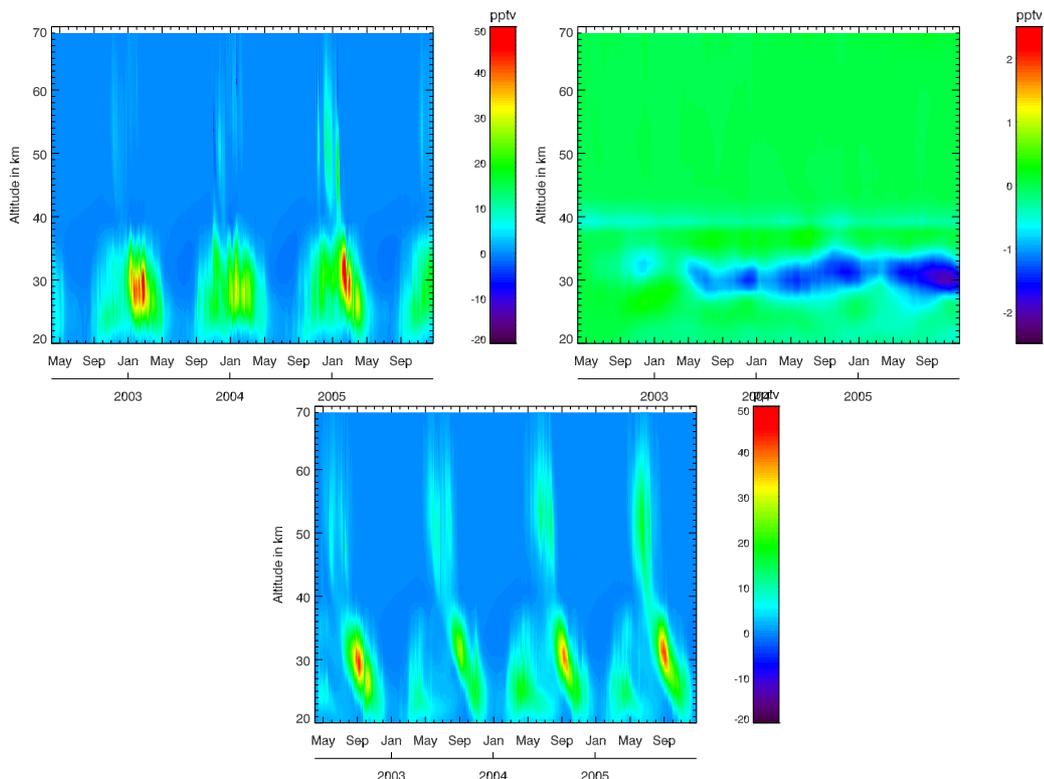


Abbildung 8.7.: Änderung im H_2O_2 -Mischungsverhältnis durch galaktisch kosmische Strahlen im Modell; links oben: 70°N - 90°N ; rechts oben: 10°S - 10°N ; unten mitte: 70°S - 90°S

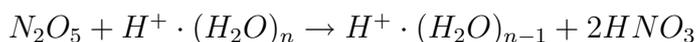
An den Polen ist zu erkennen, dass die größten Änderungen während der Polarnäch-

te stattfinden (Abb. 8.7). Dort gibt es bis zu 50 pptv zusätzliches H₂O₂ aufgrund von GCR. Am Nordpol ist im betrachteten Zeitraum keine eindeutige Tendenz erkennbar. Das zusätzliche H₂O₂ hat in den Wintern 2002/03 und 2004/05 in etwa die gleiche Menge. Im Winter 2003/04 gibt es durch die GCR allerdings nur 35 pptv mehr H₂O₂. Hier sind andere Effekte wichtiger. Am Südpol gibt es Ende des Winter 2002 die höchste Zunahme. Der folgende Winter 2003 hat die geringste Zunahme in der betrachteten Zeitspanne mit nur 30 pptv Änderung. In den Tropen, wo die GCR keinen direkten Effekt mehr haben, sind die Änderungen deutlich kleiner (Abb. 8.7). Dort gibt es keine Zunahme sondern eine Abnahme. Im Laufe des betrachteten Zeitraums bewirken die GCR zu Beginn keine Änderung, am Ende des Zeitraums beträgt die Abnahme etwa 2,5 pptv. Diese Abnahme nimmt fast kontinuierlich mit der Zeit zu und ist somit antikorreliert mit dem Effekt der GCR an den Polen. Ursache hierfür dürfte eine Ozonabnahme von bis zu 0,02 ppmv am oberen Rand der Höhengschicht, in der sich H₂O₂ ändert, sein. Diese leichte Ozonabnahme in den Tropen führt auch hier zu einer erhöhten Photolyse von H₂O₂. Der Effekt ist allerdings sehr klein und ändert die Mischungsverhältnisse von H₂O₂ um weniger als 1%. Vergleicht man diese Änderung mit dem Unterschied zwischen der MIPAS-Messung und dem KASIMA-Modellergebnis, so stellt man fest, dass diese Änderung wesentlich kleiner ist als die Unsicherheit in den Absolutwerten der Mischungsverhältnisse.

9. Neue Parametrisierung für den Aufbau von HNO_3 durch Wasserclusterionen

9.1. Die Parametrisierung

Messungen mit dem Limb Infrared Monitor of the Stratosphere (LIMS) zeigten im Nordwinter 1978/79 zum ersten mal eine signifikante Bildung von HNO_3 in der mittleren und oberen Stratosphäre (Russell III. et al. (1984)). Zunächst war die Ursache für die Bildung unbekannt. Gasphasenreaktionen konnten die Bildung nicht komplett erklären. Kawa et al. (1995) schlugen deshalb für die Bildung eine Umwandlung von N_2O_5 an protonierten Wasserclustern vor. de Zafra und Smyshlyaev (2001) schlugen deshalb eine Parametrisierung zur Bildung von HNO_3 vor. Die Reaktion für die Bildung von HNO_3 lautet:



de Zafra und Smyshlyaev (2001) gehen dabei davon aus, dass der verkleinerte Wassercluster durch eine schnelle Nebenreaktion sofort wieder ein Wassermolekül aufnimmt und seine Größe so nicht verändert. Desweiteren gehen sie davon aus, dass die ionisierende Strahlung konstant ist, denn Elektronen spielen in der infrage kommenden Höhe kaum noch eine Rolle, und die galaktischen kosmischen Strahlen haben nur eine leichte 11-Jahresänderung. Diese elfjährige Änderung wurde in der vorliegenden Arbeit berücksichtigt. de Zafra und Smyshlyaev (2001) nehmen in einer Höhe von 40 km eine Ionenproduktionsrate von $1\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ an. Zudem gibt es durch Solare-Protonen-Ereignisse Zeiten, in denen es deutlich mehr Wasserclusterionen gibt. Dies sind die gleichen Wasserclusterionen, die auch zur Bildung von HO_x während Teilchenniederschlägen beitragen. Somit sollten auch diese einen Effekt auf die Bildung von HNO_3 haben.

Für die zeitliche Änderung von HNO_3 stellen de Zafra und Smyshlyaev (2001) folgende Pseudo-Erste-Ordnung Reaktion auf:

$$d[\text{HNO}_3]/dt = -k_p[\text{N}_2\text{O}_5]$$

Dabei ist $k_p = k_2[H^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_n]$ und k_2 ist die Reaktionskonstante für die erste genannte Reaktion. Durch verschiedene Annahmen errechnen sie $k_p = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{s}^{-1}$. Für die Konzentration der Wasserclusterionen übernehmen sie den Wert $H^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_n = 4 \cdot 10^3 \text{cm}^{-3}$ von Beig et al. (1993). Dies führt zu $k_2 = 3,5 \cdot 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$.

In der vorliegenden Arbeit wird dieser konstante Wert nun zeitabhängig gemacht. Aplin und McPheat (2005) geben für die Wasserclusterionenkonzentration n folgende Beziehung an:

$$n = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{q}{\alpha}}$$

q ist die Ionisationsrate und α der limitierende Rekombinationskoeffizient. Aus den Angaben in de Zafrá und Smyshlyaev (2001) kann nun deren verwendetes α zu $1,56 \cdot 10^{-8} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ bestimmt werden. Damit errechnet sich k_p in Abhängigkeit von der Ionisationsrate folgendermaßen:

$$k_p = k_2 \cdot 0,5 \cdot \sqrt{\frac{q}{\alpha}}$$

Die Höhenabhängigkeit der Produktion durch diesen Term ist durch die Höhenabhängigkeit der Ionisationsrate gegeben.

9.2. Ergebnisse für HNO_3 und N_2O_5

In den Abbildungen 9.1 und 9.2 sind die Änderungen der Mischungsverhältnisse von HNO_3 und N_2O_5 durch die Einführung der neuen Parametrisierung in KASIMA gezeigt. Sofort fällt auf, dass es im Mittel deutlich mehr HNO_3 und weniger N_2O_5 gibt. Während des jeweiligen Polarsommers gibt es keine Änderungen. Dies liegt an dem im Polarsommer nicht bzw. kaum vorhandenen N_2O_5 . Die Änderungen im HNO_3 betragen bis zu 8 ppbv etwa 1 Monat nach dem SPE.

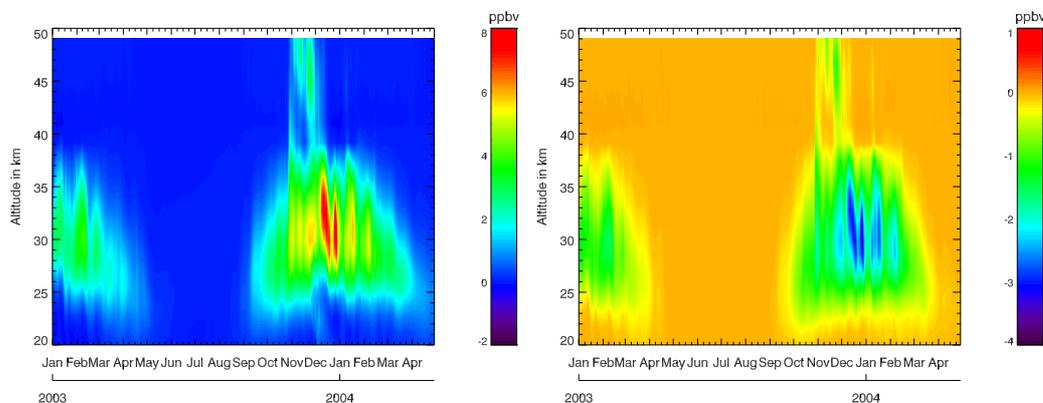


Abbildung 9.1.: Änderungen zwischen 70°N und 90°N durch neue Parametrisierung für den HNO_3 Aufbau durch Wasserclusterionen; links: HNO_3 ; rechts: N_2O_5

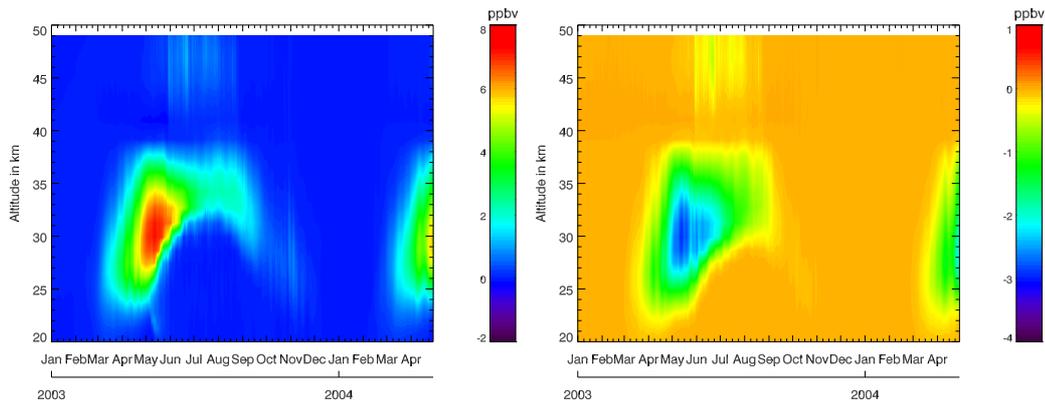


Abbildung 9.2.: wie Abbildung 9.1, nur zwischen 70°S und 90°S

Vor der Einführung dieser neuen Parametrisierung waren die HNO_3 Mischungsverhältnisse von KASIMA am Pol im Vergleich zu MIPAS kleiner. Am Äquator hingegen stimmten sie recht gut überein.

In der Nordpolarregion zeigt MIPAS Mischungsverhältnisse von bis zu 15 ppbv, KASIMA mit der Original de Zafra Parametrisierung zeigt Maximalwerte von nur etwa 12 ppbv (Abb. 9.3). In der Höhenverteilung reichen die hohen Werte bei MIPAS weiter nach oben als in KASIMA.

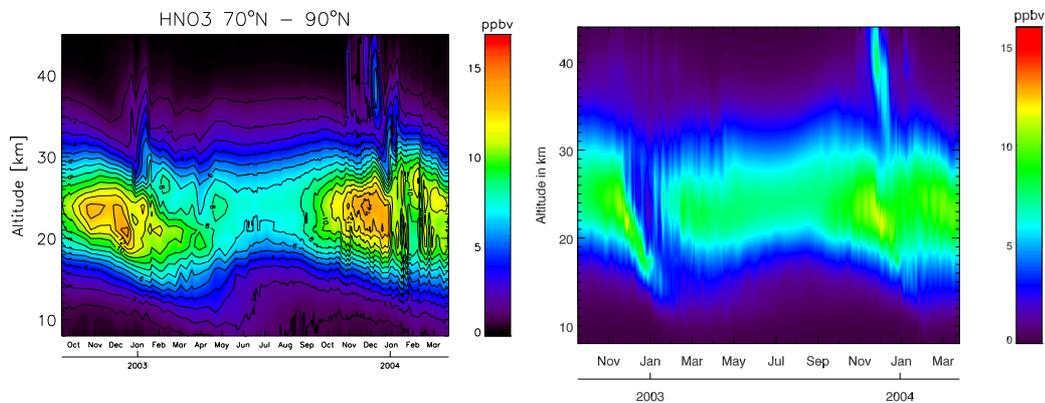


Abbildung 9.3.: HNO_3 Mischungsverhältnisse von (links) MIPAS und (rechts) KASIMA (mit original de Zafra Parametrisierung) zwischen 70°N und 90°N

Betrachtet man die Mischungsverhältnisse nach Einbau der neuen Parametrisierung in KASIMA (Abb. 9.4), stimmen die Werte für HNO_3 wesentlich besser überein. Nun werden auch in KASIMA maximale Mischungsverhältnisse von 15 ppbv erreicht. Die im Vergleich zu den MIPAS-Messungen kleinen Mischungsverhältnisse im Nordwinter 2002/2003 wurden deutlich höher, sind aber immer noch kleiner als die der MIPAS-Messungen. Ebenfalls ist jetzt HNO_3 auch noch etwas weiter oben in der Stratosphäre anzutreffen, allerdings sind die Mischungsverhältnisse dort höher

als bei den MIPAS-Messungen. Die neue Parametrisierung zeigt also wesentlich bessere Übereinstimmungen von KASIMA mit den MIPAS-Beobachtungen. Dies trifft jedoch nicht auf die Zeit direkt zu Beginn des SPEs zu. Betrachtet man zu diesem Zeitpunkt das N_2O_5 Mischungsverhältnis sieht man, dass dieses ziemlich nahe bei 0 ppbv liegt. Dies wird von keiner bekannten Messung bestätigt. Der anschließende Anstieg des N_2O_5 -Mischungsverhältnisses wird auch von MIPAS gemessen. Während Protonenereignissen muss es demnach noch andere Effekte geben oder die hier geänderte Reaktion spielt während SPEs keine Rolle. Verronen et al. (2008) führen dies auf eine Ionen-Ionen-Rekombination zwischen NO_3^- -Ionen und H^+ -Clustern zurück.

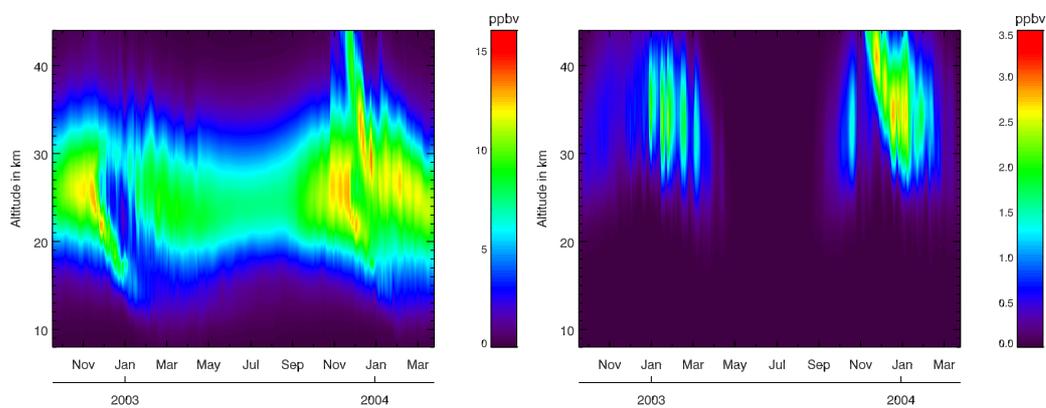


Abbildung 9.4.: HNO_3 (links) und N_2O_5 (rechts) Mischungsverhältnisse mit der verbesserten de Zafra Parametrisierung in KASIMA gemittelt zwischen 70°N und 90°N

10. Schlussbetrachtung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Wasserstoffperoxidprofile in der Stratosphäre aus MIPAS-Spektren abgeleitet. Zusätzlich wurden Effekte durch Teilchenniederschläge auf HO_x und NO_x in das atmosphärische Modell KASIMA eingebaut. Die Messungen mit MIPAS wurden mit den Ergebnissen von KASIMA verglichen. Dabei wurde der Schwerpunkt auf die HO_x -Effekte gelegt.

Die Ableitung von H_2O_2 führte zu globalen Profilen in Höhen zwischen etwa 20 und 60 km. Bei einem Einzelprofil ist der statistische Fehler in den meisten Höhen größer als das Mischungsverhältnis. Betrachtungen mit Einzelprofilen sind deshalb nicht möglich. Zur Auswertung wurden deshalb sowohl zeitlich als auch räumlich gemittelte Profile herangezogen. Der systematische Fehler eines Einzelprofils ist wesentlich kleiner. Die vertikale Auflösung eines Profils ist jahreszeitlich stark schwankend und variiert je nach Jahreszeit und Höhe zwischen 8 und 40 km. Ein Vergleich mit einem gemessenen Ballonprofil zeigte eine gute Übereinstimmung.

Um H_2O_2 mit KASIMA zu modellieren, wurden einige Änderungen an KASIMA vorgenommen. Zunächst wurde die HO_x Chemie um fehlende Reaktionen ergänzt. Diese zeigten jedoch nur kleine Änderungen in den H_2O_2 -Mischungsverhältnissen. Es zeigte sich desweiteren, dass eine Ozon-Temperatur Rückkopplung einen starken Einfluss auf die HO_x Chemie während Teilchenniederschlägen hat. Ausserdem wurde der Transport der Gasfamilien HO_x und NO_x modifiziert und durch Einzeltransport der zu den Familien zugehörigen Gase ersetzt. Dies führte in den polaren Wintern zu deutlich geringeren H_2O_2 Mischungsverhältnissen als vor den Modifikationen.

Vor Beginn dieser Arbeit war in KASIMA die Modellierung von Teilchenniederschlägen nicht eingebaut. Für die Ionisierung durch Protonen und galaktische kosmische Strahlen wurde jeweils eine einfache Parametrisierung programmiert, für Elektronen wurden vorgefertigte Ionisationsraten von AIMOS verwendet. Um aus den Ionisationsraten HO_x und NO_x zu bilden wurden altbekannte Parametrisierungen genutzt. Um HNO_3 besser zu modellieren wurde für dessen Bildung eine neue Parametrisierung entwickelt. Zu einer ursprünglich von Ionisationsraten unabhängigen Parametrisierung wurde eine Abhängigkeit von den Ionisationsraten hinzugefügt. Das Resultat war ein um 8 ppbv erhöhtes HNO_3 -Mischungsverhältnis direkt nach dem SPE im Oktober 2003. Allerdings entstand dadurch ein zu geringes N_2O_5 -Mischungsverhältnis. Dieses Problem gilt es in Zukunft noch zu lösen.

Um Vergleiche zwischen MIPAS und KASIMA zu ermöglichen, mussten die Profile von KASIMA durch Faltung mit dem MIPAS Averaging Kernel auf die recht schlechte vertikale Auflösung von MIPAS umgerechnet werden. Bei den Vergleichen zwischen MIPAS Ergebnissen und KASIMA Ergebnissen für H_2O_2 wurde eine zeitlich und räumliche qualitativ gute Übereinstimmung festgestellt. Der gemessene Jahresgang in den Tropen mit hohen H_2O_2 -Mischungsverhältnissen während des Sonnenzenitstandes, wurde von KASIMA gut reproduziert. Mit Hilfe von KASIMA konnte ausserdem gezeigt werden, dass mehr Wasser, das zu einer Produktion von OH führt, in den Tropen zu einer Reduktion von H_2O_2 führt. Bei den Tag/Nachtunterschieden liefert MIPAS höhere Mischungsverhältnisse während der Nacht, KASIMA zeigt dies umgekehrt. In KASIMA sind die Mischungsverhältnisse nachts konstant, nehmen mit dem Sonnenaufgang ab, nehmen ab etwa 8:30 Uhr Ortszeit zu und erreichen ihr Maximum um 14:30 Uhr Ortszeit. Die Unterschiede zwischen KASIMA und MIPAS liegen jedoch nur daran, dass MIPAS immer nur um 10:00 und 22:00 Ortszeit misst. Zieht man dies in Betracht, so stimmen auch hier KASIMA-Ergebnisse und MIPAS-Messungen überein. Generell berechnet KASIMA in den Tropen ein um etwa einen Faktor 2 zu hohes Mischungsverhältnis (bis zu 270 pptv) im Vergleich zu den MIPAS-Messungen (bis zu 160 pptv). Durch Änderungen an den Reaktionsraten von HO_x und der Photolyserate von H_2O_2 gelang eine Reduktion der H_2O_2 Mischungsverhältnisse in KASIMA auf etwa die Werte der MIPAS-Messung.

Während der beiden Solaren Protonen Ereignisse im Oktober/November 2003 und im Januar 2005 gibt es sowohl in KASIMA als auch MIPAS deutlich erhöhte H_2O_2 -Mischungsverhältnisse in der Nordpolarregion. In der Südpolarregion gibt es nur sehr kurzfristig eine minimale Erhöhung. Der zeitliche Ablauf des SPEs wird sehr gut reproduziert. Beim SPE 2003 werden bei den MIPAS-Messungen Tagesmittel von etwa 220 pptv erreicht, bei KASIMA Mittelwerte von 550 pptv. Der höhere Unterschied liegt möglicherweise an der Unsicherheit in den Ionisationsraten oder an der Unsicherheit, wieviel HO_x pro Ionenpaar gebildet wird. Um den Unterschied näher zu untersuchen wurden für das SPE 2005 Vergleiche für OH und HO_2 mit den Satellitenmessungen von MLS/Aura gemacht. Dieser Vergleich zeigt leicht zu kleine OH Mischungsverhältnisse in KASIMA während des SPEs am Nordpol und leicht zu hohe Werte von HO_2 . Da H_2O_2 von OH abgebaut und HO_2 aufgebaut wird, liegt hier ein weiterer Hinweis auf eine möglicherweise falsche HO_x Produktion durch energetische Teilchen.

Bei Elektronenniederschlägen sind die Befunde ähnlich denen bei Protonenniederschlägen. Der zeitliche Ablauf stimmt bei MIPAS und KASIMA gut überein, die Mischungsverhältnisse sind in KASIMA jedoch wesentlich höher. Hier kommt als zusätzliche mögliche Fehlerquelle eine große Unsicherheit in der Anzahl der Elektronen und deren energetischen Verteilung hinzu.

Die Frage, ob das bei Teilchenniederschlägen produzierte HO_x eine langfristige Wirkung auf die atmosphärische Zusammensetzung hat, kann nicht eindeutig beantwortet werden. Galaktisch kosmische Strahlen beeinflussen das H_2O_2 Mischungsverhältnis um etwa 1% in den Tropen. An den Polen hat das HO_x direkt nur einen Effekt während der Polarnacht. Allerdings wird bei Teilchenniederschlägen auch NO_x produziert. Dieses zerstört Ozon auch längerfristig, was wiederum einen Einfluss auf die HO_x Chemie hat. Durch fehlendes Ozon ist mehr Photolyse von zum Beispiel H_2O_2 möglich, so dass es nach Wintern mit Teilchenniederschlägen im anschließenden Polarsommer weniger H_2O_2 gibt.

Insgesamt betrachtet stimmen die MIPAS-Messungen und KASIMA-Modellrechnungen von H_2O_2 qualitativ gut überein, es zeigen sich jedoch deutliche quantitative Unterschiede. Um zu klären, woher diese kommen, müsste die Unsicherheit in den Reaktions- und Photolyseraten von H_2O_2 verringert werden. Neue spektroskopische Messungen von H_2O_2 würden den Fehler im Retrieval verringern. Ein Vergleich von H_2O_2 -Profilen mit noch nicht durchgeführten Auswertungen des MIPAS-Ballonexperiments, könnte sonstige Fehlerquellen innerhalb der H_2O_2 -Auswertung des MIPAS-Satellitenexperiments ausschliessen. Während der Teilchenniederschläge gibt es hohe Unsicherheiten in den Protonenflüssen und den daraus abgeleiteten Ionisationsraten. Bei der Produktion von HO_x pro gebildetem Ionenpaar herrscht auch noch eine kleine Unsicherheit. Diese gilt es durch bessere Messungen zu beseitigen. In Zukunft sollte das Problem in den Optimized Resolution Spektren von MIPAS, welches es nötig machte, einen höhenabhängigen Offset bei der H_2O_2 -Auswertung zu berechnen, gelöst werden. Danach sind wahrscheinlich Auswertungen von H_2O_2 für den Zeitraum von 2005 bis heute möglich. Dieser deutlich erweiterte Datensatz ermöglicht Untersuchungen polarer Winter im aktuellen Sonnenaktivitätsminimum. Die Zeitreihe in den Tropen kann verlängert werden und somit die Antikorrelation des H_2O_2 -Mischungsverhältnisses mit dem H_2O -Mischungsverhältnis auch in den Messungen belegt werden. Eine weitere Untersuchung der Effekte durch galaktische kosmische Strahlung wird vor allem auch in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre interessant. Dort könnten diese das troposphärische Klima beeinflussen. Dafür war das verwendete KASIMA Modell, das in diesem Bereich die Meteorologie aus Modellläufen des ECMWF übernimmt, allerdings ungeeignet.

Literatur

- Ahluwalia, H. S. (2005). Observed solar cycle modulation of galactic cosmic rays over a range of rigidities. *Space Research* 35, 665–670.
- Aplin, K. L. und R. A. McPheat (2005). Absorption of infra-red radiation by atmospheric molecular cluster-ions. *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics* 67, 775–783.
- Bates, D. R. und M. Nicolet (1965). Atmospheric hydrogen. *Planetary Space Science* 13, 905–909.
- Beig, G., S. Walters und G. Brasseur (1993). A two-dimensional model of ion composition in the stratosphere - 1. positive ions. *Journal of Geophysical Research* 98, 12767–12773.
- Brasseur, G. P. und S. Solomon (2005). *Aeronomy of the Middle Atmosphere - Chemistry and Physics of the Stratosphere and Mesosphere*. Springer.
- Brian, H. und M. J. Prather (2002). Fast-J2: Accurate simulation of stratospheric photolysis in global chemical models. *J. Atmos. Chem.* 41, 281–296.
- Carver, G., R. Hynes, H. Barjat und R. A. Cox (2008, Mai). Data sheets for gas phase reactions of hox species. http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/show_datasheets.php?category=gas-phase+hox.
- Chance, K., W. A. Traub, D. G. Johnson, K. W. Jucks, P. Ciarpallini, R. A. Stachnik, R. J. Salawitch und H. A. Michelsen (1996). Simultaneous measurements of stratospheric HOx, NOx, and Clx: Comparison with a photochemical model. *Journal of Geophysical Research* 101, 9031–9043.
- Chandrasekhar, S. (1960). *Radiative Transfer*. Dover Publications.
- Crutzen, P. J., I. S. A. Isaksen und G. C. Reid (1975). Solar proton events: Stratospheric sources of nitric oxide. *Science* 189, 457–458.
- Dalgarno, A. (1962). *Range and energy loss, in Atomic and Molecular Processes*. Academic Press, New York.
- de Zafra, R. und S. P. Smyshlyaev (2001). On the formation of hno₃ in the antarctic mid to upper stratosphere in winter. *Journal of Geophysical Research* 106, 23115–23125.
- Fabian, P., J. A. Pyle und R. J. Wells (1979). The august 1972 solar proton event and the atmospheric ozone layer. *Nature* 277, 458–460.
- Feynman, J., T. P. Armstrong, L. Dao-Gibner und S. Silverman (1990). Solar proton events during solar cycles 19, 20, and 21. *Solar Physics* 126, 385–401.

- Fischer, H., M. Birk, C. Blom, B. Carli, M. Carlotti, T. von Clarmann, L. Delbouille, A. Dudhia, D. Ehhalt, M. Endemann, J. M. Flaud, R. Gessner, A. Kleinert, R. Koopmann, J. Langen, M. López-Puertas, P. Mosner, H. Nett, H. Oelhaf, G. Perron, J. Remedios, M. Ridolfi, G. Stiller und R. Zander (2008). MIPAS: an instrument for atmospheric and climate research. *Atmos. Chem. Phys.* 8, 2151–2188.
- Fischer, H. und H. Oelhaf (1996). Remote sensing of vertical profiles of atmospheric trace constituents with MIPAS limb-emission spectrometers. *Applied Optics* 35, 2787–2796.
- Funke, B., M. García-Comas, M. López-Puertas, N. Glatthor, G. P. Stiller, T. von Clarmann, K. Semeniuk und J. C. McConnell (2008). Enhancement of N₂O during the October–November 2003 solar proton event. *Atmos. Chem. Phys.* 8, 3805–3815.
- Funke, B., M. López-Puertas, D. Bermejo-Pantaleón, T. von Clarmann, G. P. Stiller, M. Höpfner, U. Grabowski und M. Kaufmann (2007). Analysis of nonlocal thermodynamic equilibrium CO 4.7 μm fundamental, isotopic and hot band emissions measured by the Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding on Envisat. *J. Geophys. Res.* 112(D11).
- Funke, B., M. López-Puertas, M. García-Comas, G. P. Stiller, T. von Clarmann und N. Glatthor (2008). Mesospheric N₂O enhancements as observed by MIPAS on Envisat during the polar winters in 2002–2004. *Atmos. Chem. Phys.* 8, 5787–5800.
- Funke, B., M. López-Puertas, T. von Clarmann, G. P. Stiller, H. Fischer, N. Glatthor, U. Grabowski, M. Höpfner, S. Kellmann, M. Kiefer, A. Linden, G. Mengistu Tsidu, M. Milz, T. Steck und D. Y. Wang (2005). Retrieval of stratospheric NO_x from 5.3 and 6.2 μm nonlocal thermodynamic equilibrium emissions measured by Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding (MIPAS) on Envisat. *J. Geophys. Res.* 110(D9).
- Funke, B., M. López-Puertas, S. Gil-López, T. von Clarmann, G. P. Stiller, H. Fischer und S. Kellmann (2005). Downward transport of upper atmospheric nox into the polar stratosphere and lower mesosphere during the antarctic 2003 and arctic 2002/2003 winters. *J. Geophys. Res.* 110, 24308–24324.
- Gallagher, M. W., T. W. Choularton, R. Downer, B. J. Tyler, I. M. Stromberg, C. S. Mill, S. A. Penkett und B. Bandy (1991). Measurements of the entrainment of hydrogen peroxide into cloud systems. *Atmospheric Environment* 25A, 2029–2038.
- Gil-López, S., M. López-Puertas, M. Kaufmann, B. Funke, M. García-Comas, M. E. Koukouli, N. Glatthor, U. Grabowski, Höpfner, G. P. Stiller und T. von Clarmann (2005). Retrieval of stratospheric and mesospheric O₃ from high resolution MIPAS spectra at 15 and 10 μm . *Adv. Space Res.* 36(5), 943–951.

- Glatthor, N., T. von Clarmann, H. Fischer, B. Funke, S. Gil-López, U. Grabowski, M. Höpfner, S. Kellmann, A. Linden, M. López-Puertas, G. Mengistu Tsidu, M. Milz, T. Steck, G. P. Stiller und D.-Y. Wang (2006). Retrieval of stratospheric ozone profiles from MIPAS/ENVISAT limb emission spectra: a sensitivity study. *Atmos. Chem. Phys.* 6, 2767–2781.
- Glatthor, N., T. von Clarmann, H. Fischer, B. Funke, U. Grabowski, M. Höpfner, S. Kellmann, A. Linden, M. Milz, T. Steck und G. P. Stiller (2007). Global peroxyacetyl nitrate (PAN) retrieval in the upper troposphere from limb emission spectra of the Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding (MIPAS). *Atmos. Chem. Phys.* 7, 2775–2787.
- Glatthor, N., T. von Clarmann, H. Fischer, U. Grabowski, M. Höpfner, S. Kellmann, M. Kiefer, A. Linden, M. Milz, T. Steck, G. P. Stiller, G. Mengistu Tsidu, D. Y. Wang und B. Funke (2004). Spaceborne ClO observations by the Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding (MIPAS) before and during the Antarctic major warming in September/October 2002. *J. Geophys. Res.* 109.
- Glatthor, N., T. von Clarmann, G. P. Stiller, B. Funke, M. E. Koukouli, H. Fischer, U. Grabowski, M. Höpfner, S. Kellmann und A. Linden (2009). Large-scale upper tropospheric pollution observed by MIPAS HCN and C₂H₆ global distributions. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 9619–9634.
- Grutter, M., N. Glatthor, G. P. Stiller, H. Fischer, U. Grabowski, M. Höpfner, S. Kellmann, A. Linden und T. von Clarmann (2010). Global distribution and variability of formic acid as observed by MIPAS-ENVISAT. *J. Geophys. Res.* 115.
- Hady, A. A. (2009). Descriptive study of solar activity sudden increase and halloweenstorms of 2003. *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics* 71, 1711–1716.
- Heaps, M. G. (1978). Parametrization of the cosmic ray ion-pair production rate above 18 km. *Planet. Space Sci.* 26, 513–517.
- Heikes, B. G., G. L. Kok, J. G. Welega und A. L. Lazrus (1987). H₂O₂, O₃ and SO₂ measurements in the lower troposphere over the eastern United States during fall. *Journal of Geophysical Research* 92, 915–931.
- Hoffmann, L., M. Kaufmann, R. Spang, R. Müller, J. J. Remedios, D. P. Moore, C. M. Volk, T. von Clarmann und M. Riese (2008). Envisat MIPAS measurements of CFC-11: retrieval, validation, and climatology. *Atmos. Chem. Phys.* 8, 3671–3688.
- Höpfner, M., B. P. Luo, P. Massoli, F. Cairo, R. Spang, M. Snels, G. Di Donfrancesco, G. P. Stiller, T. von Clarmann, H. Fischer und U. Biermann (2006). Spectroscopic evidence for β -NAT, STS, and ice in MIPAS infrared limb emission measurements of polar stratospheric clouds. *Atmos. Chem. Phys.* 6, 1201–

- 1219.
- Höpfner, M., J. Orphal, T. von Clarmann, G. P. Stiller und H. Fischer (2009). Stratospheric BrONO₂ observed by MIPAS. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 1735–1746.
- Höpfner, M., G. P. Stiller, M. Kuntz, T. von Clarmann, G. Echle, B. Funke, N. Glatthor, F. Hase, H. Kemnitzer und S. Zorn (1998). The Karlsruhe optimized and precise radiative transfer algorithm. Part II: Interface to retrieval applications. In: J. Wang, B. Wu, T. Ogawa und Z. Guan (Hrsg.), *Optical Remote Sensing of the Atmosphere and Clouds, Beijing, China, 15–17 September 1998*, Band 3501, S. 186–195.
- Höpfner, M., T. von Clarmann, H. Fischer, N. Glatthor, U. Grabowski, S. Kellmann, M. Kiefer, A. Linden, G. Mengistu Tsidu, M. Milz, T. Steck, G. P. Stiller, D.-Y. Wang und B. Funke (2004). First spaceborne observations of Antarctic stratospheric ClONO₂ recovery: Austral spring 2002. *J. Geophys. Res.* 109(D11).
- IPCC Core Writing Team, Pachauri, R.K und Reisinger, A. (Hrsg.) (2007). *Climate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*.
- Jackman, C. H., R. G. Roble und E. L. Fleming (2007). Mesospheric dynamical changes induced by the solar proton events in october-november 2003. *Geophysical Research Letters* 34, 4812–4816.
- Kawa, S. R., J. B. Kumer, A. R. Douglass, A. E. Roche, S. E. Smith, F. W. Taylor und D. J. Allen (1995). Missing chemistry of reactive nitrogen in the upper stratospheric polar winter. *Geophys. Res. Letters* 22, 2629–2632.
- Kiefer, M., T. von Clarmann und U. Grabowski (2002). State parameter data base for mipas data analysis. *Adv. Space Res.* 30(11), 2387–2392.
- Kiefer, M., T. von Clarmann, U. Grabowski, M. De Laurentis, R. Mantovani, M. Milz und M. Ridolfi (2007). Characterization of MIPAS elevation pointing. *Atmos. Chem. Phys.* 7, 1615–1628.
- Klee, S., M. Winnewisser, A. Perrin und J.-M. Flaud (1999). Absolute line intensities for the ν_6 band of H₂O₂. *J. Mol. Spectrosc.* 195, 154–161.
- Kleinert, A., G. Aubertin, G. Perron, M. Birk, G. Wagner, F. Hase, H. Nett und R. Poulin (2007). Mipas level 1b algorithms overview: operational processing and characterization. *Atmos. Chem. Phys.* 7, 1395–1406.
- Kouker, W., D. Offermann, V. Kuell, T. Reddmann, R. Ruhnke und A. Franzen (1999). Streamers observed by the CRISTA experiment and simulated in the KASIMA model. *J. Geophys. Res.* 104, 405–418.
- Lamb, J. J., L. T. Molina, C. A. Smith und M. J. Molina (1983). Rate constant of the OH + H₂O₂ → HO₂ + H₂O reaction. *J. Phys. Chem.* 87, 4467–4470.
- Lean, J., J. Beer und R. Bradley (1995). Reconstruction of solar irradiance since

- 1610: Implications for climate change. *Geophysical Research Letters* 22, 3195–3198.
- Leo, W. R. (1994). *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments: A How-To Approach*. Springer Verlag.
- Levenberg, A. (1944). A method for the solution of certain non-linear problems in least squares. *Quart. Appl. Math.* 2, 164–168.
- Liou, K.-N. (1980). *An Introduction to Atmospheric Radiation*, Band 26. Academic Press Inc.
- López-Puertas, M., B. Funke, S. Gil-López, T. von Clarmann, G. P. Stiller, M. Höpfner, S. Kellmann, H. Fischer und C. H. Jackman (2005). Observation of NO_x enhancement and ozone depletion in the northern and southern hemispheres after the October–November 2003 solar proton events. *J. Geophys. Res.* 110(A9).
- López-Puertas, M., B. Funke, S. Gil-López, T. von Clarmann, G. P. Stiller, M. Höpfner, S. Kellmann, G. Mengistu Tsidu, H. Fischer und C. H. Jackman (2005). HNO_3 , N_2O_5 and ClONO_2 enhancements after the October–November 2003 solar proton events. *J. Geophys. Res.* 110(A9).
- Marquardt, D. W. (1963). An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *J. Soc. Indust. Appl. Math.* 11(2), 431–441.
- Martinson, D. G., N. G. Pisias, J. D. Hays, J. Imbrie, T. C. Moore und N. J. Shackleton (1987). Age dating and the orbital theory of the ice ages: Development of a high-resolution 0 to 300,000-year chronostratigraphy. *Quaternary Research* 27(1), 1 – 29.
- Mendrok, J., F. Schreier und M. Höpfner (2007). Estimating cirrus cloud properties from MIPAS data. *Geophys. Res. Lett.* 34(8).
- Mengistu Tsidu, G., T. von Clarmann, G. P. Stiller, M. Höpfner, H. Fischer, N. Glatthor, U. Grabowski, S. Kellmann, M. Kiefer, A. Linden, M. Milz, T. Steck, D.-Y. Wang und B. Funke (2004). Stratospheric N_2O_5 in the austral spring 2002 as retrieved from limb emission spectra recorded by the Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding (MIPAS). *J. Geophys. Res.* 109.
- Milankovitch, M. (1969). *Canon of insolation and the ice-age problem / Milutin Milankovitch*. Jerusalem : Israel Program for Scientific Translations.
- Milz, M., T. von Clarmann, H. Fischer, N. Glatthor, U. Grabowski, M. Höpfner, S. Kellmann, M. Kiefer, A. Linden, G. Mengistu Tsidu, T. Steck, G. P. Stiller, B. Funke, M. López-Puertas und M. E. Koukouli (2005). Water vapor distributions measured with the Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding on board Envisat (MIPAS/Envisat). *J. Geophys. Res.* 110.
- Norton, H. und R. Beer (1976). New apodizing functions for Fourier spectrometry. *J. Opt. Soc. Am* 66(3), 259–264.

- Papandrea, E., A. Dudhia, R. G. Grainger, X. Vancassel und M. P. Chipperfield (2005). Retrieval of global hydrogen peroxide (H₂O₂) profiles using ENVISAT-MIPAS. *Geophysical Research Letters* 32.
- Perrin, A., A. Valentin, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, L. Schriver, A. Schriver und P. Arcas (1995). The 7.9- μ m band of hydrogen peroxide: Line positions and intensities. *J.Mol.Spectrosc.* 171, 358–373.
- Pickett, H. M., B. J. Drouin, T. Canty, L. J. Kovalenko, R. J. Salawitch, N. J. Livesey, W. G. Readand, J. W. Waters, K. W. Jucks und W. A. Traub (2006). Validation of Aura MLS HO_x measurements with remote-sensing balloon instruments. *Geophysical Research Letters* 33, 1808–1811.
- Porter, H. S., C. H. Jackman und A. E. S. Green (1976). Efficiencies for production of atomic nitrogen and oxygen by relativistic proton impact in air. *The Journal of Chemical Physics* 65, 154–167.
- Reddmann, T., R. Ruhnke und W. Kouker (2001). Three-dimensional model simulations of SF₆ with mesospheric chemistry. *J. Geophys. Res.* 106, 525–537.
- Reddmann, T., R. Ruhnke, S. Versick und W. Kouker (2010). Modeling disturbed stratospheric chemistry during solar-induced NO_x enhancements observed with MIPAS/ENVISAT. *Journal of Geophysical Research* 115. D00I11, doi:10.1029/2009JD012569.
- Remedios, J. J., R. J. Leigh, A. M. Waterfall, D. P. Moore, H. Sembhi, I. Parkes, J. Greenhough, M. P. Chipperfield und D. Hauglustaine (2007). MIPAS reference atmospheres and comparisons to V4.61/V4.62 MIPAS level 2 geophysical data sets. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 7, 9973–10017.
- Robert, P. (2008). Study of the energy loss of solar protons in the atmosphere for different solar activity conditions to understand ozone depletion. Diplomarbeit. Universität Karlsruhe.
- Roble, R. G., B. A. Emery, T. L. Killeen, G. C. Reid, S. Solomon, R. R. Garcia, D. S. Evans, P. B. Hays, G. R. Carignan, R. A. Heelis, W. B. Hanson, D. J. Winningham, N. W. Spencer und L. H. Brace (1987). Joule Heating in the Mesosphere and Thermosphere During the July 13, 1982, Solar Proton Event. *Journal of Geophysical Research - Space Physics* 92, 6083–6090.
- Rodgers, C. D. (2000). *Inverse Methods For Atmospheric Sounding - Theory And Practice*, Band 2. World Scientific.
- Rothman, L. S., D. Jacquemart, A. Barbe, D. C. Benner, M. Birk, L. R. Brown, M. R. Carleer, C. Chackerian, Jr., K. Chance, L. H. Coudert, V. Dana, V. M. Devi, J.-M. Flaud, R. R. Gamache, A. Goldman, J.-M. Hartmann, K. W. Jucks, A. G. Maki, J.-Y. Mandin, S. T. Massie, J. Orphal, A. Perrin, C. P. Rinsland, M. A. H. Smith, J. Tennyson, R. N. Tolchenov, R. A. Toth, J. Vander Auwera, P. Varanasi und G. Wagner (2005). The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative*

- Transfer* 96, 139–204.
- Rozanov, E., L. Callis, M. Schlesinger, F. Yang, N. Andronova und V. Zubov (2005). Atmospheric response to NO_y source due to energetic electron precipitation. *Geophysical Research Letters* 32, L14811.1–L14811.4.
- Ruhnke, R., W. Kouker und T. Reddmann (1999). The influence of the OH+NO₂+M reaction on the NO_y partitioning in the late Arctic winter 1992/1993 as studied with KASIMA. *J. Geophys. Res.* 104, 3755–3772.
- Rusch, D. W., J. C. Gérard, S. Solomon, P. Crutzen und G. C. Reid (1981). The effect of particle precipitation events on the neutral and ion chemistry of the middle atmosphere-i. odd nitrogen. *Planet. space sci.* 29, 767–774.
- Russell III., J. M., S. Solomon, L. L. Gordley, E. E. Remsberg und L. B. Callis (1984). The variability of stratospheric and mesospheric NO₂ in the polar winter night observed by LIMS. *J. Geophys. Res.* 89, 7267–7275.
- Sander, S. P., R. R. Friedl, A. R. Ravishankara, D. M. Golden, C. E. Kolb, M. J. Kurylo, R. E. Huie, V. L. Orkin, M. J. Molina, G. K. Moortgat und B. J. Finlayson-Pitts (2003). Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies. Pasadena, CA : Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, JPL Publication 02-25.
- Seppälä, A., M. A. Clilverd und C. J. Roger (2007). Nox enhancements in the middle atmosphere during 2003/2004 polar winter: Relative significance of solar proton events and the aurora as a source. *Journal of Geophysical Research* 112, 23303–23313.
- Shea, M. A. und D. F. Smart (1990). A summary of major solar proton events. *Solar Physics* 127, 297–320.
- Solomon, S., D. W. Rusch, J. C. Gerard, G. C. Red und P. J. Crutzen (1981). The effect of particle precipitation events on the neutral and ion chemistry of the middle atmosphere: II. Odd Hydrogen. *Planet. Space Sci.* 29, 885–892.
- Steck, T. (2002). Methods for determining regularization for atmospheric retrieval problems. *Appl. Opt.* 41(9), 1788–1797.
- Steck, T., N. Glatthor, T. v. Clarmann, H. Fischer, J. M. Flaud, B. Funke, U. Grabowski, M. Höpfner, S. Kellmann, A. Linden, M. Milz, A. Perrin und G. P. Stiller (2008). Retrieval of global upper tropospheric and stratospheric formaldehyde (H₂CO) distributions from high-resolution MIPAS-Envisat spectra. *Atmos. Chem. Phys.* 8, 463–470.
- Steinwagner, J., M. Milz, T. von Clarmann, N. Glatthor, U. Grabowski, M. H. G. P. Stiller und T. Röckmann (2007). HDO measurements with MIPAS. *Atmos. Chem. Phys.* 7, 2601–2615.
- Stiller, G. P. (Hrsg.) (2000). *The Karlsruhe Optimized and Precise Radiative Transfer Algorithm (KOPRA)*, Band FZKA 6487 d. Reihe *Wissenschaftliche Berichte*. Forschungszentrum Karlsruhe.

- Stiller, G. P., G. Mengistu Tsidu, T. von Clarmann, N. Glatthor, M. Höpfner, S. Kellmann, A. Linden, R. Ruhnke, H. Fischer, M. López-Puertas, B. Funke und S. Gil-López (2005). An enhanced HNO_3 second maximum in the Antarctic mid-winter upper stratosphere 2003. *J. Geophys. Res.* 110(D20).
- Stiller, G. P., T. v. Clarmann, M. Höpfner, N. Glatthor, U. Grabowski, S. Kellmann, A. Kleinert, A. Linden, M. Milz, T. Reddmann, T. Steck, H. Fischer, B. Funke, M. López-Puertas und A. Engel (2008). Global distribution of mean age of stratospheric air from MIPAS SF_6 measurements. *Atmos. Chem. Phys.* 8, 677–695.
- Stiller, G. P., T. von Clarmann, C. Brühl, H. Fischer, B. Funke, N. Glatthor, U. Grabowski, M. Höpfner, P. Jöckel, S. Kellmann, M. Kiefer, A. Linden, M. López-Puertas, G. Mengistu Tsidu, M. Milz, T. Steck und B. Steil (2007). Global distributions of HO_2NO_2 as observed by the Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding (MIPAS). *J. Geophys. Res.* 112.
- Tikhonov, A. (1963). On the solution of incorrectly stated problems and method of regularization. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 151, 501.
- Verronen, P. T., B. Funke, M. López-Puertas, G. P. Stiller, T. von Clarmann, N. Glatthor, C.-F. Enell, E. Turunen und J. Tamminen (2008). About the increase of HNO_3 in the stratopause region during the Halloween 2003 solar proton event. *Geophys. Res. Lett.* 35.
- Verronen, P. T., A. Seppälä, E. Kyrola, J. Tamminen, H. M. Pickett und E. Turunen (2006). Production of Odd Hydrogen in the Mesosphere During the January 2005 Solar Proton Event. *Geophysical Research Letters* 33, 24811–24815.
- Vitt, F. M. und C. H. Jackman (1996). A comparison of sources of odd nitrogen production from 1974 through 1993 in the earth's middle atmosphere as calculated using a two-dimensional model. *Journal of Geophysical Research* 101, 6729–6739.
- von Clarmann, T. (2003). *Zur Fernerkundung der Erdatmosphäre mittels Infrarotspektroskopie: Rekonstruktionstheorie und Anwendung*, Band FZKA 6928 d. Reihe *Wissenschaftliche Berichte*. Forschungszentrum Karlsruhe.
- von Clarmann, T., N. Glatthor, U. Grabowski, M. Höpfner, S. Kellmann, M. Kiefer, A. Linden, G. Mengistu Tsidu, M. Milz, T. Steck, G. P. Stiller, D. Y. Wang, H. Fischer, B. Funke, S. Gil-López und M. López-Puertas (2003). Retrieval of temperature and tangent altitude pointing from limb emission spectra recorded from space by the Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding (MIPAS). *J. Geophys. Res.* 108(D23).
- von Clarmann, T., N. Glatthor, U. Grabowski, M. Höpfner, S. Kellmann, A. Linden, G. Mengistu Tsidu, M. Milz, T. Steck, G. P. Stiller, H. Fischer und B. Funke (2006). Global stratospheric HOCl distributions retrieved from infrared limb

- emission spectra recorded by the Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding (MIPAS). *J. Geophys. Res.* 111.
- von Clarmann, T., N. Glatthor, M. Höpfner, S. Kellmann, R. Ruhnke, G. P. Stiller, H. Fischer, B. Funke, S. Gil-López und M. López-Puertas (2005). Experimental evidence of perturbed odd hydrogen and chlorine chemistry after the October 2003 solar proton events. *J. Geophys. Res.* 110(A9).
- von Clarmann, T., N. Glatthor, M. E. Koukouli, G. P. Stiller, B. Funke, U. Grabowski, M. Höpfner, S. Kellmann, A. Linden, M. Milz, T. Steck und H. Fischer (2007). MIPAS measurements of upper tropospheric C₂H₆ and O₃ during the southern hemispheric biomass burning season in 2003. *Atmos. Chem. Phys.* 7, 5861–5872.
- von Clarmann, T., F. Hase, B. Funke, M. López-Puertas, J. Orphal, M. Sinnhuber, G. P. Stiller und H. Winkler (2010). Do vibrationally excited OH molecules affect middle and upper tropospheric chemistry? *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 10, 11449–11481.
- Wang, D. Y., M. Höpfner, C. E. Blom, W. E. Ward, H. Fischer, T. Blumenstock, F. Hase, C. Keim, G. Y. Liu, S. Mikuteit, H. Oelhaf, G. Wetzels, U. Cortesi, F. Mencaraglia, G. Bianchini, G. Redaelli, M. Pirre, V. Catoire, N. Huret, C. Vigouroux, M. De Mazière, E. Mahieu, P. Demoulin, S. Wood, D. Smale, N. Jones, H. Nakajima, T. Sugita, J. Urban, D. Murtagh, C. D. Boone, P. F. Bernath, K. A. Walker, J. Kuttippurath, A. Kleinböhl, G. Toon und C. Piccolo (2007). Validation of MIPAS HNO₃ operational data. *Atmos. Chem. Phys.* 7, 4905–4934.
- Warneck, P. (1972). Cosmic radiation as a source of odd nitrogen in the stratosphere. *J. Geophys. Res.* 77, 6589–6591.
- Wetzels, G., A. Bracher, B. Funke, F. Goutail, F. Hendrick, J.-C. Lambert, S. Mikuteit, C. Piccolo, M. Pirre, A. Bazureau, C. Belotti, T. Blumenstock, M. D. Mazière, H. Fischer, N. Huret, D. I. M. López-Puertas, G. Maucher, H. Oelhaf, J.-P. Pommereau, R. Ruhnke, M. Sinnhuber, G. Stiller, M. Van Roozendaal und G. Zhang (2007). Validation of MIPAS-ENVISAT NO₂ operational data. *Atmos. Chem. Phys.* 7, 3261–3284.
- Wissing, J. M. und M. B. Kallenrode (2009). Atmospheric ionization module osna-brück (aimos): A 3-d model to determine atmospheric ionization by energetic charged particles from different populations. *J. Geophys. Res.* 114.
- Zadorozhny, A. M., V. N. Kikhtenko, G. A. Kokin, G. A. Tuchkov, A. A. Tyutin, A. F. Chizhov und O. V. Shtirkov (1994). Middle atmosphere response to the solar proton events of october 1989 using the results of rocket measurements. *J. Geophys. Res.* 99(D10), 21059–21069.
- Zdunkowski, W., T. Trautmann und A. Bott (2007). *Radiation in the Atmosphere - A Course in Theoretical Meteorology*. Cambridge University Press.

A. Reaktionen in KASIMA

Tabelle A.1.: Gasphasenreaktionen in KASIMA

	Reaktion	Reaktionsrate
(R1)	$O(^3P) + O(^3P) + M \longrightarrow O_2 + M$	$k_1 = 4.70 \times 10^{-33}(T/300)^{-2.0}$
(R2)	$O(^3P) + O_2 + M \longrightarrow O_3 + M$	$k_2 = 6.00 \times 10^{-34}(T/300)^{-2.4}$
(R3)	$O(^3P) + O_3 \longrightarrow O_2 + O_2$	$k_3 = 8.00 \times 10^{-12} \exp(-2060./T)$
(R4)	$O(^1D) + N_2 \longrightarrow O(^3P) + N_2$	$k_4 = 1.80 \times 10^{-11} \exp(110./T)$
(R5)	$O(^1D) + O_2 \longrightarrow O(^3P) + O_2$	$k_5 = 3.20 \times 10^{-11} \exp(70./T)$
(R6)	$O(^1D) + H_2O \longrightarrow OH + OH$	$k_6 = 2.20 \times 10^{-10}$
(R7)	$O(^1D) + H_2 \longrightarrow OH + H$	$k_7 = 1.10 \times 10^{-10}$
(R8)	$H + O_2 + M \longrightarrow HO_2 + M$	$k_{8,0} = 5.70 \times 10^{-32}(T/300)^{-1.6}$ $k_{8,\infty} = 7.50 \times 10^{-11}$
(R9)	$H + O_3 \longrightarrow OH + O_2$	$k_9 = 1.40 \times 10^{-10} \exp(-470./T)$
(R10)	$H + HO_2 \longrightarrow OH + OH$	$k_{10} = 7.20 \times 10^{-11}$
(R11)	$H + HO_2 \longrightarrow H_2 + O_2$	$k_{11} = 5.60 \times 10^{-12}$
(R12)	$H + HO_2 \longrightarrow H_2O + O(^3P)$	$k_{12} = 2.40 \times 10^{-12}$
(R13)	$O(^3P) + OH \longrightarrow O_2 + H$	$k_{13} = 2.20 \times 10^{-11} \exp(120./T)$
(R14)	$O(^3P) + HO_2 \longrightarrow OH + O_2$	$k_{14} = 3.00 \times 10^{-11} \exp(200./T)$
(R15)	$OH + HO_2 \longrightarrow H_2O + O_2$	$k_{15} = 4.80 \times 10^{-11} \exp(250./T)$
(R16)	$OH + O_3 \longrightarrow HO_2 + O_2$	$k_{16} = 1.70 \times 10^{-12} \exp(-940./T)$
(R17)	$OH + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + HO_2$	$k_{17} = 2.90 \times 10^{-12} \exp(-160./T)$
(R18)	$OH + H_2 \longrightarrow H_2O + H$	$k_{18} = 5.50 \times 10^{-12} \exp(-2000./T)$
(R19)	$HO_2 + HO_2 \longrightarrow H_2O_2 + O_2$	$k_{19} = 2.30 \times 10^{-13} \exp(600./T)$
(R20)	$HO_2 + O_3 \longrightarrow OH + O_2 + O_2$	$k_{20} = 1.00 \times 10^{-14} \exp(-490./T)$
(R21)	$O(^1D) + N_2O \longrightarrow N_2 + O_2$	$k_{21} = 4.90 \times 10^{-11}$
(R22)	$O(^1D) + N_2O \longrightarrow NO + NO$	$k_{22} = 6.70 \times 10^{-11}$
(R23)	$N + O_2 \longrightarrow NO + O(^3P)$	$k_{23} = 1.50 \times 10^{-11} \exp(-3600./T)$
(R24)	$N + NO \longrightarrow N_2 + O(^3P)$	$k_{24} = 2.10 \times 10^{-11} \exp(100./T)$
(R25)	$O(^3P) + NO_2 \longrightarrow NO + O_2$	$k_{25} = 5.60 \times 10^{-12} \exp(180./T)$
(R26)	$O_3 + NO \longrightarrow NO_2 + O_2$	$k_{26} = 3.00 \times 10^{-12} \exp(-1500./T)$
(R27a)	$NO + HO_2 \longrightarrow NO_2 + OH$	$k_{27} = 3.50 \times 10^{-12} \exp(250./T)$
(R27b)	$NO + HO_2 \longrightarrow HNO_3$	$k_{27} = 3.50 \times 10^{-12} \exp(250./T)$
(R28)	$OH + NO_2 + M \longrightarrow HNO_3 + M$	$k_{28,0} = 2.00 \times 10^{-30}(T/300)^{-3.0}$ $k_{28,\infty} = 3.50 \times 10^{-11}(T/300)^{-0.0}$
(R29)	$OH + HNO_3 \longrightarrow H_2O + NO_3$	$k_{29,0} = 2.40 \times 10^{-14} \exp(460./T)$ $k_{29,1} = 2.70 \times 10^{-17} \exp(2199./T)$ $k_{29,2} = 6.50 \times 10^{-34} \exp(1335./T)$

Fortsetzung auf nächster Seite

Fortsetzung von vorheriger Seite		
(R30)	OH + HO ₂ NO ₂ → Products(H ₂ O + NO ₂ + O ₂)	$k_{30} = 1.30 \times 10^{-12} \exp(380./T)$
(R31)	HO ₂ + NO ₂ + M → HO ₂ NO ₂ + M	$k_{31,0} = 1.80 \times 10^{-31} (T/300)^{-3.2}$ $k_{31,\infty} = 4.70 \times 10^{-12} (T/300)^{-1.4}$
(R32)	O ₃ + NO ₂ → NO ₃ + O ₂	$k_{32} = 1.20 \times 10^{-13} \exp(-2450./T)$
(R33)	NO ₂ + NO ₃ + M → N ₂ O ₅ + M	$k_{33} = 2.00 \times 10^{-30} (T/300)^{-4.4}$ $k_{33,\infty} = 1.40 \times 10^{-12} (T/300)^{-0.7}$
(R34)	N ₂ O ₅ + M → NO ₂ + NO ₃ + M	$k_{34} = k_{33}/3.00 \times 10^{-27} \exp(10990./T)$
(R35)	HO ₂ NO ₂ + M → HO ₂ + NO ₂ + M	$k_{35} = k_{31}/2.10 \times 10^{-27} \exp(10900./T)$
(R36)	OH + NO + M → HONO + M	$k_{36,0} = 7.00 \times 10^{-31} (T/300)^{-2.6}$ $k_{36,\infty} = 3.60 \times 10^{-11} (T/300)^{-0.1}$
(R37)	OH + HONO → H ₂ O + NO ₂	$k_{37} = 1.80 \times 10^{-11} \exp(-390./T)$
(R38)	O(¹ D) + CH ₄ (+O ₂) → OH + CH ₃ O ₂	$k_{38} = 1.125 \times 10^{-10}$
(R39)	O(¹ D) + CH ₄ → H ₂ + CH ₂ O	$k_{39} = 3.75 \times 10^{-11}$
(R40)	OH + CO → H + CO ₂	$k_{40} = 1.50 \times 10^{-13} (1+0.6P_{atm})$
(R41)	OH + CH ₄ (+O ₂) → CH ₃ O ₂ + H ₂ O	$k_{41} = 2.45 \times 10^{-12} \exp(-1775./T)$
(R42)	OH + CH ₂ O(+O ₂) → H ₂ O + CO + HO ₂	$k_{42} = 9.00 \times 10^{-12}$
(R43)	OH + CH ₃ OOH → H ₂ O + CH ₃ O ₂	$k_{43} = 2.70 \times 10^{-12} \exp(200./T)$
(R44)	OH + CH ₃ OOH → H ₂ O + CH ₂ O + OH	$k_{44} = 1.10 \times 10^{-12} \exp(200./T)$
(R45)	O(³ P) + CH ₂ O → Products(OH + CO + HO ₂)	$k_{45} = 3.40 \times 10^{-11} \exp(-1600./T)$
(R46)	CH ₃ O ₂ + CH ₃ O ₂ → 2 · CH ₂ O + 2 · HO ₂	$k_{46} = 9.50 \times 10^{-14} \exp(390./T)$
(R47)	CH ₃ O ₂ + NO(+O ₂) → CH ₂ O + HO ₂ + NO ₂	$k_{47} = 2.80 \times 10^{-12} \exp(300./T)$
(R48)	CH ₃ O ₂ + NO ₂ + M → CH ₃ O ₂ NO ₂ + M	$k_{48,0} = 1.50 \times 10^{-30} (T/300)^{-4.0}$ $k_{48,\infty} = 6.50 \times 10^{-12} (T/300)^{-2.0}$
(R49)	CH ₃ O ₂ + HO ₂ → CH ₃ OOH + O ₂	$k_{49} = 4.10 \times 10^{-13} \exp(750./T)$
(R50)	CH ₃ O ₂ NO ₂ + M → CH ₃ O ₂ + NO ₂ + M	$k_{50} = k_{48}/1.30 \times 10^{-28} \exp(11200./T)$
(R51)	O(³ P) + ClO → Cl + O ₂	$k_{51} = 3.00 \times 10^{-11} \exp(70./T)$
(R52)	O(³ P) + OClO → ClO + O ₂	$k_{52} = 2.40 \times 10^{-12} \exp(-960./T)$
(R53)	O(³ P) + HOCl → OH + ClO	$k_{53} = 1.70 \times 10^{-13}$
(R54)	O(³ P) + ClONO ₂ → Products(OClO + NO ₂)	$k_{54} = 2.90 \times 10^{-12} \exp(-800./T)$
(R55)	OH + ClO → Products(Cl + HO ₂)	$k_{55} = 7.40 \times 10^{-12} \exp(270./T)$
(R56)	OH + OClO → HOCl + O ₂	$k_{56} = 4.50 \times 10^{-13} \exp(800./T)$
(R57)	OH + HCl → H ₂ O + Cl	$k_{57} = 2.60 \times 10^{-12} \exp(-350./T)$
(R58)	OH + HOCl → H ₂ O + ClO	$k_{58} = 3.00 \times 10^{-12} \exp(-500./T)$
(R59)	HO ₂ + Cl → HCl + O ₂	$k_{59} = 1.80 \times 10^{-11} \exp(170./T)$
(R60)	HO ₂ + Cl → OH + ClO	$k_{60} = 4.10 \times 10^{-11} \exp(-450./T)$
(R61)	HO ₂ + ClO → HOCl + O ₂	$k_{61} = 2.70 \times 10^{-12} \exp(220./T)$
(R62)	NO + OClO → NO ₂ + ClO	$k_{62} = 2.50 \times 10^{-12} \exp(-600./T)$
(R63)	Cl + O ₃ → ClO + O ₂	$k_{63} = 2.30 \times 10^{-11} \exp(-200./T)$
(R64)	Cl + H ₂ → HCl + H	$k_{64} = 3.70 \times 10^{-11} \exp(-2300./T)$
(R65)	Cl + H ₂ O ₂ → HCl + HO ₂	$k_{65} = 1.10 \times 10^{-11} \exp(-980./T)$
(R66)	Cl + NO ₂ + M → ClNO ₂ + M	$k_{66,0} = 1.80 \times 10^{-31} (T/300)^{-2.0}$ $k_{66,\infty} = 1.00 \times 10^{-10} (T/300)^{-1.0}$

Fortsetzung auf nächster Seite

Fortsetzung von vorheriger Seite

(R67)	$\text{Cl} + \text{CH}_4(+\text{O}_2) \longrightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3\text{O}_2$	$k_{67} = 9.60 \times 10^{-12} \exp(-1360./T)$
(R68)	$\text{Cl} + \text{CH}_2\text{O}(+\text{O}_2) \longrightarrow \text{HCl} + \text{CO} + \text{HO}_2$	$k_{68} = 8.10 \times 10^{-11} \exp(-30./T)$
(R69)	$\text{Cl} + \text{CH}_3\text{O}_2(+\text{O}_2) \longrightarrow$ $\text{ClO} + \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$k_{69} = 8.00 \times 10^{-11}$
(R70)	$\text{Cl} + \text{CH}_3\text{O}_2 \longrightarrow \text{HCl} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	$k_{70} = 8.00 \times 10^{-11}$
(R71)	$\text{Cl} + \text{OCIO} \longrightarrow \text{ClO} + \text{ClO}$	$k_{71} = 3.40 \times 10^{-11} \exp(160./T)$
(R72)	$\text{Cl} + \text{HOCl} \longrightarrow \text{Products}(\text{OH} + \text{Cl}_2)$	$k_{72} = 2.50 \times 10^{-12} \exp(-130./T)$
(R73)	$\text{ClO} + \text{NO} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{Cl}$	$k_{73} = 6.40 \times 10^{-12} \exp(290./T)$
(R74)	$\text{ClO} + \text{NO}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{ClONO}_2 + \text{M}$	$k_{74,0} = 1.80 \times 10^{-31} (T/300)^{-3.4}$ $k_{74,\infty} = 1.50 \times 10^{-11} (T/300)^{-1.9}$
(R75)	$\text{ClO} + \text{CH}_3\text{O}_2(+\text{O}_2) \longrightarrow$ $\text{Cl} + \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$k_{75} = 3.30 \times 10^{-12} \exp(-115./T)$
(R76)	$\text{ClO} + \text{ClO} \longrightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	$k_{76} = 1.00 \times 10^{-12} \exp(-1590./T)$
(R77)	$\text{ClO} + \text{ClO} \longrightarrow \text{Cl} + \text{O}_2 + \text{Cl}$	$k_{77} = 3.00 \times 10^{-11} \exp(-2450./T)$
(R78)	$\text{ClO} + \text{ClO} \longrightarrow \text{OCIO} + \text{Cl}$	$k_{78} = 3.50 \times 10^{-13} \exp(-1370./T)$
(R79)	$\text{ClO} + \text{ClO} + \text{M} \longrightarrow \text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$k_{79,0} = 1.60 \times 10^{-32} (T/300)^{-4.5}$ $k_{79,\infty} = 2.00 \times 10^{-12} (T/300)^{-2.4}$
(R80)	$\text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{ClO} + \text{ClO} + \text{M}$	$k_{80} = 1.27 \times 10^{-27} \exp(8744./T)$
(R81)	$\text{O}(^3P) + \text{BrO} \longrightarrow \text{Br} + \text{O}_2$	$k_{81} = 1.90 \times 10^{-11} \exp(230./T)$
(R82)	$\text{O}(^3P) + \text{HOBr} \longrightarrow \text{OH} + \text{BrO}$	$k_{82} = 1.20 \times 10^{-12} \exp(-430./T)$
(R83)	$\text{OH} + \text{HBr} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Br}$	$k_{83} = 1.10 \times 10^{-11}$
(R84)	$\text{HO}_2 + \text{Br} \longrightarrow \text{HBr} + \text{O}_2$	$k_{84} = 1.50 \times 10^{-11} \exp(-600./T)$
(R85)	$\text{HO}_2 + \text{BrO} \longrightarrow \text{Products}(\text{HOBr} + \text{O}_2)$	$k_{85} = 3.40 \times 10^{-12} \exp(540./T)$
(R86)	$\text{Br} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{BrO} + \text{O}_2$	$k_{86} = 1.70 \times 10^{-11} \exp(-800./T)$
(R87)	$\text{Br} + \text{CH}_2\text{O}(+\text{O}_2) \longrightarrow \text{HBr} + \text{CO} + \text{HO}_2$	$k_{87} = 1.70 \times 10^{-11} \exp(-800./T)$
(R88)	$\text{Br} + \text{OCIO} \longrightarrow \text{BrO} + \text{ClO}$	$k_{88} = 2.60 \times 10^{-11} \exp(-1300./T)$
(R89)	$\text{BrO} + \text{NO} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{Br}$	$k_{89} = 8.80 \times 10^{-12} \exp(260./T)$
(R90)	$\text{BrO} + \text{NO}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{BrONO}_2 + \text{M}$	$k_{90,0} = 5.20 \times 10^{-31} (T/300)^{-3.2}$ $k_{90,\infty} = 6.90 \times 10^{-12} (T/300)^{-2.9}$
(R91)	$\text{BrO} + \text{ClO} \longrightarrow \text{Br} + \text{OCIO}$	$k_{91} = 9.50 \times 10^{-13} \exp(550./T)$
(R92)	$\text{BrO} + \text{ClO} \longrightarrow \text{Br} + \text{Cl} + \text{O}_2$	$k_{92} = 2.30 \times 10^{-12} \exp(260./T)$
(R93)	$\text{BrO} + \text{ClO} \longrightarrow \text{BrCl} + \text{O}_2$	$k_{93} = 4.10 \times 10^{-13} \exp(290./T)$
(R94)	$\text{BrO} + \text{BrO} \longrightarrow \text{Br} + \text{Br} + \text{O}_2$	$k_{94} = 1.50 \times 10^{-12} \exp(230./T)$
(R95)	$\text{O}(^1D) + \text{CCl}_4 \longrightarrow \text{ClO} + \text{Products}$	$k_{95} = 3.30 \times 10^{-10}$
(R96)	$\text{O}(^1D) + \text{CFCl}_3 \longrightarrow \text{ClO} + \text{Products}$	$k_{96} = 2.30 \times 10^{-10}$
(R97)	$\text{O}(^1D) + \text{CF}_2\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{ClO} + \text{Products}$	$k_{97} = 1.40 \times 10^{-10}$
(R98)	$\text{O}(^1D) + \text{CH}_3\text{Br} \longrightarrow \text{OH} + \text{Products}$	$k_{98} = 1.80 \times 10^{-10}$
(R99)	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{Cl} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Products}$	$k_{99} = 2.40 \times 10^{-12} \exp(-1250./T)$
(R100)	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{CCl}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Products}$	$k_{100} = 1.60 \times 10^{-12} \exp(-1520./T)$
(R101)	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{Br} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Products}$	$k_{101} = 2.35 \times 10^{-12} \exp(-1300./T)$
(R102)	$\text{OH} + \text{ClO} \longrightarrow \text{HCl} + \text{O}_2$	$k_{102} = 6.00 \times 10^{-13} \exp(230./T)$
(R103)	$\text{CHF}_2\text{Cl} + \text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl} + \text{CF}_2\text{O}$	$k_{103} = 1.05 \times 10^{-12} \exp(-1600./T)$
(R104)	$\text{CHF}_2\text{Cl} + \text{O}(^1D) \longrightarrow \text{OH} + \text{Cl} + \text{CF}_2\text{O}$	$k_{104} = 1.00 \times 10^{-10} \exp(-0./T)$
(R105)	$\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3 + \text{O}(^1D) \longrightarrow$ $\text{ClO} + \text{Cl} + \text{COFCl} + \text{CF}_2\text{O}$	$k_{105} = 2.00 \times 10^{-10} \exp(-0./T)$
(R106)	$\text{COFCl} + \text{O}(^1D) \longrightarrow \text{ClO} + \text{HF} + \text{CO}_2$	$k_{106} = 1.90 \times 10^{-10} \exp(-0./T)$

Fortsetzung auf nächster Seite

Fortsetzung von vorheriger Seite		
(R107)	$\text{COF}_2 + \text{O}(^1\text{D}) \longrightarrow 2 * \text{HF} + \text{CO}_2$	$k_{107} = 7.40 \times 10^{-11} \exp(-0./T)$
(R108)	$\text{CFC114} + \text{O}(^1\text{D}) \longrightarrow$ $\text{ClO} + \text{Cl} + 2 * \text{COF}_2$	$k_{108} = 1.00 \times 10^{-10} \exp(-0./T)$
(R109)	$\text{CFC115} + \text{O}(^1\text{D}) \longrightarrow$ $\text{ClO} + \text{HF} + 2 * \text{COF}_2$	$k_{109} = 5.00 \times 10^{-11} \exp(-0./T)$
(R110)	$\text{CFC141b} + \text{OH} \longrightarrow$ $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl} + \text{CH}_2\text{O} + \text{COFCl}$	$k_{110} = 1.25 \times 10^{-12} \exp(-1600./T)$
(R111)	$\text{CFC141b} + \text{O}(^1\text{D}) \longrightarrow$ $\text{OH} + \text{Cl} + \text{CH}_2\text{O} + \text{COFCl}$	$k_{111} = 2.60 \times 10^{-10} \exp(-0./T)$
(R112)	$\text{CFC142b} + \text{OH} \longrightarrow$ $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl} + \text{CH}_2\text{O} + \text{COF}_2$	$k_{112} = 1.30 \times 10^{-12} \exp(-1770./T)$
(R113)	$\text{CFC142b} + \text{O}(^1\text{D}) \longrightarrow$ $\text{OH} + \text{Cl} + \text{CH}_2\text{O} + \text{COF}_2$	$k_{113} = 2.20 \times 10^{-10} \exp(-0./T)$
(R114)	$\text{H1211} + \text{O}(^1\text{D}) \longrightarrow \text{BrO} + \text{Cl} + \text{COF}_2$	$k_{114} = 1.50 \times 10^{-10} \exp(-0./T)$
(R115)	$\text{H1301} + \text{O}(^1\text{D}) \longrightarrow \text{BrO} + \text{HF} + \text{COF}_2$	$k_{115} = 1.00 \times 10^{-10} \exp(-0./T)$
(R116)	$\text{CHBr}_3 + \text{O}(^1\text{D}) \longrightarrow \text{OH} + 3 * \text{Br} + \text{CO}_2$	$k_{116} = 1.35 \times 10^{-12} \exp(-600./T)$
(R117)	$\text{CHBr}_3 + \text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + 3 * \text{Br} + \text{CO}_2$	$k_{117} = 6.60 \times 10^{-10} \exp(-0./T)$
(R118)	$\text{CH}_2\text{Br}_2 + \text{O}(^1\text{D}) \longrightarrow$ $\text{OH} + \text{HO}_2 + 2 * \text{Br} + \text{CO}_2$	$k_{118} = 2.00 \times 10^{-12} \exp(-840./T)$
(R119)	$\text{CH}_2\text{Br}_2 + \text{OH} \longrightarrow$ $\text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2 + 2 * \text{Br} + \text{CO}_2$	$k_{119} = 2.70 \times 10^{-10} \exp(-0./T)$
(R120)	$\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{OH} + \text{HO}_2$	$k_{120} = 1.40 \times 10^{-12} \exp(-2000./T)$
(R121)	$\text{OH} + \text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$k_{121} = 4.20 \times 10^{-12} \exp(-240./T)$
(R122)	$\text{OH} + \text{OH} + \text{M} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$k_{122,0} = 6.90 \times 10^{-31} (T/300)^{-1.0}$ $k_{122,\infty} = 2.60 \times 10^{-11} (T/300)^{-0.0}$
(R123)	$\text{O} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H} + \text{OH}$	$k_{123} = 7.00 \times 10^{-11} \exp(-5130./T)$
(R124)	$\text{N} + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	$k_{124} = 5.80 \times 10^{-12} \exp(220./T)$
(R125)	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{M}$	$k_{125} = 3.50 \times 10^{-37} \exp(-0.6/T)$
(R126a)	$\text{HO}_2 + \text{NO}_3 \longrightarrow \text{O}_2 + \text{HNO}_3$	$k_{126a} = 4.00 \times 10^{-12} \exp(-0./T)$
(R126b)	$\text{HO}_2 + \text{NO}_3 \longrightarrow \text{OH} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$k_{126b} = 4.00 \times 10^{-12} \exp(-0./T)$

Tabelle A.2.: Heterogene Reaktionen in KASIMA

	Reaktion	$\gamma_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	γ_{NAT}	γ_{ice}
(H1)	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_3$	0.1	0.0004	0.02
(H2)	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{HCl} \longrightarrow \text{ClONO}_2 + \text{HNO}_3$	–	0.003	0.03
(H3)	$\text{ClONO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HOCl} + \text{HNO}_3$	$f(T)$	0.001	0.3
(H4)	$\text{ClONO}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{Cl}_2 + \text{HNO}_3$	$f(T)$	0.1	0.3
(H5)	$\text{HOCl} + \text{HCl} \longrightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$f(T)$	0.1	0.2
(H6)	$\text{ClONO}_2 + \text{HBr} \longrightarrow \text{BrCl} + \text{HNO}_3$	–	0.3	0.3
(H7)	$\text{HOCl} + \text{HBr} \longrightarrow \text{BrCl} + \text{H}_2\text{O}$	$f(T)$	0.1	0.3
(H8)	$\text{BrONO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HOBr} + \text{HNO}_3$	$f(T)$	0.001	0.3
(H9)	$\text{BrONO}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{BrCl} + \text{HNO}_3$	–	0.1	0.3
(H10)	$\text{HOBr} + \text{HCl} \longrightarrow \text{BrCl} + \text{H}_2\text{O}$	$f(T)$	0.1	0.3

Tabelle A.3.: Photolyse Reaktionen in KASIMA

	Photolysereaktion
(J1)	$\text{O}_2 + h\nu \longrightarrow \text{O}({}^3P) + \text{O}({}^3P)$
(J2)	$\text{O}_3 + h\nu \longrightarrow \text{O}({}^1D) + \text{O}_2$
(J3)	$\text{O}_3 + h\nu \longrightarrow \text{O}({}^3P) + \text{O}_2$
(J4)	$\text{H}_2\text{O} + h\nu \longrightarrow \text{OH} + \text{H}$
(J5)	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \longrightarrow \text{OH} + \text{OH}$
(J6)	$\text{NO} + h\nu \longrightarrow \text{N} + \text{O}({}^3P)$
(J7)	$\text{NO}_2 + h\nu \longrightarrow \text{NO} + \text{O}({}^3P)$
(J8)	$\text{NO}_3 + h\nu \longrightarrow \text{NO} + \text{O}_2$
(J9)	$\text{NO}_3 + h\nu \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{O}({}^3P)$
(J10)	$\text{N}_2\text{O} + h\nu \longrightarrow \text{N}_2 + \text{O}({}^1D)$
(J11)	$\text{N}_2\text{O}_5 + h\nu \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3$
(J12)	$\text{HONO} + h\nu \longrightarrow \text{OH} + \text{NO}$
(J13)	$\text{HNO}_3 + h\nu \longrightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$
(J14)	$\text{HO}_2\text{NO}_2 + h\nu \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2$
(J15)	$\text{CO}_2 + h\nu \longrightarrow \text{CO} + \text{O}({}^3P)$
(J16)	$\text{CH}_2\text{O} + h\nu (+ \text{O}_2) \longrightarrow \text{H} + \text{HO}_2 + \text{CO}$
(J17)	$\text{CH}_2\text{O} + h\nu \longrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$
(J18)	$\text{CH}_3\text{OOH} + h\nu (+ \text{O}_2) \longrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 + \text{OH}$
(J19)	$\text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2 + h\nu \longrightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}_2$
(J20)	$\text{Cl}_2 + h\nu \longrightarrow \text{Cl} + \text{Cl}$
(J21)	$\text{ClO} + h\nu \longrightarrow \text{Cl} + \text{O}({}^3P)$
(J22)	$\text{OClO} + h\nu \longrightarrow \text{O}({}^3P) + \text{ClO}$
(J23)	$\text{Cl}_2\text{O}_2 + h\nu \longrightarrow \text{Cl} + \text{Cl} + \text{O}_2$
(J24)	$\text{HCl} + h\nu \longrightarrow \text{H} + \text{Cl}$
(J25)	$\text{HOCl} + h\nu \longrightarrow \text{OH} + \text{Cl}$
(J26)	$\text{HOCl} + h\nu \longrightarrow \text{O}({}^3P) + \text{HCl}$
(J27)	$\text{ClNO}_2 + h\nu \longrightarrow \text{Cl} + \text{NO}_2$
(J28)	$\text{ClONO}_2 + h\nu \longrightarrow \text{Cl} + \text{NO}_3$
(J29)	$\text{ClONO}_2 + h\nu \longrightarrow \text{Cl} + \text{NO}_2 + \text{O}({}^3P)$
(J30)	$\text{BrO} + h\nu \longrightarrow \text{Br} + \text{O}({}^3P)$
(J31)	$\text{HOBr} + h\nu \longrightarrow \text{OH} + \text{Br}$
(J32)	$\text{BrONO}_2 + h\nu \longrightarrow \text{Br} + \text{NO}_3$
(J33)	$\text{BrCl} + h\nu \longrightarrow \text{Br} + \text{Cl}$
(J34)	$\text{CH}_3\text{Cl} + h\nu (+ \text{O}_2) \longrightarrow \text{Cl} + \text{CH}_3\text{O}_2$

Fortsetzung auf nächster Seite

Fortsetzung von vorheriger Seite

- (J35) $\text{CH}_3\text{Cl}_3 + h\nu \longrightarrow 3 \times \text{Cl} + \text{Products}$
(J36) $\text{CCl}_4 + h\nu \longrightarrow 4 \times \text{Cl} + \text{Products}$
(J37) $\text{CFCl}_3 + h\nu \longrightarrow 3 \times \text{Cl} + \text{Products}$
(J38) $\text{CF}_2\text{Cl}_2 + h\nu \longrightarrow 2 \times \text{Cl} + \text{Products}$
(J39) $\text{CH}_3\text{Br} + h\nu (+ \text{O}_2) \longrightarrow \text{Br} + \text{CH}_3\text{O}_2$
(J40) $\text{CHF}_2\text{Cl} + h\nu \longrightarrow \text{Cl} + \text{HO}_2 + \text{COF}_2$
(J41) $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3 + h\nu \longrightarrow 2^* \text{Cl} + 2^* \text{COF}_2$
(J42) $\text{COFCl} + h\nu \longrightarrow \text{Cl} + \text{HF} + \text{Products}$
(J43) $\text{COF}_2 + h\nu \longrightarrow 2^* \text{HF} + \text{Products}$
(J44) $\text{CH}_4 + h\nu(\text{ly } \alpha) \longrightarrow \text{H} + \text{CH}_3\text{O}_2$
(J45) $\text{O}_2 + h\nu(\text{ly } \alpha) \longrightarrow \text{O} + \text{O}(^1D)$
(J46) $\text{CFC114} + h\nu \longrightarrow 2^* \text{Cl} + 2^* \text{COF}_2$
(J47) $\text{CFC115} + h\nu \longrightarrow \text{Cl} + \text{HF} + 2^* \text{COF}_2$
(J48) $\text{CFC141b} + h\nu \longrightarrow \text{Cl} + \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{COFCl}$
(J49) $\text{CFC142b} + h\nu \longrightarrow \text{Cl} + \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{COF}_2$
(J50) $\text{H1211} + h\nu \longrightarrow \text{Br} + \text{Cl} + \text{COF}_2$
(J51) $\text{H1301} + h\nu \longrightarrow \text{Br} + \text{HF} + \text{COF}_2$
(J52) $\text{CHBr}_3 + h\nu \longrightarrow 3^* \text{Br} + \text{HO}_2 + \text{CO}_2$
(J53) $\text{CH}_2\text{Br}_2 + h\nu \longrightarrow 2^* \text{Br} + \text{CH}_2\text{O}$
-

B. MIPAS Messmodi

<http://www.atm.ox.ac.uk/group/mipas/rrmodes.html>

Tabelle B.1.: MIPAS modes

Mode	FR-Nominal	RR-Nominal	RR-UTLS-1 (old)
Horiz. Abstand	510 km	410 km	275 km
Sweeps/Scan	17	27	18
Scan Nr. 1	68	70	49
Scan Nr. 2	60	66	44
Scan Nr. 3	52	62	39
Scan Nr. 4	47	58	34
Scan Nr. 5	42	54	31
Scan Nr. 6	39	50	28
Scan Nr. 7	36	46	26
Scan Nr. 8	33	43	24
Scan Nr. 9	30	40	22
Scan Nr. 10	27	37	20.5
Scan Nr. 11	24	34	19
Scan Nr. 12	21	31	17.5
Scan Nr. 13	18	29	16
Scan Nr. 14	15	27	14.5
Scan Nr. 15	12	25	13
Scan Nr. 16	9	23	11.5
Scan Nr. 17	6	21	10
Scan Nr. 18		19.5	8.5
Scan Nr. 19		18	
Scan Nr. 20		16.5	
Scan Nr. 21		15	
Scan Nr. 22		13.5	
Scan Nr. 23		12	
Scan Nr. 24		10.5	

Fortsetzung auf nächster Seite

Fortsetzung von vorheriger Seite

Mode	FR-Nominal	RR-Nominal	RR-UTLS-1 (old)
Scan Nr. 25		9	
Scan Nr. 26		7.5	
Scan Nr. 27		6	

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Stefan Versick
Geburtsdatum: 24. Juni 1980
Geburtsort: Heidelberg
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Werdegang:

1986-1990 Pestalozzi Grund- und Hauptschule Baiertal
1990-1999 Gymnasium Wiesloch
Juni 1999 Allgemeine Hochschulreife
Juli 1999 - Juli 2000 Zivildienst
SS 2000 - SS 2006 Studium der Meteorologie
an der Universität Karlsruhe
Juli 2006 Diplom in Meteorologie
Thema: Vergleich verschiedener Messmethoden für
Strahlungskenngrößen des atmosphärischen Aerosols
seit Oktober 2006 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Karlsruhe,
Institut für Meteorologie und Klimaforschung

Danksagung

Zum Schluss möchte ich noch einigen Leuten danken, ohne die das Entstehen dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Ich bedanke mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Herbert Fischer für die Betreuung der Arbeit und sein Interesse an der Arbeit. Bei Herrn PD Dr. Thomas von Clarmann für die Übernahme des Korreferats.

Der Dank für die exzellente Betreuung der Doktorarbeit geht an Thomas Reddmann und Gabrielle Stiller. Für die Durchsicht der Arbeit danke ich Thomas Reddmann, Roland Ruhnke und Gabrielle Stiller.

Großer Dank geht auch an die gesamte Satellitengruppe für die stetigen Diskussionen über die H_2O_2 -Auswertung in und ausserhalb der Gruppenbesprechungen. Gleiches gilt für alle Mitglieder der globalen Modelliergruppe.

Besonderer Dank geht an Udo Grabowski und Hans Seemayer für das am Laufenhalten, bzw. schnell wieder zum laufen bringen, der Rechner, sowie Andrea Linden für die Hilfestellungen in LaTeX.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei der DFG, von der meine Projektstelle innerhalb des CAWSES-Projekts finanziert wurde.

Zahlreiche Anregungen gab es auch aus dem ASF-Freitagseminar, sowie auf zahlreichen internationalen Konferenzen, hier sei vor allem das HEPPA-Meeting erwähnt. Danke an alle Fragesteller und an diejenigen, die die Reisen ermöglicht haben. Hier sei auch besonders Frau Wiessner erwähnt, die bei organisatorischen Dingen immer weiterhelfen konnte.

Ein besonderer Dank geht auch an die Mittagsessensrunde für zahlreiche, auch fachfremde und nicht immer ganz ernste, Diskussionen.

Zu guterletzt möchte ich noch meinen Eltern danken. Ohne sie wäre das Studium und die Promotion gar nicht möglich gewesen. Besonderer Dank geht auch an alle, die mich nach dem Tod meines Vaters wieder aufgepäpelt haben.