



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6928

Zur Fernerkundung der Erdatmosphäre mittels Infrarotspektrometrie: Rekonstruktionstheorie und Anwendung

T. von Clarmann

Institut für Meteorologie und Klimaforschung

November 2003

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6928

Zur Fernerkundung der Erdatmosphäre
mittels Infrarotspektrometrie:
Rekonstruktionstheorie und Anwendung

Thomas von Clarmann

Institut für Meteorologie und Klimaforschung

von der Fakultät für Physik
der Universität Karlsruhe (TH) genehmigte Habilitationsschrift

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
2003

Impressum der Print-Ausgabe:

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

ISSN 0947-8620

Zur Fernerkundung der Erdatmosphäre
mittels Infrarotspektrometrie:
Rekonstruktionstheorie und Anwendung

Thomas von Clarmann

von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte
Habilitationsschrift

Tag der Habilitation: 12. Februar 2003

Gutachter:

Reinhard Beer, Ph. D.
Prof. Dr. Herbert Fischer
Prof. Aaron Goldman, D. Sc.
Prof. Dr. Christoph Kottmeier
Prof. Dr. Klaus Künzi
Prof. Dr. Dirk Offermann

Institut für Meteorologie und Klimaforschung
Universität Karlsruhe, Forschungszentrum Karlsruhe

Vorwort

Mit dem Start des Envisat Umweltforschungssatelliten am 1. März 2002 wird ein neues Kapitel der atmosphärischen Fernerkundung aufgeschlagen: Eine seiner Nutzlasten ist das *Michelson Interferometer für Passive Atmosphärische Sondierung* (MIPAS). Erstmals wird von einer Weltraumplattform aus Horizontsondierung der atmosphärischen Emission mittels eines spektral hochauflösenden *Michelson Interferometers* möglich. Die Vorarbeiten zur Fernerkundung der atmosphärischen Emission mit *Michelson Interferometern* gehen bis in die frühen Achtziger Jahre zurück, und ich hatte das Glück, von Anfang an an der Entwicklung entsprechender Auswertemethoden beteiligt zu sein, und so vielfältige Aspekte dieses Arbeitsbereichs kennenzulernen.

Zu Beginn der atmosphärischen Infrarotspektroskopie steckte die Auswertemethodik noch in den Kinderschuhen. Zwar existierte eine weitgehend geschlossene Darstellung der diesbezüglichen Theorie und deren Anwendung auf die Fernerkundung der Atmosphäre schon seit spätestens 1976 [327]; es sollte jedoch noch über zwei Jahrzehnte dauern, bis die dort publizierten Methoden auch Eingang in die atmosphärische Spektrometrie fanden. In Hinblick auf die damals verfügbaren Rechenkapazitäten war die Theorie ihrer Zeit voraus, und in der Realität musste man sich mit einfachen *ad-hoc*-Methoden der Datenauswertung begnügen. Einhergehend mit der Verfügbarkeit immer leistungsfähigerer Rechner wurde es immer besser möglich, die rigorose Theorie in der Praxis — auch im Kontext spektroskopischer Messungen — unmittelbar umzusetzen. Für heutige Anwender der Auswertemethodik sind die Umwege und Erschwernisse, die sich durch den Zwang zu den *ad-hoc*-Methoden ergeben haben, oft kaum noch nachzuvollziehen. Die vorliegende Arbeit enthält Beispiele aus jeder Phase dieser Entwicklung.

Diese Arbeit enthält vieles, was schon in wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlicht wurde. Es wurde jedoch versucht, nicht einfach diese Veröffentlichungen, die meist ergebnisorientiert waren, hier kurzgefaßt zu reproduzieren, sondern die zu Grunde liegende methodische, insbesondere die rekonstruktionstheoretische Komponente, besonders deutlich herauszuarbeiten. In diesem Sinne war es mein Anliegen, nicht nur Rechenschaft über die Arbeit der vergangenen Jahre abzulegen, sondern auch Neueinsteigern in diesem Forschungsgebiet einen umfassenden Überblick über die Methodik und deren Anwendung zu geben. Dies scheint um so notwendiger, da die Atmosphärenforschung mittels Fernerkundung eine interdisziplinäre Wissenschaft ist, die zwischen Physik, Meteorologie, Chemie und Mathematik angesiedelt ist, und kaum ein Neueinsteiger das Basiswissen aus jedem dieser unterschiedlichen Bereiche mitbringt. Um dem Leser dieser Arbeit unabhängig von seinem wissenschaftlichen Hintergrund das Verständnis dieser Arbeit ohne exzessives Heranziehen von weiterer Literatur zu ermöglichen, wurden die einführenden und allgemeinen Teile dieser Arbeit bewußt ausführlich gehalten.

Fernerkundungsexperimente sind Großexperimente, die nicht von einzelnen Personen allein gehandhabt und ausgewertet werden können; deshalb werden sie in Gruppenarbeit, oftmals sogar in einem internationalen Rahmen, durchgeführt, und zahlreiche Wissenschaftler haben, mittelbar und unmittelbar, zu den Ergebnissen dieser Arbeit beigetragen. Beiträge von Mitarbeitern und Kooperationspartnern sind durch Zitate gekennzeichnet, und wenn es um der Klarheit willen notwendig schien, auch explizit als solche gekennzeichnet. Besonders hervorheben möchte ich die Leistungen derjenigen ehemaligen Mitarbeiter, die ihr Fachwissen

in unsere Arbeit eingebracht hatten, aber gezwungen waren, ihre eigene wissenschaftliche Laufbahn zu beenden, und so die Früchte ihrer Arbeit nicht selbst ernten konnten.

Zusammenfassung

Die Rekonstruktionstheorie der Fernerkundung umfasst die Methodik, mithilfe derer aus indirekten Messungen von entfernter Stelle Informationen über unbekannte Parameter des zu erkundenden Mediums hergeleitet werden. Die Anwendung auf die atmosphärische Infrarotspektrometrie führt zur inversen Lösung der Strahlungsübertragungsgleichung der Atmosphäre. Deren erfolgreiche Inversion hängt ab von (1) einem geeigneten Vorwärtsmodell zur Simulation der atmosphärischen Strahlungsübertragung, (2) einem geeignet definierten Parametervektor, (3) einem optimierten Messvektor, (4) einer angemessen formulierten Zwangsbedingung, und (5) einem stabilen Inversionswerkzeug. Rekonstruktionsschemata für verschiedene Fernerkundungsexperimente werden diskutiert am Beispiel von Spektrometern, die die Emission der Erdatmosphäre in Horizontsondierungsgeometrie messen, und von Emissions- und Absorptionsspektrometern, die unter positiven Elevationswinkeln in beziehungsweise durch die Erdatmosphäre blicken.

Im Bereich der Rekonstruktionstheorie wurden die folgenden Fortschritte erzielt und die folgenden neuen Erkenntnisse erarbeitet:

- Ein Anforderungsprofil für ein optimiertes Strahlungsübertragungsmodell zum Einsatz in Verbindung mit Inversionsprogrammen wurde entwickelt. Dieses Modell vereint Rechengeschwindigkeit und hohe Genauigkeit. Die durch dieses Modell beschriebenen physikalischen Prozesse umfassen alle für die Anwendung atmosphärischer Infrarotspektrometrie wichtigen Phänomene, einschließlich Brechung, Absorption, Emission, Streuung, unter Berücksichtigung von Kopplung von Übergängen und Störung des lokalen thermodynamischen Gleichgewichts.
- Die objektive Auswahl der zur Auswertung zu berücksichtigenden Messpunkte kann zur Reduktion des Rekonstruktionsfehlers und zur Effektivierung des Rekonstruktionsprozesses beitragen. Je mehr Messpunkte berücksichtigt werden, um so mehr Information trägt zur Rekonstruktion der gesuchten Größe bei. Andererseits hängen viele Messwerte von mehr als nur dem einen gesuchten Parameter ab. Unsicherheiten dieser Störparameter können den Rekonstruktionsfehler erhöhen. Der Versuch, diese Störparameter auch aus der Messung zu rekonstruieren, führt oft zu einer unpraktikabel großen Anzahl von Rekonstruktionsparametern. Deshalb wurde eine objektive Methode zur optimierten Auswahl der Messpunkte entwickelt.
- Für Horizontsondierungsmessungen mäßiger spektraler Auflösung wurde gezeigt, dass die direkte Lösung des Inversionsproblems instabil ist, wenn das Höhenprofil der gesuchten atmosphärischen Zustandsgröße mithilfe von Stufenwerten an Stelle von

Schichtmittelwerten diskretisiert wird. Wenn Stufendarstellung bevorzugt wird, ist Regularisierung erforderlich, während die Inversion im Schichtmittelwertmodell in der Regel stabil ist.

- Die Lösbarkeit schlecht gestellter Inversionsprobleme im Rahmen von Rekonstruktionsaufgaben aus der Fernerkundung durch geeignete implizite oder explizite Regularisierungsmaßnahmen wurde demonstriert. Als explizite Regularisierungsmaßnahmen wurden insbesondere glättende Zwangsbedingungen untersucht und für gut befunden. Unter impliziter Regularisierung verstehen wir die Reduktion des Parametervektors durch geschickte Diskretisierung von Höhenprofilen atmosphärischer Parameter.
- Es wurde gezeigt, dass die simultane Auswertung mehrerer Spektren einer Horizontsondierungssequenz der sequentiellen Auswertung keinesfalls immer überlegen ist, wie gemeinhin angenommen wird. Insbesondere im Fall spektral nur mäßig aufgelöster Messungen verschwindet der Vorteil der simultanen Auswertung hinsichtlich der Genauigkeit, und der Rechenzeitvorteil der sequentiellen Auswertung kommt zum Tragen.

Die entwickelte Methodik wurde auf folgende Experimente angewendet:

- Das MIPAS (*Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding*) Ballonexperiment; hierbei handelt es sich um die ersten Horizontsondierungsmessungen mit einem hochauflösenden Emissionsspektrometer im winterlichen Polarwirbel. Hierdurch konnten Vertikalprofile von Spurengasen, die für die Ozonforschung relevant sind, erstmals in der Polarnacht nachgewiesen werden.
- Das MIPAS Flugzeugexperiment; mit dem MIPAS-FT (Flugzeug Transall) Gerät wurden die ersten wissenschaftlich auswertbaren hochaufgelösten spektroskopischen Messungen unter positiven Elevationswinkeln durchgeführt. Dies ermöglichte die Messung von Säulengehalten atmosphärischer Spurengase als Schnitt längs der jeweiligen Flugroute, unabhängig vom Sonnenlicht.
- Das bodengebundene MIPAS Experiment; mit dem MIPAS-LM (Labormodell) Gerät wurden Zeitreihen verschiedener stratosphärischer Spurengase im Polarwinter mittels Absorptionsspektrometrie gemessen. Erstmals wurde die Bedeutung der Variabilität der troposphärischen Anteile zum Gesamtsäulengehalt untersucht.
- Mit hochauflösenden Spektrometern wurden erstmals Zeitreihen stratosphärischer Spurengase auch während der Polarnacht gemessen, indem der Mond als Hintergrundquelle für Absorptionmessungen verwendet wurde.

Die folgenden Erkenntnisse über Prozesse in der Atmosphäre wurden durch Anwendung der Rekonstruktionstheorie auf diese Experimente gewonnen:

- Die herausragende Rolle des "Chlornitrats" als Reservoirgas für reaktive Chlor- und Stickstoffverbindungen in der arktischen winterlichen Stratosphäre wurde erstmals empirisch quantifiziert. Außerdem wurden Erkenntnisse über den zeitlichen Verlauf der wichtigsten Chlorreservoirs während des arktischen Polarwinters gewonnen.

- Das Absinken des arktischen stratosphärischen Polarwirbels wurde bestätigt durch Messungen chemisch langlebiger Substanzen. Dieses Absinken der Luft bewirkt geringe Mischungsverhältnisse organischer Chlorverbindungen auch in der niedrigen Stratosphäre, und damit einen erhöhten Anteil an reaktivem oder in Reservoirgasen gebundenem Chlor.
- Die Lösung von HNO_3 in Partikeln oder Tröpfchen polarer Stratosphärenwolken, sowie Denitrifizierung und Dehydrierung wurden nachgewiesen.
- Es wurde gezeigt, daß die gemessene Konzentration von Distickstoffpentoxid in der nächtlichen Stratosphäre mit dem heutigen Verständnis der chemischen Prozesse in Einklang steht.
- HOCl wurde in der nächtlichen Stratosphäre durch direkte Messung nachgewiesen, und die Konsistenz der Messung zu Modellrechnungen im Rahmen des Messfehlers gezeigt.
- Die Bildung des Chlormonoxid-Dimers in der Nacht wurde indirekt durch Messung niedriger Konzentrationen von molekularem Chlormonoxid bestätigt. Übereinstimmung zu Modellrechnungen wurde im Rahmen der Messgenauigkeit festgestellt.

Nach den wissenschaftlichen Erfolgen der bisherigen infrarotspektroskopischen Fernerkundungsexperimente kommt dieses Messprinzip auch beim MIPAS-ENVISAT Weltraumexperiment der *European Space Agency* (ESA) zur Anwendung. Hierbei handelt es sich um das erste spektral hochauflösende *Michelson* Interferometer, das in Horizontsondierungsgeometrie Infrarot-Emissionsmessungen von einer Weltraumplattform aus durchführen wird. Ein speziell für dieses Experiment entwickeltes Auswertekonzept wird vorgestellt und im Vergleich zu alternativen Auswertestrategien diskutiert. Die Hauptmerkmale unseres Konzeptes sind ein von der Messung unabhängiges Höhengitter zur Darstellung der zu rekonstruierenden Zustandsparameter, der moderate Einsatz von Regularisierung und die optimierte Auswahl der zur Auswertung herangezogenen Messwerte. Diese Strategieüberlegungen mündeten in einem Prozessor zur Datenauswertung, der zahlreiche wissenschaftlich relevante Spezialanwendungen unterstützt, die bei der Rekonstruktion der Vertikalprofile von weit über 30 Spurengasen notwendig sind, insbesondere die Rechnungen außerhalb der Gültigkeitsbereichs des lokalen thermodynamischen Gleichgewichts, die Berücksichtigung von Kopplung von Übergängen, die Simulation des Strahlungsbeitrags von Aerosolen, sowie vielfältige Regularisierungsansätze. In einem Blindtest auf Basis simulierter Messungen hat sich unser Auswerteprozessor bestens bewährt. Aufgrund seiner flexiblen Spezifikation ist er nicht nur auf MIPAS-Daten anwendbar, sondern er unterstützt auch die Auswertung von Daten spektrometrischer Experimente anderer Messgeometrie und spektraler Auflösung.

Remote Sensing of the Earth's Atmosphere by Means of Infrared Spectroscopy: Retrieval Theory and Application (Abstract)

Remote sensing retrieval theory covers the methodology used to infer information on unknown parameters of the object under investigation from indirect remote measurements. Application of infrared spectrometry of the atmosphere leads to the inverse solution of the atmospheric radiative transfer equation. Its successful inversion depends on (1) a suitable forward model for simulation of atmospheric radiative transfer (2) the appropriate definition of the retrieval parameter vector, (3) an optimized vector containing the measurements, (4) the appropriate formulation of a constraint, and (5) a tool for stable numeric inversion. Experiments with limb emission spectrometers as well as uplooking emission and absorption spectrometers serve as examples for discussion of application of relevant retrieval schemes.

With respect to retrieval theory, the following progress is reported and the following findings were gained:

- An optimized radiative transfer model for application within a retrieval program was developed. This model is both accurate and efficient. It includes all radiative processes relevant to application to atmospheric infrared spectrometry, including refraction, absorption, emission, scattering, line-coupling and non-local thermodynamic equilibrium.
- Objective selection of spectral gridpoints used for data analysis reduces the retrieval error and reduces computer resources needed. The more spectral data are considered, the more information is used for the retrieval of the target parameter. This is counterbalanced by the fact that radiance at the considered gridpoints depend on further parameters which may be uncertain and thus contribute to the error budget. Tentative retrieval of all these parameters from the measurement leads to an impracticable large number of unknowns. Therefore, an objective method for an optimized selection of spectral data was developed.
- It was shown that for limb measurements of medium spectral resolution the unconstrained solution of the inverse problem is instable if the vertical profile of the target parameter is represented on a discrete level model instead of a discrete layer model. Regularization is needed for level models, while retrieval of parameters represented by layers typically are stable.
- Solvability of ill-posed inversion problems in the context of remote sensing retrieval problems by implicit or explicit regularization was demonstrated. For explicit regularization in particular a smoothing constraint was investigated and considered useful. Implicit regularization we understand is the reduction of the size of the parameter

vector by appropriate discrete representation of vertical profiles of atmospheric state parameters.

- It was shown that the global fit analysis of a limb sequence of spectra is not at all always superior over sequential onion peeling analysis, as commonly believed. In particular in the case of medium spectral resolution measurements the advantage of global fit with respect to accuracy disappears and the efficiency of onion peeling becomes significant.

Methods developed were applied to the following experiments:

- The MIPAS (*Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding*) balloon-borne instrument; these were the first high spectral resolution limb emission measurements in a winter polar vortex. Vertical profiles of some trace gases relevant to ozone research were retrieved under polar night conditions for the first time.
- The MIPAS aircraft instrument; the MIPAS-ET (Aircraft Transall) instrument recorded the first scientifically useful high resolution spectroscopic measurements under positive elevation angles. These allowed retrieval of zenith column amounts of atmospheric constituents sampled along the flight trajectory independent of solar illumination.
- The ground based MIPAS instrument; The MIPAS-LM (Laboratory model) was used for measurement of time series of various stratospheric trace gases in polar winter by absorption spectrometry. For the first time, the variability of the tropospheric part of the zenith column amount was investigated.
- High resolution spectrometers were used for lunar absorption measurement of time series during polar night.

The following knowledge on processes in the atmosphere was gained by application of retrieval theory on experiments mentioned above:

- The important role of chlorine nitrate as a reservoir for reactive chlorine and nitrogen compounds in the winter arctic stratosphere was quantified for the first time. Furthermore knowledge was gained on the temporal development during polar winter of the most important chlorine reservoirs.
- Subsidence of the arctic polar vortex was confirmed by measurement of long-lived tracers. Downwelling of air masses causes low volume mixing ratios of organic chlorine compounds in the lower stratosphere, along with increased reactive chlorine and chlorine reservoirs.
- Evidence for sequestering of nitric acid in particles or droplets in polar stratospheric clouds as well as denitrification and dehydration was found.
- It was shown that measured concentrations of dinitrogen pentoxide in the nighttime stratosphere are consistent with our knowledge on atmospheric nitrogen chemistry.

- HOCl in the nighttime stratosphere was measured, and consistence of measurements with model calculations were shown to be consistent with in the measurement error margin.
- The formation of the ClO dimer during night was proven indirectly by measurements of low amounts of molecular ClO. Consistence with model calculations was shown within the error bars.

After these successful infrared spectroscopy remote sensing experiments, the measurement principle is also used by the MIPAS-ENVISAT space-borne experiment of the *European Space Agency* (ESA). This is the first high spectral resolution *Michelson* interferometer ever which records limb infrared emission spectra from a space-borne platform. A dedicated analysis strategy for this experiment is presented and discussed with a focus on comparison to alternative analysis strategies. The main features of our concept are the representation of retrieval parameters on an altitude grid which is independent from the tangent altitudes of the measurement, moderate application of regularization, and an optimized selection of measurement gridpoints for analysis. These strategic considerations led to a data processor which supports numerous special applications of scientific relevance which are necessary for the analysis of much more than 30 trace species, in particular calculations for non-local thermodynamic equilibrium conditions, inclusion of line coupling, modeling of aerosol radiative transfer, as well as various options of regularization. In a blind test on the basis of synthetic measurements our data processor proved to be reliable. Due to its flexible specification it is not only applicable to MIPAS data but also supports application to data from spectroscopic experiments of different measurement geometry and spectral resolution.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	i
Zusammenfassung	iii
Abstract	vii
1 Einleitung	1
2 Wissenschaftlicher und technischer Hintergrund	3
2.1 Prozesse in der Stratosphäre	3
2.1.1 Das antarktische Ozonloch	7
2.1.2 Die Ozonchemie der arktischen Stratosphäre	9
2.1.3 Ozonabbau in mittleren Breiten	11
2.1.4 Stratosphärisch-troposphärischer Grenzbereich	11
2.1.5 Der Strahlungshaushalt der Atmosphäre	13
2.2 Passive Fernerkundung	15
2.2.1 Die Frequenzbereiche	15
2.2.2 Messgeometrien	16
2.2.3 Die spektrale Auflösung	18
2.2.4 Fouriertransformations-Infrarotspektrometrie als Werkzeug für atmosphärische Fernerkundung	19
2.3 Die atmosphärische Strahlungsübertragung	26
2.3.1 Die Transmission	26
2.3.2 Das Linienspektrum	27

2.3.3	Die Linienintensität	28
2.3.4	Die Quellfunktion	30
2.3.5	Druckverbreiterung und Dopplerverbreiterung	31
2.3.6	Kopplung von Übergängen	33
2.3.7	Kontinua	34
2.3.8	Streuung	38
3	Rekonstruktionstheorie	41
3.1	Grundlagen	41
3.2	Diagnostik	47
3.2.1	Die analytische Fehlerrechnung	47
3.2.2	Fehlercharakteristik	51
3.2.3	Die Fehlerrechnung auf Basis des Residuenspektrums	52
3.3	Realisierung	54
3.3.1	Das Strahlungsübertragungsmodell	54
3.3.2	Der Parameterraum	56
3.3.3	Der Raum der Messwerte	64
3.3.4	Geeignete Zwangsbedingungen	68
3.3.5	Geeignete Inversionswerkzeuge	71
3.4	Mittelung rekonstruierter Daten	73
3.4.1	Der Einfluss der Nebenbedingung	73
3.4.2	Nichtlineare Inversionsprobleme	75
3.5	Ein verallgemeinertes Verfahren	77
4	. . . und Praxis	81
4.1	MIPAS-B-89	84
4.1.1	Das Experiment	84
4.1.2	Das Rekonstruktionsproblem	84
4.1.3	Ergebnisse	87

4.2	MIPAS-B-90	87
4.2.1	Das Experiment	87
4.2.2	Das Rekonstruktionsproblem	88
4.2.3	Ergebnisse	89
4.3	MIPAS-B-92	90
4.3.1	Das Experiment	90
4.3.2	Das Rekonstruktionsproblem	91
4.3.3	Ergebnisse	95
4.4	MIPAS-B-2	99
4.4.1	Das Experiment	99
4.4.2	Das Rekonstruktionsproblem	99
4.5	MIPAS-FT	106
4.5.1	Das Experiment	106
4.5.2	Das Rekonstruktionsproblem	106
4.5.3	Ergebnisse	107
4.5.4	Das Nachfolgeexperiment MIPAS-STR	107
4.6	MIPAS-LM	109
4.6.1	Das Experiment	109
4.6.2	Das Rekonstruktionsproblem	109
4.6.3	Ergebnisse	111
4.7	Hoch auflösende bodengebundene Spektrometer	112
4.7.1	Das Experiment	112
4.7.2	Aspekte des Rekonstruktionsproblems	112
4.7.3	Ergebnisse	113
4.8	Das MIPAS Satellitenexperiment	114
4.8.1	Das Experiment	114
4.8.2	Das Auswertekonzept	115
4.8.3	Der MIPAS Online-Prozessors	116

4.8.4	Der IMK-Prozessor zur MIPAS-Datenauswertung	120
4.8.5	Die Validierung der Prozessoren	129
4.8.6	Wissenschaftliche Anwendungen von MIPAS	144
5	Ausblick	155
6	Nachwort	159
	Literaturverzeichnis	163
	Symbolverzeichnis	201
	Akronymverzeichnis	207
	Abbildungsverzeichnis	211
	Tabellenverzeichnis	213

*Luft ist eine komische Sache.
Du kannst sie nicht sehen.*

P. J. Crutzen

1. Einleitung

Fernerkundung ist eine geeignete Möglichkeit, sich Information über einen Zustand an einem Ort zu verschaffen, ohne selbst an diesem oft unbequemen und unwirtlichen, jedoch meist schwer zugänglichen Ort verweilen zu müssen oder dort ein Messgerät betreiben zu müssen. Vielmehr liefert die Messung einer Feldgröße an einem Ort Information über eine andere Feldgröße an einem anderen Ort: Ein alltägliches Beispiel für Fernerkundung im weitesten Sinne ist das menschliche Auge, das in der Lage ist, dem Gehirn mitzuteilen, aus welchem Sektor des Gesichtsfeldes wie viel Licht welcher Wellenlänge empfangen wird. Das Gehirn rekonstruiert aus diesen "Messwerten" die Anordnung der betrachteten Objekte. Die "lausige optische Qualität des menschlichen Auges", die schon *Hermann von Helmholtz* bemängelte, wird zumindest für qualitative Anwendungen durch die praxisorientierte Echtzeitnachbereitung der Daten im Gehirn mehr als ausgeglichen. Für die Erkundung der Zusammensetzung der Atmosphäre ist das Auge jedoch denkbar ungeeignet: "Luft ist eine komische Sache. Du kannst sie nicht sehen", stellt Nobelpreisträger *Crutzen* hierzu sehr prägnant fest [98]. Für die alltägliche Anwendung ist die Atmosphäre eher eine Störquelle als ein zu untersuchendes Medium. Infolgedessen hat die Evolution den Spektralbereich, in dem das Auge sensitiv ist, dahin gehend optimiert, dass die empfangene Strahlung die Atmosphäre möglichst ungehindert durchdringt. Nur vergleichsweise wenige atmosphärische Effekte erschließen sich dem Auge:

Das Blau des Himmels und das Gelb der Sonne wird durch *Rayleigh*-Streuung an Molekülen verursacht. Der kurzwellige (blaue) Anteil des Lichtes wird dabei stärker gestreut als der langwellige gelbe und rote. Besonders markant äußert sich dies aufgrund des langen Lichtwegs durch die Atmosphäre bei tief stehender Sonne. Der Farbton des Sonnenuntergangs wird außerdem noch durch die Absorption durch Ozon in der *Chappuis*-Bande bei $0,6 \mu\text{m}$ mitbestimmt. Geringe Absorption von sichtbarem Licht wird außerdem verursacht durch H_2CO , BrO , OClO , NO_3 , NO_2 , sowie das Sauerstoff Dimer $\text{O}_2\text{-O}_2$.

Auch weist die über Lichtbrechung verursachte Abplattung der tief stehenden Sonne auf Dichtegradienten in der Atmosphäre hin. Ferner machen Luftspiegelungen den Zustand der gasförmigen Atmosphäre insofern sichtbar, als dabei an Grenzflächen zwischen Luftschichten verschiedener Dichte die Totalreflexion des Lichtstrahls verursacht wird.

Ansonsten wird die Atmosphäre entweder nur mittelbar gesehen (die Bewegung von Objekten im Wind erlaubt zum Beispiel Rückschlüsse über die Windrichtung und Geschwindigkeit), oder es werden feste oder flüssige Bestandteile der Atmosphäre gesehen, etwa Wolken oder

Aerosole, oder durch solche Teilchen verursachte optische Erscheinungen wie Regenbögen oder Halos.

Um die Zusammensetzung der gasförmigen Atmosphäre vollständig, von Phänomenen wie den oben beschriebenen abgesehen, zu sehen, muss auf andere Spektralbereiche ausgewichen werden: den ultravioletten, den infraroten, den Submillimeterwellen und Mikrowellenbereich.

Strahlungsmessungen in all diesen Spektralbereichen bedürfen eines ausgefeilten Auswerteschemas, um die bestmögliche Rekonstruktion von Informationen über die Atmosphäre zu ermöglichen. An Stelle der subjektiven und intuitiven Nachbereitung der unmittelbaren Messdaten im Gehirn, wie sie für "Messungen" mit dem Auge stattfindet, ist für die wissenschaftliche Anwendung eine weitgehend objektive und quantitative Datenanalyse unabdingbar. Von der Methodik dieser Informationsverwertung, der Rekonstruktionstheorie¹ (engl.: *retrieval theory*) soll diese Arbeit handeln. Um diese Arbeit in einen anwendungsbezogenen Kontext einzubetten, geben wir erst einen kurzen Überblick über physikalische und chemische Zusammenhänge in der Stratosphäre. Dort ist die Verwendung der Fernerkundung besonders adäquat, da direkte Messungen aufwändig, oft prinzipiell unmöglich, jedoch keinesfalls flächendeckend sind. Es folgt eine kurze Einführung in die optische Fernerkundung im Allgemeinen und in die Anwendung der *Fourier*-Spektrometrie² im speziellen. Danach widmen wir uns der Rekonstruktionstheorie und versuchen zu verstehen, wie ein optimales Rekonstruktionsschema konzipiert wird. Schließlich diskutieren wir an Hand zahlreicher Fallbeispiele, wie wir die Rekonstruktionstheorie für verschiedene Anwendungen in die Praxis umgesetzt haben, und was wir dabei über die Atmosphäre, insbesondere die Stratosphäre gelernt haben. Einen besonderen Schwerpunkt bildet die Auswertestrategie, die wir für das Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding (MIPAS) Experiment entwickelt haben.

¹Der Begriff Rekonstruktionstheorie ist nicht sehr etabliert. In der Mathematik spricht man von "Inversionstheorie". In der Atmosphärenwissenschaft ist aber zum Beispiel eine Temperaturinversion nicht etwa der Prozess der Rekonstruktion eines Temperaturprofils aus indirekten Messungen, sondern er beschreibt vielmehr ein Temperaturprofil, das durch mit der Höhe zunehmende Temperaturen gekennzeichnet ist. Auch der Ausdruck "Datenreduktion" stiftet Verwirrung, da Datenreduktion in der Informationstechnologie etwas völlig anderes ist. Aus diesem Dilemma heraus wurde, ausgehend von der Universität Oxford, der Begriff *retrieval theory* als neue Wortschöpfung in diesem Zusammenhang etabliert. Da es im deutschen Sprachgebrauch unseres Wissens keinen äquivalenten Ausdruck gibt, versuchen wir den englischen Begriff durch "Rekonstruktionstheorie" sinngemäß anzunähern.

²Wenngleich sich im englischen Sprachgebrauch der Begriff *spectroscopy* durchgesetzt hat, wollen wir hier von Spektrometrie reden, nachdem es sich um quantitative Messungen handelt.

*Fast alle Projektionen von weiträumigen Umwelt-
veränderungen durch internationale Wissenschaftler,
die weder politisch noch privatwirtschaftlich
gegängelt waren, waren richtig.*

Hartmut Grassl

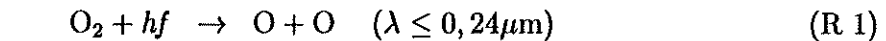
2. Wissenschaftlicher und technischer Hintergrund

2.1 Prozesse in der Stratosphäre

Als Stratosphäre wird das Stockwerk der Atmosphäre zwischen circa 10 und 50 km Höhe bezeichnet. Im Gegensatz zur darunter liegenden Troposphäre, wo die Temperatur aus thermodynamischen Gründen mit der Höhe abnimmt, nimmt man in der unteren Stratosphäre im Allgemeinen ein höhenkonstantes Temperaturprofil an. In der oberen Stratosphäre nimmt die Temperatur mit der Höhe zu. Wichtigste Energiequelle hierfür ist kurzwelliges Sonnenlicht, das durch Ozonmoleküle absorbiert wird, und der Atmosphäre als Wärme zugeführt wird. Oberhalb von etwa 40 km — die genaue Höhe hängt vom jeweiligen Gas und seinen energetischen Zuständen ab — ist die Luftdichte so gering, und infolgedessen die Zeitspanne zwischen zwei intermolekularen Stößen so groß, dass das Gleichgewicht zwischen der kinetischen Energie der Moleküle und ihren Vibrationsenergien zusammenbricht. In noch größeren Höhen gilt das auch für die Rotationsenergie und die elektronische Anregung. Die absorbierte Strahlung wird in diesen Höhen nicht mehr vollständig in Wärme umgewandelt.

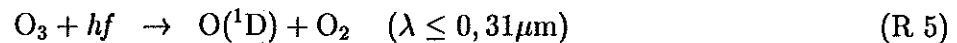
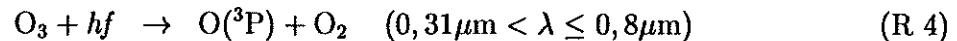
Die Stratosphäre enthält nur etwa ein Viertel der Luftmasse der Atmosphäre. Außerdem fungiert ihre Untergrenze, die Tropopause, als mehr oder weniger wirksame Sperre für konvektive Massentransporte. Dadurch, und weil vorhandenes Wasser ausfriert und sedimentiert, bleibt die Stratosphäre sehr trocken. Aus diesen Gründen sind die Prozesse in der Stratosphäre für das Wettergeschehen auf der Erde von untergeordnetem Einfluss. Ihre größte Bedeutung erlangt die Stratosphäre durch die in ihr ablaufenden photochemischen Prozesse, wobei Ozon (O_3) eine besondere Rolle spielt:

Im so genannten *Chapman-Zyklus* [51] wird molekularer Sauerstoff durch kurzwelliges Licht gespalten. Der entstehende atomare Sauerstoff verbindet sich mit reichlich zur Verfügung stehendem molekularem Sauerstoff zu Ozon. Hierzu ist aus Gründen der Impulserhaltung ein neutraler Stoßpartner M notwendig (R 2).



Hierbei sind h das *Plancksche* Wirkungsquantum, $6,626 \times 10^{34}$ Js und f die Frequenz des dissoziierenden Lichtes.

In einer gegenläufigen Reaktion (R 4) werden von Ozonmolekülen angeregte Sauerstoffatome abgespalten, die sich wiederum zu Sauerstoffmolekülen verbinden. Je nach Wellenlänge des dissoziierenden Lichtes können sich diese im Grundzustand ($\text{O}({}^3\text{P})$) oder in einem angeregten Zustand ($\text{O}({}^1\text{D})$) befinden:



Das $\text{O}({}^1\text{D})$ wandelt seine überschüssige Energie entweder durch Stöße in Wärme um, strahlt sie als *airglow* ab, oder beteiligt sich an Reaktionen, wie der NO-Bildung aus N_2O , der OH-Bildung aus Wasserdampf, oder der Aufspaltung von Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKWs), sofern diese nicht direkt photodissoziiert oder mit Hilfe von OH gespalten werden. Der Großteil des atomaren Sauerstoffs wird jedoch gemäß Reaktion (R2) wieder in Ozon übergeführt. Ein Teil reagiert jedoch mit O_3 und trägt so zu einem der Reaktionskette (R1-3) gegenläufigen Ozonabbau bei:



Gemäß dieses vereinfachenden Modells determinieren die Absolutkonzentration von molekularem Sauerstoff und die Verfügbarkeit von Sonnenstrahlung der jeweiligen Wellenlänge die Gleichgewichtskonzentration des Ozon als Funktion der Höhe in einer statischen Atmosphäre.

Bereits 1974 wiesen *Stolarski* und *Cicerone* darauf hin, dass Chloratome einen katalytischen Abbauprozess der Ozonschicht [370] bewirken können (ClO_x -Zyklus):

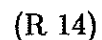


Der Katalysator Chlor wird hierbei nicht verbraucht. *Molina* und *Rowland* erkannten in diesem Zusammenhang die Bedeutung der halogenierten Kohlenwasserstoffe und warnten vor einer möglichen Zerstörung der Ozonschicht auf diesem Wege [276]. Anthropogene halogenierte Kohlenwasserstoffe steuern etwa drei Viertel zum stratosphärischen Gesamtchloregehalt bei. Da die halogenierten Kohlenwasserstoffe einige Jahre brauchen, um in die Stratosphäre zu gelangen, und aufgrund der katalytischen Reaktion nicht verbraucht werden, war sofort klar, dass es sich um ein langfristiges Problem handelt.

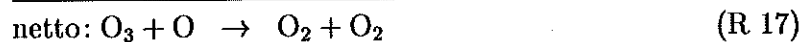
Auch NO und NO₂ können eine katalytische Ozonzerstörung bewirken (NO_x-Zyklus) [213][94], zum Beispiel entsprechend dem folgenden Zyklus:



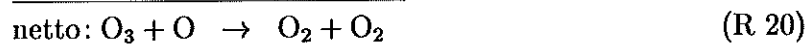
oder modifiziert:



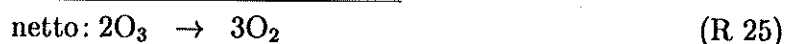
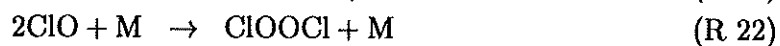
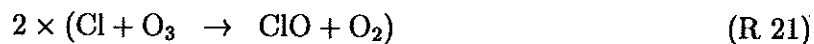
Entsprechendes gilt auch für H [13][180]:



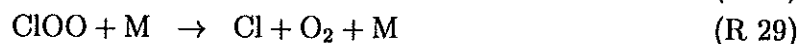
Auch ein Reaktionszyklus für Brom ist relevant [423][9]:



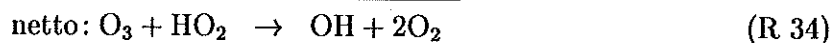
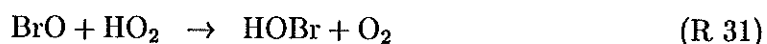
All diese Zyklen laufen gekoppelt ab. Der im Folgenden beschriebene ClO-ClO-Zyklus ist besonders schnell und wirksam, weil er ohne atomaren Sauerstoff auskommt [275]:



Ähnliches gilt für den gekoppelten ClO-BrO-Zyklus [402]:

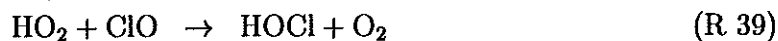
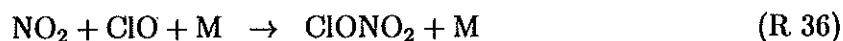


Auch eine Reaktionskette unter Mitwirkung von HO₂, das bei der Methanoxidation entsteht, trägt zur Ozonzerstörung bei:

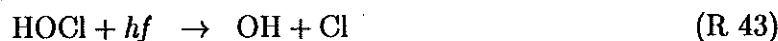
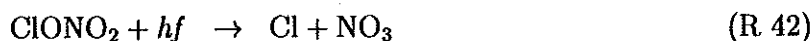
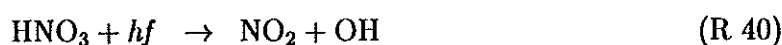


Weitere katalytische Ozonzerstörungszyklen sind in einem Übersichtsartikel von Lary [238] zusammengefasst.

Die bei der Ozonzerstörung wirksamen Katalysatoren können vorübergehend in Reservoirsubstanzen gebunden und so zeitweise für die Ozonzerstörung deaktiviert werden. Die wichtigsten Reservoirgas bildenden Reaktionen sind:



Einige dieser Reservoigase sind nur nachts stabil und werden bei Sonnenlicht mehr (HOCl) oder weniger (HNO₃) schnell photolysiert, zum Beispiel:



Verschiedene Prozesse können die reaktiven Substanzen von den Reservoirsubstanzen wieder abspalten und die Ozonzerstörungskatalysatoren somit reaktivieren. Die Wirksamkeit der Reaktivierungsreaktionen steuert im Allgemeinen den Grad der Zerstörung der Ozonschicht.

Der Abbau des stratosphärischen Ozons ist insofern beunruhigend, als die Wirkung der *Hartley* und *Huggins*-Absorptionsbanden zwischen 0,2 und 0,34 μm gemindert wird, und vermehrt ultraviolette Sonnenstrahlung die untere Atmosphäre und den Erdboden erreichen kann. Dies ist von zweifacher Relevanz: Zum einen wird von einer direkten Organismen schädigenden Wirkung ausgegangen. Zum anderen löst die in tiefere Schichten eindringende Strahlung dort photochemische Prozesse aus und beeinflusst damit chemische Kreisläufe.

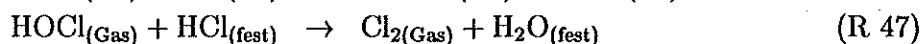
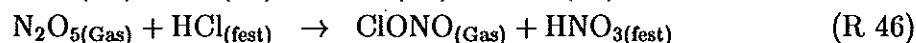
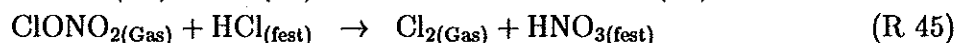
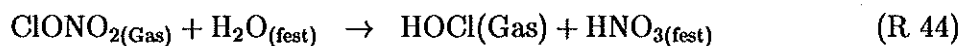
Sowohl die Mischungsverhältnisse von Ozon, wie auch der meisten anderen an der stratosphärischen Ozonchemie beteiligten Spezies können durch Methoden der Fernerkundung, insbesondere im infraroten Spektralbereich, nachgewiesen werden. Neben chemischen Prozessen haben auch Vertikal- und Horizontaltransporte einen maßgeblichen Einfluss auf die lokale Konzentration von Ozon und anderen Spurengasen. Diesen Einfluss von chemisch bewirkten Konzentrationsänderungen zu separieren, ist ein besonderes Problem bei der Interpretation von Spurengasmessungen. Hierfür ist die Messung chemisch weitgehend inerte Substanzen nützlich, deren Konzentrationsverteilungen Rückschlüsse auf Transporte zulässt. Viele solcher "tracer" können mittels der Infrarotspektrometrie nachgewiesen werden [112].

2.1.1 Das antarktische Ozonloch

Im Jahre 1984 publizierte *Chubachi* [55][56] als erster Aufzeichnungen von antarktischen Messungen, die eine temporäre Abnahme des Ozons in der Stratosphäre während der Südwintermonate August bis Oktober zeigte. Auch *Farman* und Kollegen [131] fanden in ihren

Messungen einen signifikanten Ozonabbau und erklärten ihn durch Reaktivierung von Chlor und NO_x aus Reservoirsubstanzen und katalytischen Ozonabbau. Zuerst mag es paradox erscheinen, dass gerade über dem winterlichen Südpol, der weder vom solaren UV-Licht bevorzugt wird, noch nahe an der Quelle der anthropogenen Ozon zerstörenden Substanzen liegt, das ausgeprägteste "Ozonloch" auftritt.

Am Anfang des Südwinters, etwa im Juni, bildet sich über der Antarktis durch diabatisches Absinken ein stratosphärischer Luftwirbel aus, der horizontale Transporte zwischen mittleren Breiten und dem Polargebiet in weiten Höhenbereichen wirksam unterbindet. Mangels Durchmischung mit wärmeren Luftmassen von außerhalb des Wirbels kühlt sich die Luft während des Polarwinters stark ab. Als Folge bilden sich polare Stratosphärenwolken (PSCs) aus Salpetersäuretrihydrat (NAT, PSC-Typ 1) oder Wassereis (PSC-Typ 2). An diesen Teilchen laufen heterogene (= Mehrphasen-) Reaktionen ab, die aus den Reservoirgasen HOCl, Cl_2 und ClONO herauslösen [96][395][348][260], zum Beispiel:



Auch an Sulfataerosolen können heterogene Prozesse ablaufen, die zur Chloraktivierung beitragen. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt vom Aerosoltyp ab.

In der Zeit, in der der Wirbel noch stabil ist, also einen geschlossenen Reaktor bildet, aber schon wieder etwas Sonnenlicht für photochemische Reaktionen vorhanden ist, wird der Ozonabbau in Gang gesetzt: Die Zwischenprodukte HOCl, Cl_2 und ClONO werden photodissoziiert und die katalytischen Reaktionen 21–24 laufen in verstärktem Maße ab, während die Reaktionszyklen 7–18 in der Antarktis eine untergeordnete Rolle spielen. Da der ClO-ClO-Zyklus bei großer Kälte besonders effektiv ist, dominiert er den Ozonabbau in der antarktischen Stratosphäre: Ihm werden etwa 70% des antarktischen Ozonabbaus zugeschrieben [312].

Andererseits binden Eispartikel NO_2 und HNO_3 [96], zum Beispiel gemäß Reaktionen 44–46, oder durch



Der infolgedessen verminderte NO_2 -Gehalt behindert die Bildung des Reservoirgases ClONO₂ gemäß Reaktion 36. Dies führt indirekt zu einer Erhöhung der Konzentrationen der reaktiven Chlor-Substanzen: Chlor kann nicht mehr in Reservoirgase gepuffert werden, sondern steht dem katalytischen Ozonabbau zur Verfügung. Entsprechendes gilt für Brom. Diese vorübergehende Pufferung von NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) in HNO_3 , Denoxifizierung genannt, ist ein besonders typisches Merkmal des antarktischen Ozonabbaus. Wenn große Kälte lange genug andauert, werden die Partikel so groß, dass sie sedimentieren und damit HNO_3 sogar endgültig aus der Stratosphäre entfernt oder zumindest in tiefere Schichten transportiert

wird [129][128][130] [11][339][340]. Dieser Vorgang heißt Denitrifizierung. Ohne diese heterogene Chemie, allein über die katalytischen Zyklen, ist die polare Ozonzerstörung nicht erklärbar.

Wenn kaum noch Ozon vorhanden ist, gerät Reaktion 21 ins Stocken und NO reagiert statt wie in Reaktion 10 folgendermaßen [266][322][309]:



Dies führt zu einem Überschuss an atomaren Cl gegenüber ClO und bewirkt, dass Cl gemäß Reaktion 37 in das Reservoirgas HCl übergeführt wird.

Am Ende des antarktischen Polarwinters, etwa im Oktober oder November, löst sich der Polarwirbel im Zuge einer Erwärmung der Stratosphäre auf, und die ozonarme Luft vermischt sich mit der Luft der mittleren Breiten und bewirkt auch hier verringerte Säulengehalte an Ozon. Aber auch in den Südsommermonaten Januar und Februar bleibt der Ozonsäulengehalt in der südpolaren Stratosphäre etwa 20% unter den Werten wie sie in den Sechziger Jahren gemessen wurden [214][312]. Die reaktiven Substanzen werden in der erwärmten Stratosphäre wieder in Reservoirgasen gebunden.

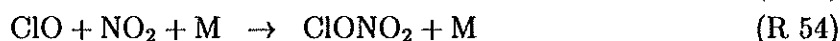
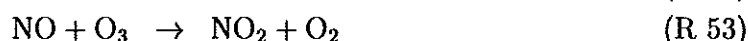
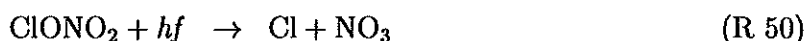
Konzentrationen der meisten in der arktischen Ozonchemie wichtigen Substanzen wurden mittels Fernerkundungsmessungen gemessen. Bodenstationen, Satelliten und Flugzeuge dienten als Messplattformen. Die entscheidende Rolle des ClO bei der Chemie des antarktischen Ozonlochs wurde beispielsweise nachgewiesen durch simultane Messungen von ClO und Ozon. Es wurde dabei eine klare räumliche und zeitliche Korrelation der Ozonzerstörung mit der ClO-Konzentration festgestellt [411]. Schwerpunktmäßig kleinskalige dynamische und chemische Phänomene wurden mit dem CRISTA (Cryogenic Infrared Spectrometers and Telescopes for the Atmosphere) Experiment untersucht, das mit seiner hervorragenden räumlichen Auflösung hierfür besonders geeignet ist [295][175][174].

Wenn die zeitliche und räumliche Ausdehnung des antarktischen Ozonlochs weiter zunimmt, ist nicht auszuschließen, dass sich aufgrund heute unbekannter oder unterbewerteter Wechselwirkungen oder Rückkopplungen die relative Bedeutung der heute verstandenen Prozesse verschiebt, oder heute noch unbekannte Prozesse wichtig werden. Mit dem ENVISAT-Satelliten [126] hat die *European Space Agency* (ESA) am 1. März 2002 eine Messplattform in eine polare Erdumlaufbahn gebracht, die mit Instrumenten bestückt ist, die geeignet sind, derartige Prozesse zu studieren. Ein solches Instrument ist *Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding* (MIPAS), mit dem sich eine Vielzahl der relevanten Spurengase messen lassen. Bei der Konzeption der Auswertestrategie waren wir in großem Maße beteiligt [61][79][80][70][69][76][81][73][114][120][116][156][148][157][153][144][165][166][207][208][195][215][235][246][244][253][269][273][272][246][227][225][226][320][344][355][367][363].

2.1.2 Die Ozonchemie der arktischen Stratosphäre

Die Existenz des antarktischen Ozonlochs führt direkt zu der Frage, ob und in welchem Maße sich derartige Prozesse auch in der Nordpolarregion abspielen können [431]. Auch in der winterlichen arktischen Stratosphäre wurde ein signifikanter Ozonabbau registriert

[425][409][127], wenn auch nicht in dem Maße wie in der Antarktis. Viele der Mechanismen, die die antarktische Ozonzerstörung steuern, sind auch in der Arktis relevant, und manche dieser Prozesse wurden sogar im Zusammenhang mit der arktischen Ozonzerstörung erstmals beschrieben (z.B. [12][339][340]). Aufgrund der geographischen Gegebenheiten ist der arktische Polarwirbel jedoch nicht so kalt, stabil und ortsfest wie sein antarktisches Gegenstück. Transporte durch die Wirbelgrenze sind in der Arktis deswegen häufiger. Aufgrund der höheren Temperatur ist in der arktischen Stratosphäre der ClO-BrO-Zyklus (R 26) wichtiger als in der Antarktis. Die Kondensationstemperatur für Stratosphärenwolken wird viel seltener erreicht, und die heterogene Chemie erreicht nicht die Effektivität wie in der Antarktis. Als Medium für heterogene Reaktionen sind insbesondere in der Arktis ternäre Lösungen (Wasser, Schwefelsäure und Salpetersäure) relevant [391][48][380][103]. Polare Stratosphärenwolken vom Typ 1 werden zwar beobachtet, haben aber nicht die Relevanz wie in der Antarktis. Allerdings kann die aktuelle Temperatur im Bereich von Lee-Wellen hinter Gebirgen lokal deutlich unter die synoptische Temperatur absinken. Chloraktivierung und N₂O₅-Hydrolyse können also durchaus stattfinden, wenn die kritische PSC-Temperatur im synoptischen Maßstab nicht erreicht ist [49][102]. Denitrifizierung wird im Polarwirbel des Nordwinters eher selten festgestellt, allenfalls lokal [410][294][378], und entsprechend werden oft hohe ClONO₂-Mischungsverhältnisse gemessen [74]. Auch der ClONO₂-Zyklus kann zum Ozonabbau beitragen [397]; seine Bedeutung ist jedoch umstritten und hängt maßgeblich davon ab, zu welchen Produkten ClONO₂ mit welcher Wahrscheinlichkeit photolysiert wird:



Im Nordwinter des Jahres 2000 wurden erstmals besonders große Eisteilchen (Durchmesser 10 bis 20 μm) nachgewiesen, die schnell sedimentieren, und genug HNO₃ enthalten, um wirksam zur Denitrifizierung beizutragen [262][281][158].

Der Ozonabbau in der arktischen Stratosphäre ist um so größer, je kälter die Stratosphäre im jeweiligen Polarwinter ist; im Winter 1999/2000 betrug der Ozonverlust in 18 km Höhe etwa 60%.

Beim Zusammenbruch der arktischen Vortex im Frühling ist das Gleichgewicht der Chlorreservoirgase von HCl zu Gunsten von ClONO₂ verschoben. Die Luft des Polarwirbels vermischt sich mit der Luft der mittleren Breiten, und trägt so auch zur langfristigen Abnahme des stratosphärischen Ozons in mittleren Breiten bei.

Im Rahmen der Konzeption, Durchführung, und Unterstützung der Auswertung infrarotspektroskopischer Messungen von O₃, H₂O und HDO, der Reservoir- und Senken-gase HNO₃, ClONO₂, N₂O₅, HCl, HOCl und HF, der Radikale ClO und NO₂, der

Quellgase CH_4 , N_2O , CFC-11, CFC-12, HCFC-22, CF_4 , CCl_4 , und einiger Aerosolparameter konnten wir einen Beitrag zur Erforschung der arktischen Ozonchemie leisten [74][83][88][6][163][421][420][419][288][414][291][372][121]. Auch zu diesem Themenbereich wird das MIPAS-ENVISAT Projekt voraussichtlich einen wertvollen und umfangreichen Datensatz liefern. Im Rahmen der Auswertung dieser Daten wird bei etlichen Forschungsanträgen — teilweise federführend — beteiligt [63][365][118][204][245][248][32].

2.1.3 Ozonabbau in mittleren Breiten

Der Ozonsäulengehalt nimmt in den mittleren Breiten seit 1979 um etwa 7% pro Jahrzehnt ab [312]. Auch hier kann der Ozonabbau durch pure Gasphasenchemie quantitativ nicht erklärt werden. Vielmehr wird den Sulfataerosolen eine bedeutende Rolle zugewiesen, auf deren Oberfläche heterogene Reaktionen ablaufen, wie die Hydrolyse von N_2O_5 und ClONO_2 . Vulkanausbrüche können durch ihre Sulfatinjektionen in die Stratosphäre dort die chemischen Prozesse auch in den mittleren Breiten empfindlich stören, insbesondere in Verbindung mit dem vorhandenen anthropogenen Chlor [349]. Die Bedeutung der *Junge*-Aerosolschicht ist hier offenbar wichtiger als bisher angenommen. Wie in der polaren Ozonchemie aktivieren Reaktionen 44–47 Chlor entweder direkt, oder indem sie NO_x binden.

Eine weitere wichtige Rolle für die Ozonreduktion in mittleren Breiten spielen Transporte, insbesondere in Höhenbereichen unter etwa 16 km. Im Zuge der Auflösung der polaren Vortex vermischt sich die Polarluft mit der Luft mittlerer Breiten. Sowohl ozonarme Luft als auch für die Ozonchemie wichtige Spurenstoffe werden in mittlere Breiten transportiert. Insbesondere dem Transport des Chlorreservoirs ClONO_2 aus der nordpolaren Stratosphäre in mittlere Breiten wird in diesem Zusammenhang eine große Bedeutung beigemessen. Auch zu diesem Thema erhoffen wir uns wertvolle Daten vom MIPAS-ENVISAT Experiment. Die Abnahme des Ozons in mittleren Breiten ist quantitativ noch nicht verstanden, wird jedoch zunehmend mit langfristigen Änderungen der dynamischen Situation in Verbindung gebracht [183].

2.1.4 Stratosphärisch-troposphärischer Grenzbereich

Die Ozonabnahme in der untersten Stratosphäre beruht auf den gleichen chemischen Reaktionen wie die Ozonchemie in der polaren Vortex. Jedoch ist in diesem Bereich mehr Wasserdampf vorhanden, und die Luft in der untersten Stratosphäre ist — von der Polarregion abgesehen — kälter als es den typischen Bedingungen der mittleren Stratosphäre im Polarwirbel entspricht. Bereits bei 205 Kelvin — der genaue Wert ist druckabhängig — beginnt Wasser auszufrieren. Die dadurch häufig auftretenden Teilchen in der festen Phase sind wichtig für heterogene Reaktionen 44–48. Als zusätzliche Quelle für HO_x , das gemäß Reaktionszyklus 15–17 zur Ozonzerstörung beiträgt, kommen organische Substanzen wie H_2CO in Frage.

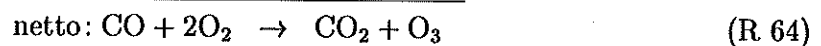
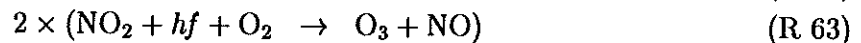
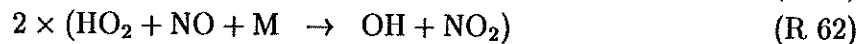
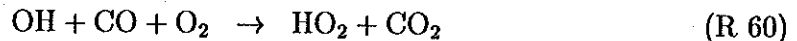
In der oberen Troposphäre wird dagegen eine Zunahme der Ozonkonzentration beobachtet [425]. Es ist noch nicht geklärt, welcher Mechanismus diesem Phänomen zu Grunde liegt. Die Ozonbildung in der verschmutzten, also mit NO angereicherten, freien Troposphäre wird durch die folgende Reaktionskette erklärt:



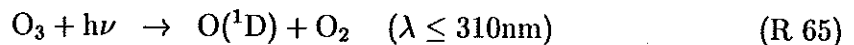
wobei HO_2 aus Methanoxidation entsteht:



Unklar ist, warum nicht ein größerer Anteil des NO_x im Reservoirgas HNO_3 gebunden ist [159][224][297]. Es wird über eine schnelle Rückreaktion spekuliert, die NO_x wieder freisetzt [52]. Möglicherweise spielen auch Aerosole als Medium für heterogene Reaktionen eine Rolle [191]. Auch CO trägt als HO_2 -Quelle zur Ozonbildung bei:



Der Ozonabbau beginnt mit der Ozonphotolyse und benötigt dann Wasserdampf:



Die Verfügbarkeit von UV-B Strahlung und Wasserdampf spielen offenbar eine entscheidenden Rolle für die Ozongleichgewichtsreaktion.

Flugzeuge tragen in der oberen Troposphäre durch NO_x -Emissionen signifikant zum NO_y -Budget (NO_x und seine Reservoirgase) bei [228] und sind außerdem eine Quelle für H_2O , Kondensationskerne und das Aerosol bildende, weil hygroskopische, SO_2 . Dadurch kann die Ozonproduktion in diesem Höhenereich erhöht werden [34]. Außerdem könnten in Bodennähe emittierte Verbindungen wie NO_x , CO, C_2H_6 , C_2H_2 und SO_x konvektiv in die Nähe der Tropopause transportiert werden und zu verstärkter Ozonproduktion beitragen [20].

Um die chemischen Prozesse im Höhenbereich der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre zu verstehen, ist es auch notwendig die Austauschprozesse zwischen Stratosphäre und Troposphäre zu studieren. In letzter Zeit wird die Barrierefunktion der Tropopause vermehrt in Frage gestellt, und auch die Erklärung der Trockenheit der unteren Stratosphäre

durch "Gefriertrocknung" wird zunehmend — zumindest quantitativ — angezweifelt [192]. Bekannte Mechanismen der Austauschprozesse sind Tropopausenbrüche im Bereich zwischen polaren Gebieten und mittleren Breiten [317], absinkende Kaltlufttropfen in der oberen Troposphäre (sog. *cut-off lows*) [209], und tropische Konvektionszonen (so genannte *tropical pipes*) [305]. Wenn sich, wie vermutet, die thermische Struktur im Tropopausenbereich aufgrund der gestörten Ozonchemie ändert, wird das Auswirkungen auf die Transport- und Austauschvorgänge haben, was seinerseits Rückwirkungen auf chemische Prozesse in diesem Bereich haben wird. Wenn sich auch viele der relevanten Substanzen mit Methoden der Fernerkundung, insbesondere im infraroten Spektralbereich, messen lassen, so stellt die Erforschung der Tropopausenregion doch besondere Anforderungen an ein derartiges Experiment. Insbesondere die folgenden Probleme stellen eine besondere Herausforderung dar:

- Viele der zu studierenden Prozesse sind so kleinskalig, dass es fraglich ist, ob die bisher realisierte räumliche Auflösung eines Fernerkundungsexperiments ausreicht.
- Einige der relevanten Gase, wie O_3 und HNO_3 besitzen ein Konzentrationsmaximum in der Stratosphäre, das je nach Messgeometrie das Signal aus dem Tropopausenbereich maskiert.
- Das Signal von Wolken und Wasserdampf tendiert dazu, die Signale von anderen Spezies zu überdecken.

Allerdings ist der Bereich der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre auch für *in situ* Messungen nicht optimal zugänglich. Um zu prüfen, welche Fernerkundungsmethoden am geeignetsten für die beschriebene Problemstellung sind, waren wir in eine internationale Studie der ESA zu diesem Thema involviert [217].

2.1.5 Der Strahlungshaushalt der Atmosphäre

Auf die Bedeutung der Ozonschicht auf die Temperaturverteilung in der Stratosphäre wurde bereits in Kapitel 2.1 hingewiesen. Die Strahlungsbilanz der Atmosphäre wird im Wesentlichen geprägt durch die Absorption solarer ultravioletter Strahlung durch O_3 , sowie durch Absorption und Emission terrestrischer Strahlung durch die infraroten Banden von CO_2 , O_3 und H_2O [315]. Die Re-emission infraroter Strahlung durch die Atmosphäre reguliert den so genannten Treibhauseffekt.

Die Wechselwirkungen zwischen Ozonabbau und Klima sind vielfältig [312]:

- Die anthropogene Komponente des Treibhauseffekts beschreibt die Wirkung der Zunahme von Spurengasen mit Infrarotbanden (insbesondere CO_2 , CH_4 , N_2O , CFCs) auf das Klima auf der Erde. Durch die Erhöhung der Konzentrationen der Treibhausgase verschiebt sich das effektive Emissionsniveau des Gesamtsystems Erde-Atmosphäre in höhere und damit kältere Schichten. Gemäß der *Planck*-Funktion reduziert sich die Gesamtabstrahlung an Energie, bis durch verstärkte Abstrahlung der erwärmten Luft ein neues Strahlungsgleichgewicht erreicht wird. Die aufgrund zunehmender Emissivität verstärkte Abstrahlung der Stratosphäre führt zu ihrer Abkühlung. Wie wir in

den Kapiteln 2.1.1 und 2.1.2 gesehen haben, wird Ozon um so effektiver abgebaut, je kälter die Atmosphäre ist. Der Treibhauseffekt kann so die Ozonzerstörung weiter verschlimmern, selbst für den Fall rückläufiger Chlorkonzentrationen.

- Umgekehrt ist eine sonnenbeschienene ozonreiche Atmosphäre wärmer als eine ozonarme, da sie solare ultraviolette Strahlung besser absorbieren kann. Eine Abnahme der Stratosphärentemperatur wird beobachtet und diesem Mechanismus zugeschrieben [425].
- Da Ozon selbst ein sogenanntes Treibhausgas ist, kann der Ozonabbau die Erwärmung durch anthropogene Treibhausgase teilkompensieren [100].
- Die bei reduziertem Ozongehalt weiter in die Atmosphäre eindringende ultraviolette Strahlung kann das Treibhausgas CH_4 photodissoziieren [252].
- Außerdem kann diese ultraviolette Strahlung in einer photochemischen Reaktion aus Wasserdampf und Ozon OH-Radikale bilden, die Schwefeldioxid in Schwefelsäure umwandeln. Diese dient als Kondensationskern für Wolken, die die Erdatbede erhöhen [396].
- Durch die Schädigung vom Phytoplankton durch ultraviolette Strahlung wird die Photosynthese und damit das CO_2 -Aufnahmevermögen der Meere reduziert.

Die Problematik um die Zunahme anthropogener Treibhausgase involviert auch die Mesosphäre: Da die Energiebilanz der Mesosphäre weitestgehend von CO_2 -Emissionen in der $15\text{-}\mu\text{m}$ -Bande gesteuert wird, ist im Zuge der globalen Klimaänderungen mit einer massiven Abkühlung in diesem Höhenbereich zu rechnen. Oxidation des Treibhausgases CH_4 zu Wasser könnte die beobachtete Zunahme sogenannter "leuchtender Nachtwolken"¹ erklären [383]. Wenn Methan die einzige Quelle für mesosphärisches Wasser ist, lassen sich weder die hohen Wasserkonzentrationen noch die möglicherweise dadurch verursachten niedrigen Ozonkonzentrationen im unteren Mesosphärenbereich erklären [97][379][95].

Das MIPAS-ENVISAT Experiment soll mit seinen simultanen mesosphärischen Messungen der Emissionen von CO_2 , O_3 , H_2O , NO_2 , CH_4 und möglicherweise auch OH einen vertieften Einblick in die Energiebilanz und Chemie der Mesosphäre ermöglichen [336].

¹Die Übersetzung "nachtleuchtende Wolken" für das englische Wort *noctilucent clouds* wäre instruktiver, hat sich jedoch in der deutschen Sprache nicht durchgesetzt. Diese Art Wolken besteht nicht nur nachts. Sie sind aber nur zu sehen, wenn das durch sie reflektierte Sonnenlicht nicht durch direktes Sonnenlicht oder Dämmerungslicht maskiert wird. Um den nötigen Helligkeitskontrast zu erreichen, muss die Sonne also so tief stehen, dass ihre Strahlen die leuchtende Nachtwolke gerade noch erreichen, während tiefere Teile der Atmosphäre bereits abgeschattet sind.

2.2 Passive Fernerkundung

Passive Fernerkundung verwendet nur natürliche Signalquellen, und grenzt sich so von den so genannten aktiven Fernerkundungsmethoden ab, bei denen eine anthropogene Strahlungsquelle, zum Beispiel ein *Laser*, zum Messsystem gehört. Wir beschränken uns hier auf die Diskussion passiver Fernerkundungsmethoden, bei denen elektromagnetische Wellen die Informationsträger sind, selbst wenn der Rekonstruktionsformalismus, der im Kapitel 3 diskutiert wird, allgemeinere Gültigkeit hat.

2.2.1 Die Frequenzbereiche

Wie wir weiter oben gesehen haben, ist die Strahlung im sichtbaren Spektralbereich zur Fernerkundung atmosphärischer Spurengase nur eingeschränkt geeignet. Nur O_3 , H_2O und NO_2 , ferner $OCIO$ und BrO , haben hier nennenswerte Absorptionsbanden. Deshalb wird meist auf andere Spektralbereiche ausgewichen, oder Messungen im sichtbaren Spektralbereich werden durch Messungen in anderen Spektralbereichen ergänzt.

Strahlung im ultravioletten Spektralbereich wird besonders durch Streuprozesse, sowie durch Absorptionsbanden insbesondere von Ozon beeinflusst. Die *Hartley*-Banden zwischen 0,2 und 0,3 μm und die *Huggins*-Bande bei 0,34 μm verdienen in diesem Zusammenhang besondere Erwähnung. Das *Dobson*-Spektrometer [37] misst zum Beispiel Sonnenstrahlung in zwei ultravioletten Spektralbereichen unterschiedlicher Ozon-Absorption. Aus dem Intensitätsverhältnis kann die Säulendichte des Ozons abgeleitet werden. Wird als Lichtquelle statt der direkten Sonne ihr Streulicht aus dem Zenith verwendet, können außerdem mittels der so genannten Umkehrmethode auch Vertikalprofile der Ozonkonzentration rekonstruiert werden. Seit 1970 werden BUV (*backscatter ultraviolet*) Geräte auch auf Satelliten (erstmalig Nimbus 4) zur Ozonmessung eingesetzt. Auch O_2 und N_2 haben ultraviolette Banden. Häufig werden Messungen im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich kombiniert durchgeführt, so zum Beispiel beim Global Ozone Monitoring Experiment (GOME) [41].

Im nahen und mittleren infraroten Spektralbereich zwischen 0,8 und etwa 40 μm (250 bis 12500 cm^{-1}) hinterlassen Moleküle mit variablem elektrischen Dipolmoment mit ihrem Vibrations-Rotations-Spektrum ihren Fingerabdruck, während die Hauptbestandteile der Atmosphäre, N_2 und O_2 , in diesem Spektralbereich, von Quadrupolübergängen und stoßinduzierten Banden abgesehen, transparent sind. Dadurch erweist sich der infrarote Spektralbereich als besonders geeignet für die Fernerkundung von Spurengasen wie H_2O , O_3 , CH_4 , N_2O , HNO_3 , CO , NO , N_2O , $ClONO_2$, N_2O_5 , HCl , HF , SF_6 , COF_2 , C_2H_2 , C_2H_6 , $HOCl$, FCKWs und anderen. Da das Maximum der *Planck*-Funktion bei atmosphärischen Temperaturen im mittleren Infrarot liegt, sind dort nicht nur Messungen atmosphärischer Absorption, sondern auch ihrer Emission bei ausreichender Signalstärke möglich. Hauptvorteil der Emissionsmessungen ist die Unabhängigkeit von der Sonne als Hintergrundstrahler. Dadurch werden Messungen in der Nacht und im polaren Winter möglich. Aufgrund niedriger Werte der *Planck*-Funktion ist im nahen Infrarot zwischen 0,8 und 3 μm (3333 bis 12500 cm^{-1}) keine Emissionsspektrometrie thermischer Strahlung möglich. Der Anwendungsbereich von atmosphärischen Emissionsmessungen beschränkt sich hier auf Resonanzfluoreszenzbanden.

Im fernen Infrarot jenseits $40 \mu\text{m}$ (250 cm^{-1}) und im Submillimeterbereich (Wellenzahlen kleiner als 10 cm^{-1}) werden Spektrallinien durch Rotationsbanden leichter Moleküle mit permanentem Dipolmoment verursacht. Auch diese Spektralbereiche sind für die Fernerkundung einer Vielzahl atmosphärischer Spurengase geeignet, insbesondere H_2O , O_3 , OH , CO , HCl , HF , HBr , N_2O , HCN , HOCl , HO_2 , HNO_3 , und ClO . Zusätzlich ist hier auch molekularer Sauerstoff detektierbar. Zwar besitzt dieses Molekül kein permanentes elektrisches Dipolmoment, jedoch sind aufgrund der hohen Sauerstoffkonzentration auch die an sich schwachen Linien seines magnetischen Dipolmoments relevant. Auch der $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{P}_0$ Übergang des atomaren Sauerstoffs ist detektierbar. Es ist offensichtlich, dass Messungen in diesem Spektralbereich eine ideale Ergänzung zu Infrarotmessungen darstellen, da mit der Kombination beider Methoden praktisch die gesamte Palette für die chemischen Prozesse relevanter Spezies abgedeckt werden.

Auch das Mikrowellenspektrum in Wellenlängenbereichen größer 1 mm (Wellenzahlen kleiner 10 cm^{-1} , Frequenzen kleiner ca. 300 GHz) wird durch Rotationsbanden gebildet. Die wichtigsten Gase mit Banden in diesem Bereich sind H_2O , O_3 , H_2O_2 , ClO und HNO_3 . Hauptvorteil dieses Spektralbereichs ist, daß Wolken für Mikrowellen vergleichsweise transparent sind. Auch in diesem Wellenlängenbereich wird mit Emissionsspektrometrie gearbeitet.

2.2.2 Messgeometrien

2.2.2.1 Die Horizontsondierung

Bei der Horizontsondierung wird die Atmosphäre von einer hoch fliegenden Messplattform (Stratosphärenballon, Stratosphärenflugzeug, Satellit) unter verschiedenen negativen Elevationswinkeln α_n abgetastet (Abb. 1). Die Höhenauflösung des Experiments ist primär durch die Messgeometrie gegeben. Da der Hauptteil des gemessenen Signals aus dem Bereich der Tangentenhöhe $z_{tan,n}$ stammt, führen die Messungen unter verschiedenen Elevationswinkeln unmittelbar zu einem Vertikalprofil der gesuchten Zustandsgröße, sofern die Atmosphäre im entsprechenden Spektralbereich nicht optisch dicht ist, als horizontal homogen angenommen werden kann, und ihren Zustand während der Zeit der Messung nicht ändert.

Horizontsondierungsmessungen sind im Absorptions- und Emissionsmodus üblich. Bei Absorptionsmessungen ist die Messgeometrie durch die Beobachterposition und die Position der auf- oder untergehenden Sonne determiniert. Anstelle der Sonne können auch der Mond oder Sterne als Hintergrundstrahler dienen. Solche Messungen werden auch Okkultationsmessungen genannt. Bei der Emissionsmessung hat der Experimentator die Freiheit, die Messgeometrie nach seinem wissenschaftlichen Interesse zu wählen. Da die Wegstrecken des Lichtstrahls in der Atmosphäre sehr lang sind (bis zu ca. 2200 km für den Bereich unter 100 km Höhe bei einer Tangentenhöhe von 8 km) ist die Horizontsondierung auch sensitiv auf niedrig konzentrierte Spezies. Das größte technische Problem bei der Horizontsondierung ist die Notwendigkeit der genauen Kenntnis des Elevationswinkels. Das gemessene Signal hängt sehr stark von α_n ab, und diese Größe ist nicht immer hinreichend genau bekannt.

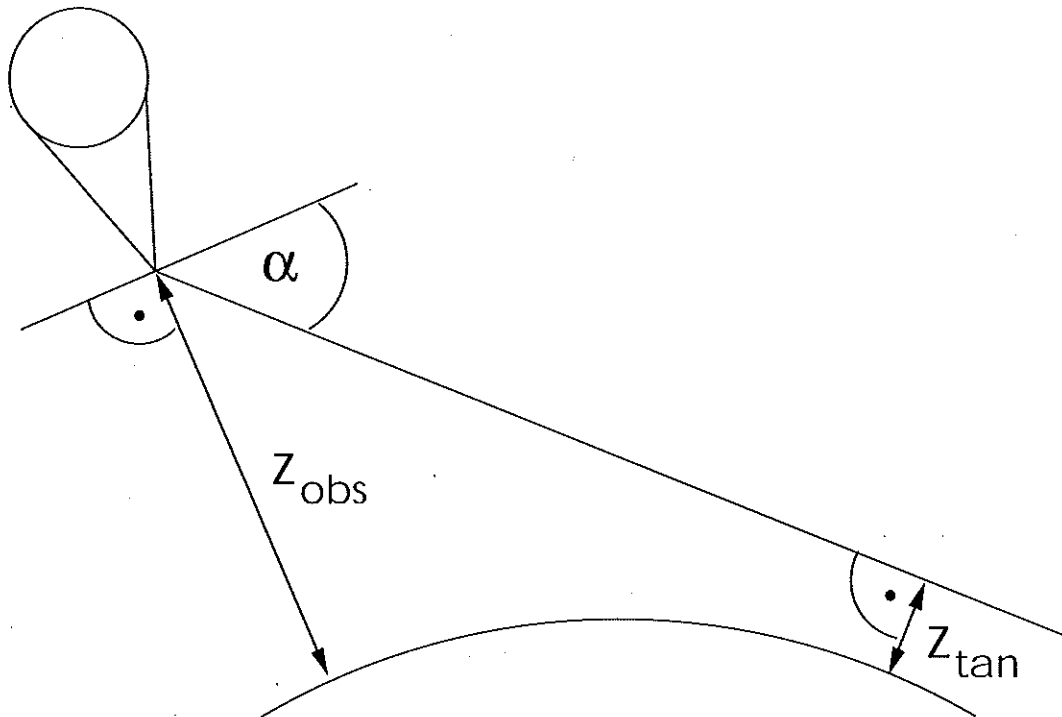


Abbildung 1: Die geometrischen Verhältnisse bei der Horizontsondierung. Durch Variation des Elevationswinkels α werden von der Beobachterhöhe z_{obs} Spektren bei verschiedenen Tangenzhöhen z_{tan} gemessen.

2.2.2.2 Die Aufwärtsbeobachtung

Von einem bodengebundenem Messgerät wird die längs eines durch einen positiven Elevationswinkel bestimmten Sehstrahls einfallende Strahlung gemessen. Im Gegensatz zur Horizontsondierung durchläuft der Sehstrahl unabhängig vom Elevationswinkel immer alle Höhenbereiche der Atmosphäre. Somit impliziert die Messgeometrie unmittelbar keine Höhengauflösung. Allerdings ändern sich mit der Variation des Elevationswinkels die relativen Beiträge der Höhenbereiche zum Gesamtsignal. Bei hoch auflösenden spektralen Messungen enthält auch die Form der gemessenen Spektrallinien Information über die Höhenverteilung des absorbierenden oder emittierenden Gases (siehe Kapitel 2.3.5). Um störende Einflüsse der unteren Atmosphäre — insbesondere durch Wasserdampf — zu minimieren, wird das Messgerät oft erhöht positioniert, etwa in einer Bergstation oder einem Flugzeug.

2.2.2.3 Die Nadirsondierung

Bei der Nadirsondierung blickt das Messgerät von erhöhter Position (Flugzeug, Satellit) in Richtung Erdboden. Dadurch ist die horizontale Auflösung hervorragend, während die Vertikalaufklärung in der Regel reduziert ist und nicht geometrisch gegeben ist, sondern nur durch die Frequenzabhängigkeit der Sensitivität der gemessenen Signale auf atmosphärische Zustandsparameter in bestimmten Höhen. Die Nadirsondierung ist die einzige Geometrie, bei der die Emissivität des Bodens eine Rolle spielt: Vom Boden ausgestrahlte und vom Boden reflektierte Strahlung sind bei der Auswertung zu beachten (siehe Kapitel 3).

2.2.3 Die spektrale Auflösung

Eine besondere Bedeutung bei der Bewertung von Fernerkundungsinstrumenten für den infraroten Spektralbereich kommt der spektralen Auflösung zu. Mit Filtrerradiometern, wie man sie zum Beispiel beim LIMS (*Limb Infrared Monitor of the Stratosphere*) Experiment [335] auf dem Nimbus 7 Satelliten verwendet hat, wurden Strahldichten in verschiedenen spektralen Kanälen von etwa 30 bis 150 cm^{-1} spektraler Überdeckung gemessen. Die Kanäle waren so gewählt, dass sie jeweils ein Bandensystem des interessierenden Gases, oder mindestens einen großen Teil davon, abdeckten. Gase, die weiträumig das Infrarotspektrum dominieren (NO_2 , H_2O , O_3 , HNO_3 , CO_2 ²) konnten analysiert werden. Viele Moleküle, die nur einzelne Spektrallinien in einem Wald von Linien anderer Gase aufweisen, konnten nicht detektiert werden.

Das Gaskorrelationsradiometer [347] bedient sich einer eleganten Methode, nur das Signal interessierender Spektrallinien zu messen. Als Filter wird eine Küvette benutzt, die mit einer bekannten Menge des zu messenden Gases gefüllt ist. Der Vergleich des gefilterten atmosphärischen Signals mit dem Signal, das nur durch eine leere Küvette modifiziert wird, liefert Information über die Gaskonzentration in der Atmosphäre. Eine Verfeinerung dieses Ansatzes basiert auf Druckmodulation in der Gaszelle [382]. Diese Technik wurde zum Beispiel im SAMS (*Stratospheric and Mesospheric Sounder*) Experiment [105] und seinem Nachfolger, ISAMS (*Improved Stratospheric and Mesospheric Sounder*) [381] verwendet. Die typische Auflösung von SAMS liegt bei etwa $0,01\text{ cm}^{-1}$. Auch beim MOPITT-Instrument (*Measurement of Pollution in the Troposphere*)[106] handelt es sich um ein Gaskorrelationsradiometer, das neben druckmodulierten Küvetten auch so genannte längenmodulierte Zellen [104] verwendet, bei denen der optische Weg des Lichtes durch die Küvette während der Messung verändert wird. Gaskorrelationsradiometrie gestattet jedoch keine mehrdimensionale Messung atmosphärischer Spektren, sondern nur die integrale Messung der jeweiligen Differenzspektren.

Gitterspektrometer erzielen eine spektrale Auflösung von etwa 1 cm^{-1} . Das genügt, um gut separierte Spektrallinien oder Q-Zweige aufzulösen und erhöht die Anzahl simultan messbarer Substanzen beträchtlich. Kleine oder nahe beieinander liegende Linien werden jedoch zu einem Mischsignal verschmiert. Beim CRISTA (*Cryogenic Infrared Spectrometers and Telescope for the Atmosphere*) Experiment [295][321][296] wurde die spektrale Auflösung bewusst auf Werte der obengenannten Größenordnung reduziert, um bei guter Signalstärke dennoch eine hohe Messfrequenz und damit auch bei Messungen aus einer Erdumlaufbahn eine gute räumliche Auflösung zu erreichen.

Das CLAES *Cryogenic Limb Array Etalon Spectrometer* Gerät [326] ist ein *Fabry-Perot*-Spektrometer und erreicht eine spektrale Auflösung von $0,18\text{ cm}^{-1}$. Es wurde erfolgreich auf dem UARS (*Upper Atmosphere Research Satellite*) eingesetzt. Aus Gründen der Zeitersparnis wurde bei diesem Gerät im operationellen Betrieb nicht das gesamte Spektrum schrittweise abgetastet, sondern es wurden nur spektrale Strahldichten an ausgewählten Frequenzstützstellen gemessen.

²Hier interessiert nicht CO_2 , da dessen Höhenprofil bekannt und bis etwa 80 km höhenkonstant ist. Vielmehr kann aus dem Signal der CO_2 -Bande die Temperatur im Bereich der Tangentenhöhen hergeleitet werden.

Durch die *Fourier*-Spektrometrie mit *Michelson*-Interferometern [265] wurde es möglich, breite Spektralbereiche gleichzeitig zu messen und dabei einzelne Spektrallinien zu separieren. Die meisten im Infrarot absorbierenden oder emittierenden Gase wurden damit detektierbar, sofern das Signal hinreichend stark ist, und nicht starke Signale anderer Gase die Signatur der gesuchten Linie überdecken. Durch die weitere Verbesserung der spektralen Auflösung zu Werten um $0,0025\text{ cm}^{-1}$ wurde die Form der einzelnen Spektrallinien immer besser sichtbar. Da diese Information über die Höhenverteilung von Spurengasen enthält (siehe Kapitel 2.3.5) ist dies auch für die Auswertung relevant.

Abbildung 2 zeigt den Ausschnitt des atmosphärischen Infrarotspektrums im Wellenzahlbereich von $778\text{--}782\text{ cm}^{-1}$ in Abhängigkeit von der spektralen Auflösung, um deren Auswirkung auf den Informationsgehalt der Messung zu verdeutlichen. Bilder a bis e zeigen, wie die Separierbarkeit von Linien einzelner Gase mit zunehmender spektraler Auflösung besser wird. Bei Bild a, das vom Informationsgehalt einer Radiometermessung entspricht, kann nur das Gesamtsignal aller im betrachteten Spektralbereich emittierenden Gase gesehen werden; eine Zuordnung des Signals auf Einzelkomponenten ist nicht möglich. Das Signal der Auflösung $1,0\text{ cm}^{-1}$ zeigt zwar spektrale Struktur; die Unterscheidung von Spektrallinien verschiedener Gase ist dennoch nicht möglich. Bei der Auflösung von $0,18\text{ cm}^{-1}$ können einzelne Spektrallinien aufgelöst werden, zum Beispiel die starke CO_2 Linie bei $781,15\text{ cm}^{-1}$; eng beieinanderliegende Linien, zum Beispiel die O_3 -Linien bei $780,3$ und $780,5\text{ cm}^{-1}$ werden zu einer Linie verschmiert, sind jedoch gut vom Signal anderer Gase zu separieren. Die spektrale Linienform ist hier noch durch die Gerätefunktion dominiert, und die Druckverbreiterung (Kapitel 2.3.5) der Linien ist nicht zu sehen. Die Auflösung von $0,05\text{ cm}^{-1}$ (Abbildung d) erlaubt eine fast perfekte Separation der Spektrallinien. Die Linienform ist jedoch weiterhin über weite Bereiche durch die Gerätefunktion dominiert. Nur im Sockelbereich der Linien ist Druckverbreiterung zu erahnen. Eine weitere Verbesserung ist im Absorptionsspektrum der Auflösung $0,01\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen (Abbildung e). Bezüglich der Separierbarkeit der Signale wird der Vorteil der nochmals erhöhten Auflösung ($0,0025\text{ cm}^{-1}$) bei der bodengebundenen Absorptionsspektrometrie durch die stärkere Druckverbreiterung der Linien troposphärischer Gase teilweise zunichte gemacht. Deutlich erhöht ist jedoch der Informationsgehalt der druckverbreiterten Linienflügel bezüglich der Höhenverteilung der Spurengase.

2.2.4 Fouriertransformations-Infrarotspektrometrie als Werkzeug für atmosphärische Fernerkundung

2.2.4.1 Ein Überblick über gängige Methoden

Atmosphärische Fernerkundung im mittleren infraroten Spektralbereich, insbesondere mit *Fourier*-Spektrometern wird im Absorptions- und Emissionsmodus, und in allen drei oben diskutierten Geometrien betrieben. Erstmals wurde bereits 1969 auf dem Nimbus 3 Satelliten ein *Michelson*-Interferometer zur Erdbeobachtung aus dem Weltraum eingesetzt. Das *Infrared Interferometer Spectrometer* (IRIS) hatte eine spektrale Auflösung von 5 cm^{-1} . Die in Nadirblickrichtung gemessenen Spektren ließen immerhin die Banden von CO , CH_4 , N_2O , O_3 , CO_2 , HDO und H_2O erkennen und separieren [181]. Die Nadirsondierung der Atmosphäre ist immer eine Mischform aus Absorptions- und Emissionsspektrometrie, da die Erde

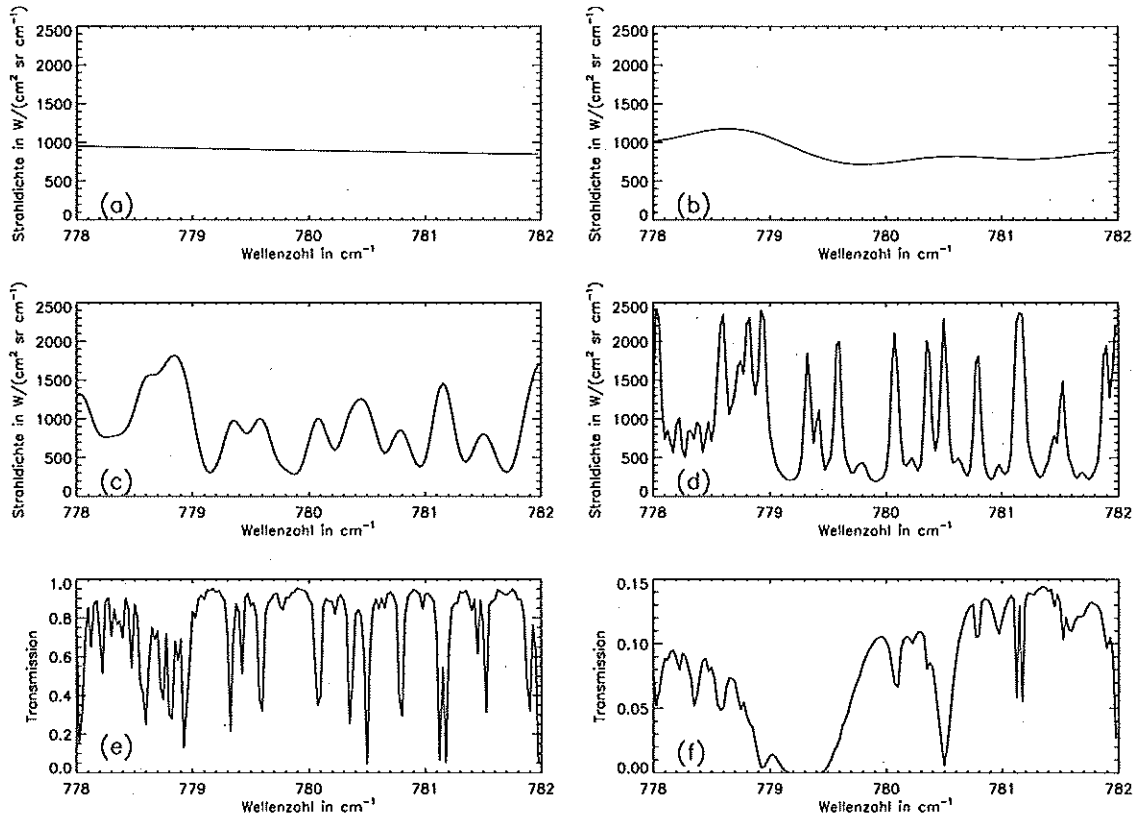


Abbildung 2: Atmosphärische Spektren bei verschiedenen spektralen Auflösungen. Abbildung (a) repräsentiert die Messung eines Filtrerradiometers, das die Strahlung nur als integralen Wert messen kann. Abbildungen (b), (c) und (d) zeigen simulierte Emissionsmessungen der spektralen Auflösung von 1 cm^{-1} , $0,18\text{ cm}^{-1}$, und $0,05\text{ cm}^{-1}$, wie sie vom CRISTA [321][295], CLAES [326], und MIPAS [123] Experiment in Horizontsondierung für eine Tangentenhöhe von 15 km gemessen werden. Abbildung (e) zeigt ein Okkultationsspektrum der Auflösung $0,01\text{ cm}^{-1}$ zur Tangentenhöhe 15 km, wie es das ATMOS Instrument [133][178] messen würde. Ein vom Boden aus gemessenes Absorptionsspektrum zu einem Elevationswinkel von 5° und einer spektralen Auflösung von $0,0025\text{ cm}^{-1}$ wird in Abbildung (f) gezeigt. Absorptionsspektren solcher Auflösung werden zum Beispiel von der alpinen Forschungsstation am Jungfrauoch in den Berner Alpen seit 1984 gemessen [429].

als Hintergrundstrahler und die Atmosphäre eine ähnliche Temperatur haben. Zusätzlich wird bei kürzeren Wellenlängen auch am Boden reflektierte solare Strahlung gesehen. Das *Tropospheric Emission Spectrometer* (TES) Gerät ist derart konzipiert dass es zusätzlich zur Horizontsondierung auch Nadirsondierung ermöglichen soll [16]. Sein Einsatz ist auf polar umlaufenden Satelliten vorgesehen.

Die individuelle Auswertung von Spektrallinien aller Gase, die im Bereich von 600 bis 4700 cm^{-1} separierbare und hinreichend starke Signaturen haben, ermöglichte das ATMOS (*Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy*) Instrument [133][178]. Mit diesem besonders er-

folgreichen Experiment, bei dem die atmosphärische Absorption von Sonnenlicht unter Horizontsondierungsgeometrie gemessen wurde, wurden zahlreiche atmosphärische Spurenstoffe erstmals detektiert. ATMOS wurde seit 1985 im Rahmen von *Spacelab* und *Space Shuttle* Flügen eingesetzt. Emissionsspektrometrie im mittleren Infrarot in Horizontsondierung wurde durch das Ballonexperiment SIRIS etabliert [35]. Viele erfolgreiche Flüge hatte das MIPAS Ballonexperiment [290], für das wir die Strategie und Werkzeuge zur Rekonstruktion der atmosphärischen Parameter entwickelt [58][60] und erfolgreich zur Anwendung gebracht haben [85][74][83][88]. Auch das MIPAS-Gerät, das von der ESA als Nutzlast für ENVISAT gebaut wird, basiert auf dem Prinzip der Horizontemissionsspektrometrie [135][123][136][139]. Um eine befriedigende Signalempfindlichkeit zu erreichen, werden Emissionsspektrometer auf ca. 200 Kelvin, die Detektoren auf etwa 70 Kelvin gekühlt. MIPAS ist das erste gekühlte *Fourier*-Transformationspektrometer auf einer Weltraumplattform.

Bodengebundene Absorptionsspektrometrie hat eine vergleichsweise lange Tradition: Besonders bemerkenswert sind die langen Zeitreihen von Spurengasen, die seit 1984 auf dem Jungfraujoch in den Berner Alpen mit einem hoch auflösenden *Fourier*-Spektrometer gemessen wurden [429]. Seit 1990 betreibt das Institut für Meteorologie und Klimaforschung der Universität Karlsruhe und des Forschungszentrums Karlsruhe (IMK) in Kiruna, Schweden, mit bodengebundenen Geräten Fernerkundung mit Absorptionsspektrometrie [7][30][415][414][28]. Auch zu diesen Experimenten konnten wir Auswertestrategien und Werkzeuge bereitstellen [60][8][368]. Mit dem MIPAS-FT Gerät [21] wurden von einem Flugzeug Spektren der thermischen Emission der Stratosphäre unter positiven Elevationswinkeln gemessen. Das Nachfolgergerät, MIPAS-STR, wird auf einem Stratosphärenflugzeug eingesetzt und ermöglicht auch Horizontsondierung [24][202].

2.2.4.2 Der Ablauf der Datenverarbeitung

Die in dieser Arbeit diskutierten Experimente wurden mit *Fouriertransform*-Spektrometern des *Michelson*-Typs durchgeführt. Solche Geräte messen atmosphärische Spektren nicht direkt, sondern sie messen die Intensitäten rekombinierter interferierender Strahlen als Funktion der optischen Wegdifferenz des Interferometers, so genannte Interferogramme. Die Datenverarbeitungsschritte von den Interferogrammen zu den kalibrierten Spektren werden üblicherweise als "level-1-Prozessierung" bezeichnet, während die Rekonstruktion geophysikalischer Parameter aus den kalibrierten Spektren "level-2-Prozessierung" genannt wird.

Das spektrale Signal r an einer spektralen Stützstelle m wird aus dem phasenkorrigierten Interferogramm I durch Fouriertransformation gewonnen,

$$r(m) = \operatorname{Re} \left(\sum_{n=1}^{n_{\max}} I(n) \times e^{-2i\pi m/n_{\max}} \right) \quad (1)$$

wobei n_{\max} die Anzahl der Interferogrammstützstellen ist.

Bevor Spektren zur Verfügung stehen, aus denen atmosphärische Parameter rekonstruiert werden können, müssen die Primärdaten nachfolgend beschriebene *level-1*-Verarbeitungsschritte durchlaufen, deren Reihenfolge auch abweichend sein kann:

1. Nichtlinearitätskorrektur:

Da insbesondere photoleitende Detektoren nicht immer hinreichend linear auf die einfallende Signalstärke reagieren, bietet es sich an, das gemessene Signal mit einer Korrekturfunktion zu restaurieren. Wenn eine solche Korrektur überhaupt durchgeführt wird, begnügt man sich in der Regel mit einem einfachen Koeffizienten-Ansatz [336].

2. Phasenkorrektur:

Die *Fourier*-Transformation liefert für ein Interferogramm, das um den Nullpunkt der optischen Wegdifferenz des Interferometers (*zero optical path difference*, OPD_0) achsensymmetrisch ist, ein reellwertiges Spektrum. Im Idealfall fällt der Nullpunkt mit dem Zentralmaximum des Interferogramms zusammen. Aufgrund von Rauschen und anderen störenden Einflüssen ist dieses Maximum nicht immer ohne weiteres eindeutig bestimmbar. Wäre bei einem aufgrund von Rauschen nicht exakt symmetrischen Interferogramm OPD_0 exakt bekannt, wäre der Imaginärteil des Spektrums zwar nicht Null, aber er enthielte kein Abbild des atmosphärischen Signals. Eine falsche Annahme der OPD_0 im Interferogramm führt zu verzerrten, meist asymmetrischen Spektrallinien, und der Imaginärteil des Spektrums korreliert mit dem Realteil. Jeder Wert des Spektrums ist folglich eine komplexe Zahl. Der Winkel in der komplexen Zahlenebene, den ihr Ortsvektor mit der realen Achse bildet, heißt Phase:

$$\epsilon(m) = -\arctan \frac{Im(r(m))}{Re(r(m))} \quad (2)$$

Die Drehung um diesen Winkel, die das komplexe Spektrum auf ein reellwertiges abbildet, heißt Phasenkorrektur, und kann alternativ auch im spektralen Raum über ein Faltungsprodukt realisiert werden [142]. Es kann vorkommen, dass die Phase des Spektrums eine Funktion der Wellenzahl ist, z.B. durch nicht perfekt kompensierte Dispersion an optischen Komponenten oder durch Laufzeitunterschiede in der analogen elektronischen Signalverarbeitung [400]. Sofern das Spektrum phasenverschobene Eigenstrahlung von Gerätekomponenten, insbesondere vom Strahlteiler, enthält, besteht das Ziel nicht darin, den Imaginärteil des Spektrums zu eliminieren, sondern nur den atmosphärischen Anteil aus dem Imaginärteil des Spektrums zu beseitigen. Mit anderen Worten: Es wird nicht angestrebt, den Ortsvektor des Signals so zu drehen, dass seine Spitze auf der reellen Achse im Phasenraum liegt, sondern so, dass diejenige Komponente, die das atmosphärische Signal darstellt, parallel zur reellen Achse verläuft. Algorithmen hierfür wurden entwickelt und beschrieben von *Revercomb* [318], *Weddigen* [413], *Höpfner* [196] und *Trieschmann* [399].

Eine misslungene Phasenkorrektur kann sowohl die Form von Spektrallinien verzerren, als auch die Nulllinienkalibrierung erschweren. Deshalb ist es bei der *level-2*-Auswertung gelegentlich nützlich, eine Parametrisierung der Linienformfehler und eine Nulllinienkorrektur als optionale Anpassungsparameter zur Verfügung zu haben.

3. Apodisierung

Ist das Signal bei der maximalen Wegdifferenz des Interferogramms (*maximum optical path difference*, OPD_{max}) noch nicht auf Null abgefallen (mit anderen Worten: Kann das Interferometer die wahre Struktur des gemessenen Spektrums nicht hinreichend auflösen), zeigt die *Fourier*-Transformation Überschwinger (so genannter *Gibbs*-

Effekt). Da das Beenden der Interferogrammaufnahme bei der OPD_{max} einer Multiplikation des unendlich langen idealen Interferogramms mit einer Rechteckfunktion entspricht, folgen die Überschwinger im Spektrum den Nebenextrema einer $\frac{\sin x}{x}$ -Funktion, der *Fourier*-Transformierten der Rechteckfunktion. Um diese Überschwinger zu vermeiden, wird das Interferogramm mit einer so genannten Apodisierfunktion multipliziert, die das Signal zur OPD_{max} hin kontinuierlich ausblendet. Dies bewirkt zum einen eine Reduktion der Überschwinger im Spektrum, zum anderen aber auch eine Reduktion der spektralen Auflösung der Messung. Eine optimale Apodisierfunktion findet hier den bestmöglichen Kompromiss. Bewährt hat sich bei unseren Arbeiten die Apodisierung nach *Norton* und *Beer* [282]. Je besser das Spektrometer das gemessene Signal auflösen kann, um so weniger stark muss apodisiert werden. Bei Messungen mit großer OPD_{max} , die selbst die Form atmosphärischer Linien noch auflösen, ist keine Apodisierung nötig: Die Intensitätswerte im Bereich der OPD_{max} sind ohnehin bei Null.

Die Apodisierung ist äquivalent mit der Faltung des Spektrums mit der *Fourier*-Transformierten der Apodisierfunktion. Dies bewirkt nicht nur eine Reduktion der spektralen Auflösung, sondern außerdem eine Transformation des Spektrums in einen nicht-orthogonalen Vektorraum. Dies führt zu Korrelationen der spektralen Strahldichtewerte untereinander. Die einzelnen Messwerte sind also nicht mehr unabhängig von einander. Dadurch begründete Schwierigkeiten bei der *level-2*-Auswertung werden uns in Kapitel 3 begegnen.

4. Fouriertransformation

Mittels *Fourier*-Transformation (Gl. 1) werden aus phasenkorrigierten Interferogrammen Spektren gewonnen. Wenn man die so genannte *Fast Fourier Transformation* [93] nutzen will, müssen zusätzliche Stützstellen mit dem Wert Null eingeführt werden, bis n_{max} eine Zweierpotenz ist. Diese zusätzlichen Stützstellen ohne Informationsgehalt zerstören jedoch die statistische Unabhängigkeit benachbarter Stützstellen im Spektrum. Das führt bei der Auswertung der Spektren mitunter zu Problemen (siehe Kapitel 3). Aus diesem Grunde favorisieren wir alternative *Fourier*-Transformationsalgorithmen, die die Unabhängigkeit der einzelnen Messwerte erhalten, oder notfalls eine *a posteriori* Transformation des Spektrums auf die Basisvektoren des spektralen Vektorraums.

5. Radiometrische Kalibrierung:

Die durch *Fourier*-Transformation gewonnenen Rohspektren müssen bezüglich der Nulllinie und der Strahldichteskala kalibriert werden. Für Emissionsmessungen gilt das Folgende: Seien r_{ν}^{atmos} , $r_{\nu}^{schw.}$, $r_{\nu}^{weltr.}$ die spektralen Intensitäten der Wellenzahl ν , wie sie für den Blick in die Atmosphäre, auf einen Schwarzkörper bekannter Temperatur $T_{schwarz}$, und in den kalten Weltraum gemessen wurden. Die kalibrierten Strahldichten der atmosphärischen Messung können dann berechnet werden als:

$$s_{\nu}^{atmos} = \frac{B_{\nu}(T_{schwarz})}{r_{\nu}^{schwarz} - r_{\nu}^{weltr.}} (r_{\nu}^{atmos} - r_{\nu}^{weltr.}), \quad (3)$$

wobei $B_{\nu}(T_{schwarz})$ der Wert der *Planck*-Funktion (Gleichung 14) für die Schwarzkörpertemperatur $T_{schwarz}$ ist. Gelegentlich wird der Schwarzkörper bei reduzierter spektraler Auflösung gemessen, um das Rauschen zu reduzieren (siehe z.B.

Ref. [74]). Befindet sich ein Emissionsspektrometer innerhalb der Atmosphäre, ist kein Weltraumpektrum ohne atmosphärisches Signal verfügbar. In diesem Fall behilft man sich entweder mit Mehrpunkteichung auf Basis von zwei oder mehr Schwarzkörpern verschiedener Temperatur (siehe z.B. Ref. [196]), oder man eliminiert das atmosphärische Signal aus der Kalibrationsmessung. Letzteres bietet sich besonders an bei Ballonmessungen, wo an Stelle des Weltraumpektrums ein atmosphärisches Spektrum verwendet wird, das zur Minimierung des atmosphärischen Signals unter einem großen Elevationswinkel aufgenommen wurde. Die verbleibenden atmosphärischen Linien sind von kleiner Intensität und schmal, und deshalb gut als solche zu erkennen. Für den Arbeitsschritt der Elimination der atmosphärischen Linien aus Eichspektren hat sich die Bezeichnung "Rasur" eingebürgert [74]. Einzelne Schritte der Kalibrierung können auch vor der *Fourier*-Transformation, im Interferogrammraum durchgeführt werden.

Für Absorptionsmessungen wird das gemessene Signal r_{ν}^{atmos} einfach durch ein Weltraumsignal $r_{\nu}^{weltr.}$ dividiert, um Transmissionspektren zu erhalten (siehe z.B. Ref. [2]), oder es wird in relativen oder auf 1 normierten Transmissionspektren gearbeitet (siehe z.B. Ref. [7]).

Da die Kalibrationsmessungen selbst nicht frei von Messfehlern sind, ist es bisweilen notwendig, die Nulllinienverschiebung der Spektren beziehungsweise die Signalskalierung während der *level-2*-Auswertung zu korrigieren.

6. Frequenzkalibrierung:

Für Fehler in der Wellenzahlzuordnung (Frequenzkalibrierung) des spektralen Signals gibt es im Wesentlichen drei Gründe:

- (a) Ungenauigkeiten in der Laserfrequenz, die zur Bestimmung der optischen Wegdifferenz benutzt wird.
- (b) Bei Messungen von relativ zum zu sondierenden Objekt schnell bewegten Messplattformen (Satelliten, *Space Shuttle*) kommt es zu *Doppler*-Verschiebungen.
- (c) Verschiebung des Maximums der Apparatefunktion zu niedrigeren Wellenzahlen durch das endliche Gesichtsfeld des Interferometers [403].

Abgesehen von der *Doppler*-Korrektur ist es üblich, Fehler in der Frequenzkalibrierung im Rahmen der *level-2*-Auswertung zu korrigieren. An Hand von Küvettenmessungen bekannter Spektrallinien kann die Frequenzkalibrierung auch im Rahmen der *level-1*-Auswertung durchgeführt werden.

7. Koaddition:

Um das Signal/Rauschverhältnis zu verbessern ist es üblich, mehrere Spektren, die unter gleichen Bedingungen gemessen wurden, zu mitteln. Dieser Schritt kann auch im Interferogrammraum durchgeführt werden. Der Name "Koaddition" soll ausdrücken, dass die Spektren in Phase vektorieil addiert werden sollen und nicht etwa spektral integriert.

Diese als *level-1*-Auswertung bezeichneten Arbeitsschritte gehen der Rekonstruktion von atmosphärischen Zustandsparametern aus kalibrierten Spektren (*level-2*-Auswertung) voraus. Wie wir schon angedeutet haben, ist diese Trennung nicht immer rigoros einzuhalten: Oft

sind die Größen aus der *level-1*-Auswertung nur ungenau bekannt. In diesem Fall versucht man während der *level-2*-Auswertung die unsicheren Größen simultan mit den atmosphärischen Parametern zu rekonstruieren. Je mehr solcher Parameter zusätzlich anzupassen sind, um so mehrdeutiger wird allerdings die Lösung des Rekonstruktionsproblems.

Neben den Primärdaten werden im Rahmen der *level-1*-Prozessierung auch so genannte Metadaten bereitgestellt. Dabei handelt es sich um Zusatzinformation, die zur Auswertung der Primärdaten notwendig ist. Auch für die Metadaten besteht gelegentlich die Notwendigkeit der *a posteriori* Korrektur im Rahmen der *level-2*-Auswertung. Metadaten von besonderer Relevanz sind:

- Die Messgeometrie (*line of sight*, LOS); diese wird bestimmt durch die Beobachterposition und den Beobachtungswinkel in Azimuth und Elevation. An Stelle des Elevationswinkels kann im Falle der Horizontsondierung auch die Tangentenhöhe zur Charakterisierung der Geometrie herangezogen werden.
- Die Geolokation, d.h. die Koordinaten der Projektion eines ausgezeichneten Punktes des Sehstrahls, z.B. des Tangentenpunktes auf die Erdoberfläche; bei Kenntnis der Beobachterposition und Messgeometrie besteht die einzige Schwierigkeit in der Berücksichtigung der atmosphärischen Refraktion für die aktuelle Dichteverteilung.
- Die Apparatefunktion (*instrument line shape*, ILS); hierbei handelt es sich um die charakteristische Linienform, mit der ein Messgerät eine in Wirklichkeit monochromatische Linie sieht. Die ideale ILS eines *Fourier*-Transformationsspektrometers mit endlichem Hub und infinitesimaler Gesichtsfeldblende ist eine $\frac{\sin x}{x}$ -Funktion. Abweichungen der realen ILS ergeben sich unter anderem durch die nicht-infinitesimale Gesichtsfeldblende und hubabhängige Modulationseffizienz. Die reale ILS muss vor oder nach dem atmosphärischen Experiment vermessen werden [188].
- Das spektrale Rauschen; dieses kann aus dem Imaginärteil des Spektrums hergeleitet werden.
- Das Gesichtsfeld (*field of view*, FOV) des Messgeräts; dieses muss vor oder nach dem atmosphärischen Experiment in beiden Dimensionen vermessen werden.

Die *level-2*-Auswertung wird in den Kapiteln 3 und 4 im Detail diskutiert.

2.3 Die atmosphärische Strahlungsübertragung

Wenn sich auch der Informationsgehalt einer Fernerkundungsmessung in rein mathematischer Idiomatik darstellen lässt [329], bleibt es doch unbefriedigend, wenn man nicht die physikalischen Zusammenhänge versteht, die den Informationsgehalt einer solchen Messung bewirken. Hierzu bedienen wir uns der Strahlungsübertragungsgleichung. Dieser Formalismus geht zurück auf *Chandrasekhar* [50]. In einer für uns geeigneten Schreibweise lautet diese Gleichung für eine nicht streuende Atmosphäre im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht (*local thermodynamic equilibrium*, LTE) in integraler Form:

$$s(\nu, l_{\text{Beobachter}}) = s(\nu, l_0)\tau(\nu, l_{\text{Beobachter}, l_0}) + \int_{l_{\text{Beobachter}}}^{l_0} B(\nu, T(l))\sigma_a^{\text{vol}}(\nu, l)\tau(\nu, l_{\text{Beobachter}}, l)dl \quad (4)$$

Hierbei sind $s(\nu, l_{\text{Beobachter}})$ die spektrale Strahldichte für die Wellenzahl ν am Ort des Beobachters unter der angenommenen Messgeometrie; $s(\nu, l_0)$ die spektrale Strahldichte einer Hintergrundquelle für die Wellenzahl ν ; B die *Planck*-Funktion bei der Wellenzahl ν für die Temperatur T (siehe Gleichung 14); $\sigma_a^{\text{vol}}(\nu, l)$ der Volumenabsorptionskoeffizient und $\tau(\nu, l_1, l_2)$ die Transmission zwischen zwei Punkten l_1 und l_2 für die Wellenzahl ν . Der Verlauf des Sehstrahls wird entsprechend der atmosphärischen Refraktion gekrümmt angenommen.

Der erste Term dominiert in der Absorptionsspektrometrie, der zweite in der Emissionsspektrometrie. Für die Nadirsondierung, die wir hier nicht diskutieren wollen, enthält $s(\nu, l_0)$ den Bodenreflexionsterm atmosphärischer Strahlung. Da dieser von der atmosphärischen Strahlung selbst abhängt, wird die Lösung der Strahlungsübertragung für diesen Fall etwas unhandlich.

Jeder von einem atmosphärischen Parameter bewirkte physikalische Prozess, der durch die Physik der Strahlungsübertragung einen Effekt auf das gemessene Signal hat, ist prinzipiell zur Rekonstruktion des verursachenden Parameters geeignet. In den folgenden Abschnitten werden Mechanismen diskutiert, die zum Verständnis der verschiedenen Fernerkundungsanwendungen besonders relevant sind. Eine detailliertere Darstellung, in der auch zahlreiche Spezialfälle diskutiert werden, findet sich in [434].

2.3.1 Die Transmission

Die Transmission $\tau(\nu, l_1, l_2)$ berechnet sich als

$$\tau(\nu, l_1, l_2) = \exp - \left(\sum_{g=1}^{g_{\text{max}}} \int_{l_1}^{l_2} \sigma_{a,g}(\nu, l) \frac{\partial m_g(l)}{\partial l} dl \right), \quad (5)$$

wobei g_{max} die Anzahl der zu berücksichtigenden Gase, $\sigma_{a,g}$ der Volumenabsorptionskoeffizient des Gases g , und m_g der Säulengehalt des Gases g sind. Diese Gleichung stellt den Zusammenhang dar zwischen der Konzentration des Targetgases (via Säulengehalt) und dem gemessenen Signal; deswegen nimmt sie eine Schlüsselrolle in der Fernerkundung ein. Dies gilt gleichermaßen für die Absorptionsspektrometrie (erster Term in Gleichung 4) wie für die Emissionsspektrometrie (zweiter Term in Gleichung 4).

2.3.2 Das Linienspektrum

Absorption und Emission findet an diskreten Frequenzen f statt, die von den Energiedifferenzen der Zustände des absorbierenden oder emittierenden Moleküls vor und nach dem Absorptions- oder Emissionsvorgangs, $E'' - E'$, abhängen:

$$E'' - E' = hf \quad (6)$$

Diese Zustände heißen auch oberes und unteres Anregungsniveau des Übergangs. Übergänge von Relevanz betreffen die Rotationszustände (Mikrowellen und Submillimeterwellen), und Vibrations-Rotationszustände (mittleres Infrarot). Weiter im kurwelligen Bereich verursachen Elektronenübergänge die Emission oder Absorption von Strahlung. Quantenphysikalische Auswahlregeln, die von der Symmetrie des betrachteten Moleküls abhängen, determinieren, zwischen welchen Zuständen Übergänge vorkommen können.

Die Rotationsenergie E_{rot} eines als starrer linearer Rotator angenäherten Moleküls ist

$$E_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} (J + (J + 1)), \quad (7)$$

wobei I das Trägheitsmoment des Moleküls bezüglich der jeweiligen Rotationshauptachse, und J die jeweilige Rotationsquantenzahl sind. Die Vibrationsenergie des Moleküls ist für einen Vibrationszustand, gekennzeichnet durch die Vibrationsquantenzahl K , in harmonischer Näherung

$$E_{vib} = (K + \frac{1}{2}) \frac{h}{2\pi} 2\omega_\nu \quad (8)$$

mit

$$\omega_\nu = \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}}, \quad (9)$$

wobei m_1 und m_2 die Massen der beteiligten Atome sind, und k die Federkonstante des Oszillators, gegeben durch das interatomare bindende Potential. Im Vibrations-Rotationsspektrum kennzeichnen die ΔK der Vibrationsfreiheitsgrade die Bande, und ΔJ deren Feinstruktur. Bei $\Delta J = -1$ spricht man vom P-Zweig, bei $\Delta J = 1$ vom R-Zweig, und bei $\Delta J = 0$ — bei linearen Oszillatoren verboten — vom Q-Zweig. Eine vertiefende Darstellung findet der interessierte Leser unter anderen in den Referenzen [237][210][172][398].

Doch ist ein Molekül als Rotor nicht starr und als Oszillator nicht harmonisch, weswegen obige Gleichungen ein Vibrations-Rotationsspektrum nicht exakt beschreiben. Deswegen ist es auch durch ausgefeilte Modelle heute noch nicht möglich, die genauen Energiedifferenzen der Rotations- und Schwingungszustände komplizierterer Moleküle unter Berücksichtigung aller nichtlinearen Effekte für hohe Quantenzahlen vorherzusagen, insbesondere, wenn sich Bandensysteme überlagern und es zu Resonanzen kommt. Bezüglich der genauen Linienpositionen verlässt man sich, soweit verfügbar, auf im Labor mit hoher Präzision und Auflösung gemessenen Referenzspektren, und benutzt die quantenmechanischen Modelle, um die Zuordnung der gemessenen Linien zu den quantenmechanischen Übergängen zu bewerkstelligen.

Ungeachtet aller Effekte höherer Ordnung ist die Position jeder Spektrallinie genau determiniert und nicht zeitlich variabel. Dadurch hinterlässt jedes Gas mit elektrischem Dipolmoment im atmosphärischen Spektrum seinen Fingerabdruck in Form seines charakteristischen Musters an Absorptionslinien (Abb. 3). Dies macht die Infrarotspektrometrie zu einem geeigneten Werkzeug zur Untersuchung der molekularen Zusammensetzung der Atmosphäre. Dieser Untersuchungsmethode kommt zugute, dass die Hauptbestandteile der Atmosphäre (N_2 und O_2) kein elektrisches Dipolmoment besitzen und damit für Infrarotstrahlung weitgehend transparent sind und die Signaturen der interessierenden Spurengase nicht überdecken. Ein besonderes Merkmal der Infrarotspektrometrie ist — im Vergleich zur Massenspektrometrie, wie sie im Zusammenhang mit *in situ* Experimenten oft angewandt wird — dass symmetrische und asymmetrische Varianten eines Isotopomers unterschieden werden können (z.B. $^{18}O^{16}O^{16}O$ und $^{16}O^{18}O^{16}O$).

2.3.3 Die Linienintensität

Da auf Basis der Quantenphysik berechnete Intensitäten von Spektrallinien eines Gases aufgrund vielerlei unberücksichtigter Wechselwirkungen und erforderlicher Näherungen nicht genau genug sind, werden diese Intensitäten im Labor mit hoher Genauigkeit für wohldefinierte Temperaturwerte und T_0 gemessen. Für eine aktuelle Temperatur T wird die Linienintensität A_{j_1, j_2} eines Übergangs zwischen den Zuständen j_1 und j_2 berechnet als

$$A_{j_1, j_2}(T) = A_{j_1, j_2}(T_0) \times \frac{Q(T_0)}{Q(T)} \times \frac{e^{-\frac{E''}{k_B T}}}{e^{-\frac{E''}{k_B T_0}}} \times \frac{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T_0}}} \quad (10)$$

Hierbei sind E'' das untere Anregungsniveau des Übergangs und $Q(T)$ die Rotations-Vibrations-Zustandssummen. Bei kleinem E'' ist die Temperaturabhängigkeit der Linie gering, bei großem E'' entsprechend größer. In der Born-Oppenheimer Approximation können die Rotationszustandssummen abgespalten werden:

$$Q(T) = R(T) * V(T) \quad (11)$$

Für $R(T)$ gilt näherungsweise:

$$R(T) = R(T_0) \left(\frac{T}{T_0}\right)^a \quad (12)$$

Die Vibrationszustandssummen $V(T)$ sind definiert als

$$V(T) = \sum_{j=0}^{\infty} b_j e^{-\frac{E_j}{k_B T}}, \quad (13)$$

wobei j den Vibrations-Rotationszustand kennzeichnet, b_j der zugehörige Entartungsfaktor ist, und E_j die Energie des Zustands j . In der Praxis wird die Vibrationszustandssumme durch ein temperaturabhängiges Polynom dritter Ordnung approximiert.

Im Falle der Absorptionsspektrometrie beschreibt Gleichung 10 vollständig die Temperaturabhängigkeit des Signals, von Effekten der Lichtbrechung abgesehen (Abb. 4). Die so

Tangentenhöhe 50 km

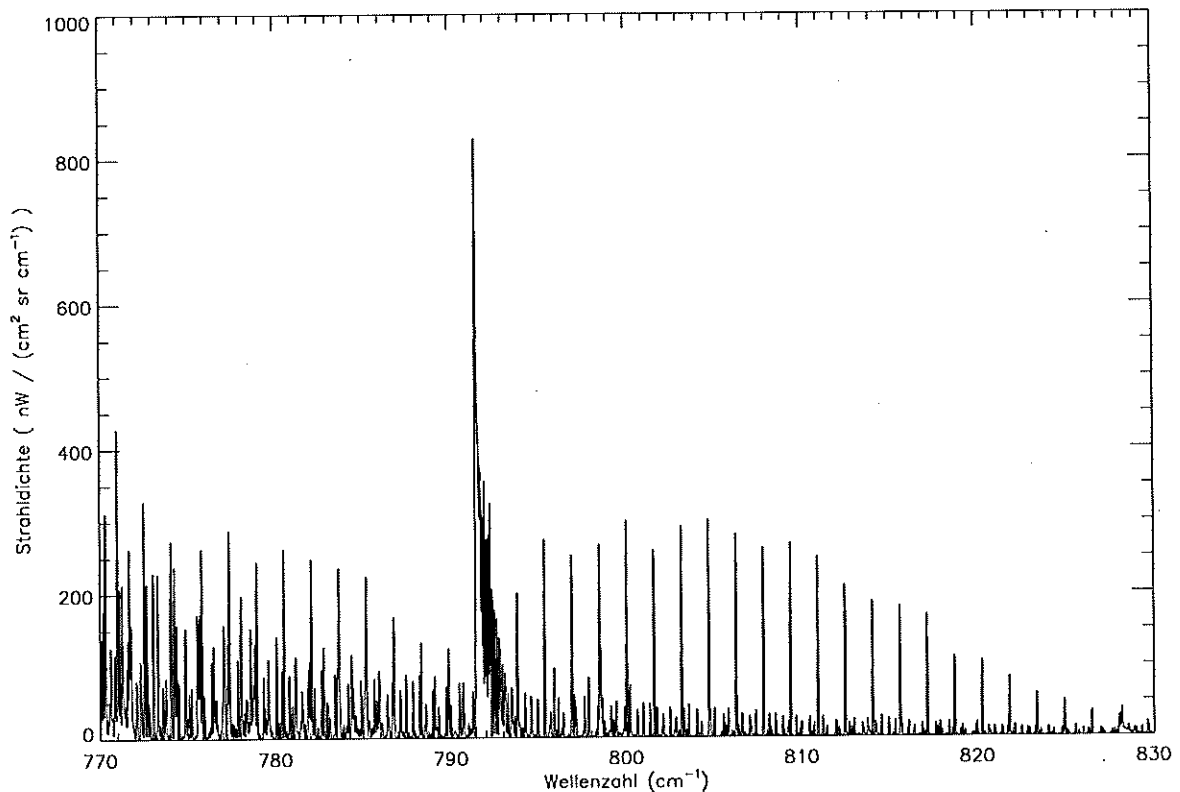


Abbildung 3: Das Linienspektrum des Gases CO_2 im Bereich 770 bis 830 cm^{-1} . Der Q-Zweig der $(11101 \leftarrow 10002)$ Bande ist bei 792 cm^{-1} deutlich zu sehen. Die markanten Linien bei kleineren Wellenzahlen sind die P-Zweig-Linien, die bei größeren Wellenzahlen die R-Zweig-Linien. Die weniger markanten Linien dazwischen gehören zu anderen CO_2 -Banden. Das atmosphärische Spektrum enthält in diesem Spektralbereich auch Signaturen von CCl_4 , H_2O , O_3 , HNO_3 , C_2H_6 , C_2H_2 , ClONO_2 , CFC-11, HCFC-22 und COF_2 . Bei der hier gewählten Beobachtungsgeometrie (Horizontsondierung, Tangentenhöhe 50 km) sind diese zusätzlichen Gase jedoch nicht sichtbar.

genannte Rotationsanalyse, bei der mehrere Rotationsübergänge mit unterschiedlichen E'' einer Vibrations-Rotations-Bande analysiert werden, ermöglicht hier eine von der Gasmasse unabhängige Bestimmung der Temperatur [357]. Im Falle der Emissionsspektrometrie sind die Zusammenhänge aufgrund der überlagerten temperaturabhängigen Quellfunktion (Kapitel 2.3.4) komplizierter; dennoch ist die Abhängigkeit des Signals von den ihrerseits temperaturabhängigen Linienabhängigkeiten ein wichtiger Mechanismus, der dazu beiträgt, aus gemessenen Spektren die Temperatur des emittierenden Gasvolumens zu rekonstruieren (siehe Kapitel 4.8).

Wenn kein lokales thermodynamisches Gleichgewicht angenommen werden kann, hängt

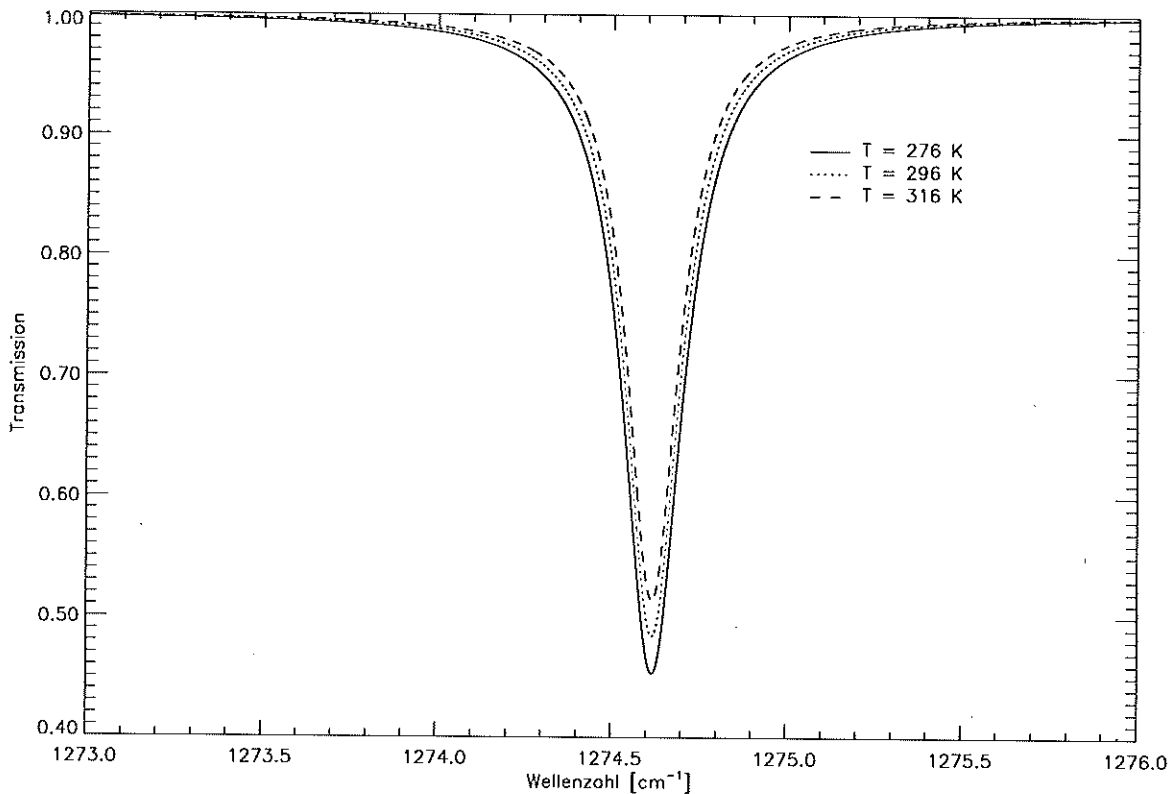


Abbildung 4: Die Temperaturabhängigkeit der Intensität einer N_2O -Absorptionslinie. Es handelt sich um die P12-Linie der ν_1 -Bande, gesehen bei einer spektralen Auflösung von $0,05 \text{ cm}^{-1}$.

die aktuelle Linienintensität nicht von der thermodynamischen (=kinetischen) Temperatur ab, sondern von den die betreffenden Anregungszustände betreffenden Temperaturen. Wenn man annimmt, dass die Rotationszustände und — je nach der Elektronenkonfiguration des Moleküls — Elektronenspinzustände im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht sind, sind das die so genannten Vibrationstemperaturen. Durch Messung von Vibrations-Rotationslinien können Rückschlüsse auf Prozesse gezogen werden, die die Energieverteilung auf die verschiedenen Anregungszustände steuern [150][153][255].

2.3.4 Die Quellfunktion

Sofern lokales thermodynamisches Gleichgewicht angenommen werden kann, also die Energie auf alle Freiheitsgrade eines Moleküls thermisch verteilt ist, berechnet sich die spektrale Strahldichte B eines Schwarzkörpers der Temperatur T an der Wellenzahl ν nach der *Planck-*

Funktion:

$$B(\nu, T) = \frac{2hc^2\nu^3}{\exp\left(\frac{hc\nu}{k_B T}\right) - 1}; \quad (14)$$

c sei hier die Lichtgeschwindigkeit und k_B die *Boltzmann*-Konstante. In der Emissionsspektrometrie stellt die *Planck*-Funktion — neben der Temperaturabhängigkeit der spektralen Absorptionskoeffizienten (siehe Kapitel 2.3.3) — einen wichtigen Zusammenhang zwischen der Temperatur des emittierenden Gases und dem gemessenen Signal dar, der für die Temperatursondierung von Bedeutung ist. Für eine optisch dichte Atmosphäre, wie sie im Zentrum starker Absorptionsbanden oft anzutreffen ist, vermittelt die *Planck*-Funktion die einzige Möglichkeit, aus Messungen die Temperatur des emittierenden Gases zu rekonstruieren.

Bricht das lokale thermodynamische Gleichgewicht zusammen (*non-local thermodynamic equilibrium*, Non-LTE), dann wird die Quellfunktion für den Übergang zwischen zwei Anregungszuständen j_1 und j_2 eines Moleküls angegeben als

$$S(\nu, T) = \frac{2hc^2\nu^3}{\exp\left(\frac{r_1}{r_2} \frac{hc\nu}{k_B T}\right) - 1}, \quad (15)$$

wobei r_j das Verhältnis der Bevölkerung des Zustandes j unter realen Bedingungen zur Bevölkerung dieses Zustandes unter lokalen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen darstellt. Durch Strahldichtemessungen der nicht im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Atmosphäre können Erkenntnisse über diesbezügliche Prozesse gewonnen werden (siehe Kapitel 4.8).

2.3.5 Druckverbreiterung und Dopplerverbreiterung

Zur Beschreibung der Druckverbreiterung einer Spektrallinie im Infraroten genügt mit gewissen Einschränkungen (siehe unten) die *Lorentz*-Profilfunktion [249]

$$g_{Lorentz}(f - f_0) = a_{norm} \frac{\alpha_{Lorentz}}{(f - f_0)^2 + \alpha_{Lorentz}^2} \quad (16)$$

mit der druckabhängigen *Lorentz*-Halbwertsbreite

$$\alpha_{Lorentz} = \alpha_{Lorentz,0} \times \frac{p}{p_0} \times \left(\frac{T_0}{T}\right)^n, \quad (17)$$

wobei a_{norm} eine Normierungskonstante, f_0 die Zentralfrequenz der Linie, und $\alpha_{Lorentz}$ die druckabhängige Halbwertsbreite der Linie sind. p_0 und T_0 sind der Druck und die Temperatur, bei denen die Referenzlinienbreite $\alpha_{Lorentz,0}$ im Labor gemessen wurde. n sollte nach der kinetischen Gastheorie 0,5 sein. Es wurden jedoch erheblich abweichende Werte gemessen [101][304].

Diese Druckabhängigkeit erlaubt, ein gemessenes Signal einem bestimmten Druck, und nach Anwendung der hydrostatischen Approximation einer Höhe zuzuordnen. In der Praxis wird

dieser Ansatz erschwert, weil durch die Wärmebewegung der Moleküle und den damit verbundenen *Doppler*-Effekt die Spektrallinie ebenfalls verbreitert wird. Die entsprechende Profilfunktion lautet:

$$g_{Doppler}(f - f_0) = \frac{1}{\alpha_{Doppler} \sqrt{\pi}} e^{-\left(\frac{f-f_0}{\alpha_{Doppler}}\right)^2} \quad (18)$$

mit der temperaturabhängigen *Doppler*-Halbwertsbreite

$$\alpha_{Doppler} = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2k_B T}{\mu_g}} \quad (19)$$

k_B ist die *Boltzmann*-Konstante, T die Temperatur, μ_g die Molekülmasse des Gases g , und c die Lichtgeschwindigkeit. Die tatsächliche Linienform für einen bestimmten Druck und eine bestimmte Temperatur ergibt sich aus der Faltung der *Lorentz*- mit der *Doppler*-Profilfunktion und heißt *Voigt*-Funktion:

$$g_{Voigt}(\nu - \nu_0) = \frac{\alpha_{Lorentz}}{\pi \sqrt{\pi} \alpha_{Doppler}} \int_0^\infty \frac{e^{-\left(\frac{\nu-\nu'}{\alpha_{Doppler}}\right)^2}}{(\nu' - \nu_0)^2 + \alpha_{Lorentz}^2} d\nu', \quad (20)$$

wobei ν' eine Laufvariable für die Integration ist. Der Absorptionskoeffizient eines Gases wird berechnet als die Summe der Beiträge aller Linien, wobei der Beitrag einer Linie an einer Spektralstützstelle ν das Produkt der Linienintensität mit dem Wert der Profilfunktion ist. Abbildung (5) zeigt die Druckabhängigkeit einer N_2O -Linie.

Gemessene Linienformen sind nicht immer im Einklang mit den im Rahmen der so genannten *impact* Theorie vorhergesagten, insbesondere weil Stöße eine zeitliche Dauer haben, und nicht, wie in diesem Formalismus angenommen, unendlich kurz sind. Je nach Entfernung vom Linienzentrum absorbieren Gase mehr (*super-Lorentz*) oder weniger (*sub-Lorentz*) als nach dem einfachen Druckverbreiterungsmechanismus zu erwarten wäre. Da noch keine Theorie in der Lage ist, die beobachteten Inkonsistenzen quantitativ vollständig zu klären, behilft man sich in der Praxis mit empirischen Formfaktoren (so genannten χ -Faktoren), die mit dem *Voigt*-Profil komponentenweise multipliziert werden.

Der Sehstrahl durchläuft verschiedene Atmosphärenschichten mit verschiedenen Drücken und Temperaturen und somit verschiedenen *Voigt*-Funktionen. Die Form des resultierenden Mischsignals nennen wir "atmosphärische Linienform". Diese wird vom Messgerät noch durch die Gerätefunktion modifiziert. Die Druckzuordnung eines atmosphärischen Signals über den Druckverbreiterungsmechanismus ist demnach nur möglich, wenn die Druckverbreiterung nicht von der *Doppler*-Verbreiterung dominiert wird, und das Messgerät die Linienform hinreichend auflösen kann. Erste Schritte zur Anwendung einer solchen Methode auf bodengebundenen Infrarotabsorptionsmessungen sind in einer Arbeit von *Stiller* und Kollegen dokumentiert [368]; mittlerweile entwickeln sich derartige Verfahren, einhergehend mit dem Einsatz immer höher auflösender Spektrometer, zum Standard ([307][92][186] und Kapitel 4.7).

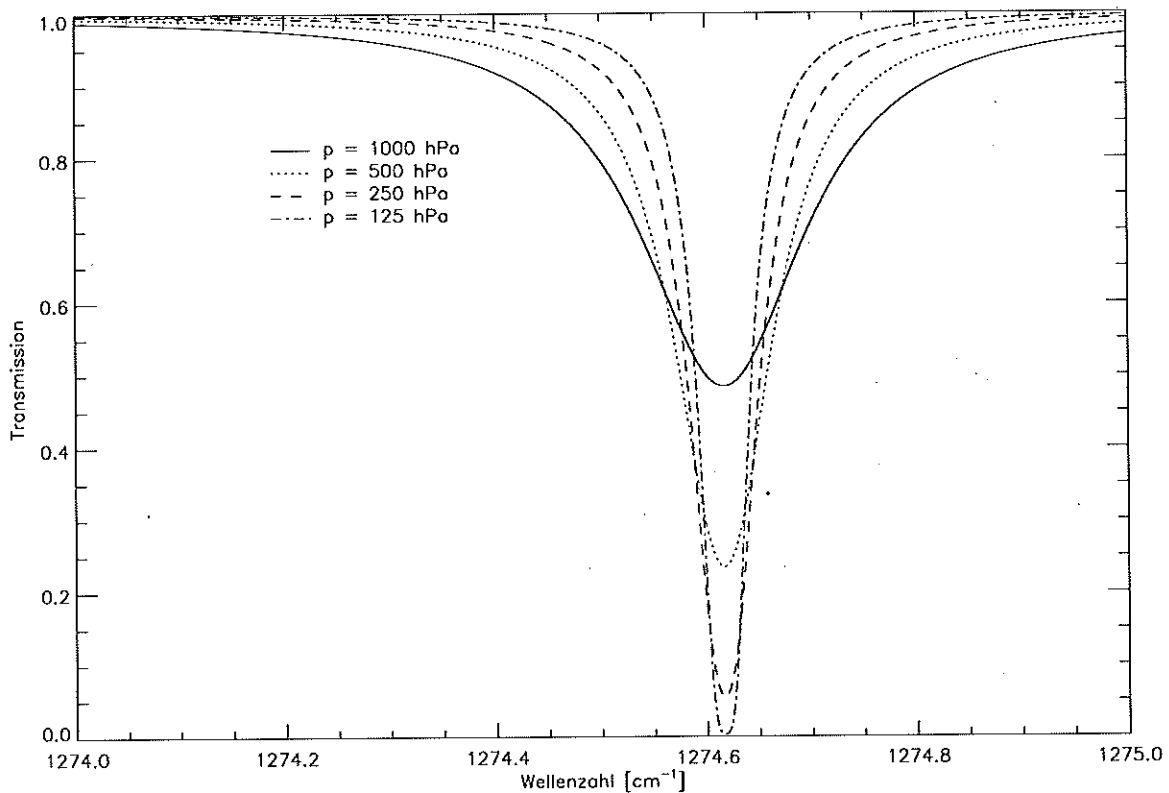


Abbildung 5: Die Druckabhängigkeit einer N_2O -Absorptionslinie. Es handelt sich wieder um die P12-Linie der ν_1 -Bande, gesehen bei einer spektralen Auflösung von $0,05 \text{ cm}^{-1}$.

2.3.6 Kopplung von Übergängen

Während der Stoßprozesse von Molekülen kommt es zur Übertragung von Drehimpuls. Dadurch werden die Rotationsenergieniveaus der Moleküle modifiziert und es kommt zu Energieübertragungen zwischen energetisch benachbarten Übergängen. Dies impliziert veränderte Intensitätsverhältnisse der Linien untereinander. Diese Effekte wurden beschrieben von, unter anderen, *Armstrong* [10], *Bulanin* und Mitarbeiter [39], *Strow* und Mitarbeiter [374] [375], oder *Hartmann* [184] [185] als *line mixing* oder *line coupling*. Da uns kein Idiom bekannt ist, unter dem dieses Phänomen in der deutschen Literatur veröffentlicht ist, wollen wir es hier "Kopplung von Übergängen" nennen. Da die Energieniveaus bei Q-Zweigen, also $\Delta J = 0$, besonders eng beieinander liegen, sind die Kopplungseffekte hier besonders ausgeprägt. Um die Modellierung dieser Effekte im Zusammenhang mit unseren Arbeiten hat *Funke* wichtige Beiträge geleistet [156]. Abbildung 6 zeigt die Wirkung dieses Effekts bei einem CO_2 Q-Zweig.

Die Kopplung von Übergängen ist offensichtlich druckabhängig, da hoher Druck die Stoßwechselwirkungen zwischen Molekülen verstärkt. Da es hier zu druckabhängigen Ener-

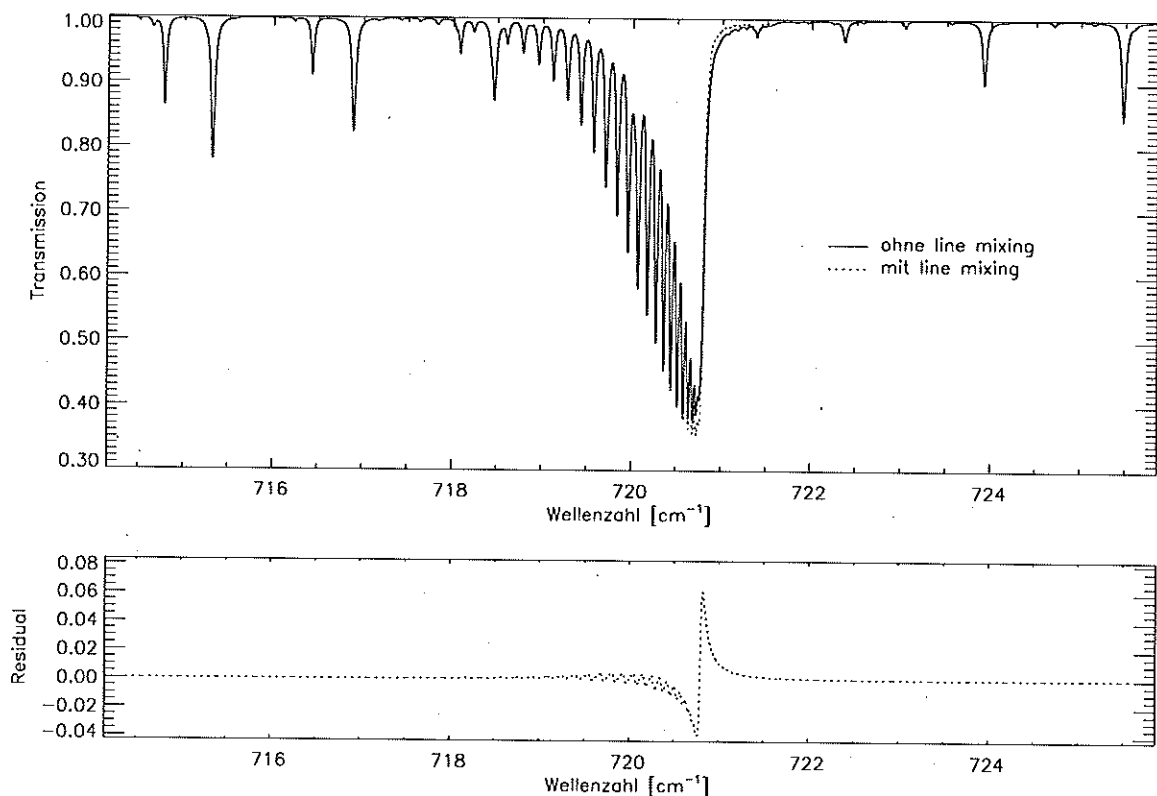


Abbildung 6: Der *line-mixing* Effekt beim CO₂ Q-Zweig der 720 cm⁻¹-Bande. Der Druck beträgt 250 hPa, die Temperatur 250 K.

gieübertragungen zwischen Übergängen kommt, eröffnet die Kopplung zwischen Übergängen die Möglichkeit der Rekonstruktion des atmosphärischen Drucks selbst dann, wenn aufgrund unzureichender spektraler Auflösung des Messgeräts die Druckverbreiterung der Spektrallinien nicht mehr aufgelöst werden kann. Ein solches Verfahren wurde von *Hartmann* vorgeschlagen (Privatmitteilung, 1997), und wird derzeit durch *Nivo* am *Laboratoire de Photophysique Moleculaire* der Universität *Paris-Sud* in Kooperation mit uns bearbeitet.

Die oben beschriebene Störung der Energieniveaus durch andere Moleküle führt auch zur Druckverschiebung, bei der sich das Zentrum einer Spektrallinie längs der Frequenzachse verschiebt. Auch dieses Phänomen ist nur bei großen Drücken — also in der Tropopausenregion und darunter — relevant. Über erfolgreiche Ansätze, dieses Phänomen zur Rekonstruktion von Druckprofilen zu verwenden, ist uns nichts bekannt.

2.3.7 Kontinua

Neben Spektrallinien enthält das Infrarotspektrum auch schwach wellenzahlabhängige Signale, so genannte Kontinua. Wir unterscheiden "unechte Kontinua", wie sie zum Beispiel

durch die Überlagerung der Linienflügel weit entfernter Spektrallinien entstehen, oder durch dichte Banden schwerer Moleküle (z.B. Fluorchlorkohlenwasserstoffe), bei denen die Rotationsstruktur der Bande nicht aufgelöst werden kann, oder "echte Kontinua", wie sie durch Absorption oder Emission durch feste oder flüssige Teilchen entstehen.

2.3.7.1 Das H₂O-Kontinuum

Bei Gasen, die im infraroten Spektralbereich viele starke Linien aufweisen, liefert der gemeinsame Beitrag weit entfernter Linien einen nennenswerten Beitrag zum Signal an einer betrachteten Frequenzstützstelle. Dies gilt aufgrund der starken Linien besonders für H₂O, aber auch für andere Gase wie CO₂. *Lorentz*-förmige Druckverbreiterung beschreibt die wahre Linienform in großem Abstand vom Linienzentrum nur ungenau, es gibt Sub- und Super-*Lorentz*-Formen. Die Linienform der H₂O-Linien in großer Entfernung vom Linienzentrum ist nicht restlos geklärt. Der gemeinsame Beitrag der Linienflügel spektral weit entfernter Wasserdampflinien wird überschätzt, wenn mit *Lorentz*-förmiger Druckverbreiterung gerechnet wird, während die Beiträge in der Nähe des Linienzentrums unterschätzt werden (z.B. [384][385][386][389][390]). Leider erklärt kein verfügbares Modell den Effekt quantitativ hinreichend genau, so dass bei Strahlungsübertragungsrechnungen die H₂O-Linien nur in einem Bereich von $\pm 25 \text{ cm}^{-1}$ um die Linienzentren explizit berechnet werden und das Signal der fernen Linienflügel durch einen empirischen Kontinuumsbeitrag parametrisiert wird. Unter dem Wasserdampfkontinuum versteht man demnach die Differenz des wahren Signals zu dem nach *Lorentz* in $\pm 25 \text{ cm}^{-1}$ -Intervallen um die Linienzentren berechneten.

Als weitere Erklärung für H₂O-Kontinuumsabsorption wurde eine Zeit lang die H₂O-Dimerbildung angeboten [376][377]. Dieser Ansatz konnte jedoch die gemessene Kontinuumsabsorption quantitativ nicht befriedigend erklären.

Ein Vergleich verschiedener Modellansätze für das H₂O-Kontinuum wird diskutiert in Ref. [3]. Wegen der Unsicherheiten, mit denen die H₂O-Kontinuumsmodellierung behaftet ist, wird dieses Kontinuum ungern verwendet, um direkt daraus atmosphärische Zustandsgrößen herzuleiten. Andererseits ist eine angemessene Modellierung oder Parametrisierung dieses Effektes unerlässlich, um systematische Fehler bei der Auswertung von Spektren in den betroffenen Spektralbereichen zu vermeiden (Abbildung 7).

2.3.7.2 N₂- und O₂-Kontinua

Durch kollisionsbedingte Störungen der Symmetrie kann N₂ kurzzeitig ein elektrisches Dipolmoment erhalten. Die so erzeugten sehr breiten Spektrallinien überlagern sich zu einem mindestens 10 cm^{-1} breiten Kontinuum im Bereich der $4,3 \mu\text{m}$ CO₂-Bande.

Auch O₂ verursacht ein kollisionsbedingtes Kontinuum (Abbildung 8), auf dessen Bedeutung für die atmosphärische Fernerkundung erstmals *Timofeev* und *Tonkov* [388] hingewiesen haben. Da dieses bei etwa 1600 cm^{-1} im Bereich der $6,3 \mu\text{m}$ Wasserdampfbande liegt, ist es nicht einfach, dieses Kontinuum in Messungen vom Wasserdampfkontinuum zu unterscheiden [137].

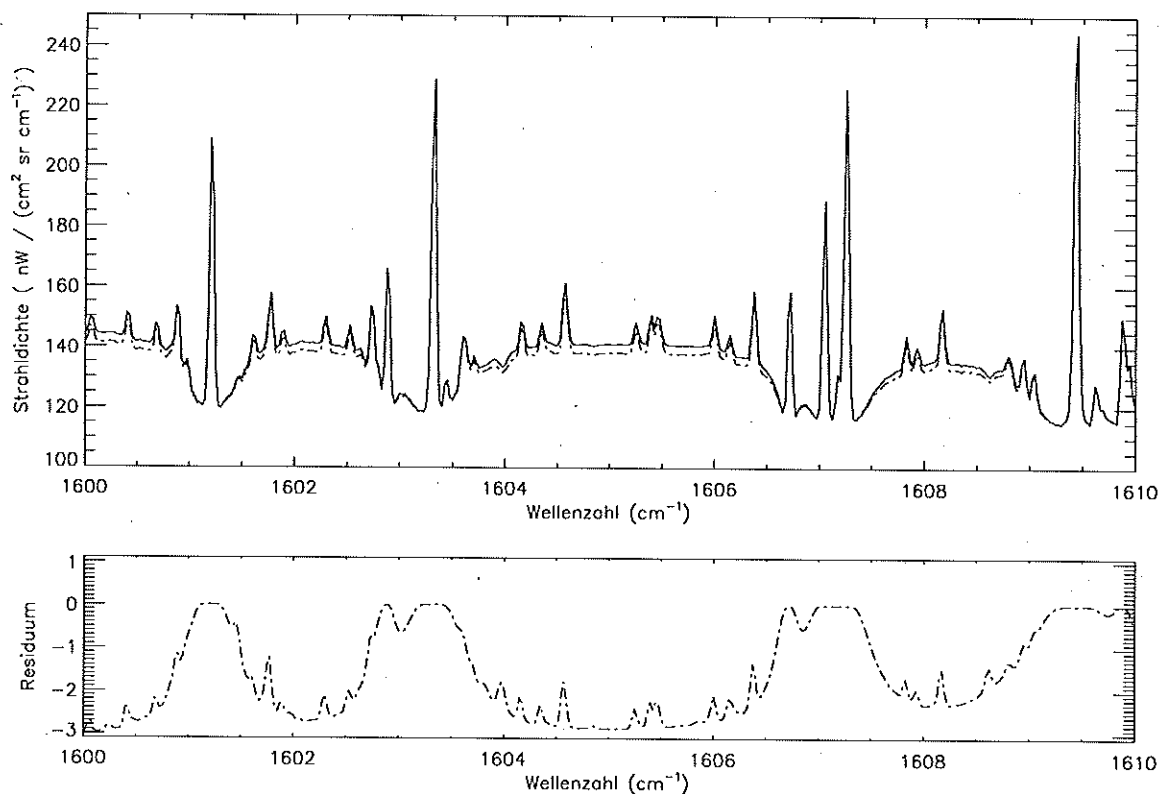


Abbildung 7: Das Wasserdampf-Kontinuum Es handelt sich um atmosphärische Emissionsspektren für 10 km Tangentenhöhe. Die größeren Strahlendichten wurden mit, die niedrigeren ohne das H₂O-Kontinuum gerechnet.

Eine spektral stärker strukturierte Komponente zu diesem Kontinuum wird durch metastabile Dimere von N₂ und O₂ verursacht [277].

2.3.7.3 Pseudokontinua schwerer Moleküle

Wie man aus Gleichungen (7) und (8) leicht sieht, sind Spektren schwerer komplizierter Moleküle sehr dicht, zum einen weil die Rotationsübergänge energetisch nahe beieinander liegen, zum anderen, weil es sehr viele Freiheitsgrade gibt, deren Banden sich überlagern. Außerdem sind die einzelnen Spektrallinien dieser Gase vergleichsweise breit, da ihr großer Wirkungsquerschnitt zu vielen Kollisionen und damit ausgeprägter Druckverbreiterung führt. Im Spektrum von Gasen wie halogenierten Kohlenwasserstoffen, ClONO₂ oder N₂O₅ können deswegen für typische atmosphärische Drücke keine einzelnen Linien mehr aufgelöst werden, sondern nur die Grobstruktur der Bandensysteme. Man spricht hier von "Pseudokontinua". In der Modellierung atmosphärischer Spektren kann mit diesen Banden auf zweierlei Art umgegangen werden: Entweder werden im Labor gemessene Absorptionswirkungsquerschnittspektren auf die aktuellen atmosphärischen Verhältnisse interpoliert; oder man verwendet

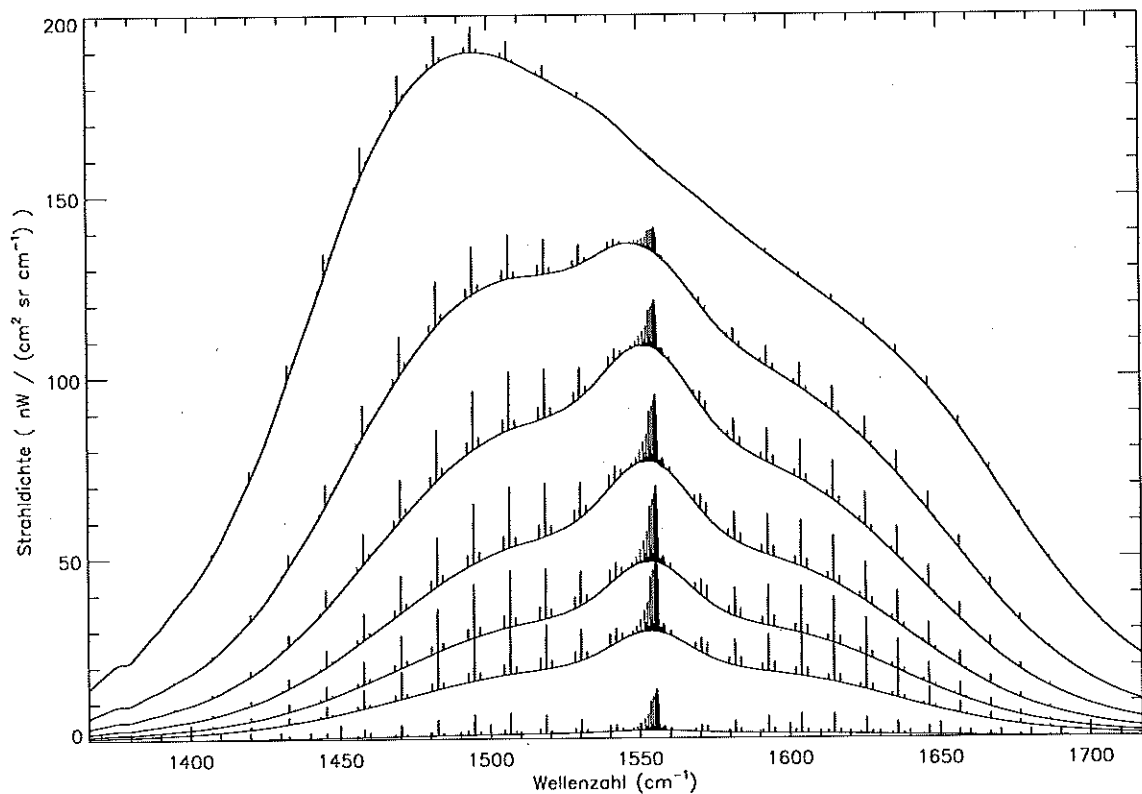


Abbildung 8: Das Spektrum des molekularen Sauerstoff. Die Abbildung zeigt den Strahllichtebeitrag des O_2 -Kontinuums sowie seiner Quadrupolübergänge in Emissionsspektren der Tangentenhöhen 10, 12, 14, 16, 18, 20 und 30 km (abnehmendes Signal mit zunehmender Tangentenhöhe).

so genannte "Pseudolinien", mittels derer das Signal wie für ein Linienspektrum berechnet wird. Die Pseudolinien haben jedoch mit den wahren Vibrations-Rotationsübergängen nichts zu tun, sondern sind willkürlich gewählte Linien an unphysikalisch gewählten Positionen, deren Intensitäten, untere Anregungsniveaus und Verbreiterungsparameter so gesetzt sind, dass die gemessenen Wirkungsquerschnittspektren für verschiedene Temperaturen und Drücke bestmöglich beschrieben werden. Sie dienen lediglich der eleganten Interpolation der Wirkungsquerschnitte auf aktuelle Druck- und Temperaturwerte. Im Laufe unserer Arbeiten haben wir mit beiden Ansätzen Erfahrungen gesammelt.

2.3.7.4 Partikel-Kontinua

Im Gegensatz zu den oben beschriebenen unechten Kontinua, die letztlich auf Linienspektren zurückzuführen sind, spricht man bei der schwach wellenlängenabhängigen Absorption und Emission durch Partikel von "echten" Kontinua. Als Partikel kommen Eisteilchen, Wolkentröpfchen, Schwefelsäureaerosol (Abb. 10), NAT, ternäre Lösungen, vulkanisches Material,

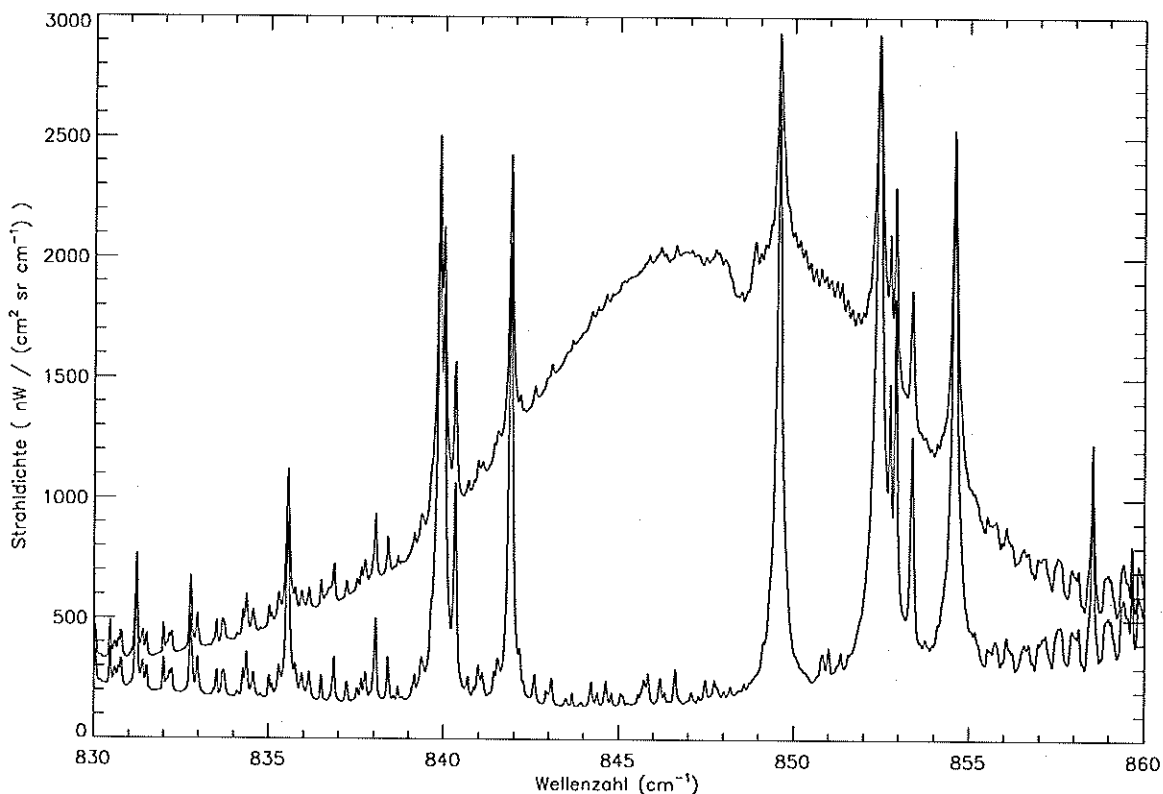


Abbildung 9: Das Bandensystem von CFC-11. Die obere Kurve zeigt ein Spektrum unter Berücksichtigung der CFC-11 Bande, die untere Kurve ein reines Linienspektrum. Die breitbandige Emission ist deutlich von der Linienemission der anderen Gase zu unterscheiden. Die großen markanten Linien sind H₂O-Linien. Bei etwa 855–860 cm⁻¹ sind HNO₃-Linien zu sehen; die Linien bei 830–840 cm⁻¹ sind O₃ und CO₂-Linien. Die Tangentenhöhe beträgt 10 km.

Staub, Seesalzaerosol u.v.m. in Frage. Bei Strahlungsübertragungsrechnungen wird ihr Beitrag meist durch die Anpassung tabellierter Wirkungsquerschnittspektren an die aktuellen atmosphärischen Verhältnisse berücksichtigt. Da all diese Teilchen bis zu einem gewissen Grad auch Streuprozesse verursachen, werden sie im Kapitel 2.3.8 ausführlicher behandelt.

2.3.8 Streuung

Da Partikel je nach ihrer Größe auch im infraroten Spektralbereich nicht nur absorbieren und emittieren, sondern auch nennenswert streuen, muss die Streuung bei atmosphärischen Strahlungsübertragungsrechnungen gelegentlich explizit berücksichtigt werden [206].

Licht kann sowohl in den Sehstrahl hinein- als auch herausgestreut werden. Die Behandlung

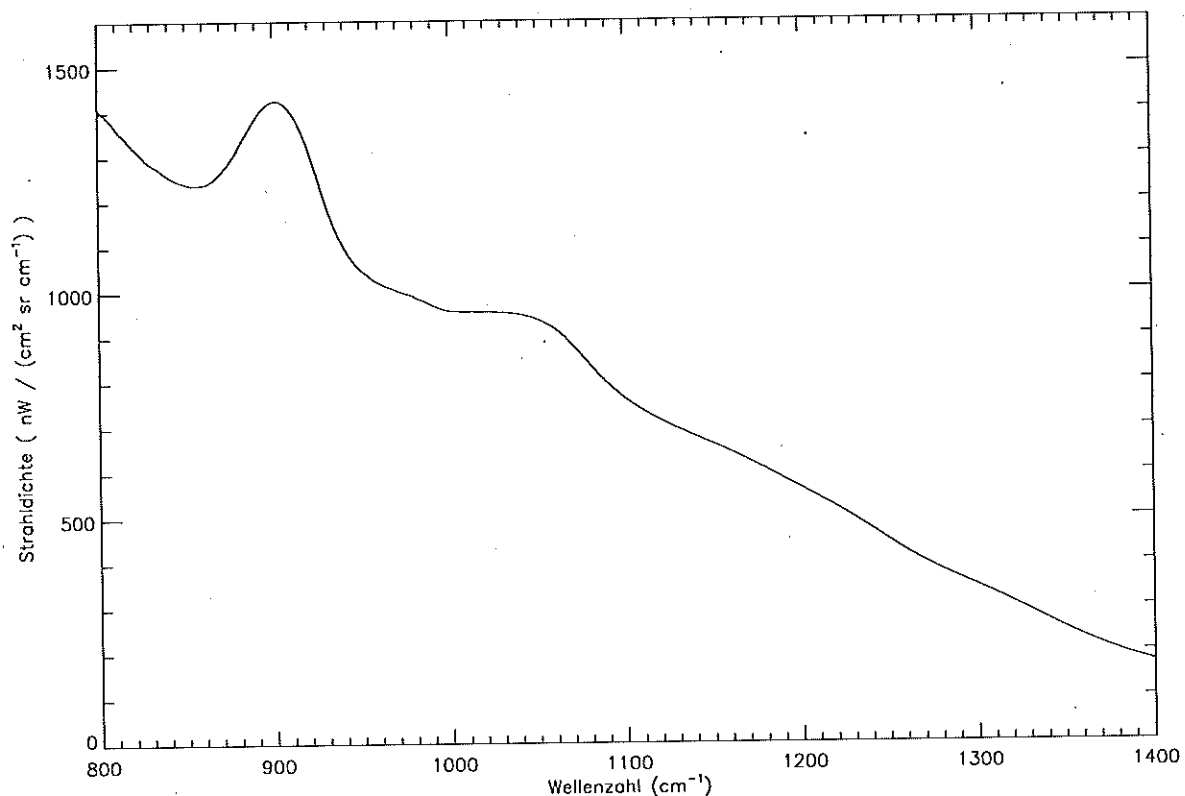


Abbildung 10: Das Aerosolkontinuum. Es handelt sich um Schwefelsäureaerosol, das durch den Ausbruch des Vulkans *Mount Pinatubo* in die Stratosphäre gelangt ist [121]. Die Tangentenhöhe ist 12 km.

der Streuung aus dem Sehstrahl ist vergleichsweise einfach: Absorptionskoeffizient und Extinktionskoeffizient müssen — anders als im streuungsfreien Fall — unterschieden werden. Der Quellterm $B(\nu, T(l))\sigma_a^{vol}(\nu, l)$ enthält nach wie vor den Volumenabsorptionskoeffizienten, während die Transmission $\tau(\nu, l_{obs}, l)$ nicht mehr aus den Absorptionskoeffizienten, sondern aus den Extinktionskoeffizienten berechnet wird, die auch den Beitrag der Streuung zur Lichtschwächung enthalten.

Schwieriger ist die Behandlung der Streuung in den Sehstrahl hinein. Für jeden Ort längs des Sehstrahls muss über das lokale Strahlungsfeld, gewichtet mit der Streufunktion, integriert werden. Die exakte Beschreibung dieses Problems verlangt zudem die Berücksichtigung von Mehrfachstreuungsprozessen. Die Berücksichtigung der Einstreuung im Rahmen spektral hoch aufgelöster Strahlungsübertragungsrechnungen ist derzeit nur unter erheblich vereinfachenden Annahmen praktikabel.

Die durch Partikel verursachte Extinktion ist wellenlängenabhängig. Ihr Spektrum wird determiniert von der Größenverteilung, der Phase, der chemischen Zusammensetzung und der Form der Partikel. So konnten aus atmosphärischen Messungen Aussagen über die Größen-

verteilung und chemische Zusammensetzung des durch den Ausbruch des Vulkans *Pinatubo* in die Stratosphäre gelangten Aerosols hergeleitet werden [121]. Diese Arbeiten waren allerdings dadurch erschwert, dass das damals verfügbare Strahlungsübertragungsmodell nicht zwischen Absorption und Extinktion unterschieden hatte. Weiterführende Arbeiten unserer Gruppe hierzu sind dokumentiert in [208].

Physik ist eine messende Wissenschaft. Parallel zum "Wie" und oft vor dem "Warum" fragt sie nach dem "Wie viel".

*Helmut Vogel
Gerthsen Physik*

3. Rekonstruktionstheorie . . .

3.1 Grundlagen

Unter Rekonstruktionstheorie (engl. *retrieval theory*) wollen wir die Methodik verstehen, gemäß der aus Fernerkundungsmessungen Informationen über die Targetgrößen unseres Interesses rekonstruiert werden. Um eine Rekonstruktionsaufgabe erfolgreich lösen zu können, bedarf es sowohl Kenntnisse der Physik, durch die das gemessene Signal von der Targetgröße abhängt, als auch mathematischer Methoden, mit denen die Targetgrößen aus dem gemessenen Signal rekonstruiert werden können. Während die Physik durch Naturgesetze diktiert ist, und die notwendige Mathematik hinlänglich bekannt ist, bestehen gewisse Freiheiten beim Bau eines Rekonstruktionswerkzeuges an der Schnittstelle zwischen Mathematik und Physik, insbesondere dort, wo physikalische Felder, meist in Form kontinuierlicher Verteilungen von Zustandsgrößen, auf endlich-dimensionale mathematische Vektoren abgebildet werden.

Die physikalische Modellierung der Messgröße y als Funktion der Targetparameter x heißt im üblichen Sprachgebrauch "direktes Problem" (siehe auch Kap. 2.3), während die Rekonstruktionsaufgabe als solche auch "inverses Problem" genannt wird.¹ Im Folgenden soll insbesondere auf letzteren Aspekt genauer eingegangen werden. Die Rekonstruktionstheorie für geophysikalische Fernerkundungsprobleme im Allgemeinen [264] und atmosphärische Fernerkundung mit optischen Methoden [327][45][46][330] im Speziellen ist mittlerweile gut verstanden. Es sei y_{Messung} ein m_{max} -dimensionaler Vektor, der die gemessenen Größen $y_{m,\text{Messung}}$ enthält. In der atmosphärischen Infrarotspektrometrie, die uns hier vordringlich interessiert, ist der Messvektor entweder ein Strahldichte- oder Transmissionsspektrum, das aus einzelnen spektralen Strahldichten respektive spektralen Transmissionswerten besteht. Je nach Anwendung kann der Messvektor auch eine Sequenz mehrerer Spektren enthalten, die unter verschiedenen Messgeometrien aufgenommen wurden. Weiterhin sei f eine Funktion, die beschreibt, wie sich atmosphärische und andere bestimmende Größen x und u auf

¹Hier und im Folgenden halten wir uns an die folgende Konvention: Kleinbuchstaben repräsentieren Skalare, fettgedruckte Kleinbuchstaben stellen Vektoren respektive vektorwertige Funktionen dar, und fettgedruckte Großbuchstaben sind Matrizen

einen Satz Messwerte \mathbf{y} abbilden.

$$\mathbf{y} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{u}) \quad (21)$$

Unter \mathbf{x} wollen wir den n_{max} -dimensionalen Vektor der unabhängigen Variablen verstehen, die im Rahmen der Inversion von \mathbf{f} unbekannt sind und die rekonstruiert werden sollen, während \mathbf{u} bekannte Parameter sind, die bei der Inversion konstant gehalten werden, selbst wenn sie mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind. Die Funktion \mathbf{f} ist im Allgemeinen nichtlinear, wird aber zweckmäßigerweise linearisiert:

$$\mathbf{y} = \mathbf{f}(\mathbf{x}_0, \mathbf{u}) + \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{x}}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) \quad (22)$$

Die Dimension m_{max} des Vektors der Messwerte \mathbf{y} ist in der Spektrometrie im Allgemeinen größer als die des Parametervektors \mathbf{x} . Wir fassen die partiellen Ableitungen $\partial \mathbf{f} / \partial \mathbf{x}$ zur $m_{max} \times n_{max}$ -dimensionalen *Jacobi*-Matrix \mathbf{K} zusammen und erhalten:

$$\mathbf{y} = \mathbf{y}(\mathbf{x}_i) + \mathbf{K}_i(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i), \quad (23)$$

wobei das Subskript i für den besten vorhandenen Schätzwert der Parameter steht, für die Spektren berechnet und Ableitungen entwickelt werden. Aufgrund $m_{max} > n_{max}$ ist das Inversionsproblem überdeterminiert und wird derart minimiert, dass die quadratische Norm der Differenz zwischen \mathbf{y} und $\mathbf{y}_{Messung}$, gewichtet mit der Inversen der $m_{max} \times m_{max}$ -dimensionalen Kovarianzmatrix der Messung \mathbf{S}_y minimal wird:

$$\|\mathbf{y}_{Messung} - \mathbf{y}(\mathbf{x})\|_{\mathbf{S}_y^{-1}}^2 = \|\mathbf{y}_{Messung} - (\mathbf{y}(\mathbf{x}_i) + \mathbf{K}_i(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i))\|_{\mathbf{S}_y^{-1}}^2 = \text{minimal}. \quad (24)$$

Die Schätzung für den Zustandsgrößenvektor im Rahmen einer *Newton*'schen Iteration für den i plus ersten Iterationsschritt lautet

$$\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_i + (\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_i)^{-1} \mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} (\mathbf{y}_{Messung} - \mathbf{y}(\mathbf{x}_i)). \quad (25)$$

Die Diagonale von \mathbf{S}_y enthält die Unsicherheit jedes einzelnen Messwertes, ausgedrückt in Varianzen, während die übrigen Elemente die jeweiligen Korrelationen zwischen den Messwerten beschreiben. Superskript T bezeichnet transponierte Matrizen.

Um zu vermeiden, dass bei stark nichtlinearen Problemen während eines Iterationsschrittes der Gültigkeitsbereich der linearen Approximation verlassen wird, führten *Levenberg* [241] und *Marquardt* [254] einen Dämpfungsterm ein,

$$\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_i + (\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_i + \lambda \mathbf{I})^{-1} \mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} (\mathbf{y}_{Messung} - \mathbf{y}(\mathbf{x}_i)). \quad (26)$$

Hier ist λ ein vom Benutzer gewählter Dämpfungsparameter, und \mathbf{I} ist die Einheitsmatrix.² Die durch den Term $\lambda \mathbf{I}$ hervorgerufene Dämpfung hat keinen Einfluss auf die Lösung, denn im Fall von Konvergenz wird dieser Beitrag Null³, und die Lösung ist identisch zu der Lösung über Gleichung (25).

²Die Wahl der Einheitsmatrix hat sich für diesen Zweck bewährt; es sind jedoch auch andere Matrizen denkbar, zum Beispiel die in Gleichung (29) eingeführten

³Zwar wird $\mathbf{y}_{Messung} - \mathbf{y}(\mathbf{x}_i)$ aufgrund von Rauschen niemals Null, aber das Produkt $\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} (\mathbf{y}_{Messung} - \mathbf{y}(\mathbf{x}_i))$ wird Null, sobald Konvergenz erreicht ist

Falls die Lösung instabil wird, weil das Rauschen zu groß wird, oder die einzelnen bestimmenden Gleichungen aus dem Gleichungssystem (23) voneinander nahezu linear abhängig werden, bietet es sich an, eine Nebenbedingung

$$\mathbf{B}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) = \mathbf{r} \quad (27)$$

zu stellen, um Gleichung (25) oder (26) eindeutig lösbar zu machen. \mathbf{x}_0 ist hierbei ein vom Benutzer festgelegter *a priori* Satz von Zustandsgrößen. Diese Nebenbedingung kombiniert mit Gleichung (24) ergibt

$$\|y_{\text{Messung}} - (y(\mathbf{x}_i) + \mathbf{K}_i(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i))\|_{\mathbf{S}_y^{-1}}^2 + \gamma \|\mathbf{B}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) - \mathbf{r}\|^2 = \text{minimal}. \quad (28)$$

Instruktive Arbeiten hierzu sind zum Beispiel [231] oder [338]. Bei praktischen Anwendungen ist oft $\mathbf{r} = 0$ angemessen. Anwendung auf Gleichung (25) ergibt dafür

$$\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_0 + (\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_i + \gamma \mathbf{B}^T \mathbf{B})^{-1} \mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} ((y_{\text{Messung}} - y(\mathbf{x}_i)) - \mathbf{K}_i(\mathbf{x}_0 - \mathbf{x}_i)). \quad (29)$$

Die Formulierung der Parameteränderung bezogen auf \mathbf{x}_i an Stelle \mathbf{x}_0 lautet,

$$\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_i + (\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_i + \gamma \mathbf{B}^T \mathbf{B})^{-1} (\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} (y_{\text{Messung}} - y(\mathbf{x}_i)) + \gamma \mathbf{B}^T \mathbf{B}(\mathbf{x}_0 - \mathbf{x}_i)). \quad (30)$$

Alternativ kann auch in Gleichung (27) $\mathbf{x}_0 = 0$ gesetzt werden, also die Nebenbedingung an Stelle auf die Differenz zwischen Ergebnis und Startprofil auch auf das Ergebnis angewendet werden:

$$\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_i + (\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_i + \gamma \mathbf{B}^T \mathbf{B})^{-1} (\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} (y_{\text{Messung}} - y(\mathbf{x}_i)) - \gamma \mathbf{B}^T \mathbf{B} \mathbf{x}_i). \quad (31)$$

Ein häufig gemachter Fehler ist die folgende Anwendung:

$$\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_i + (\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_i + \gamma \mathbf{B}^T \mathbf{B})^{-1} (\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} (y_{\text{Messung}} - y(\mathbf{x}_i))). \quad (32)$$

Hier wirkt die Nebenbedingung nur auf $(\mathbf{x}_{i+1} - \mathbf{x}_i)$ und verliert sich im Laufe der Iterationen. Damit wirkt sie nur als Iterationsdämpfung ähnlich dem *Levenberg-Marquardt* Ansatz (Gl. 26). Die regularisierende Wirkung geht verloren, und es wird Konvergenz zur exakten aber mitunter instabilen Lösung erreicht. In [327] werden Beispiele für diese Fehlanwendung genannt; als weiteres Beispiel lässt sich [320] anfügen.

Häufig verwendet werden in der Fernerkundung die Nebenbedingung nach *Tikhonov* und *Phillips* [387][303] oder eine stochastische Nebenbedingung [327]. Auch wenn Gleichung (29) strukturell Gleichung (26) sehr ähnlich sieht, so ist doch zu beachten, dass der Einfluss der Nebenbedingung — bei richtiger Anwendung von Gleichung (29), (31), oder (30), nicht aber Gleichung (32) — auch bei Konvergenz nicht verschwindet, sondern die Nebenbedingung einen beabsichtigten Einfluss auf die Lösung hat.

Der einfachste Operator, der zur Regularisierung taugt, ist eine Einheitsmatrix. Mit $\mathbf{x}_0 = 0$ in Gleichung (30) zwingt die Nebenbedingung

$$\mathbf{B}_0 \mathbf{x} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_{n_{\text{max}}} \end{pmatrix} = 0. \quad (33)$$

die Lösung bei Anwendung von Gleichung (31) in Richtung Null, während mit $\mathbf{x}_0 \neq 0$ die Lösung bei Anwendung von Gleichung (30) an das Startprofil gebunden wird.

Die Nebenbedingung nach *Tikhonov* und *Phillips* wird in der Fernerkundung meist verwendet in einer Variante, die die Glattheit von Profilen atmosphärischer Zustandsparameter erzwingt, indem Differenzen benachbarter Profilstützpunkte klein gehalten werden:

$$\mathbf{B}_1 \mathbf{x} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_{n_{max}-1} \end{pmatrix} = 0. \quad (34)$$

Auch ein Dämpfen der zweiten Ableitungen ist möglich:

$$\mathbf{B}_2 \mathbf{x} = \begin{pmatrix} 1 & -2 & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 1 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & -2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_{n_{max}-2} \end{pmatrix} = 0. \quad (35)$$

Der Regularisierungsparameter γ regelt die Stärke der Wirksamkeit der Nebenbedingung. Abbildung 11 zeigt die Abhängigkeit der Lösung in Abhängigkeit von γ für Horizontsondierungsmessungen.

Für die Anwendung der so genannten stochastischen Zwangsbedingung, dass die Lösung von der *a priori* Information x_0 , die in der Regel durch ein klimatologisches Mittel der gesuchten Zustandsgrößen x_n gegeben ist, möglichst wenig abweichen soll, ergibt sich durch Anwendung *Bayes'scher* Statistik (siehe z.B. [327]):

$$\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_0 + (\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_i + \mathbf{S}_{apriori}^{-1})^{-1} \mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} ((y_{Messung} - y(\mathbf{x}_i)) - \mathbf{K}_i(\mathbf{x}_0 - \mathbf{x}_i)), \quad (36)$$

beziehungsweise, ausgehend vom aktuellen Schätzwert \mathbf{x}_i

$$\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_i + (\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_i + \mathbf{S}_{apriori}^{-1})^{-1} (\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} (y_{Messung} - y(\mathbf{x}_i)) + \mathbf{S}_{apriori}^{-1} (\mathbf{x}_0 - \mathbf{x}_i)), \quad (37)$$

Hierbei ist $\mathbf{S}_{apriori}$ die $n_{max} \times n_{max}$ Kovarianzmatrix der Unsicherheit der *a priori* Information, \mathbf{x}_0 , über den Parametervektor. Die Lösung stellt das optimal gewichtete Mittel aus dem direkten Messergebnis und der *a-priori*-Information dar, wobei die Wichtung quadratisch invers zur jeweiligen Unsicherheit erfolgt. Bei diagonal angenommenem $\mathbf{S}_{apriori}^{-1}$ wird die Äquivalenz in der Wirkungsweise zu Gleichungen (29) und (30) bei Anwendung des \mathbf{B}_0 -Operators deutlich.

Die in älteren Werken von *Rodgers* (siehe z.B. [327]) favorisierte Äquivalentumformung von Gleichung (36)

$$\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_0 + \mathbf{S}_{apriori} \mathbf{K}_i^T (\mathbf{K}_i \mathbf{S}_{apriori} \mathbf{K}_i^T + \mathbf{S}_y)^{-1} ((y_{Messung} - y(\mathbf{x}_i)) - \mathbf{K}_i(\mathbf{x}_0 - \mathbf{x}_i)) \quad (38)$$

ist nur für Radiometermessungen mit $m_{max} < n_{max}$ effizient, aber für die Auswertung von Spektren mit $m_{max} > n_{max}$ unangebracht, da Matrizen wesentlich größerer Reihen- und Spaltenzahl invertiert werden müssen.

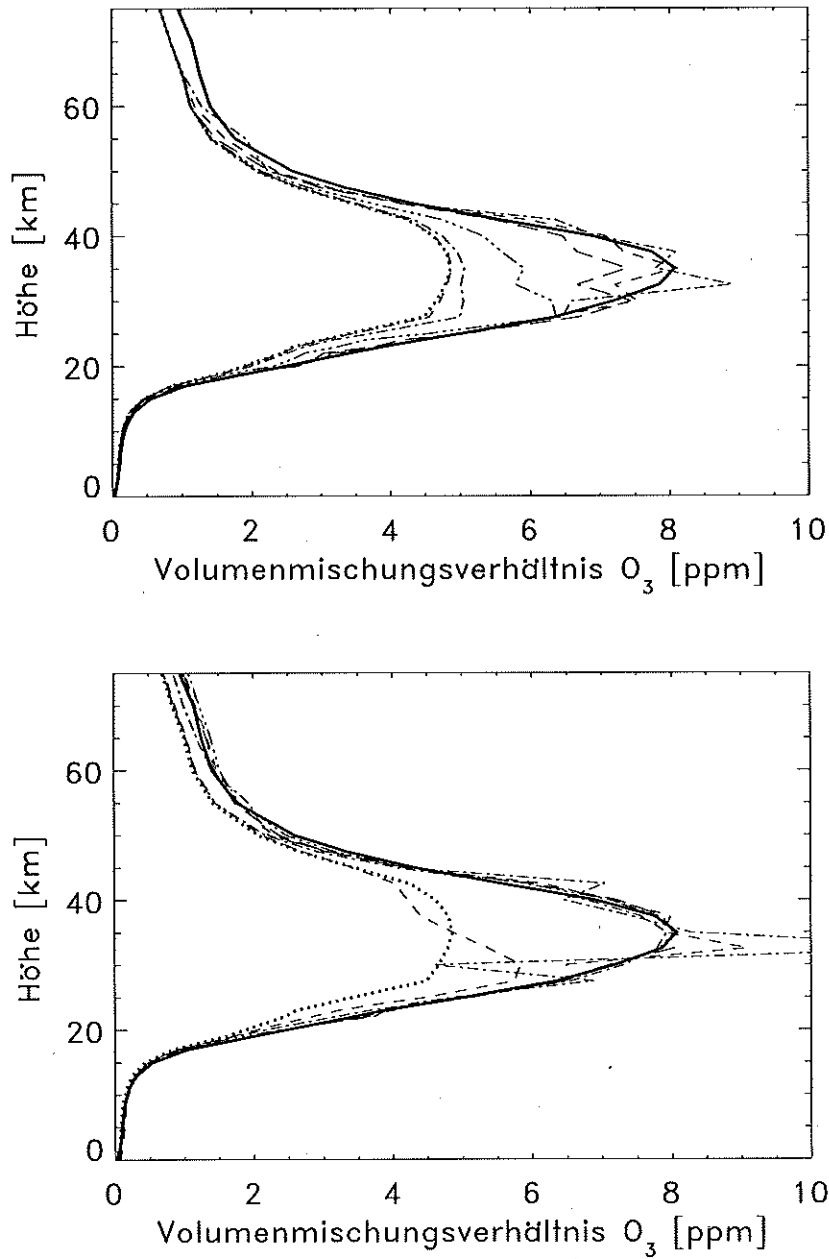


Abbildung 11: Abhängigkeit der Lösung vom Regularisierungsparameter γ für Horizontsondierungsmessungen: Die Lösungen des Rekonstruktionsproblems für ein O_3 -Höhenprofil auf Basis des L_0 -Regularisierungsoperators (oberes Bild) beziehungsweise des L_1 -Regularisierungsoperators (unteres Bild) hängen maßgeblich vom Regularisierungsparameter γ (Scharparameter) ab. Große Werte für γ führen zu einer Lösung nahe des *a priori* Profils (gepunktete Linie), während kleine Werte für γ zwar Lösungen nahe am wahren Profil (dicke durchgezogene Linie) zulassen, die jedoch Instabilitäten aufweisen können. Es ist zu erkennen, dass es einen optimalen Wert des Regularisierungsparameters gibt, für den die Lösung vom Referenzprofil nur gering abweicht.

Dem Gestalter eines Rekonstruktionsschemas für ein spezielles Rekonstruktionsproblem bleibt der folgende Entscheidungsspielraum:

1. Die Wahl eines zuverlässigen Vorwärtsmodells zur Lösung des nichtlinearen Problems $y = f(x, u)$ und zur Berechnung der Jacobimatrix K_i . Dieses Modell muss bei geeigneter Wahl der Parameter x und u das gemessene Spektrum möglichst perfekt beschreiben und die partiellen Ableitungen $\partial y_m / \partial x_n$ bereitstellen. Da in der gesamten *level-2*-Auswertung der Löwenanteil der Rechenzeit bei der Vorwärtsberechnung der Spektren und der partiellen Ableitungen anfällt, ist hier rechnerische Effizienz besonders wichtig.
2. Eine vorteilhafte Definition des Parametervektors x . Dies umfasst einerseits die Entscheidung, welche Parameter aus der Messung rekonstruiert werden sollen, und welche als bekannt vorausgesetzt werden sollen, also welche Größen dem Vektor x und welche dem Vektor u zugeordnet werden sollen; andererseits ist in diesem Zusammenhang eine Entscheidung zu treffen, wie die in Wirklichkeit kontinuierlichen Verteilungsfunktionen der Zustandsgrößen auf den diskreten Parametervektor x abgebildet werden. Die Definition des Parametervektors basiert auf dem Wissen, welche physikalischen Prozesse, die das Spektrum beeinflussen, von den Targetparametern derart gesteuert werden, dass die Rekonstruktion der Targetparameter möglich wird. Außerdem soll die Dimension von x nicht den Rahmen des rechnerisch Praktikablen sprengen, und Rekonstruktionsfehler aufgrund von Unsicherheiten von u sollen vermieden werden. Weiterhin muss entschieden werden, ob die Parameter x direkt rekonstruiert werden sollen, oder Funktionen derselben, zum Beispiel $\ln(x)$.
3. Eine optimierte Auswahl, welche Messwerte y_m (i.e. spektralen Stützstellen) bei der Auswertung berücksichtigt werden sollen, und welche nicht. Geeignete Stützstellen sind solche, an denen die Messwerte y_m maximal von den Targetparametern x_n abhängen, und gleichzeitig minimal von schlecht bekannten Konstanten u abhängen. Durch Verwendung einer optimalen Auswahl der Messwerte y_m wird der Rekonstruktionsfehler von x minimal.
4. Eine geeignete Auswahl der Regularisierungsmethode, falls eine solche angewendet werden soll. Die jeweiligen Regularisierungsparameter sind so zu wählen, dass sie Instabilitäten bei der Lösung eventuell schlecht gestellter Inversionsprobleme verhindern, aber die Zwangsbedingung nicht überbewerten.
5. Die Wahl eines geeigneten mathematischen Werkzeuges für die Inversion.

Während die Rekonstruktionstheorie in wissenschaftlichen Kreisen praktisch uneingeschränkt akzeptiert wird, herrscht über die optimale Umsetzung der Theorie im Rahmen des oben beschriebenen Entscheidungsspielraums durchaus oft erhebliche Uneinigkeit, und viele diesbezügliche Entscheidungen scheinen gelegentlich aufgrund von Gewohnheiten und Vorurteilen an Stelle von quantitativen Erwägungen zu fallen. Dieser theoretische Teil der vorliegenden Arbeit soll Kriterien und diagnostische Werkzeuge bereitstellen, solche Entscheidungen zu objektivieren, und zeigen, inwieweit die vom Gestalter des Rekonstruktionsschemas getroffenen Entscheidungen voneinander abhängen.

3.2 Diagnostik

Die beiden wichtigsten diagnostischen Schritte im Rahmen rekonstruktionstheoretischer Probleme sind die Fehlerabschätzung und Abschätzung der räumlichen Auflösung der Rechnung, insbesondere der Höhenauflösung. Je nach Nomenklaturkonvention wird letzteres auch der Fehlerrechnung zugeschlagen, denn die Differenz zwischen der wahren Zustandsgröße an einem Ort in der Atmosphäre und der räumlich verschmierten Messung kann als Beitrag zum Rekonstruktionsfehler als so genannter "Glättungsfehler"⁴, betrachtet werden. Die Bestimmung der Freiheitsgrade des Rekonstruktionsproblems sowie des Informationsgehalts der Messung — wenngleich gelegentlich auch in der Rubrik "Diagnostik" behandelt — werden in den Kapiteln 3.3.2.2 beziehungsweise 3.3.3 diskutiert.

3.2.1 Die analytische Fehlerrechnung

Nach *Rodgers* [328] setzt sich der Rekonstruktionsfehler S_x des Parametervektors x zusammen aus dem durch das Rauschen der Messwerte verursachten Rekonstruktionsfehler $S_{x,Rauschen}$, durch den Fehler des zur Inversion verwendeten Modells und seiner Parameter $S_{x,u}$, sowie durch den oben erwähnten Glättungsfehler $S_{x,Glättung}$:

$$S_x = S_{x,Rauschen} + S_{x,u} + S_{x,Glättung} \quad (39)$$

Alle Fehler werden hier durch ihre Kovarianzmatrizen charakterisiert, in deren Diagonale die Varianzen ($\sigma_{x,n}^2$) stehen, während die Elemente außerhalb der Diagonalen die Korrelationen zwischen den $\sigma_{x,n}$ beschreiben. In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Fehlerkomponenten diskutiert. Weitere Abschnitte sind den charakteristischen Korrelationen der Fehlerterme gewidmet, sowie einer kritischen Diskussion der so genannten χ^2 -Fehlerrechnung, bei der der Rekonstruktionsfehler aus dem Betrag des so genannten Residuenspektrums ($y_{Messung} - y(x_i)$) berechnet wird.

3.2.1.1 Das Rauschen der Messwerte

Jede Messung ist mit einem Messfehler σ_y behaftet, der im Rahmen der Fehlerrechnung meist durch die dazugehörige Varianz σ_y^2 dargestellt wird. Im Rahmen der linearen Näherung wird der durch den Messfehler bewirkte Rekonstruktionsfehler σ_x abgeschätzt als

$$\sigma_{x,Rauschen} = \frac{\partial x}{\partial y} \sigma_y \quad (40)$$

Im Fall der Spektrometrie hat man es mit mehreren Messwerten x_n zu tun. Die Gesamtheit der Messfehler dieser Messpunkte heißt Rauschen. Die Varianzen der Einzelmessungen (spektralen Stützstellen) werden in der Diagonalen der Kovarianzmatrix S_y dargestellt. Einträge außerhalb der Diagonalen charakterisieren Korrelationen zwischen den Einzelmessungen. Aus S_y kann in Konsistenz mit der nach quadratischer Norm bestapproximierten

⁴diese von der englischen Bezeichnung "smoothing error" herrührende Bezeichnung ist insofern irreführend, als dieser Fehler den gesamten durch Regularisierung verursachten Fehler beschreibt, also nicht nur dessen glättende Komponente.

Schätzung des Ergebnisses gemäß Gleichung (25) der durch das Rauschen implizierte Fehler des Rekonstruktionsergebnisses $\mathbf{S}_{x,Rauschen}$ berechnet werden als

$$\mathbf{S}_{x,Rauschen} = (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K})^{-1}. \quad (41)$$

Wird regularisiert, gilt entsprechend:

$$\mathbf{S}_{x,Rauschen} = (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{R})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}^T (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{R})^{-1} \quad (42)$$

\mathbf{R} ist hier der jeweilige Regularisierungsterm, zum Beispiel $\gamma \mathbf{B}^T \mathbf{B}$ im Falle einer *Tikhonov*-Regularisierung wie in Gleichung (34). Wenn die Einzelmessungen als statistisch unabhängig voneinander betrachtet werden, sind die Elemente von \mathbf{S}_y außerhalb der Diagonalen Null. Numerische Filterung von einem Satz von Messwerten mit ursprünglich unabhängiger Information (Apodisierung von Interferogrammen, Kapitel 2.2.4.2) führt zu korrelierten Messwerten. Die entsprechende Kovarianzmatrix berechnet sich aus dem Wert des Rauschen des unapodisierten Signals (*noise equivalent spectral radiance, NESR*), dem Stützstellenabstand $\Delta\nu$ und der Apodisierfunktion *APO* als

$$s_{i,j} = NESR^2 \times \sum_k \Delta\nu^2 \times (APO_k \times APO_{k-abs(i-j)}). \quad (43)$$

Wenn im Falle von *Fourier*-Transformationesspektrometrie so genanntes *zero-padding* angewendet wird (siehe Kapitel 2.2.4.2), wird die Kovarianzmatrix \mathbf{S}_y singulär, und Gleichung (41) kann nicht mehr angewendet werden. Wenn das Rauschen im betrachteten Spektralbereich überall gleich groß ist und eine Wichtung der Elemente von \mathbf{K} untereinander entfallen kann, schätzen wir \mathbf{S}_x unter Vermeidung der Inversion von \mathbf{S}_y ab als

$$\mathbf{S}_x = (\mathbf{K}^T \mathbf{K})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_y \mathbf{K} (\mathbf{K}^T \mathbf{K})^{-1}, \quad (44)$$

beziehungsweise, wenn regularisiert wird, als

$$\mathbf{S}_x = (\mathbf{K}^T \mathbf{K} + \mathbf{R})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_y \mathbf{K} (\mathbf{K}^T \mathbf{K} + \mathbf{R})^{-1}. \quad (45)$$

Im Falle einer singulären Kovarianzmatrix \mathbf{S}_y und frequenzabhängigem Rauschen hilft Gleichung (44) nicht unmittelbar weiter, denn die Wichtung der Elemente von \mathbf{K} müsste wiederum nach \mathbf{S}_y^{-1} erfolgen. In der Praxis hat es sich bewährt, das Rauschen als lokal konstant anzunehmen, und für Teilbereiche des Spektrums Gleichung (44) zu verwenden. Sollen verschiedene Teilbereiche, die durch unterschiedlich starkes Rauschen charakterisiert sind, zur Auswertung herangezogen werden, können die Teilbereiche untereinander mit guter Näherung als untereinander unkorreliert betrachtet werden. Weitere Lösungsvorschläge zum Umgang mit singulären Kovarianzmatrizen sind in Kapitel 3.3.5 dargestellt.

3.2.1.2 Modell- und Parameterfehler

Sowohl Modellfehler wie auch Parameterfehler sind im Spektrum korreliert. Die Rekonstruktionsfehler $\Delta x_{n,j}$ des Parameters x_n aufgrund der Fehlerquelle j des Modells oder der Parameter werden linear approximiert als

$$\Delta \mathbf{x}_j = \begin{pmatrix} \Delta x_{1,j} \\ \Delta x_{2,j} \\ \vdots \\ \Delta x_{n_{max},j} \end{pmatrix} = (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} (\mathbf{y}_{fehlerhaft,j} - \mathbf{y}_{wahr}), \quad (46)$$

beziehungsweise, wenn regularisiert wird,

$$\Delta \mathbf{x}_j = \begin{pmatrix} \Delta x_{1,j} \\ \Delta x_{2,j} \\ \vdots \\ \Delta x_{n_{max},j} \end{pmatrix} = (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{R})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} (\mathbf{y}_{fehlerhaft,j} - \mathbf{y}_{wahr}). \quad (47)$$

Dabei sind n_{max} die Anzahl der anzupassenden Parameter, \mathbf{y}_{wahr} ist ein mit einem als fehlerfrei angenommenen, möglichst vollständigen Strahlungsübertragungsmodell berechnetes Referenzspektrum, und $\mathbf{y}_{fehlerhaft,j}$ ein Spektrum, das mit dem gleichen Modell und den gleichen Parametern gerechnet wurde, außer dass Parameter j um eine Standardabweichung gestört wurde, bzw. der physikalische Effekt j bei der Rechnung vernachlässigt wurde. Typische Fehlerquellen, deren Auswirkung auf die Rekonstruktion von Spurengasvertikalprofilen durch diesen Formalismus beschrieben werden, sind Temperaturunsicherheiten, Unsicherheiten in der Konzentration von Gasen, deren Linien in den auszuwertenden Spektralbereich hineinragen, fehlerhaft angenommene Elevationswinkel, die Vernachlässigung von Übergangskopplungen, oder die manchmal unangemessene Annahme von lokalem thermodynamischen Gleichgewicht.

Die spektral korrelierte Natur dieser Fehler j führt zur folgenden Kovarianzmatrix \mathbf{S}_j :

$$\mathbf{S}_{x,u_j} = \Delta \mathbf{x}_j \Delta \mathbf{x}_j^T. \quad (48)$$

Es ist zu beachten, dass sich Rekonstruktionsfehler, die auf zueinander unkorrelierten Parameterfehlern beruhen, als Varianzen (bzw. Kovarianzmatrizen) addieren, während bei Modellfehlern aufgrund ihrer vorhersagbaren Natur die Standardabweichungen linear addiert werden. Der Gesamtrekonstruktionsfehler aufgrund von i_{max} Modell- und j_{max} Parameterfehlern wird also beschrieben als

$$\mathbf{S}_{x,u_{i_{max},j_{max}}} = \sum_1^{i_{max}} \Delta \mathbf{x}_i^T \sum_1^{i_{max}} \Delta \mathbf{x}_i + \sum_1^{j_{max}} \mathbf{S}_{x,u_j}. \quad (49)$$

Sind verschiedene unsichere Parameter teilweise korreliert — wie zum Beispiel bei Höhenprofilen atmosphärischer Parameter üblich — dann berechnet sich \mathbf{S}_{x,u_j} als

$$\mathbf{S}_{x,u_j} = (\mathbf{K}^T \mathbf{K})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{K}_u \mathbf{S}_u \mathbf{K}_u^T \mathbf{K} (\mathbf{K}^T \mathbf{K})^{-1}, \quad (50)$$

oder mit Regularisierung

$$\mathbf{S}_{x,u_j} = (\mathbf{K}^T \mathbf{K} + \mathbf{R})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{K}_u \mathbf{S}_u \mathbf{K}_u^T \mathbf{K} (\mathbf{K}^T \mathbf{K} + \mathbf{R})^{-1}. \quad (51)$$

\mathbf{K}_u ist eine Matrix der Dimension $m_{max} \times j_{max}$ und enthält die partiellen Ableitungen des Spektrums nach den j_{max} unsicheren Parametern u_j , $\partial f / \partial u$. \mathbf{S}_u ist die Kovarianzmatrix der Parameter u_j .

Nachteile der in diesem Abschnitt beschriebenen Behandlung von Modell- und Parameterfehlern werden in Abschnitt 3.5 ausführlich diskutiert.

3.2.1.3 Glättungsfehler

Um die räumliche Auflösung einer Messung zu beschreiben, bedient man sich der Auflösungs-
matrix (engl.: *averaging kernel matrix*) \mathbf{A} :

$$\mathbf{A} = (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{R})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}. \quad (52)$$

Die Spalte n der $n_{max} \times n_{max}$ -dimensionalen Auflösungsmatrix gibt das Höhenprofil an, auf das das gewählte Rekonstruktionsschema eine Deltafunktion an der Höhenstufe n abbildet. Die Zeilen beschreiben, wie sich ein Punkt der Lösung aus Beiträgen aus verschiedenen Höhen zusammensetzt [330]. Wenn keine Regularisierung erfolgt, ist die Auflösungsmatrix die Einheitsmatrix.

Es gibt viele Möglichkeiten, die Höhenauflösung einer Fernerkundungsmessung durch einen skalaren Wert zu charakterisieren, zum Beispiel über die Halbwertsbreite einer Zeile oder Spalte der Auflösungsmatrix. Eine Darstellung, die die Unabhängigkeit von zwei Punkten im Parameterraum zum Maß nimmt, ist die Modulationstransferfunktion \mathbf{M} ; jede Spalte m_n dieser Matrix ist definiert als die *Fourier-Transformierte* der entsprechenden Zeile \mathbf{a}_n der Auflösungsmatrix \mathbf{A} . Die Höhenauflösung an der Höhenstufe n ist dann definiert als die reziproke Halbwertsbreite von \mathbf{a}_n bezogen auf den Initialwert [46].

Aus der Auflösungsmatrix kann bei Kenntnis der typischen Höhenauflösung, dargestellt durch die klimatologische Kovarianzmatrix $\mathbf{S}_{x,klimatol.}$, der mittlere durch Regularisierung bewirkte Rekonstruktionsfehler abgeschätzt werden:

$$\mathbf{S}_{Glättung} = (\mathbf{A} - \mathbf{I}) \mathbf{S}_{x,klimatol.} (\mathbf{A} - \mathbf{I})^T. \quad (53)$$

\mathbf{I} ist die $n_{max} \times n_{max}$ Einheitsmatrix. $\mathbf{S}_{Glättung}$ beschreibt den Rekonstruktionsfehler durch Glättung im Falle einer Regularisierung wie in Gleichungen (29) und (34), beziehungsweise den Fehler durch die Anbindung der Lösung an *a priori* Wissen wie in Gleichung (36). Wird nicht regularisiert, ist $\mathbf{S}_{Glättung}$ offensichtlich Null, denn dieser Formalismus beschreibt nur Glättungsfehler durch den Rekonstruktionsformalismus, nicht jedoch solche, die durch eine möglicherweise zu grobe Diskretisierung des Parametervektors \mathbf{x} , oder durch die limitierte Höhenauflösung des Messgerätes bewirkt werden.

Wenn $\mathbf{R} = \mathbf{S}_{x,klimatol.}^{-1}$ gesetzt wird, gilt

$$\mathbf{S}_{x,Rauschen} + \mathbf{S}_{x,Glättung} = (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{S}_{x,klimatol.}^{-1})^{-1}. \quad (54)$$

Um auch die Reduktion der Höhenauflösung durch Diskretisierung mit der Auflösungsmatrix beschreiben zu können, führen *Carlotti* und *Carli* die so genannte \mathbf{H} -Matrix der Dimension $n_{fein} \times n_{max}$ ein [46], die die Interpolationsvorschrift der Parameter vom gröber diskretisierenden n_{max} -dimensionalen Vektorraum zu einem feiner diskretisierenden n_{fein} -dimensionalen Vektorraum enthält:

$$\mathbf{x}_{fein} = \mathbf{H} \mathbf{x} \quad (55)$$

Die Lösung \mathbf{x} des Inversionsproblems nach Transformation in das fein diskretisierende Koordinatensystem ergibt sich dann, unter Annahme eines beliebigen homogenen $n_{max} \times n_{max}$

Regularisierungsterms \mathbf{R} als

$$\mathbf{x}_{i+1,fein} = \mathbf{x}_{i,fein} + \mathbf{H}(\mathbf{H}^T \mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K} \mathbf{H} + \mathbf{R})^{-1} \mathbf{H}^T \mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} (\mathbf{y}_{Messung} - \mathbf{y}_i + \mathbf{K}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_a)). \quad (56)$$

Die $n_{fein} \times n_{fein}$ Auflösungsmatrix ist dann im Allgemeinen

$$\mathbf{A}_{fein} = \mathbf{H} \mathbf{A} \mathbf{H}^T, \quad (57)$$

während sich die Auflösungsreduzierung aufgrund der groben Diskretisierung im fein diskretisierenden System mit

$$\mathbf{A}_{fein} = \mathbf{H} \mathbf{H}^T, \quad (58)$$

darstellen lässt. Gleichung (58) liegt $\mathbf{A} = \mathbf{I}$ zu Grunde, da hier keine explizite Regularisierung betrachtet werden soll, sondern nur der Nettoeffekt des grob diskretisierenden Koordinatensystems.

Effekte, die dadurch zu Stande kommen, dass die im fein diskretisierenden System explizit evaluierte *Jacobi*-Matrix im fein diskretisierenden nicht identisch ist mit $\mathbf{K} \mathbf{H}^T$, liegen jenseits der linearen Theorie und können nur durch Testrechnungen mittels Delta-Störungen einzelner Parameter im fein diskretisierenden Koordinatensystem untersucht werden. Dieser Fall tritt vor allem dann ein, wenn die Schichtdicke im groben Koordinatensystem so groß ist, dass bereits dadurch Nichtlinearitäten bedingt werden.

3.2.2 Fehlercharakteristik

In Standardwerken zur Fehlerrechnung (z.B. [328]) wird zwischen Zufallsfehlern und systematischen Fehlern unterschieden. Für die Anwendung von Daten, die aus Fernerkundungsmessungen rekonstruiert wurden, reicht diese pauschale Unterscheidung jedoch meist nicht aus. Es muss im Einzelfall geprüft werden, in welcher Domäne Fehler als korreliert oder unkorreliert zu betrachten sind. Dies soll an Hand des folgenden instruktiven Beispiels verdeutlicht werden:

Der durch Temperaturunsicherheiten implizierte Rekonstruktionsfehler ist als eine Komponente des Zufallsfehlers zu sehen, wenn Zeitreihen analysiert werden. Wenn jedoch der Fehler der NO_x -Konzentration ($[\text{NO}] + [\text{NO}_2]$) berechnet werden soll, sind die durch Temperaturunsicherheiten implizierten Rekonstruktionsfehler als systematische Fehler zu sehen, denn ihre Anteile sind zwischen diesen Gasen vollständig korreliert. Ein und derselbe Fehler kann also je nach Verwendung der Daten als systematischer Fehler oder als Zufallsfehler zu Buche schlagen, abhängig davon, welche mittelbare Größe aus den unmittelbar rekonstruierten Größen hergeleitet wird.

Die Korrelationscharakteristik der wichtigsten Fehlerquellen bei verschiedenen Anwendungen ist in Tabelle 1 in Matrixform dargestellt. Bei Zeitreihen gelten z.B. alle Fehlerquellen, deren Beiträge in Betrag und Vorzeichen zeitlich konstant sind, als systematisch, während mit der Zeit zufällig variierende Fehlerquellen dem Zufallsfehler zugeschlagen werden. Trends und periodisch variierende Fehlerquellen nehmen eine Sonderstellung ein. Bei der Berechnung von Bilanzen über Gasfamilien aus einer Messung, z.B. Chlorbilanz, NO_y -Bilanz u.s.w., schlagen alle hier diskutierten Fehlerquellen systematisch zu Buche, außer den spektroskopischen

Tabelle 1: Fehlercharakteristik bei typischen Anwendungen				
Fehlerquelle	Anwendung			
	Zeitreihen	Bilanz über Gasfamilien	multispektrale Auswertung	Integration v. Säulendichten
Konzentrationen interferierender Gase	zufällig	systematisch	systematisch	verschieden
Temperatur	zufällig	systematisch	systematisch	verschieden
Elevationswinkel	zufällig	systematisch	systematisch	zufällig
Radiometrische Kalibrierung	zufällig	systematisch	systematisch	systematisch
Spektroskopische Daten	systematisch	zufällig	zufällig	systematisch

Daten, da diese für die verschiedenen Gase aus unabhängigen Messungen stammen. Das gleiche gilt für die Mittelung der Rekonstruktionsergebnisse für ein Gas aus Ergebnissen für verschiedene Banden, hier "multispektrale Auswertung" genannt. Sollen aus rekonstruierten Vertikalprofilen durch Integration der Dichte über die Höhe Zenitsäulendichten berechnet werden, hängt die Charakteristik der Rekonstruktionsfehler aufgrund atmosphärischer Zustandsparameter wie Temperatur oder Konzentrationen interferierender Gase maßgeblich von deren Fehlerkorrelationen über die Höhe ab.

Es zeigt sich, dass für quantitative wissenschaftliche Arbeit mit rekonstruierten Größen eine Aufschlüsselung der Rekonstruktionsfehler in ihre Komponenten notwendig ist. Die alleinige Angabe des Gesamtfehlers oder die Aufspaltung in Zufallsfehler und gesamten systematischen Fehler der Daten sind für quantitative Anwendungen wie etwa die Erzeugung von *level-3*-Datenprodukten (synoptische Karten u.s.w.) wenig hilfreich.

3.2.3 Die Fehlerrechnung auf Basis des Residuenspektrums

An Stelle der analytischen Berechnung des Rekonstruktionsfehlers aus seinen Komponenten $S_{x,Rauschen}$, $S_{x,Parameter}$, $S_{x,Modell}$ und $S_{x,Glättung}$ wird die Rekonstruktionsfehlerabschätzung gelegentlich auf Basis der Residuen $y_{Residuum} = y_{mess} - y(x_i)$ durchgeführt. Wenn keinerlei systematische Fehler vorliegen, also spektrales Rauschen die einzige Fehlerquelle ist, gilt für eine Rekonstruktionsaufgabe mit n_{max} anzupassenden Parametern:

$$\chi^2_{Erwartungswert} = \frac{y_{Residuum}^T S_y^{-1} y_{Residuum}}{m_{max} - n_{max}} = 1, \quad (59)$$

beziehungsweise, wenn mit Regularisierung gearbeitet wird,

$$\chi^2_{Erwartungswert} = \frac{[y_{Residuum}^T; (x - x_0)^T] \begin{bmatrix} S_y^{-1} & 0 \\ 0 & R \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_{Residuum} \\ x - x_0 \end{bmatrix}}{m_{max}} = 1, \quad (60)$$

Theoretisch könnte aus diesem Zusammenhang S_y hergeleitet werden, um damit die Fehlerrechnung gemäß Gleichung (41) durchzuführen. Da in der Realität aber immer Parameterfehler vorliegen, die zum Teil zu verstärkten Residuen führen, enthält der so berechnete

Fehler Teile des Parameterfehlers, ohne diesen vollständig zu beschreiben. Die so berechnete Fehlergröße ist also weder identisch mit $S_{x,Rauschen}$, noch mit $S_{x,Rauschen} + S_{x,Parameter}$. Insbesondere bei Anwendungen wie in Tabelle 1 dargestellt, sind Fehlermaße mit unklaren Korrelationseigenschaften unbrauchbar, da die Aufspaltung des Gesamtfehlers in die verschiedenen zufälligen und systematischen Fehleranteile zur Abschätzung des Gesamtfehlers einer mittelbaren Messgröße unabdinglich ist.

3.3 Realisierung

3.3.1 Das Strahlungsübertragungsmodell

Die Aufgabe des Strahlungsübertragungsmodells ist es, die in Kapitel 2.3 diskutierten Strahlungsübertragungsprozesse derart zu simulieren, dass zu einem Satz atmosphärischer Zustandsgrößen (Druck-, Temperatur- und Gasmischungsverhältnisprofile) für eine gegebene Messgeometrie ein Spektrum berechnet werden kann, wie es das Messgerät sehen würde. Das Strahlungsübertragungsmodell liefert also den Vektor \mathbf{y}_i in den Rekonstruktionsgleichungen (25), (29), (34), (30), (31) und (36). Außerdem wird das Strahlungsübertragungsmodell benötigt, um die partiellen Ableitungen $\partial \mathbf{y} / \partial x_j$ zu berechnen, die in den eben erwähnten Gleichungen als \mathbf{K} zusammengefasst sind. Im Zusammenhang mit Radiometermessungen verwendete man in der Regel Bandenmodelle, die das Strahlungssignal parametrisierten anstatt direkt berechneten, denn Modelle, die die Strahlung im Linie-für-Linie Modus simulieren, wurden als "zum Einbinden in die Inversion nicht geeignet" [134] erachtet. Die Zeiten haben sich geändert: Die Leistungsfähigkeit heutiger Rechner erlaubt inzwischen durchaus die Verwendung so genannter Linie-für-Linie (engl. *line-by-line*, LBL) Programme im Rahmen eines Inversionsprozesses. Neben der korrekten Modellierung der Strahlungsübertragung wird von solchen Modellen auch erwartet, dass sie instrumentelle Effekte beschreiben, z.B. die endliche spektrale Auflösung oder das endliche Gesichtsfeld des Messgerätes.

Eine erste Generation von LBL-Modellen der Institutionen NCAR (*National Center of Atmospheric Research*, AFGL (*Air Force Geophysics Laboratory*), der Universität Denver und dem Meteorologischen Institut der Universität München wurde 1986 durch die Internationale Strahlungskommission (*International Radiation Commission*, IRC) einem ausführlichen Vergleichstest unterzogen [137]. Während die damaligen Modelle bezüglich ihres Leistungsumfangs noch starken Einschränkungen unterlagen, wurde durch Kreuzvalidierung die grundsätzliche Funktionalität dieser Programme aufgezeigt.

Für die Arbeiten am IMK wurden lange Zeit zwei Programme verwendet, die auf den oben genannten aufbauen:

Zum einen verwendeten wir das AFGL-Produkt FASCODE (*Fast Atmospheric Signature Code*) [91]. Von allen verfügbaren LBL-Programmen war es das schnellste und am wenigsten speicherplatzintensive. Neben rudimentären LBL-Strahlungsübertragungsrechnungen unterstützte es die atmosphärische Refraktion und die Parametrisierung eines Strahlungskontinuums. Die damals verfügbare Version FASCOD2 konnte keine Pseudokontinua schwerer Moleküle berechnen, so dass diese Option am IMK nachträglich implementiert wurde. Die Nachfolgeversion FASCOD3 [90] zeichnet sich durch einen erweiterten Leistungsumfang aus: Es werden Non-LTE, Kopplungen von Übergängen, Pseudokontinua schwerer Moleküle und Mehrfachstreuung an Partikeln unterstützt. Da dieses Modell aber nicht so stabil gelaufen ist wie sein Vorgänger, wurde es bei den Arbeiten am IMK nur in Ausnahmefällen eingesetzt.

Zum anderen wurde das IMK-eigene Programm SCAIS (*Simulation Code for Atmospheric Infrared Spectra*) [8] verwendet. Dieses Modell basiert auf Vorarbeiten aus dem Meteorologischen Institut der Universität München [31][316][57] und zeichnet sich aus durch besonders

sorgfältige Behandlung der Linienflügel weit entfernter Spektrallinien. Ein weiterer Vorteil ist, dass Absorptionskoeffizienten abgespeichert werden können, und bei Rechnungen für geänderte Mischungsverhältnisprofile aber unveränderte Druck- und Temperaturprofile wiederverwendet werden können. Während seines Einsatzes am IMK wurde der Leistungsumfang von SCAIS sukzessive gesteigert: Parametrisierung des H₂O-Kontinuums [3]; Parametrisierung der Aerosolabsorption und Emission [4]; Berechnung von Pseudokontinua schwerer Moleküle [299]; Kopplung von Übergängen [156]. Im Rahmen eines internationalen Vergleichs hat sich SCAIS als sehr zuverlässig erwiesen [427][428].

Satellitenexperimente wie etwa MIPAS-ENVISAT (Kap. 4.8) stellen jedoch mit ihrer riesigen Datenrate nicht nur an die Genauigkeit, sondern auch an die rechnerische Effizienz der Strahlungsübertragungsmodelle erhöhte Anforderungen. Keines der bisher verfügbaren LBL-Programme war auch nur ansatzweise in der Lage, die von MIPAS-ENVISAT erwartete Datenflut zu bewältigen. Deshalb gab die ESA die Entwicklung eines speziellen auf Rechengeschwindigkeit optimierten Programms (*Optimized Forward Model*, OFM) in Auftrag, bei der wir in der Konzeptphase beteiligt waren [319]. Dieses Modell erreicht seine hohe Rechengeschwindigkeit unter anderem durch einen stark reduzierten Leistungsumfang (kein Aerosolkontinuum, kein Line-Mixing, kein Non-LTE, keine Pseudokontinua schwerer Moleküle, Approximation sphärischer Symmetrie u.v.m.).

Da am IMK zur Prozessierung der MIPAS-ENVISAT Daten ein leistungsfähiges LBL-Programm ultimativer Genauigkeit gebraucht wird, wurde ein neues Modell, das *Karlsruhe Optimized and Precise Radiance Algorithm* (KOPRA) konzipiert [363][358]. Es ist charakterisiert durch

- hohe Rechengeschwindigkeit im Vergleich zu ähnlich leistungsfähigen Programmen;
- benutzergesteuerte Rechengenauigkeit. Diese wirkt sich aus auf die Auswahl der zu berücksichtigenden Spektrallinien und die numerische Berechnung der Absorptionskoeffizienten [232][234][235][205][110];
- analytische Berechnung der partiellen Ableitungen $\partial y / \partial x_j$ [207][197]. Dies erspart die Berechnung der *Jacobi*-Matrix über Differenzquotienten, die ungenauer ist und mehr Rechenzeit braucht;
- die Integration der Strahlungsübertragungsgleichung über den Weg durch die inhomogene Atmosphäre erfolgt über den Ansatz von *Curtis* [99] und *Godson* [168], der durch Verwendung massengewogener atmosphärischer Zustandsgrößen ein relativ grobes Integrationsgitter längs des Weges ohne großen Genauigkeitsverlust erlaubt [190];
- Pseudokontinua schwerer Moleküle (siehe Kapitel 2.3.7) werden druck- und temperaturabhängig berechnet [435]. Basis hierfür sind im Labor unter wohldefinierten Bedingungen gemessene Spektren der Absorptionswirkungsquerschnitte [404][405][406][407][408];
- die atmosphärische Refraktion wird nach dem Verfahren der infinitesimalen Verrückung [189] effektiv und genau modelliert. Dieses Verfahren erlaubt eine unkomplizierte Berücksichtigung der Ellipsoidform der Erde und ihrer Atmosphäre [190];
- Abweichungen vom lokalen thermodynamischen Gleichgewicht (Non-LTE) können berücksichtigt werden (siehe Kapitel 2.3.3 und 2.3.4) [147];

- Kopplung zwischen Übergängen kann berücksichtigt werden [156][146] (siehe Kapitel 2.3.6);
- beim Extinktionsbeitrag des Aerosols wird zwischen Streuung und Absorption unterschieden (siehe Kapitel 2.3.8) [203];
- die Berechnung der O₂, N₂, CO₂ und H₂O-Kontinua wird unterstützt (siehe Kapitel 2.3.7) [110];
- Horizontalgradienten atmosphärischer Zustandsgrößen werden berücksichtigt [190];
- instrumentelle Effekte (die charakteristische Linienform des Instruments, das Gesichtsfeld des Instruments) werden simuliert, und numerische Apodisierung wird unterstützt [187].

Die Notwendigkeit des Leistungsumfangs für die genaue Rekonstruktion von Spurengasprofilen wird in Referenzen [363] und [359] diskutiert. KOPRA wurde erfolgreich gegen Referenzprogramme validiert [166][167]. Daneben wurden sowohl im Rahmen der Arbeiten einer von uns geleiteten *Remote Sensing of the Upper Atmosphere* Arbeitsgruppe der IRC [73], als auch als Teil des von uns koordinierten und von der Europäischen Union finanzierten Forschungsprojektes AMIL2DA (*Advanced MIPAS Level 2 Data Analysis*) [64] weitere Validierungsaktivitäten durchgeführt. Erste Ergebnisse bestätigen die Zuverlässigkeit unseres Strahlungsübertragungsprogramms (siehe Kapitel 4.8.5). Neben seinem Einsatz am IMK ist KOPRA Teil des *level-2-offline*-Prozessors beim Deutschen Fernerkundungsdatenzentrum (DFD) [86][144].

3.3.2 Der Parameterraum

3.3.2.1 Grundsätzliches

Bei der Definition der Basis des Parametervektors \mathbf{x} zeigt sich das Geschick des Architekten eines Rekonstruktionsschemas, denn sowohl die Stabilität der Lösung wie auch die Effektivität der Prozessierung hängen davon maßgeblich ab. Ein Spektrum wird von einer Vielzahl unterschiedlicher instrumenteller und atmosphärischer Parameter beeinflusst. Die atmosphärischen Parameter sind zudem noch kontinuierliche Funktionen der Höhe. Aufgabe des für das Konzept eines Rekonstruktionsschemas verantwortlichen Wissenschaftlers ist es, eine endliche Anzahl zu rekonstruierender Parameter auszuwählen, die das Rekonstruktionsproblem möglichst gut charakterisieren. Dies umfasst insbesondere die Diskretisierung von Höhenprofilen [43], sowie die Entscheidung, welche Parameter aus den Messwerten rekonstruiert werden sollen, und welche als bekannt angenommen werden sollen, sei es, weil sie *a priori* gut bekannt sind, oder weil sie in einem vorhergehenden Rekonstruktionsschritt bereits mit guter Genauigkeit bestimmt wurden, oder weil ihr Einfluss auf den betreffenden Spektralbereich ohnehin gering ist. Je größer die Anzahl der Freiheitsgrade eines Rekonstruktionsproblems ist (i.e. je mehr Parameter gleichzeitig rekonstruiert werden sollen), um so besser passen in der Regel Messung und Simulation zusammen. Dies ist wünschenswert, denn jede systematische Abweichung aufgrund falsch gewählter Parameter und konstant gehaltener

Parameter u verzerrt das Gewicht der einzelnen Messwerte y_m untereinander, aufgrund der quadratischen Norm in Gleichung (25). Es ist also anzustreben, so viele Parameter zur Rekonstruktion "freizugeben", dass systematische Residuen völlig verschwinden. Andererseits treten bei Rekonstruktionsaufgaben mit zu vielen Freiheitsgraden vermehrt linear beinahe voneinander abhängige Spalten in der *Jacobi*-Matrix K auf, so dass das Ergebnis immer beliebiger wird. Als Kompromiss kann, sofern keine Beschränkungen seitens rechentechnischer Ressourcen zu befürchten sind, die Zahl der anzupassenden Parameter groß gesetzt werden, und die Stabilität der Lösung des Rekonstruktionsproblems durch Nebenbedingungen wie in Gleichung (36) erzwungen werden. Im Sinne der sequenziellen Auswertung (engl. *sequential estimation*) kann zum Beispiel die in einem vorangegangenen Rekonstruktionsschritt gewonnene Schätzung eines Parameters x_1 als *a priori* Information gemäß Gleichung (36) verwendet werden, wenn in einem neuen Rekonstruktionsschritt die Parameter x_1 und x_2 aus einem anderen Teil der Messwerte simultan rekonstruiert werden sollen. Der geschätzte Rekonstruktionsfehler für x_1 aus dem ersten Schritt steuert dabei über die Kovarianzmatrix $S_{a\text{ priori}}$, wie stark die lineare Zwangsbedingung die neue Lösung für x_1 an die alte bindet.

Im Folgenden sollen einige der typischen Probleme in Verbindung mit der Definition des Parametervektors diskutiert werden, wie sie bei unseren Arbeiten auftraten. Zuvor soll jedoch ein geeignetes Werkzeug zur Bewertung der Definition des Parameterraums vorgestellt werden.

3.3.2.2 Die Zahl der Freiheitsgrade des Rekonstruktionsproblems

Nicht immer enthält die *Jacobi*-Matrix K unabhängige Information über alle Parameter x_n des gewählten Parameterraums. Hier hilft die Singulärwertzerlegung, eine Verallgemeinerung der Eigenwertzerlegung für nicht-quadratische Matrizen, weiter:

$$K = U\Lambda_K V^T \quad (61)$$

wobei U eine $m_{max} \times p$ -Matrix, V eine $n_{max} \times p$ -Matrix, Λ_K eine $p \times p$ -Diagonalmatrix, und p der Rang von K ist. Λ_K enthält die Singulärwerte λ_n der *Jacobi*-Matrix. Ist der Rang der Jacobimatrix kleiner als die Zahl der zu rekonstruierenden Parameter, existieren weniger Singulärwerte größer Null als zu rekonstruierende Parameter, und $K^T K$ ist singulär. Sind einige der Singulärwerte zwar größer Null, aber "sehr klein", deutet dies auf ein instabiles Inversionsproblem hin. Die Anzahl der unabhängig rekonstruierbaren Parameter entspricht der Anzahl der "großen" Singulärwerte.

Um Willkür vorzubeugen, tut eine Quantifizierung der Begriffe "sehr klein" und "groß" not. Zu diesem Zweck wird K vor der Singulärwertzerlegung invers mit dem Rauschen und direkt mit der Streuung der *a priori* Information gewichtet:

$$S_y^{-\frac{1}{2}} K S_{a\text{ priori}}^{\frac{1}{2}} = U\Lambda_K V^T, \quad (62)$$

wobei $S_y^{-\frac{1}{2}}$ für nichtdiagonale Matrizen über die Eigenwertzerlegung berechnet werden kann:

$$S_y = L\Lambda_S L^T \Rightarrow S_y^{-\frac{1}{2}} = L\Lambda_S^{-\frac{1}{2}} L^T \quad (63)$$

Die inverse Wichtung mit dem Rauschen ist unmittelbar einsichtig: Je weniger Rauschen die Messung enthält, um so weniger können kleine Eigenwerte das Ergebnis destabilisieren. Offen bleibt die Frage, in welchem Maße Instabilitäten toleriert werden können. Die Antwort ist durch die Güte des *a priori* Wissens gegeben: je weniger über das zu erwartende Ergebnis bekannt ist, um so instabiler darf die Lösung sein, um trotzdem noch zu nützen: Größen, deren natürliche Variabilität kleiner als der Rekonstruktionsfehler ist, sind faktisch nicht messbar [330].

Die Zahl der Freiheitsgrade eines Rekonstruktionsproblems ist die Zahl der Singulärwerte in Gleichung (62), die deutlich größer als 1 sind. Um dies weiter zu quantifizieren, schlägt *Rodgers* [330] folgendes Maß für die Zahl der Freiheitsgrade, also den effektiven Rang von \mathbf{K} , vor:

$$p_{eff} = \sum_{n=1}^{n_{max}} \frac{\lambda_n^2}{1 + \lambda_n^2} \quad (64)$$

p_{eff} ist die maximale Zahl unabhängiger Parameter, über die die Messung Information enthält. Wenn n_{max} größer als p_{eff} ist, ist der gewählte Parameterraum für die direkte Lösung des Inversionsproblems ohne Nebenbedingung ungeeignet. Die Anzahl der Freiheitsgrade des Rekonstruktionsproblems hängt offenbar direkt von der vorhandenen *a priori* Information ab und ist daher kein absolutes Maß.

Unabhängig von der *a priori* Information definiert *Steck* die Anzahl der Freiheitsgrade des rekonstruierten Parametervektors für beliebige Regularisierungsoperatoren durch Umdeutung von Gleichung (62):

$$\mathbf{S}_y^{-\frac{1}{2}} \mathbf{K} \mathbf{R}^{\frac{1}{2}} = \mathbf{U} \mathbf{\Lambda}_K \mathbf{V}^T, \quad (65)$$

und nachfolgende Anwendung von Gleichung (64) [351].

3.3.2.3 Nichtlineare Transformationen der Parameter

Gelegentlich scheint es vorteilhaft zu sein, an Stelle der unmittelbaren Parameter x_n die Rekonstruktionsgleichung für Funktionen dieser Parameter zu lösen. Weit verbreitet ist die formale Rekonstruktion von $\ln(x_n)$. Dies führt dazu, dass die Variablen x_n niemals negativ werden können (Vgl. [186]). Bei physikalischer Betrachtungsweise ist diese Begrenzung des Lösungsraums durchaus sinnvoll. Zu Problemen kommt es allerdings, sobald die rekonstruierten Parameter statistisch untersucht werden sollen (siehe Kapitel 3.4).

3.3.2.4 Anwendung auf Horizontsondierung

3.3.2.4.1 Die Darstellung der Profile

Bei der Horizontsondierung ist die Höhenauflösung primär durch die Messgeometrie gegeben. Eine Messsequenz aus n Tangentenhöhen liefert diskrete Profile atmosphärischer Parameter an n Höhenstützstellen. Eine bessere Höhenauflösung wäre nur erreichbar, wenn die spektrale Auflösung des Messgeräts hoch genug ist um Druckverbreiterung aufzulösen. Dies

ist jedoch in der Regel zumindest bei Horizontsondierungsmessungen im infraroten Spektralbereich nicht der Fall. Ein zu feines Tangentenhöhenraster führt jedoch nicht *per se* zu einer besseren Höhenauflösung, denn durch die in diesem Fall fast identischen Spalten der *Jacobi*-Matrix K würde die Lösung des Inversionsproblems instabil werden, und die notwendige Regularisierung würde dem Gewinn an Höhenauflösung entgegenwirken.

Die natürliche Wahl der Höhenstützstellen der zu rekonstruierenden Profile ist gegeben durch die Tangentenhöhen der Messsequenz. Die Profile können durch Mittelwerte der Zustandsgrößen, die den Bereich zwischen zwei benachbarten Tangentenhöhen repräsentieren, dargestellt werden. Dies entspricht der Natur der Horizontsondierungsmessung, denn die Messgeometrie liefert eine Sequenz von Spektren, die sich um die Beiträge der zusätzlichen Atmosphärenschicht bis zur jeweils nächsttieferen Tangentenhöhe unterscheiden. Eine eventuelle Profilform zwischen den Tangentenhöhen wird durch die Messgeometrie nicht aufgelöst, allenfalls durch die Linienform, sofern diese spektral aufgelöst wird. Eine angemessene Repräsentation der Profile erfolgt zum Beispiel durch Stufenprofile, bei denen die gemessene Zustandsgröße zwischen zwei benachbarten Tangentenhöhen konstant bleibt, und sich dann sprunghaft ändert. Eine solche Darstellung nennen wir "Schichtdarstellung". Mit dieser Darstellung gelangen uns [85] und anderen [178] stabile Rekonstruktionen von Spurengasprofilen aus Horizontsondierungsmessungen ohne die Anwendung von Regularisierung.

Da die Schichtdarstellung der wahren Natur der Atmosphäre nicht gerecht wird, bevorzugen die meisten Forschergruppen die "Stufendarstellung". Hier wird das Profil an Höhenstufen, zum Beispiel den Tangentenhöhen, dargestellt, während die Werte zwischen den Stufen durch eine Interpolationsvorschrift gegeben sind. Solche Profile sind *per definitionem* frei von Sprüngen. Allerdings hängt jeder Wert an einer Stufe vom Wert an der jeweils darüberliegenden Stufe ab, denn das Horizontsondierungsexperiment "sieht" nur das Integral der Zustandsgröße längs des optischen Weges des Lichtstrahls zwischen zwei benachbarten Tangentenhöhen. Da der Wert der Zustandsgröße für den Oberrand der Atmosphäre nicht definiert ist, bzw. der Gradient des Profils oberhalb der größten Tangentenhöhe nicht bekannt ist, müssen hierüber *a priori* Annahmen getroffen werden. Falsche solche Annahmen initiieren aufgrund der gegenseitigen Abhängigkeit der Werte an benachbarten Stufen einen Folgefehler, der zu einer instabilen Lösung des Inversionsproblems führt, sofern keine Regularisierung angewandt wird [75]. Dies ist konsistent mit den Ergebnissen von *Steck* [350], der im Rahmen seiner Dissertation durch Singulärwertzerlegung des Inversionsproblems gezeigt hat, dass die Zahl der Freiheitsgrade des Rekonstruktionsproblems, d.h. die Zahl der unabhängigen Parameter, die pro Spurengas aus einer Horizontsondierungssequenz abgeleitet werden können, mit guter Genauigkeit gleich der Anzahl der Tangentenhöhen ist. Um ein Profil im Stufenmodell darzustellen, benötigt man jedoch bei gegebenen n Tangentenhöhen $n + 1$ Höhenstützstellen; diese Information ist durch die Messung jedoch nicht gegeben.

Der MIPAS-ENVISAT Datenprozessor der ESA wurde entgegen unserem Rat mit Stufendarstellung ohne Regularisierung konzipiert [319]. Da die von uns vorhergesagten Instabilitäten in den Lösungsprofilen bei Testrechnungen tatsächlich aufgetreten sind, musste eine Regularisierungsmechanismus nach *Tikhonov* entsprechend Gleichung (34) nachträglich eingebaut werden. Die Autoren dieses Algorithmus hatten diesbezüglich mit ihrem eigenen Ballonexperiment keine Probleme, denn dabei handelte es sich um spektral hoch auflösende Messungen im fernen Infrarot [42][45]. Die in den Spektren vorhandene Höheninformation über die gut aufgelöste Druckverbreiterung der Linien stabilisierte die

Lösung. Die direkte Übertragung dieses Ansatzes auf MIPAS-ENVISAT musste aufgrund der geringeren spektralen Auflösung zunächst scheitern, wenn oberhalb der obersten Tangentenhöhe nur schlechte Startwerte zu Verfügung standen.

3.3.2.4.2 Sequenzielle versus simultane Auswertung

Eine Sequenz aus Horizontsondierungsmessungen ist dadurch charakterisiert, dass das gemessene Signal nicht von atmosphärischen Zustandsgrößen unterhalb der Tangentenhöhe abhängt, sondern nur vom Zustand der Atmosphäre in Höhen, die vom Sehstrahl durchlaufen werden. Dies ermöglicht eine sequenzielle Auswertung von oben nach unten: Im ersten Schritt wird der atmosphärische Zustand x_n oberhalb der größten Tangentenhöhe $z_{tan,n}$ aus der Messung zur größten Tangentenhöhe, $y(z_{tan,n})$ rekonstruiert. Wenn der atmosphärische Zustand x_{n-1} zwischen der größten und zweitgrößten Tangentenhöhe rekonstruiert wird, kann der Zustand oberhalb der größten Tangentenhöhe, x_n , der das Signal gemäß Gleichung (4) ebenfalls beeinflusst, als bekannt vorausgesetzt und konstant gehalten werden. Auf diese Art kann man sich bis zur tiefsten Tangentenhöhe vorarbeiten und ein komplettes Profil rekonstruieren. Diese Methode hat den einleuchtenden Namen *onion peeling* [170][334][261]. Der Parametervektor \mathbf{x} wird in jedem der Einzelschritte optimal klein gehalten; in vielen Fällen besteht er nur aus einem Element $x(n)$, das genau eine Zustandsgröße innerhalb einer Schicht beschreibt. Weiterhin zeigt diese Methode ein günstiges Konvergenzverhalten, da die partiellen Ableitungen $\partial y_{z_{tan,n}}/\partial x_n$ nicht durch grobe Fehler in den angenommenen Zuständen x_{n+1} bis $x_{n_{max}}$ in höheren Schichten verfälscht werden, da diese Zustände aus vorhergehenden Iterationsschritten bereits bekannt sind.

Rekonstruktionsfehler von x_n bewirken durch Kompensationseffekte Folgefehler entgegengesetzten Vorzeichens bezüglich x_{n-1} . Eine Methode, die diese Fehlerfortpflanzung zu vermeiden trachtet, wurde von *Carlotti* unter dem Namen *global fit* publiziert [46]. Bei dieser Methode wird die gesamte Horizontsondierungssequenz simultan ausgewertet. Der Parametervektor \mathbf{x} enthält das komplette diskrete Profil der atmosphärischen Zustandsgröße; der Messvektor enthält die auszuwertenden Messdaten aus allen Tangentenhöhen. Die *Jacobi*-Matrix \mathbf{K} enthält alle partiellen Ableitungen $\partial y_{m,n}/\partial x_{i=1\dots n_{max}}$, während die Ableitungen $\partial y_{m,n}/\partial x_{i=1\dots n-1}$ aus geometrischen Gründen Null sind. Mit n_{max} wird hier die Gesamtzahl der von unten nach oben nummerierten Tangentenhöhen bezeichnet. Die *onion-peeling*-Methode verwendet im Gegensatz dazu nur die Ableitungen $\partial y_{m,n}/\partial x_n$; die zusätzliche Evaluierung der Ableitungen $\partial y_{m,n}/\partial x_i$ mit $i > n$ begründet die Überlegenheit der *global-fit*-Methode, denn diese zusätzlichen Ableitungen enthalten unter Umständen Information, die geeignet ist, die *onion-peeling*-Fehlerfortpflanzung zu unterbinden. Die mögliche Zahl der Freiheitsgrade wird nicht ausgenützt, und die dadurch gewonnene Redundanz an Information mindert den durch Rauschen verursachten Rekonstruktionsfehler $\mathbf{S}_{\mathbf{x},Rauschen}$.

Wenn jedoch nur eine Spektrallinie ausgewertet wird, deren Druckverbreiterung nicht spektral aufgelöst werden kann, dann zeigt sich diese Linie in Spektren verschiedener Tangentenhöhen nahezu in derselben Form, nämlich der charakteristischen Linienform des Messinstruments. Infolgedessen sind auch die Spalten der *Jacobi*-Matrix, d.h. die Ableitungsspektren zu den verschiedenen Höhen in oder oberhalb der Tangentenhöhe, linear abhängig voneinander. Durch das Hinzufügen linear abhängiger Gleichungen wird jedoch keine zusätzliche Information in Gleichung (25) gebracht, und *global fit* bietet gegenüber *onion peeling*

keinen Vorteil. Der zusätzliche Aufwand für das Evaluieren der zusätzlichen Ableitungen $\partial y_{m,n}/\partial x_i$ mit $i > n$ ist dann nicht gerechtfertigt. Dieser Zusammenhang erklärt, warum in [58] bei Testrechnungen mit *onion peeling* und *global fit* stets die gleichen Lösungsprofile gefunden wurden.

Außerdem sind bei frühen Iterationsschritten die partiellen Ableitungen $\partial y_{z_{tan,n}}/\partial x_n$ für tiefe Schichten durch falsche Annahmen der Zustandsparameter in größeren Höhen verfälscht, was schlechtere Konvergenz begründet. Zusätzlich hat das *global-fit*-Verfahren die Eigenschaft, dass es für mögliche systematische Fehler der Parameter in tieferen Höhen eine Fehlerfortpflanzung nach oben bewirkt. Dies ist bei *onion peeling* ausgeschlossen.

Vorteile bietet die *global-fit*-Methode, wenn entweder die Druckverbreiterung spektral aufgelöst werden kann, oder wenn mehrere Spektrallinien unterschiedlichen Sättigungsgrades simultan ausgewertet werden. Da in der Realität immer nur endliche rechentechnische Ressourcen vorhanden sind, sollte die Entscheidung zwischen *global fit* und *onion peeling* immer durch einen Vergleich bei konstant gehaltenen Rechenkapazitäten gefunden werden. Dabei kann *onion peeling* seinen Nachteil durch fehlende zusätzliche Ableitungen mindestens teilweise dadurch kompensieren, dass ein größerer Teil der Messwerte in der vorgegebenen Zeit analysiert werden kann. Diese redundante Information kann den Primärfehler verkleinern und so zu stabileren Lösungen führen. Leider wurde im Zusammenhang mit dem MIPAS-ENVISAT Experiment eine diesbezügliche Entscheidung seitens der ESA ohne eine solche Untersuchung zu Gunsten von *global fit* getroffen.

Auch *Rodgers* bescheinigt der *onion-peeling*-Methode Gleichwertigkeit zur *global-fit*-Methode [330]. Seine Argumentation berücksichtigt jedoch nicht den Fall der spektralen Messung, bei der das Rekonstruktionsproblem für jede einzelne Tangentenhöhe überdeterminiert ist.

Einen Kompromiss zwischen *global fit* und *onion peeling* vermittelt Gleichung (36) im Sinne von *sequential estimation* [327]: Der Ablauf einer Profilrekonstruktion beginnt wie beim *onion-peeling*-Verfahren. Bei der Auswertung der zweithöchsten Schicht wird das Ergebnis aus dem ersten Schritt als *a priori* Information verwendet, und die Lösung des Zustandsparameters für die höchste Schicht mit einer quadratisch invers zu seinem Rekonstruktionsfehler gewichteten Zwangsbedingung daran gebunden.

3.3.2.4.3 Die simultane Rekonstruktion von Temperatur und Elevationswinkel

Ein typisches Problem bei der Horizontsondierung ist die Unkenntnis des Elevationswinkels α beziehungsweise der zugehörigen Tangentenhöhe. Da alle weiteren *level-2*-Ergebnisse von richtigen Annahmen über die Elevationswinkel der Beobachtung abhängen, kommt dieser Rekonstruktionsaufgabe zentrale Bedeutung zu. Erschwerend kommt hinzu, dass in der Regel das Temperaturprofil simultan rekonstruiert werden muss, um Folgefehler der Temperatur auf die Elevationswinkel zu vermeiden. Für Absorptionsexperimente wird diese Problematik in der Literatur ausführlich diskutiert: Entweder werden zur Rekonstruktion der Elevationswinkel temperaturinsensitive Spektrallinien verwendet, (siehe z.B. Ref. [323] und darin enthaltene Referenzen), oder die Rekonstruktion der Elevationswinkel und der Temperatur erfolgt simultan mit Hilfe der so genannten Rotationsanalyse, die Spektrallinien unterschiedlicher Temperaturabhängigkeit verwendet, um eine eindeutige Lösung des Rekonstruktions-

problems zu erreichen [362]. Dabei wird meist auf Linien des Gases CO_2 zurückgegriffen, da dessen Mischungsverhältnis gut bekannt und in weiten Bereichen der Atmosphäre nahezu höhenkonstant ist. Das Profil von N_2 ist zwar noch weniger variabel, aber da dieses Gas kein permanentes elektrisches Dipolmoment besitzt, sind seine Übergänge zu schwach.

Für das entsprechende Rekonstruktionsproblem im Falle von Emissionsmessungen liegt deutlich weniger verwertbare Literatur vor. Es muss zwischen zwei Fällen unterschieden werden: Bei den meisten Emissionsexperimenten ist der relative Unterschied zweier benachbarter Elevationswinkel eine konstante Größe und nur die absolute Elevation der Horizontsondierungssequenz ist eine Unbekannte (z.B. beim *Tropospheric Emission Sounder* (TES)) [16]. Für diese Klasse von Rekonstruktionsproblemen ist die so genannte Zweifarbenmethode [160] tauglich, die Messungen in Spektralkanälen unterschiedlicher Opazität verwendet. Bei anderen Experimenten sind auch die Differenzen zwischen je zwei benachbarten Elevationswinkeln mit starken Unsicherheiten behaftet. Da das gemessene spektrale Signal y sehr stark von α abhängt, ist es prinzipiell möglich, α direkt aus den Spektren zu bestimmen. Bei Geräten, die die Druckverbreiterung (Kapitel 2.3.5) auflösen und so eine Rekonstruktion der Drücke aus den Linienbreiten erlauben, ist dieses Rekonstruktionsproblem relativ einfach, da die Tangentenhöhenzuordnung über die hydrostatische Approximation

$$\frac{R_{\text{Luft}}T}{g(z)} \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = z_0 - z \quad (66)$$

erreicht werden kann, wobei g die Schwerebeschleunigung ist, R_{Luft} die Gaskonstante für Luft, und (z_0, p_0) Druck und Höhe eines bekannten Referenzpunktes.

Von Horizontsondierungsinfrarotspektrometern mit derzeit realistischem spektralem Auflösungsvermögen kann die Druckverbreiterung nicht hinreichend gut gesehen werden, so dass die ganze Information über α aus der Intensität der Spektrallinien gewonnen werden muss. Die Intensitäten hängen ab von der Temperatur und vom Partialsäulengehalt des Gases. Der Partialsäulengehalt m_g eines Gases g längs des Lichtwegs zwischen zwei durch Tangentenhöhen definierte Schichtgrenzen hängt ab vom Druck p , vom Volumenmischungsverhältnis c_v und von der Länge $(l_2 - l_1)$ des Lichtwegs in der betrachteten Schicht:

$$m_g = \int_{l_1}^{l_2} c_v(l) \frac{N_{\text{Avogadro}}}{R} \frac{p(l)}{T(l)} dl, \quad (67)$$

wobei N_{Avogadro} die *Avogadrozahl* und R die universelle Gaskonstante ist. Für als homogen angenommene Atmosphärenschichten ergibt sich unter Verwendung gemittelter Zustandsgrößen \bar{p} , \bar{T} und \bar{c}_v

$$m_g = \bar{c}_v \frac{N_{\text{Avogadro}}}{R} \frac{\bar{p}}{\bar{T}} (l_2 - l_1), \quad (68)$$

Die Weglänge $(l_2 - l_1)$ kann durch geometrische, und der Druck p durch hydrostatische Operationen auf den Rekonstruktionsparameter α zurückgeführt werden. Es bleiben pro Tangentenhöhe n drei unabhängige Parameter: T_n , c_{v_n} und α_n . Wenn nur Linien des Gases CO_2 verwendet werden, reduziert sich die Zahl der unbekannt Parameter auf zwei, denn das Mischungsverhältnis von CO_2 ist gut bekannt und weitgehend höhenkonstant. Die verbleibenden anzupassenden Parameter T und α sind untereinander stark korreliert, denn sowohl die Temperatur wie auch die Teilchenzahl beeinflussen die Intensität einer Spektrallinie. Die

Arbeit von Ref. [1] liefert einen allgemeinen Anhaltspunkt über ein angemessenes Verfahren zur Aufstellung eines lösbaren Inversionsproblems: Es wird dort vorgeschlagen, verschiedene CO₂-Linien unterschiedlicher Temperaturabhängigkeit zu verwenden, um gleichzeitig Information über die Elevationswinkel und die Temperatur aus den Spektren zu gewinnen.

3.3.2.4.4 Die horizontale Variabilität atmosphärischer Zustandsgrößen

Während die Zustandsgrößen der wahren Atmosphäre durchaus eine horizontale Variabilität aufweisen, nehmen die meisten Inversionsverfahren eine horizontal homogene Atmosphäre an. Da die horizontale Variabilität um Größenordnungen geringer ist als die vertikale, da aufgrund der Erdkrümmung die Sichtlinien durch die Atmosphäre nur eine begrenzte Länge haben, und da der Informationsgehalt der Messungen über die horizontale Variabilität der Zustandsgrößen ohnehin gering ist, ist die Näherung der lokalen horizontalen Homogenität oft ein geeigneter Ansatz, um die Anzahl der anzupassenden Parameter gering zu halten. Für Fälle starker horizontaler Variabilität konnten wir jedoch zeigen, dass die horizontal homogene Näherung relevante Rekonstruktionsfehler verursacht [59]. Daraufhin von der ESA angeregte weiterführende Untersuchungen zeigten, dass horizontale Inhomogenitäten insbesondere bezüglich der Temperatur von Bedeutung sind [44]. In der Folge wurden verschiedene Verfahren entwickelt, um die horizontalen Inhomogenitäten bei der Rekonstruktion der atmosphärischen Parameter zu berücksichtigen. *Carlotti et al.* schlagen vor, sämtliche Messungen eines Orbits simultan auszuwerten und die Information über die horizontale Variabilität der Zustandsgrößen aus den Überschneidungen der verschiedenen Sichtlinien quasi tomographisch zu gewinnen [47]. Dieses Verfahren ist die Anwendung der *global-fit*-Idee auf das von uns ursprünglich vorgeschlagene sequenzielle tomographische Verfahren [59]. Durch die simultane Rekonstruktion aller Profile eines Orbits wird bei diesem Verfahren die Zahl der zu rekonstruierenden Parameter allerdings unhandlich groß. Damit scheidet diese Idee für die operationelle Auswertung vorläufig noch aus. *Dudhia et al.* (Privatmitteilung 2000) verwenden einen *Kalman*-Filter in Verbindung mit der *sequential-estimation*-Methode. Diese Methode ist sehr robust, neigt aber dazu, Inhomogenitäten stark herauszuglätten. In unseren eigenen Arbeiten wird vorgeschlagen, die horizontalen Inhomogenitäten in linearer Näherung zu beschreiben (Horizontalgradienten). Aus externen Quellen wird möglichst gutes *a priori* Wissen über die Horizontalgradienten beschafft. Durch die Verwendung des *optimal-estimation*-Ansatzes wird in der Messung vorhandene Information über die horizontalen Inhomogenitäten angemessen verwertet. Enthalten die Messungen nur unzureichende Information über die Horizontalgradienten, werden diese wenigstens in der Vorwärtsrechnung benutzt [71][215]. Ein ähnliches Verfahren wurde für den *Microwave Limb Sounder* [412] entwickelt [242].

3.3.2.5 Anwendung auf andere Geometrien

Bei der Auswertung von Spektren mäßiger spektraler Auflösung aus bodengebundenen oder anderen aufwärts blickenden Messungen wird in der Regel keine Information über die Höhenverteilung des zu rekonstruierenden Gases gewonnen, da die Druckverbreiterung der Spektrallinien von der instrumentspezifischen Linienform dominiert wird. In diesem Fall gibt man sich mit der Rekonstruktion des Zenitsäulengehaltes des Gases zufrieden. Dies wird entsprechend der folgenden Grundidee erreicht: Ein *a priori* Profil des Gases wird derart skaliert,

dass das Residuenspektrum minimal wird. Der Parametervektor \mathbf{x} in Gleichung (25) repräsentiert in diesem Fall das Profil des auszuwertenden Gases nur durch einen variablen skalaren Faktor, mit dem das Vertikalprofil multipliziert wird. Der Zenitsäulengehalt wird anschließend durch Integration des Konzentrationsprofils über die Höhe gewonnen.

Auch bei dieser Anwendung, deren Grundidee darin besteht, die Zahl der anzupassenden Parameter auf 1 zu reduzieren, um ein eindeutig lösbares Inversionsproblem zu erhalten, gibt es gewisse Freiheiten im Detail: Anstatt eines Skalierungsfaktors kann zum Beispiel ein höhenkonstanter Summand ermittelt werden. Dieses Vorgehen bietet sich an, wenn es sich bei der zu rekonstruierenden Zustandsgröße um die Temperatur handelt. Auch kann der Skalierungsfaktor nur auf Teile des Vertikalprofils eines Gases angewendet werden. Dies ist sinnvoll beispielsweise bei Spurengasen, deren troposphärisches Mischungsverhältnis gut bekannt ist, und bei denen sich das wissenschaftliche Interesse auf die stratosphärische Variation konzentriert. Eine besonders elegante eindimensionale Parametrisierung von Gasen ist der so genannte Absinkparameter d (engl. *downwelling factor* oder *subsidence parameter*) [394]. Mit diesem Parameter können Referenzmischungsverhältnisprofile amplitudenkonservativ gestaucht oder gestreckt werden, um Absink- oder Aufsteigvorgänge von Luftmassen zu simulieren:

$$c_v(z) = c_{v_{ref}}(z(1 + d)) \quad (69)$$

Diese Parametrisierung bietet sich bei inerten Spurenstoffen an, deren Höhenverteilung primär durch Vertikaltransporte und weniger durch chemische Prozesse bestimmt wird.

In all diesen Fällen erspart einem die geschickte Definition des Parametervektors die Anwendung von Regularisierungsparametern und die Berechnung vieler partieller Ableitungen.

Bei Messungen genügend guter spektraler Auflösung ist auch die direkte Rekonstruktion von Profilen atmosphärischer Zustandsgrößen möglich (siehe Kapitel 4.7). Hierbei wird meist nicht die Diskretisierung (i.e. der Parameterraum) an den Informationsgehalt der Messung angepasst, sondern fein diskretisiert, und die Lösung durch Nebenbedingungen stabilisiert. Bei entsprechend starker Regularisierung ist dieses Verfahren auch auf Messungen schlechterer spektraler Auflösung anwendbar. Der Vorteil, diagnostische Werkzeuge wie die *averaging kernel matrix* zu haben, wird durch den Aufwand der zusätzlich erforderlichen partiellen Ableitungen $\frac{\partial y}{\partial x}$ erkaufte.

3.3.3 Der Raum der Messwerte

Die Gesamtheit aller in einem Rekonstruktionsschritt herangezogenen Messwerte fassen wir zusammen als den Vektor der Messwerte. Die Definition des Raums der Messwerte umfasst zwei Fragestellungen:

1. Soll das gesamte Rekonstruktionsproblem simultan oder sequenziell gelöst werden in Hinblick auf zu rekonstruierende Parameter beziehungsweise verschiedene Messgeometrien?
2. Welche Messwerte sollen analysiert und welche ignoriert werden?

Eine ausführliche Diskussion der ersten Fragestellung hat schon im Zusammenhang mit der Diskussion des Parameterraums stattgefunden (Kapitel 3.3.2.1 und 3.3.2.4.2), und die Implikationen für den Raum der Messwerte im jeweiligen Rekonstruktionsschritt sind trivial. Interessanter ist die zweite Fragestellung. Eine nahe liegende Möglichkeit wäre, alle verfügbaren Messwerte eines Experiments simultan auszuwerten. Bei kontinuierlich messenden Instrumenten ist dies unrealistisch, so dass einzelne zeitliche Abschnitte des Experiments sequenziell ausgewertet werden müssen, zum Beispiel einzelne Horizontsondierungssequenzen. Auch innerhalb einer Horizontsondierungssequenz stellt sich die Frage nach der sequenziellen (*onion peeling*) oder simultanen (*global fit*) Auswertemethode (siehe Kapitel 3.3.2.4.2) mit offensichtlichen Auswirkungen auf den jeweiligen Messvektor eines einzelnen Rekonstruktionsschrittes. Die Frage nach der Definition des Messraumes bezieht sich in der Spektrometrie jedoch auch auf die spektrale Auswahl der Messwerte. Die Auswertung *Fourier*-spektroskopischer Messungen basiert immer auf einer Folge von zusammenhängenden Frequenzstützstellen. Die Analyse von einzelnen Strahldichten hat zwei gravierende Nachteile: Erstens gibt es eine Reihe von typischen Fehlerquellen bezüglich der spektralen Linienform, die bei der Auswertung konsekutiver Frequenzstützstellen durch systematische Abweichungen im Residuenspektrum sichtbar werden, während sie bei der Auswertung einzelner Frequenzstützstellen unentdeckt bleiben. In günstigen Fällen können sich diese Fehler bei der Auswertung konsekutiver Stützstellen sogar bezüglich der Linienintensität teilkompensieren. Zweitens ist die Lösung des Vorwärtsproblems für einzelne Frequenzstützstellen ineffektiv, da ohnehin für einen zusammenhängenden Frequenzbereich Spektren berechnet werden müssen, damit diese dann mit der instrumentellen Linienform und der Apodisierfunktion gefaltet werden können.

Für die Auswertung konsekutiver Frequenzstützstellen bleiben zwei Möglichkeiten: Entweder es wird das komplette Spektrum als ganzes simultan ausgewertet, oder man beschränkt sich auf so genannte Auswertefenster (engl. *microwindows*), die typischerweise eine oder mehrere Linien des zu rekonstruierenden Gases enthalten.

Die Auswertung des Spektrums als ganzes nutzt am besten die durch die Messung bereitgestellte Information aus. Diese Methode hat jedoch auch gravierende Nachteile:

- Durch die Abhängigkeit des Spektrums von vielen Parametern wird die Dimension des Parametervektors \mathbf{x} entweder unhandhabbar groß, oder es werden viele dieser Parameter konstant gehalten; in letzterem Fall tragen deren Unsicherheiten zum Rekonstruktionsfehler des gesuchten Parameters bei.
- Bei der simultanen Analyse des kompletten Spektrums werden auch Frequenzbereiche berücksichtigt, in denen die Qualität der spektroskopischen Referenzdaten ungenügend ist.
- Bei der simultanen Analyse des kompletten Spektrums werden auch Banden berücksichtigt, bei denen die Lösung des Vorwärtsproblems Probleme verursacht, zum Beispiel weil für sie kein lokales thermodynamisches Gleichgewicht angenommen werden kann, oder weil die Kopplung zwischen Übergängen berücksichtigt werden muss.
- Das spektrale Rauschen kann bei großen Frequenzbereichen nicht mehr als lokal konstant angenommen werden.

- Vielerlei wellenzahlabhängige Phänomene, z.B. Kalibrationsfehler, das Kontinuumsignal oder die Frequenzverschiebung aufgrund des nicht-infinitesimalen Gesichtsfeldes können in kleinen Auswertefenstern als lokal konstant angenommen werden, während sie in breitbandigen Spektren aufwändig modelliert werden müssen.
- Die Lösung des Vorwärtsproblems und die Evaluierung der vielen partiellen Ableitungen benötigt erhebliche rechentechnische Ressourcen.

Die Vorteile des Ansatzes der Verwendung kleiner Auswertefenster ist offensichtlich: Es können diejenigen Teilbereiche aus der Gesamtheit der Messungen herausgepickt werden, die die meiste Information über den gesuchten Parameter enthalten, und am wenigsten von schlecht bekannten Parametern oder schlecht modellierbaren Strahlungsübertragungsprozessen beeinflusst sind. Zu diesem Zweck haben wir ein Verfahren entwickelt, das die spektralen Grenzen der Auswertefenster derart optimiert, dass der gesamte Rekonstruktionsfehler aus spektralem Rauschen (Gleichung 41) und Parameter- und Modellunsicherheiten (Gleichungen 46 und 47) minimal wird [70]. Der Glättungsfehler ist in diesem Zusammenhang nicht von Belang, da dieser nicht unmittelbar von der Definition der Auswertefenster abhängt. Aus praktischen Gründen erfolgt die Optimierung der Auswertefenster für jede Messgeometrie separat, auch wenn diese später beispielsweise zur simultanen Auswertung einer Horizontsondierungssequenz herangezogen werden sollen.

In den Messvektor werden in der Regel verschiedene Auswertefenster zusammengefasst. Die optimale Auswahl von n_{max} Auswertefenstern aus einem Satz vorher individuell optimierter Auswertefenster basiert auf der Minimierung des auf die Fensterkombination bezogenen Rekonstruktionsfehlers

$$\begin{aligned}
\mathbf{S}_{total, n_{max}} = & \left(\sum_{n=1}^{n_{max}} \mathbf{S}_{x,n}^{-1} \right)^{-1} + \\
& \sum_{j=1}^{j_{max}} \left(\left(\sum_{n=1}^{n_{max}} \mathbf{S}_{x,n}^{-1} \right)^{-1} \sum_{n=1}^{n_{max}} \mathbf{S}_{x,n}^{-1} \Delta \mathbf{x}_{j,n} \right) \left(\left(\sum_{n=1}^{n_{max}} \mathbf{S}_{x,n}^{-1} \right)^{-1} \sum_{n=1}^{n_{max}} \mathbf{S}_{x,n}^{-1} \Delta \mathbf{x}_{j,n} \right)^{\tau} + \\
& \left(\left(\sum_{n=1}^{n_{max}} \mathbf{S}_{x,n}^{-1} \right)^{-1} \sum_{n=1}^{n_{max}} \mathbf{S}_{x,n}^{-1} \sum_{i=1}^{i_{max}} \Delta \mathbf{x}_{i,n} \right) \left(\left(\sum_{n=1}^{n_{max}} \mathbf{S}_{x,n}^{-1} \right)^{-1} \sum_{n=1}^{n_{max}} \mathbf{S}_{x,n}^{-1} \sum_{i=1}^{i_{max}} \Delta \mathbf{x}_{i,n} \right)^{\tau} .
\end{aligned} \quad (70)$$

wobei der Index j Parameterfehler und i Modellfehler repräsentiert.

Auch wenn dieser Formalismus für Multi-Parameter-Rekonstruktionsprobleme gültig ist, erfolgt die Optimierung der Auswertefenster in der Regel bezüglich einer einzelnen Komponente des Parametervektors, des so genannten Targetparameters.

Bei der simultanen Rekonstruktion hochkorrelierter Parameter, zum Beispiel Temperatur und Elevationswinkel, ergeben sich Probleme: Ein einzelnes Auswertefenster enthält in der Regel nicht genug Information, um die eindeutige Rekonstruktion beider Parameter zu ermöglichen. Erst die Kombination von mindestens zwei Auswertefenstern mit komplementärem Informationsgehalt führt zu einer eindeutigen Lösung, entsprechend dem Schnitt von zwei nicht parallelen Lösungsgeraden im Parameterraum. Hier behelfen wir uns, indem wir die Optimierung der einzelnen Auswertefenster für jeden der Parameter individuell

durchführen, und erst bei der optimalen Zusammenstellung der Auswertefenster den mehrparametrischen Rekonstruktionsfehler heranziehen. Die Optimierung erfolgt dann bezüglich einer Verknüpfung der Fehler der beiden Parameter, zum Beispiel

$$\sqrt{\left(\frac{\sigma_{x_1}^2}{w_1}\right) + \left(\frac{\sigma_{x_2}^2}{w_2}\right)} \quad (71)$$

wobei w_1 und w_2 Wichtungsfaktoren sind.

Im Kontext der *Fourier*-Spektrometrie wurde hier erstmals eine Methode entwickelt und zur Anwendung gebracht, mit der die Definition der Auswertefenster gemäß objektiver Kriterien optimal erfolgt. Vorher wurden die Auswertefenster von Experten durch das Betrachten gemessener Spektren aufgrund von Erfahrung, aber nicht ohne Einfluss einer gewissen Subjektivität festgelegt. Unser Verfahren stellt den Versuch dar, diese Erfahrung und Kriterien in Algorithmen zu formulieren.

Unsere Methode ist verwandt mit der von *Rodgers* propagierten Bewertung der Einzelmessungen nach ihrem Informationsgehalt [329]. Dieser ist gemäß *Shannon* und *Weaver* [346] definiert als die Entropie der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion. Für *Gauß*-verteilte Zustandsparameter x kann der Gewinn an Information durch eine Messung gegenüber dem vor der Messung vorhandenen *a priori* Wissen dargestellt werden als

$$q = \frac{1}{2} \log \|\mathbf{S}_x\| - \frac{1}{2} \log \|\mathbf{S}_{a\text{ priori}}\| \quad (72)$$

und wird, sofern 2 als Basis des Logarithmus gewählt wird, in *bit* ausgedrückt.

In *Rodgers'* Originalarbeit [329] wird $\mathbf{S}_{x, \text{Rauschen}}$ als diagonal angenommen, und das von ihm vorgeschlagene Verfahren liefert einzelne Stützstellen mit maximalem Informationsgehalt, an Stelle der gewünschten Auswertefenster bestehend aus konsekutiven Frequenzstützstellen. Außerdem werden in der von *Rodgers* vorgeschlagenen Anwendung keinerlei systematische Fehler als Bewertungskriterien zugelassen.

In einer von *Dudhia* und *Bennet* [18] vorgeschlagenen Weiterentwicklung der Methode wird an Stelle von $\mathbf{S}_{x, \text{Rauschen}}$ die, wie von uns vorgeschlagen, berechnete Kovarianzmatrix des Gesamtreakonstruktionsfehlers verwendet. Die Unterschiede reduzieren sich damit auf die Tatsache, dass unsere Methode den Rekonstruktionsfehler als absolute Größe minimiert, während die Methode nach *Dudhia* und *Bennet* die Minderung des Fehlers gegenüber dem *a priori* Wissen bewertet.

In Kapitel 3.5 werden wir ein verallgemeinertes Verfahren vorstellen, das das Problem der unsicheren Parameter umgeht und dazu führt, dass jede zusätzliche ausgewertete Stützstelle das Ergebnis verbessert, in dem sie der Lösung Information zuführt, auch wenn die entsprechende Stützstelle stark von unsicheren Parametern betroffen ist. Sobald dieses von uns entwickelte Verfahren auf Basis der verallgemeinerten Kovarianzmatrix zur Anwendung kommt, entschärft sich zwangsläufig die Problematik um die optimalen Auswertefenster, weswegen Linien interferierender Gase nicht mehr notwendigerweise aus dem Auswertefenster herausgeschnitten werden müssen. Das Problem der optimalen Auswertefenster reduziert sich damit auf ein ökonomisches: Man wird versuchen, diejenigen Spektralstützstellen auszuwählen, die

pro Rechenzeit- oder Speicherplatzkosten die meiste Information liefern. Da die neue Methode jedoch rechentechnische Nachteile hat — die S_y -Matrix ist in diesem Fall außerhalb der Diagonalen stark besetzt und nicht einmal blockdiagonal — muss sich erst noch zeigen, für welche Fälle sich die Anwendung anbietet. Bis dahin wird man noch auf konventionelle Auswertefenster angewiesen sein, die, wie hier beschrieben, zu optimieren sind.

3.3.4 Geeignete Zwangsbedingungen

Wenn die *Jacobi*-Matrix K zwei oder mehr Spalten enthält, die voneinander nahezu linear abhängig sind, ist das Inversionsproblem schlecht gestellt und die Lösung wird instabil. Dies entspricht der Tatsache, dass der Freiheitsgrad der Lösung größer ist als der der Messung. In der Regel wird die Lösung durch Anwendung einer linearen Zwangsbedingung stabilisiert (Gleichungen 34–27). Durch die Formulierung der Zwangsbedingung kann bei der Entwicklung eines Rekonstruktionsschemas entscheidender Einfluss auf die Lösungen genommen werden. Wir beschränken uns bei der Diskussion von Zwangsbedingungen auf solche, die im Rahmen unserer Arbeiten eine Rolle spielen. An Stelle einer vollständigen Abhandlung aller Regularisierungsmethoden konzentrieren wir uns auf jene Untergruppe von Verfahren, die sich als Nebenbedingung wie in Gleichung (27) formulieren lassen. Diese Methoden haben den Vorteil, dass ihre Wirkung durch analytische diagnostische Werkzeuge quantitativ einwandfrei charakterisiert werden kann. Bezüglich weiterer Regularisierungsmethoden sei auf die Literatur verwiesen [15][250].

3.3.4.1 Glattheit als Zwangsbedingung

Die Zwangsbedingung nach *Tikhonov* [387] mit dem in Gleichung (34) dargestellten Glättungsterm hat den Vorteil, dass die Lösung nicht ihrem Betrage nach, sondern nur ihrer Form nach beeinflusst wird. Dieses Verfahren ist also angebracht, wenn es darum geht, instabile Lösungen glatt zu halten, denn erstens sind wahre Vertikalprofile von Zustandsparametern — zumindest im Vergleich mit numerischen Instabilitäten — auch mehr oder weniger glatt, und zweitens nützt auch eine glatte Lösung, die als Gleitmittelung über die Wahrheit zu verstehen ist, mehr als eine stark strukturierte Lösung, deren Struktur reine numerische Instabilität ist und mit der wahren Struktur nichts zu tun hat. In letzterem Falle wäre der Gesamtfehler durch einen übermächtigen Term $S_{x,Rauschen}$ dominiert, während $S_{x,Glättung}$ klein bleibt. Da der Glättungsterm in Gleichung (34) selbst eine singuläre Matrix ist, führt die Inversion bei Abwesenheit von brauchbaren Messwerten zu keiner Lösung des Inversionsproblems. Dies ist ein grundsätzlicher Unterschied zu der im folgenden Abschnitt besprochenen stochastischen Regularisierung. Wir haben die *Tikhonov*-Regularisierung mit der ersten Ableitung des Profils als zusätzliche Straffunktion (Glättungsoperator) mit Erfolg auf Profilrekonstruktionen aus emissionsspektroskopischen Messungen unter positiven Elevationsmessungen angewendet (siehe Kapitel 4.5). Außerdem ist diese Art der Regularisierung für die MIPAS-ENVISAT-Auswertung vorgesehen.

3.3.4.2 Stochastische Regularisierung

Die stochastische Regularisierung, auch *optimal estimation* genannt (Gleichung 36) liefert als Ergebnis einen Kompromiss aus der direkten Inversion der Messung und der *a priori* Information. Jede dieser Informationsquellen geht mit dem Gewicht ihrer inversen Kovarianzmatrix ein. Durch die Anbindung des Ergebnisses an die *a priori* Information hat dieses Regularisierungsverfahren auch eine glättende Wirkung, sofern die *a priori* Profile glatt sind. Da der Regularisierungsoperator eine reguläre Matrix ist, hat das entsprechende Inversionsproblem auch eine Lösung, wenn keine Messwerte vorhanden sind; es wird dann die *a priori* Information auf die Lösung abgebildet. Diese Eigenschaft des Verfahrens birgt die Gefahr, dass die Lösung bei zu gering angenommener Varianz unrealistisch nah an der *a priori* Information liegt, statt die gemessenen Daten widerzuspiegeln. Andererseits ist dieses Verfahren die Methode der Wahl, wenn es darum geht, Ergebnisse einer unabhängigen Messung der zu rekonstruierenden Größen ins Rekonstruktionsergebnis einfließen zu lassen. Es wurde gezeigt, dass Gleichung (36) in Gleichung (34) übergeht, wenn die Elemente außerhalb der Diagonalen von $S_{a\text{ priori}}$ entsprechend groß gewählt werden, so dass $K_{a\text{ priori}}$ tendenziell singulär wird [354]. Bei dem von uns konzipierten Ansatz für den *offline*-Prozessor für die Auswertung von MIPAS-Satellitendaten wird von diesem Ansatz Gebrauch gemacht (siehe Kapitel 4.8.).

3.3.4.3 Die Stärke der Regularisierung

Wird zu schwach regularisiert, wird die Lösung des Inversionsproblems instabil, während bei zu starker Regularisierung das Ergebnis unangemessen stark von der gewählten Nebenbedingung abhängt. Bei Verwendung der *optimal-estimation*-Methode erfolgt die Wichtung der konkurrierenden Forderungen, dass das Residuum zwischen gemessenen und simulierten Messungen klein sein soll, und die Nebenbedingung möglichst gut erfüllt sein soll, implizit über die gegenseitige Wichtung der S_y und $S_{a\text{ priori}}$ Kovarianzmatrizen. Diese Wichtung ist optimal, sofern die zu messende Größe Teil des statistischen Ensembles ist, für das die Kovarianzmatrix $S_{a\text{ priori}}$ gilt. Die Entdeckung unerwarteter Ereignisse wird durch diese Methode allerdings erschwert, denn unerwartete Ereignisse sind in der Regel nicht Teil des durch die Kovarianzmatrix $S_{a\text{ priori}}$ beschriebenen statistischen Ensembles.

Bei der Regularisierung nach *Tikhonov* ist der Parameter γ vom Benutzer zu wählen. In der Literatur liegen positive Erfahrungen mit der sogenannten "L-Kurven-Methode" vor [182]. Hier werden für variierendes γ die beiden Anteile der zu minimierenden Funktion (Gleichung 28), die die Erfüllung der Nebenbedingung und die Anpassung der Modellparameter an die Messung beschreiben, doppelt logarithmisch gegeneinander aufgetragen. Der Punkt der stärksten Krümmung dieser L-förmigen (daher der Name) Kurve korrespondiert mit dem optimalen Regularisierungsparameter γ . Ein Algorithmus zur Bestimmung der Ecke der L-Kurve ist in Ref. [338] beschrieben. Alternative Möglichkeiten zur Optimierung der Stärke der Regularisierung sind [351]:

Bei Horizontsondierungsexperimenten entspricht die erwartete Zahl der Freiheitsgrade der Lösung (gemäß Gl. 64) etwa der Anzahl der Tangentenhöhen. Es wird also γ derart justiert, dass p_{eff} etwa der Zahl der Tangentenhöhen entspricht.

Für verschiedene wissenschaftliche Untersuchungen können Ergebnisse nur verwendet werden, wenn der Rekonstruktionsfehler (ohne den Glättungsfehler) oder eine seiner Komponenten kleiner als ein bestimmter Schwellwert ist. γ wird derart eingestellt, dass die geforderte Genauigkeit gerade erreicht wird. Die Höhenauflösung ergibt sich dann als abhängige Größe.

Ein plausibles Kriterium ist die Forderung, dass die Summe aus dem Glättungsfehler und dem durch Rauschen verursachten Fehler minimal sein soll. Auch diese Bedingung ergibt ein eindeutiges γ für einen vorher gewählten Regularisierungsoperator. Hat der Regularisierungsoperator die Struktur einer probabilistischen Kovarianzmatrix, dann wird das Fehlerminimum genau für die klimatologische Kovarianzmatrix erreicht, und die Rekonstruktionsgleichung geht in *optimal estimation* über. Leider ist nicht immer eine zuverlässige klimatologische Kovarianzmatrix verfügbar.

3.3.4.4 Implizite Regularisierung

Offensichtlich ist die Notwendigkeit der Regularisierung eng verknüpft mit der Wahl des Parameterraums, in dem die Rekonstruktionsaufgabe gelöst werden soll. Je feiner die Diskretisierung der Profile der Zustandsparameter x ist, also je besser die Höhenauflösung ist, mit der diese Profile dargestellt werden können, und je größer damit die Zahl der Freiheitsgrade⁵ der Lösung ist, um so eher tendiert die Lösung zur Instabilität, und um so notwendiger wird Regularisierung. Solange die Evaluierung der Elemente der *Jacobi*-Matrix rechnerisch sehr aufwändig ist, ist es unzumutbar, das Inversionsproblem erst mit vielen Freiheitsgraden zu formulieren, um diese dann durch Regularisierung wieder zu reduzieren. In solchen Fällen ist es günstiger, eine grobe Diskretisierung im Parameterraum zu wählen, und Gleichung (25) ohne Verwendung einer Zwangsbedingung zu lösen. Da die Annahme eines Profilverlaufs zwischen den Höhenstützstellen im Grunde auch eine Art Zwangsbedingung ist, nennen wir diese Herangehensweise "implizite Regularisierung". Diese Herangehensweise zur Stabilisierung der Lösungen wurde bei allen bisherigen MIPAS-Ballonexperimenten (siehe Kapitel 4.1–4.4) sowie bei der Auswertung bodengebundener Absorptionsmessungen (siehe Kapitel 4.6–4.7) verwendet und hat erheblich zur Reduzierung der benötigten Rechenzeit auf ein erträgliches Maß beigetragen.

Zur besseren Diagnostik kann eine derartige implizite Regularisierung mit Hilfe von Gleichungen (55) und (56) auch explizit im hoch aufgelösten Parametergitter emuliert werden. Soll zum Beispiel die regularisierende Wirkung eines groben Stufenmodells untersucht werden, ist, um ein annähernd äquivalentes Ergebnis zu erreichen, im hoch aufgelösten Parametergitter als Regularisierungsterm eine Blockmatrix mit Elementen der Struktur $\gamma \mathbf{L}_1^T \mathbf{L}_1$ zu verwenden. Die jeweiligen Regularisierungsparameter γ werden so groß gesetzt, dass die Profilssegmente, die mit den Matrixblöcken korrespondieren, ihre Form im Inversionsprozess beibehalten. Da diese Formulierung im Vergleich zur impliziten Regularisierung ineffektiv ist, lohnt sich ihre operationelle Anwendung in der Praxis nicht. Zu Testzwecken ist diese Formulierung jedoch hilfreich, da analytische diagnostische Werkzeuge wie *averaging kernels* zur Verfügung stehen.

⁵Hier ist der formale Freiheitsgrad der Lösung gemeint, nicht der "optimale" aus Kapitel 3.3.2.2.

3.3.4.5 Ist Regularisierung reversibel?

Für jedes \mathbf{R} ungleich Null ist die Lösung des Rekonstruktionsproblems eine Mischung aus der — sofern existierenden — direkten Lösung und einer irgendwie gearteten *a priori* Information. Für bestimmte Anwendungen kann es gelegentlich nützlich oder notwendig sein, den *a priori* Beitrag wieder aus der Lösung zu entfernen, ohne das Rekonstruktionsproblem für ein anderes \mathbf{R} neu zu lösen. Sofern im gewählten Parameterraum eine nicht regularisierte Lösung existiert, erfolgt die Entfernung des *a priori* Beitrags der Lösung durch

$$\mathbf{x}_{\text{ohneRegularisierung}} = (\mathbf{S}_{x,\text{Rauschen}}^{-1} - \mathbf{R})^{-1}(\mathbf{S}_{x,\text{Rauschen}}^{-1}\mathbf{x} - \mathbf{R}\mathbf{x}_0). \quad (73)$$

Wenn das Rekonstruktionsproblem jedoch schlecht gestellt ist existiert die Inverse der ersten Klammer in Gleichung (73) nicht. Man kann allerdings eine *a priori* Information, $\mathbf{x}_{0,a}$, durch eine andere, $\mathbf{x}_{0,b}$, ersetzen [330]:

$$\mathbf{x}_{\text{neueRegularisierung}} = (\mathbf{S}_{x,\text{Rauschen}}^{-1} - \mathbf{R}_a + \mathbf{R}_b)^{-1}(\mathbf{S}_{x,\text{Rauschen}}^{-1}\mathbf{x} - \mathbf{R}_a\mathbf{x}_{0,a} + \mathbf{R}_b\mathbf{x}_{0,b}). \quad (74)$$

In diesem Sinne ist Regularisierung durchaus reversibel.

3.3.5 Geeignete Inversionswerkzeuge

Von den typischen Eigenschaften der zu invertierenden $n_{\text{max}} \times n_{\text{max}}$ -Matrix

$$(\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_i + \mathbf{R}) \quad (75)$$

hängt ab, welches mathematische Verfahren am günstigsten zur Inversion verwendet wird. Durch Regularisierung oder geschickte Definition des Parametervektors ist diese Matrix in der Regel regulär, und die Lösung stabil. Außerdem ist sie zumindest bei einfachen Rekonstruktionsaufgaben von nicht allzu großer Dimension, da es sich um eine $n_{\text{max}} \times n_{\text{max}}$ -Matrix, und nicht etwa um eine $m_{\text{max}} \times m_{\text{max}}$ -Matrix handelt. Bei der Wahl des Inversionsalgorithmus kann man daher in solchen Fällen nicht allzu viel falsch machen. Bei der Analyse gemessener Daten hatten wir mit Standardverfahren wie sie in Bibliotheken erhältlich sind, wie dem *Gauß-Jordan-Verfahren* [310] nie Probleme. Der Aufwand der Matrixinversion war immer vernachlässigbar klein gegenüber dem der Berechnung der Spektren und Ableitungen. Bei großen Parametervektoren komplexerer Rekonstruktionsaufgaben kann die Matrixinversion durchaus einen relevanten Teil der Rechenzeit beanspruchen. Hier lohnt es sich, sich die zu invertierende Matrix genauer anzuschauen, um auch hier Rechenzeit zu sparen: So werden zum Beispiel beim allgemein anwendbaren *Gauß-Jordan-Verfahren* Operationen redundant ausgeführt, weil dieses Verfahren die Symmetrie der zu invertierenden Matrix und ihre positive Definitheit nicht ausnützt. Verfahren wie die *Cholesky-Zerlegung* [311] sind hier günstiger. Falls die Lösung aufgrund mangelhafter Regularisierung instabil werden sollte, kann auf die Singulärwertzerlegung ausgewichen werden (siehe z.B. [311]). In Fällen hoher Konditionszahlen aufgrund hoher Dynamikumfangs der Einträge in der \mathbf{K} -Matrix hat es sich außerdem bewährt, den Dynamikumfang vor der Inversion durch eine geeignete Transformation zu begrenzen, um diese nach der Inversion wieder rückgängig zu machen.

Viel entscheidender sind Überlegungen zur Methode der Matrixinversion im Kontext der Inversion der Kovarianzmatrix \mathbf{S}_y . Hier handelt es sich um eine $m_{\text{max}} \times m_{\text{max}}$ -Matrix, deren

Größe von der Anzahl der zu analysierenden spektralen Messwerte abhängt. Diese Matrix kann bei der Analyse großer Spektralbereiche sehr groß und ihre Inversion damit besonders rechenzeitrelevant werden.

Oft lässt sich eine Matrix als die Summe einer leicht zu invertierenden Matrix und dem dyadischen Produkt zweier Vektoren oder Matrizen darstellen, zum Beispiel im Zusammenhang mit unserem verallgemeinerten Inversionansatz, der in Kapitel 3.5 beschrieben wird:

$$\mathbf{S}_y^* = \mathbf{S}_y + \mathbf{D}\mathbf{D}^T \quad (76)$$

Um eine Matrix einer solchen Form zu invertieren, bietet sich der *Woodbury-Formalismus* (vgl. [311]) an:

$$\mathbf{S}_y^{*-1} = (\mathbf{S}_y + \mathbf{D}\mathbf{D}^T)^{-1} = \mathbf{S}_y^{-1} - [\mathbf{S}_y^{-1}\mathbf{D}(1 + \mathbf{D}^T\mathbf{S}_y^{-1}\mathbf{D})^{-1}\mathbf{D}^T\mathbf{S}_y^{-1}]. \quad (77)$$

Dieser Ansatz macht sich zunutze, dass \mathbf{S}_y eine viel ausgeprägtere Diagonale hat als \mathbf{S}_y^* .

Ein weiteres Problem ist, dass \mathbf{S}_y singulär werden kann. Dies ist in der *Fourier-Spektroskopie* dann der Fall, wenn vor der *Fourier-Transformation* der Interferogramme *zero padding* angewendet wurde (siehe Kapitel 2.2.4.2) und die Stützstellendichte im Spektrum damit höher ist als dem Informationsgehalt des Spektrums entspricht (*oversampling*). In solchen Fällen kann Regularisierung auch zur Inversion von \mathbf{S}_y nötig sein. Wenn man deren Inversion nicht, wie in Gleichung (44) vorgeschlagen, zur Gänze umgeht, muss man die Inversion in die "lineare Hülle" der Messungen verlegen, also in den kleinsten Untervektorraum des Messvektorraumes, der alle Messvektoren enthält; dies kann zum Beispiel der durch die Eigenvektoren aufgespannte Vektorraum sein.

Hase schlägt hierfür eine explizite Realisierung vor, bei der die Kovarianzmatrix in der linearen Hülle der Messungen invertiert wird, und die Inverse anschließend auf die Stützstellen, die sich durch das Anwenden des *zero padding* ergeben, interpoliert wird (Privatmitteilung 1999). Das *zero padding* wird mit der Interpolationsmatrix \mathbf{M} mit den Elementen $M_{i,j}$ dargestellt:

$$M_{i,j} = \frac{ILS(\nu_i - \nu_j)}{ILS_{Rechteck}(0)} \quad (78)$$

$$\mathbf{y}_{zeropadding} = \mathbf{M}\mathbf{y} \quad (79)$$

Das Substitut für die inverse Kovarianzmatrix in dem Vektorraum mit durch *zero padding* erweiterter Dimension, $\mathbf{S}_{y,zeropadding}^{-1}$, ergibt sich dann als

$$\mathbf{S}_{y,zeropadding}^{-1} = \mathbf{M}(\mathbf{M}^T\mathbf{M})^{-1}\mathbf{S}_y^{-1}(\mathbf{M}^T\mathbf{M})^{-1}\mathbf{M}^T. \quad (80)$$

Carli und *Ridolfi* tun dies implizit, indem sie $\mathbf{S}_{y,zeropadding}$ mittels abgeschnittener Singulärwertzerlegung [422][239][143][369][171][311] invertieren, und nur so viele Eigenvektoren zur Konstruktion von $\mathbf{S}_{y,zeropadding}^{-1}$ berücksichtigen, wie dem Rang von $\mathbf{S}_{y,zeropadding}$ entspricht [14].

Da \mathbf{S}_y in der Regel zeitlich invariant ist, bietet es sich an, ihre Inversion aus dem Prozessierungszyklus herauszunehmen und mit einer tabellierten inversen Matrix \mathbf{S}_y^{-1} zu arbeiten.

3.4 Mittelung rekonstruierter Daten

Wenn der Informationsgehalt einer Fernerkundungsmessung über eine bestimmte Zustandsgröße nicht ausreicht, um ein signifikantes Ergebnis für eine Einzelmessung zu erhalten, ist es mitunter sinnvoll, Ergebnisse aus verschiedenen Messungen zu mitteln (Breitenmittel, Monatsmittel für bestimmte Regionen oder Ähnliches). Notwendige Bedingungen, um derartige Mittelwertbildungen sinnvoll erscheinen zu lassen, sind ein linearer Zusammenhang zwischen Signal und Zustandsgröße, sowie ein konstanter Erwartungswert für jeden Wert im Ensemble.

3.4.1 Der Einfluss der Nebenbedingung

Da die Einzelergebnisse nicht nur Information aus der Messung enthalten, sondern über die Nebenbedingung der Rekonstruktionsgleichung (Gleichung 29) auch *a priori* Information, dürfen die Einzelergebnisse nicht einfach mit dem Gewicht der inversen Ergebniskovarianzmatrix gemittelt werden; die in jedem Einzelergebnis enthaltene, immer gleiche *a priori* Information würde mit zu hohem Gewicht zum Mittelwert beitragen.

Dieser Sachverhalt gewinnt zunehmend an Bedeutung, da die *optimal estimation* Methode und andere regularisierende Methoden immer mehr Verbreitung finden. Dennoch wurde das Problem der Mittelung statistisch abhängiger Fernerkundungsdaten in der Literatur unseres Wissens nie diskutiert, bis wir dieses Problem im Zusammenhang mit dem TES Experiment zur Sprache brachten. In der Folgezeit wurden Lösungsansätze entwickelt [330], die jedoch alle vertieftes Wissen über die angewendete Nebenbedingung erfordern. Dies ist insofern von Bedeutung, da Fernerkundungsdaten oft über das Internet zur Verfügung gestellt werden, und von Atmosphärenforschern verwendet werden, die sich weder der Tücken der statistischen Abhängigkeit der Daten bewusst sind, noch hinreichende Informationen über die angewendeten Nebenbedingungen haben, mit Hilfe derer die Daten generiert wurden.

Die Grundidee der Mittelung besteht darin, die im Gesamtensemble der Messungen enthaltene redundante Information zu nutzen, um die zufällige Komponente des Rekonstruktionsfehlers zu reduzieren. Die Verschlechterung der räumlichen oder zeitlichen Auflösung der rekonstruierten Ergebnisse wird dabei in Kauf genommen.

Um den Fehlerreduktionsmechanismus durch die Mittelung zu verstehen, kann das Reduktionsproblem für das Gesamtensemble der Messungen, i_e an der Zahl, formuliert werden:

$$\hat{\tilde{x}} = \bar{x}_0 + (\tilde{\mathbf{K}}^T \tilde{\mathbf{S}}_y^{-1} \tilde{\mathbf{K}} + \mathbf{R})^{-1} \tilde{\mathbf{K}}^T \tilde{\mathbf{S}}_y^{-1} \tilde{\mathbf{y}} - \tilde{\mathbf{F}}(\mathbf{x}_0); \quad (81)$$

$\tilde{\mathbf{K}}$ ist hier die $(m_{max} i_e) \times n_{max}$ -Matrix, die die i_e Jacobi-Matrizen der Einzelmessungen enthalten. $\tilde{\mathbf{S}}_y$ ist die $m_{max} i_e \times m_{max} i_e$ -Kovarianzmatrix der Messfehler. Wenn man die Einzelmessungen als untereinander unkorreliert annimmt, also einen *bias* des Messsystems ausschließt, handelt es sich um eine blockdiagonale Matrix mit den Kovarianzmatrizen der Einzelmessungen als Diagonalelementen. Die Charakterisierung der *a priori* Information durch den Regularisierungsoperator bleibt unverändert, denn die *a priori* Information wird nicht dadurch besser, dass man sie öfter anwendet. $\tilde{\mathbf{y}}$ ist der Vektor, der die Gesamtheit

der Messungen enthält. Aus Gründen der Übersichtlichkeit nehmen wir noch an, dass alle Einzelmessungen durch die gleiche Kovarianzmatrix S_y charakterisiert seien. Das Strahlungsübertragungsproblem für das Ensemblerekonstruktionsproblem kürzen wir ab als $\tilde{F}(x_0) = (F(x_0), F(x_0) \cdots F(x_0))^T$. Gleichung (81) wird nun umgeformt:

$$\hat{\tilde{x}} = x_a + (i_e K^T S_y^{-1} K + R)^{-1} \sum_{i_e} K^T S_y^{-1} (y_i - K x_a) \quad (82)$$

$$= x_a + \frac{1}{i_e} (K^T S_y^{-1} K + \frac{1}{i_e} R)^{-1} \sum_{i_e} K^T S_y^{-1} (y_i - K x_a) \quad (83)$$

$$= \frac{1}{i_e} \sum_{i_e} \left[x_a + (K^T S_y^{-1} K + \frac{1}{i_e} R)^{-1} K^T S_y^{-1} (y_i - K x_a) \right]. \quad (84)$$

Die letzte Zeile dieser Umformung stellt die Schätzung des Mittelwertes als Mittel der Einzelergebnisse dar, wobei das Gewicht der Nebenbedingung um den Faktor $1/i_e$ reduziert werden muss.

Ohne die Anpassung des Gewichtes der Nebenbedingung erhielte man

$$\tilde{\tilde{x}} = \frac{1}{i_e} \sum_{i_e} [x_a + (K^T S_y^{-1} K + R)^{-1} K^T S_y^{-1} (y_i - K x_a)], \quad (85)$$

wobei die Nebenbedingung offensichtlich überbewertet wird.

In der Praxis wird es nicht möglich sein, alle Einzelergebnisse unter Verwendung einer angepassten Nebenbedingung erneut zu rekonstruieren. Man erinnert sich stattdessen daran, dass die Regularisierung reversibel ist (Kapitel 3.3.4.5), und verwendet Gleichung (74) um das Gewicht der Nebenbedingung im Mittelwert zu reduzieren:

$$\hat{\tilde{x}} = (S_{x,Rauschen}^{-1} - \frac{i_e + 1}{i_e} R)^{-1} (S_{x,Rauschen}^{-1} \tilde{\tilde{x}} - \frac{i_e + 1}{i_e} R x_0). \quad (86)$$

Zur Illustration dieser Problematik möge die folgende Fallstudie dienen: Das Gas HCN soll mit einem satellitengetragenen *Fourier*-Spektrometer der Art wie in Kapitel 4.8 beschrieben in Horizontsondierung nachgewiesen werden. Der Rekonstruktionsfehler ist durch den Zufallsfehler dominiert [361]. Die durch das Rauschen in den Spektren verursachte Fehlerkomponente des Mischungsverhältnisses in 17 km Höhe wird bei einer Höhenauflösung von 3 km auf 0,48 ppbv geschätzt. Dies entspricht 300% des Wertes, der in der Gegend von 0,16 ppbv angenommen wird. Während die Einzelmessungen aufgrund der großen Fehler nutzlos sind, können zum Beispiel Monatsmittel für Europa mit einem deutlich kleineren Fehlerbalken hergeleitet werden. In ein Monatsmittel für Europa gehen etwa 900 Einzelmessungen ein. Dadurch wird die Zufallskomponente des Messfehlers um Faktor 30 auf etwa 10 % reduziert.

Nehmen wir nun an, der wahre Mittelwert läge bei 0.10 ppbv, bei einer natürlichen Variabilität von 0,09 ppbv ($1-\sigma$ Standardabweichung) Die *a priori* Annahme sei 0,16 ppbv bei einer Standardabweichung von 100% oder 0,16 ppbv. Die Rekonstruktion mit *optimal estimation* liefert einen Fehlerbalken von 0,152 ppbv (Abbildung 12). Das direkte Mittel der Einzelergebnisse ist 0,153 ppbv, bei einer Streuung von 0,05 ppbv. Dieser Mittelwert wird von der *a priori* Information dominiert. Die angemessene Mittelwertbildung gemäß Gleichung (86) ergibt 0,1006 ppbv, was aufgrund der großen Zahl der verwendeten Einzelmessungen sehr nahe

beim wahren Wert liegt. Die Unsicherheit des Mittelwertes beträgt 0.016 ppbv, während ein aktueller Einzelwert mit einer Unsicherheit von 0,091 ppbv repräsentiert wird. Dieser Wert wird durch die natürliche Variabilität dominiert. Selbstverständlich haben Mittelungsprozesse auch Auswirkungen auf die erreichbare Höhenauflösung. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde dieser Effekt in unserer Fallstudie jedoch nicht berücksichtigt.

3.4.2 Nichtlineare Inversionsprobleme

Ein weiteres Problem stellen nichtlineare Inversionsrechnungen dar. Ein verbreitetes Beispiel ist die Rekonstruktion der Logarithmen atmosphärischer Zustandsparameter an Stelle der Zustandsparameter selbst. Dieser Ansatz wird häufig verwendet, um physikalisch sinnlose negative Lösungen auszuschließen (vgl. z. B. [186] oder [107]). Während solche impliziten Zwangsbedingungen physikalisch und technisch durchaus sinnvoll sind, kann es hinsichtlich statistischer Datenanalyse zu Problemen kommen. Zur Illustration dieser Problematik soll das folgende Beispiel dienen: Wir wollen untersuchen, ob ein Gas, das aufgrund seiner schwachen Signatur im Spektrum in einer Einzelmessung nicht nachweisbar ist, in der Atmosphäre vorkommt. Dazu werden zahlreiche Einzelauswertungen gemittelt. Ist dieses Gas nicht in der Atmosphäre vorhanden, liefert ein lineares Inversionsverfahren bei zufallsverteilten Messfehlern für Einzelmessungen mit positivem Messfehler positive Mischungsverhältnisse, und für Einzelmessungen mit negativem Messfehler negative Mischungsverhältnisse.⁶ Letztere sind zwar für sich allein betrachtet sinnlos, kompensieren aber bei der Mittelung die ebenfalls fehlerhaften positiven Mischungsverhältnisse, so dass das erwartete Ergebnis "Null" erreicht wird. Im Falle der logarithmischen Auswertung resultieren jedoch aus den Einzelauswertungen immer positive Ergebnisse, und auch bei einem großen Datensatz wird der Mittelwert immer um etwa einen halben linearen Fehlerbalken zu positiven Werten hin verschoben bleiben. Selbst wenn der Datennutzer sich der Problematik bewusst ist und Kenntnis davon hat, dass die Daten über eine logarithmische Rekonstruktionsmethode gewonnen wurden⁷ lassen sich Probleme nicht völlig vermeiden: Das Rekonstruktionsverfahren reagiert auf ein negatives Signal mit dem Betrage nach großen negativen Logarithmen. Diese entsprechen positiven Mischungsverhältnissen, die allerdings sehr nahe bei Null liegen. Da die Mischungsverhältnisse selbst nicht negativ werden können, wird keine Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung erreicht, und wie negativ die Logarithmen wirklich werden, hängt einzig und allein vom Konvergenzkriterium ab. Dadurch bleibt noch eine erhebliche Unsicherheit bestehen, selbst wenn die Mittelung mit den Logarithmen an Stelle der Mischungsverhältnisse durchgeführt wird.

⁶Dies gilt nur bei streng linearen, also nicht iterativen Inversionsverfahren. Sobald das Vorwärtsmodell mit negativen Mischungsverhältnissen aufgerufen wird, ist diese Linearität nicht mehr gewährleistet. Dies ist jedoch keine ernsthafte Einschränkung, da Fehlerrechnung und Mittelung ohnehin Linearität voraussetzen. Es reicht also, wenn im letzten Schritt einer Iteration negative Mischungsverhältnisse zugelassen werden.

⁷was heutzutage, wo über das Internet auf eine Vielzahl von Daten anonym, das heißt ohne Kontaktaufnahme mit den Urhebern der Daten, zugegriffen werden kann, nicht gewährleistet ist

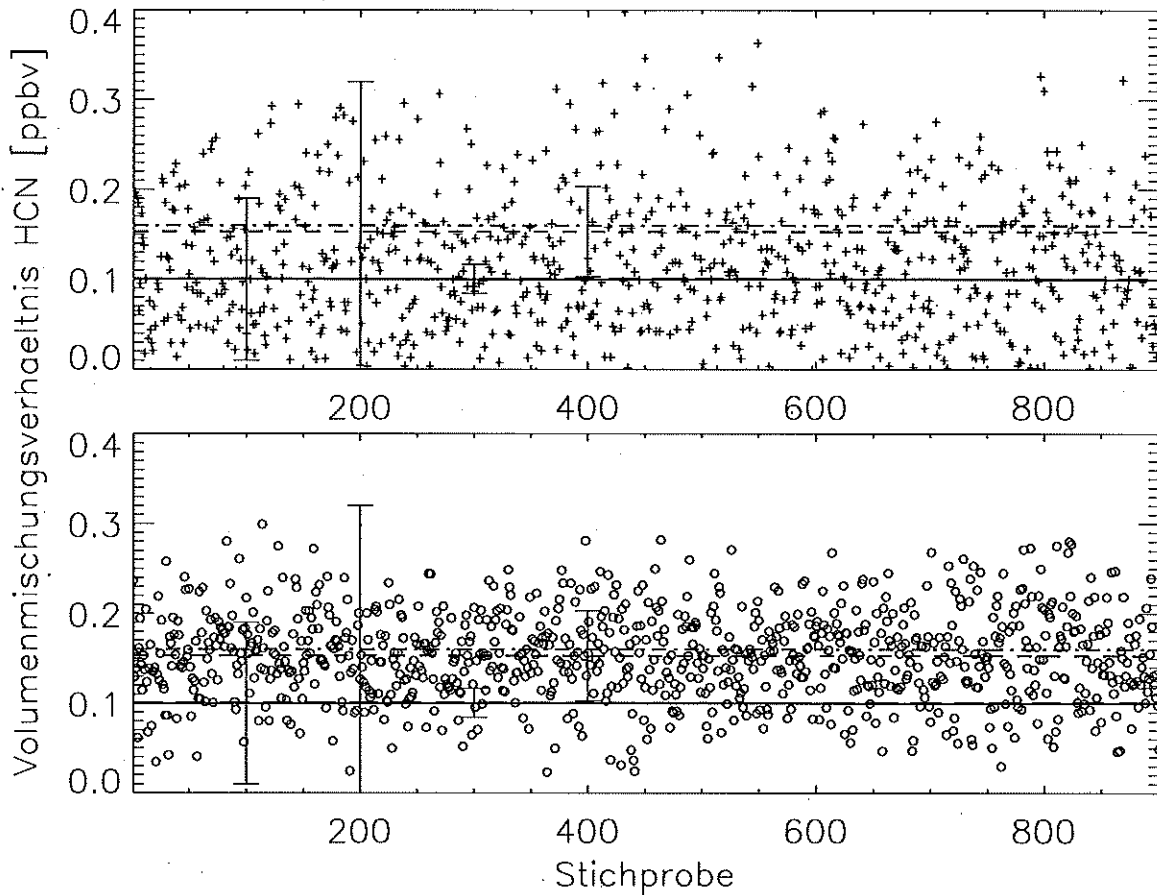


Abbildung 12: Numerisches Experiment zur Mittelung aus 900 zufallsverteilten simulierten HCN-Messungen. Oben werden die wahren Werte gezeigt, während unten die mit *optimal estimation* rekonstruierten Ergebnisse dargestellt sind. Der wahre Mittelwert beträgt in diesem Beispiel 0.1 ppbv (durchgezogene Linie), bei einer natürlichen Variabilität von 0,09 ppbv (Fehlerbalken ganz links). Das *a priori* angenommene Mischungsverhältnis ist 0,16 ppbv (gestrichelt-gepunktete Linie) mit einer Unsicherheit von 0,16 ppbv oder 100% (zweiter Fehlerbalken von links). Das korrekt berechnete Mittel beträgt 0,1006 ppbv (gestrichelte Linie) und kann im Bild kaum vom wahren Mittel unterschieden werden. Seine Unsicherheit beträgt 0.016 ppbv (dritter Fehlerbalken von links) und enthält sowohl den Messfehler als auch die natürliche Variabilität. Die unmittelbare Mittelung der Einzelergebnisse ergibt 0,153 ppbv (gestrichelte Linie), bei einer Streuung von 0.05 ppbv. Der Fehlerbalken ganz rechts stellt die Unsicherheit einer Einzelauswertung gemäß *optimal estimation* dar (0,152 ppbv). Alle Fehlerangabe verstehen sich als 1- σ Standardabweichungen.

3.5 Ein verallgemeinertes Verfahren

Ein gravierender Nachteil jedes *least-squares*-Ansatzes besteht darin, dass seine Lösung nur Gültigkeit hat, wenn das Modell f mit seinen als bekannt angenommenen Parametern u die Wirklichkeit perfekt beschreibt. Sobald man es mit Unsicherheiten der Modellparameter u zu tun hat, ist x keine Lösung des Rekonstruktionsproblems im strengeren Sinne, wenn auch der Fehler von x durch Gleichungen (41–53) korrekt beschrieben wird.

Gemäß Gleichungen (25), (29), (34) und (36) erfolgt die Wichtung der zu den verschiedenen spektralen Stützstellen gehörenden Elemente der *Jacobi*-Matrix K mit der inversen Kovarianzmatrix des Messfehlers, also S_y^{-1} . Diese Wichtung ist optimal für den Fall, dass keine Parameterfehler vorliegen. Diese Annahme ist jedoch unrealistisch. Sofern Parameterfehler vorliegen, sollten diese bei der Wichtung der spektralen Stützstellen berücksichtigt werden, da sie sich an verschiedenen spektralen Stützstellen unterschiedlich stark und mit unterschiedlichem Vorzeichen niederschlagen. Durch geschickte Auswahl und Wichtung von Stützstellen kann unter Umständen erreicht werden, dass sich Fehlerbeiträge an verschiedenen spektralen Stützstellen insgesamt kompensieren: So können zum Beispiel eine Spektrallinie mit positiver und eine mit negativer Temperaturabhängigkeit der Linienintensität derart zur Auswertung kombiniert werden, dass sich Fehlerbeiträge durch die Temperaturunsicherheit herausheben und der Gesamtrekonstruktionsfehler dadurch minimal wird. Zu diesem Zweck müsste S_y ersetzt werden durch eine Kovarianzmatrix S_y^* , die die Gesamtunsicherheit des Spektrums einschließlich Rauschen und dem Abbild der Parameterunsicherheiten auf den y -Vektor beschreibt:

$$S_y^* = S_y + \sum_1^{j_{\max}} (y_{\text{fehlerhaft},j} - y_{\text{wahr}})^T (y_{\text{fehlerhaft},j} - y_{\text{wahr}}) = S_y + DD^T; \quad (87)$$

Derartige Kovarianzmatrizen wurden bereits in einem anderen Rekonstruktionszusammenhang verwendet und als "effektives Rauschen" bezeichnet [306]. Durch die Verwendung der verallgemeinerten inversen Kovarianzmatrix S_y^{*-1} an Stelle von S_y^{-1} in den Rekonstruktionsgleichungen (25), (26), (29), (30) oder (31) wird die gleiche Lösung erreicht, die man erhalten würde, wenn man alle unsicheren Parameter u_j simultan mit den Targetparametern x_n unter Verwendung der Nebenbedingung nach *optimal estimation* rekonstruieren würde, obwohl die Parameter u_j formal nicht als anzupassende Variable behandelt werden. Das heißt, dass nicht nur die einzelnen Spektralstützstellen korrekter gegeneinander gewichtet werden, sondern dass die in der Matrix S_y^* enthaltene Korrelationsinformation geeignet ist, die Fehlerterme S_j weitgehend zu unterdrücken, wenn die Messung nur genügend unabhängige Information über x und u enthält. Der kombinierte Rekonstruktionsfehler aus Rauschen und Parameterunsicherheiten ergibt sich für eine Lösung von x ohne Nebenbedingung zu

$$S_x^* = (K^T(S_y + DD^T)^{-1}K)^{-1}. \quad (88)$$

Um die Äquivalenz unserer Methode und der Multiparameterrekonstruktion von x und u gemäß *optimal estimation* zu zeigen, gehen wir der Einfachheit halber von einer nicht-iterativen Formulierung von Gleichung (36) aus, und wenden die *optimal-estimation*-Nebenbedingung nur auf u , nicht jedoch auf x an. Die Lösung dieses kombinierten Rekonstruktionsproblems bezeichnen wir als \hat{x} beziehungsweise \hat{u} .

$$\begin{pmatrix} \hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}_0 \\ \hat{\mathbf{u}} - \mathbf{u}_0 \end{pmatrix} = \quad (89)$$

$$= \begin{bmatrix} (\mathbf{K}_x^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_x - \mathbf{K}_x^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_u (\mathbf{K}_u^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_u + \mathbf{S}_{x,u}^{-1})^{-1} \mathbf{K}_u^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_x)^{-1}; \\ - (\mathbf{K}_u^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_u + \mathbf{S}_{x,u}^{-1} - \mathbf{K}_u^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_x (\mathbf{K}_x^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_x)^{-1} \mathbf{K}_x^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_u)^{-1} \mathbf{K}_u^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_x (\mathbf{K}_x^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_x)^{-1}; \\ - (\mathbf{K}_x^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_x - \mathbf{K}_x^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_u (\mathbf{K}_u^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_u + \mathbf{S}_{x,u}^{-1})^{-1} \mathbf{K}_u^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_x)^{-1} \mathbf{K}_x^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_u (\mathbf{K}_u^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_u + \mathbf{S}_{x,u}^{-1})^{-1} \\ (\mathbf{K}_u^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_u + \mathbf{S}_{x,u}^{-1} - \mathbf{K}_u^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_x (\mathbf{K}_x^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_x)^{-1} \mathbf{K}_x^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_u)^{-1} \end{bmatrix} \\ \begin{pmatrix} \mathbf{K}_x^T \\ \mathbf{K}_u^T \end{pmatrix} \mathbf{S}_y^{-1} (\mathbf{y}_{mess} - \mathbf{y}(\mathbf{x}_0, \mathbf{u}_0))$$

Für den Targetparametervektor $\hat{\mathbf{x}}$ ergibt dies

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}_0 &= (\mathbf{K}_x^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_x - \mathbf{K}_x^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_u (\mathbf{K}_u^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_u + \mathbf{S}_{x,u}^{-1})^{-1} \mathbf{K}_u^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_x)^{-1} \\ &\quad (\mathbf{K}_x^T - \mathbf{K}_x^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_u (\mathbf{K}_u^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_u + \mathbf{S}_{x,u}^{-1})^{-1} \mathbf{K}_u^T) \mathbf{S}_y^{-1} (\mathbf{y}_{mess} - \mathbf{y}(\mathbf{x}_0, \mathbf{u}_0)) \\ &= (\mathbf{K}_x^T (\mathbf{S}_y^{-1} - \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_u \mathbf{S}_{x,u} (\mathbf{K}_u^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_u \mathbf{S}_{x,u} + \mathbf{I})^{-1} \mathbf{K}_u^T \mathbf{S}_y^{-1}) \mathbf{K}_x)^{-1} \\ &\quad (\mathbf{K}_x^T (\mathbf{S}_y^{-1} - \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_u \mathbf{S}_{x,u} (\mathbf{K}_u^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_u \mathbf{S}_{x,u} + \mathbf{I})^{-1} \mathbf{K}_u^T \mathbf{S}_y^{-1})) (\mathbf{y}_{mess} - \mathbf{y}(\mathbf{x}_0, \mathbf{u}_0)) \\ &= (\mathbf{K}_x^T (\mathbf{S}_y^{-1} - \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_u \mathbf{S}_{x,u}^{\frac{1}{2}} (\mathbf{S}_{x,u}^{\frac{1}{2}} \mathbf{K}_u^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_u \mathbf{S}_{x,u}^{\frac{1}{2}} + \mathbf{I})^{-1} \mathbf{S}_{x,u}^{\frac{1}{2}} \mathbf{K}_u^T \mathbf{S}_y^{-1}) \mathbf{K}_x)^{-1} \\ &\quad (\mathbf{K}_x^T (\mathbf{S}_y^{-1} - \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_u \mathbf{S}_{x,u}^{\frac{1}{2}} (\mathbf{S}_{x,u}^{\frac{1}{2}} \mathbf{K}_u^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_u \mathbf{S}_{x,u}^{\frac{1}{2}} + \mathbf{I})^{-1} \mathbf{S}_{x,u}^{\frac{1}{2}} \mathbf{K}_u^T \mathbf{S}_y^{-1})) \\ &\quad (\mathbf{y}_{mess} - \mathbf{y}(\mathbf{x}_0, \mathbf{u}_0)) \\ &= (\mathbf{K}_x^T (\mathbf{S}_y^{-1} - \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{D} (\mathbf{D}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{D} + \mathbf{I})^{-1} \mathbf{D}^T \mathbf{S}_y^{-1}) \mathbf{K}_x)^{-1} \\ &\quad (\mathbf{K}_x^T (\mathbf{S}_y^{-1} - \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{D} (\mathbf{D}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{D} + \mathbf{I})^{-1} \mathbf{D}^T \mathbf{S}_y^{-1})) (\mathbf{y}_{mess} - \mathbf{y}(\mathbf{x}_0, \mathbf{u}_0)) \\ &= (\mathbf{K}_x^T (\mathbf{S}_y + \mathbf{D} \mathbf{D}^T)^{-1} \mathbf{K}_x)^{-1} \mathbf{K}_x^T (\mathbf{S}_y + \mathbf{D} \mathbf{D}^T)^{-1} (\mathbf{y}_{mess} - \mathbf{y}(\mathbf{x}_0, \mathbf{u}_0)) \\ &= \mathbf{x} - \mathbf{x}_0; \\ &\Rightarrow \mathbf{x} = \hat{\mathbf{x}}; \\ &\quad \text{q.e.d.} \end{aligned} \quad (90)$$

Bei der letzten Umformung handelt es sich um die Anwendung der *Sherman-Morrison*-Formel, beziehungsweise ihrer Verallgemeinerung auf Vektoren, der *Woodbury* Formel [311]. Der Zusammenhang zwischen der Methode der verallgemeinerten Kovarianzmatrix und der auf \mathbf{u} und \mathbf{x} angewendeten *optimal-estimation*-Methode wird noch offensichtlicher, wenn man die in der Spektrometrie weniger verbreitete Formulierung gemäß Gleichung (38) betrachtet.

Im Folgenden untersuchen wir die Eigenschaften dieser neuen Methode an Hand einer Fallstudie: Das Vertikalprofil von Ozon soll aus simulierten Horizontsondierungsspektren im Spektralbereich von 779,175 bis 780,900 cm^{-1} rekonstruiert werden. Die simulierten Messungen werden mit künstlich generiertem Rauschen einer NESR von 21,4 $\text{nW}/(\text{cm}^2 \text{sr cm}^{-1})$

überlagert. Tangentenhöhen zwischen 8 und 50 km bei einer Stufung von 3 km werden berücksichtigt. Die spektrale Auflösung ist $0,025 \text{ cm}^{-1}$. Das Höhengitter der rekonstruierten Profile entspricht dem Tangentenhöhengitter. Als einziger Parameter wird die Temperatur bei der Inversionsrechnung systematisch um 3 Kelvin zu hoch angenommen.

Die Rekonstruktion des Ozonprofils ohne Berücksichtigung der Temperaturunsicherheit führt zu erheblichen Fehlern (Abb. 13), während bei Berücksichtigung der Temperaturunsicherheit in der Kovarianzmatrix der Messwerte das Ausgangsprofil von Ozon nahezu perfekt rekonstruiert wird.

Diesem Gewinn an Genauigkeit stehen folgende Nachteile gegenüber:

1. Die Matrix S_y^* ist im Gegensatz zu S_y in der Regel nicht als blockdiagonale Matrix approximierbar. Dies bedingt erhöhten Speicherbedarf und erhöhten Aufwand bei der Matrixinversion. Letzteres Problem kann jedoch durch Anwendung der *Woodbury*-Formel umgangen werden (Vgl. [311] und Kapitel 3.3.5).
2. Die Ergebnisse sind nur noch durch ihre Gesamtfehler charakterisiert. Die Aufschlüsselung nach Fehlerquellen ist nicht mehr möglich.

Dennoch glauben wir, dass die Wichtung nach S_y^* an Stelle von S_y eine Verbesserung gegenüber den gängigen Rekonstruktionsmethoden darstellt.

Weitere Details zu diesem Ansatz finden sich in Ref. [77].

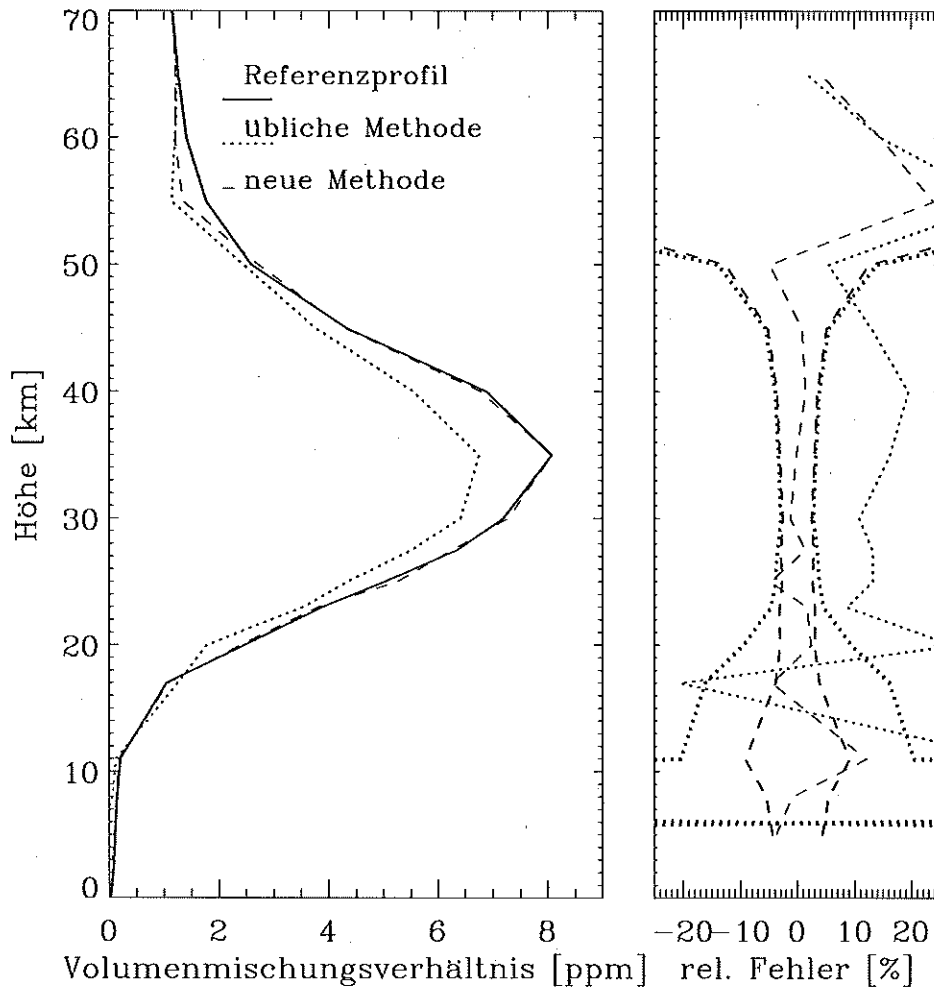


Abbildung 13: Ergebnisse des numerischen Experiments zur Rekonstruktion eines Vertikalprofils von Ozon bei systematisch falsch angenommener Temperatur. Die durchgezogene Linie ist das Referenzprofil, das zur Generierung der synthetischen Messungen verwendet wurde. Die gepunktete Linie ist das nach dem Standardverfahren rekonstruierte Ozonprofil, und die gestrichelte Linie ist das Resultat des neuen Verfahrens. Rechts sind die relativen Rekonstruktionsfehler dargestellt als aktuelle Abweichung des Ergebnisses vom Referenzwert (dünne Linien) und gemäß Gleichungen (41) und (88). Bei der neuen Methode enthält der abgeschätzte Rekonstruktionsfehler den Beitrag der Temperaturunsicherheit, während für die alte Methode nur das Rauschen der Messung berücksichtigt ist.

Gesagt ist nicht gehört,
 gehört ist nicht verstanden,
 verstanden ist nicht einverstanden,
 einverstanden ist nicht angewandt,
 angewandt ist nicht beibehalten.

4. ... und Praxis

Konrad Lorenz

Die meisten Messungen, an deren Auswertung wir beteiligt waren, wurden mit Geräten des Typs MIPAS (*Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding*) [139] durchgeführt. Hierbei handelt es sich um ein Doppelpendelinterferometer (DPI)[40], bei dem der Spiegelvorschub nicht wie beim klassischen *Michelson*-Interferometer durch lineare Bewegung eines Spiegels, sondern durch Pendeln von Spiegelecken um eine Drehachse realisiert wird (Abb. 14). Der Prototyp dieses Gerätes wurde von der Firma *Kayser-Threde* in Koope-

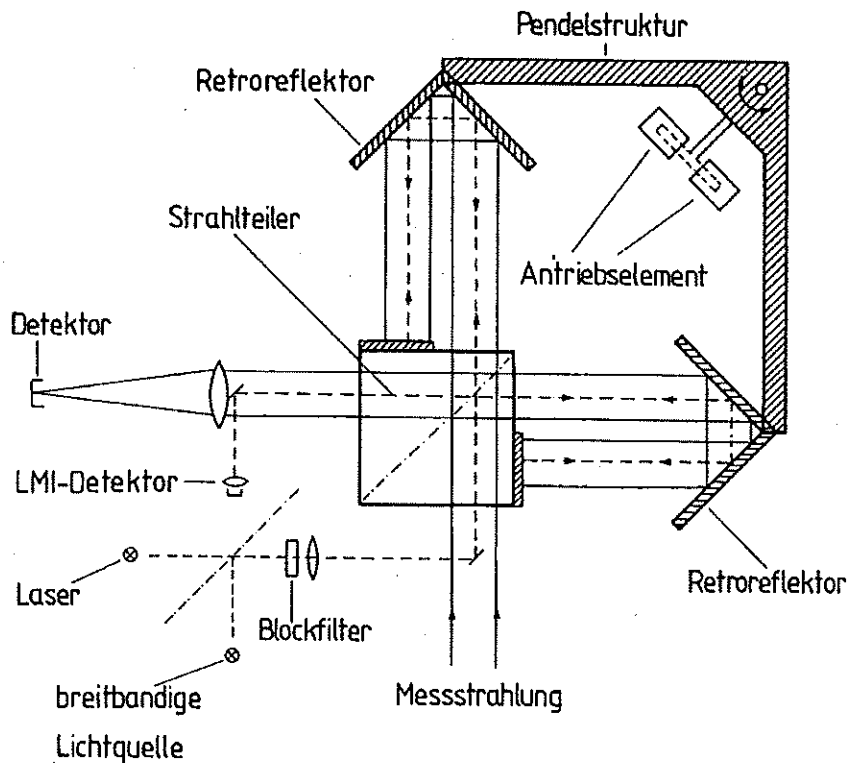


Abbildung 14: Prinzipskizze des Doppelpendelinterferometers (aus [134]).

ration mit dem *Meteorologischen Institut der Universität München* gebaut und am IMK weiterentwickelt [177]. Es handelt sich um ein ungekühltes Absorptionsgerät, das in den Jahren

1990 bis 1993 unter dem Namen MIPAS-LM für solare Absorptionsspektrometrie in Kiruna, Nord-Schweden, eingesetzt wurde. Nachdem die prinzipielle Funktionalität des Gerätetyps bewiesen war, wurde am Meteorologischen Institut der Universität München das gekühlte Emissionsspektrometer MIPAS-B entwickelt [290], das während vier Flügen von einem Stratosphärenballon aus Messungen in Horizontsondierung durchgeführt hat. Beim vierten Flug wurde das Gerät durch Absturz zerstört. Sein Nachfolgemodell, MIPAS-B2 [292] ist heute noch im Einsatz. Parallel zu den Ballonaktivitäten wurde das aufwärts blickende Emissionsspektrometer MIPAS-FT entwickelt, das für Messungen von einem für Forschungszwecke abgestellten Bundeswehrflugzeug des Typs *Transall* eingesetzt wurde [21]. Sein Nachfolgemodell, MIPAS-STR kann sowohl aufwärts wie auch in Horizontsondierung messen und wird auf dem russischen Stratosphärenflugzeug *Geophysica* eingesetzt [24][202][199]. Im Gegensatz zu den oben erwähnten Geräten handelt es sich bei dem MIPAS-ENVISAT-Gerät, das von der ESA für den Weltraumeinsatz gebaut wird, um ein konventionelles *Michelson*-Interferometer mit linearem Spiegelvorschub [123][124][122][139][140]. Neben diesen MIPAS-Experimenten haben wir auch externe Experimentatoren bei der Datenauswertung unterstützt [285][288].

Um die im vorigen Kapitel erarbeiteten Rekonstruktionsgrundsätze auf die seit 1984 geplanten MIPAS-Ballonmessungen anwenden zu können, wurde im Rahmen der Dissertationsarbeit v. *Clarmann* 1986-1989 der Prototyp eines Rekonstruktionswerkzeuges geschaffen, das in erweiterter Form bis vor kurzem am IMK und außerhalb verwendet wurde [58]. Das unter dem Namen RAT (*Retrieval of Atmospheric Trace Gases*) [60] bekannte Programmpaket ist durch folgende Merkmale charakterisiert:

Die Messgeometrien Horizontsondierung, Aufwärtsbeobachtung, und bedingt auch Nadirsondierung werden unterstützt. Im Modus der Horizontsondierung (Emission oder Okkultation) hat der Benutzer die Wahl zwischen den Rekonstruktionsmethoden *onion peeling* [261][334][170] und *global fit* [45]. Ein Rekonstruktionsschema nach *Mill* und *Drayson* [268] hatte sich nicht bewährt und wurde deshalb aus dem Programmpaket wieder entfernt. Zu Testzwecken existieren Implementierungen, die das endliche Gesichtsfeld des Messgeräts simulieren, und eine Regularisierung nach *optimal estimation* [327] oder *Tikhonov* [387][163] unterstützen. Unabhängige geometrische Variable sind neben der Beobachterhöhe wahlweise der Elevationswinkel oder die Tangentenhöhe.

Die simultane Auswertung mehrerer spektraler Auswertefenster mit maximal 2000 Frequenzstützstellen wird unterstützt. Die Dimension des Parametervektors ist auf 16 begrenzt, wobei es dem Benutzer überlassen bleibt, ob ein Höhenprofil an bis zu 16 Höhenstützstellen oder 16 unabhängige Variable an einer Höhenstützstelle oder als Säulengehalt simultan rekonstruiert werden. Die folgenden Parameter können mit RAT rekonstruiert werden:

- die Volumenmischungsverhältnisse von 35 wichtigen atmosphärischen Spurengasen
- additive und multiplikative radiometrische Kalibrationskonstanten;
- Frequenzkalibrationskorrektur;
- reale spektrale Auflösung;
- Tangentenhöhe (bei Horizontsondierung);
- Elevationswinkel;

- Temperatur einer Hintergrundstrahlungsquelle;
- Emissivität einer Hintergrundstrahlungsquelle;
- Geometrische Dicke und Obergrenze von Cirruswolken;
- Auflösungsver schlechterung durch Dejustage;
- Intensität eines überlagerten Kontinuumsstrahlers

Zur Lösung des Vorwärtproblems der Strahlungsübertragung wurden wahlweise die Programme FASCOD2 [91], FASCOD3 [90], oder SCAIS [8] angesteuert.

Auch der Modus der Aufwärtsbeobachtung wird für Absorptions- und Emissionsspektrometrie unterstützt. In der Regel werden aus derartigen Messungen nur Gesamtsäulengehalte des Targetgases hergeleitet. Dies wird in RAT realisiert, indem das Schätzprofil mit einem zu optimierenden höhenkonstanten Faktor skaliert wird. Alternative Vorgehensweisen, die auch die Form des Schätzprofils verändern, werden in Kapitel 4.6 diskutiert.

Die Anwendung von RAT auf Nadirsondierungsprobleme ist nur mit Einschränkungen möglich. Zwar ist das Programm in der Lage, den Erdboden als Hintergrundstrahler einer bestimmten Temperatur und Emissivität zu berücksichtigen, nicht aber den Bodenreflexionsterm.

Nachdem der RAT-Algorithmus über zehn Jahre lang als zuverlässiges und flexibles Werkzeug zur Auswertung von Fernerkundungsexperimenten am IMK und außerhalb gedient hat, und bis heute an die wechselnden Bedürfnisse verschiedenartiger Experimente angepasst wurde, ist jetzt ein Punkt erreicht, wo die evolutionär entstandene Datenstruktur die Berücksichtigung tiefgreifender Änderungen kaum noch zulässt. Aus diesem Grunde wurde an einem völlig neuen Konzept für ein Rekonstruktionswerkzeug gearbeitet, das eine Schnittstelle zu dem Vorwärtsmodell KOPRA besitzt. Da das Konzept für dieses Rekonstruktionswerkzeug von uns insbesondere in Hinblick auf das MIPAS-ENVISAT Experiment entworfen wurde, wird es im Kapitel 4.8.4 vorgestellt.

In den folgenden Kapiteln werden wir beschreiben, wie wir die Grundsätze der Rekonstruktionstheorie aus Kapitel 3 auf verschiedenartige Experimente angewendet haben.

Im Jahre 1989, dem Jahr des ersten MIPAS-Ballonexperiments, wurde das Deutsche Ozonforschungsprogramm ins Leben gerufen [431]. Die Entdeckung des antarktischen Ozonlochs lag gerade vier Jahre zurück [131], und es war keineswegs klar, ob ein ähnlich starker Ozonabbau auch in der Nordhemisphäre zu erwarten war. Auch die Ausdünnung der Ozonschicht über mittleren Breiten wurde beobachtet, konnte jedoch nicht schlüssig erklärt werden. Vor diesem Hintergrund sind die im Folgenden beschriebenen Experimente zu sehen.

4.1 MIPAS-B-89

4.1.1 Das Experiment

Das MIPAS (Michelson Interferometer für Passive Atmosphärische Sondierung) Ballongerät ist ein Emissionsspektrometer, das in der Horizontsondierungsgeometrie (Abbildung 1) die infrarote Strahlung der Atmosphäre misst. Das Interferometer selbst beruht auf dem Prinzip des Doppelpendelinterferometers (Abbildung 14). Die charakteristischen technischen Daten des Instruments und des Messszenarios des Fluges im Mai 1989 sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Parameter	Wert
Spektrale Auflösung (unapodisiert, nominell)	0,05 cm ⁻¹
Spektrale Auflösung (apodisiert, real)	0,11 cm ⁻¹
Spektrale Überdeckung	691–954 cm ⁻¹
Gesichtsfelddurchmesser	17 Bogenminuten
Messzeit pro Interferogramm	3,4 s (einseitig)
Spektrales Rauschen unapodisiert, für Einzelspektrum	1 × 10 ⁻⁷ W/(cm ² sr cm ⁻¹)
Flughöhe	32,7 km
Tangentenhöhen	7,0; 8,0; 16,8; 21,0; 27,2; 32,0 km

Der Flug in der Nacht vom 17. bis 18. Mai 1989 von Aire-sur-l'Adour, Frankreich, war als technologischer Flug gedacht, um die Durchführbarkeit atmosphärischer Emissionsspektrometrie im mittleren Infrarot mit einem solchen Gerät zu demonstrieren. Diese Technologie war damals noch sehr neu, und es hatte vorher erst ein vergleichbares Experiment gegeben [35]. Bei seinem ersten Einsatz war das MIPAS-Messgerät technisch noch nicht voll ausgereift: Das Signal/Rausch-Verhältnis blieb hinter den Erwartungen zurück, die Sichtlinienstabilisierung versagte weitgehend, und es stand nur ein Spektralkanal von 691–954 cm⁻¹ zur Verfügung.

4.1.2 Das Rekonstruktionsproblem

Zwar existierte damals schon der Auswertalgorithmus RAT (Retrieval of Atmospheric Trace Gases), der speziell für die Auswertung dieses Experimentes entwickelt worden war [58], aber aus folgendem Grund konnte das Computerprogramm nicht auf alle Messungen angewendet werden: Wegen des schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses bei hohen Tangentenhöhen musste in erheblichem Umfang redundante Information aus den Spektren genutzt werden, und demzufolge der auszuwertende Messvektor entsprechend groß ausgelegt werden. Außerdem waren die Elevationswinkel der Messungen aufgrund eines Versagens des Lagestabilisierungssystems nicht bekannt, so dass diese simultan mit der Temperatur aus den Spektren bestimmt werden mussten. Insbesondere letzteres Problem läuft in der Regel auf ein schlecht gestelltes Rekonstruktionsproblem hinaus.

Aufgrund dieser Erschwernisse entschieden wir uns, für große Tangentenhöhen (21,0, 27,2, 32,0 km), wo die Signalstärke trotz Koaddition von ca. 60 Einzelspektren klein ist, für die simultane Auswertung der kompletten gemessenen Spektren an Stelle von kleinen Auswertefenstern, um die bestmögliche und eindeutigste Information über die tatsächlichen Elevationswinkel der Messung zu rekonstruieren. Da wir an den Rändern des gemessenen Spektrums stets Probleme mit systematischen Residuen hatten, die entweder durch die reduzierte Genauigkeit der radiometrischen Kalibrierung oder durch unzutreffende Modellierung eines Strahlungskontinuums im Vorwärtsmodell hervorgerufen wurden, verwendeten wir den Spektralbereich von 795–940 cm^{-1} . Dieser Ansatz der breitbandigen Auswertung zwang uns zur simultanen Auswertung aller Gase, die im untersuchten Spektralbereich Signaturen haben. Die Notwendigkeit, die Konzentrationen aller zum Spektrum relevant beitragenden Gase simultan mit der Temperatur und den Elevationswinkeln zu ermitteln, um zu vermeiden, dass die Messung von unzutreffenden *a priori* Annahmen beeinflusst würde, implizierte einen entsprechend großen Rekonstruktionsvektor. Aufgrund von Beschränkungen der Speicherkapazität der damaligen Rechner war die direkte Anwendung des auf kleine Auswertefenster ausgelegten Rekonstruktionsalgorithmus RAT auf die kompletten Spektren nicht praktikabel. Wir wichen auf das folgende Alternativkonzept aus: Um die Parameterzahl pro Rekonstruktionsschritt klein zu halten, wurde sequenziell mit dem *onion-peeling*-Verfahren gearbeitet. Der Rekonstruktionsparametervektor \mathbf{x}_j zu jeder Tangentenhöhe bestand aus den Volumenmischungsverhältnissen von O_3 , HNO_3 , CFC-12, CFC-11, H_2O , der Temperatur, der Korrektur der Kalibration der Strahldichte-Nulllinie und der effektiven spektralen Auflösung. Letztere wurde für Spektren zu hohen Tangentenhöhen direkt als Halbwertsbreite gut separierter Spektrallinien gemessen, wobei die Tatsache ausgenutzt wurde, dass die *Voigt*-Halbwertsbreite in hohen Atmosphärenschichten wesentlich kleiner als die spektrale Auflösung des Interferometers ist. Nachdem bei der Messung zu tiefen Tangentenhöhen das Gerät jedoch per Telekommando nachjustiert worden war, war dort die Bestimmung der Auflösung im Rahmen der allgemeinen Parameterbestimmung nach Gleichung (26) notwendig.

Um das Rekonstruktionsproblem stabil zu halten, wurde der relative Gradient des Startprofils ($\% \text{vmr}/\text{km}$) zwischen benachbarten Tangentenhöhen erhalten, was einer Rekonstruktion der Teilsäulengehalte der Gase zwischen benachbarten Tangentenhöhen entspricht (vgl. Abschnitt 3.3.2). Pro Tangentenhöhe wurde für die Minimierung der Abweichung zwischen Messung und Modellrechnung eine Richtungsmengenmethode angewendet, bei der vorerst im Parameterraum längs jeder Koordinate einzeln minimiert wird. In der nächsten Iterationschleife wird eine der Achsen des Koordinatensystems, längs der die Optimierung stattfindet, derart gedreht, dass sie parallel zur Resultierenden der Parameteränderungen des ersten Iterationszyklus liegt. Die neuen Achsen sind jetzt nicht mehr orthogonal, aber in der Regel noch linear unabhängig. Im nächsten Iterationszyklus wird wieder längs jeder der neuen Koordinatenachsen optimiert. Diese so genannte Richtungsmengenmethode nach *Powell* [308] vermeidet, dass die Lösung des mehrdimensionalen Optimierungsproblems längs einer vielen Iterationszyklen beanspruchenden Zickzack-Linie im Parameterraum gefunden wird. Die Minimierung längs jeder Richtung erfolgte mit der Parabelmethode nach *Brent* [36]; diese Herangehensweise bot sich für die aus oben diskutierten Gründen gebotene interaktive Herangehensweise an, da der Anwender nicht mit den großen Residuenvektoren und *Jacobi*-Matrizen hantieren muss, sondern nur mit den Parametern, deren Inkrementen, und den zugehörigen Residuumsbeiträgen.

Für tiefere Tangentenhöhen (7,0, 8,0 und 16,8 km) war das Signal/Rausch-Verhältnis der gemessenen Spektren deutlich größer. Deshalb war es hier möglich, unser Rekonstruktionsprogrammpaket RAT in der Option *onion peeling* in Kombination mit der *Levenberg-Marquardt*-Methode (Gl. 26), angewendet auf ausgewählte Auswertefenster, zur automatisierten Auswertung zu verwenden. Die Auswertefenster waren: 925–940 cm^{-1} für die Temperatur, 840–855 cm^{-1} für CFC-11, 920–924 cm^{-1} für CFC-12, 860–875 cm^{-1} für HNO_3 , und der Bereich um 810 cm^{-1} für O_3 . Simulierte Spektren sind den Messungen in Abbildung 15 gegenübergestellt.

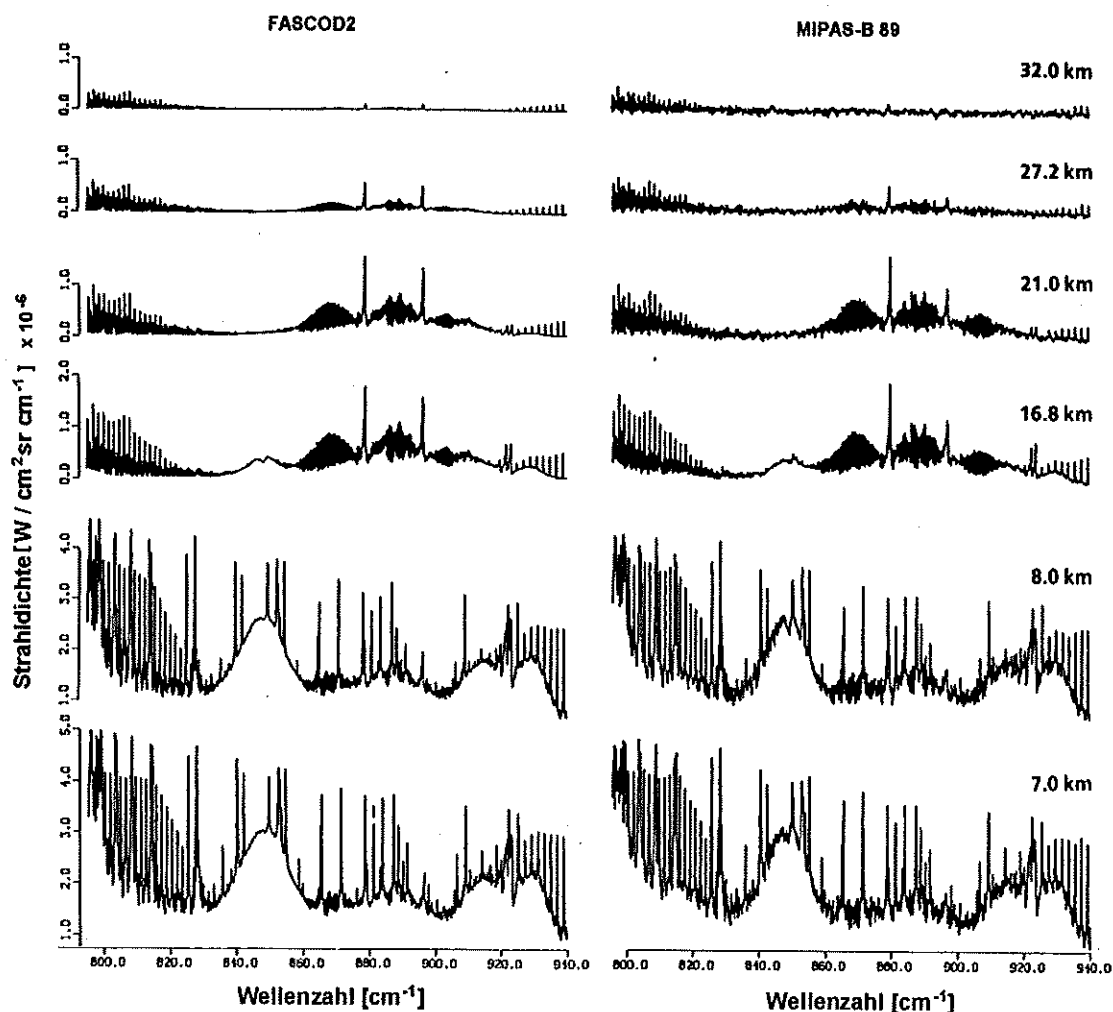


Abbildung 15: Gegenüberstellung simulierter und gemessener Spektren für MIPAS-B-89. Deutlich ist das im Vergleich zu den atmosphärischen Signaturen große Rauschen bei den höchsten Tangentenhöhen zu erkennen.

Bei den Tangentenhöhen 21,0 km und darunter war der Elevationswinkel ein weiterer Rekonstruktionsparameter; in 8 km und darunter wurden auch die Höhe und Dicke einer nach Ref. [222] standardisierten Cirrus-Wolkschicht rekonstruiert [62]. Bei noch tieferen Tangentenhöhen von ca. 4 bis 5 km, bei denen aufgrund des Versagens des Lagestabilisierungs-

system unabsichtlich gemessen wurde, deckte das Wolkensignal das Spektrum derart zu, dass keine Auswertung von Spurengasen mehr möglich war.

4.1.3 Ergebnisse

Obwohl das MIPAS-B-89 Experiment nur als technologisches Experiment gedacht war, lieferte die Auswertung durchaus glaubhafte Ergebnisse für die vier ausgewerteten Spurengase O_3 , HNO_3 , CFC-11, und CFC-12, die neben CO_2 den Hauptbeitrag des Signals im betrachteten Spektralkanal liefern. Die Ergebnisse sind in Abbildung 16 dargestellt. Die Übereinstimmung mit anderen Messungen ist als gut zu bezeichnen. Abweichungen sind aufgrund der großen Fehlerbalken nicht signifikant.

Die Arbeiten zum MIPAS-B-89 Experiment sind publiziert in den Referenzen [84][62][85].

4.2 MIPAS-B-90

4.2.1 Das Experiment

Beim Flug des MIPAS-B Gerätes am 4./5. Mai 1990, ebenfalls von Aire-sur-l'Adour, wurde erstmals in zwei Spektralkanälen gleichzeitig gemessen: Kanal 1 reichte von 760 bis 980 cm^{-1} , und Kanal 2 überdeckte den Bereich von 1170 bis 1400 cm^{-1} . Dieses Ballonexperiment war charakterisiert durch noch größere Probleme bei der Funktion des Lagestabilisierungssystems, sowohl was die Kenntnis als auch die Konstanz des Elevationswinkels betrifft. Im Laufe der Auswertearbeiten wurde klar, dass von Abweichungen zwischen erwarteten und wahren Tangentenhöhen von etwa 2 km ausgegangen werden muss. Die wichtigsten Daten sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Weitere technische Daten sind in Ref. [290] publiziert.

Parameter	Wert
Spektrale Auflösung (unapodisiert, nominell)	$0,038\text{ cm}^{-1}$
Spektrale Auflösung (apodisiert, real)	$0,076\text{ cm}^{-1}$
Spektrale Überdeckung Kanal 1	$790\text{--}952\text{ cm}^{-1}$
Spektrale Überdeckung Kanal 2	$1184\text{--}1382\text{ cm}^{-1}$
Gesichtsfelddurchmesser	17 Bogenminuten
Messzeit pro Interferogramm	4,6 s (einseitig)
Spektrales Rauschen Kanal 1 unapodisiert, für Einzelspektrum	$8 \times 10^{-8}\text{ W}/(\text{cm}^2\text{ sr cm}^{-1})$
Spektrales Rauschen Kanal 2 unapodisiert, für Einzelspektrum	$3,5 \times 10^{-8}\text{ W}/(\text{cm}^2\text{ sr cm}^{-1})$
Flughöhe	33 km
Tangentenhöhen	38,9; 30,3; 24,9; 20,4; 19,9; 18,6; 18,2; 17,3; 16,1; 14,4; 14,1; 13,3 km

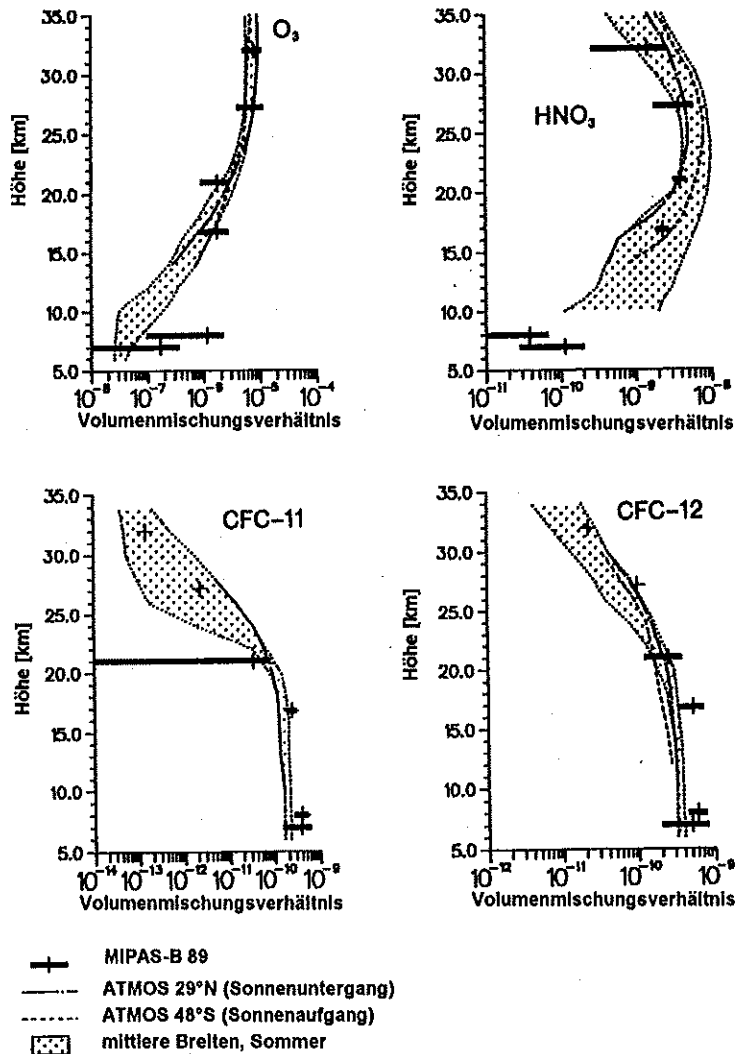


Abbildung 16: Rekonstruierte Profile für O₃, HNO₃, CFC-11 und CFC-12. Die Übereinstimmung zu Messungen und Klimatologien anderer Autoren [179][112] ist gut.

4.2.2 Das Rekonstruktionsproblem

Die Auswertung des ersten Kanals (die zeitlich gesehen als erste erfolgt, da die darin enthaltenen CO₂-Banden für die Validierung beziehungsweise die Rekonstruktion von Temperatur und Elevationswinkeln prinzipiell geeignet sind) erfolgte im Rahmen einer Diplomarbeit von Schmidt [341]. Hier wurden, ausgehend von einer Standardabweichung des Elevationswinkels von 0,033° — das entspricht je nach Tangentenhöhe 190 bis 440 m — Mischungsverhältnisprofile der folgenden Gase rekonstruiert: O₃ (804–816 cm⁻¹), HNO₃ (864–876 cm⁻¹), CFC-12 (915–925 cm⁻¹), CFC-11 (842–854 cm⁻¹). Dabei wurde in vielerlei Hinsicht versucht, die Elevationswinkel derart zu korrigieren, dass ein selbstkonsistenter Datensatz zu rekonstruieren

war. Außerdem wurde die folgende Modifikation der *onion-peeling*-Rekonstruktionsmethode erprobt, die die Lösung auch bei fehlerhaften Annahmen über die Elevationswinkel und kleinen Tangentenhöhenabständen stabiler machte: Anstatt alle Messungen sequenziell von der höchsten zur tiefsten Tangentenhöhe auszuwerten, wurde die Auswertung in zwei unabhängigen Schritten durchgeführt, wobei jeweils nur jede zweite Tangentenhöhe berücksichtigt wurde. Es wurden so von jeder Zustandsgröße zwei Vertikalprofile rekonstruiert, eines basierend auf Messungen zu geradzahligem Tangentenhöhen, und eines auf Basis der Messungen der ungeradzahligem. Jeder Profilwert repräsentiert eine dickere Schicht und ist damit weniger sensitiv auf Messfehler im Spektrum und falsche Annahmen über die Tangentenhöhe. Konsistenz der beiden Profile ist ein Indiz für die erfolgreiche Lösung des Rekonstruktionsproblems.

Nachfolgend wertete Zorn im Rahmen ihrer Diplomarbeit [433] den zweiten Spektralkanal hinsichtlich O_3 , CH_4 , N_2O und N_2O_5 aus. Leider waren die Ergebnisse für O_3 nicht konsistent mit denen aus dem ersten Spektralkanal. Daher mussten sowohl die bis dahin ausgewerteten Spurengasprofile und Annahmen über die Elevationswinkel wieder verworfen werden. Da der zweite Spektralkanal keine nennenswerten CO_2 -Linien enthält, die zur Korrektur des Elevationswinkels geeignet wären, wurde, ähnlich wie beim MIPAS-B-89 Flug der komplette Spektralkanal simultan ausgewertet, um eine selbstkonsistente Lösung für O_3 , CH_4 , N_2O , N_2O_5 , die Temperatur, die Nulllinienkalibrationskorrektur und die Elevationswinkel zu erhalten. Zwar wurde im Rahmen der Diplomarbeit Konvergenz zu einer vorerst selbstkonsistenten Lösung erzielt; bei einer Nachbearbeitung der Ergebnisse, bei der auch die Mischungsverhältnisse von H_2O , HNO_3 , $ClONO_2$ und CF_4 mit einbezogen wurden, wurde jedoch gezeigt, dass das bisherige Ergebnis nicht die optimal erreichbare Anpassung zwischen gemessenen und gerechneten Spektren darstellt. Allerdings divergierte die Lösung bei den nachfolgenden Iterationsschritten zu unplausiblen Werten und wurde deshalb verworfen. Wenn sie auch nicht die exakte Lösung darstellen, sind die Ergebnisse aus [433] die brauchbarsten, und im Rahmen der angegebenen Fehler als realistisch anzusehen.

4.2.3 Ergebnisse

Die Ergebnisse für Ozon sehen vernünftig aus: Das Maximum des Mischungsverhältnisses liegt im erwarteten Höhenbereich, und sein Betrag entspricht etwa dem klimatologischen Mittel für mittlere Breiten während der Nacht. Nur im Höhenbereich von etwa 40 km und darüber liefert die Auswertung von MIPAS-Spektren etwa 30% weniger Ozon als erwartet (Abbildung 17).

Die Ergebnisse für die Quellgase CH_4 und N_2O entsprechen bezüglich der Form der rekonstruierten Vertikalprofile recht gut dem für derartige Gase erwarteten nach oben abnehmenden Verlauf. Betragsmäßig liegt das N_2O -Profil unter den klimatologischen Werten. Wären nicht die CH_4 -Ergebnisse, die sich gut mit den klimatologischen Daten decken, könnte dies ein Hinweis auf dynamische Prozesse in der Stratosphäre sein: ein derartiges Vertikalprofil würde in der polaren Stratosphäre als typisches Kennzeichen für Absinken von Luftmassen gedeutet werden. Da sich Absinkvorgänge jedoch auf CH_4 genauso auswirken würden, muss von einem systematischen Rekonstruktionsfehler ausgegangen werden.

Von besonderem Wert ist das ausgewertete N_2O_5 -Profil. Bis zu diesem Zeitpunkt lag nur eine

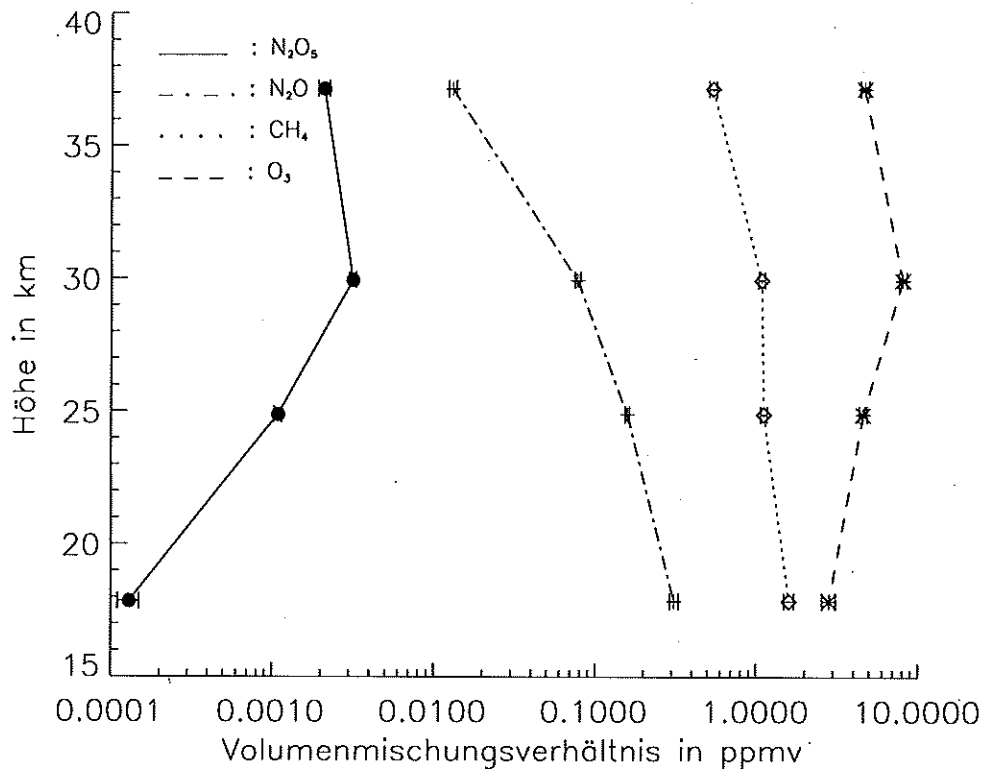


Abbildung 17: Die rekonstruierten Messungen aus Spektren des 2. Spektralkanals des MIPAS-B-90 Experiments.

vergleichbare Messung für die nächtliche Konzentration dieses Gases vor [230], die durch die MIPAS Messung bestätigt wurde. Die starke nächtliche Zunahme gegenüber Werten für die sonnenbeschienene Stratosphäre, wie sie berechnet [33] und gemessen [331][393][392] wurden, ist konsistent mit der in Kapitel 2.1 diskutierte Reaktion 38 und 41.

Die Arbeiten zum MIPAS-B-90 Experiment sind dokumentiert in den Referenzen [341][433][290].

4.3 MIPAS-B-92

4.3.1 Das Experiment

Bei den beiden Flügen im Winter 1992 handelt es sich um den ersten Einsatz des MIPAS Balloninstrumentes in der Arktis. Im Rahmen der EASOE (*European Arctic Stratospheric Ozone Experiment*) Messkampagne [313] wurden zwei Ballonflüge von Esrange bei Kiruna, Schweden, durchgeführt [291]. Der erste Flug fand am frühen Morgen des 13. Januars 1992 statt, der zweite in der Nacht vom 14. auf 15. März 1992. Der zweite Flug endete mit einem Absturz und der völligen Zerstörung der Ballongondel. Daten zum Instrument und Messszenario sind in Tabelle 4 gegenübergestellt.

Tabelle 4: MIPAS-B-92		
Parameter	Wert Januar	Wert März
Spektrale Auflösung (unapodisiert, nominell)	0,040 cm ⁻¹	0,040 cm ⁻¹
Spektrale Auflösung (apodisiert, real)	0,069 cm ⁻¹	0,073 cm ⁻¹
Spektrale Überdeckung Kanal 1	770–970 cm ⁻¹	770–970 cm ⁻¹
Spektrale Überdeckung Kanal 2	1180–1380 cm ⁻¹	1180–1380 cm ⁻¹
Gesichtsfelddurchmesser	17 Bogenminuten	17 Bogenminuten
Messzeit pro Interferogramm	4,6 s (einseitig)	4,6 s (einseitig)
Spektrales Rauschen Kanal 1 unapodisiert, für Einzelspektrum	$1 - 3 \times 10^{-8} \text{W}/(\text{cm}^2 \text{sr cm}^{-1})$	$1 - 3 \times 10^{-8} \text{W}/(\text{cm}^2 \text{sr cm}^{-1})$
Spektrales Rauschen Kanal 2 unapodisiert, für Einzelspektrum	$7 \times 10^{-9} \text{W}/(\text{cm}^2 \text{sr cm}^{-1})$	$7 \times 10^{-9} \text{W}/(\text{cm}^2 \text{sr cm}^{-1})$
Flughöhe	31,0 km	33,0 km
Tangentenhöhen	28,8 km	31,7 km
	25,6 km	28,8 km
	22,1 km	25,1 km
	16,7 km	18,9 km
	15,5 km	16,1 km
	13,1 km	14,5 km
		11,3 km

Das spektrale Rauschen im Kanal 1 ist stark wellenzahlabhängig.

4.3.2 Das Rekonstruktionsproblem

Über die Temperaturverteilung wurde aus lokalen Radiosondenmessungen *a priori* Information gewonnen, und für den Januar-Flug zusätzlich aus Analysedaten des *National Meteorological Center* und Messungen des *Microwave Limb Sounder* auf dem UARS Satelliten [411]. Von diesen Initialwerten ausgehend wurden die jeweiligen Temperaturprofile mit Hilfe der in Tabelle 5 aufgelisteten Auswertefenster rekonstruiert. Gute Selbstkonsistenz und gute Übereinstimmung mit den *a priori* Profilen lässt den Schluss zu, dass dieses Mal das Lagestabilisierungssystem gut funktioniert hat. Durch Anwendung der *onion-peeling*-Inversionsmethode (siehe Kapitel 3.3.2.4.2) und Auswahl geeigneter Auswertefenster, die nur eindeutig zuzuordnende spektrale Signaturen enthielten (Tabelle 5), konnte das Rekonstruktionsproblem für den ersten Spektralkanal in eine Sequenz von meist nur eindimensionalen Inversionsprozessen zerlegt werden. Dabei war zu beachten, dass durch elektronische periodische Einstrahlungen auf das Interferogramm Teile der Spektren durch Störsignale (*spikes*) überlagert waren. Bei der damals noch ohne Unterstützung durch automatisierte Optimierungsverfahren durchgeführten Selektion geeigneter Auswertefenster wurde sichergestellt, dass derartige Störungen nicht in die ausgewählten Spektralbereiche fielen. Die Sequenz der Rekonstruktionsschritte war (1) Kontinuumsemission, (2) Temperatur, (3) HNO₃, (4) O₃, (5) ClONO₂, alle im ersten Spektralkanal. Da das Ergebnis der Temperatur die *a priori* Information über die Temperatur gut bestätigte, konnte eine Iteration der ersten beiden Schritte vermieden werden. Da die ν_4 -Bande des ClONO₂ außerhalb ihres Q-Zweiges bei 791,02 cm⁻¹ nur schwach strukturiert ist, und alle verwendeten ClONO₂-Signaturen stark

von CO₂- und O₃-Linien überlagert sind, ließ sich eine Mehrparameter-Inversion nicht vermeiden: Simultan mit der Rekonstruktion von ClONO₂ wurde auch eine lokale Korrektur der O₃-Werte und des Hintergrundkontinuums in einem etwas erweiterten Spektralbereich von 779 bis 781 cm⁻¹ durchgeführt. Ein Vergleich der Arbeiten Ref. [74] und [291] zeigt, dass diese erweiterte spektrale Überdeckung des Auswertefensters wichtig ist, um eine eindeutige Trennung des Hintergrundkontinuums vom ClONO₂-Signal zu gewährleisten. Dieses Kontinuum war im Jahre 1992 besonders ausgeprägt und wird durch den hohen Aerosolgehalt der Stratosphäre infolge des Ausbruchs des Vulkans Pinatubo erklärt. In Ref. [291] wurde das ClONO₂-Mischungsverhältnis überschätzt, weil nur die unmittelbare Umgebung des Q-Zweiges der ClONO₂ ν₄-Bande zur Auswertung herangezogen wurde (779,9–780,3 cm⁻¹).

Tabelle 5: MIPAS-B-92 Auswertefenster	
Targetparameter	Auswertefenster [cm ⁻¹]
Kontinuum	779,0–781,0; 935,4–936,4; 937,4–938,4; 939,0–940,0; 941,0–942,0; 942,8–943,8; 944,6–945,6; 946,4–947,3; 950,0–950,8; 951,6–952,4; 953,2–954,2; 955,0–955,8; 956,5–957,4
Temperatur	810,8–811,8; 812,3–812,65; 813,9–814,15; 817,0–817,3; 818,5–818,9; 820,15–820,5; 938,4–939,0; 940,3–940,8; 942,2–942,7; 943,9–944,5; 945,8–946,3; 949,2–949,8; 940,0–950,0
O ₃	779,0–779,5; 780,7–780,9; 787,0–788,0; 779,5–779,7; 804,8–805,2; 805,2–805,6; 806,4–807,4; 808,0–808,6; 808,8–809,3; 814,2–814,7; 814,7–815,5; 817,5–818,0; 818,2–818,7;
HNO ₃	864,0–876,0
ClONO ₂	779,9–780,3 bzw. 779,5–781,0
CFC-12	920,9–928,4
CFC-11	836,0–854,0
HCFC-22	828,5–829,5
CCl ₄	792,0–806,0
CF ₄	1278,0–1287,0

Als nächstes wurden chlorhaltige Quellgase ausgewertet, wobei stets eine lokale Korrektur für das Hintergrundkontinuum mitbestimmt wurde [83]. Da die spektralen Signaturen der chlorhaltigen Quellgase in weiten Bereichen sehr flach und unstrukturiert sind (Pseudo-Kontinua), spielt die eindeutige Zuordnung des jeweiligen Signalanteils an das Targetgas beziehungsweise an das Hintergrundkontinuum eine besondere Rolle. Für die März-Messungen wurde dieses Problem gelöst, während für die Januar-Messungen keine selbstkonsistente Lösung gefunden wurde. Die gewählten Auswertefenster sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Da das Signal der chlorhaltigen Quellgase zu großen Tangentenhöhen hin stark abnimmt, konnten die Profile nur für die unteren Tangentenhöhen rekonstruiert werden.

Bei der Rekonstruktion von CFC-12 (CF₂Cl₂) wurden auch H₂O und NH₃ variabel gehalten. Zwar waren die Ergebnisse für diese interferierenden Gase nicht signifikant, aber die simultane Rekonstruktion half, systematische Fehler der Targetgrößen aufgrund von Unsicherheiten der interferierenden Gase zu vermeiden. Im gewählten Auswertefenster wurden die Arbeiten durch die schlechte Qualität der zu jener Zeit verfügbaren spektroskopischen

Daten im Bereich der $2\nu_9$ Bande von HNO_3 erschwert. Während das gemessene Spektrum unterhalb von 920 cm^{-1} in seiner Feinstruktur kaum etwas mit dem "best fit" berechneten Spektrum zu tun hat, da offensichtlich die Positionen der HNO_3 -Signaturen nicht stimmten, enthielt die verfügbare spektroskopische Datenbank [332] für HNO_3 -Übergänge jenseits von 920 cm^{-1} überhaupt keine Daten (Abbildung 18). Um systematische Fehler in den rekonstruierten CFC-12-Profilen zu vermeiden, musste der HNO_3 -Beitrag zum Signal parametrisiert werden. Inzwischen ist dieses Manko der spektroskopischen Datenbank behoben [301] [300].

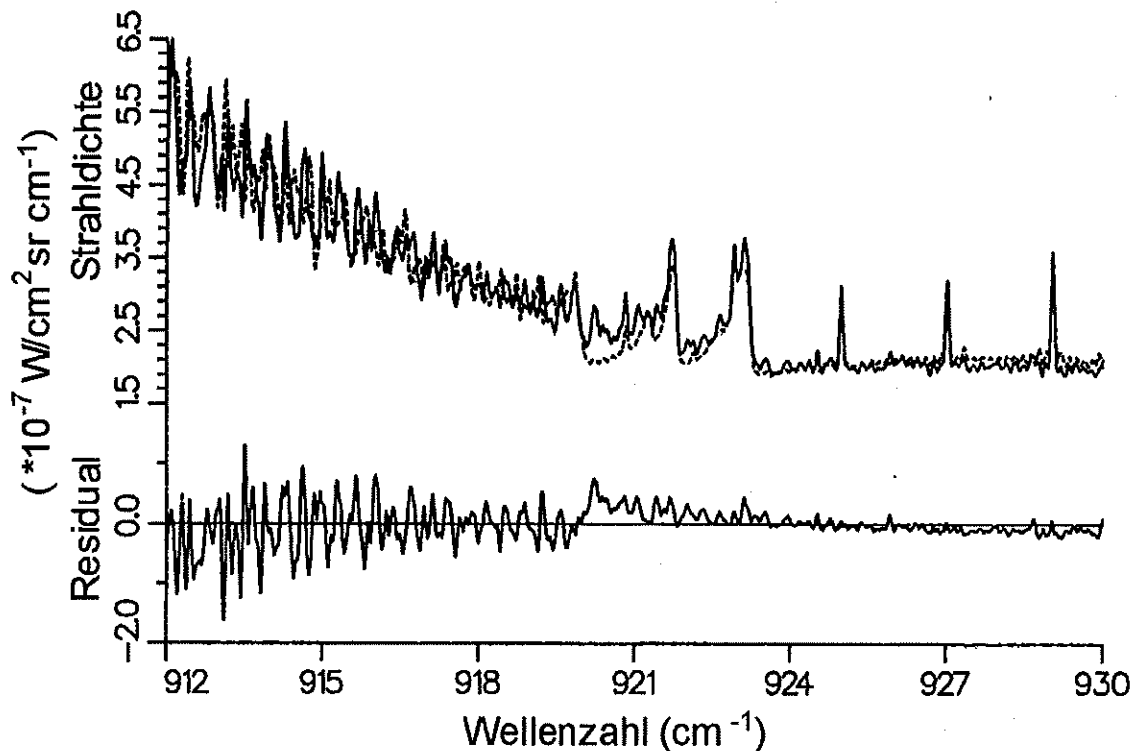


Abbildung 18: Systematische Residuen aufgrund fehlender bzw. falscher spektroskopischer Daten von HNO_3 in Bereich des R-Zweiges seiner $2\nu_9$ Bande.

Auch im Fall von CFC-11 (CFCl_3), das im Bereich seiner ν_4 -Bande bei 850 cm^{-1} ausgewertet wurde, wurde H_2O gleichzeitig invertiert, ohne dass jedoch für die verschiedenen H_2O -Linien im Intervall eine konsistente Lösung gefunden wurde. Bei der Rekonstruktion des HCFC-22 (CHF_2Cl) Profils im Bereich seiner ν_9 -Bande bei 829 cm^{-1} wurde zusätzlich das interferierende C_2H_6 angepasst. Im Fall von H_2O und O_3 stellte es sich als unerheblich für das HCFC-22-Ergebnis heraus, ob diese Gase simultan invertiert oder entsprechend dem Ergebnis vorhergehender Rekonstruktionsschritte konstant gehalten wurden.

Bei der Auswertung der ν_3 -Bande von CCl_4 wurde das Problem des Hintergrundkontinuums durch eine lokale sinusförmige instrumentelle Störung des spektralen Signals verschärft. Um Residuenspektren mit tolerierbar kleinen Abweichungen zu erhalten, musste erst eine Signalkorrektur mittels einer geeigneten Parametrisierung durchgeführt werden.

Schließlich wurden im zweiten Spektralkanal CF_4 , H_2O , N_2O , CH_4 und N_2O_5 ausgewer-

tet [83][421]. Zur CF_4 -Analyse diente seine $\nu_3/2\nu_4$ -Bande. Die Interferenzgase CH_4 , N_2O , ClONO_2 , HNO_3 und H_2O wurden zusammen mit dem Targetgas variiert. Aufgrund von Sättigungseffekten bei der tiefsten Tangentenhöhe konnte hier keine eindeutige Lösung gefunden werden. Dafür war es möglich, das Profil bis in eine Höhe von 31,7 km zu rekonstruieren.

Da die weitere Auswertung im zweiten Spektralkanal auf der Basis kleiner Auswertefenster keine zufrieden stellende Lösung lieferte, wurde der komplette Spektralbereich von 1180 bis 1380 cm^{-1} simultan invertiert, wobei kleine Bereiche, die von der oben diskutierten technischen Störung betroffen waren, ausgeblendet wurden. Anzupassende Variable in jeder Tangentenhöhe waren neben der Temperatur und dem Hintergrundkontinuum die Mischungsverhältnisse von H_2O , O_3 , N_2O , CH_4 , HNO_3 , N_2O_5 und ClONO_2 . Für die Gase, die schon im Kanal 1 analysiert wurden, ergab sich im Rahmen der Fehlerbalken eine vernünftige Übereinstimmung.

Ein besonders interessantes Rekonstruktionsproblem ergab sich für die Analyse des stratosphärischen Aerosols, die im Rahmen der Dissertation von *Echle* [109] durchgeführt wurde: Ziel war die Bestimmung mikrophysikalischer Aerosolparameter (Teilchendichte und Größenverteilung) sowie der chemischen Zusammensetzung des Aerosols. Da kein Strahlungsübertragungsmodell vorhanden war, das das Signal als Funktion dieser Parameter direkt berechnete, konnte die Inversion nicht in einem Schritt durchgeführt werden, sondern musste in zwei sequenzielle Einzelschritte zerlegt werden [121]:

In einem ersten Schritt wurden aus den gemessenen Spektren gemäß Formalismus (26) die Extinktionskoeffizienten des dem Aerosol zugeschriebenen Hintergrundkontinuums an verschiedenen Stellen im Spektrum bestimmt. Um das Aerosolsignal von Linienflügeln von Molekülübergängen unterscheiden zu können, wurden die Auswertefenster derart gewählt dass sie immer mindestens eine Linie der in diesem Bereich dominierenden Gase enthielten. Die vorhandenen Gasmengen wurde in den Rekonstruktionsprozess einbezogen. Derjenige Anteil des Kontinuums, der nicht durch Linienflügel der emittierenden Gase zu erklären war, wurde dem Aerosol zugeschrieben. Die gewählten Auswertefenster sind über den Bereich von 753 bis 1390 cm^{-1} verteilt und spiegeln damit den spektralen Verlauf der Aerosolextinktion über einen weiten Spektralbereich wider.

In einem zweiten Schritt wurde erneut ein Inversionsschema angewandt, wobei die im vorigen Schritt bestimmten Extinktionskoeffizienten als Messwerte uminterpretiert wurden. Das Vorwärtsmodell war bei dieser Anwendung ein Algorithmus, der die Extinktionskoeffizienten nach der Theorie von *Mie* [267] als Funktion der chemischen Zusammensetzung und der mikrophysikalischen Parameter des Aerosols berechnete. Dieser zweite Inversionsschritt lieferte den Gewichtsanteil der Schwefelsäure in den Aerosoltröpfchen, sowie die Volumendichte und Oberflächendichte unter der Annahme einer monomodalen Größenverteilung. Eine unabhängige Analyse des mittleren Radius und der Breite der Aerosolgrößenverteilung war nicht möglich aufgrund von Korrelationen in der entsprechenden *Jacobi*-Matrix, die zu einem schlecht gestellten Inversionsproblem führte.

Da das verfügbare Strahlungsübertragungsprogramm FASCODE [90] für horizontale Lichtwege in einem kugelsymmetrischen Medium keine Streuung rechnen kann, musste dieser Effekt nachträglich korrigiert werden: Mit dem spektral niedrig auflösenden Strahlungsübertragungsalgorithmus MODTRAN [221] wurde der Beitrag der Streuung zur Extinktion er-

mittelt, und die Rekonstruktion der Aerosolparameter mit den um die Streuung korrigierten Extinktionskoeffizienten wiederholt.

4.3.3 Ergebnisse

Der stratosphärische Polarwinter 1991/92 war charakterisiert durch hohe stratosphärische Aerosolkonzentrationen aufgrund des Ausbruchs des Vulkans *Pinatubo*. Im Januar — wenige Tage vor dem ersten der beiden MIPAS Ballonflüge — traten in der kalten unteren Stratosphäre PSCs auf [132][337][414] und führten zu heterogenen Reaktionen, die letztlich zum Ozonabbau führten [279]. Als sich ab Februar die untere Stratosphäre wieder erwärmte, wurde das Chlor wieder in Reservoirsubstanzen gebunden. Hier lieferte MIPAS-B einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der Reservoirgaschemie: Während, wie für die Periode der Chloraktivierung erwartet, in der unteren Stratosphäre nur geringe ClONO₂-Mischungsverhältnisse gemessen wurden, wurde bis zum März eine extreme Zunahme dieses Reservoirgases festgestellt [74] (siehe Abb. 19). Dieses bestätigten auch bodengebundene Messungen [5][288]. Auch die Abnahme von HNO₃ zum März hin (Abbildung 20) ist mit verstärkter ClONO₂-Bildung konsistent (vgl. Reaktionen 40 und 36). Die von MIPAS-B gemessenen ClONO₂-Mischungsverhältnisse waren so hoch, dass offenbar der komplette anorganische stratosphärische Chlorbestand in ClONO₂ gebunden sein musste. Dies ist konsistent mit den extrem niedrigen HCl Säulengehalten, die mit bodengebundenen Infrarotabsorptionsspektrometern gemessen wurden [5][17][286][414]. Dies ist nur dadurch zu erklären, dass die ClONO₂-Bildung im polaren Frühling deutlich schneller abläuft als die HCl-Bildung. Dies war damals noch weitgehend unbekannt und konnte von den damaligen Modellen nicht einmal ansatzweise reproduziert werden. Skeptiker warfen uns sogar vor, der von uns gemessene ClONO₂-Gehalt würde in der betreffenden Höhe den Gesamtgehalt an anorganischem Chlor übersteigen. Wir konnten dies widerlegen, indem wir eine Bilanz aller relevanten organischen Chlorverbindungen (CFC-11, CFC-12, HCFC-22, CFC-113, CCl₄, CH₃Cl, CH₃CCl₃) aufstellten [83]. Konzentrationen der Gase, die mit MIPAS nicht gemessen werden konnten (CFC-113, CH₃Cl, CH₃CCl₃) wurden aus *in situ* Messungen hergeleitet und mit Hilfe des von beiden Experimenten gemessenen CFC-12 als *tracer* an die von MIPAS sondierte Luftmasse assimiliert. Es zeigte sich, dass aufgrund von diabatischer Kühlung und der damit verbundenen Absinkprozesse die Mischungsverhältnisse der organischen Chlorkomponenten derart niedrig waren, dass mit diesen hohen ClONO₂-Werten durchaus eine sinnvolle Gesamtchlorbilanz aufgestellt werden konnte (Abb. 21).

Auch die aus den Daten des zweiten Spektralkanals rekonstruierten Vertikalprofile von N₂O und CH₄ bestätigen die Absinkvorgänge in der polaren Vortex [421]. Wie bei allen stabilen Quellgasen, deren Konzentration in der Stratosphäre nach oben hin abnimmt, deuten niedrige Mischungsverhältnisse auf Absinkvorgänge hin.

Die Stratosphäre im Winter 1991/92 war charakterisiert durch hohe Aerosolkonzentrationen infolge des Ausbruchs des Vulkans *Pinatubo* am 15. Juni 1991, der große Mengen SO₂ in die Stratosphäre beförderte. *Echle* und Kollegen konnten nachweisen, dass es sich um 65–70 prozentige Schwefelsäure handelte [119][121]. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Aerosoldichte oberhalb von 16 km stark abnahm. Dies ist zum einen konsistent mit der Tatsache, dass die Luft in der polaren Vortex bis März 1992 schon stark abgesunken war;

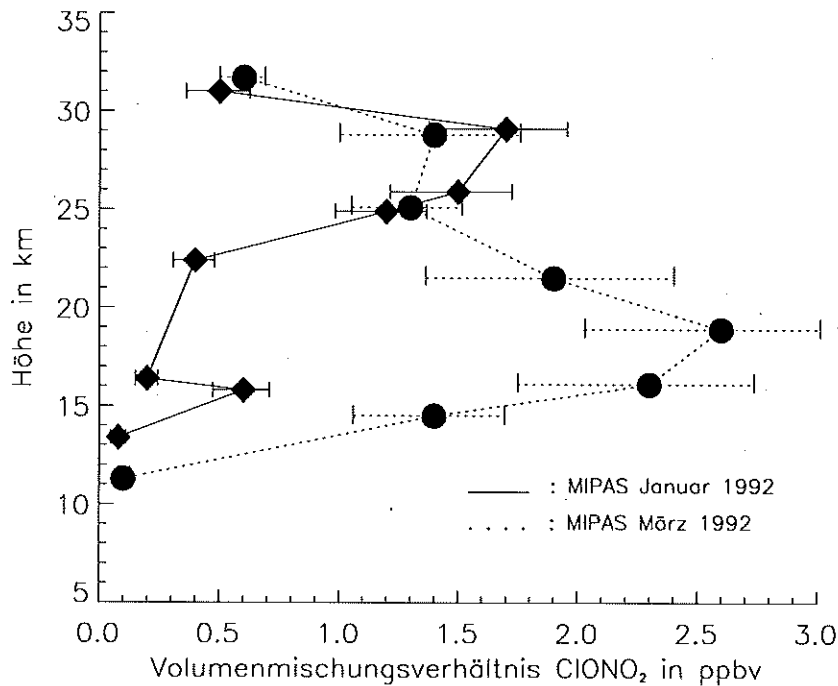


Abbildung 19: ClONO₂-Profile am 13. Januar (durchgezogene Linie) und 15. März 1992 (gestrichelte Linie) über Nordeuropa. Deutlich erkennbar ist der Gegensatz zwischen der Phase der Chloraktivierung im Januar und der Phase der Reservoirgasbildung im März in der unteren Stratosphäre.

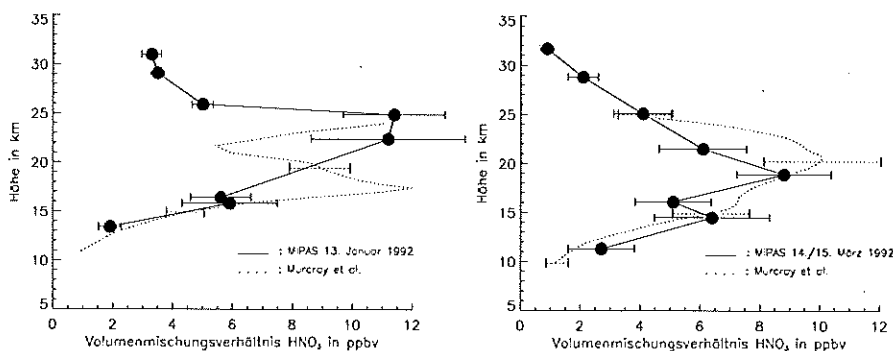


Abbildung 20: HNO₃-Profile am 13. Januar (links) und 15. März (rechts) 1992 über Nordeuropa. Die gestrichelten Linien sind etwa orts- und zeitgleiche Messungen von Murcray et al. [280].

zum anderen hatte sicher auch schon eine gewisse Sedimentation stattgefunden.

Die Schwefelsäuretröpfchen sind ein ideales Medium für die heterogene Hydrolyse von N₂O₅ (Reaktion 46 oder 48). Die niedrigen gemessenen N₂O₅-Mischungsverhältnisse unterhalb von 20 km bestätigen, dass derartige Reaktionen unterhalb von 20 km verstärkt abgelaufen sind (Abb. 22)[421]. Aber auch oberhalb der ausgeprägten Aerosolschicht haben offenbar derartige heterogene N₂O₅-Abbaureaktionen stattgefunden.

Die Arbeiten zum MIPAS-B-92 Experiment sind publiziert in den Referenzen [74] [291] [83]

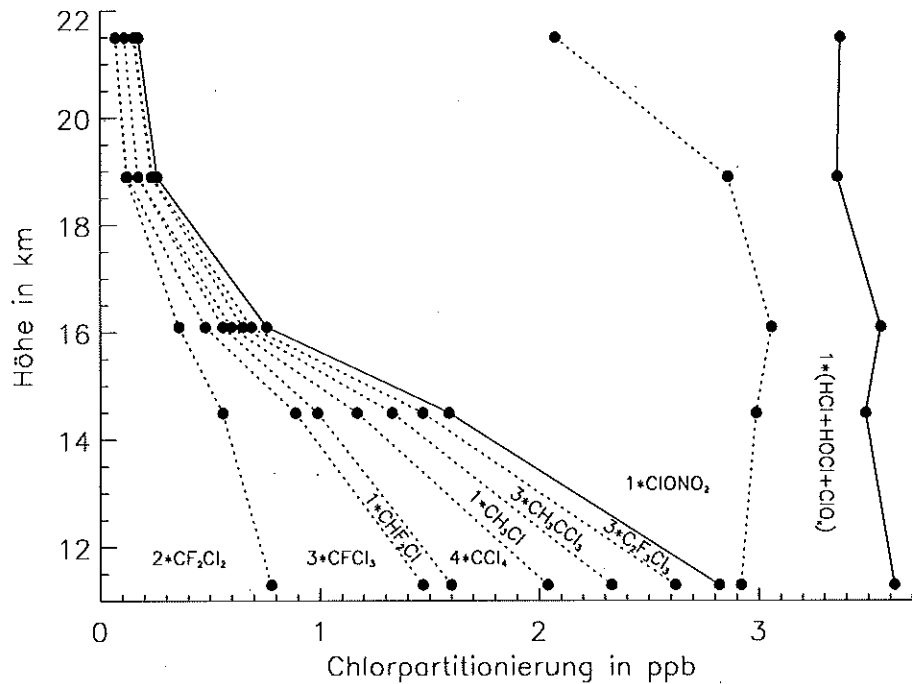


Abbildung 21: Gesamtchlorbilanz für den 15. März 1992. Die Mischungsverhältnisse der einzelnen Komponenten sind durch den Horizontalabstand der jeweils begrenzenden gestrichelten Linien dargestellt. Die linke durchgezogene Linie stellt das gesamte organische Chlor dar, die rechte das Gesamtchlor. Der Horizontalabstand zwischen den durchgezogenen Linien repräsentiert das gesamte anorganische Chlor. Die Multiplikatoren ergeben sich aus der Anzahl der Chloratome in der jeweiligen Verbindung. Trotz der unerwartet hohen ClONO_2 -Mischungsverhältnisse lässt sich eine selbstkonsistente Gesamtchlorbilanz aufstellen.

[421] [119] [121].

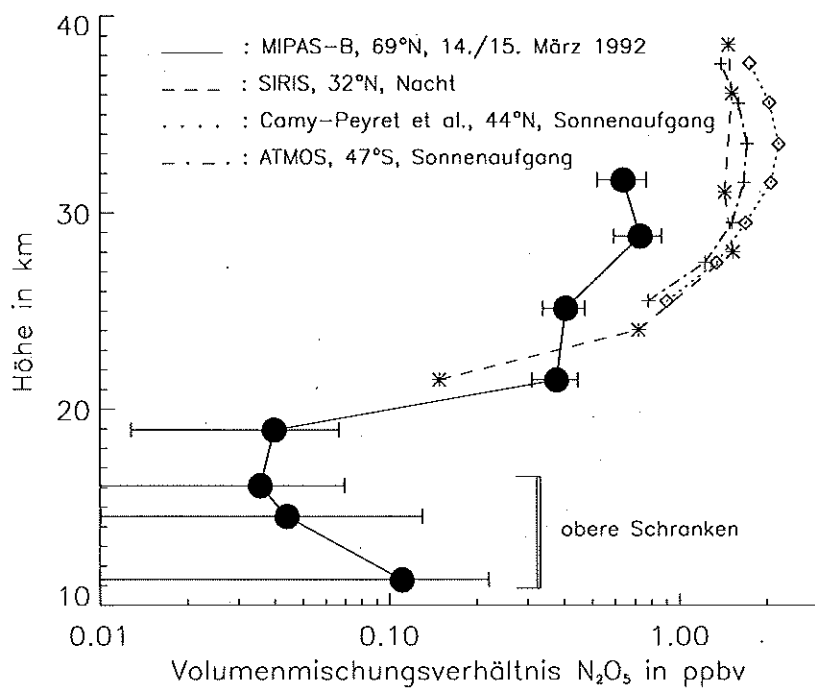


Abbildung 22: N₂O₅-Profil für die Nacht vom 14. zum 15. März 1992. Die niedrigen Mischungsverhältnisse im unteren Höhenbereich werden durch Hydrolyse von N₂O₅ am *Pinatubo*-Aerosol erklärt. Die Werte in höheren Schichten entsprechen gut den gemäß dem Tagesgang erwarteten Werten.

4.4 MIPAS-B-2

4.4.1 Das Experiment

Nach dem Absturz des ersten MIPAS-B Gerätes wurde am IMK ein neues Ballongerät gebaut [292]. Wenn auch die technische Realisierung aufgrund der Erfahrungen mit dem alten Gerät hinsichtlich vieler Details völlig neu konzipiert wurde, wurde das Grundprinzip des Doppelpendelinterferometers beibehalten. Die technischen Daten sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Besonders zu erwähnen ist, dass weitere Spektralkanäle verwendet wurden. Das neue Ballongerät wurde seit 1995 mehr oder weniger regelmäßig auf Messkampagnen eingesetzt, so zum Beispiel am 11. Februar und 24. März 1995 in Kiruna [294]. Die technischen Daten für den ersten Flug dieses Instruments sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Parameter	Wert
Spektrale Auflösung (unapodisiert, nominell, für infinitesimales Gesichtsfeld)	0,033 cm ⁻¹
Spektrale Auflösung (apodisiert, real, für reales Gesichtsfeld)	0,069 cm ⁻¹
Spektrale Überdeckung Kanal 1	763–981 cm ⁻¹
Spektrale Überdeckung Kanal 2	1136–1351 cm ⁻¹
Spektrale Überdeckung Kanal 3	1576–1691 cm ⁻¹
Spektrale Überdeckung Kanal 4	1832–1904 cm ⁻¹
Gesichtsfelddurchmesser	17 Bogenminuten
Messzeit pro Interferogramm	10,0 s (zweiseitig)
Spektrales Rauschen Kanal 1 unapodisiert, für Einzelspektrum	$2 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{cm}^2 \text{ sr cm}^{-1})$
Spektrales Rauschen Kanal 2 unapodisiert, für Einzelspektrum	$1 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{cm}^2 \text{ sr cm}^{-1})$
Spektrales Rauschen Kanal 3 unapodisiert, für Einzelspektrum	$6 \times 10^{-9} \text{ W}/(\text{cm}^2 \text{ sr cm}^{-1})$
Spektrales Rauschen Kanal 4 (defekt) unapodisiert, für Einzelspektrum	$(6 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{cm}^2 \text{ sr cm}^{-1}))$

Die aktuellen Werte des spektralen Rauschens sind in den Kanälen 1–3 um ca. Faktor 2 kleiner, im Kanal 4 um etwa Faktor 50.

4.4.2 Das Rekonstruktionsproblem

Die hinsichtlich der Auswertbarkeit der Daten wesentlichste Verbesserung betraf die Lagestabilisierung [345] und die Kenntnis der Messgeometrie [256]. Die zuverlässige Information über die Tangentenhöhen absolut und relativ zueinander vereinfachte die Auswertung, da diese Größen nicht, wie bei vielen Messungen mit dem alten Ballongerät, aus den Spektren rekonstruiert werden mussten.

Auch das Signal/Rausch-Verhältnis des Instruments war verbessert worden. Dies ermöglich-

te die Analyse von Gasen, die nur schwach zum Spektrum beitragen, wie HOCl und ClO, und die Rekonstruktionsfehler für ClONO₂ wurden derart reduziert, dass die Unsicherheit der spektroskopischen Referenzdaten den Gesamtfehler dominiert [88]. Das Auswerteverfahren gleicht dem der vorhergehenden Ballonexperimente. Der neu hinzugenommene dritte Spektralkanal erlaubte die Auswertung von NO₂.

Eine Liste der ausgewerteten Gase, der entsprechenden Auswertefenster, sowie die entsprechenden Referenzen sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Auswertefenster und Referenzen für MIPAS-B-2		
Targetgas	Referenzen	Auswertefenster
ClONO ₂	<i>v. Clarmann et al.</i> [83] <i>Raff</i> [314] <i>Oelhaf et al.</i> [293]	779,69-780,69 cm ⁻¹ 804,00-810,00 cm ⁻¹
ClO	<i>v. Clarmann et al.</i> [83]	833,01-833,58 cm ⁻¹ 834,32-834,70 cm ⁻¹
HOCl	<i>v. Clarmann et al.</i> [83]	1226,32-1226,70 cm ⁻¹ 1227,04-1227,77 cm ⁻¹ 1228,18-1228,6 cm ⁻¹ 1230,40-1233,32 cm ⁻¹
CH ₄	<i>Stowasser et al.</i> [373] <i>Oelhaf et al.</i> [293]	1216,00-1230,00 cm ⁻¹
H ₂ O	<i>Stowasser et al.</i> [373] <i>Oelhaf et al.</i> [293]	1589,00-1610,00 cm ⁻¹ 1210,00-1245,00 cm ⁻¹
HDO	<i>Stowasser et al.</i> [373]	1335,10-1335,90 cm ⁻¹ 1350,00-1350,60 cm ⁻¹ 1603,50-1604,50 cm ⁻¹
N ₂ O ₅	<i>Wetzel et al.</i> [420] <i>Oelhaf et al.</i> [294] <i>Raff</i> [314]	1220,00-1270,00 cm ⁻¹
NO ₂	<i>Wetzel et al.</i> [420] <i>Raff</i> [314] <i>Oelhaf et al.</i> [293]	1585,00-1615,00 cm ⁻¹
HNO ₄	<i>Wetzel et al.</i> [420]	802,00-804,00 cm ⁻¹
Temperatur	<i>Raff</i> [314]	801,42-801,69 cm ⁻¹ 810,11-811,13 cm ⁻¹ 812,30-812,64 cm ⁻¹ 941,30-947,00 cm ⁻¹ 948,50-951,50 cm ⁻¹ 952,50-956,70 cm ⁻¹
HNO ₃	<i>Raff</i> [314] <i>Oelhaf et al.</i> [293]	864,00-874,00 cm ⁻¹
N ₂ O	<i>Raff</i> [314] <i>Oelhaf et al.</i> [293]	1585,00-1615,00 cm ⁻¹ 1257,00-1267,00 cm ⁻¹

Da es sich bei dem neuen Gerät um ein radiometrisch gut balanciertes Gerät handelt, ist die Bestimmung der Signal-Nulllinie problematisch. Die Emission des Strahlteilers trägt

nennenswert zum Eigenstrahlungsbudget des Gerätes bei. Da diese um etwa $\pi/2$ phasenverschoben zu den anderen Stör- und Nutzsignalanteilen ist [401], ist eine einfache Korrektur der Eigenstrahlung des Geräts durch Subtraktion eines Kalibrationsspektrums, das gegen den kalten Weltraum gemessen wurde, im spektralen Raum nicht möglich. Die Methode der komplexen Kalibrierung [318], bei der die Eigenemission des Gerätes im Interferogramm subtrahiert wird, kann nicht verwendet werden, da bei Ballonmessungen im so genannten Weltraumspektrum noch atmosphärische Linien enthalten sind, die im Interferogrammraum nicht einfach "rasiert" werden können (siehe Kapitel 2.2.4.2). Außerdem setzt diese Methode voraus, dass die Phase zwischen Kalibrationsmessungen und atmosphärischen Messungen konstant bleibt. Diese Phasenkonstanz ist jedoch bei MIPAS-B nicht immer gewährleistet, zumal die Kalibrationsmessungen bei kürzerer optischer Wegdifferenz gemessen werden, was gelegentlich zu einem Neustart des Gerätes in diesem veränderten Modus führt. Um trotz der Erschwernis durch die Strahlteileremission die Phase der atmosphärischen Messung korrigieren zu können und den Strahlteileranteil zu eliminieren, wurde eine statistische Methode entwickelt, die die Korrelation zwischen dem Imaginärteil des Spektrums und dem atmosphärischen Signal minimiert [399]. Das Problem der Nulllinienkalibration wurde dadurch jedoch nicht vollständig gelöst. Als Ursachen der verbleibenden Nulllinienunsicherheit kommen insbesondere Streulichtprobleme und mit der Zeit nichtlineare Temperaturdrift im Gerät zwischen zwei Kalibrationsmessungen in Frage [220].

Um das Problem bei der *level-2*-Auswertung zu lösen, wurde an Stelle des Hintergrundkontinuums (das sich zum Exponenten in Gleichung (5) addiert), eine Nulllinienkorrektur, (die zum Spektrum addiert wird) als Rekonstruktionsparameter zusammen mit den Targetgrößen angepasst. Eine simultane Rekonstruktion der Nulllinienkorrektur und des Hintergrundkontinuums würde als schlecht gestelltes Inversionsproblem keine eindeutige Lösung haben. Um diesbezügliche Mehrdeutigkeiten der Lösung des Inversionsproblems zu vermeiden, wird der Beitrag des Hintergrundkontinuums als Teil der additiven Nulllinienkorrektur approximiert [314][420], was aufgrund der Nichtlinearität offensichtlich nur näherungsweise gilt. Der resultierende Fehler $\Delta \mathbf{x}$ in den Targetgrößen kann über Gleichung (46) für eine Rekonstruktionsaufgabe ohne Regularisierung folgendermaßen quantifiziert werden:

$$\Delta \mathbf{x} = (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} (\mathbf{y}_{wahr} - \mathbf{y}_{fehlerhaft}), \quad (91)$$

wobei \mathbf{y}_{wahr} das Spektrum mit explizit berücksichtigter Hintergrundstrahlung ist, und $\mathbf{y}_{fehlerhaft}$ das Spektrum, bei dem die Hintergrundstrahlung durch die Nulllinienkorrektur kompensiert wird. Besonders ungünstig ist hier, dass aufgrund der Nichtlinearität der Strahlungsübertragungsgleichung die Differenz der beiden Spektren \mathbf{y}_{wahr} und $\mathbf{y}_{fehlerhaft}$ genau dort ungleich Null ist, wo auch die *Jacobi*-Matrix \mathbf{K} Werte ungleich Null annimmt. Dadurch wird eine heimtückische Kompensation dieses Fehlers durch Folgefehler in der Targetgröße ermöglicht, der im Residuum nicht unbedingt sichtbar sein muss.

Der bei den Messungen seit 1995 gegenüber den Vorjahren stark reduzierte Aerosolgehalt der Atmosphäre wirkt sich günstig aus, da dadurch der Fehler durch die Approximation des Hintergrundkontinuums als Teil der additiven Nulllinienkorrektur vergleichsweise klein bleibt. Zu beachten ist jedoch, dass es neben dem Aerosol auch andere Ursachen für das Kontinuums-signal gibt, zum Beispiel den Beitrag von Flügeln von Spektrallinien von Gasen unbekannter Konzentration. So können zum Beispiel unerwartet hohe ClONO_2 -Konzentrationen in den zur Rekonstruktion des Temperaturprofils herangezogenen Auswertefenstern ein erhöhtes

Kontinuumssignal bewirken, das, wenn es nur als additiver Strahlungsbeitrag angenähert wird, zu erheblichen Rekonstruktionsfehlern führt [314].

4.4.2.1 Ergebnisse

Die Ergebnisse des Polarwinters 1994/95 lieferten ein selbstkonsistentes Bild über die Vorgänge in der polaren stratosphärischen Vortex: Im Februar 1995 wurden in Höhen über 22 km große ClONO₂-Mischungsverhältnisse gemessen [88] (siehe Abb. 23). Dies deutet dar-

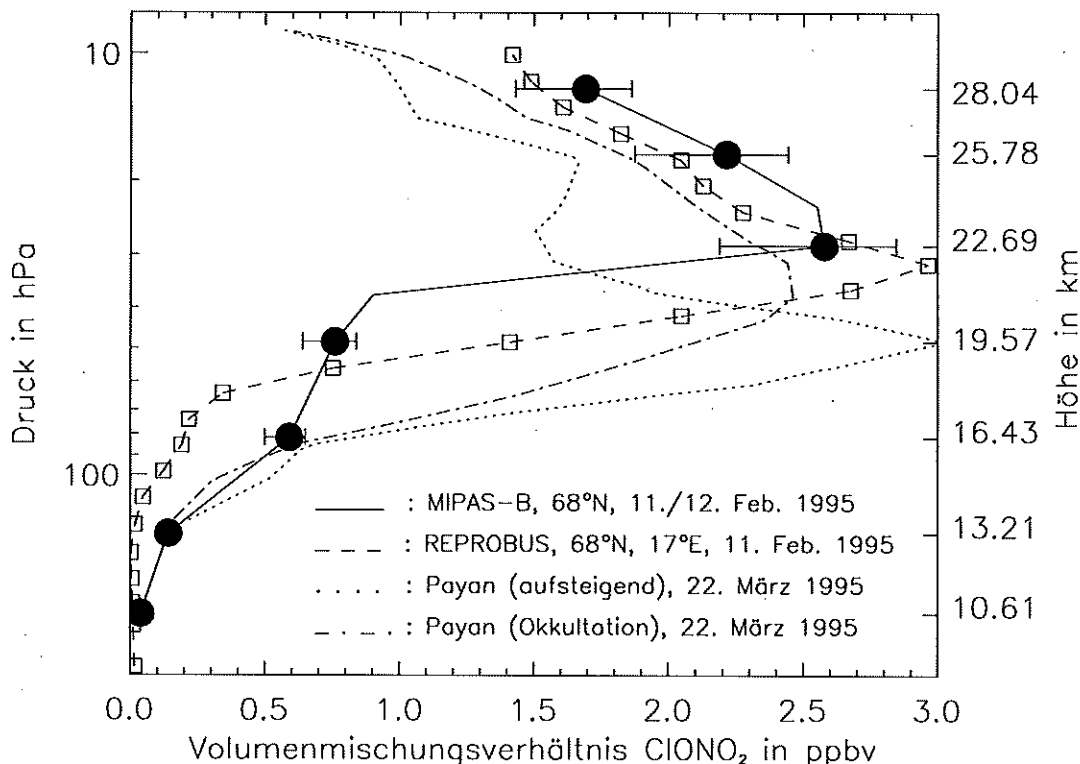


Abbildung 23: Das ClONO₂-Profil vom 11./12. Februar 1995 hat ein Maximum bei 22 km, während die Mischungsverhältnisse unter 20 km klein sind. Dies ist konsistent mit Modellrechnungen mit dem Chemie-Transport-Modell REPROBUS [240]. Die Messungen von *Payan* am 22. März zeigen ähnlich große ClONO₂-Mischungsverhältnisse [298].

auf hin, dass sich die Bestände dieses Reservoirgases in größeren Höhen nach einer kurzen Aktivierungsphase der reaktiven Substanzen frühzeitig erholt hatten. Dies ist konsistent mit den niedrigen gemessenen ClO-Werten (siehe Abb. 24). Die These der frühen Chloraktivierung wird durch Messungen niedriger ClONO₂-Säulengehalte im Januar durch bodengebundene Messungen [27][284][287] unterstützt. In tieferen Bereichen der Stratosphäre waren die Verhältnisse genau umgekehrt: Hohe ClO-Mischungsverhältnisse und niedrige ClONO₂-Werte lassen auf weiterhin bestehende Chloraktivierung entsprechend der Reaktionen 44–47 schließen. Die mit MIPAS-B-2 nachts gemessenen ClO-Mischungsverhältnisse sind aufgrund des Tagesganges dieses Radikals freilich bedeutend niedriger als bei Tageslicht durchgeführte Messungen mit anderer Instrumentierung, die etwa in den selben Zeitraum fallen [424][426]:

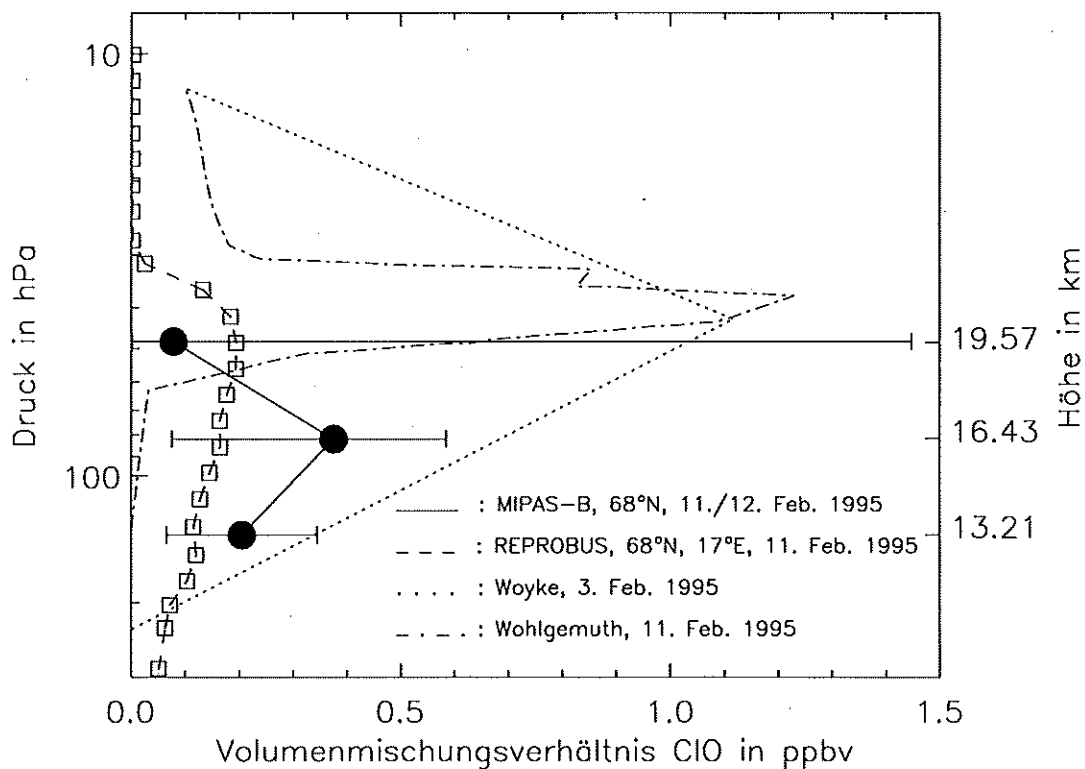


Abbildung 24: Das CIO-Profil vom 11./12. Februar 1995 im Vergleich zu Rechnungen mit dem Chemie-Transport-Modell REPROBUS [240]. Aufgrund des ausgeprägten Tagesgangs von CIO liefern unsere Nachtmessungen bedeutend niedrigere Werte als die zum Vergleich dargestellten Tagmessungen [424][426].

Nachts ist ein großer Teil des CIO im Dimer Cl_2O_2 gebunden, so dass ein direkter Vergleich dieser Messungen mit MIPAS nicht möglich ist. Die Temperaturen entlang der Rückwärts-trajektorie der untersuchten Luftmasse lassen den Schluss zu, dass es innerhalb von 10 Tagen vor dem Experiment keine PSCs gegeben hat [223]. In den sechs Wochen nach den MIPAS-B-Experiment kam es auch in den unteren Atmosphärenschichten zur Wiederherstellung der ClONO_2 -Bestände: Am 22. März wurden mit MIPAS-B im Höhenbereich um 20 km ClONO_2 -Werte im Bereich von 3 ppbv gemessen [314], die darauf hindeuten dass in diesem Höhenbereich nahezu das gesamte verfügbare Chlor in Chlornitrat gebunden war. Auch Messungen mittels eines Okkultationsspektrometers zeigten am 22. März in tiefen Schichten deutlich vergrößerte ClONO_2 -Bestände [298].

In etwa 28 km Höhe wurden mit MIPAS hohe HOCl Mischungsverhältnisse gemessen (siehe Abb. 25). Diese werden durch Reaktion 39 erklärt. In tieferen Höhen konnte HOCl leider nicht signifikant nachgewiesen werden, da dort starke Methanlinien das HOCl-Signal überdecken, auch wenn dort hohe HOCl-Mischungsverhältnisse erwartet werden.

Weiterhin wurden im Höhenbereich um 20 km im Februar niedrige Werte von HNO_3 , ClONO_2 und Gesamt- NO_y gefunden [294][420]. Dies deutet auf Denitrifizierung hin, zumal bei der März-Messung in niedrigen Höhen ungewöhnlich viel HNO_3 gemessen wurde. HNO_3 könnte

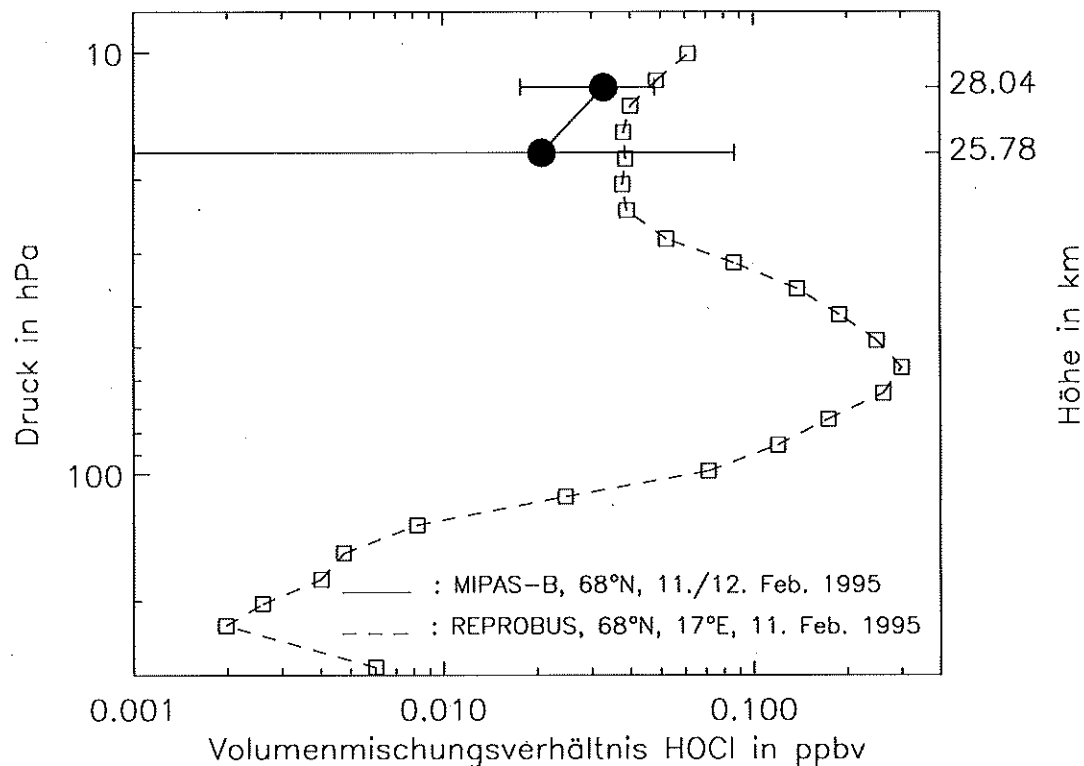


Abbildung 25: Das HOCl-Profil vom 11./12. Februar 1995 im Vergleich zu Rechnungen mit dem Chemie-Transport-Modell REPROBUS [240].

an PSC-Partikeln adsorbiert, sedimentiert, und in niedrigeren Höhen wieder verdampft sein [314].

Ebenfalls für den Zeitpunkt der Februar-Messung wurde Dehydration nachgewiesen [373]: Das unerwartet kleine gemessene HDO/H₂O Verhältnis wird dadurch erklärt, dass deuteriertes Wasser sich bevorzugt an Eispartikel anlagert.

Arbeiten zu späteren Messungen des MIPAS-B-2 Experimentes sind hier nicht mehr beschrieben, da die Auswertung dieser Daten zunehmend ohne unsere Unterstützung erfolgt ist. Es bleibt zu erwähnen, dass bis einschließlich der Messkampagne 1999 die Auswertung mit dem in Kapitel 4 beschriebenen Algorithmus erfolgt ist. Die Messkampagne im Sommer 1998 diente zur Validierung der in Italien mit unserer Mithilfe entstandenen operationellen Auswerteprogramms für das MIPAS Satellitenexperiment [319] (siehe Kapitel 4.8.3). Seit 1999 wird zur Auswertung des MIPAS Ballonexperimentes ein Auswerteprogramm benutzt, das auf dem durch unsere Gruppe entwickelten Vorwärtsmodell KOPRA basiert und Regularisierung unterstützt.

Die Arbeiten zum MIPAS-B- Experiment sind dokumentiert in den Referenzen [256] [345] [399] [294] [292] [89] [88] [420] [419] [257] [314] [373] [417] [418] [371].

Da ab 2003 das MIPAS-Satellitenexperiment viele Aufgaben des MIPAS-Ballonexperimentes übernehmen wird, stellt sich die Frage nach der Zukunftsperspektive des letzteren. Zum einen ist geplant, das Ballonexperiment zur Validierung des

Satellitenexperiments zu benutzen. Dies bietet sich aus folgenden Gründen an:

- Die Charakteristik der mit dem Ballonexperiment und dem Satellitenexperiment gemessenen Spurengasverteilungen ist hinsichtlich der räumlichen Auflösung sehr ähnlich. Dies vereinfacht den Vergleich von Ergebnissen beider Experimente.
- Im Gegensatz zum Satellitenexperiment schwebt der Ballon lange Zeit in der selben Luftmasse. Dadurch werden längere Messzeiten möglich, die zu einem verbesserten Signal/Rausch-Verhältnis führen. Dies erhöht die Signifikanz der Validierung.

Es sind jedoch die folgenden Probleme zu beachten:

- Die Auswertung beider Experimente basiert auf der gleichen Strategie, den gleichen spektroskopischen Referenzdaten, mitunter sogar auf den gleichen Computerprogrammen. Eventuelle Fehler in diesem Teil der Prozessierungskette bleiben also unentdeckt.
- Der zu vergleichende Datensatz ist so klein, dass die statistische Signifikanz der Validierung fraglich ist, insbesondere wenn beide Geräte nicht exakt das gleiche Luftvolumen sondieren und es dadurch zu weiteren Unsicherheiten kommt (so genannter *mismatch*-Fehler).

Eine dankbarere wissenschaftliche Nische für künftige Ballonmessungen sind Messungen die zum Satellitenexperiment komplementär anstatt redundant sind und die typische Charakteristik eines Ballonexperiments ausnützen:

- Die lange Verweilzeit des Ballons in der selben Luftmasse und die dadurch ermöglichten längeren Messzeiten führen zu einem verbesserten Signal/Rausch-Verhältnis. Dadurch werden Substanzen mit besonders schwachen Signaturen detektierbar.
- Das lange Verweilen in der selben Luftmasse ermöglicht außerdem die Analyse von Tagesgängen kurzlebiger Spurengase.

4.5 MIPAS-FT

4.5.1 Das Experiment

Bei dem Gerät MIPAS-FT handelt es sich um ein gekühltes Emissionsspektrometer, das von einer zum Forschungsflugzeug umgebauten *Transall*-Bundeswehrmaschine von einer ungefähren Beobachterhöhe von 7 km unter einem Winkel von etwa 5 Grad schräg nach oben in die Atmosphäre blickt. Das MIPAS-FT-Gerät war von 1991 bis 1995 regelmäßig auf Messflügen in die arktische Polarregion im Rahmen von Ozonforschungskampagnen eingesetzt. Der Vorteil eines flugzeuggetragenen Instruments besteht zum einen darin, dass die Messungen aufgrund der Flughöhe nicht durch den großen Wasserdampfgehalt der atmosphärischen Grenzschicht beeinflusst werden; zum anderen wird die Messung der räumlichen Variation von Spurengasen ermöglicht.

Der Spektralbereich betrug beim Ersteinsatz des Gerätes 750 bis 1250 cm^{-1} und wurde für nachfolgende Messkampagnen gelegentlich modifiziert. Eine spektrale Auflösung von 0,18 cm^{-1} (apodisiert) wurde erreicht. Details zur technischen Realisierung und experimentellen Durchführung finden sich in den Referenzen [21], [22], [176] und [413].

4.5.2 Das Rekonstruktionsproblem

Zur Auswertung der MIPAS-FT-Spektren wurde unser Computerprogramm RAT benutzt (siehe Kapitel 4 und [60]). Unsere Aufgabe bei diesem Experiment war, diese für Ballonexperimente entwickelten Auswertestrategien und -werkzeuge an die Besonderheiten der Messgeometrie des flugzeuggetragenen Experiments anzupassen. Insbesondere musste folgenden Eigenarten des MIPAS-FT-Experiments Rechnung getragen werden:

- Durch die gegebene spektrale Auflösung und Beobachtungsgeometrie ist nur die Rekonstruktion von Zenitsäulendichten möglich, da die Messungen in der Regel nicht genug Information zur Rekonstruktion von Vertikalprofilen von Spurengasen enthalten. Da aber der Strahlungsbeitrag einer Gassäule über die Temperaturverteilung auch von der Höhenverteilung des Gases abhängt (siehe Gleichung 4), ist das Rekonstruktionsproblem bezüglich Säulendichten nicht eindeutig. Die damit verbundenen Unsicherheiten wurden allerdings von *Höpfner* [196] als gering abgeschätzt.
- Aufgrund von Unsicherheiten bei der Kalibrierung der Spektren was es nötig, sowohl die Nulllinienkorrektur als auch die Kalibration der Strahldichteskala als simultane Rekonstruktionsparameter zuzulassen (siehe auch Kapitel 2.2.4.2). Dieser Anforderung wurde bei der Konzeption der Auswertewerkzeuge Rechnung getragen.
- Bisweilen zeigten die MIPAS-FT-Spektren ausgeprägte Kontinuumsbeiträge. Es konnte gezeigt werden, dass diese durch Cirrus-Wolken im Sehstrahl verursacht werden können [62]. Um Cirrus-Wolken bei der Datenauswertung Rechnung tragen zu können, wurde das Auswertewerkzeug RAT [60] derart umstrukturiert, dass es ein strahlungsübertragungsmodell für Cirren [222] unterstützt, und Dicke und Obergrenze von Cirrus-Wolken optional als Rekonstruktionsparameter behandelt werden können.

- Aufgrund der Temperaturverteilung in der Atmosphäre hängt die Säulendichte eines Gases von der Vertikalverteilung des Gases ab. Die Rekonstruktion von Säulendichten von Spurengasen durch Skalierung der Schätzwertprofile und anschließende Integration des Profils über die Höhe ist für Quellgase nicht sinnvoll. Stattdessen wurde der Absinkparameter (Gleichung 69) als Rekonstruktionsgröße bereitgestellt, der es ermöglicht, den Grad der Streckung oder Stauchung eines Profils durch Aufwärtsbewegungen oder Absinkvorgänge zu beschreiben.
- In der Diplomarbeit von *Buggle* [38] wurde gezeigt, dass in einer Sequenz Spektren, die unter verschiedenen Elevationswinkeln aufgenommen wurden, durchaus Information über die Höhenverteilung des Gases (hier: HNO_3) enthalten ist. Da die im Rahmen dieser Diplomarbeit untersuchten *ad-hoc*-Verfahren zur Rekonstruktion von HNO_3 -Vertikalprofilen nicht stabil arbeiteten, wurde die Möglichkeit einer direkten Rekonstruktion von Vertikalprofilen aus Aufwärtsmessungen mittels *Tikhonov*-Regularisierung (Gleichungen 31 und 34) bereitgestellt [162].

4.5.3 Ergebnisse

An der atmosphärenwissenschaftlichen Auswertung des MIPAS-FT Experimentes waren wir nur marginal beteiligt. Deshalb wird hier auf eine ausführliche Diskussion der Ergebnisse im Rahmen der Ozonproblematik verzichtet. Da all diese Ergebnisse jedoch auf den von uns entwickelten Rekonstruktionsstrategien und Werkzeugen beruhen, soll im Folgenden zumindest auf die entsprechenden Originalarbeiten verwiesen werden:

Über Kondensation von HNO_3 in polaren Stratosphärenwolken in der arktischen polaren Vortex in den Wintern 1992 und 1994/95 berichten [198][200][201]. Rückschlüsse über dynamische und chemische Prozesse aus Korrelationen und Variabilitäten von O_3 und Reservoirgas-Säulengehalten sowie Modellrechnungen werden gezogen in [21][23][164][54][302][161]. Auch NO_2 wurde beobachtet [163].

4.5.4 Das Nachfolgeexperiment MIPAS-STR

Nachdem die Messgeometrie des MIPAS-FT-Experimentes aufgrund der ausschließlichen Aufwärtsbeobachtung und der begrenzten Flughöhe des Trägerflugzeugs nur Messungen mit eingeschränktem Informationsgehalt erlaubt, wurde am IMK mit dem Auslaufen der MIPAS-FT-Aktivitäten der Bau eines MIPAS-Gerätes für ein hoch fliegendes Flugzeug vorangetrieben [24].

Ursprünglich war das Stratosphärenflugzeug *Strato-2C* als Messplattform vorgesehen; später musste jedoch auf das russische Flugzeug *Geophysica* ausgewichen werden. Der Nutzen eines hoch fliegenden Flugzeugs besteht darin, dass einerseits, ähnlich wie beim Ballonexperiment, Horizontsondierung betrieben werden kann, und so Vertikalprofile von Spurengasen rekonstruiert werden können; andererseits können durch gezielte Variation der Flughöhe auch aus Spektren, die bei Aufwärtsblickrichtung gemessen wurden, Vertikalprofile von Spurengasen hergeleitet werden. Inzwischen wurden die ersten Testflüge und Messkampagnen der

Geophysica mit MIPAS absolviert und teilweise ausgewertet [202]. Auch hierfür wurde das Strahlungsübertragungsprogramm KOPRA in Verbindung mit einem vereinfachten regulierenden Rekonstruktionsalgorithmus verwendet.

4.6 MIPAS-LM

4.6.1 Das Experiment

Beim MIPAS-LM-Gerät handelt es sich um den Prototyp des Gerätetyps des Doppelpendelinterferometers. Es wurde bei *Kayser-Threde* in München gebaut und von *Gulde* und *Trieschmann* im Rahmen ihrer Diplomarbeit [177] an die Bedürfnisse der wissenschaftlichen Anwendung angepasst. Dieses Gerät wurde häufig in Kiruna zu bodengebundener Absorptionsspektrometrie eingesetzt und hat von 1990 bis 1993 Zeitreihen der Säulengehalte stratosphärischer Spurengase geliefert. Danach wurde es abgelöst durch ein kommerzielles *Bruker*-Gerät höherer spektraler Auflösung.

Die spektrale Auflösung des MIPAS-LM-Spektrometers beträgt unapodisiert 0.016 cm^{-1} , und $0,029\text{ cm}^{-1}$ nach Apodisierung mit der so genannten "starken" Apodisierung von *Norton* und *Beer* [282]. Das atmosphärische Absorptionsspektrum wurde in zwei Kanälen von 750 bis 1250 cm^{-1} und 2450 bis 4100 cm^{-1} gemessen. Der dazwischen liegende Spektralbereich wurde ausgespart, da er auf Grund der bodengebundenen Messungen, bei denen immer durch die unteren, feuchten Schichten der Atmosphäre geblickt werden muss, auf Grund der $6,3\text{-}\mu\text{m}$ H_2O -Bande zur Auswertung stratosphärischer Gase wenig brauchbar ist.

4.6.2 Das Rekonstruktionsproblem

Anders als bei der Emissionsspektrometrie, bei der das gemessene Signal durch die Werte der *Planck*-Funktion bei atmosphärischen Temperaturen limitiert ist, sind in der Absorptionsspektrometrie auch kürzerwellige Spektralbereiche nutzbar; so können mit solarer Absorptionsspektrometrie auch HCl mit seinen R(1)- und P(5)-Linien der $1\leftarrow 0$ -Bande bei $2925,9\text{ cm}^{-1}$ beziehungsweise $2775,8\text{ cm}^{-1}$, und HF mit seiner R(0) Linie der $1\leftarrow 0$ -Bande bei $4038,96\text{ cm}^{-1}$ nachgewiesen werden. Zu beachten sind bei der solaren Absorptionsspektrometrie zum einen solare Linien¹ (z.B. eine Vielzahl CO-Linien oberhalb von $1488,18\text{ cm}^{-1}$, diverse OH-Linien um 800 cm^{-1} , ferner Si, Mg [169]); zum anderen wird ein großer Teil der Information über stratosphärische Gase überdeckt durch das starke und stark druckverbreiterte Signal interferierender troposphärischer Spurenstoffe wie H_2O , N_2O oder CH_4 . Aufgrund des großen Interferenzproblems kommt einer geeigneten Reihenfolge der Rekonstruktion verschiedener Spurengasgehalte, beziehungsweise auch der simultanen Analyse verschiedener Gase eine besondere Bedeutung zu.

Die spektrale Auflösung von $0,029\text{ cm}^{-1}$ (apodisiert), die die Druckverbreiterung nur unzureichend auflöst, erlaubt es im Allgemeinen nicht, aus der Linienform Vertikalprofile zu rekonstruieren, wie es z.B. in der Mikrowellenradiometrie [233][236], oder mittlerweile auch in der hoch auflösenden Infrarotspektrometrie [307][92][324] üblich ist.

Stattdessen ist es bei der Auswertung von Spektren mäßiger Auflösung üblich, die Höhenprofile mit einem zu rekonstruierenden Skalar zu multiplizieren und das resultierende Kon-

¹Das Problem der solaren Linien ist, dass ihre Position im atmosphärischen Spektrum aufgrund von Dopplerverschiebungseffekten variabel ist und sie deshalb nur schwer modelliert oder korrigiert werden können.

zentrationprofil über die Höhe zu integrieren, um so die Zenitsäulendichte zu berechnen (siehe Kapitel 3.3.2). Dieser Ansatz wurde für Substanzen gewählt, deren Mischungsverhältnis maßgeblich durch chemische Reaktionen bestimmt wird, wie O_3 , HNO_3 , oder $ClONO_2$. [7][6][8][5][414]. Die Zuverlässigkeit unserer Auswertewerkzeuge für derartige Anwendungen wurde durch einen Blindtest nachgewiesen [428].

Für Gase, deren Profil primär durch vertikale Transportvorgänge bestimmt wird (HF , N_2O , CH_4 , Fluorchlorkohlenwasserstoffe) ist dieser Ansatz nicht geeignet; bei derartigen Gasen ist die Form des Vertikalprofils bekannt, und Schwankungen der Zenitsäulengehalte hängen nur von der Stauchung oder Streckung der Vertikalprofile durch Absink- oder Aufsteigvorgänge ab. Genau dieser Mechanismus wird durch den Absinkparameter [394] beschrieben. Da bei Verwendung dieses Absinkparameters die Zahl der Freiheitsgrade des Ergebnisses nicht erhöht wird, bleibt diese Größe der Messung durch niedrig auflösende Messgeräte zugänglich. Da atmosphärische Vertikalbewegungen nicht gasabhängig sind, wird sogar der gleiche Absinkparameter für verschiedene inerte Gase erwartet. Anwendungen dieser Methode auf MIPAS-LM-Spektren sind dokumentiert in den Referenzen [8][5][414].

Insbesondere für HCl zeigte sich, dass die oben beschriebene Skalierung von Schätzprofilen öfters zu systematischen Residuen führte, die weder durch veränderte HCl -Zenitsäulengehalte noch durch veränderte Konzentrationen interferierender Gase zu beheben waren, sondern offenbar durch die Linienflügel des HCl -Übergangs selbst verursacht wurden. Dies deutete darauf hin, dass die MIPAS-LM-Spektren trotz der mäßigen spektralen Auflösung durchaus eine gewisse Information über die Höhenverteilung dieses Gases enthalten [6]. Um diese Information aus den Spektren zu extrahieren, wurde unser Auswertewerkzeug derart modifiziert, dass zwei Freiheitsgrade des HCl -Profils rekonstruiert werden können, nämlich die Skalierungsfaktoren für den troposphärischen und den stratosphärischen Ast des Profils. Eine noch feinere Diskretisierung schien aufgrund der vergleichsweise niedrigen spektralen Auflösung unangemessen, zumal sie das Rekonstruktionsproblem destabilisiert hätte. Eine feine Diskretisierung, um dann durch Regularisierung die Zahl der Freiheitsgrade des Inversionsproblems wieder zu reduzieren, kam nicht in Frage, da die zusätzlich erforderlichen partiellen Ableitungen mit dem damals zur Verfügung stehenden Strahlungsübertragungsmodell SCAIS (siehe Kapitel 3.3.1 und Referenz [8]) zu impraktikabel hohen Rechenzeiten geführt hätten. Die "implizite Regularisierung" durch ein grobes Inversionsgitter war also der gebotene Weg.

Abweichungen der instrumentellen Linienform von der theoretisch erwarteten $\frac{\sin x}{x}$ -Funktion können Folgefehler auf die Höhenverteilung des Targetgases bewirken. Deshalb ist es notwendig, die instrumentelle Linienform genau zu kennen. Wir wählten einen Ansatz, bei dem die Selbstapodisierung im Interferogramm linear parametrisiert wird. Die Brauchbarkeit dieses Näherungsansatzes wurde inzwischen durch aufwändige Messungen bestätigt [188]. Der Selbstapodisierungsparameter wird mit Hilfe von Ozonlinien bestimmt, wobei das Ozonprofil im optimalen Fall durch Ozonsondenmessungen bekannt ist.

Es lag nun bereits 1993 der bescheidene aber funktionstüchtige Prototyp eines Algorithmus zur Bestimmung von Vertikalverteilungen von Spurengasen aus bodengebundenen spektralen Absorptionsmessungen vor, als praktisch die gesamte Fachwelt noch versuchte, Residuen in Linienflügeln durch Fluktuationen der instrumentellen Linienform zu erklären. Da uns jedoch damals keine hochaufgelösten Spektren zur Verfügung standen, konnten wir das Potential, das in der Profilrekonstruktion steckte, nicht aufzeigen. Jedoch wurde mit der neuen

Methode demonstriert, dass (1) kleinere Residuen erreichbar waren, (2) der troposphärische Gehalt an HCl in den damals üblichen Referenzprofilen unterschätzt wurde und (3) bei der reinen Zenitsäulenauswertung Schwankungen des troposphärischen HCl-Gehalts stratosphärische Schwankungen maskieren können [368]. Anfangs ist der Ansatz, aus bodengebundenen solaren Absorptionsmessungen Vertikalinformation über Spurengasverteilungen zu gewinnen, auf massiven Widerstand in der Fachwelt gestoßen. Nach anfänglichem Zögern wurde der Gedanke jedoch aufgegriffen und auf spektral hoch aufgelöste Messungen angewandt [307][92][324][186]. Heute ist dieses Vorgehen bereits zum Standard geworden.

4.6.3 Ergebnisse

4.6.3.1 Stratosphärische Ozonchemie

Als Maßzahl zur Diagnose der Chloraktivierung in der Stratosphäre (siehe Reaktionen 45, 46, oder 47) hat sich das Verhältnis der Säulengehalte von HF und HCl etabliert. Dieses Verhältnis spiegelt chemische HCl-Verluste wider, während sich Änderungen der Säulengehalte durch Vertikalbewegungen auf HCl und HF auswirken und sich somit bei der Quotientenbildung näherungsweise herauskürzen [53]. Für eine so genannte "ungestörte" Stratosphäre liegt das Verhältnis bei etwa 3 (für ca. 1990, wobei ein Trend von etwa $-0,2$ pro Jahr zu beachten ist, der auf unterschiedlichen Anreicherungsraten von Fluor und Chlor in der Stratosphäre beruht), während es in Phasen "gestörter" stratosphärischer Chemie auf Werte um etwa 1 absinkt. Derartige Anzeichen für Chloraktivierung wurden mit MIPAS-LM für Februar 1990 [7], und für Januar 1992 und Februar 1993 [414][5] über Kiruna, Nordschweden gemessen. Letztere beiden Arbeiten bestätigen auch den riesigen stratosphärischen ClONO₂-Gehalt, der mit dem MIPAS Ballongerät im März 1992 in dieser Region gefunden wurde.

Die Abnahme des HNO₃-Säulengehalts konnte für einige Messtage (18./19. Januar 1992; 28. Januar und 10./11. Februar 1993) eindeutig der Lösung in polaren Stratosphärenwolken zugeschrieben werden [414]. Modellrechnungen der HNO₃-Gleichgewichtsdampfdrücke als Funktion der Temperatur und HNO₃-, H₂O- und H₂SO₄-Mischungsverhältnisse zeigen, dass der stratosphärische HNO₃-Verlust am 18. Januar 1992 und am 10. Februar 1993 nur durch Lösung an Salpetersäure-Trihydrat-Partikeln zu erklären ist, während für die anderen Messungen auch so genannte "ternäre Lösungen" aus H₂SO₄, H₂O und HNO₃ zur Erklärung in Frage kommen.

Unsere Methode, den atmosphärischen HCl-Gehalt in seine troposphärischen und stratosphärischen Anteile aufzuspalten, wurde primär entwickelt, um die Maskierung stratosphärischer HCl-Variationen durch troposphärische Variationen zu vermeiden. Dennoch führte diese Methode auch zu interessanten Ergebnissen über troposphärische HCl-Variationen [415]: Kompakte Korrelationen von HCl mit CH₂O reflektieren, dass beide Spezies in der Troposphäre auf ähnliche Art reaktiv sind und ähnliche Quellen und Senken haben. Die Steigung der HCl_{trop}/CH₂O-Regressionsgeraden hängt offenbar stark davon ab, ob die sondierte Luftmasse aus arktischen, polaren, oder mittleren Breiten stammt. Für alle Messungen folgen die HCl_{trop}/CH₂O-Wertepaare dieser Systematik, außer für den 28. Januar 1993. Zu diesem Termin wurde extrem wenig troposphärischer HCl gemessen. Außerdem zeigen benachbarte *in situ* Ozonmessungen reduzierte Ozonwerte in der Grenzschicht. Dies könnte auf

troposphärische Ozonzerstörung nach heterogener HCl-Reaktion auf Aerosolen hindeuten.

4.7 Hoch auflösende bodengebundene Spektrometer

4.7.1 Das Experiment

In der Vergangenheit war die spektrale Auflösung von FT-IR-Spektrometern, die als Feldmessgeräte tauglich waren, begrenzt auf Werte ähnlich wie beim MIPAS-LM Gerät, während eine bessere spektrale Auflösung ausschließlich Laborgeräten oder Geräten im stationären Einsatz vorbehalten war (siehe z.B. Referenz [429]). Dies änderte sich Anfang der Neunziger Jahre, als das *Bruker IFS-120M* Gerät auf den Markt kam, das Auflösungen bis zu $0,0035 \text{ cm}^{-1}$ ermöglichte. Nachdem die Tauglichkeit dieser neuartigen Geräte im Kampagneneinsatz bewiesen war ([288][286] und viele andere), scheint dieser Gerätetyp (beziehungsweise entsprechende Nachfolgegeräte) bei der Infrarot-Gruppe des *Network for Detection of Stratospheric Change* (NDSC) zu einer Art Standard geworden zu sein.

4.7.2 Aspekte des Rekonstruktionsproblems

Die verbesserte spektrale Auflösung ist für die Datenauswertung in zweierlei Hinsicht interessant:

1. Das atmosphärische Spektrum wird voll aufgelöst, d.h., die Werte des Interferogramms $I(n)$ (siehe Gleichung 1) sind für große n praktisch auf Null abgesunken. Dies bewirkt, dass keine Apodisierung notwendig ist, da im Spektrum keine Überschwinger auftreten. Um so wichtiger ist die Kenntnis der realen instrumentellen Linienform (ILS), da diese nicht mehr durch eine Apodisierungsfunktion überlagert wird. Um die exakte Messung der ILS und deren numerische Parametrisierung hat sich *Hase* sehr verdient gemacht [188]. Der von uns bereits für das MIPAS-LM-Gerät vorgeschlagene, eindimensionale Ansatz einer mit der optischen Wegdifferenz linearen Variation der Modulationseffizienz wurde dabei als brauchbar bestätigt — vorausgesetzt, die Phase wurde richtig bestimmt.
2. Die Information, die in den Linienflügeln über Druckverbreiterung enthalten ist (siehe Kapitel 2.3.5), erlaubt die Rekonstruktion von Vertikalprofilen, sofern die instrumentelle Linienform hinreichend genau bekannt ist. Von Teilen der alten FT-IR-Forschergeneration noch mit Misstrauen beäugt, ist dieser Ansatz inzwischen auf dem Weg, zum allgemeinen Standard zu werden.

Seitens der Auswertalgorithmen stellte die verbesserte spektrale Auflösung zumindest für die Anwendung auf die Rekonstruktion von Säulengehalten keine neuen Probleme; das Rekonstruktionswerkzeug RAT wurde in Verbindung mit dem Strahlungsübertragungsmodell FASCOD2 [91] zur Analyse von Spektren des *Alfred Wegner Instituts für Polar und Meeresforschung* [288][285] verwendet, während die hauseigenen Spektren von RAT in Kombination mit dem Strahlungsübertragungsmodell SCAIS ausgewertet wurden [28][29][27][26][25] (siehe

Kapitel 3.3.1). Auch die getrennte Rekonstruktion von troposphärischem und stratosphärischem HCl, wie in Kapitel 4.6 beschrieben, wurde auf die *Bruker*-Spektren angewendet, wengleich sie den Informationsgehalt der hochaufgelösten Spektren auch nicht voll ausnützt.

Aufgrund der oben erwähnten Problematik der Überlagerung des Signals des Targetgases durch Flügel störender Linien kommt der sorgfältigen Auswahl von Auswertefenstern bei der bodengebundenen Atmosphärenspektrometrie eine besondere Bedeutung zu. Im Rahmen der Standardisierung der Auswertemethodik der NDSC-Gruppen wurden Listen der "beliebtesten" Auswertefenster veröffentlicht. Diese sind von Wissenschaftlern durch visuelle Inspektion (i.e. genaues Hingucken) von Spektren ausgewählt worden, jedoch ohne die Auswertefenster durch eine umfassende Fehlerbetrachtung zu optimieren. *Gizaw Mengistu Tsidu* hat in seiner *master thesis* daraufhin unsere Methodik zur Optimierung von Auswertefenstern (siehe Kapitel 3.3.3) benutzt, um die Auswertefenster für ein typisches NDSC-Messzenario zu optimieren [263]. Es zeigte sich, dass die methodisch generierten Auswertefenster den traditionellen in Hinblick auf die Genauigkeit der Auswertung überlegen waren. Insbesondere wurde die Temperaturabhängigkeit der Störgaslinien bei der traditionellen Auswahl offensichtlich nicht angemessen berücksichtigt.

Solare Absorptionsspektrometrie ist in der Polarnacht aus offensichtlichen Gründen nicht möglich. Da gerade die Entwicklung der Spurengasverteilungen in der Polarnacht für die stratosphärische Ozonchemie von Interesse ist, hat *Notholt* in dieser Zeit Messungen mit dem Mond als Strahlungsquelle durchgeführt, die teilweise von uns ausgewertet wurden [285]. Während bei der solaren Absorptionsspektrometrie der Strahlungsbeitrag der Atmosphäre gegenüber dem solaren Signal vernachlässigbar gering ist, ist die Intensität der vom Mond reflektierten Sonnenstrahlung wesentlich niedriger, so dass die Emission der Atmosphäre durchaus einen nennenswerten Beitrag zum gemessenen Gesamtsignal leisten kann. Aus diesem Grund wurde die Auswertung dieses Experiments — zumindest für ClONO₂, mit dessen Auswertung wir betraut waren — nicht auf Basis von Transmissionsspektren durchgeführt, sondern auf Basis von Strahldichtespektren, zu denen atmosphärische Linien durch Emission und Absorption beitragen können.

4.7.3 Ergebnisse

In Übereinstimmung ergeben die Messungen von *Blumenstock* und Kollegen [28][29][27][26][25] und *Notholt* und Kollegen [288][286][285] folgenden zeitlichen Verlauf der Entwicklung der Chlorreservoigase HCl und ClONO₂ während des nordpolaren Winters: Am Anfang des Polarwinters (November) herrschen noch ungestörte Verhältnisse mit hohem HCl/HF-Verhältnis; um diese Zeit spielt ClONO₂ noch eine deutlich geringere Rolle als HCl. Im Laufe des Winters (Dezember, Januar, Februar) werden die Chlorreservoigase mehr oder weniger stark heterogen prozessiert (vgl. Reaktionen 44–47). Diese Chloraktivierung spiegelt sich in entsprechend kleinen gemessene HCl/HF- und ClONO₂/HF-Verhältnissen wider. Im März erholen sich die Reservoigasbestände wieder, wobei die ClONO₂-Bestände schneller wieder aufgebaut werden. Diese Beobachtung ist auch konsistent mit MIPAS-B Messungen, vor allem im März 1992 [74]. Seit 1993/94 wurde eine Zunahme der Intensität der Chloraktivierung beobachtet.

4.8 Das MIPAS Satellitenexperiment

4.8.1 Das Experiment

Das MIPAS Satellitenexperiment wurde der *European Space Agency* (ESA) im Jahre 1988 im Rahmen eines Ausschreibungsverfahrens von Professor *H. Fischer* (Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Universität Karlsruhe und Forschungszentrum Karlsruhe) vorgeschlagen [141]. Es handelt sich um ein in Horizontsondierung messendes Emissionsspektrometer, analog zum MIPAS Ballonexperiment. Seine wissenschaftliche Zielsetzung besteht in der kontinuierlichen und flächendeckenden Messung ozon- und klimarelevanter Spurengase einschließlich der kompletten NO_y -Familie und vielen wichtigen chlorhaltigen Spezies. Außerdem können viele dynamische *Tracer* gemessen werden. Die wissenschaftlichen Ziele sind in Ref. [336] zusammengestellt und umfassen neben der stratosphärischen Ozonchemie auch stratosphärische Erwärmung, Energiehaushalt der oberen Atmosphäre und den Forschungsbereich obere Troposphäre/untere Stratosphäre.

Die ESA brachte MIPAS an Bord des ENVISAT-Erdbeobachtungssatelliten in eine sonnensynchrone polare Erdumlaufbahn[123][124]. Die Flughöhe beträgt etwa 800 km. Bei einer Nadirgeschwindigkeit von 24000 km/h dauert ein Orbit 101 Minuten. MIPAS ist so konstruiert, dass Beobachtungen seitwärts zur Flugbahn und etwa antiparallel zur Flugbahn möglich sind, wobei durch die Azimut-Feinregelung verhindert wird, dass MIPAS direkt in die Sonne blickt, und ermöglicht wird, dass die polare Region sondiert werden kann, selbst wenn sie nicht direkt überflogen wird. Die Beobachtungsrichtung rückwärts zur Flugrichtung wurde als Standard gewählt, da derartige Messungen leichter auszuwerten sind, während der seitliche Beobachtungsmodus der Beobachtung spezieller Ereignisse vorbehalten bleibt (Vulkanausbrüche o.ä.). Eine Standard-Horizontsondierungssequenz umfasst Messungen an 17 verschiedenen Tangentenhöhen zwischen 6 und 68 km und dauert etwa 75 Sekunden, in denen sich der Subsatellitenpunkt etwa 500 km weiterbewegt. Alle zwei bis vier Horizontsondierungssequenzen ist eine Kalibrationsmessung gegen den kalten Weltraum vorgesehen, die einschließlich aller Einstellzeiten weitere 15 Sekunden beansprucht.

Im Gegensatz zum Balloninstrument handelt es sich bei dem satellitengetragenen MIPAS nicht um ein Doppelpendelinterferometer, sondern, aus patentrechtlichen und technischen Gründen, um ein klassisches *Michelson*-Interferometer mit linearem Spiegelvorschub. Die optimal erreichbare spektrale Auflösung ist $0,025 \text{ cm}^{-1}$, während die Industriespezifikation für die reale Auflösung auf $0,035 \text{ cm}^{-1}$ festgesetzt ist. Dies resultiert in einer apodisierten Auflösung von etwa $0,05 \text{ cm}^{-1}$. Der Spektralbereich von MIPAS reicht von $4,1 \mu\text{m}$ bis $14,6 \mu\text{m}$. Die Grenzen der einzelnen Spektralkanäle und die dazugehörigen Schätzungen der erreichbaren NESR-Werte sind in Tabelle 8 zusammengefasst [367].

Weitere Fehlerquellen sind die Nulllinienunsicherheit (spezifiziert als $2 \times \text{NESR}_0$) und die Unsicherheit der Kalibrierung der Strahldichteskala (2%). Die Unsicherheit der Elevation der Sehstrahlen werden angegeben mit 1800 m absolut, 900 m zwischen der höchsten und tiefsten Tangentenhöhe einer Horizontsondierungssequenz, und 300 m zwischen benachbarten Tangentenhöhen, bezogen auf die Tangentenhöhe, mit einer Vertrauensgrenze von 95%.

Der Start von ENVISAT erfolgte am 1. März 2002. Die ersten wissenschaftlich nutzbaren,

Kanal	Spektrale Überdeckung cm^{-1}	NESR ₀	NESR (apodisiert)
		$\text{W}/(\text{cm}^2 \text{ sr cm}^{-1})$	$\text{W}/(\text{cm}^2 \text{ sr cm}^{-1})$
A	685-970	27,5-70	16,69-42,49
AB	1020-1170	17	10,32
B	1215-1500	12	7,28
C	1570-1750	3,7	2,25
D	1820-2410	4,2	2,55

von der ESA freigegebenen Daten werden (von Optimisten) ein halbes Jahr nach dem Start erwartet. Bis dahin, in der so genannten *commissioning phase*, sind aufwändige Kalibrations- und Validierungsprogramme vorgesehen. Die Lebensdauer von MIPAS wird auf 5 Jahre veranschlagt.

4.8.2 Das Auswertekonzept

Die Anforderungen an die MIPAS-Datenauswertung sind vielseitig: Zum einen werden in "Quasi-Echtzeit"² Ergebnisse über Druck, Temperatur und Vertikalprofile der sechs so genannten *key species* H₂O, O₃, CH₄, N₂O, HNO₃ und NO₂ flächendeckend erwartet. Zum anderen werden von wissenschaftlichen Anwendern Datensätze der gleichen Zustandsparameter benötigt, wobei hier die Anforderungen an die Genauigkeit größer sind, während die Quasi-Echtzeitforderung bedeutungslos ist. Außerdem besteht seitens wissenschaftlicher Anwender das Interesse an weiteren Daten, etwa den Vertikalprofilen von Spurengasen, die nicht in der Liste der *key species* enthalten sind.

Während die *level-1*-Prozessierung der MIPAS-Daten noch zentral von der ESA erledigt wird, können die verschiedenen Anforderungen an die *level-2*-Prozessierung nicht durch einen einzigen Prozessor erledigt werden. Die Politik der ESA zur *level-2*-Auswertung ist die folgende: Das Quasi-Echtzeit-Datenprodukt wird unter Verantwortung der ESA mittels dem "online" oder "near real time" Prozessor generiert. Die gleichen Zustandsgrößen werden, ebenfalls bei vollständiger globaler und zeitlicher Überdeckung, jedoch mit weniger rigoroser Quasi-Echtzeit-Anforderung, beim Deutschen Fernerkundungs-Datenzentrum (DFD) der DLR im so genannten "Nationalen Ground Segment" mittels des "offline-Prozessors" berechnet. Daneben werden viele wissenschaftliche Institute, darunter das IMK, ihre eigenen Auswertewerkzeuge aufbauen, mit denen sie weitere Datensätze ihres wissenschaftlichen Interesses erzeugen werden. Der Zugriff zu den hierfür notwendigen MIPAS-Spektren wird durch Forschungsvorschläge in Antwort auf Ausschreibungen seitens der ESA (sog. *announcement of opportunities*) geregelt: Positiv begutachtete Vorschläge sichern einem Institut den Datenzugriff. Wir sind — teils als Koordinator — an einer Vielzahl solcher Forschungsvorschläge beteiligt [72][63][365][118][204][245][248][32]. Daneben haben wir auch am *online*-

²Unter "Quasi-Echtzeit" wird verstanden, dass die Datenauswertung mit konstantem geringen Zeitversatz (etwa 3 Stunden) zur Messung erfolgt. Von Echtzeit unterscheidet sie sich durch den Zeitversatz. Gegenüber nicht operationeller Auswertung zeichnet sich Quasi-Echtzeitauswertung dadurch aus, dass die Datenprozessierung so schnell sein muss, wie neue Messwerte anfallen, um einen Datenstau zu vermeiden.

Prozessor mitgearbeitet und die auswertestrategische Spezifikation für den *offline*-Prozessor geliefert. Unser Ziel ist dabei, die aus den Vorläuferexperimenten, insbesondere MIPAS-B (siehe Kapitel 4.1 und folgende), gewonnene Erfahrung bezüglich optimierter Auswertestrategien in das MIPAS-ENVISAT Experiment einfließen zu lassen.

4.8.3 Der MIPAS Online-Prozessors

Da die Gesamtheit der mit MIPAS messbaren Gase im Quasi-Echtzeit-Modus nicht auswertbar ist, wurde eine Liste von 5 *key-species*, H_2O , O_3 , HNO_3 , CH_4 und N_2O , aufgestellt, deren Profile neben denen von Druck und Temperatur mit höchster Priorität bereitgestellt werden sollen. Diese Liste stellt einen Kompromiss zwischen Realisierbarkeit und dem, was wissenschaftlich wünschenswert wäre, dar. Diese Liste wurde später nach einer Empfehlung der MIPAS *Scientific Advisory Group* um ein weiteres Gas, NO_2 , erweitert.

Der Prototyp des Algorithmus für den level-2-Prozessor des MIPAS-*ground-segments* wurde von einem internationalen Konsortium entwickelt, zu dem auch das IMK gehörte. Die wissenschaftliche Leitung dieses Projekts oblag *Bruno Carli* aus dem *Istituto di Ricerca sulle Onde Elettromagnetiche "Nello Carrara"* (IROE). Dieser Prototyp wurde von der ESA an *Dornier* weitergegeben, die über eine Kaskade von Unteraufträgen für die Bereitstellung des endgültigen Prozessors verantwortlich zeichnen.

4.8.3.1 Beschreibung des MIPAS Online-Prozessors

Die Quasi-Echtzeit-Anforderung an den Online-Prozessor impliziert die Notwendigkeit zahlreicher Maßnahmen zur Rechenzeitoptimierung, gegebenenfalls auf Kosten der Genauigkeit und der wissenschaftlichen Flexibilität.

Die beiden wesentlichen Bausteine des MIPAS *online*-Prozessors sind das so genannte *Optimized Forward Model* (OFM), das die Vorwärtslösung der Strahlungsübertragungsgleichung bewerkstelligt, und das so genannte *Optimized Retrieval Model* (ORM), das die inverse Lösung berechnet [319]. Beim OFM handelt es sich um ein Linie-für-Linie Modell, das neben den berechneten Strahldichten auch die Elemente der *Jacobi*-Matrix bereitstellt. Rechenzeitersparnis wird unter anderem dadurch erreicht, dass nicht jeder Sehstrahl einer Horizontsondierungssequenz separat gerechnet wird, sondern Größen, die für alle Geometrien einer solchen Sequenz relevant sind, wie die Absorptionskoeffizienten, nur einmal für die gesamte Sequenz berechnet werden. Aus rechenzeitökonomischen Gründen wurde auf die Beschreibung diverser physikalischer Effekte wie Non-LTE-Strahlung (Kapitel 2.3.4), Kopplung von Übergängen (Kapitel 2.3.6), kontinuumsartige Strahlungsbeiträge schwerer Moleküle (Kapitel 2.3.7.3), oder Horizontalgradienten atmosphärischer Zustandsgrößen verzichtet. An Stelle der expliziten Berechnung der Absorptionskoeffizienten können diese auch aus einer vorher berechneten Tabelle eingelesen werden, wobei die abgeschnittene Singulärwertzerlegung zur Datenreduktion des temperatur- und druckabhängigen Datenfeldes benutzt wird [108].

Die Auswertung wird in der bewährten Reihenfolge durchgeführt, dass erst der Druck an der Tangentenhöhe und die Temperatur bestimmt werden, und anschließend die Profile

der Spurengase. Die Rekonstruktion der Profile wird mit dem *global-fit*-Verfahren (Kapitel 3.3.2.4.2 mit *Levenberg-Marquardt*-Dämpfung (Gleichung 26)) durchgeführt, wobei ein Stufenmodell (Kapitel 3.3.2.4.1) benutzt wird. Maßnahmen zur Regularisierung (Kapitel 3.3.4) waren vorerst nicht vorgesehen; nachträglich wurde jedoch ein Term ähnlich dem *Tikhonov*-Glättungsoperator (Gleichung 34) eingeführt, um die Lösung zu stabilisieren. Zusätzliche Rekonstruktionsparameter sind neben den Mischungsverhältnissen der Spurengase auch eine tangentialhöhenunabhängige Nulllinienkorrektur sowie der Kontinuumsstrahlungsbeitrag. Im Falle der Rekonstruktion von Druck und Temperatur wird die absolute Sichtlinie (d.h. der Abstand einer Referenz-Tangentialhöhe von der Erdoberfläche) als bekannt vorausgesetzt, während die relativen Abstände zwischen benachbarten Tangentialhöhen rekonstruiert werden. Aus den rekonstruierten Temperaturen und Tangentialhöhenabständen werden hydrostatisch die Drücke berechnet. Da keine zuverlässige geometrische Höheninformation vorliegt, werden die rekonstruierten Profile der Temperatur der Mischungsverhältnisse der Spurengase als Funktion des Drucks bestimmt.

4.8.3.2 Unsere Beiträge zum MIPAS Online-Prozessor

In der frühen Phase der Prozessor-Konzeptionierung haben wir durch Mitarbeit in der *MIPAS Data Processing and Algorithm Development* (DPAD) Gruppe zur Spezifikation des *level-2*-Processors beigetragen. In dem aus dieser Arbeit hervorgegangenen Report [138] wurden unter anderem offene Fragen und Probleme sowie Lösungsvorschläge aus dem Bereich der Strahlungsübertragungsmodellierung und Rekonstruktionsstrategie identifiziert. Die folgende Aufzählung beschränkt sich auf Teilthemen, die wir maßgeblich in die Gruppe eingebracht haben:

- Die *Curtis-Godson*-Approximation [99][168], bei der Atmosphärenschichten durch das massengewogene Mittel ihrer Zustandsgrößen repräsentiert werden, ist für die Integration der Strahlungsübertragungsgleichung zu favorisieren. Die Dicke der einzelnen Schichten ist zu optimieren (siehe auch Kapitel 3.3.1).
- Das Frequenzgitter, auf dem die Absorptionskoeffizienten berechnet werden, ist zu optimieren.
- Es muss eine Intensitätsschwelle gefunden werden, gemäß der schwache Übergänge bei der Absorptionskoeffizientenberechnung unberücksichtigt bleiben dürfen.
- Es wird favorisiert, verschiedene Kontinua (siehe Kapitel 2.3.7) nicht explizit zu berechnen, sondern empirisch als zusätzliche Rekonstruktionsgröße aus den Spektren abzuleiten.
- Aufwändig zu modellierende Phänomene wie Non-LTE-Strahlung oder Kopplung von Übergängen sollen durch geschickte Wahl der Auswertefenster umgangen werden.
- Die Bedeutung von Horizontalgradienten atmosphärischer Zustandsgrößen soll näher untersucht werden. Ein Lösungsansatz wurde vorgeschlagen [59].

- Die so genannte analytische Berechnung der partiellen Ableitungen für die *Jacobi*-Matrix ist dem Ansatz über Differenzenquotienten aus rechenzeitökonomischer Sicht überlegen.

Bei Diskussionen in der DPAD-Gruppe, insbesondere mit den italienischen Partnern, die Erfahrungen mit *Fourier*-Spektrometrie im fernen Infrarot haben [42], wurde deutlich, welche Bedeutung es hat, die Auswertestrategie auf ein spezielles Instrument hin zu entwickeln, und wie eingeschränkt sich Erfahrungen mit einem speziellen Instrumententyp verallgemeinern lassen:

- Bei den oben erwähnten Experimenten in fernen Infrarot wird die Linienform gut aufgelöst. Als Folge sind die spektralen partiellen Ableitungen $\partial S_n / \partial x_{m_i}$ für Modellhöhen n größer oder gleich der Tangentenhöhe i linear unabhängig und enthalten so Information über die Höhenverteilung des Spurengases. In diesem Fall ist die Lösung des Rekonstruktionsproblems auch für Stufenmodelle stabil (siehe Kapitel 3.3.2.4.1), und die *global-fit*-Methode (Kapitel 3.3.2.4.2) nutzt für die Auswertung deutlich mehr Information als die *onion-peeling*-Methode, da die gleiche Zahl von unbekanntem Parametern durch mehr Gleichungen bestimmt sind. Für Instrumente wie MIPAS gilt dies nur sehr eingeschränkt.
- Für hochaufgelöste Spektren wie im fernen Infrarot üblich, ist die Apodisierung (siehe Kapitel 2.2.4.2) belanglos, da die atmosphärische Linienform ohnehin aufgelöst wird. Im Gegensatz dazu ist Apodisierung bei MIPAS wichtig, da ansonsten Überschwinger neben starken Linien Signale unerwünschterweise in Auswertefenster hineinragen würden.
- Bei den Messungen im fernen Infrarot war das spektrale Rauschen offenbar im gesamten Spektralbereich gleich groß, so dass der Term S_y^{-1} in Gleichungen (24) und folgenden obsolet wird. Bei MIPAS dagegen wird die Abnahme des Signals zu großen Wellenzahlen hin durch gesteigerte Detektorsensitivität teilkompensiert, so dass die Wichtung der quadrierten *Jacobi*-Matrix mit S_y^{-1} eine maßgebliche Rolle spielt, wenn Spektrallinien aus lang- und kurzwelligen Auswertefenstern gleichzeitig analysiert werden sollen.

Etwa zeitgleich zur DPAD-Aktivität konnten wir durch wissenschaftliche Studien zur Prozessorspezifikation beitragen. Ein zentrales Thema unserer Arbeiten war hier das Problem der simultanen Rekonstruktion von Druck- und Temperaturprofilen [82][61][78][79][80]. Die Grundidee ist dabei die so genannte "Zweifarbemethode", bei der eine temperatursensitive und eine temperaturinsensitive CO_2 -Spektrallinie verwendet werden, um über Druck und Temperatur unabhängige Information zu erhalten (siehe Kapitel 3.3.2.4.3).

Ein weiterer wichtiger Aspekt unserer Arbeit war die Auswahl geeigneter Auswertefenster. Frühere Arbeiten zu diesem Thema basierten auf visueller Inspektion von Spektren und *ad hoc* Abschätzungen der zu erwartenden Rekonstruktionsfehler [289][112][113][111]. Wir entwickelten eine Methodik, die die optimierte Definition eines Auswertefensters in Abhängigkeit von verschiedenen Fehlerquellen automatisiert, objektiv, und voll reproduzierbar durchführt (Kapitel 3.3.3). Mit dieser Methodik stellten wir eine Datenbank von Auswertefenstern für

die Analyse von MIPAS-Standard-Datenprodukten zur Verfügung, die neben den spektralen Grenzen der Auswertefenster auch Abschätzungen der Auswirkungen der verschiedenen Fehlerquellen auf die rekonstruierten Spurengasprofile für jede Höhe enthält. Aus diesen Einzeleinträgen kann für jedes beliebige Ensemble von Auswertefenstern gemäß *Gauß*'scher Fehlerrechnung oder dem Formalismus der Gleichung (70) der Gesamtrekonstruktionsfehler für das jeweilige Spurengas abgeschätzt werden. Im Mittelpunkt bei der Auswahl der Auswertefenster stand die Idee, die operationelle Auswertung einfach zu halten, indem Spektralbereiche, in denen Non-LTE Strahlung eine nennenswerte Rolle spielt, zu vermeiden. Zu diesem Zweck wurden im Rahmen einer internationalen Kooperation für typische atmosphärische Situationen Höhenprofile der Vibrationstemperaturen aller relevanten Banden der Hauptgase bereitgestellt, und entsprechende Strahldichtespektren berechnet. Aus der Differenz zwischen reinen LTE Spektren und Spektren mit Non-LTE Beiträgen konnte der durch Vernachlässigung der Non-LTE-Strahlung entstehende Rekonstruktionsfehler quantifiziert werden, beziehungsweise die Auswertefenster derart optimiert werden, dass die Vernachlässigung gerechtfertigt ist [247][246][65][243][244]. Aus der Datenbank der Auswertefenster wird für jede Horizontsondierungssequenz eine optimierte Auswahl von Auswertefenstern getroffen. Diese Auswahl wird in Form einer so genannten Okkupationsmatrix dargestellt. Es handelt sich hierbei um eine logische Matrix, deren Zeilen die Tangentenhöhen repräsentieren, und deren Spalten die Auswertefenster darstellen. Wenn ein Matrixelement "true" gesetzt ist, heißt das, dass das betreffende Auswertefenster in der jeweiligen Höhe verwendet wird. Der Algorithmus zur Generierung der Okkupationsmatrix [68] wird gefüttert mit der jeweiligen "Korruptionsmatrix"; dies ist eine Matrix, die beschreibt, in welcher Tangentenhöhe in welchem MIPAS-Kanal Spektren vorliegen, bzw. für welche Fälle die Messungen gestört (engl.: *corrupted*, daher der Name der Matrix) sind. Im ersten Schritt werden alle Matrixelemente der Okkupationsmatrix, die einem "corrupted"-Eintrag der Korruptionsmatrix entsprechen, unwiderruflich auf "false" gesetzt. Die Grundidee des Auffüllens der Okkupationsmatrix ist die folgende: Erst wird geprüft, für welche Tangentenhöhe für die aktuelle Okkupationsmatrix der Rekonstruktionsfehler der Targetgröße am größten ist (so genannte "kritische Höhe"). Für diese Höhe wird das Auswertefenster gesucht, dessen zusätzliche Verwendung den Rekonstruktionsfehler am wirksamsten verkleinert. Dieses Auswertefenster wird, von der aktuellen Höhe ausgehend, für den gesamten zusammenhängenden Höhenbereich "true" gesetzt, in dem es noch zu einer Verkleinerung des Rekonstruktionsfehlers beiträgt. Anschließend wird für jede Zeile der Okkupationsmatrix geprüft, ob durch "false" setzen eines Auswertefensters der Rekonstruktionsfehler für die jeweilige Höhe reduziert werden kann. Dann wird für die neue Okkupationsmatrix die kritische Höhe bestimmt, und die Schleife beginnt von vorne, bis entweder keine signifikante Verbesserung des Rekonstruktionsfehlers mehr erzielt werden kann, keine weiteren Auswertefenster mehr zur Verfügung stehen, oder die Anzahl der ausgewählten Auswertefenster den Wert erreicht hat, den der Auswerteprozessor gerade noch handhaben kann. Um zu einer praktikablen Auswahl von Auswertefenstern zu kommen, können Fenster, die mit geringerem Rechenaufwand bei der Auswertung verbunden sind, bevorzugt werden.

4.8.3.3 Erste Erfahrungen mit dem MIPAS Online-Prozessor

Zahlreicher Testrechnungen mit dem Prototyp des MIPAS Online-Prozessors, deren Ergebnisse inzwischen zumeist im Rahmen der Treffen der MIPAS *Scientific Advisory Group*

präsentiert wurden, erlauben die folgende Zwischenbilanz: Die grundsätzliche Funktionalität des Prozesses ist gewährleistet; einige Details verdienen jedoch Beachtung:

- Instabilitäten der Lösung als Folge der unbekanntenen Verteilung der atmosphärischen Zustandsparameter oberhalb der höchsten Tangentenhöhe in Verbindung mit einem Stufenmodell (Kapitel 3.3.2.4.1) traten tatsächlich auf und äußerten sich bisweilen in stark oszillierenden Höhenprofilen der rekonstruierten Zustandsparameter. Oft sind diese Probleme nicht offensichtlich geworden, weil die Testfälle derart konstruiert waren, dass der Startwert der Iteration mit dem Referenzprofil bezüglich der Gradienten konsistent war: Das Startprofil war meist gleich dem Referenzprofil, oder eine Skalierung davon. Als später bei allgemeineren Tests die inhärente Instabilität offensichtlich wurde, begegnete man diesem Problem durch den nachträglichen Einbau eines optional anzuwendenden Regularisierungsverfahrens.
- Bei dem Regularisierungsverfahren hat man sich für den Glättungsoperator nach *Tikhonov* (Gleichung 34) entschieden. Bei der Implementierung wurde jedoch an Stelle der richtigen Formulierung entsprechend Gleichung (29) der Term $\gamma \mathbf{B}^T \mathbf{B} \mathbf{x}_i$ unterschlagen, und der Regularisierungsoperator nur innerhalb der zu invertierenden Klammer angewendet (Gleichung 32). Dies führt im Rahmen der *Newton*'schen Iteration dazu, dass die Nebenbedingung in Laufe der Iteration verschwindet, und die Lösung nicht zur erwünschten regularisierten Lösung, sondern zur unerwünschten weil instabilen exakten Lösung konvergiert³ [327]. Die gewählte Implementierung ist eher eine Iterationsdämpfung ähnlich dem Verfahren von *Levenberg* und *Marquardt* (Gleichung 26), mit regularisierender Wirkung, sofern nicht vollständig ausiteriert wird.
- Die Eigenschaft der *global-fit*-Methode, bei vorhandenen Unsicherheiten konstant gehaltener Parameter eine Fehlerfortpflanzung bei den Targetgrößen von unten nach oben zuzulassen, wurde bestätigt. Aufgrund diesbezüglicher Probleme wird diskutiert, den Auswertebereich nach unten hin bis etwa 13 km zu begrenzen. Messungen im wissenschaftlich besonders interessanten Übergangsbereich zwischen Troposphäre und Stratosphäre würden dadurch operationell nicht ausgewertet werden.

4.8.4 Der IMK-Prozessor zur MIPAS-Datenauswertung

Die operationelle Datenauswertung der ESA wird nur Höhenprofile von Druck, Temperatur, H₂O, O₃, HNO₃, CH₄, N₂O und NO₂ als *online*- und *offline*-Datenprodukte liefern. Im Gegensatz dazu ist es am IMK geplant, ohne den Anspruch der vollständigen räumlichen und zeitlichen Überdeckung, die gemessenen Spektren für alle relevanten Spurengase (O₃, H₂O, CH₄, N₂O, HNO₃, NO, NO₂, ClONO₂, N₂O₅, HOCl, CFC-11, CFC-12, HCFC-22, CCl₄, ClO, CF₄, SF₆, CO, OCS, NH₃, HCN, C₂H₂, or C₂H₆, eventuell auch CFC-113, HCFC-123, HCFC-141b, und HCFC-142b und andere) für typische wissenschaftlich interessante Zeiträume und Regionen auszuwerten. Zu diesem Zweck wurde am IMK ein eigener MIPAS-Datenprozessor entwickelt. Dessen grundsätzliche Strategie zur Lösung des Rekonstruktions-

³Dies ist leicht zu sehen: Der Ausdruck $\mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} (\mathbf{y}_{\text{Messung}} - \mathbf{y}_i)$ geht bei Konvergenz, also wenn sich $\mathbf{y}_{\text{Messung}}$ und \mathbf{y}_i einander annähern, gegen Null, und der Term $\gamma \mathbf{B}^T \mathbf{B}$ in der zu invertierenden Klammer wird damit wirkungslos.

problems wurde vom Deutschen Fernerkundungsdatenzentrum (DFD) am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrtangelegenheiten (DLR) für deren *offline*-Datenprozessor übernommen.

Bei der Konzeption und Entwicklung der Auswertestrategie und -werkzeuge wurde bestmöglich auf die mit den in den vorhergehenden Kapiteln diskutierten Experimenten gewonnene Erfahrung zurückgegriffen, und die bewährten Methoden weiterentwickelt. Bei der Kodierung des Prozessors wurde auf größtmögliche Flexibilität geachtet, sowohl um auf Grund künftiger Erfahrung möglicherweise geänderte Auswertestrategien möglichst unkompliziert umsetzen zu können, als auch um die Anwendbarkeit des Prozessors auch auf andere Experimente außer MIPAS zu gewährleisten [173]. Im Folgenden werden die wesentlichen Bausteine unseres Prozessors beschrieben.

4.8.4.1 Das Vorwärtsmodell

Das am IMK entwickelte Strahlungsübertragungsmodell KOPRA [363][235][207] benötigt bei stark erweitertem Leistungsumfang gegenüber dem OFM erstaunlich kurze Rechenzeiten. Daher ist es für die Anwendung im Rahmen der Auswertung von Satellitendaten geeignet und ist der zentrale Baustein unseres Prozessors. Die Vorteile von KOPRA gegenüber dem OFM umfassen:

- Horizontalgradienten atmosphärischer Zustandsparameter können berücksichtigt werden [363]. Alternativ dazu unterstützt das Programm auch Strahlungsübertragungsrechnungen auf Basis 3-dimensionalen Verteilungen der Zustandsparameter.
- Effekte der Kopplung von Übergängen können berücksichtigt werden [145][156].
- Non-LTE-Strahlung kann berücksichtigt werden (siehe Kapitel 2.3.4, Gl. 15).
- Die Refraktionsberechnung kann auf eine ellipsoidförmige Erde angewendet werden [189].
- Es wird die Berechnung von pseudokontinuierlicher Strahlung schwerer Moleküle unterstützt (siehe Kapitel 2.3.7.3).
- Die individuelle Behandlung verschiedener Isotopomere eines Gases wird unterstützt.
- Es ist eine flexible Schnittstelle gegeben, die Kompatibilität sowohl zu Schicht- wie auch zu Stufenmodellen unterstützt (siehe Kapitel 3.3.2.4.1).
- Absorptionskoeffizienten werden mittels optimierter Numerik berechnet, was bei gleicher Rechenzeit eine verbesserte Genauigkeit erlaubt [232][235][234].
- Die Entscheidung, welche Übergänge für das zu berechnende Spektrum wichtig sind, wird automatisch für den aktuellen Fall getroffen.
- Einfachstreuung kann in der Strahlungsübertragung berücksichtigt werden.
- Der Benutzer kann über entsprechende Steuerparameter Genauigkeit und Effizienz gegeneinander abstimmen [207].

4.8.4.2 Die Auswertestrategie

Als erster Schritt in der Folge der *level-2* Auswerteoperationen erfolgt, wie auch beim *online*-Prozessor, die Rekonstruktion der Profile von Druck und Temperatur, sowie die Korrektur des Elevationswinkels der Sichtlinie. Danach werden die Profile der Spurengase rekonstruiert. Unser Prozessor unterstützt die sequenzielle und die simultane Auswertung verschiedener Gase. Hier wird man Gase, die gut separierbare Signaturen aufweisen, zuerst auswerten, und hierfür optimierte Auswertefenster verwenden [117], da in diesen Fällen wenig Vorwissen über die Konzentrationen anderer Gase notwendig ist. Die aufwändigere simultane Auswertung bleibt Gasen vorbehalten, die keine gut separierten Signaturen aufweisen und bei denen interferierende Gase nicht vorab an Hand gut separierbarer Signaturen ausgewertet werden können.

Zur Darstellung aller Höhenprofile von atmosphärischen Zustandsgrößen verwenden wir ein festes Höhengitter, das von der aktuellen Lage der Tangentenhöhen unabhängig ist. Grund dafür ist, dass sich die Tangentenhöhen im Laufe der Anpassung der Elevationswinkel von Iterationsschritt zu Iterationsschritt ändern. Würde man das Höhengitter, auf dem die atmosphärische Zustandsgrößen rekonstruiert werden sollen, an die aktuellen Tangentenhöhen koppeln, würden sich dadurch die Basisvektoren des Parameterraumes von Iterationsschritt zu Iterationsschritt ändern: Sobald sich aufgrund der Sichtlinienkorrektur die Tangentenhöhe ändert, müsste das Temperaturprofil an anderen Höhenstützstellen dargestellt werden. Da dies die Konvergenz beeinträchtigt, haben wir uns, anders als früher üblich, für ein festes Koordinatensystem entschieden, das von den aktuellen Tangentenhöhen unabhängig ist.

Wenn eine Tangentenhöhe allerdings zwischen zwei Stufen im Modell fällt, bewirkt dies eine Verschlechterung der erreichbaren Höhengitterweite der rekonstruierten Profile. Aus diesem Grund fiel die Entscheidung für ein Höhengitter, das deutlich feiner ist als der typische Vertikalabstand zwischen je zwei Tangentenhöhen (1 km Gitterweite gegenüber 3 km Tangentenhöhenvertikalabstand). Damit wird aber die Anzahl der zu rekonstruierenden Parameter so groß, dass Regularisierung (siehe Gleichung 29 und folgende) erforderlich wird, denn die Darstellung der Höhenprofile erfolgt damit auf einem feineren Höhengitter, als der Höhengitterweite der Messung entspricht. Die Regularisierung impliziert, dass die komplette *Jacobi*-Matrix im Sinne von *global fit* in die Lösung einfließt. Damit steht auch die komplette analytische Diagnostik zur Verfügung (siehe Kapitel 3.2), die für die wissenschaftliche Datenprozessierung noch wichtiger ist, als für die operationelle. Wenn aber ohnehin reguliert wird, kann man die typischen Nachteile, die mit einem Schichtenmodell (siehe Kapitel 3.3.2.4.1) verbunden sind (unstetige Vertikalprofile) vermeiden, da im Falle von Regularisierung auch ein Stufenmodell stabile Ergebnisse liefert. Unser selbstkonsistentes Konzept beruht also auf der Rekonstruktion in einem feinmaschigen tangentenhöhenunabhängigen Stufenmodell [86].

Bei der Wahl des Regularisierungsverfahrens muss unterschieden werden, ob *a priori* Information aus unabhängiger Quelle vorliegt, oder ob nur klimatologisches Vorwissen über die Rekonstruktionsparameter zur Verfügung steht. Zwar empfiehlt *Rodgers* [327] die Verwendung klimatologischen *a priori* Wissens als "virtuelle Messung" in Gleichungen (36), (37), oder (38) (*optimal estimation*), setzt aber dabei voraus, dass die aktuelle Messung zur gleichen statistischen Gesamtheit gehört wie die Klimatologie. Dies birgt aber die Gefahr, dass be-

sondere Werte der zu rekonstruierenden Parameter, deren Existenz bis dato unbekannt war, und die das erste Mal auftreten, wegregularisiert werden. So war das antarktische Ozonloch schon lange in Satellitendaten sichtbar, bevor es endlich entdeckt wurde, da die betreffenden Ergebnisse wegen Inkonsistenz mit dem *a priori* Wissen als fehlerhaft eingestuft und nicht weiter beachtet worden sind⁴ [251]. Da MIPAS jedoch auch bisher unbekannte Phänomene zu entdecken in der Lage sein soll, die gelegentlich gerade dann auftreten, wenn man am wenigsten damit rechnet [194], stehen wir der *optimal-estimation*-Methode in solchen Fällen skeptisch gegenüber und favorisieren stattdessen eine Regularisierungsstrategie, die das Ergebnis nur bezüglich ausgewählter Eigenschaften, nicht aber bezüglich den Werten ihrer Komponenten nach an das Vorwissen anbindet. Der Regularisierungsoperator nach *Tikhonov* (Gleichung 34) erfüllt diese Bedingung. Hier wird nicht angenommen, dass die neue Messung Teil des klimatologischen Ensembles ist, aus dem die *a-priori*-Information stammt, sondern nur, dass die neue Messung Charakteristika, zum Beispiel Glattheit eines Vertikalprofils, mit dem klimatologischen Ensemble gemeinsam hat. Für Größen, für die tatsächlich unabhängige Messungen vorliegen, wird dagegen *optimal estimation* seinem Namen gerecht und führt zur optimalen Lösung.

Steck hat auf unsere Anregung hin im Rahmen seiner Dissertation [350] nachgewiesen, dass die beiden Verfahren *optimal estimation* und *Tikhonov* formal quasi äquivalent sind, und hat gezeigt, dass die inverse Parameterkovarianzmatrix S_z^{-1} im *optimal-estimation*-Ansatz (Gleichung 36, 37, oder 38) näherungsweise in den *Tikhonov*-Glättungsoperator $\gamma L_1^T L_1$ überführt werden kann. Diese formale Äquivalenz kann genutzt werden, wenn gleichzeitig in einem Rekonstruktionsschritt ein Teil der Parameter gemäß *optimal estimation*, und ein anderer Teil mit dem *Tikhonov*-Glättungsoperator regularisiert werden soll [354].

Bezüglich der Auswertefenster und der Generierung der Okkupationsmatrizen soll hier auf den gleichen Ansatz zurückgegriffen werden, den wir bereits für den *online*-Prozessor vorgeschlagen haben (Kapitel 4.8.3.2).

Die Prozessorimplementierung lässt zu, die Rekonstruktionsszenarien frei zu definieren bezüglich der Position in der Auswertesequenz, der Rekonstruktionsparameter, und der Regularisierungsparameter. So ist der qualifizierte Benutzer in der Lage, auf unvorhergesehene Probleme flexibel zu reagieren.

4.8.4.3 Die Rekonstruktion des Temperaturprofils, des Druckprofils, und der Sichtlinienkorrektur

Entsprechend unserer allgemeinen Strategie werden die Profile von Druck und Temperatur auf einem tangentialhöhenunabhängigen Höhengitter mit 1 km Gitterpunktstand dargestellt. Für die Rekonstruktion des Temperaturprofils wird zur Regularisierung nur ein Glättungsoperator, jedoch keine Anbindung der Ergebnisse an die *a priori* Temperaturen im Sinne von *optimal estimation* verwendet. Im Gegensatz dazu werden die Elevationswinkel gemäß *optimal estimation* bestimmt, da hierüber unabhängige Messungen verfügbar sind: Als

⁴In diesem viel zitierten Beispiel wurde allerdings das *a priori* Wissen nicht über die *optimal-estimation*-Methode in die Lösung des Inversionsproblems hineingetragen, sondern der Vergleich der Ergebnisse mit den *a priori* Annahmen erfolgte nach der Lösung des Rekonstruktionsproblems.

a priori Information wird die *ESA engineering* Information verwendet, die aus Sternkammermessungen stammt. Der Druck wird — mit optionalen nicht hydrostatischen Korrekturen — ausgehend von einem Druck-Höhe-Temperatur-Wertetripel aus externer Quelle hydrostatisch für das aktuelle Temperaturprofil nachgeführt, ist also keine unabhängige zu rekonstruierende Größe. Weitere anzupassende Größen sind Horizontalgradienten der Temperatur, Kontinuumsstrahlung, und eine Nulllinienkalibrierungskorrektur der Strahldichtespektren.

Um ein ausreichend determiniertes Inversionsproblem zu definieren, müssen auch mindestens zwei Signaturen unterschiedlicher Temperaturabhängigkeit oder unterschiedlicher Opazität simultan ausgewertet werden [1][229][362][61]. Alle unsere Arbeiten zu dieser Problematik [82][78][61][79][80][65][76] basieren auf dieser Idee und tragen der Tatsache Rechnung, dass die Auswahl der zur Auswertung herangezogenen Auswertefenster von entscheidender Bedeutung ist. Wir selektieren die optimalen Auswertefenster, indem wir den kombinierten Fehler

$$\Delta_{T,\alpha} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_T}{w_T}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_\alpha}{w_\alpha}\right)^2} \quad (92)$$

minimieren, wobei σ_T und σ_α die Unsicherheiten der Temperatur beziehungsweise des Elevationswinkels in Abhängigkeit von der Auswahl der Auswertefenster sind, und w_T und w_α die Genauigkeitsanforderungen, mit denen die aktuellen Unsicherheiten invers gewichtet werden. Dieses Verfahren berücksichtigt implizit die Notwendigkeit spektraler Signaturen unterschiedlicher Temperaturabhängigkeit oder unterschiedlicher Opazität.

Die Elevation des Sehstrahls wird durch eine auf der ENVISAT-Plattform befindliche Sternkamera gemessen. Diese *a priori* Information über die Sichtlinie ist jedoch, wie auf Seite 114 beschrieben, mit Unsicherheiten behaftet: Um diese *a priori* Information dem Rekonstruktionschema zugänglich zu machen, wird die Kovarianzmatrix des Elevationsfehlers benötigt. In einer ersten Version des Prozessorkonzeptes wurden die Anpassungsparameter entsprechend den Elevations-Spezifikationen gewählt: Eine Größe beschreibt die absolute Elevation der gesamten Horizontsondierungssequenz, und weitere Größen beschreiben die relativen Vertikalabstände benachbarter Tangentenhöhen zueinander. In diesem Fall ist die Elevations-Kovarianzmatrix diagonal, entsprechend den angegebenen Unsicherheiten; allerdings ist eine entsprechende Koordiantentransformation zwischen den Rekonstruktionsparametern und den Vorwärtsmodellparametern nötig, denn letztere müssen die absoluten Elevationen jedes einzelnen Sehstrahls sein. In späteren Versionen des Prozessorkonzeptes wird diese Koordiantentransformation während der Prozessierung vermieden, indem sie direkt auf die Kovarianzmatrix angewendet wird: Die von der ESA angegebenen Unsicherheiten werden in Unsicherheiten jedes einzelnen Sehstrahls umgerechnet. Die Rekonstruktionsparameter sind dann direkt die in der Vorwärtsrechnung benötigten absoluten Elevationen.

Aus *ESA engineering* Information sind die folgenden Unsicherheiten für das Pointing gegeben (die auf Tangentenhöhen bezogenen Größen sind noch in Elevationswinkel umzurechnen; der Anschaulichkeit halber verwenden wir hier weiterhin die auf Tangentenhöhen bezogenen Größen):

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha_{abs}}^2 &\hat{=} (900 \text{ m})^2 \\ \sigma_{\alpha_{rel}}^2 &\hat{=} (150 \text{ m})^2 \end{aligned}$$

Hierbei sind $\sigma_{\alpha_{abs}}$ die absolute Unsicherheit der Elevation, und $\sigma_{\alpha_{rel}}$ die Unsicherheit der relativen Elevation zwischen zwei benachbarten Tangentenhöhen.⁵ Die folgende, von *Ressel* (Privatmitteilung, März 1999) formulierte Koordinatentransformation überträgt die von der ESA gegebenen Spezifikationen in den von uns gewählten Parameterraum:

Mit

$$\alpha(n_{max}) = \alpha_{a\ priori}(n_{max}) + \Delta\alpha_{abs}, \quad (93)$$

wobei $\Delta\alpha_{abs}$ der — statistisch durch $\sigma_{\alpha_{abs}}$ beschriebene — absolute Tangentenhöhenfehler der Horizontsondierungssequenz als Ganzes ist, und

$$\alpha_{rel}(n) = \alpha(n+1) - \alpha(n). \quad (94)$$

Für $1 \leq n \leq n_{max}-1$ ergibt sich folgende Transformation:

$$\begin{pmatrix} \alpha_{rel}(1) \\ \alpha_{rel}(2) \\ \vdots \\ \alpha_{rel}(n_{max}-1) \\ \alpha_{abs} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 0 \\ & & \ddots & \\ & & & -1 & 1 \\ 0 & & & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha(1) \\ \alpha(2) \\ \vdots \\ \alpha(n_{max}-1) \\ \alpha(n_{max}) \end{pmatrix} \quad (95)$$

oder in anderer Nomenklatur

$$\mathbf{z}_{rel} = \mathbf{U}\mathbf{z}_{\alpha} \quad (96)$$

Daraus ergibt sich für die Unsicherheiten:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{\alpha_{rel}(1)} \\ \sigma_{\alpha_{rel}(2)} \\ \vdots \\ \sigma_{\alpha_{rel}(n_{max}-1)} \\ \sigma_{\alpha_{abs}} \end{pmatrix} = \mathbf{U}\mathbf{S}_{\alpha}\mathbf{U}^T. \quad (97)$$

Damit ergibt sich für die Kovarianzmatrix der Tangentenhöhen:

$$\mathbf{S}_{\alpha} = \mathbf{U}^{-1}\mathbf{S}_{\alpha_{ESA}}(\mathbf{U}^{-1})^T \quad (98)$$

mit

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_{\alpha_{ESA}}(i \neq j) &= 0; \\ \mathbf{S}_{\alpha_{ESA}}(j, j) &= \sigma_{\alpha_{rel}}^2 \hat{=} (150 \text{ m})^2; \text{ für } j < j_{max} \\ \mathbf{S}_{\alpha_{ESA}}(j_{max}, j_{max}) &= \sigma_{\alpha_{abs}}^2 \hat{=} (900 \text{ m})^2. \end{aligned}$$

Der Druck soll nicht als unabhängige zu rekonstruierende Größe gehandhabt werden, sondern hydrostatisch, ausgehend von einem (Höhe, Druck, Temperatur)–Wertetripel aus externer

⁵Da die ESA-Spezifikation (absolut 1,8 km, *top-to-bottom* 0,9 km, benachbarte Spektren 0,3 km, 95%–*confidence limit*) keiner *Gauß*-Verteilung gehorcht, lassen sich Inkonsistenzen nicht ganz vermeiden

Quelle für die aktuell rekonstruierten Temperaturen berechnet werden. Lediglich eine nicht-hydrostatische Korrektur soll optional, mit starker hydrostatischer Nebenbedingung mittels der *optimal-estimation*-Methode rekonstruiert werden.

Durch das hydrostatische Nachführen des Druckprofils zwischen zwei aufeinander folgenden Iterationen wirkt sich die Temperatur auch mittelbar auf das Spektrum aus. Dieser Beitrag ist in der partiellen Ableitung $\partial y / \partial T$ nicht enthalten, sondern muss, soll er berücksichtigt werden, gesondert berechnet werden (Privatmitteilung *Schreier* und *Schimpf*, 1999):

$$\frac{dy}{dT} = \frac{\partial y}{\partial T} + \sum_j \frac{\partial y}{\partial p_j} \cdot \frac{\partial p_j}{\partial T}. \quad (99)$$

Diese Nachdifferentiation ist jedoch rechenaufwändig, so dass es ökonomischer erscheint, darauf zu verzichten, und stattdessen wenige zusätzliche Iterationsschritte in Kauf zu nehmen, die sich durch schlechtere Konvergenz aufgrund ungenauerer Temperaturableitungen ergeben.

Simultan zur Rekonstruktion des Temperaturprofils und der Korrektur der Elevationswinkel werden auch die Extinktionskoeffizienten einer empirisch zu bestimmenden Kontinuumsstrahlung dargestellt. Aufgabe dieses empirischen Kontinuums ist, alle Kontinuumsbeiträge verschiedener Ursachen, die in der Regel nur ungenau kausal zu modellieren sind, zu kompensieren, um zu verhindern, dass falsch angenommene oder modellierte Kontinua Folgefehler für die rekonstruierten Spurengasprofile bewirken. Da alle bekannten Kontinua nur unterhalb von 30 km Höhe relevant sind, wird der Wert des empirischen Kontinuums oberhalb auf Null gesetzt. Darüber wird stattdessen eine höhenunabhängige Nulllinienkalibrationskorrektur rekonstruiert. Sowohl die Nulllinienkalibrationskorrektur als auch das empirische Kontinuum sind, im Gegensatz zu den atmosphärischen Zustandsgrößen, auswertefensterabhängige Größen. Dies bedeutet, dass um so mehr Größen zu rekonstruieren sind, je mehr Auswertefenster verwendet werden.

Weitere zu rekonstruierende Parameter sind Horizontalgradienten der Spurengase. Für deren Darstellung ist ein gröberes Höhengitter vorgesehen, dessen Gitterweite noch optimiert werden muss. Über die Horizontalgradienten wird für die *key species* aus dem *online*-Datenprodukt unabhängige Information vorliegen. Über zentrierte Differenzenquotienten können diese Gradienten einfach ermittelt werden. Da dabei keine Information aus dem gerade auszuwertenden Spektrum einfließt, kann diese Information als unabhängige Information aus einer externen Messung behandelt werden, und die Anwendung der *optimal-estimation*-Methode ist zulässig. Wenn die Messung selbst kaum Information über die Gradienten enthält, kann so stark regularisiert werden, dass die jeweiligen Werte beim Startwert festgehalten werden. Dann wird gegenüber dem *online*-Produkt immerhin eine Verbesserung des Ergebnisses durch Berücksichtigung der Horizontalgradienten in der Vorwärtsrechnung erreicht, selbst wenn diese nicht aus der aktuellen Messung rekonstruiert werden.

Ein Anwendungsbeispiel für die simultane Rekonstruktion der Messgeometrie und des Temperaturprofils ist in Kapitel 4.8.5 dargestellt.

4.8.4.4 Die Rekonstruktion der Spurengasprofile

Wenn Temperatur- und Druckprofil, sowie die Elevationswinkel bekannt sind, können die Mischungsverhältnisse der Spurengase rekonstruiert werden. Wann immer möglich soll die Auswertung der Spurengase entkoppelt (sequenziell oder parallel) erfolgen, d.h. die simultane gekoppelte Rekonstruktion mehrere Spurengasprofile in einem Rekonstruktionsschritt soll vermieden werden, da die involvierten Matrizen sonst unhandlich groß werden.

Wie das Temperaturprofil wird das zu rekonstruierende Profil des Spurengases in einem tangentialhöhenunabhängigen Höhengitter mit 1 km Gitterpunktabstand als Volumenmischungsverhältnis dargestellt. Neben den Mischungsverhältnissen werden die Extinktionskoeffizienten der im vorigen Abschnitt diskutierten Kontinuumsstrahlung, die Nulllinienkalibrationskorrektur, sowie optional die Horizontalgradienten der Mischungsverhältnisse rekonstruiert.

Zur Regularisierung unterstützt unser Prozessor die Verwendung beliebiger Nebenbedingungen, sofern diese in Form einer $n_{max} \times n_{max}$ Matrix formuliert werden können. Da für die meisten Spurengase jedoch nur klimatologische *a priori* Information vorliegt, wird in der Regel der Glättungsoperator nach *Tikhonov* verwendet werden. Zusätzlich zur Regularisierung mit dem *Tikhonov* Glättungsoperator erster Ordnung (Gleichung 34) wird auch der *Tikhonov*-Glättungsoperator zweiter Ordnung (Gleichung 35) unterstützt. Auch eine Mischanwendung beider Operatoren ist vorgesehen. Da sich die Frage, ob günstiger gegen das Startprofil oder gegen ein höhenkonstantes Profil geglättet wird, nicht allgemein gültig lösen lässt, ist eine gemischte Form vorgesehen der Art:

$$\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_i + (\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_i + \gamma \mathbf{B}^T \mathbf{B})^{-1} (\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_y^{-1} (\mathbf{y}_{mess} - \mathbf{y}(\mathbf{x}_i)) - \gamma \mathbf{B}^T \mathbf{B} (\mathbf{x}_i - \beta \mathbf{x}_0)). \quad (100)$$

Durch Variation von β ist der stufenlose Übergang zwischen beiden Varianten möglich. Weiterhin bewährt es sich, die *Tikhonov*-Regularisierung höhenabhängig zu spezifizieren. Dies wird realisiert durch Verwendung vektorieller anstatt skalarer Parameter β und γ . Nur wenn in Ausnahmefällen unabhängige zeit- und ortsgleiche Messungen der gesuchten Größen vorliegen, wird *optimal estimation* verwendet werden.

Klimatologische Vertikalprofile, die als Schätzwert für die Inversion verwendet werden, sind in einer Datenbank abgelegt. Da das Ergebnis einer Inversionsrechnung insbesondere bei Verwendung von Nebenbedingungen um so besser ist, je besser das Startprofil ist, werden die klimatologischen Profile bezüglich Vertikalbewegungen von Luftmassen korrigiert. Dies geschieht durch Anwendung des *subsidence parameters* (Gleichung 69), der aus N_2O und CH_4 Profilen des *offline*-Datenprodukts für den aktuellen Fall ermittelt und auf die klimatologischen Profile der anderen Gase angewendet wird.

Mit dem IMK-Prozessor sollen auch Spurengase ausgewertet werden, deren Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze von MIPAS liegen. Um signifikante Ergebnisse zu erhalten, muss über eine entsprechend große Zahl von Beobachtungen gemittelt werden (siehe Kapitel 3.4). Um die Statistik nicht zu verfälschen, müssen in solchen Fällen die Rekonstruktionswerkzeuge — also sowohl das Inversionsprogramm wie auch das Strahlungsübertragungsmodell — in der Lage sein, auch mit negativen Mischungsverhältnissen von Spurengasen umzugehen. Wenn ein Gas in der Atmosphäre nicht vorhanden ist, und die spektralen Mes-

sungen an den für dieses Gas relevanten Stützstellen mit gleicher Wahrscheinlichkeit mit positivem oder negativem Fehler behaftet sind, sind entsprechend positive und negative Spurengasmischungsergebnisse als Ergebnis zu erwarten. Während die negativen Einzelergebnisse physikalisch unsinnig sind, sollte der Mittelwert der Stichprobe Null ergeben. Hätte man im Inversionswerkzeug eine Vorrichtung, die negative Mischungsverhältnisse verhindert, erhielte man zwar physikalisch sinnvollere Einzelergebnisse; der Mittelwert wäre jedoch systematisch zu positiven Mischungsverhältnissen hin verschoben, und würde die Existenz eines Gases vortäuschen, das in Wirklichkeit in der Atmosphäre nicht vorhanden ist. Aus dem gleichen Grund, um Artefakte bei der statistischen Weiterverwendung der Ergebnisse zu vermeiden, ist an Stelle der verbreiteten Rekonstruktion des Logarithmus des Mischungsverhältnisses, der immer positive Mischungsverhältnisse garantiert, in unserem Prozessor die direkte lineare Rekonstruktion der Mischungsverhältnisse vorgesehen (siehe Kapitel 3.3.2.3). Da jedoch dem Betrage nach zu große negative Mischungsverhältnisse von einem Strahlungsübertragungsmodell nicht richtig verarbeitet werden können, und die stark nichtlineare Abhängigkeit der Strahldichte von negativen Mischungsverhältnissen zur Divergenz der Iterationsgleichung der Art nach Gleichung (25) führt, ist ein Pfadbegrenzer notwendig, der verhindert, dass Mischungsverhältnisse während der Iteration zu weit in den negativen Bereich springen können.

Für Spurengase, deren Zustandsverteilungen nicht dem thermodynamischen Gleichgewicht gehorchen, sind Schnittstellen für besondere Auswertansätze vorgesehen: Für diesen Fall hat *Funke* nachgewiesen, dass es vorteilhaft ist, an Stelle der Rekonstruktion atmosphärischer Zustandsparameter (Vibrationstemperaturen der involvierten Übergänge) aus den gemessenen Spektren, diese durch ein eingekoppeltes Modell (z.B. [148]) zu berechnen, dessen unsichere Parameter (Reaktionskonstanten, Initialverteilungen der Zustände etc.) rekonstruiert werden [152][150]. Dieser Ansatz bietet aus rekonstruktionstheoretischer Sicht folgende Vorteile:

- Die Anzahl der zu rekonstruierenden Parameter ist kleiner: Es gibt weniger unsichere Modellparameter als Vibrationstemperaturen; das Problem ist daher besser determiniert.
- Das eingekoppelte Modell wirkt dadurch als physikalisch sinnvolle Regularisierung des Rekonstruktionsproblems. Dieser Ansatz ist daher angemessener als die numerische Regularisierung von z.B. Vertikalprofilen von Vibrationstemperaturen, aus denen dann in einem nachgeschalteten Schritt die Modellparameter berechnet werden können. In letzterem Fall pflanzen sich die Glättungsfehler (Gleichung 53) der Vertikalprofile der Vibrationstemperatur unmittelbar auf die Modellparameter fort.
- Da sich viele der Modellparameter zeitlich nicht ändern, können diese aus beliebig vielen Messungen zu unterschiedlichen atmosphärischen Bedingungen mit verbesserter Signifikanz rekonstruiert werden. Die unterschiedlichen atmosphärischen Bedingungen der jeweiligen Messungen werden vom Modell berücksichtigt. Ein geeigneter Ansatz, zeitlich invariante Parameter aus einer Vielzahl von Messungen zu unterschiedlichen atmosphärischen Bedingungen zu rekonstruieren, ohne den Rechner mit unpraktikabel großen Mengen gemessener Spektren überladen zu müssen, ist die sequenzielle Anwendung der *optimal-estimation*-Methode (Gleichung 37): Aus einer Horizontsondierungssequenz werden die Modellparameter mit vorerst noch großen Rekonstruktionsfehlern bestimmt. Diese Zwischenergebnisse dienen als *a priori* Information für den nächsten

Schritt. Durch Hinzufügen von immer besserer *a priori* Information wird der Rekonstruktionsfehler von Schritt zu Schritt kleiner.

Anwendungsbeispiele des Prozessors auf die Rekonstruktion von Spurengasprofilen werden in Kapitel 4.8.5 diskutiert.

4.8.5 Die Validierung der Prozessoren

Bei der Vielzahl der existierenden MIPAS-Prozessoren — neben den zwei hier beschriebenen betreiben noch etliche europäische Forschungseinrichtungen ihren eigenen wissenschaftlichen MIPAS-Prozessor — ist es nicht verwunderlich, wenn für den gleichen atmosphärischen Parameter am gleichen Ort zur gleichen Zeit aus den MIPAS-Messungen verschiedene Werte rekonstruiert und veröffentlicht werden. Darunter würde jedoch das Vertrauen der wissenschaftlichen Gemeinschaft in die MIPAS-Daten leiden, und jede wissenschaftliche Arbeit, die auf MIPAS-Datenprodukten aus verschiedener Quelle basiert, wäre durch Artefakte aufgrund von Dateninkonsistenzen erschwert. Um derartigen Schwierigkeiten zu begegnen, fördert die *European Commission* ein von uns vorgeschlagenes und koordiniertes Projekt, im Rahmen dessen an einer gründlichen Prozessorvalidierung gearbeitet wird [64].

Neben dem IMK tragen noch *Oxford University*, das *Rutherford Appleton Laboratory* (RAL), das *Deutsche Zentrum für Luft und Raumfahrt* (DLR) und das *Istituto di Ricerca sulle Onde Elettromagnetiche "Nello Carrara"* (IROE) mit einem eigenen Prozessor bei. IROE vertritt hier den *online*-Prozessor, und DLR den *offline*-Prozessor. Grundidee ist hier nicht, die Prozessoren konzeptionell einander anzugleichen, sondern vielmehr, die Verschiedenartigkeit der Methoden beizubehalten und die Charakteristika der Algorithmen besser zu verstehen, geeignete Anwendungsbereiche zu definieren, und eventuelle Fehler zu beheben.

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt stehen noch keine gemessenen Spektren von MIPAS-ENVISAT zur Verfügung. Die Validierung der Prozessoren findet deshalb gegenwärtig schwerpunktmäßig auf Basis synthetischer Daten statt. Die grundsätzliche Funktionalität und Robustheit des IMK-Prozessors sowie einiger weiterer an diesem Validierungsprojekt beteiligten Prozessoren wurde an Hand real gemessener MIPAS-B Daten bestätigt. Die Charakteristik dieses Instruments weicht jedoch so weit von der des MIPAS-ENVISAT ab, dass derartige Tests kaum zu einer quantitativen Validierung der Prozessoren geeignet sind, insbesondere weil bedeutende Prozessierungsparameter für beide Anwendungen unterschiedlich zu setzen sind. Eine Prozessorvalidierung primär auf Basis gemessener atmosphärischer Spektren ist darüberhinaus mit folgendem grundsätzlichen Problem verknüpft: Der Zustand der realen Atmosphäre ist insbesondere bezüglich aller relevanten Spurengasverteilungen nie genau genug bekannt, um die Ergebnisse solcher Prozessortests zweifelsfrei beurteilen zu können: Ein plausibles und mit keiner anderen Messung im Widerspruch stehendes Ergebnis wird akzeptiert werden, auch wenn seine Gültigkeit nicht bewiesen ist. Im Gegensatz dazu ist bei der Verifikation eines Prozessors auf Basis synthetischer Messungen immer der Vergleich mit den Referenzzustandsparametern möglich, auf deren Basis die synthetischen Messungen erzeugt wurden. Um eine aussagekräftige Prozessorvalidierung zu garantieren, müssen derartige Tests realitätsnah durchgeführt werden, das heißt, die simulierten Messungen müssen mit allen in der Realität erwarteten Fehlern überlagert sein, und die Tests

müssen als Blindtests durchgeführt werden, um zu verhindern, dass der Anwender die Prozessierungsparameter so lange nachjustiert, bis das Ergebnis zu den Referenzdaten passt. Da Fehler in den verwendeten Vorwärtsmodellen die Ergebnisse der Prozessorvalidierung beeinflussen würden, müssen diese im Vorfeld gesondert validiert werden. All diese Kriterien werden vom Validierungsprojekt AMIL2DA erfüllt. Hierbei handelt es sich um ein von uns koordiniertes EU-Projekt mit Teilnehmern aus Großbritannien, Spanien, Italien, Frankreich, Finnland und Deutschland.

4.8.5.1 Die Kreuzvalidierung der Vorwärtsmodelle

Als erster Schritt wurde die Kreuzvalidierung der jeweiligen Strahlungsübertragungsmodelle durchgeführt. Es wurde eine Serie von Testfällen definiert, für die die Teilnehmer Strahldichtespektren rechneten. Aus den Diskrepanzen zwischen den Spektren konnten Schlussfolgerungen über die Wichtigkeit verschiedener Modellierungsoptionen (Druckverschiebung, Kopplung von Übergängen, non-LTE) gezogen werden, und verschiedene Fehlfunktionen in den Modellen identifiziert werden. Die Testreihe begann mit einfachen Fällen, die an laborspektroskopische Experimente angelehnt waren: Erst wurde die Transmission einer mit einem Gas gefüllten Küvette bei verschiedenen Drücken und Temperaturen simuliert. Bei den einfachsten Rechnungen beschränkte man sich sogar auf nur eine ausgewählte Spektrallinie. Die Testfälle wurden nun zunehmend komplexer: Erst wurden mehrere Übergänge eines Gases berücksichtigt, danach auch Gasgemische. Später wurden die Programme auf atmosphärische Szenarien angewendet, wobei insbesondere die Modellierung der folgenden Effekte getestet wurde: Modellierung der Strahlungsübertragung durch eine inhomogene Atmosphäre; atmosphärische Refraktion, non-LTE, Kopplung von Übergängen, Kontinuumsmission, die quasikontinuierliche Emission schwerer Moleküle, sowie das Gesichtsfeld des Messgerätes. Das sukzessive Vorgehen von einfachen zu schwierigen Fällen hatte den Vorteil, dass die grundsätzliche Funktionalität und Charakteristik eines Modells bereits verstanden war, wenn Spezialeffekte untersucht wurden. Somit konnten die Ursachen der Abweichungen leichter eingegrenzt und nachgewiesen werden.

Im Folgenden seien zwei Beispiele aus dieser Testsequenz näher diskutiert: In Beispiel 1 wird die Transmission durch eine mit NO ($1,449 \times 10^{18}$ Moleküle/cm²), N₂O ($1,449 \times 10^{21}$ Moleküle/cm²) und O₃ ($2,897 \times 10^{20}$ Moleküle/cm²) sowie einem transparenten "Hintergrundgas" gefüllten Küvette simuliert. Der Druck war 20 hPa, die Temperatur 250 K. Die Spektren wurden für einen Spektralbereich von 1830–1840 cm⁻¹ für ein infinitesimales Gesichtsfeld und ohne Anwendung einer Gerätefunktion berechnet. Grundsätzlich wurde gute Übereinstimmung der berechneten Spektren untereinander festgestellt, während an Hand verschiedener untergeordneter Abweichungen die unterschiedlichen Implementierungsdetails offenbar wurden (Abbildung 26): IMK (KOPRA) berechnet eine höhere Kontinuumsabsorption als OU (RFM), da die Flügel weiter entfernter Linien außerhalb des nominellen Spektralbereichs berücksichtigt werden. IROE2 (OFM) berechnet die spektrale Linienform nur an wenigen Frequenzstützstellen pro Übergang explizit und interpoliert dazwischen linear. Außerdem wird Selbstverbreiterung vernachlässigt. Die Berücksichtigung der Selbstverbreiterung führt zu deutlich verbesserter Übereinstimmung (IROE1). Das RAL-Spektrum gleicht dem OU-Spektrum bis ins kleinste Detail, da beiden das gleiche Programm zur Berechnung der Absorptionskoeffizienten zu Grunde liegt [416]. Die Abweichungen des DLR-Spektrums sind

begründet in der Tatsache dass der Algorithmus von *Hui* und Kollegen [211] an Stelle des Algorithmus von *Humlíček* [212] zur Approximation der *Voigt*-Linienform verwendet wird. Außerdem wird die Temperaturabhängigkeit der Linienintensitäten im DLR-Strahlungsübertragungsprogramm anders modelliert: An Stelle der *Gamache*-Parametrisierung zur Berechnung der Zustandssummen [333] wird hier eine alternative Parametrisierung [283] verwendet.

Im zweiten hier vorgestellten Beispiel wurden atmosphärische Strahldichtespektren verglichen (Abbildung 27). Es wurde die Geometrie der Horizontsondierung angenommen, die Tangentenhöhe betrug 40 km. Die Rechnungen wurden für den Spektralbereich 1215,00–1217,00 cm^{-1} durchgeführt. Die Gase H_2O , CO_2 , O_3 , N_2O , und CH_4 waren zu berücksichtigen. Neben der atmosphärischen Strahlungsübertragung sollte auch die Charakteristik des MIPAS-Gerätes hinsichtlich Gesichtsfeld und Linienform modelliert werden. Es zeigte sich, dass die Spektren sehr sensitiv auf die Diskretisierung der Integration des Strahlungsfeldes über das Gesichtsfeld sind. Eine weitere Quelle für Unterschiede ist auch hier die unterschiedliche Berücksichtigung der Flügel spektral weit entfernter Linien, die zu einer unterschiedlichen Signalstärke des Hintergrundkontinuums führt, insbesondere im Vergleich zwischen IMK (KOPRA) und Oxford (RFM). Durch die Nichtlinearität der Strahlungsübertragungsgleichung wird der Anschein erweckt, dass auch einzelne Spektrallinien im betrachteten Intervall unterschiedlich modelliert werden. Diesbezügliche Residuen sind jedoch ein Sekundäreffekt.

Dieser Modellvergleich auf Basis der hier beschriebenen sowie 27 weiteren Testfällen wird als erfolgreich bewertet, weil er zeigt, dass nach der Identifikation und Korrektur von Kodierungsfehlern in einigen Modellen gute Übereinstimmung hinsichtlich der Modellierung der Strahlungsübertragungsphysik herrscht. Die Relevanz von Effekten wie Non-LTE oder Kopplung von Übergängen wurde nachgewiesen durch Vergleich mit Ergebnissen von Modellen, die diese Effekte nicht enthalten. Abweichungen wurden vor allem durch unterschiedliche Diskretisierung und Interpolationsverfahren im Frequenz- und Ortsraum erklärt. Insbesondere bei der Integration des Strahldichtefeldes über das Gesichtsfeld des Messgerätes wurden solche Effekte bislang unterschätzt. Auch verschiedene Kriterien, welche vom nominellen Spektralbereich weit entfernte Spektrallinien zur Berechnung der Absorptionskoeffizienten beitragen sollen, führten zu Unterschieden in den Spektren.

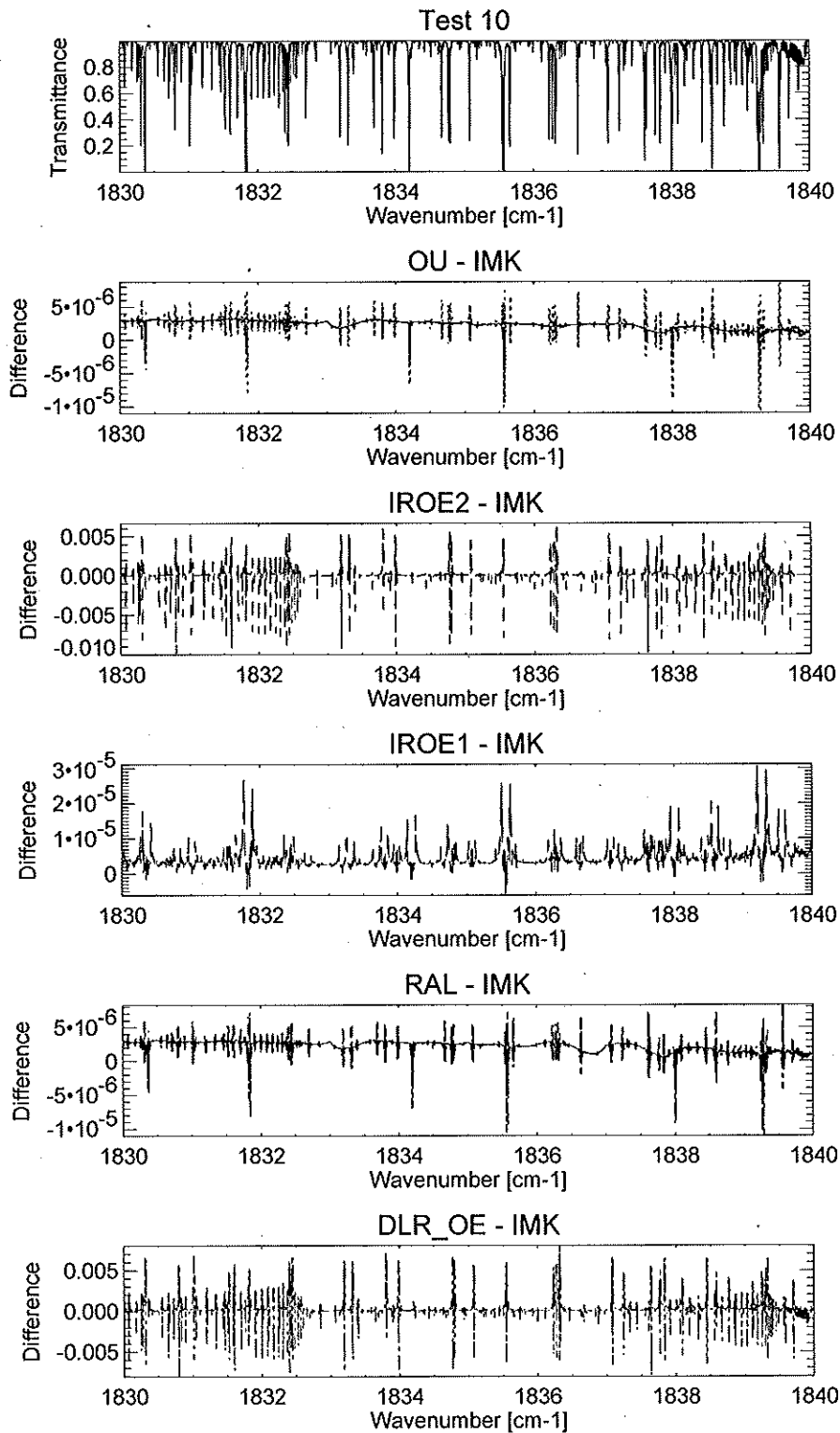


Abbildung 26: Simulierte Kuvettenspektren für ein Gasgemisch im Vergleich. Die durch verschiedene Strahlungsübertragungsmodelle simulierte Transmissionen für ein Gemisch aus NO , N_2O und O_3 weisen im Detail Unterschiede auf, die durch verschiedene Spezifikationen der unterschiedlichen Modelle erklärt werden.

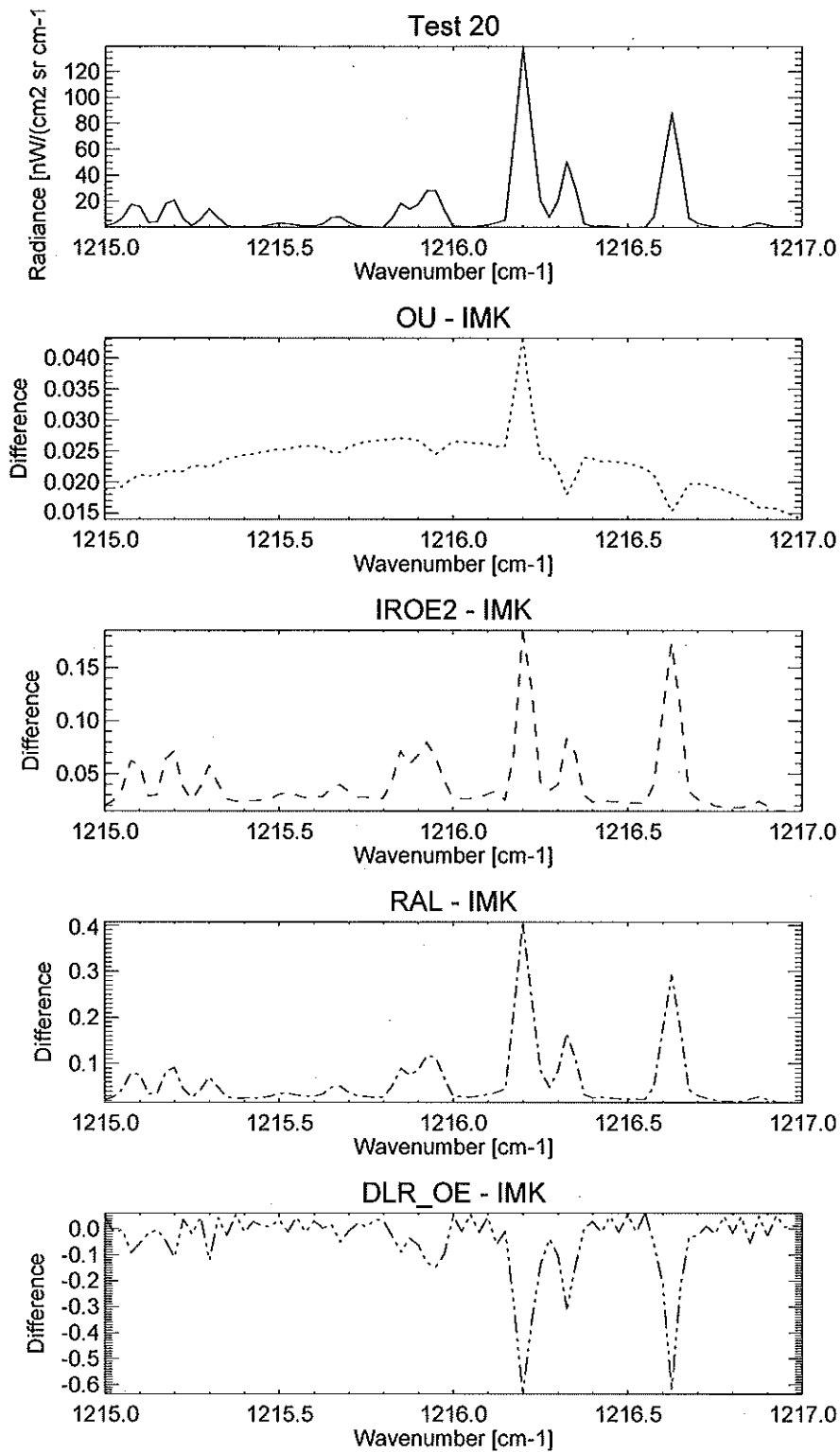


Abbildung 27: Simulierte atmosphärische Spektren im Vergleich. Die durch verschiedene Strahlungsübertragungsmodelle simulierte Strahldichtespektren zeigen Unterschiede, die in erster Linie durch verschiedene Diskretisierungen der Integration des Strahlungsfeldes über das Gesichtsfeld des Instruments verursacht werden.

4.8.5.2 Validierung der Rekonstruktionsprozessoren im Blindtest

Nach erfolgreicher Kreuzvalidierung der Strahlungsübertragungsmodelle wurden synthetische Messungen auf Basis vorerst geheim gehaltener atmosphärischer Zustandsparameter simuliert. Diese synthetischen Messungen, denen künstliches Rauschen entsprechend der MIPAS-Spezifikation sowie ein Nulllinienkalibrationsfehler überlagert wurde, wurden von den Gruppen des Konsortiums mit den verschiedenen Prozessoren in einem Blindtest ausgewertet. Der Vergleich der rekonstruierten atmosphärischen Zustandsparameter mit den synthetischen Spektren zu Grunde liegenden Daten (im Folgenden: Referenzdaten) machte Probleme der jeweiligen vom Konsortium verwendeten Rekonstruktionsstrategien sichtbar. Dieses Rechenexperiment unterscheidet sich grundlegend von den häufig durchgeführten Sensitivitätsstudien, bei denen nur für die Targetgröße ein vom Referenzprofil abweichendes Startprofil verwendet wird, denn hier waren die Konzentrationen sämtlicher Spurengase, alle Vibrationstemperaturen, sowie die verwendete Datenbank der spektroskopischen Parameter unbekannt. Es war nur bekannt, dass es sich um eine "Messung" in 80° Nord am 80. Tag des Jahres handelt. In diesem Sinne war ein umfassender Test der Robustheit der Rekonstruktionsstrategien gewährleistet. Die simulierten Messungen wurden am IAA durch *Funke* und *Martín-Torres* generiert; die Rekonstruktionsrechnungen mit dem IMK-Prozessor haben *Steck* und *Linden* durchgeführt.

Für einen ersten Vergleich wurden die Spurengase O_3 , H_2O , HNO_3 , CH_4 , N_2O und NO_2 ausgewählt. Es wurde mit zwei Testserien gearbeitet, einer, bei der die Beobachtungsgeometrie und das Temperaturprofil genau bekannt waren (Testserie 1), und eine zweite, bei der diese Größen aus den Spektren zu rekonstruieren waren⁶ (Testserie 2). Bei der Generierung der synthetischen Messungen wurde Non-LTE berücksichtigt und eine vulkanische Aerosolschicht angenommen. Zwar hat der Test etwas von seiner Rigorosität eingebüßt, da im ersten Durchgang fehlerhafte simulierte Messungen verwendet wurden (unrealistische Vibrationstemperaturen für N_2O , sowie synthetisches Rauschen der falschen spektralen Auflösung), und der zweite Durchgang auf Basis berichtigter synthetischer Messspektren erst durchgeführt wurde, nachdem die angenommenen atmosphärischen Zustandsparameter bereits offengelegt waren. Dennoch waren beide Teile des Tests sehr aufschlussreich.

Im Folgenden werden nur die mit dem IMK-Prozessor erzielten Ergebnisse diskutiert. Die verwendete Strategie war eine weitgehend sequentielle Auswertung der verschiedenen Spurengase in der folgenden Reihenfolge: O_3 , H_2O , HNO_3 , CH_4 , N_2O , und zuletzt NO_2 . Die Rekonstruktion des Temperaturprofils und der Tangentenhöhenkorrekturen war den Auswertungen der Gase in Testserie 2 vorgeschaltet. Die nachfolgend diskutierten Ergebnisse der Spurengase beziehen sich auf Testserie 1. Die zur Lösung des Rekonstruktionsproblems durchgeführten Strahlungsübertragungsrechnungen wurden unter Annahme von LTE-Bedingungen gerechnet. Allfällige Non-LTE Effekte sollten innerhalb der hier verwendeten Strategie durch die Auswahl non-LTE-unempfindlicher Auswertefenster umgangen werden.

⁶Die Tests auf Basis bekannter Temperaturen und Tangentenhöhen wurden durchgeführt, um dem gesamten Konsortium eine Teilnahme an diesem Experiment zu ermöglichen. Nur ein Teil der Teilnehmer plant, diese Größen aus den MIPAS-Messungen selbst auszuwerten. Ein anderer Teil der Teilnehmer plant, hierfür die Ergebnisse des *Online*-Prozessors zu verwenden und hat den eigenen Prozessor deshalb gar nicht zur Rekonstruktion von Temperatur und Meßgeometrie konzipiert.

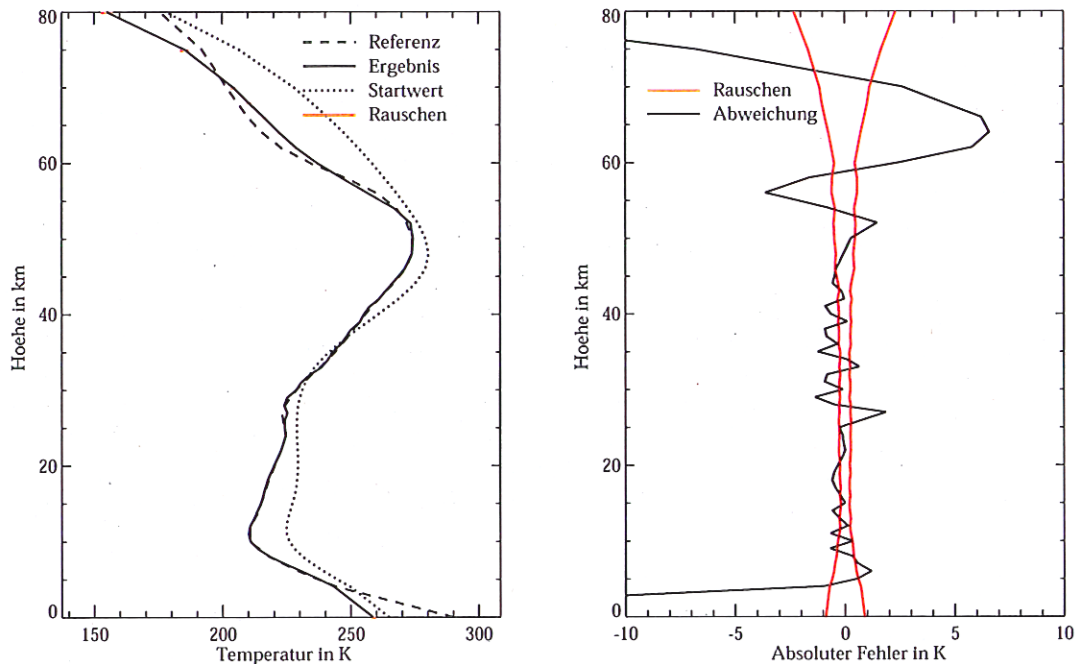


Abbildung 28: Aus simulierten Messungen rekonstruierte Temperaturprofile: Die gestrichelte Linie stellt das Referenzprofil dar, die gepunktete das Startprofil, und die durchgezogene Linie das Ergebnis. Im rechten Bild sind die Fehler dargestellt: Die symmetrischen Linien geben den für den vom Rauschen verursachten Fehleranteil an. Die dicke durchgezogene Linie ist die reale Differenz zwischen den Referenzwerten und den rekonstruierten Werten.

4.8.5.2.1 Rekonstruktion der Temperatur und LOS

Die zur Generierung der simulierten Messungen verwendeten Temperaturen weichen massiv vom verwendeten Startprofil ab, das mit dem MSISE Atmosphärenmodell [193] für den entsprechenden Tag und die entsprechende Geolokation generiert wurde. Dennoch sind die Abweichungen der rekonstruierten Temperatur von der "wahren" in fast allen stratosphärischen Höhen kleiner 1 K, und sie sind konsistent mit dem geschätzten Rekonstruktionsfehler, der nur das spektrale Rauschen repräsentiert (Abbildung 28). Über Temperaturen unterhalb von etwa 4–5 km Höhe enthalten die Messungen trotz des nicht-infinitesimalen Gesichtsfeldes des Instruments keinerlei Information, da die tiefste Tangentenhöhe 6 km ist. Deshalb wurde hier nur das Startprofil parallel verschoben. Ein ähnlicher Mechanismus gilt für Höhen oberhalb von etwa 60 km: Oberhalb von 68 km gibt es keine Messungen mehr, die höhenabhängige Information enthalten würden, und zwischen 50 und 68 km ist das Signal der CO₂-Linien sehr schwach. Deswegen bewirkt die Regularisierung auch hier eine vom Startprofil nur wenig abweichende Profilform. Eine markante Destabilisierung des Profils zu tieferen Schichten als Folge eventueller Fehlerfortpflanzung wird durch die angewandte *Tikhonov*-Regularisierung erfolgreich unterdrückt. Die Stärke der Regularisierung wurde von *Steck* und *Linden* so eingestellt, dass das resultierende Temperaturprofil etwa 18 Freiheitsgra-

de (unabhängige Profilpunkte) enthält. Dies entspricht dem erwarteten Informationsgehalt einer Messung an 18 Tangentenhöhen.

Als einzigem von allen zum Vergleich angetretenen Prozessoren gelingt dem IMK-Programm auch die Rekonstruktion der absoluten Tangentenhöhen. Da diese über die hydrostatische Approximation jedoch von mindestens einem bekannten, einer geometrischen Höhe zugeordneten Druckwert abhängt, schlagen sich Fehler im angenommenen Druckprofil vollständig auf die rekonstruierte Tangentenhöhe nieder. In diesem Beispiel weichen Referenzdruck und angenommener Druck um drei Prozent voneinander ab. Dies kann die beobachteten Abweichungen vollständig erklären. Die resultierende Unsicherheit der absoluten Tangentenhöhen von etwa 300 m sind dennoch ein markanter Gewinn gegenüber der *a priori* Unsicherheit von 900 m. Die relativen LOS-Unsicherheiten sind über weite Höhenbereiche im Bereich von einigen zehn Metern — dies ist daran zu erkennen, dass die rekonstruierten Tangentenhöhen gegenüber den "wahren" versetzt sind und nicht um diese herum oszillieren (Abb. 29). In der realen Datenauswertung können wir davon ausgehen, dass der Druck zumindest an einer Höhe innerhalb des MIPAS-Messbereichs durch aktuelle Analysedaten auf besser als drei Prozent bekannt ist.

4.8.5.2.2 Die Rekonstruktion des O₃-Profils

Um durch Rauschen verursachte Instabilitäten gering zu halten, die sich als Oszillation des Ergebnisses um das wahre Profil äußern würden, wurde die Regularisierung so stark gewählt, daß die Lösung nur aus 14 unabhängigen Profilpunkten besteht, die durch die Messgeometrie gegebene Höhenauflösung von MIPAS wurde also bewusst nicht voll ausgenutzt. Wissenschaftlich von besonderem Interesse ist das Ozonprofil im Bereich seines Maximums: Durch die feine Höhendiskretisierung des Ozonprofils konnten die Höhe der beiden Maxima sowie des dazwischenliegenden Minimums genau ermittelt werden (Abbildung 30). Mit der herkömmlichen Diskretisierung, die jeder Tangentenhöhe der Messung eine Profilstützstelle zuordnet, wäre das nicht möglich gewesen. Die großen relativen Fehler unterhalb von 10 km sowie oberhalb von 50 km sind durch die geringen absoluten Mischungsverhältnisse bedingt und damit ein reines Normierungsproblem. Es gibt keinerlei Evidenz dafür, dass non-LTE eine dominierende Fehlerquelle sein könnte.

4.8.5.2.3 Die Rekonstruktion des H₂O-Profils

Die Schwierigkeit in der Rekonstruktion von Wasserdampfprofilen liegt im großen Wertebereich sowie der scharfen Struktur im Hygropausenbereich begründet. Im Höhenbereich zwischen 18 und 68 km wird das "wahre" Profil gut rekonstruiert (Abbildung 31). Während bis 55 km ein günstiges Startprofil gefunden wurde, war die Atmosphäre zwischen 60 und 75 km deutlich feuchter als angenommen. Dennoch wurde in dem Höhenbereich, der durch (synthetische) Messungen abgedeckt wurde, das "wahre" Profil gut rekonstruiert, und zu substantiellen Abweichungen kommt es erst oberhalb der höchsten Tangentenhöhe. Probleme gibt es dagegen im Bereich der Hygropause: Das Startprofil ist durch eine ausgeprägte Hygropause in 12 km Höhe charakterisiert, die als *a priori* Anteil im rekonstruierten Profil erhalten bleibt, obwohl das Referenzprofil hier wesentlich glatter ist. Der Tangentenhöhenabstand von 3 km ist offenbar nicht ausreichend, um derart scharfe Strukturen aufzulösen, wenn nicht in Ausnahmefällen der Unterrand des Gesichtfeldes zu einer Tangentenhöhe zufällig mit solch einer Struktur zusammenfällt.

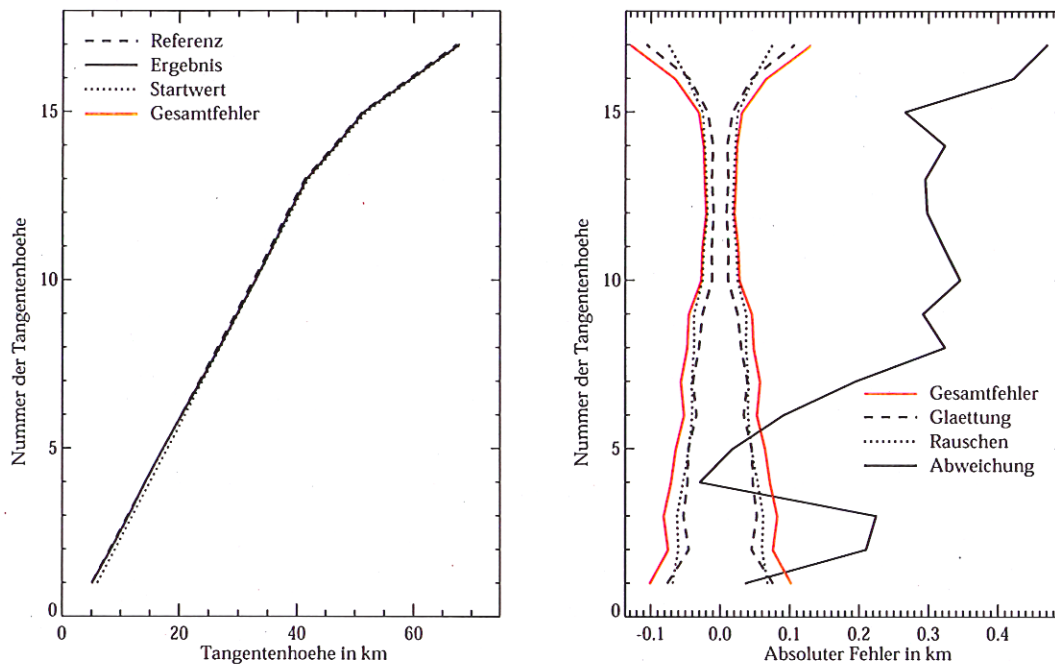


Abbildung 29: Aus simulierten Messungen rekonstruierte Tangentenhöhen: Die gestrichelte Linie stellt das Referenzprofil dar, die gepunktete das Startprofil, und die durchgezogene Linie das Ergebnis. Im rechten Bild sind die Tangentenhöhenabweichungen dargestellt: Die symmetrischen Linien geben den für den vom Rauschen verursachten Fehleranteil an. Die dicke durchgezogene Linie ist die reale Differenz zwischen den Referenzwerten und den rekonstruierten Werten. Diese Abweichungen sind begründet durch unzutreffende *a priori* Information über den Druck in einer Referenzhöhe, die zum Aufbau eines hydrostatischen Druckprofils verwendet wird. Für reale Anwendungen werden kleinere Abweichungen erwartet, da mit zuverlässigerer *a priori* Information über den Druck gerechnet wird.

4.8.5.2.4 Die Rekonstruktion des HNO_3 -Profils

Das Mischungsverhältnis von HNO_3 wird im gesamten relevanten Höhenbereich gut rekonstruiert, obwohl Startprofil und Referenzprofil in der Form wie auch in den absoluten Mischungsverhältnissen stark voneinander abweichen (Abbildung 32). Oberhalb von etwa 40 km sind die HNO_3 -Mischungsverhältnisse so gering, dass dieses Gas nicht mehr messbar ist. Deshalb besteht das rekonstruierte Profil auch nur aus knapp 13 unabhängigen Werten. Über den ganzen Höhenbereich sind die Abweichungen zwischen rekonstruiertem und wahrem Profil durch das Rauschen der Messung zu erklären. Zwischen 10 und 40 km sind die Fehler so gering, dass sie bei realen Anwendungen durch die weitaus größere Unsicherheit der spektroskopischen Parameter dominiert werden. (Abbildung 32).

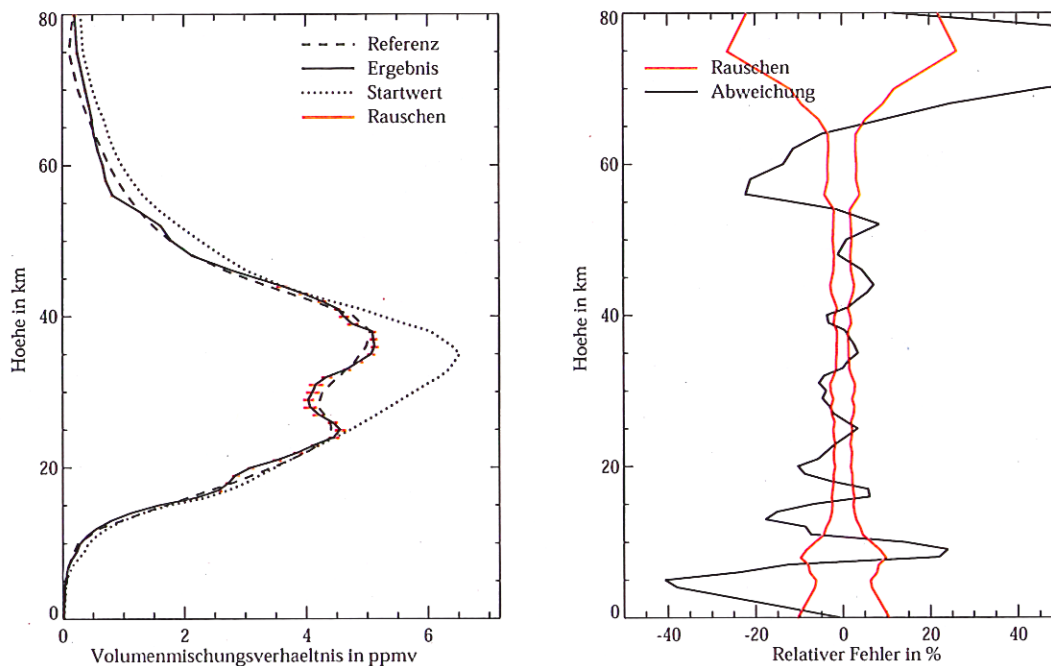


Abbildung 30: Aus simulierten Messungen rekonstruierte Ozonprofile: Die gestrichelte Linie stellt das Referenzprofil dar, die gepunktete das Startprofil, und die durchgezogene Linie das Ergebnis. Im rechten Bild sind die relativen Fehler dargestellt: Die symmetrischen Linien geben den für den vom Rauschen verursachten Fehleranteil an. Die dicke durchgezogene Linie ist die reale Differenz zwischen den Referenzwerten und den rekonstruierten Werten.

4.8.5.2.5 Die Rekonstruktion des N_2O -Profils

Die Rekonstruktion der N_2O -Profile gelingt im Höhenbereich von 10 bis 60 km im erwarteten Rahmen (Abbildung 33). Die Abweichungen in größeren Höhen deuten auf einen non-LTE-Effekt hin. Bei troposphärischen Tangentenhöhen sind die Spektren in dem Spektralbereich, der für die Auswertung von N_2O geeignet ist, stark gesättigt und damit wenig sensitiv auf Variationen des Targetgases. Außerdem überlagern sich in diesem Spektralbereich die Linien vieler Gase, und die mangelnde Information über die Mischungsverhältnisse der interferierenden Gase beeinträchtigt die Lösung. Um troposphärische Mischungsverhältnisse zuverlässig zu rekonstruieren, ist also in diesem Spektralbereich die simultane Auswertung mehrerer Gase mit überlagerten spektralen Signaturen angeraten. Dieses Herangehen wird vom IMK-Prozessor unterstützt, ist jedoch nicht Teil unseres auf stratosphärische Anwendungen optimierten Standardszenarios.

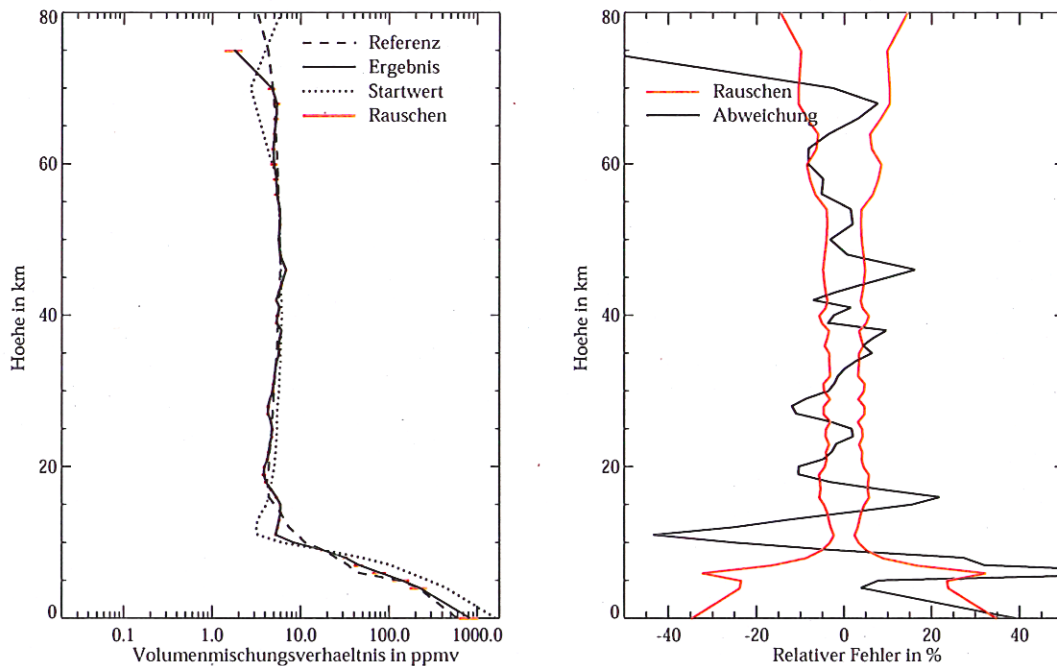


Abbildung 31: Aus simulierten Messungen rekonstruierte Wasserdampfprofile: Die gestrichelte Linie stellt das Referenzprofil dar, die gepunktete das Startprofil, und die durchgezogene Linie das Ergebnis. Im rechten Bild sind die relativen Fehler dargestellt: Die symmetrischen Linien geben den für den vom Rauschen verursachten Fehleranteil an. Die dicke durchgezogene Linie ist die reale Differenz zwischen den Referenzwerten und den rekonstruierten Werten.

4.8.5.2.6 Die Rekonstruktion des CH_4 -Profils

Auch die Rekonstruktion des CH_4 -Profils gelingt innerhalb der Stratosphäre mit der erwarteten Genauigkeit (Abbildung 34). Für die Ergebnisse in der Mesosphäre und Troposphäre gilt das für N_2O Gesagte. Es fällt auf, dass die Abweichungen bei CH_4 und N_2O entgegengesetzte Vorzeichen haben, was auf Kompensationseffekte hindeutet, da die wichtigsten Banden dieser beiden Gase etwa im gleichen Spektralbereich liegen. In diesem Sinne sind CH_4 und N_2O vordringliche Kandidaten zur simultanen antatt sequenziellen Rekonstruktion.

4.8.5.2.7 Die Rekonstruktion des NO_2 -Profils

NO_2 wird im Höhenbereich zwischen 15 und 50 km etwa mit der erwarteten Genauigkeit rekonstruiert. Die großen relativen Fehler in größeren Höhen sind eine Folge der Normierung auf die kleinen absoluten Mischungsverhältnisse. Ihr systematischer Charakter kann durch einen gewissen Non-LTE-Beitrag in den simulierten Messungen erklärt werden, der bei der Rekonstruktion nicht berücksichtigt wurde.

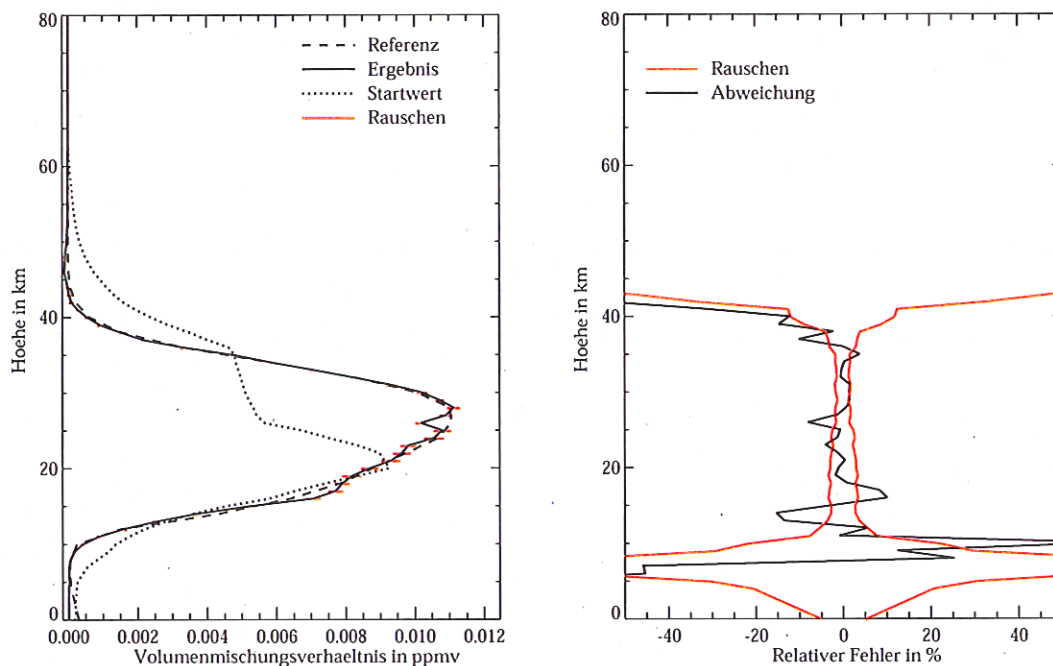


Abbildung 32: Aus simulierten Messungen rekonstruierte Profile von HNO_3 : Die gestrichelte Linie stellt das Referenzprofil dar, die gepunktete das Startprofil, und die durchgezogene Linie das Ergebnis. Die symmetrischen Linien geben den für den vom Rauschen verursachten Fehleranteil an. Die dicke durchgezogene Linie ist die reale Differenz zwischen den Referenzwerten und den rekonstruierten Werten. Im rechten Bild ist die tatsächliche Differenz zwischen Ergebnis und Referenzprofil dem auf Grund des Rauschens der Messung erwarteten Fehler gegenübergestellt.

4.8.5.2.8 Bewertung des Blindtests

Der Blindtest war insofern sehr realitätsnah, weil den Anwendern sämtliche zur Generierung der synthetischen Messungen angenommenen atmosphärischen Parameter unbekannt waren. Das Konsortium wusste weder, mit welchem Modell, geschweige denn welcher Diskretisierung die Referenzrechnungen durchgeführt wurden, noch welche spektroskopische Datenbasis verwendet wurde. Alle physikalischen Effekte wie Non-LTE und Kopplung von Übergängen, sowie instrumentelle Effekte wie ILS oder FOV sind berücksichtigt worden. Die Referenzspektren waren mit realistischem Rauschen und Nulllinienkalibrationsfehlern überlagert worden. In einem Teil der Fälle waren auch das Temperaturprofil, sowie die exakte Messgeometrie entsprechend der spezifizierten Unsicherheit des Lagestabilisierungssystems unbekannt. Lediglich die angenommenen Werte für Messort und -zeit waren bekannt, und ermöglichten den Teilnehmern des Blindtests, aus klimatologischen Daten vernünftige Startwerte und *a priori* Information zu extrahieren.

Obwohl der IMK-Prozessor in seiner Standard-Option — d.h. keine Berücksichtigung von

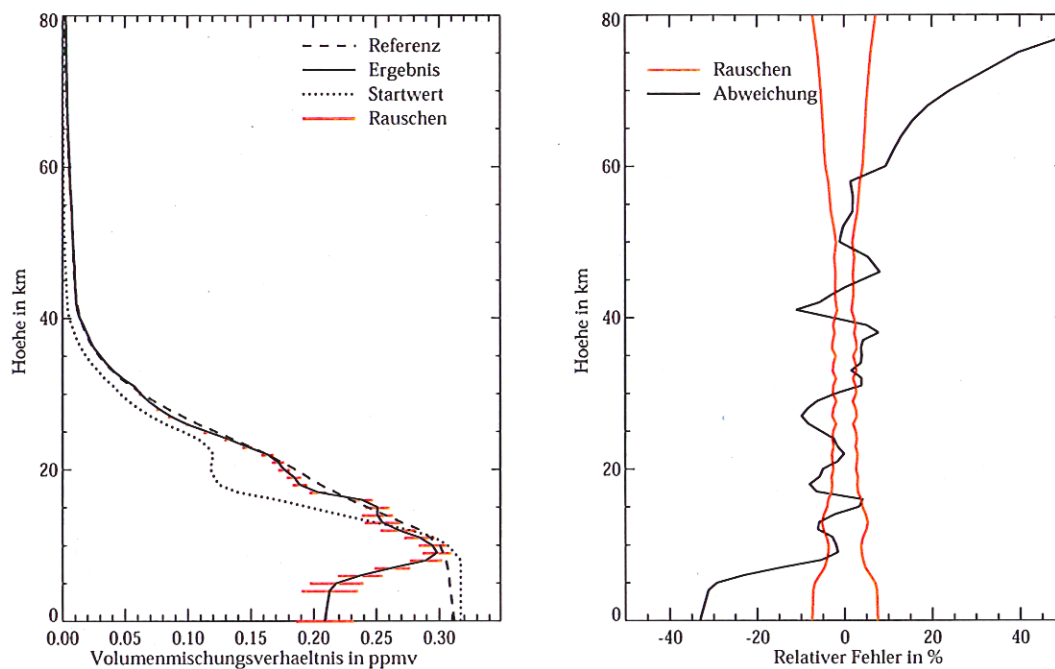


Abbildung 33: Aus simulierten Messungen rekonstruierte Profile von N_2O : Die gestrichelte Linie stellt das Referenzprofil dar, die gepunktete das Startprofil, und die durchgezogene Linie das Ergebnis. Im rechten Bild ist die tatsächliche Differenz zwischen Ergebnis und Referenzprofil dem auf Grund des Rauschens der Messung erwarteten Fehler gegenübergestellt.

Non-LTE oder Kopplung von Übergängen; keine besonders aufwändige Diskretisierung; keine Einkopplung eines Mie-Modells — verwendet wurde, konnten in allen Tests vernünftige Ergebnisse erzielt werden. Besonders erfreulich ist, dass die Fähigkeit, die absolute LOS zu rekonstruieren, in diesem Blindtest verifiziert wurde. Allerdings zeigte sich, dass der IMK-Prozessor durch seine Rechenzeit-*„overhead“*, der durch seine Flexibilität erzwungen wird, für solche Standardanwendungen nicht der schnellste ist.

4.8.5.3 Weitere Validierungsschritte

Nachdem Probleme bei der Vorwärtsmodellierung und der Inversion behoben sind, werden die Prozessoren — sofern im Zeitplan des AMIL2DA-Projektes verfügbar — auf reale MIPAS-Spektren angewandt. Kriterien für die erfolgreiche Prozessierung sind hier

- Konsistenz bezüglich der rekonstruierten Zustandsparameter unter den verschiedenen Prozessoren;
- Selbstkonsistenz verschiedener rekonstruierter Zustandsparameter untereinander;

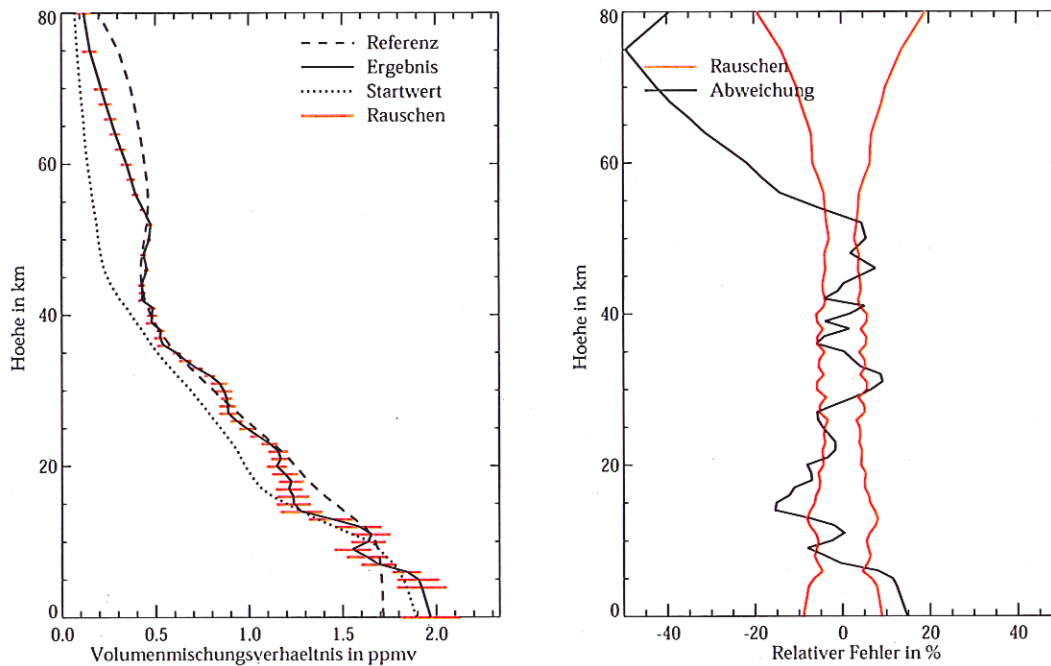


Abbildung 34: Aus simulierten Messungen rekonstruierte Methanprofile: Die gestrichelte Linie stellt das Referenzprofil dar, die gepunktete das Startprofil, und die durchgezogene Linie das Ergebnis. Im rechten Bild ist die tatsächliche Differenz zwischen Ergebnis und Referenzprofil dem auf Grund des Rauschens der Messung erwarteten Fehler gegenübergestellt.

- Fehlen auffälliger systematischer Merkmale in den Residuenspektren.

Systematische Residuen in den *best-fit*-Spektren können auf folgende Probleme bei der Modellierung und Auswertung hindeuten:

- Liniendaten: Inkonsistenzen der Intensitäten zweier Spektrallinien des gleichen Gases, fehlerhafte Linienpositionen oder fehlerhafte Druckverbreiterungsparameter, sowie fehlende Linien erzeugen entsprechende Residuenspektren. Fehler in den Linienintensitäten einzelner Banden werden dagegen durch fehlerhaft rekonstruierte Konzentrationen kompensiert und erzeugen kein Residuum. Der Aspekt der spektroskopischen Referenzdaten wird vom *Laboratoire de Photophysique Moléculaire* in Paris bearbeitet.
- Non-LTE: Residuen werden sichtbar, wenn zur Auswertung eines Gases Linien verschiedener Schwingungsübergänge verwendet werden. Bei einzelnen Linien oder Linien aus der gleichen Vibrations-Rotations-Bande wird Non-LTE durch fehlerhafte Konzentrationen des untersuchten Gases kompensiert. Für non-LTE-bezogene Untersuchungen wurde mit dem *Instituto de Astrofísica de Andalucía* ein kompetenter Partner gewonnen.

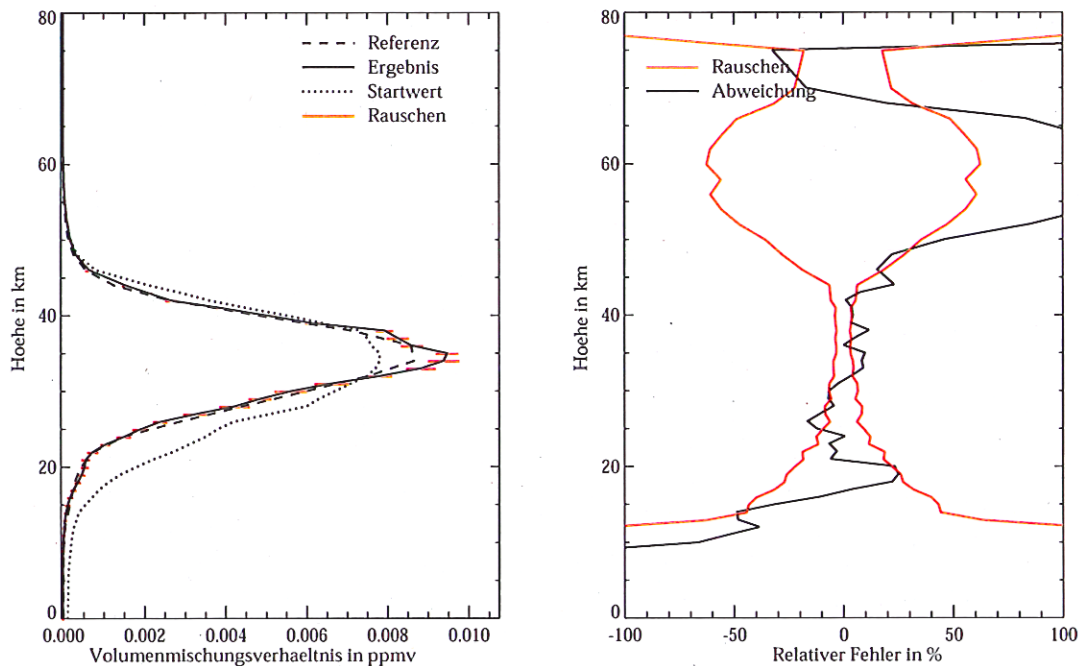


Abbildung 35: Aus simulierten Messungen rekonstruierte Profile von NO_2 : Die gestrichelte Linie stellt das Referenzprofil dar, die gepunktete das Startprofil, und die durchgezogene Linie das Ergebnis. Im rechten Bild ist die tatsächliche Differenz zwischen Ergebnis und Referenzprofil dem auf Grund des Rauschens der Messung erwarteten Fehler gegenübergestellt.

- Überregularisierung: Im Falle zu groß gewählter Regularisierungsparameter wird das modellierte Spektrum nicht optimal an das berechnete Spektrum angepasst. Große Werte der Residuen sind die Folge.
- Spektrales Rauschen: Dem Betrage nach große Residuen ohne erkennbare Systematik deuten darauf hin, dass das Rauschen in den gemessenen Spektren unterschätzt wurde.
- Instrumentenfunktion: Fehler in der Instrumentenfunktion erzeugen typische Residuen, die insbesondere in der Umgebung scharfer Spektrallinien zu sehen sind. Diesbezügliche Untersuchungen werden am *Deutschen Zentrum für Luft und Raumfahrt* durchgeführt werden.

Eine weitere Hilfe stellt die Validierung der MIPAS-Datenprodukte gegen unabhängige ENVISAT-Messungen mit GOMOS und SCIAMACHY dar, die in diesem EU-Projekt durch das *Finnish Meteorological Institute* respektive die *Universität Bremen* repräsentiert werden. Diese Messungen haben insbesondere den Vorteil, dass Non-LTE im Vergleich zu MIPAS ein deutlich geringeres Problem ist. Bis in die jüngste Vergangenheit beschränkte sich die Validierung durch Fernerkundungsexperimente gewonnener geophysikalischer Parameter auf einen

eher qualitativen Vergleich der aus verschiedenen Experimenten gewonnenen Datenprodukte. Um eine objektive und quantitative Aussage zu ermöglichen, ob die aus verschiedenen Messungen stammenden Höhenprofile im Rahmen ihrer Rekonstruktionsfehler konsistent sind, schlagen *Rodgers* und *Connor* vor, die gegenseitige Validierung der Profile auf den χ^2 -Test ihrer Differenz zurückzuführen [330]: Erst werden beide Profile auf ein gemeinsames Höhenraster transformiert, und die in der Lösung enthaltene *a priori* Information wird gemäß Gleichung (74) vereinheitlicht. Die Kovarianzmatrix der Differenz ergibt sich als

$$\mathbf{S}_{x_1} + \mathbf{S}_{x_2} + (\mathbf{A}_1 - \mathbf{A}_2)\mathbf{S}_{a\ priori}(\mathbf{A}_1 - \mathbf{A}_2)^T. \quad (101)$$

\mathbf{S}_{x_1} und \mathbf{S}_{x_2} beschreiben die Rekonstruktionsfehler der zu vergleichenden Profile; der dritte Term stellt die aufgrund unterschiedlicher *averaging kernel* Matrizen \mathbf{A}_1 und \mathbf{A}_2 vorerst nicht gegebene Vergleichbarkeit der Profile her.

Neben der Validierung der Auswertewerkzeuge und der MIPAS-Daten soll das AMIL2DA-Projekt auch zu einer gemeinsamen Konvention zur Berechnung und Darstellung der verschiedenen Rekonstruktionsfehler führen. Der Vorteil einer solchen Konvention ist, dass eine Institution besser auf Datenprodukte einer anderen Institution zurückgreifen kann, um eigene Datensätze zu vervollständigen.

4.8.6 Wissenschaftliche Anwendungen von MIPAS

Viele der Gase, die zur Lösung der Probleme der Dynamik und Chemie der Atmosphäre relevant sind, können zwar mit MIPAS gemessen werden, stellen jedoch eine Herausforderung an die Rekonstruktionstheorie dar, weil der Rauschabstand ihrer Signaturen klein ist, die Signaturen von interferierenden Gasen stark überlagert sind, oder die zu messenden räumlichen Strukturen derart kleinskalig sind, dass sie von MIPAS kaum aufgelöst werden. Derartige Probleme werden wir in den nächsten Jahren zu lösen versuchen, einerseits mit optimierten Rekonstruktionsmethoden, andererseits durch geeignete Mittelung der Ergebnisse vergleichbarer atmosphärischer Szenarien. Um das wissenschaftliche Potenzial der MIPAS-Daten abschätzen zu können, wurden die Nachweisbarkeitsgrenzen (entsprechend 100 Prozent Gesamtfehler bei einer Vertrauensgrenze von 1σ) aller wichtigen, mit MIPAS detektierbaren Spurengase entsprechend dem in Kapitel 3.2 diskutierten Formalismus zur linearen Fehlerrechnung durchgeführt [361]. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 36 bis 41 zusammengefasst.

Die nachfolgenden Kapitel über Forschungsgebiete, zu denen MIPAS einen Beitrag leisten wird, sollen einen Überblick geben über die Möglichkeiten und Probleme, die bei der Datenauswertung auf uns zukommen werden, und über methodische Ansätze, mit denen wir die Probleme lösen wollen.

Die Arbeiten zum MIPAS ENVISAT Experiment sind dokumentiert in den Referenzen [59][61][63][65][69][76][66][67][70][68][71][72][73][76][79][80][86][87][114][115][116][118][111][356][365][366][360][363][364][235][204][207][320][152][149][151][154][155][156][269][270][271][272][273][215][355][353][354][352][195].

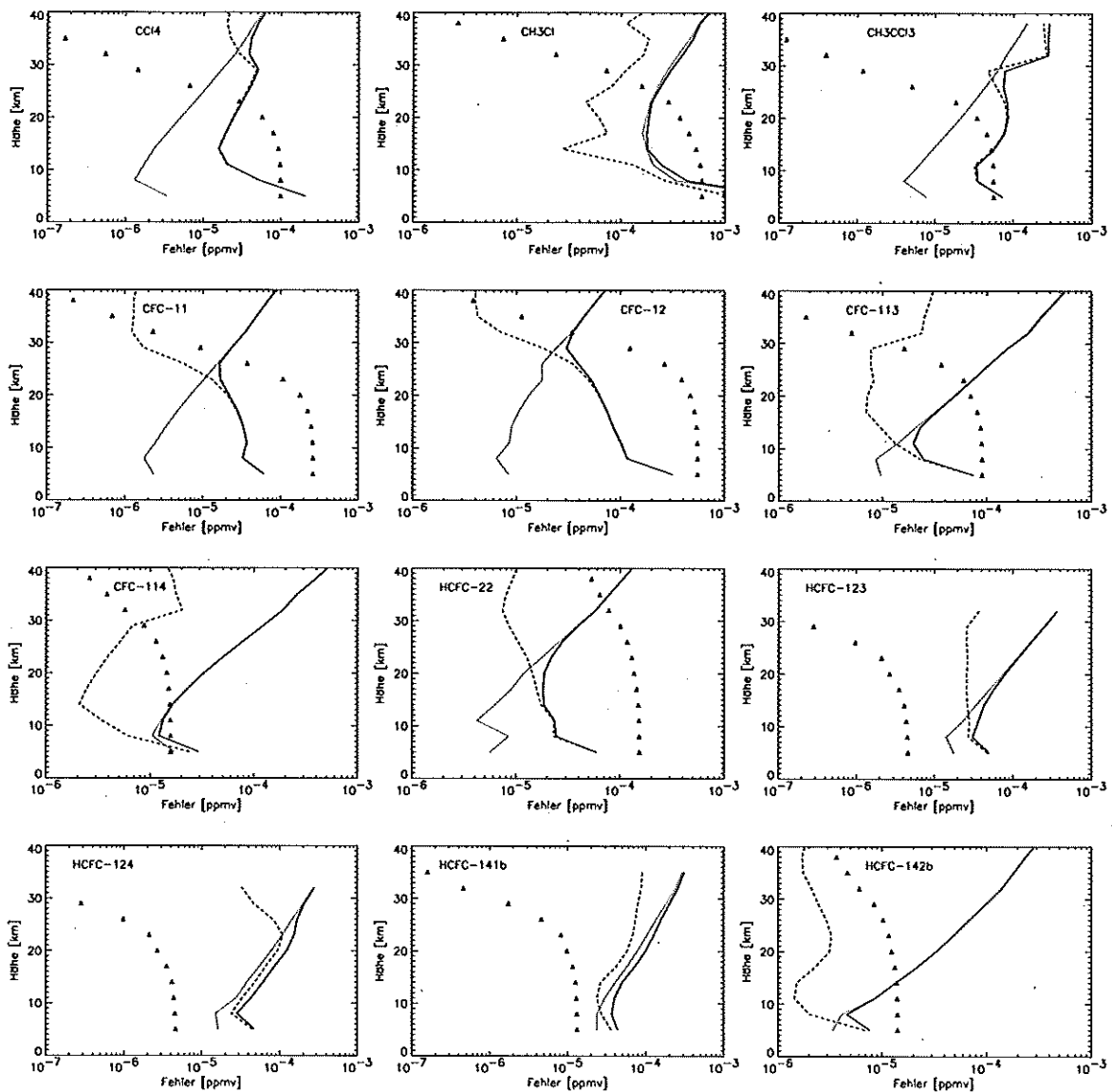


Abbildung 36: Nachweisbarkeitsgrenzen organischer Chlorverbindungen. Diese Gase bringen das zur Ozonzerstörung notwendige Chlor in die Stratosphäre (siehe Kapitel 2.1). Die durchgezogene Linie bezieht sich auf den Gesamtfehler. Die gepunkteten Linien stellen die durch das Rauschen der Messung verursachten Fehleranteile dar, die gestrichelten Linien die Fehleranteile durch unsichere Parameter. Die Dreiecke stellen das klimatologische Höhenprofil des jeweiligen Gases dar, auf dem die Abschätzungen basieren. In Fällen, in denen der Anteil des rauschverursachten Fehlers überwiegt, kann räumliche und zeitliche Mittelung zur Reduktion des Gesamtfehlers beitragen (siehe Kapitel 3.4.).

4.8.6.1 Zeitreihen chlorhaltiger Reservoirgase

Zeitreihen chlorhaltiger Reservoirgase (ClONO_2 und HOCl) sollen gemessen und mit Modellrechnungen verglichen werden. Insbesondere sind die erwarteten Unterschiede zwischen

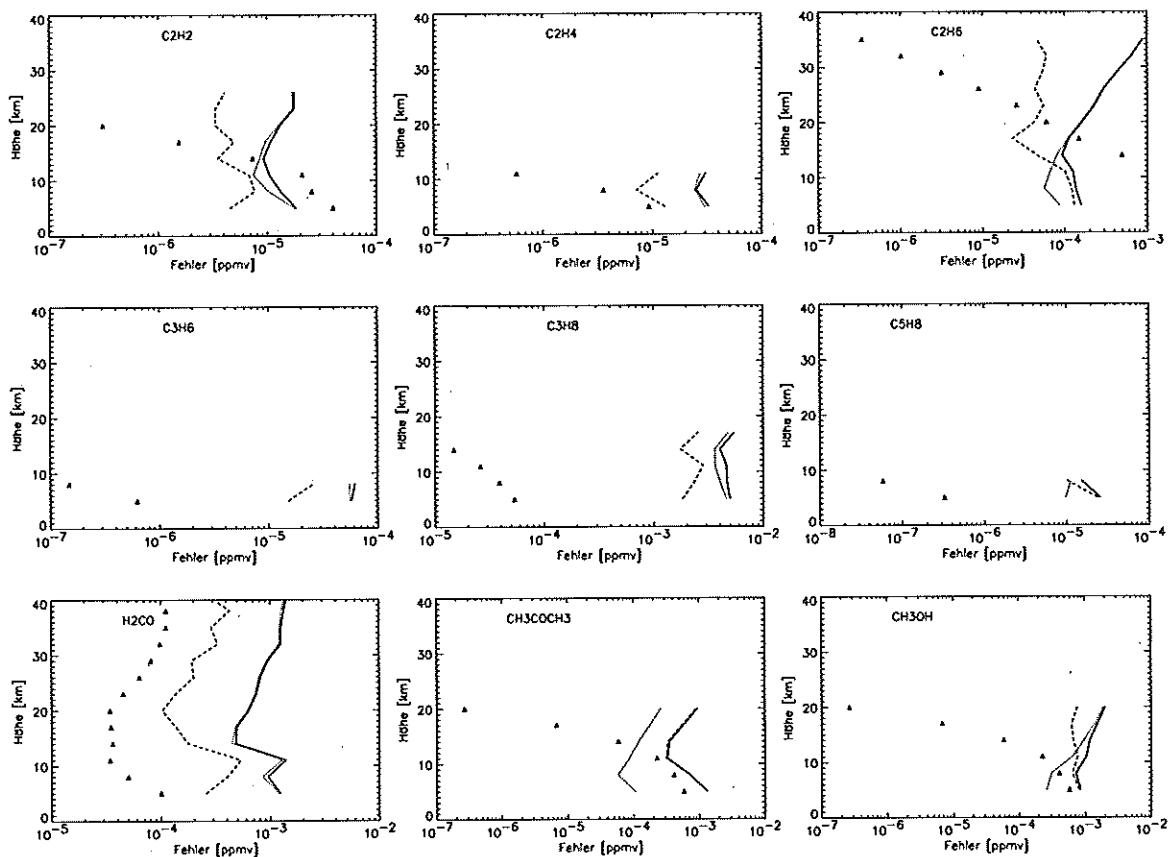


Abbildung 37: Nachweisbarkeitsgrenzen so genannter *non-methane hydrocarbons* und ihrer Oxide. Diese Gruppe von Gasen spielen in der Ozonchemie im Bereich der oberen Tropopause eine wichtige Rolle (siehe Kapitel 2.1.4). Die Bedeutung der Kurven entspricht Abbildung 36.

der Nord- und Südhemisphäre von Interesse. Leider kann HCl mit MIPAS nicht gemessen werden, da seine Grundschwingungsbande zu weit im kurzwelligen Infrarot liegt, und aufgrund der dort niedrigen Werte der *Planck*-Funktion sein Signal für Emissionsmessungen zu schwach ist. ClONO_2 hat starke, gut messbare Signaturen, so z.B. bei $780,3 \text{ cm}^{-1}$. Seine Auswertung ist dennoch anspruchsvoll, weil seine Bande stark von anderen Gasen überlagert ist, und die Unterscheidung seines Signals vom Aerosolkontinuum mitunter Schwierigkeiten bereitet [74].

Von besonderem Interesse ist der Nachweis der Chloraktivierung im polaren Frühling (Reaktionen 44–47 in Kapitel 2.1). Unter Chloraktivierung verstehen wir die Zunahme der Gesamtmenge des reaktiven Chlors $[\text{Cl}_{\text{reaktiv}}]$ auf Kosten der Gesamtmenge des in Reservoirgasen gebundenen Chlors $[\text{Cl}_{\text{Reservoir}}]$. Leider kann $[\text{Cl}_{\text{reaktiv}}]$ mit MIPAS nicht direkt gemessen werden, da seine wichtigsten Komponenten, nämlich atomares Cl, ClO_2 , Cl_2 , und ClOOCl der Messung durch Infrarotspektrometrie teils überhaupt nicht, teils nicht mit hinreichender Genauigkeit zugänglich sind. Immerhin kann ClO gemessen werden, falls es im Zustand der Chloraktivierung in erhöhter Konzentration vorliegt [88][219][218]. Aus der Erhöhung von $[\text{ClO}]$ sind dann Rückschlüsse auf die gesamte Chloraktivierung möglich.

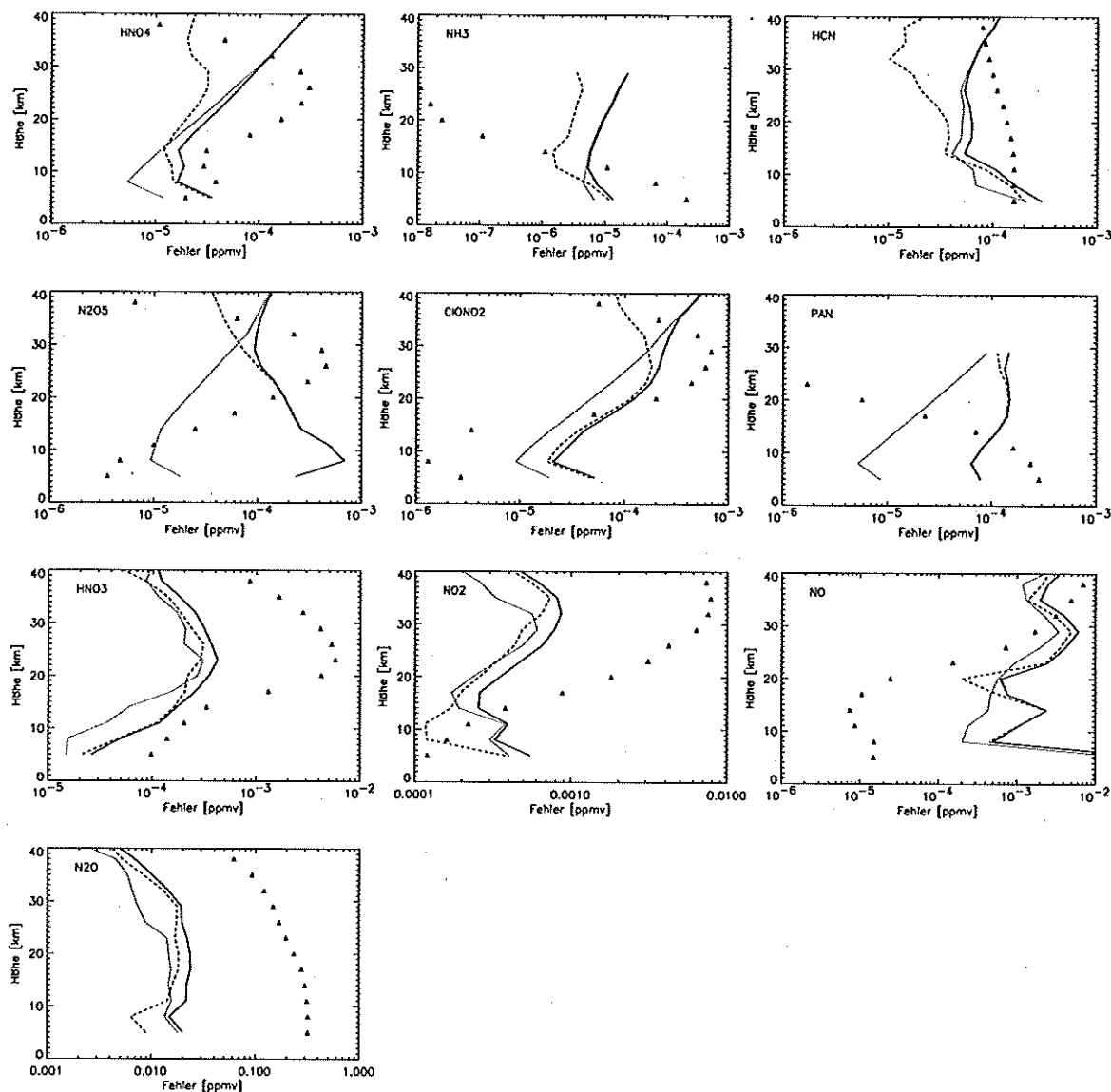


Abbildung 38: Nachweisbarkeitsgrenzen von Stickstoffverbindungen. Die zur Ozonzerstörung relevanten Quell- und Reservoirgase sowie die reaktiven Stickstoffverbindungen sind dargestellt. Die Bedeutung der Kurven entspricht Abbildung 36.

Die Chloraktivierung kann über den Zusammenhang

$$[Cl_{gesamt}] - [Cl_{org}] - [Cl_{Reservoir}] = [Cl_{reaktiv}] \quad (102)$$

auch indirekt nachgewiesen werden. Die Gesamtmenge des atmosphärischen Chlors $[Cl_{gesamt}]$ in der untersuchten Höhe kann abgeschätzt werden, wenn man das "Alter der Luft" in der betrachteten Höhe kennt (siehe Abschnitt 4.8.6.4). Unter dem Alter der Luft wird die Zeit verstanden, die vergangen ist, seit das betrachtete Luftpaket die Troposphäre verlassen hat (siehe Abschnitt 4.8.6.4). $[Cl_{gesamt}]$ wird dann dem — in der Regel bekannten — troposphärischen Gesamtchlorgehalt des entsprechenden Jahrgangs gleichgesetzt [343][342].

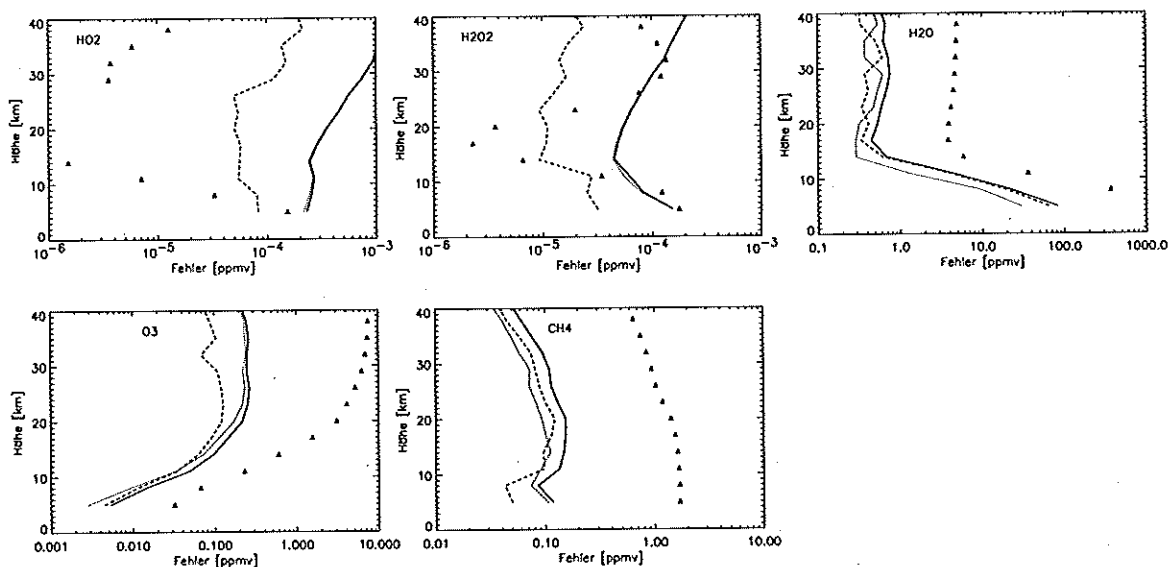


Abbildung 39: Nachweisbarkeitsgrenzen von HO_x -Verbindungen und in dessen Chemie involvierter Spezies. Die Bedeutung der Kurven entspricht Abbildung 36.

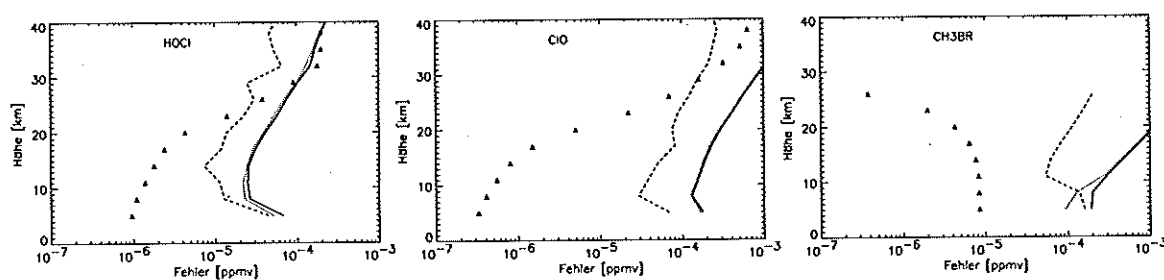


Abbildung 40: Nachweisbarkeitsgrenzen anorganischer Halogenverbindungen. HCl ist nicht mit Infrarot-Emissionspektroskopie messbar. ClONO_2 ist aufgrund seiner doppeldeutigen Rolle bei den Stickstoffverbindungen dargestellt. Zusätzlich ist in dieser Abbildung Methylbromid dargestellt. Die durchgezogene Linie bezieht sich auf den Gesamtfehler. Die Bedeutung der Kurven entspricht Abbildung 36.

Die Gesamtmenge des organischen Chlors berechnet sich

$$[\text{Cl}_{org}] = 2[\text{CF}_2\text{Cl}_2] + 3[\text{CFCl}_3] + [\text{CHF}_2\text{Cl}] + 4[\text{CCl}_4] + [\text{CH}_3\text{Cl}] + 3[\text{CH}_3\text{CCl}_3] + 3[\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3] \quad (103)$$

Alle Komponenten außer Methylchloroform (CH_3CCl_3) sind mit MIPAS messbar [361]. Wenn für einen Zeitpunkt im Polarwinter kollektierte Profile aller Komponenten — zum Beispiel aus einer *in situ* Messung — zur Verfügung stehen, kann $[\text{Cl}_{org}]$ durch Korrelationsanalyse beziehungsweise durch Anwendung des Absinkfaktors (siehe Kapitel 4.6.2) aus einer aktuellen Profilmessung eines inerten Quellgases (z.B. CF_2Cl_2 oder N_2O) bestimmt werden [83], allerdings unter Vernachlässigung von Mischungseffekten (Vgl. Kapitel 4.8.6.2). Von den Chlor-Reservoirgasen sind mit MIPAS ClONO_2 und HOCl messbar. Wenn man noch HCl aus externen Messungen kennt, kann mittels Gleichung (102) die Menge des reaktiven Chlors

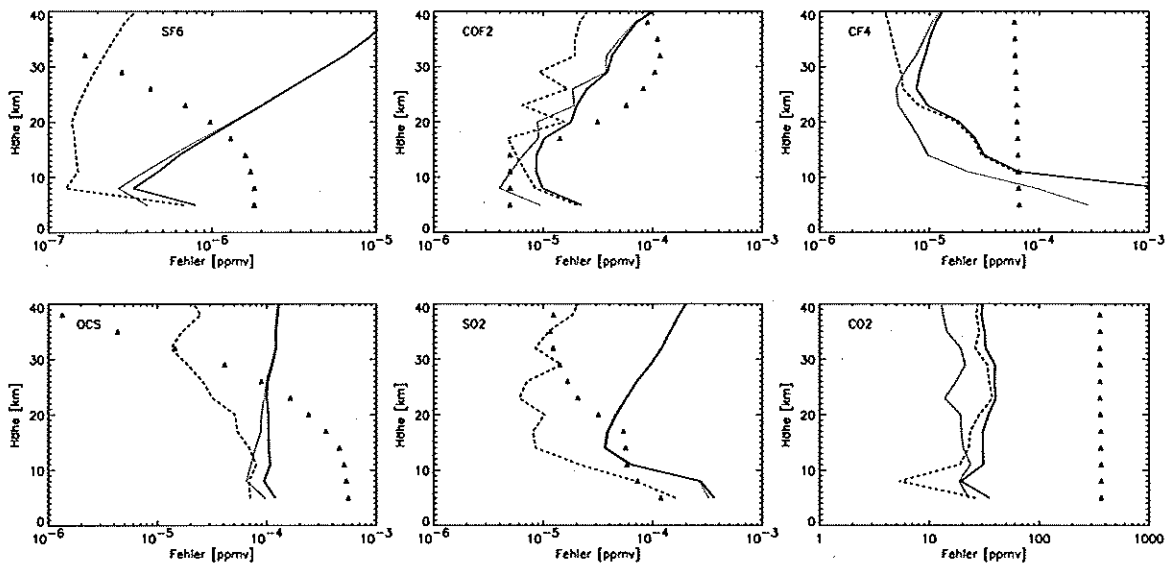


Abbildung 41: Die Bedeutung der Kurven entspricht Abbildung 36. Diese Zusammenstellung umfasst vor allem *Tracer* (SF_6 , CF_4 und CO_2) sowie Schwefelverbindungen (SF_6 , OCS und SO_2).

abgeschätzt werden. MIPAS wird also wichtige Beiträge zur Erforschung der Chloraktivierung leisten. Jedoch ist MIPAS nicht in dem Sinn "autark", dass man damit das gesamte Problem der Chloraktivierung umfassend ohne externe Information behandeln könnte.

4.8.6.2 Stickstoffbilanz

NO_y soll unter normalen und gestörten Bedingungen gemessen werden, um die Relevanz der an der Stickstoffchemie beteiligten Reaktionen besser zu quantifizieren. MIPAS auf ENVISAT erlaubt eine Beobachtung der polaren Vortex über einen langen Zeitraum. Einige relevante Gase sind wegen ihrer geringen Signalstärke schwierig zu messen (z.B. HNO_4), andere wegen ihrer schwach strukturierten Bande, die sich schwer von der Kontinuumhintergrundstrahlung unterscheiden lässt (N_2O_5). Für ClONO_2 gilt das oben Gesagte.

Trotz aller Detailprobleme sind alle relevanten gasförmigen Spezies der Stickstofffamilie mit MIPAS messbar, so die NO_x -Familie NO und NO_2 , und die NO_y -Familie, bestehend aus NO_x , und den Reservoirgasen HNO_3 , ClONO_2 , HNO_4 und N_2O_5 . Einzig die Quantifizierung der an PSC-Partikel angelagerten NO_y -Verbindungen mit MIPAS ist problematisch. Alle Probleme in der NO_x -Bilanz, die durch die Unsicherheiten auftreten, die mit der genauen Messung von stratosphärischem NO verbunden sind (non-LTE und ungünstige *averaging kernels*), können elegant umgangen werden, wenn nur Nachtmessungen herangezogen werden: Da nachts praktisch kein NO vorhanden ist, kann für Nachtmessungen

$$[\text{NO}_x] = [\text{NO}_2] \quad (104)$$

angenommen werden.

Durch die Fähigkeit, alle für die Stickstoffbilanz relevanten Spezies zu messen, ist MIPAS

prädestiniert für Prozessstudien zur **Denoxifizierung** und **Denitrifizierung**. Unter Denoxifizierung wird die Entfernung der NO_x -Spezies und der mit ihnen im chemischen Gleichgewicht stehenden photochemisch wenig stabilen Reservoirgase N_2O_5 und ClONO_2 aus der Gasphase zu Gunsten festem HNO_3 verstanden, also das Auftreten chemischer Verluste (negativer chemischer Produktionsraten P_{chem}) innerhalb eines Luftpaketes als Funktion der Zeit t . Von Denitrifizierung sprechen wir, wenn $d/dt([\text{NO}_y] + [\text{NO}_{y,PSC}])$ kleiner Null ist, was durch Ausfallen der PSC-Partikel erfolgt.

In differentieller Darstellung lassen sich solche zeitlichen Änderungen formulieren als (hier am Beispiel NO_x dargestellt):

$$\frac{d}{dt}[\text{NO}_x] = P_{chem} < 0, \quad (105)$$

Die eckigen Klammern bezeichnen Mischungsverhältnisse. Eine negative lokale zeitliche Änderung von $[\text{NO}_x]$, $(\frac{\partial[\text{NO}_x]}{\partial t})$ lässt jedoch keinen unmittelbaren Schluss auf chemische Prozesse innerhalb eines Luftpaketes zu, da der Einfluss von Transportprozessen berücksichtigt werden muss:

$$\frac{d}{dt}[\text{NO}_x] = \frac{\partial}{\partial t}[\text{NO}_x] + u \frac{\partial}{\partial x}[\text{NO}_x] + v \frac{\partial}{\partial y}[\text{NO}_x] + w \frac{\partial}{\partial z}[\text{NO}_x] = P_{chem}, \quad (106)$$

wobei u , v , und w die Windgeschwindigkeitskomponenten längs der Koordinaten x , y und z sind. Während man also mit Einzelstichproben, wie sie zum Beispiel ein bodengebundenes Experiment liefern kann, nur die lokalen Ableitungen $\frac{\partial}{\partial t}[\text{NO}_x]$ ermitteln kann, liefert ein Satellitenexperiment durch seine globale Überdeckung auch die Information über die Gradienten von $[\text{NO}_x]$, die als Differenzenquotienten von Messungen an benachbarten Geolokationen leicht abgeschätzt werden können. Mit Hilfe der Windgeschwindigkeiten aus der meteorologischen Analyse wird die Berechnung der Horizontaltransporte möglich.

Allerdings unterscheidet Gleichung (106) in der vorliegenden Form nicht zwischen advektiven und turbulenten Transporten, und die horizontale Auflösung von MIPAS lässt nur die Abschätzung der großskaligen advektiven Transporte unmittelbar zu. Zur Charakterisierung dieses Problems bedient man sich der *Reynolds-Zerlegung* des Transportterms in mittlere (advektive) Komponenten ($\bar{\quad}$) und Störungen (turbulente Komponenten) (\prime). Mit

$$u = \bar{u} + u' \quad (107)$$

$$v = \bar{v} + v' \quad (108)$$

$$w = \bar{w} + w' \quad (109)$$

$$[\text{NO}_x] = \overline{[\text{NO}_x]} + [\text{NO}_x]' \quad (110)$$

kommt man zur folgenden Formulierung von Gleichung (106):

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\overline{[\text{NO}_x]} = P_{chem} = & \frac{\partial}{\partial t}\overline{[\text{NO}_x]} + \bar{u} \frac{\partial}{\partial x}\overline{[\text{NO}_x]} + \bar{v} \frac{\partial}{\partial y}\overline{[\text{NO}_x]} + \bar{w} \frac{\partial}{\partial z}\overline{[\text{NO}_x]} + \\ & \frac{\partial}{\partial x}\overline{u'[\text{NO}_x]'} + \frac{\partial}{\partial y}\overline{v'[\text{NO}_x]'} + \frac{\partial}{\partial z}\overline{w'[\text{NO}_x]'}, \end{aligned} \quad (111)$$

in der die Terme $\bar{u} \frac{\partial}{\partial x} [\overline{\text{NO}_x}]$, $\bar{v} \frac{\partial}{\partial y} [\overline{\text{NO}_x}]$ und $\bar{w} \frac{\partial}{\partial z} [\overline{\text{NO}_x}]$ den advektiven Transport beschreiben, während die Terme $\frac{\partial}{\partial x} \overline{u'[\text{NO}_x]'}$, $\frac{\partial}{\partial y} \overline{v'[\text{NO}_x]'}$ und $\frac{\partial}{\partial z} \overline{w'[\text{NO}_x]'}$ den mittleren turbulenten Transport beschreiben. Da die Mittelwerte der Produkte von Störungen schlecht handhabbar sind, führt man die Parametrisierungen

$$\overline{u'[\text{NO}_x]'} = -K_x \frac{\partial [\overline{\text{NO}_x}]}{\partial x}, \quad (112)$$

$$\overline{v'[\text{NO}_x]'} = -K_y \frac{\partial [\overline{\text{NO}_x}]}{\partial y} \quad (113)$$

und

$$\overline{w'[\text{NO}_x]'} = -K_z \frac{\partial [\overline{\text{NO}_x}]}{\partial z} \quad (114)$$

ein und erhält

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} [\overline{\text{NO}_x}] = P_{chem} = & \frac{\partial}{\partial t} [\overline{\text{NO}_x}] + \bar{u} \frac{\partial}{\partial x} [\overline{\text{NO}_x}] + \bar{v} \frac{\partial}{\partial y} [\overline{\text{NO}_x}] + \bar{w} \frac{\partial}{\partial z} [\overline{\text{NO}_x}] \\ & - \frac{\partial [\overline{\text{NO}_x}]}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} K_x - \frac{\partial [\overline{\text{NO}_x}]}{\partial y} \frac{\partial}{\partial y} K_y - \frac{\partial [\overline{\text{NO}_x}]}{\partial z} \frac{\partial}{\partial z} K_z. \end{aligned} \quad (115)$$

Da die turbulente Mischung etwa fünf Größenordnungen effektiver ist als die molekulare, können die Diffusionskoeffizienten K_x , K_y und K_z als unabhängig vom betrachteten Gas angesehen werden. Dadurch können sie bestimmt — oder falls bekannt, verifiziert — werden, indem man Gleichung (115) auf ein Gas anwendet, das in der betrachteten Zeitskala chemisch inert ist, und dennoch starke Gradienten aufweist, z.B. FCKWs. Gleichung (115) beschreibt dann nur die Massenerhaltung und kann nach den Diffusionskoeffizienten aufgelöst werden, die danach auf reaktive Gase angewendet werden können.

Wenn die Zeitskala der betrachteten chemischen Prozessierung größer ist, als die Zeitskala, in der die Gradienten der Mischungsverhältnisse der betroffenen Gase und die Windfelder als zeitlich invariant angesehen werden können, ist iteratives Vorgehen mit entsprechend kleinen Zeitschritten notwendig — wenn man nicht gleich ein Transportmodell heranziehen will.

Vertikaltransporte können ohne Zuhilfenahme eines Transportmodells korrigiert werden, indem man an Stelle der absoluten Mischungsverhältnisse der interessierenden Gase ihre durch $[\text{N}_2\text{O}]$ normierten Mischungsverhältnisse betrachtet. Da N_2O in kleinen Zeitskalen inert ist und im Idealfall ein mit der Höhe streng monoton fallendes Mischungsverhältnis aufweist, werden dadurch die Vertikaltransporte korrigiert: Dies entspricht einer Transformation der Ergebnisse in ein System mit $[\text{N}_2\text{O}]$ als "Höhenkoordinate". Da Vertikaltransporte $[\text{NO}_x]$ und $[\text{N}_2\text{O}]$ gleichermaßen betreffen, spielen in diesem System Vertikaltransporte keine Rolle.

Eine wichtige Unsicherheit bei derartigen Abschätzungen sind auch hier Mischungsprozesse, wie sie zum Beispiel am Rand des Polarwirbels auftreten. Diese werden zum Beispiel als wichtige Ursache von Diskrepanzen zwischen gemessenen und modellierten NO_y -Mischungsverhältnissen angesehen.

Eine elegante Methode zur Unterscheidung von Denitrifizierung und Mischungsprozessen verwendet, ähnlich wie oben beschrieben, Korrelationen zwischen $[\text{NO}_y]$ und inerten Gasen [125]: Wird $[\text{NO}_y]$ gegen ein solches inertes Gas, z.B. $[\text{N}_2\text{O}]$ aufgetragen, ergibt sich eine kompakte Korrelation, die jedoch in der Regel nicht linear ist. In der Initialverteilung entspricht jedem N_2O -Wert eine Höhe. Das $[\text{NO}_y]/[\text{N}_2\text{O}]$ -Verhältnis ist konservativ bezüglich Vertikaltransporten. Da Mischung von Luftmassen aus ursprünglich unterschiedlichen Höhenbereichen jedoch ein linearer Prozess ist, während die Korrelation nicht linear ist, liegt das $[\text{NO}_y]/[\text{N}_2\text{O}]$ -Verhältnis nach Mischungsereignissen nicht auf der Korrelationskurve, sondern auf deren Sekante, die die typischen $[\text{N}_2\text{O}]$ -Werte der vermischten Luftpakete verbindet. Wenn also ein $[\text{NO}_y]/[\text{N}_2\text{O}]$ -Wertepaar nicht auf der Korrelationskurve liegt, kann nicht unterschieden werden, ob Mischung oder Denitrifizierung vorliegt. Um dieses Problem zu lösen, wird statt der $[\text{NO}_y]/[\text{N}_2\text{O}]$ -Korrelation die Korrelation zwischen $[\text{NO}_y]$ und einer Linearkombination der Mischungsverhältnisse verschiedener inerte Gase gebildet. Die Koeffizienten der Linearkombination werden der Art gewählt, dass die Korrelation der Linearkombination mit $[\text{NO}_y]$ linear ist. In diesem Fall fällt auf Grund der Linearität jede Sekante der Korrelationskurve (hier: Korrelationsgeraden) immer mit der Kurve selbst zusammen; Wertepaare ausserhalb der Korrelationsgeraden können demnach nicht durch Mischungsprozesse erklärt werden, sondern sind ein eindeutiges Anzeichen von Denitrifizierung — sofern alle Wertepaare zu Luftmassen der selben Initialverteilung gehören, und nicht Luftmassen herantransportiert oder eingemischt werden, die von vornherein eine andere Zusammensetzung hatten. Durch seine globale Überdeckung der Messungen kann letzteres mit MIPAS gut beurteilt werden; die große Zahl der Datenpunkte wird erlauben, die oben beschriebene Korrelationsanalyse mit großer Signifikanz durchzuführen.

4.8.6.3 Heterogene Prozesse

Die Bedeutung heterogener Prozesse soll durch MIPAS besser als bisher quantifiziert werden. Anlagerung von HNO_3 an polare Stratosphärenwolken, Denoxifizierung und Denitrifizierung sollen, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, nachgewiesen werden. Außerdem soll die Rolle von heterogenen Prozessen an Vulkanaerosol, insbesondere im Vergleich zur polaren heterogenen Chemie an Stratosphärenwolken, quantifiziert werden. Weiterhin soll der Nachweis heterogener Chloraktivierung an Stratosphärenwolken in Lee-Wellen, wo die aktuelle Temperatur in kleinskaligen Bereichen deutlich unter der synoptischen Temperatur liegen kann, versucht werden. Hier wird vor allem mit Problemen bezüglich unzureichender räumlicher Auflösung gerechnet.

Die Messbarkeit der involvierten Gase wurde bereits in den Abschnitten 4.8.6.1 und 4.8.6.2 diskutiert. Daneben können mit MIPAS auch Wolken und Aerosole klassifiziert und quantifiziert werden. Die Methode hierfür wurde erst für Vulkanaerosol entwickelt [121][115] und später auf polare Stratosphärenwolken übertragen [432].

4.8.6.4 Das Alter der stratosphärischen Luft

Das Alter der stratosphärischen Luft — also die Zeit, die vergangen ist, seit ein Luftpaket von der Troposphäre in die Stratosphäre gelangt ist [343] — ist von Bedeutung im Zusammen-

hang des troposphärisch–stratosphärischen Austauschs, und um das Gesamtchlorvorkommen in der Stratosphäre abzuschätzen. Zur Altersbestimmung eignen sich stabile troposphärische Gase mit bekannter Zunahmerate, wie CO_2 , SF_6 , oder dem relativen Mischungsverhältnis verschiedener Fluorchlorkohlenwasserstoffe. Während CO_2 für diesen Zweck ausscheidet, da es zur Bestimmung der Temperatur und dem Elevationswinkel herangezogen wird und so nicht unabhängig rekonstruierbar ist, ist SF_6 nicht mit hinreichender Sensitivität messbar. Der Vergleich verschiedener Chlor–Quellgase ist messtechnisch noch am wenigsten problematisch, verlangt aber ein vergleichsweise aufwändiges Schema zur Rekonstruktion des Luftalters aus den unterschiedlichen Vertikalverteilungen. Zudem sind diese organischen Chlorverbindungen von Interesse, weil mit ihnen Rückschlüsse auf das gesamte zur Ozonzerstörung verfügbare ClO_y geschlossen werden kann (vergleiche Kap. 4.3.3).

4.8.6.5 Die Auflösung der polaren Vortex

Das Einfließen von Vortex–Luft in mittlere Breiten im Zuge der Auflösung des Polarwirbels spielt eine besondere Rolle im Verständnis der langfristigen Ozonabnahme in mittleren Breiten. Die Filamentstruktur des Vortexrandes ist jedoch mit MIPAS räumlich im Allgemeinen nicht auflösbar; bei den eklatanten Unterschieden zwischen Vortexluft und Luft mittlerer Breiten ist das Einmischen polarer Luft dennoch nachweisbar. Erhöhte Mischungsverhältnisse typischer Polarluftgase dienen als Indikator für Mischungsprozesse und als *tracer* für polare Luftpakete. Auch der Vergleich der Absinkfaktoren (vgl. Gleichung 69) von typischen Polarluftgasen einerseits und typischen Gasen der Luftmassen mittlerer Breiten andererseits ist in diesem Zusammenhang aufschlussreich.

4.8.6.6 Chemie und Dynamik im Tropopausenbereich

Der Bereich der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre ist wegen Transportprozessen durch die Tropopause, Verunreinigungen der Atmosphäre durch Flugzeugemissionen, sowie potentieller heterogener Ozonchemie an Zirruswolken von besonderer wissenschaftlicher Relevanz. Eine lange Liste von Spurengasen ist in diesem Höhenbereich von Interesse: Die Treibhausgase H_2O , CH_4 , N_2O und halogenierte Kohlenwasserstoffe sind sowohl für sich selbst interessant wie auch als *tracer* für Vertikalbewegungen. Organische Verbindungen wie C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_3H_8 , CH_3COCH_3 (Azeton), und H_2CO (Formaldehyd), Stickstoffverbindungen wie NO , NO_2 , HNO_3 , HNO_4 , N_2O_5 , $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{NO}_2$ (PAN, Peroxyacetylnitrat), sowie die Wasserstoffverbindungen HO_2 und H_2O_2 sind im Zusammenhang mit chemischen Prozessen relevant. Die Fernerkundung der Atmosphäre im Tropopausenbereich mittels Horizontsondierung im infraroten Spektralbereich ist jedoch durch eine Vielzahl von Problemen charakterisiert:

- Die Wahrscheinlichkeit einer wolkenfreien Sichtlinie ist reduziert gegenüber stratosphärischen Beobachtungen.
- Da die Sichtlinie die Konzentrationsmaxima stratosphärischer Spurengase passiert, ist die Sensitivität der Messung in niedrigen Höhen eingeschränkt.

- Hohe Konzentrationen der meisten Gase, starke Druckverbreiterung der Spektrallinien sowie ausgeprägte Kontinuumssignale sorgen für stark überlappende Signale zu Ungunsten deutlich separierbarer Spektrallinien.
- Die Mischungsverhältnisse vieler relevanter "exotischer" (d.h. in der atmosphärischen Infrarotspektrometrie nicht etablierter) Gase sind so klein, dass deren Nachweis allenfalls im statistischen Ensemble, jedoch nicht für die Einzelmessung möglich ist.
- Die Skalen der relevanten Vorgänge — seien es Flugzeugemissionen auf Hauptluftfahrtstraßen oder troposphärisch-stratosphärische Austauschprozesse — sind räumlich so klein, dass sie mit MIPAS nicht aufgelöst werden können.

Viele dieser Probleme, die durch die resultierenden großen Zufallsfehler der rekonstruierten Daten verursacht werden, lassen sich durch geeignete statistische Nachbereitung lösen [361]. Insbesondere kommt zu diesem Zweck räumliche und zeitliche Mittelung in Betracht, unter Berücksichtigung des in Kapitel 3.4 gesagten. Untersuchungen zur Optimierung der Höhenauflösung durch angemessene Regularisierung und Wahl eines geeigneten Abtastrasters der Atmosphäre sind im Gange [273].

4.8.6.7 Die obere Atmosphäre

In MIPAS steckt ein großes Potential zur Erforschung der Mesosphäre und unteren Thermosphäre. Zu den interessantesten Fragestellungen gehören:

- Wie ist die Temperaturstruktur und Energiebilanz der oberen Atmosphäre? Die Strahlungskühlung lässt sich aus CO_2 und NO Emissionen abschätzen, während OH Rückschlüsse auf chemisch bedingte Erwärmung zulässt [274][430].
- Können die geringen Ozonkonzentrationen in der oberen Atmosphäre durch das Vorhandensein höherer Wasserdampf-mischungsverhältnisse erklärt werden, als durch Methanoxidation zu erwarten wäre [97][379][95]? Welche anderen Wasserdampfquellen kommen in Frage? Spielen extraterrestrische Quellen eine Rolle [216]?

Weitere interessante Forschungsthemen der oberen Atmosphäre sind die Kohlenstoffbilanz (CO und CO_2), Vertikalbewegungen in der Mesosphäre [33], sowie die Reaktion der oberen Atmosphäre auf erhöhte Mischungsverhältnisse von Treibhausgasen [325], sowie die Zunahme von H_2O , auch in Verbindung mit so genannten leuchtenden Nachtwolken. Außerdem sind die Strahlungsprozesse in der höheren Atmosphäre, wo das lokale thermodynamische Gleichgewicht keine Gültigkeit mehr hat, selbst ein interessanter Forschungsgegenstand.

Diese Analyse mesosphärischer und thermosphärischer Spektren wird erschwert durch die Unkenntnis der genauen Beobachtungsgeometrie. Aufgrund der in der Thermosphäre höhenvariablen CO_2 -Mischungsverhältnisse ist auch die von uns vorgeschlagene Methode zur Sichtlinien- und Temperaturbestimmung (Kap. 4.8.4.3) untauglich, so dass auf Rotationsanalyse ausgewichen werden muss. Diese Methode setzt allerdings voraus, dass CO_2 im untersuchten Höhenbereich im Rotations-LTE ist. Dies ist noch zu prüfen. Oberhalb etwa 86 km verliert auch die hydrostatische Approximation ihre Gültigkeit.

Die Entscheidung, die verfügbaren Mittel zu einem großen Teil in die bemannte Weltraumfahrt zu stecken, war falsch. Sie lässt sich nicht mehr rückgängig machen.

*Edelgard Bulmahn, BmBF,
am 2.12.1998 im Deutschen Bundestag*

5. Ausblick

Aus der ENVISAT-Entwicklungsgeschichte hat man an den verantwortlichen Stellen gelernt: Die Entwicklung des ENVISAT-Mammutprojektes hat so lange gedauert, dass viele der Fragen, zu deren Lösung die einzelnen Experimente ursprünglich konzipiert waren, bereits gelöst sind; die Themenbereiche, zu denen sich das Forschungsinteresse in den letzten Jahren verschoben hat, etwa die Untersuchung der Tropopausenregion, können mit MIPAS jedoch nur suboptimal untersucht werden. Als Konsequenz geht der Trend zu kleinen Satelliten mit weniger beteiligten Experimenten und klarerer Verteilung der Verantwortlichkeiten. Man erhofft sich dadurch kürzere Entwicklungszeiten.

Die in den vorigen Kapiteln angesprochenen offenen Fragen diktieren auch die Anforderungen an künftige Experimente. So wird zum Beispiel von einem internationalen Expertenkreis empfohlen, auch im Rahmen des von der ESA geplanten Experimentes *Atmospheric Composition Explorer for Chemistry and Climate Interaction* (ACECHEM) wieder ein Horizontemissionsspektrometer einzusetzen [218]. Aufgrund seiner Verwandtschaft zu MIPAS hat sich dafür der Arbeitstitel *AMIPAS Advanced Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding* etabliert. Als Weiterentwicklungen gegenüber MIPAS sind Detektor-arrays im Gespräch, mit Hilfe derer das Problem der relativen Unsicherheit der Elevationswinkel der Messungen untereinander gelöst werden könnte. Zur besseren zonalen Auflösung wird außerdem die zonale Abtastung der Atmosphäre diskutiert. Über die Zukunft der Erdbeobachtungsmision ACECHEM wurde auf einer ESA-Konferenz im Oktober 2001 in Granada diskutiert. Leider wurde ACECHEM im Anschluss vom *Earth Science Advisory Committee* (ESAC) der ESA nicht als *ESA Core Mission* empfohlen, so dass die Zukunft dieses Projektes derzeit ungewiss ist.

Ein weiteres geplantes europäisches Erdbeobachtungsexperiment, das sich *Fourier-Spektrometrie* zu Nutze macht, ist TROC (*Tropospheric Chemistry and Climate*). Hier handelt es sich um ein Gerät, das die Troposphäre mittels Nadirsondierung — also Blickrichtung nach unten zum Erdboden — berücksichtigen soll. Um die Ausbeute an wolkenfreien Beobachtungsszenarien zu optimieren, werden die wolkenfreien Gebiete durch ein abbildendes Radiometer festgestellt, um dann die Beobachtungsgeometrie des Spektrometers so einzustellen, dass die wolkenfreie Szene gesehen wird. Synergie erhofft man sich durch ein weiteres Spektrometer, das im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich die gleiche Luftmasse sondiert. Die Nutzlast soll so ausgelegt werden, dass für diese Mission ein Satellit der

Proteus-Klasse genügt. Das TROC-Projekt wurde vom *Earth Science Advisory Committee* der ESA zur Auswahl als *Opportunity Mission* empfohlen, allerdings nur mit fünfter Priorität. Die Zukunft dieses Projektes hängt damit von der Bereitschaft der nationalen Agenturen ab, sich für dieses Projekt zu engagieren. Obwohl das Expertengremium zu dem Schluss gekommen ist, dass die rechtzeitige Realisierung des TROC-Projektes notwendig sei, um die europäische Führung auf dem Gebiet der Atmosphärenchemie über ENVISAT hinaus beizubehalten, ist mit einer unmittelbaren Umsetzung und einem Start im Zeitraum 2007 bis 2009 nicht zu rechnen.

Mit dem *Geostationary Imaging Spectrometer* (GeoFIS) soll erstmals ein *Fourier*-Spektrometer auf einer geostationären Plattform betrieben werden. Die zeitlich konstante Beobachtungsgeometrie erlaubt lange Integrationszeiten und führt so trotz des großen Abstands zwischen Strahlungsquelle und Messgerät zu akzeptabel kleinen NESR-Werten. Dies soll die Rekonstruktion von Spurengasprofilen aus in Nadirsondierungen gewonnenen Spektren ermöglichen. Auch bei diesem Experiment, das Teil der GeoTROPE (*Geostationary Tropospheric Pollution Spectrometer*) Mission ist, liegt der wissenschaftliche Schwerpunkt auf der Troposphäre. Auch der Start von GeoTROPE war für den Zeitraum 2007 bis 2009 vorgesehen. Aufgrund der zu hohen Kosten wurde dieses Projekt als *Opportunity Mission* abgelehnt; wegen des interessanten Ansatzes wurde jedoch empfohlen, solche "Messungen aus geostationären Umlaufbahnen strategisch zu berücksichtigen wenn sich Möglichkeiten dazu ergeben". Konkretisiert wird diese Empfehlung durch einen Hinweis auf eine mögliche Zusammenarbeit mit EUMETSAT (*European Organization for the Exploitation of Meteorological Satellites*) im Rahmen einer Post-MSG-Mission.

Auch außerhalb Europas wird die Politik der kleinen Forschungssatelliten verfolgt. Als Beispiel ist das *Atmospheric Chemistry Experiment* der *Canadian Space Agency* anzuführen [19], das mit dem Einsatz eines Absorptionsspektrometers auf bewährte Technologie zurückgreift.

Das Problem der horizontalen Inhomogenitäten der Atmosphäre wurde von der ESA erkannt. Lösungsansätze sollen durch entsprechende Studien gefördert werden. In verschiedenen europäischen Forschungseinrichtungen werden Methoden hierzu entwickelt, die jedoch in die Auswertung des MIPAS-Experimentes nur teilweise einfließen werden. Es ist jedoch zu erwarten, dass das Problem der horizontalen Inhomogenitäten bei zukünftigen Projekten von vornherein Berücksichtigung findet.

Ein weiteres wichtiges künftiges Arbeitsgebiet wird die Berücksichtigung der Streuung bei spektral hochaufgelösten Strahlungsübertragungsrechnungen im mittleren infraroten Spektralbereich sein.

Ähnliches gilt für das Problem der eingeschränkten Gültigkeit der Inversionsmethode der kleinsten Quadrate bei vorliegenden Unsicherheiten konstanter Parameter. Eine Lösungsmöglichkeit wurde von uns identifiziert, aber es ist fraglich, inwieweit diese von uns vorgeschlagene Methode der kleinsten Quadrate in die derzeitigen Prozessoren Eingang finden kann, da der Speicherplatzbedarf erhöht wird. Wenn dieses Problem — zum Beispiel durch preiswertere Speicher — in Zukunft gelöst werden kann, ergibt sich für diesen Ansatz ein breites Anwendungsfeld.

Neuronale Netze sind seit einigen Jahren auch im Bereich der Datenanalyse von Fernerkundungsmessungen im Gespräch [278]. An Stelle der expliziten Lösung des inversen Strah-

lungstransportproblems wird eine nichtlineare Parametrisierung verwendet. Deren Parameter werden in einer so genannten Lernphase für möglichst viele Geometrien und atmosphärische Situationen an das Modell angepasst. In der Anwendungsphase kann dann die Lösung des Inversionsproblems mittels der Parametrisierung direkt als Funktion der Messwerte approximiert werden. Von Nachteil ist hierbei, dass die Lernphase neu durchlaufen werden muss, sobald sich Modellparameter ändern. Dies ist insbesondere bezüglich der spektroskopischen Referenzdaten häufig der Fall, und es bleibt fraglich, ob netto eine Einsparung an Rechenaufwand möglich ist, wenn das neuronale Netzwerk immerzu neu "lernen" muss.

Rasante Entwicklungen spielen sich derzeit im Grenzbereich zwischen Rekonstruktionstheorie und der Modellierung der atmosphärischen Chemie und Dynamik ab. Hier ist das Forschungsgebiet der Datenassimilation angesiedelt. Das Problem der Satellitenmessungen ist, dass jeder Messwert zu einer anderen Zeit aufgenommen wird, und die Ergebnisse deshalb nicht ohne weiteres als geographische Verteilungen in Form von Karten dargestellt werden können. Eine Aufgabe der Datenassimilation ist die Synoptisierung der Daten, das heißt, die Umrechnung der asynoptischen — also zu verschiedenen Zeiten aufgenommenen — Messwerte auf einen Referenzzeitpunkt. Konventionell erfolgt das, indem mit Hilfe eines Modells, das chemische und meteorologische Prozesse simuliert, und Spurengasverteilungen als Funktion der Zeit und Initialbedingungen berechnet, derjenige synoptische Datensatz ermittelt wird, der optimal zu den asynoptischen Daten passt. *Kalman*-Filterung oder inverser Betrieb der dynamisch-chemischen Modelle sind hierzu gängige Hilfsmittel. Modernere Ansätze versuchen, den Schritt der Rekonstruktion der asynoptischen Zustandsparameter zu vermeiden. Stattdessen wird das dynamisch-chemische Modell in den Inversionsprozess eingekoppelt, und es werden direkt synoptische Verteilungen aus der Gesamtheit der Messungen rekonstruiert. Aus Speicherplatzgründen sind derartige Methoden derzeit im großen Stil nicht anwendbar.

Wenn auch einige der oben erwähnten Auswertestrategien im Moment nur als Utopien zu betrachten sind, können sie doch Anhaltspunkte geben, in welche Richtung Entwicklungen im Bereich der Rekonstruktionstheorie und ihrer Anwendung zu erwarten sind. Es bleibt zu hoffen, dass neben der bemannten Raumfahrt, die derzeit mit Enthusiasmus in Hinblick auf die *International Space Station* gefördert wird, auch genug Forschungsmittel für die — vergleichsweise preiswerte — atmosphärische Fernerkundung übrigbleibt. Leider sind nach den förderpolitischen Entscheidungen der ESA bezüglich ACECHEM, TROC und GEOTROPE keine Missionen zur Erforschung der Atmosphärenchemie unmittelbar in Aussicht. Wie wir bereits in der Einleitung gesehen haben, sind Fernerkundungsinstrumente dem menschlichen Auge haushoch überlegen, was die Erkundung der Zusammensetzung der Erdatmosphäre betrifft. Insofern nützt es uns also gar nichts, wenn Menschen aus der Raumstation auf die Erde runtergucken können.

Please describe the possible market application sectors using the NACE classification in Annex 2.

Technical Implementation Plan
Cordis Document Library
European Communities
Version 3.2

6. Nachwort

Wie geht es also weiter in unserem Forschungsgebiet? Eine Verschiebung der methodischen Schwerpunkte ist heute schon abzusehen: Modellierung, Messtechnik, Informationstheorie, Meteorologie, Physik, Chemie und dergleichen dürfen getrost als Wissenschaften des letzten Jahrtausends bezeichnet werden und treten in den Hintergrund gegenüber der Ressourcenerschließung. Hierbei ist aber nicht etwa Explorationsgeologie oder Fördertechnik gemeint, sondern es geht ausschließlich um die Erschließung von Forschungsmitteln. Der Wissenschaftler von heute finanziert sich durch Fördermittel, die das Bundesland zur Finanzierung des Ausarbeitens von Anträgen auf Fördermittel bereitstellt, hat sich auf Seminaren weitergebildet, wo vermittelt wird, wie man den Funktionären der Europäischen Union die Wichtigkeit seiner Forschung vermittelt [258] oder wie man die Formblätter eines so genannten *Technical Implementation Plan* ausfüllt [259], oder in welchen Einheiten der *scientific breakthrough* in der entsprechenden Tabelle ebendieses Dokuments quantifiziert wird. Er arbeitet als *Technical Implementation Plan Manager* in einem EU-Forschungsprojekt, in dem die Erstellung des *Technical Implementation Plan* ein eigenes Arbeitspaket ist¹. Messwerte, Integralgleichungen, Rechenmodelle oder dergleichen veraltete Hilfsmittel der Wissenschaft kennt er bestenfalls noch aus der Vorlesung "Geschichte der Naturwissenschaften", aber dafür ist er immun gegenüber jeder Verschiebung der Forschungsschwerpunkte: Seine administrativen Fähigkeiten machen ihn zu einem Paradebeispiel fachlicher Flexibilität, denn die EU-Formblätter² und Richtlinien sind für alle Fachgebiete die gleichen. Der wahre Könnner beherrscht daneben noch die hierzu analogen Formalismen und Formate, die sich die Vorstände der Forschungseinrichtungen, der übergreifenden Forschungsvereinigungen, die Ministerien oder die *Contract Division* der ESA ausgedacht haben, und denen gegenüber er ebenso berichtspflichtig ist, da er von jeder Einrichtung nur eine Teilförderung seines Projektes erhält. Er weiß auf Anhieb, welches Formular er für die Reisekostenrückerstattung zu verwenden hat, je nachdem ob das Forschungsprojekt von einer Universität verwaltet wird, oder einer Firma, deren Branche die administrative Abwicklung von Forschungsaufträgen ist. Außerdem ist ihm die urheber-

¹Dies ist keine Übertreibung! In [259] wird dies tatsächlich empfohlen, und der Autor meint das offenbar ernst.

²Dass ein Wissenschaftler die administrative Terminologie seiner eigenen Institution beherrscht, setzen wir als selbstverständlich voraus: die Unterscheidung z.B. zwischen Vorhabensnummern, Abrechnungsnummern, F und E Nummern, Schwerpunktnummern, Themennummern, Zielvereinbarungsnummern, Projektnummern, Kostenstellennummern, Bereichsnummern und Kostenträgernummern gehören anerkanntermaßen zum kleinen Einmaleins jeder ernsthaften Wissenschaft — zumindest in der so genannten Großforschung

rechtliche Relevanz der Unterscheidung zwischen "*pre-existing background know-how*" und "*pre-existing sideground know-how*" bewusst. Wenn er zusätzlich noch den Unterschied zwischen einem *Periodical Report* und einem *Quarterly Report* hinsichtlich der gerade aktuellen Version der zu befolgenden *Reporting Guidelines* kennt, ist er für die Forschung unabkömmlich, und die Karriere ist gesichert. Der Stümper dagegen braucht über eine Stunde und Hilfe von Kollegen, nur um mittels *Internet* herauszufinden, dass mit "SME" im TIP³ nicht etwa *Stratospheric and Mesospheric Experiment*, sondern *small and medium-size enterprise* gemeint ist, und fragt sich dann, was das mit seiner Arbeit, etwa der Erforschung der Stratosphäre, zu tun hat. Daraus ergibt sich zwanglos, zu welcher Art von Fortbildungsveranstaltungen wir den wissenschaftlichen Nachwuchs schicken müssen, wenn wir es mit Nachwuchsförderung ernst nehmen (siehe z.B. www.hyperion.ie/tipcourse.htm).

Es fragt sich nur, ob — um nur ein Beispiel herauszugreifen — *Röntgen* die nach ihm benannte Strahlung entdeckt hätte, wenn er dafür einen *Technical Implementation Plan* hätte schreiben müssen. Vielleicht hätte er angesichts solcher Verpflichtungen seine Entdeckung lieber verheimlicht. Zumindest hätte er, wenn er nicht im Voraus detaillierte Anwendungskonzepte ausgearbeitet hätte, dieses Thema wahrscheinlich mangels Förderung nicht bearbeiten können.

³Der aufmerksame Leser weiß sicher schon, was sich hinter dem Akronym TIP verbirgt. Da es in EU-Dokumenten nach unserer Erfahrung unüblich ist, Akronyme vor ihrer Verwendung zu definieren, wollen wir hier auch Abstand von diesem altmodischen Brauch nehmen.

*I get by with
a little help from my friends.*

J. Lennon and P. McCartney, 1967

Danksagung

Viele Personen und Institutionen haben dazu beigetragen, dass die vorliegende Arbeit in dieser Form geschrieben werden konnte. Erste wichtige Impulse erhielt ich von Prof. Dr. H. Quenzel. Er hat bereits sehr früh meine Einstellung geprägt, Fernerkundung nicht primär als technologische Herausforderung zu sehen sondern eher als die Kunst, wie man sich die Strahlungsübertragungsgleichung dahingehend zu Nutze zu machen kann, dass sie einem möglichst viel über den Zustand der Atmosphäre verrät. Dank gebührt besonders dem Institutsleiter Professor Dr. Herbert Fischer, der mich bis heute gefördert hat, mich früh in die internationale Forschungscommunity eingeführt hat, und mir die Verantwortung für die IMK-seitigen Arbeiten an der Auswertung des MIPAS-Envisat-Experiments zusammen mit Dr. Gabriele Stiller übertragen hat. Besonders verbunden fühle ich mich mit den Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen unserer Arbeitsgruppe — auch den ehemaligen, die die Früchte ihrer Arbeit nicht selbst ernten konnten — die mit vereinten Kräften, jeder auf seine Weise, dafür gesorgt haben, dass unser Satellitendatenprozessor zu dem geworden ist, was er heute ist. Auch Mitarbeiter kooperierender Arbeitsgruppen am IMK haben wichtige Elemente zu unseren Arbeiten beigesteuert. Jeder von ihnen hat auf seine Weise zum Erreichen unseres gemeinsamen Ziels beigetragen, und es wäre diskriminierend, hier einzelne Namen auf Kosten anderer heraus zu greifen. Persönlich genannt werden sollen hier aber zumindest diejenigen, die darüberhinaus zum Zustandekommen der vorliegenden Schrift unmittelbar beigetragen haben, sei es durch das Bereitstellen unveröffentlichter Daten, durch Korrekturvorschläge, inhaltliche Diskussionen und Anregungen, interessante Literaturhinweise, sowie technische Hilfestellung, insbesondere in Sachen Textverarbeitung und Grafiksoftware: E. Aronskaia, F. Friedl-Vallon, B. Funke, N. Glatthor, U. Grabowski, F. Hase, M. Höpfner, S. Kellmann, M. Kiefer, A. Kleinert, A. Linden, M. Milz, C. Roesner, R. Ruhnke, J. Seemayer, T. Steck, G. Stiller und B. Vogel.

Auch viele Kollegen außerhalb unserer Arbeitsgruppe haben in fruchtbaren Kooperationen und anregenden Diskussionen, manchmal auch durch aufmunternde Worte zur rechten Zeit, den Fortgang unserer Arbeiten unterstützt. Ohne Anspruch auf Vollständigkeit seien hier stellvertretend für alle anderen erwähnt: G. P. Anderson (AFGL, jetzt Air Force Geophysics Directorate), R. Beer (JPL), C. Camy-Peyret (LPMA), S. A. Clough (AFGL, jetzt AER), M. T. Coffey (NCAR), A. Dudhia (Universität Oxford), J.-M. Flaud (Universität Paris Sud), A. Goldman (Universität Denver), M. T. Gunson (JPL), F. W. Irion (CalTech), V. Jay (Universität Oxford), B. J. Kerridge (RAL), J. Langen (ESTEC), F. Lefèvre (Météo France), M. López-Puertas (IAA), J. Notholt (AWI Potsdam), D. Offermann (Universität Wuppertal), J. Reburn (RAL), M. Ridolfi (Universität Bologna), M. Riese (Universität Wup-

pertal), C. D. Rodgers (Universität Oxford), U. Schmidt (Universität Frankfurt), F. Schreier (DLR), R. Siddans (RAL), L. Sparks (JPL), G. C. Toon (JPL), H. Worden (JPL), R. Zander (Universität Liège).

Forschung kostet Geld. Allein die unmittelbaren Kosten des Envisat-Projekts einschließlich seiner 10 Experimente werden von der ESA mit etwa 2 Milliarden Euro angegeben. Dazu kommen die Beträge der nationalen Geldgeber und der Europäischen Union, die mittelbar oder unmittelbar mit diesem Projekt zu tun haben. Dass auch wir ein Stück von diesem Kuchen abbekamen, verdanken wir den folgenden Institutionen, die unsere Forschungsvorhaben großzügig gefördert haben: Das Forschungszentrum Karlsruhe mit Personal- und Sachmitteln, sowie durch Infrastruktur; die ESA im Rahmen der Verträge PO 131253, PO 142957 und 12054/96/NL/CN; das Bundesministerium für Bildung und Forschung im Rahmen der Förderkennzeichen 50 EP 9103, 50 EP 9707, 07UFE10/6, 07UFE17/2; die Europäische Union im Rahmen des Projektes AMIL2DA, EVG1-CT-1999-00015.

Neben diesen Projekten unter unserer Federführung waren wir an vielen weiteren internationalen, von der ESA und der EU geförderten Forschungsvorhaben beteiligt. Diese wurden durch die verschiedenen Arbeitsgruppen im Hause, dem Istituto di Ricerca sulle Onde Elettromagnetiche "Nello Carrara" (Florenz), Rutherford Appleton Laboratory (Chilton, Didcot, U.K.) und dem Instituto di Astrofisica de Andalucia (Granada, Spanien) abgewickelt.

Gebildet ist,
wer weiß,
wo er findet,
was er nicht weiß.

G. Simmel, 1858-1918

Literaturverzeichnis

- [1] M. M. Abbas, G. L. Shapiro, B. J. Conrath, V. G. Kunde, und W. C. Maguire, Method for correction of errors in observation angles for limb thermal emission measurements, *Appl. Opt.*, **23**, 1862–1866, 1994.
- [2] M. C. Abrams, M. R. Gunson, A. Y. Chang, C. P. Rinsland, und R. Zander, Remote sensing of the Earth's atmosphere from space with high-resolution Fourier-transform spectroscopy: development and methodology of data processing for the Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy experiment, *Appl. Opt.*, **35**(16), 2774–2786, 1996.
- [3] G. Adrian, Infrarot-Absorption von atmosphärischem Wasserdampf — Probleme und Modellansätze, Wissenschaftliche Berichte KfK 4717, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1990.
- [4] G. P. Adrian, 1990. Privatmitteilung.
- [5] G. P. Adrian, M. Baumann, T. Blumenstock, H. Fischer, A. Friedle, L. Gerhardt, G. Maucher, H. Oelhaf, W. Scheuerpflug, P. Thomas, O. Trieschmann, und A. Wegner, First results of ground-based FTIR measurements of atmospheric trace gases in north Sweden and Greenland during EASOE, *Geophys. Res. Lett.*, **21**(13), 1343–1346, 1994.
- [6] G. P. Adrian, T. Blumenstock, H. Fischer, E. Frank, T. Gulde, H. Oelhaf, P. Thomas, und O. Trieschmann, Column amounts and some information on the vertical distribution of trace gases in the late north polar winter 1990, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **96**(3), 272–276, 1992.
- [7] G. P. Adrian, T. Blumenstock, H. Fischer, L. Gerhardt, T. Gulde, H. Oelhaf, P. Thomas, und O. Trieschmann, Column amounts of trace gases derived from ground-based measurements with MIPAS during CHEOPS III, *Geophys. Res. Lett.*, **18**(4), 783–786, 1991.
- [8] G. P. Adrian, T. von Clarmann, H. Fischer, und H. Oelhaf, Trace gas measurements with the ground-based MIPAS experiment during the Arctic winters 1990 to 1992, in S. Keavallik und O. Kärner, Hrsg., *IRS '92: Current Problems in Atmospheric Radiation*, 359–362. A. Deepak Publishing, Hampton, Va, USA, 1993.
- [9] J. G. Anderson, W. H. Brune, S. A. Lloyd, D. W. Toohy, S. P. Sander, W. L. Starr, M. Loewenstein, und J. R. Podolske, Kinetics of O₃ destruction by ClO and BrO within the antarctic vortex: An analysis based on in situ ER-2 data, *J. Geophys. Res.*, **94** (D9), 11480–11520, 1989.

- [10] R. L. Armstrong, Line mixing in the ν_2 band of CO_2 , *Appl. Opt.*, **21**(12), 2141–2145, 1982.
- [11] F. Arnold, Stratospheric aerosol increases and ozone destruction: Implications from mass spectrometer measurements, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **96**(3), 339–350, 1992.
- [12] F. Arnold, H. Schlager, J. Hoffmann, P. Metzinger, und S. Spreng, Evidence for stratospheric nitric acid condensation from balloon and rocket measurements in the Arctic, *Nature*, **342**, 493–497, 1989.
- [13] D. R. Bates und M. Nicolet, The photochemistry of atmospheric water vapor, *J. Geophys. Res.*, **55**(3), 301–327, 1950.
- [14] E. Battistini, B. M. Dinelli, M. Carlotti, B. Carli, P. Raspollini, M. Ridolfi, F. Friedl-Vallon, M. Höpfner, H. Oelhaf, O. Trieschmann, und G. Wetzell, Performances of MIPAS/ENVISAT level 2 inversion algorithm with data measured by the balloon instrument MIPAS-B, in W. L. Smith und Yu. M. Timofeyev, Hrsg., *IRS 2000: Current Problems in Atmospheric Radiation*, 361–364. A. Deepak Publishing, Hampton, Va, USA, 2001.
- [15] J. Baumeister, *Stable Solutions of Inverse Problems, Advanced Lectures in Mathematics*, Vieweg Verlag Braunschweig, Wiesbaden, 1987.
- [16] R. Beer und T. A. Glavich, Remote sensing of the troposphere by infrared emission spectroscopy, in *Proc. SPIE Band 1129*, 42–51. Int. Soc. Opt. Eng., 1989.
- [17] W. Bell, N. G. Martin, T. D. Gardiner, N. R. Swann, P. T. Woods, P. F. Fogal, und J. W. Waters, Column measurements of stratospheric trace species over Åre, Sweden, in the winter 1991–1992, *Geophys. Res. Lett.*, **21**(13), 1347–1350, 1994.
- [18] V. L. Bennett, A. Dudhia, und C. D. Rodgers, Microwindow selection for MIPAS using information content, in *Proc. European Symposium on Atmospheric Measurements from Space, ESAMS'99, 18–22 Jan 1999, Noordwijk*, 265–270. European Space Agency, ESTEC, Noordwijk, Niederlande, 1999.
- [19] P. Bernath, Atmospheric Chemistry Experiment, in *Optical Remote Sensing of the Atmosphere*, OSA Technical Digest, Seite 22. Optical Society of America, Washington, D.C., 1999.
- [20] T. Berntsen, I. S. A. Isaksen, W.-C. Wang, und X.-Z. Liang, Impacts of increased anthropogenic emissions in Asia on tropospheric ozone and climate: A 3-D model study, *Tellus, Ser. B*, **48B**, 13–32, 1996.
- [21] C. Blom, H. Fischer, N. Glatthor, T. Gulde, und M. Höpfner, Airborne measurements during the European Arctic stratospheric experiment: column amounts of HNO_3 and O_3 derived from FTIR emission sounding, *Geophys. Res. Lett.*, **21**(13), 1351–1354, 1994.
- [22] C. Blom, H. Fischer, N. Glatthor, T. Gulde, M. Höpfner, und C. Piesch, Spatial and temporal variability of ClONO_2 , HNO_3 and O_3 in the Arctic winter of 1992/93 as obtained by airborne infrared emission spectroscopy, *J. Geophys. Res.*, **100**(D5), 9101–9114, 1995.

- [23] C. E. Blom, H. Fischer, N. Glatthor, T. Gulde, M. Höpfner, W. Kimmig, C. Piesch, und A. M. Lee, MIPAS-TRANSALL observations on the variability of ClONO₂ during the Arctic winter of 1994/95, in J. A. Pyle, N. R. P. Harris, und G. T. Amanatidis, Hrsg., *Proc. 3rd Eur. Workshop on Polar Stratospheric Ozone, Schliersee, Bavaria, 18-22 Sep 1995*, 314-318, Brüssel, Luxemburg, European Commission, Air Pollution Research Report 56, 1996.
- [24] C. E. Blom, T. Gulde, C. Keim, W. Kimmig, C. Piesch, C. Sartorius, und H. Fischer, MIPAS-STR: A new instrument for stratospheric aircraft, in *Proc. European Symposium on Atmospheric Measurements from Space, ESAMS'99, 18-22 Jan 1999, Noordwijk*, 693-694. European Space Agency, ESTEC, Noordwijk, Niederlande, 1999.
- [25] T. Blumenstock, S. Fietze, H. Fischer, F. Hase, M. Höpfner, R. Ruhnke, P. Thomas, A. Meier, A. Steen, Y. Kondo, H. Nakajima, und Y. Sasano, Validation of the ILAS O₃ and HNO₃ data by ground-based FTIR spectroscopy at Kiruna (Sweden) in february and march 1997, zur Veröffentlichung eingereicht bei *Geophys. Res. Lett.*, 1999.
- [26] T. Blumenstock, S. Fietze, H. Fischer, M. Richter, G. P. Stiller, P. Thomas, A. Meier, und H. Nakajima, Time series of HNO₃ column amounts as measured by ground-based FTIR spectroscopy at Kiruna (Sweden) in winter 1995/96 and 1996/97, in N. R. P. Harris, I. Kilbane-Dawe, und G. T. Amanatidis, Hrsg., *Proc. 4th Eur. Symp. on Polar Stratospheric Ozone, Schliersee, Bavaria, 22-26 Sep 1997*, 411-414, Brüssel, Luxemburg, European Commission, Air Pollution Research Report 66, 1997.
- [27] T. Blumenstock, H. Fischer, A. Friedle, F. Hase, J. Schreiber, und P. Thomas, Column amounts of trace gases measured by ground-based FTIR spectroscopy near Kiruna, Sweden, during winter 1994/95, in J. A. Pyle, N. R. P. Harris, und G. T. Amanatidis, Hrsg., *Proc. 3rd Eur. Workshop on Polar Stratospheric Ozone, Schliersee, Bavaria, 18-22 Sep 1995*, 340-343, Brüssel, Luxemburg, European Commission, Air Pollution Research Report 56, 1996.
- [28] T. Blumenstock, H. Fischer, A. Friedle, F. Hase, und P. Thomas, Column amounts of ClONO₂, HCl, HNO₃, and HF from ground-based FTIR measurements made near Kiruna, Sweden in late winter 1994, *J. Atmos. Chem.*, 26(3), 311-321, 1997.
- [29] T. Blumenstock, H. Fischer, A. Friedle, G. P. Stiller, und P. Thomas, Column amounts of HCl, ClONO₂ and HF measured by ground-based FTIR spectroscopy near Kiruna (S) during winter since 1990, in Rumen D. Bojkov und Guido Visconti, Hrsg., *Atmospheric Ozone, Proceedings of the XVIII Quadrennial Ozone Symposium, L'Aquila, Italy, 12-21 September 1996*, Band 1, 469-472. International Ozone Commission, 1998.
- [30] T. Blumenstock, H. Fischer, L. Gerhardt, P. Thomas, O. Trieschmann, und A. Wegner, Column amounts of trace gases measured by ground-based FTIR spectroscopy during the EASOE campaign, in *SPIE — The International Society for Optical Engineering*, Band 2089, 532-533. 9th International conference on Fourier Transform Spectroscopy, held in Calgary, Alberta, Canada, 23-27 August 1993, 1994.
- [31] H.-J. Bolle, Infrarotspektroskopie als Hilfsmittel und Gegenstand meteorologischer und planetarischer Forschung, Forschungsbericht W67-17, BMFT, 1967.

- [32] H. Bovensmann, J. P. Burrows, V. V. Rozanov, R. Müller, J. Tamminen, B. Kyrvld, G. P. Stiller, and T. von Clarmann, Diurnal variations of nitrogen (NO_2 , NO_3) and halogen oxides (BrO , OCIO) in the stratosphere studied with ENVISAT data (DIVAN-HOX), ESA AO Proposal, 1998.
- [33] G. Brasseur und S. Solomon, *Aeronomy of the Middle Atmosphere*, Atmospheric Science Library, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, second edition, 1986.
- [34] G. P. Brasseur, J.-F. Müller, und C. Granier, Atmospheric impact of NO_x emissions by subsonic aircraft: A three dimensional model study, *J. Geophys. Res.*, **101**(D1), 1423–1428, 1996.
- [35] J. C. Brasunas, V. G. Kunde, und L. W. Herath, Cryogenic Fourier spectrometer for measuring trace species in the lower stratosphere, *Appl. Opt.*, **27**(23), 4964–4976, 1988.
- [36] R. P. Brent, *Algorithms for Minimization without Derivatives*, Kapitel 5, Englewood Cliffs, N. J., Prentice Hall, 1973.
- [37] A. W. Brewer und G. M. B. Dobson, Evidence for a world circulation provided by measurements of helium and water vapour distribution in the atmosphere, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, **75**(13), 351–363, 1949.
- [38] D. Buggle, Ableitung von Information über das Vertikalprofil von Spurenstoffen aus MIPAS-FT-Spektren, Diplomarbeit, Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Universität Karlsruhe, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1995.
- [39] M. O. Bulanin, A. B. Dokuchaev, M. V. Tonkov, und N. N. Filippov, Influence of line interference on the vibration-rotation band shapes, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **31**(6), 521–543, 1984.
- [40] P. Burkert, F. Fergg, und H. Fischer, A compact high-resolution Michelson interferometer for passive atmospheric sounding MIPAS, *IEEE Trans. Geosci. Rem. Sens.*, **GE-21**(3), 345–349, 1983.
- [41] J. P. Burrows, M. Weber, M. Buchwitz, V. Rozanov, A. Ladstätter-Weissenmayer, A. Richter, R. de Beek, R. Hoogen, K. Bramstedt, K.-U. Eichmann, M. Eisinger, und D. Perner, The global ozone monitoring experiment (GOME): Mission concept and first scientific results, *J. Atmos. Sci.*, **56**(2), 151–175, 1999.
- [42] B. Carli und J. H. Park, Simultaneous measurement of minor stratospheric constituents with emission far-infrared spectroscopy, *J. Geophys. Res.*, **93**(D4), 3851–3865, 1988.
- [43] B. Carli, P. Raspollini, M. Ridolfi, und B. M. Dinelli, Discrete representation and resampling in limb sounding measurements, *Appl. Opt.*, **40**(8), 1261–1268, 2001.
- [44] B. Carli, M. Ridolfi, P. Raspollini, B. M. Dinelli, A. Dudhia, und G. Echle, Study of the retrieval of atmospheric trace gas profiles from infrared spectra, European Space Agency, Abschlussbericht ESA Contract 12055/96/NL/CN, 1998.

- [45] M. Carlotti, Global-fit approach to the analysis of limb-scanning atmospheric measurements, *Appl. Opt.*, **27**(15), 3250–3254, 1988.
- [46] M. Carlotti und B. Carli, Approach to the design and data analysis of a limb-scanning experiment, *Appl. Opt.*, **33**(15), 3237–3249, 1994.
- [47] M. Carlotti, B. M. Dinelli, P. Raspollini, und M. Ridolfi, Geo-fit approach to the analysis of limb-scanning satellite measurements, *Appl. Opt.*, **40**(12), 1872–1885, 2001.
- [48] K. S. Carslaw, B. P. Luo, S. L. Clegg, T. Peter, P. Pringlecombe, und P. J. Crutzen, Stratospheric aerosol growth and HNO₃ gas phase depletion from coupled HNO₃ and water uptake by liquid particles, *Geophys. Res. Lett.*, **21**(23), 2479–2482, 1994.
- [49] K. S. Carslaw, M. Wirth, A. Tsias, B. P. Luo, A. Dörnbrack, M. Leutbecher, H. Volkert, W. Renger, J. T. Bacmeister, E. Reimer, und T. Peter, Increased stratospheric ozone depletion due to mountain-induced atmospheric waves, *Nature*, **391**, 675–678, 1998.
- [50] S. Chandrasekhar, *Radiative Transfer*, Dover Publ., New York, 1960.
- [51] S. Chapman, A theory of upper-atmospheric ozone, *Mem. R. Meteorol. Soc.*, **3**(26), 103–125, 1930.
- [52] R. B. Chatfield, Anomalous HNO₃/NO_x ratio of remote tropospheric air: Conversion of nitric acid to formic acid and NO_x? *Geophys. Res. Lett.*, **21**(24), 2705–2708, 1994.
- [53] M. P. Chipperfield, M. Burton, W. Bell, C. Paton-Walsh, T. Blumenstock, M. T. Coffey, J. W. Hannigan, W. G. Mankin, B. Galle, J. Mellqvist, E. Mahieu, R. Zander, J. Notholt, B. Sen, und G. C. Toon, On the use of HF as a reference for the comparison of stratospheric observations and models, *J. Geophys. Res.*, **102**, 12901–12919, 1997.
- [54] M. P. Chipperfield, J. A. Pyle, C. E. Blom, N. Glatthor, M. Höpfner, T. Gulde, C. Piesch, und P. Simon, The variability of ClONO₂ and HNO₃ in the Arctic polar vortex: Comparison of Transall Michelson interferometer for passive atmospheric sounding measurements and three-dimensional model results, *J. Geophys. Res.*, **100**(D5), 9115–9129, 1995.
- [55] S. Chubachi, A special ozone observation at Syowa Station, Antarctica from February 1982 to January 1983, in C. S. Zerefos und A. Ghazi, Hrsg., *Atmospheric Ozone, Proceedings of the Quadrennial Ozone Symposium, Halkidiki, Greece, 3–7 September 1984*, 285–289, 1984.
- [56] S. Chubachi, Total ozone by lunar dobson observation at Syowa, Antarctica, *Geophys. Res. Lett.*, **15**(8), 905–906, 1988.
- [57] T. von Clarmann, Untersuchungen zur Strahldichteberechnung mit Linie-für-Linie Computerprogrammen, Diplomarbeit, Meteorologisches Institut, Ludwig-Maximilians-Universität München, 1986.
- [58] T. von Clarmann, Die Bestimmung von Mischungsverhältnissen stratosphärischer Spurengase aus Emissionsspektren im infraroten Spektralbereich, Wissenschaftliche Berichte KfK 4698, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1990.

- [59] T. von Clarmann, From 'onion peeling' to 'cutting onion cubes', in *Optical Remote Sensing of the Atmosphere, Technical Digest 1993, Vol. 5*, 384–387. Optical Society of America, Washington, D.C., 1993.
- [60] T. von Clarmann, RAT: A computational tool for retrieval of atmospheric trace gas profiles from infrared spectra, *Wissenschaftliche Berichte KfK 5423*, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1994.
- [61] T. von Clarmann, Simultaneous T, p & z retrieval from MIPAS limb emission data, in *Proceedings of the 6th International Workshop on Atmospheric Science from Space Using Fourier Transform Spectrometry, San Juan Capistrano, CA, USA, 3–5 Oct 1995*, 1995.
- [62] T. von Clarmann und G. P. Adrian, Impact of clouds on slant path emission spectra, in S. Keevallik und O. Kaerner, Hrsg., *IRS '92: Current Problems in Atmospheric Radiation*, 315–318. A. Deepak Publishing, Hampton, Va, USA, 1993.
- [63] T. von Clarmann, T. Blumenstock, G. Echle, H. Fischer, G. Hochschild, M. Höpfner, W. Kouker, T. Reddmann, R. Ruhnke, J. Seemayer, G. Stiller, S. Zorn, A. Engel, M. López-Puertas, und A. Dörnbrack, Polar winter stratospheric trace gas inventory from MIPAS (POWIST), ESA AO Proposal, 1998.
- [64] T. von Clarmann, H. Bovensmann, A. Dudhia, J.-M. Flaud, B. J. Kerridge, E. Kyrölä, F. J. Martín-Torres, M. Ridolfi, und F. Schreier, AMIL2DA—Advanced MIPAS level 2 data analysis, Poster bei ERS-ENVISAT SYMPOSIUM, Looking down to Earth in the New Millennium, Götheburg, Schweden, 16.-20.10.2000, 2000.
- [65] T. von Clarmann, A. Dudhia, G. Echle, J.-M. Flaud, C. Harrold, B. Kerridge, A. Kou-toulaki, A. Linden, M. López-Puertas, M. Á. López-Valverde, F. J. Martín-Torres, J. Reburn, J. Remedios, C. D. Rodgers, R. Siddans, R. J. Wells, und G. Zaragoza, Study on the simulation of atmospheric infrared spectra, European Space Agency, Abschlussbericht ESA Contract 12054/96/NL/CN, 1999.
- [66] T. von Clarmann und G. Echle, Selection of optimized microwindows for atmospheric spectroscopy, in *Proceedings of the 7th International Workshop on Atmospheric Science from Space Using Fourier Transform Spectrometry, Oberpfaffenhofen, 12–14 May 1997*, Postfach 3640, D-76021 Karlsruhe, Germany, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Meteorologie und Klimaforschung 1997.
- [67] T. von Clarmann und G. Echle, Selection of optimized microwindows for atmospheric spectroscopy, in *Fourier Transform Spectroscopy*, Band 3, *OSA Technical Digest Series*, 44–46. Optical Society of America, Washington, D.C., 1997.
- [68] T. von Clarmann und G. Echle, The Karlsruhe Occupation Matrix Algorithm (KOMMA), Technischer Bericht, European Space Agency, ESTEC, ESA Contract Number 11717/95/NL/CN, CKN2, 1998.
- [69] T. von Clarmann und G. Echle, Microwindow optimization for atmospheric spectroscopy, in J. Wang, B. Wu, T. Ogawa, und Z. Guan, Hrsg., *Optical Remote Sensing of the Atmosphere and Clouds*, Band 3501, 238–246. Optical Remote Sensing, 15–17 September 1998, Beijing, China, 1998.

- [70] T. von Clarmann und G. Echle, Selection of optimized microwindows for atmospheric spectroscopy, *Appl. Opt.*, **37**(33), 7661–7669, 1998.
- [71] T. von Clarmann, G. Echle, H. Fischer, B. Funke, N. Glatthor, U. Grabowski, M. Höpfner, M. Kiefer, M. Milz, und G. P. Stiller, MIPAS interactive semi-operational level-2 data processing, in *Proc. 9th International Workshop on Atmospheric Science from Space using Fourier Transform Spectroscopy, ASSFTS 2000, 22–24 May 2000, Kyoto, Japan*, 79–82, 2000.
- [72] T. von Clarmann, G. Echle, H. Fischer, B. Funke, N. Glatthor, F. Hase, M. Höpfner, A. Linden, M. Milz, H. Seemayer, G. P. Stiller, S. Zorn, J.-M. Flaud, M. Birk, G. Schwarz, M. López-Puertas, und F. J. Martín-Torres, Inflight instrument and retrieval characterization of MIPAS (INFLIC), ESA AO Proposal, 1998.
- [73] T. von Clarmann, H. Fischer, B. Funke, N. Glatthor, U. Grabowski, M. Höpfner, M. Kiefer, F. J. Martín-Torres, M. Milz und G. Stiller, MIPAS interactive semi-operational level-2 data processing, in W. L. Smith und Yu. M. Timofeyev, Hrsg., *IRS 2000: Current Problems in Atmospheric Radiation*, 785–788. A. Deepak Publishing, Hampton, Va, USA, 2001.
- [74] T. von Clarmann, H. Fischer, F. Friedl-Vallon, A. Linden, H. Oelhaf, C. Piesch, M. Seefeldner, und W. Völker, Retrieval of stratospheric O₃, HNO₃ and ClONO₂ profiles from 1992 MIPAS-B limb emission spectra: Method, results and error analysis, *J. Geophys. Res.*, **98**(D11), 20495–20506, 1993.
- [75] T. von Clarmann, H. Fischer, und H. Oelhaf, Instabilities in retrieval of atmospheric trace gas profiles caused by the use of atmospheric level models, *Appl. Opt.*, **30**(21), 2924–2925, 1991.
- [76] T. von Clarmann und A. Friedle, The MIPAS ENVISAT level 2 scientific offline processor: 2. retrieval concepts, in *Proc. 8th International Workshop on Atmospheric Science from Space using Fourier Transform Spectroscopy, ASSFTS '98, 16–18 November 1998, Toulouse, France*, 73–80, 1999.
- [77] T. von Clarmann, U. Grabowski, und M. Kiefer, On the role of non-random errors in inverse problems in radiative transfer and other applications, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **71**(1), 39–46, 2001.
- [78] T. von Clarmann, A. Linden, und G. Echle, The retrieval of pressure and temperature from MIPAS limb emission spectra, European Space Agency, Abschlussbericht, ESA Purchase Order 142957, 1995.
- [79] T. von Clarmann, A. Linden, G. Echle, A. Wegner, und H. Fischer, Retrieval of pressure and temperature from MIPAS-ENVISAT limb emission spectra, in J. Fischer, Hrsg., *Satellite Remote Sensing and Modeling of Clouds and the Atmosphere*, Band 2961, 128–135. Satellite Remote Sensing, Taormina, 24 September 1996, 1996.
- [80] T. von Clarmann, A. Linden, G. Echle, A. Wegner, H. Fischer, und M. López-Puertas, The retrieval of pressure and temperature from MIPAS-ENVISAT limb emission spectra, in Smith und Stamnes, Hrsg., *IRS '96: Current Problems in Atmospheric Radiation*, 557–560. Deepak Publishing, 1997.

- [81] T. von Clarmann, A. Linden, B. Funke, A. Dudhia, D. P. Edwards, M. López-Puertas, B. Kerridge, V. Kostsov, und Yu. Timofeyev, Intercomparison of non-LTE radiative transfer codes, in W. L. Smith und Yu. M. Timofeyev, Hrsg., *IRS 2000: Current Problems in Atmospheric Radiation*, 765–768. A. Deepak Publishing, Hampton, Va, USA, 2001.
- [82] T. von Clarmann, A. Linden, und H. Oelhaf, The simultaneous retrieval of pressure and temperature from MIPAS limb emission spectra, European Space Agency, Abschlussbericht, ESA Purchase Order 131253, 1994.
- [83] T. von Clarmann, A. Linden, H. Oelhaf, H. Fischer, F. Friedl-Vallon, C. Piesch, M. Seefeldner, W. Völker, R. Bauer, A. Engel, und U. Schmidt, Determination of the stratospheric organic chlorine budget in the spring arctic vortex from MIPAS B limb emission spectra and air sampling experiments, *J. Geophys. Res.*, **100**(D7), 13979–13997, 1995.
- [84] T. von Clarmann, H. Oelhaf, und H. Fischer, Analysis of MIPAS-B-89 limb emission spectra, in S. Keevallik und O. Kaerner, Hrsg., *IRS '92: Current Problems in Atmospheric Radiation*, 375–378. A. Deepak Publishing, Hampton, Va, USA, 1993.
- [85] T. von Clarmann, H. Oelhaf, und H. Fischer, Retrieval of atmospheric O₃, HNO₃, CFC-11, and CFC-12 profiles from MIPAS-B-89 limb emission spectra, *Appl. Opt.*, **32**(33), 6808–6817, 1993.
- [86] T. von Clarmann, G. Stiller, A. Friedle, K. Ressel, und T. Steck, The MIPAS level 2 off-line processor: Requirements and concepts, in *Proc. European Symposium on Atmospheric Measurements from Space, ESAMS'99, 18–22 Jan 1999, Noordwijk*, 529–532. European Space Agency, ESTEC, Noordwijk, Niederlande, 1999.
- [87] T. von Clarmann, G. P. Stiller, A. Friedle, K. Ressel, und T. Steck, Scientific concept of the MIPAS level 2 offline processor, in *Fourier Transform Spectroscopy: New Methods and Applications*, OSA Technical Digest, 79–81. Optical Society of America, Washington, D.C., 1999.
- [88] T. von Clarmann, G. Wetzell, H. Oelhaf, F. Friedl-Vallon, A. Linden, G. Maucher, M. Seefeldner, O. Trieschmann, und F. Lefèvre, ClONO₂ vertical profile and estimated mixing ratios of ClO and HOCl in winter Arctic stratosphere from Michelson interferometer for passive atmospheric sounding limb emission spectra, *J. Geophys. Res.*, **102**(D13), 16157–16168, 1997.
- [89] T. von Clarmann, G. Wetzell, H. Oelhaf, A. Linden, O. Trieschmann, und F. Lefèvre, Vertical profiles of ClONO₂ from the balloon-borne MIPAS limb emission experiment, in J. A. Pyle, N. R. P. Harris, und G. T. Amanatidis, Hrsg., *Proc. 3rd Eur. Workshop on Polar Stratospheric Ozone, Schliersee, Bavaria, 18–22 Sep 1995*, 276–279, Brüssel, Luxemburg, European Commission, Air Pollution Research Report 56, 1996.
- [90] S. A. Clough, F. X. Kneizys, G. P. Anderson, E. P. Shettle, J. H. Chetwynd, L. W. Abreu, L. A. Hall, und R. D. Worsham, FASCOD3: Spectral simulation, in J. Lenoble und J.-F. Geleyn, Hrsg., *Proceedings of the International Radiation Symposium IRS 1988: Current Problems in Atmospheric Radiation, Lille, France, 18–24 August 1988*, 372–375. A. Deepak Publishing, Hampton, Va, USA, 1989.

- [91] S. A. Clough, F. X. Kneizys, E. P. Shettle, and G. P. Anderson, Atmospheric radiance and transmittance: FASCOD2, in *Proceedings of the Sixth Conference on Atmospheric Radiation*, 141–146. Am. Meteorol. Soc., Williamsburg, Va., May 1986.
- [92] B. J. Connor, N. B. Jones, S. W. Wood, J. G. Keys, C. P. Rinsland, and F. J. Murcray, Retrieval of HCl and HNO₃ profiles from ground-based FTIR data using SFIT2, in R. D. Bojkov und G. Visconti, Hrsg., *Proc. XVIII Quadrennial Ozone Symposium, L'Aquila, Italy 12–21 Sep 1996*, L'Aquila, Italien, Parco Scientifico e Tecnologico d'Abruzzio, 1997.
- [93] J. W. Cooley und J. W. Tukey, An algorithm for the machine calculation of complex Fourier series, *Math. Comp.*, **19**, 297–301, 1964.
- [94] P. J. Crutzen, Ozone production rates in an oxygen–hydrogen–nitrogen oxide atmosphere, *J. Geophys. Res.*, **76**(30) 7311–7327, 1971.
- [95] P. J. Crutzen, Mesospheric mysteries, *Science*, **277**, 1951, 1997.
- [96] P. J. Crutzen und F. Arnold, Nitric acid cloud formation in the cold Antarctic stratosphere: A major cause for springtime "ozone hole", *Nature*, **324**, 651, 1986.
- [97] P. J. Crutzen, J.-U. Grooß, C. Brühl, R. Müller, und J. M. Russell III, A reevaluation of the ozone budget with HALOE UARS data: No evidence for the ozone deficit, *Science*, **268**, 705–708, 1995.
- [98] Paul Crutzen, Was ist Luft? *Süddeutsche Zeitung Magazin*, **40**, 20–23, 2001.
- [99] A. R. Curtis, A statistical model for water–vapour absorption, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, **78**, 638–640, 1952.
- [100] P. M. de F. Forster und K. P. Shine, Radiative forcing and temperature trends from stratospheric ozone changes, *J. Geophys. Res.*, **102**(D9), 10841–10855, 1997.
- [101] V. M. Devi, B. Fridovich, G. D. Jones, D. G. S. Snyder, und A. Neuendorffer, Temperature dependence of the widths of N₂-broadened lines of the ν_3 band of ¹⁴N¹⁶O₂, *Appl. Opt.*, **21**(9), 1537–1538, 1982.
- [102] A. Dörnbrack, Large amplitude mountain waves above northern Scandinavia. The case of January 16, 1997, in N. R. P. Harris, I. Kilbane-Dawe, und G. T. Amanatidis, Hrsg., *Proc. 4th Eur. Symp. on Polar Stratospheric Ozone, Schliersee, Bavaria, 22–26 Sep 1997*, 29–32, Brüssel, Luxemburg, European Commission, Air Pollution Research Report 66, 1997.
- [103] K. Drdla, A. Tabazadeh, R. P. Turco, M. Z. Jacobson, J. E. Dye, C. Twohy, und D. Baumgardner, Analysis of the physical state of one Arctic polar stratospheric cloud based on observations, *Geophys. Res. Lett.*, **21**(23), 2475–2478, 1994.
- [104] J. R. Drummond, Novel correlation radiometer: the length-modulated radiometer, *Appl. Opt.*, **28**, 2451–2452, 1989.

- [105] J. R. Drummond, J. T. Houghton, G. D. Peskett, C. D. Rodgers, M. J. Wale, J. Whitney, und E. J. Williamson, The stratospheric and mesospheric sounder on Nimbus 7, *Phil. Trans. R. Soc. London, A* **296**, 219–241, 1980.
- [106] J. R. Drummond und G. S. Mand, The measurements of pollution in the troposphere (MOPITT) instrument: Overall performance and calibration requirements, *J. Atmos. Oceanic. Technol.*, **13**, 314–320, 1996.
- [107] O. Dubovik und M. D. King, A flexible inversion algorithm for retrieval of aerosol optical properties from Sun and sky radiance measurements, *J. Geophys. Res.*, **105**(D16), 20673–20696, 2000.
- [108] A. Dudhia, P. E. Morris, und R. J. Wells, Acceleration of radiative transfer calculations, in *Proc. European Symposium on Atmospheric Measurements from Space, ESAMS'99, 18–22 Jan 1999, Noordwijk*, 743–747. European Space Agency, ESTEC, Noordwijk, Niederlande, 1999.
- [109] G. Echle, Ableitung von optischen und mikrophysikalischen Parametern stratosphärischer Aerosole aus Emissionsspektren im infraroten Spektralbereich, *Wissenschaftliche Berichte FZKA 5811*, Forschungszentrum Karlsruhe, 1996.
- [110] G. Echle und M. Höpfner, Parameterization of continua caused by gaseous constituents, in G. P. Stiller, Hrsg., *The Karlsruhe Optimized and Precise Radiative transfer Algorithm (KOPRA)*, *Wissenschaftliche Berichte FZKA 6487*, 89–94. Forschungszentrum Karlsruhe, 2000.
- [111] G. Echle, H. Oelhaf, T. von Clarmann, und M. Schmidt, Definition of spectral intervals for the retrieval of trace gas concentrations from MIPAS limb emission spectra, European Space Agency, Abschlussbericht, ESA Contract 10993/94/NL/PR, 1995
- [112] G. Echle, H. Oelhaf, und A. Wegner, Measurement of atmospheric parameters with MIPAS, European Space Agency, Abschlussbericht, ESA Contract 9597/91/NL/SF, 1992.
- [113] G. Echle, H. Oelhaf, und A. Wegner, On the potential of I.R. limb emission spectroscopy for the measurement of the stratospheric composition, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **52**(3/4), 253–265, 1994.
- [114] G. Echle und T. von Clarmann, Retrieval of stratospheric aerosol properties by the MIPAS–Envisat limb sounder, in *IGARSS '98 Sensing and Managing the Environment*. IGARSS '98, 6–10 July 1998, Seattle, WA, USA, 1998.
- [115] G. Echle und T. von Clarmann, Retrieval of stratospheric aerosol properties by the MIPAS–ENVISAT limb sounder, in *Proc. 8th Internat. Workshop on Atmospheric Science from Space using Fourier Transform Spectrometry, Toulouse, France, Nov 16–18, 1998*, 269–272, 1999.
- [116] G. Echle, T. von Clarmann, A. Dudhia, M. López-Puertas, F. J. Martín-Torres, B. Kerridge, und J.-M. Flaud, Spectral microwindows for MIPAS–ENVISAT data analysis, in *Proc. European Symposium on Atmospheric Measurements from Space*,

- ESAMS '99, 18–22 Jan 1999, Noordwijk*, 481–486. European Space Agency, ESTEC, Noordwijk, Niederlande, 1999.
- [117] G. Echle, T. von Clarmann, A. Dudhia, J.–M. Flaud, B. Funke, N. Glatthor, B. Kerridge, M. López–Puertas, F. J. Martín–Torres, und G. P. Stiller, Optimized spectral microwindows for data analysis of the Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding on the Environmental Satellite, in *Appl. Opt.*, **39**(30), 5531–5540, 2000.
- [118] G. Echle, T. von Clarmann, H. Fischer, M. Höpfner, A. Linden, O. Möhler, H. Saathoff, und G. Stiller, Properties of stratospheric aerosols and clouds (PSAC), ESA AO Proposal, 1998.
- [119] G. Echle, T. von Clarmann, und H. Oelhaf, Determination of optical and microphysical properties of volcanic stratospheric aerosols from MIPAS–B limb emission spectra, in J. Fischer, Hrsg., *Satellite Remote Sensing and Modeling of Clouds and the Atmosphere*, Band 2961, 91–97. Satellite Remote Sensing, Taormina, 24 September 1996, 1996.
- [120] G. Echle, T. von Clarmann, und H. Oelhaf, Ableitung von optischen und mikrophysikalischen Parametern des Pinatubo Aerosols aus MIPAS–B Emissionsspektren, *Annalen der Meteorologie*, **37**, 1998.
- [121] G. Echle, T. von Clarmann, und H. Oelhaf, Optical and microphysical parameters of the Mt. Pinatubo aerosol as determined from MIPAS–B mid–IR limb emission spectra, *J. Geophys. Res.*, **103**(D15), 19193–19211, 1998.
- [122] M. Endemann. MIPAS instrument concept and performance, in *Proceedings of European Symposium on Atmospheric Measurements from Space, Noordwijk, Niederlande, 18–22 January, 1999*.
- [123] M. Endemann und H. Fischer, Envisat's high–resolution limb sounder: MIPAS, *ESA bulletin*, **76**, 47–52, 1993.
- [124] M. Endemann, P. Gare, D. Smith, K. Hoerning, B. Fladt, und R. Gessner, MIPAS design overview and current development status. in *Proceedings EUROPTO series, Optics in Atmospheric Propagation, adaptive systems, and Lidar techniques for Remote Sensing, Taormina, Italy, 24–26 September, 1996*, Band 2956, 124–135, 1996.
- [125] J. G. Esler und D. W. Waugh, A method for estimating the extent of denitrification of arctic polar vortex air from tracer–tracer scatterplots, unveröffentlichtes Manuskript, 2001.
- [126] ENVISAT–1 mission system: Critical design review, European Space Agency, 1993.
- [127] European Research in the Stratosphere: The contribution of EASOE and SESAME to our current understanding of the ozone layer, European Union, Report EUR 16986, 1997.
- [128] D. W. Fahey, K. K. Kelly, S. R. Kawa, A. F. Tuck, M. Loewenstein, K. R. Chan, und L. E. Heidt, Observations of denitrification and dehydration in the winter polar stratospheres, *Nature*, **344**, 321–324, 1990.

- [129] D. W. Fahey, D. M. Murphy, K. K. Kelly, M. K. W. Ko, M. H. Proffitt, C. S. Eubank, G. V. Ferry, M. Loewenstein, und K. R. Chan, Measurements of nitric oxide and total reactive nitrogen in the Antarctic stratosphere: Observations and chemical implications, *J. Geophys. Res.*, **94**(D14), 16665–16681, 1989.
- [130] D. W. Fahey, S. Solomon, S. R. Kawa, M. Loewenstein, J. R. Podolske, S. E. Strahan, und K. R. Chan, A diagnostic for denitrification in the winter polar stratospheres, *Nature*, **345**, 698–702, 1990.
- [131] J. C. Farman, B. G. Gardiner, und J. D. Shanklin, Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction, *Nature*, **315**, 207–210, 1985.
- [132] J. C. Farman, A. O'Neill, und R. Swinbank, The dynamics of the arctic polar vortex during the EASOE campaign, *Geophys. Res. Lett.*, **21**(13), 1195–1198, 1994.
- [133] C. B. Farmer, O. F. Raper, und F. G. O'Callaghan, Final report on the first flight of the ATMOS instrument during the Spacelab 3 mission, April 29 through May 6, 1985, JPL publication, Jet Propulsion Laboratory, 1987.
- [134] H. Fischer, *Beiträge zur passiven Fernerkundung stratosphärischer Spurengase im infraroten Spektralbereich*, Habilitationsschrift der Fakultät für Physik der Ludwig-Maximilians-Universität München, 1985.
- [135] H. Fischer, Remote sensing of atmospheric trace constituents using Fourier Transform Spectrometry, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **96**(3), 306–314, 1992.
- [136] H. Fischer, Remote sensing of atmospheric trace gases, *Interdisc. Sci. Rev.*, **18**(3), 185–191, 1993.
- [137] H. Fischer, G. P. Anderson, T. von Clarmann, S. A. Clough, M. T. Coffey, A. Goldman, und F. X. Kneizys, Intercomparison of transmittance and radiance algorithms (ITRA), report of the limb-group of the ITRA-workshop at the University of Maryland 12–14 March 1986, Wissenschaftliche Berichte KfK 4349, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1988.
- [138] H. Fischer, M. Carlotti, T. v. Clarmann, M. Endemann, J.-M. Flaud, C. Muller, H. Oelhaf, M. Rast, G. P. Stiller, und R. Zander, MIPAS Data Processing and Algorithm Development (DPAD) Subgroup Report, Technischer Bericht, ESTEC, Noordwijk, 1994.
- [139] H. Fischer und H. Oelhaf, Remote sensing of vertical profiles of atmospheric trace constituents with MIPAS limb-emission spectrometers, *Appl. Opt.*, **35**(16), 2787–2796, 1996.
- [140] H. Fischer und H. Oelhaf, Remote sensing of vertical profiles of atmospheric trace constituents with MIPAS limb emission spectrometers, 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, 42–46, 1998.

- [141] H. Fischer, D. Rabus, A. Girard, G. Gauffre, C. Müller, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, D. Ehhalt, P. J. Crutzen, K. Labitzke, und D. Cariolle, MIPAS, Michelson interferometer for passive atmospheric sounding on the european polar platform, ESA Proposal, 1988.
- [142] M. L. Forman, W. H. Steel, und G. A. Vanasse, Correction of asymmetric interferograms obtained in Fourier spectroscopy, *J. Opt. Soc. Am.*, **56**, 59–63, 1966.
- [143] G. E. Forsythe, M. A. Malcolm, und C. B. Moler, *Computer Methods for Mathematical Computations*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1977.
- [144] A. Friedle, M. Goebel, S. Hilgers, H. Kemnitzer, K. Ressel, G. Schwarz, S. Slijkhuis, T. Steck, T. von Clarmann, G. Echle, und M. Höpfner, The MIPAS level 2 off-line processor: Realization and test results, in *Proc. European Symposium on Atmospheric Measurements from Space, ESAMS'99, 18–22 Jan 1999, Noordwijk*, 509–512. European Space Agency, ESTEC, Noordwijk, Niederlande, 1999.
- [145] B. Funke, Modellierung des line-mixing Effekts in Q-Zweigen von CO₂-Banden für die Berechnung von atmosphärischen Infrarotspektren, Diplomarbeit, Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Universität Karlsruhe, Forschungszentrum Karlsruhe, 1995.
- [146] B. Funke, Line mixing, in G. P. Stiller, Hrsg., *The Karlsruhe Optimized and Precise Radiative transfer Algorithm (KOPRA)*, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6487, 69–75. Forschungszentrum Karlsruhe, 2000.
- [147] B. Funke und M. Höpfner, Non-LTE and radiative transfer, in G. P. Stiller, Hrsg., *The Karlsruhe Optimized and Precise Radiative transfer Algorithm (KOPRA)*, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6487, 101–106. Forschungszentrum Karlsruhe, 2000.
- [148] B. Funke und M. López-Puertas, Nonlocal thermodynamic equilibrium vibrational, rotational, and spin state distribution of NO($\nu=0,1,2$) under quiescent atmospheric conditions, *J. Geophys. Res.*, **105**(D4), 4409–4426, 2000.
- [149] B. Funke, M. López-Puertas, G. Stiller, T. von Clarmann, H. Fischer, M. Höpfner, und M. Kuntz, Der Einfluß des nichtvorhandenen lokalen thermodynamischen Gleichgewichts (NLTE) auf die Ableitung von NO-Profilen aus MIPAS-ENVISAT Horizontsondierungsspektren, *Annalen der Meteorologie*, **37**, 33–34, 1998.
- [150] B. Funke, M. López-Puertas, G. Stiller, T. von Clarmann, und M. Höpfner, Retrieval of NO volume mixing ratio and non-LTE parameter from stratospheric midlatitude daytime MIPAS/ENVISAT limb spectra at 5.3 μm , in *Proc. European Symposium on Atmospheric Measurements from Space, ESAMS'99, 18–22 Jan 1999, Noordwijk*, 425–432. European Space Agency, ESTEC, Noordwijk, Niederlande, 1999.
- [151] B. Funke, M. López-Puertas, G. Stiller, T. von Clarmann, M. Höpfner, und M. Kuntz, Non-LTE state distribution of nitric oxide and its impact on the retrieval of the stratospheric daytime NO profile from MIPAS limb sounding experiments, *Adv. Space. Res.*, **26**(6), 947–950, 2000.

- [152] B. Funke, M. López-Puertas, G. P. Stiller, T. von Clarmann, und M. Höpfner, A new inversion approach for stratospheric NO accounting for non-LTE from MIPAS-ENVISAT limb radiance measurements, in A. Barbe, J.-M. Flaud, und L. Rothman, Hrsg., *Proceedings of the Atmospheric Spectroscopy Application*, 255–258. ASA'99, Reims, France, 1–3 Sept. 1999, 1999.
- [153] B. Funke, M. López-Puertas, G. P. Stiller, T. von Clarmann, und M. Höpfner, A new non-LTE retrieval method for atmospheric parameters from MIPAS-ENVISAT emission spectra, *Adv. Space Res.*, **27**(6-7), 1099–1104, 2001.
- [154] B. Funke, G. P. Stiller, T. von Clarmann, G. Echle, und H. Fischer, CO₂ Q-branch line mixing effects in MIPAS/ENVISAT limb emission spectra, in A. Barbe, J.-M. Flaud, M. Jacon, M. F. Mérienne, und L. Rothman, Hrsg., *Proc. 4th Atmospheric Spectroscopy Applications, Reims, 4–6 September, 1996*. Université de Reims Champagne Ardenne, 1996.
- [155] B. Funke, G. P. Stiller, T. von Clarmann, G. Echle, und H. Fischer, CO₂ line mixing in MIPAS limb emission spectra and its influence on retrieval of atmospheric parameters, in *Proc. 7th International Workshop on Atmospheric Science from Space Using Fourier Transform Spectrometry, Oberpfaffenhofen, 12–14 May 1997*, 1997.
- [156] B. Funke, G. P. Stiller, T. von Clarmann, G. Echle, und H. Fischer, CO₂ line mixing in MIPAS limb emission spectra and its influence on retrieval of atmospheric parameters, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **59**(3–5), 215–230, 1998.
- [157] B. Funke, G. P. Stiller, T. von Clarmann, und M. Höpfner, A new retrieval method accounting for NLTE for atmospheric parameters from MIPAS-ENVISAT limb radiance measurements, in W. L. Smith und Yu. M. Timofeyev, Hrsg., *IRS 2000: Current Problems in Atmospheric Radiation*, 761–764. A. Deepak Publishing, Hampton, Va, USA, 2001.
- [158] B. Gandrud, J. Dye, D. Baumgardner, S. Brooks, P. Bui, H. Jost, R. Herman, und M. J. Mahoney, Characteristics of PSCs from in situ observations during the SOLVE campaign, in *SOLVE THESEO 2000 Science Meeting*. European Commission (EC), National Aeronautics and Space Administration (NASA), 2000.
- [159] R. S. Gao, D. W. Fahey, L. A. Del Negro, S. G. Donnelly, E. R. Keim, J. A. Neuman, E. Teverovskaia, P. O. Wennberg, T. F. Hanisco, E. J. Lanzendorf, M. H. Proffitt, J. J. Margitan, J. C. Wilson, J. W. Elkins, R. M. Stimpfle, R. C. Cohen, C. T. McElroy, T. P. Bui, R. J. Salawitch, S. S. Brown, A. R. Ravinshankara, R. W. Portmann, M. K. W. Ko, D. K. Weisenstein, und P. A. Newman, A comparison of observations and model simulations of NO_x/NO_y in the lower stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, **26**(8), 1153–1156, 1999.
- [160] J. C. Gille und F. B. House, On the inversion of limb radiance measurements I: Temperature and thickness, *J. Atmos. Sci.*, **28**, 1427–1442, 1971.
- [161] N. Glatthor, C. E. Blom, T. Blumenstock, H. Fischer, T. Gulde, Höpfner, W. Kimmig, C. Piesch, W. Bell, B. Galle, und M. Wirth, MIPAS-TRANSALL observations of the variability of ClONO₂ during the Arctic winter of 1994/95, *J. Atmos. Chem.*, **30**(1), 81–101, 1998.

- [162] N. Glatthor, C. E. Blom, D. Buggle, H. Fischer, M. Höpfner, und T. von Clarmann, Information on the vertical distribution of trace gases from upward scan with MIPAS-FT, in *Proc. 8th Internat. Workshop on Atmospheric Science from Space using Fourier Transform Spectrometry, Toulouse, France, Nov 16-18, 1998*, 257-261, 1999.
- [163] N. Glatthor, C. E. Blom, T. von Clarmann, H. Fischer, T. Gulde, C. Piesch, F. Erle, K. Pfeilsticker, M. P. Chipperfield, A. M. Lee, und J. A. Pyle, Airborne remote sensing of NO₂ in the Arctic winter of 1994-1995 and comparison with a three-dimensional chemical transport model, *J. Geophys. Res.*, **103**(D11), 13315-13326, 1998.
- [164] N. Glatthor, C.E. Blom, H. Fischer, T. Gulde, und C. Piesch, Interpretation of HNO₃ and O₃ burdens, observed in winter 1993/1994 on flights across the Arctic vortex edge, in J. A. Pyle, N. R. P. Harris, und G. T. Amanatidis, Hrsg., *Proc. Eur. Workshop on Polar Stratospheric Ozone, Schliersee, Bavaria, 18-22 Sep 1995*, 219-223, Brüssel, Luxemburg, European Commission, Air Pollution Research Report 56, 1996.
- [165] N. Glatthor, M. Höpfner, G. P. Stiller, T. von Clarmann, A. Dudhia, G. Echle, B. Funke, und F. Hase, Intercomparison of the KOPRA and the RFM radiative transfer codes, in J. E. Russell, Hrsg., *Satellite Remote Sensing of Clouds and the Atmosphere IV, EUROPTO*, Band 3867, 348-363. 20-22 September 1999, Florenz, Italien, 1999.
- [166] N. Glatthor, M. Höpfner, G. P. Stiller, T. von Clarmann, A. Dudhia, G. Echle, B. Funke, und F. Hase, Intercomparison of the KOPRA and the RFM radiative transfer codes, in *Proc. European Symposium on Atmospheric Measurements from Space, ESAMS'99, 18-22 Jan 1999, Noordwijk*, 757-764. European Space Agency, ESTEC, Noordwijk, Niederlande, 1999.
- [167] N. Glatthor, M. Höpfner, G. P. Stiller, T. von Clarmann, A. Dudhia, G. Echle, B. Funke, und F. Hase, Intercomparison of the KOPRA and the RFM radiative transfer codes, in G. P. Stiller, Hrsg., *The Karlsruhe Optimized and Precise Radiative transfer Algorithm (KOPRA)*, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6487, 483-520. Forschungszentrum Karlsruhe, 2000.
- [168] W. L. Godson, The evaluation of infra-red radiative fluxes due to atmospheric water vapour, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, **79**, 367-379, 1953.
- [169] A. Goldman, R. D. Blatherwick, F. J. Murcray, J. W. VanAllen, F. H. Murcray, und D. G. Murcray, New atlas of stratospheric IR absorption spectra volume II. The spectra, Technischer Bericht, Department of Physics, University of Denver, 1986.
- [170] A. Goldman und R. S. Saunders, Analysis of atmospheric infrared spectra for altitude distribution of atmospheric trace constituents - I. Method of analysis, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **21**, 155-161, 1979.
- [171] G. H. Golub und C. F. Van Loan, *Matrix Computations*, Johns Hopkins University Press, Baltimore, 1983.
- [172] W. Gordy und R. L. Cook, *Microwave Molecular Spectra*, Wiley Interscience, New York, London, 1970.

- [173] U. Grabowski, T. von Clarmann, M. Kiefer, R. Lutz, M. Schulirsch, M. Linder, M. Höpfner, M. Milz, N. Glatthor, T. Steck, S. Kellmann, A. Linden, G. P. Stiller, B. Funke, F. J. Martín-Torres, und H. Fischer, The IMK MIPAS Retrieval Processor: How to make the theory work, in *Proc. 10th Workshop on Atmospheric Science from Space Using Fourier Transform Spectroscopy, Ventura, CA, USA, 10–12 Oct 2001.*, 2001.
- [174] K. U. Grossmann, D. Offermann, P. Barthol, und R. Trant, The CRISTA project, in G. Cerutti-Maori, Hrsg., *Space Optics 1994: Earth Observation and Astronomy*, Band 2209, 50–56. SPIE — The International Society for Optical Engineering, 19–22 April 1994, Garmisch-Partenkirchen, 1994.
- [175] K. U. Grossmann und K. Vollmann, Thermal infrared measurements in the middle and upper atmosphere, *Adv. Space Res.*, **19**(4), 631–638, 1997.
- [176] T. Gulde, C. Piesch, C. E. Blom, H. Fischer, F. Fergg, und G. Wildgruber, The airborne MIPAS infrared emission experiment, in *Proceedings of the International Airborne Remote Sensing Conference*. Environmental Research Institute of Michigan, 1994.
- [177] T. Gulde und O. Trieschmann, Systemanalyse und Weiterentwicklung eines Doppelpendel-Fourierspektrometers zur Messung atmosphärischer Spurengase, Diplomarbeit, Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Universität Karlsruhe, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1989.
- [178] M. R. Gunson, M. M. Abbas, M. C. Abrams, M. Allen, L. R. Brown, T. L. Brown, A. Y. Chang, A. Goldman, F. W. Irion, L. L. Lowes, E. Mahieu, G. L. Manney, H. A. Michelsen, M. J. Newchurch, C. P. Rinsland, R. J. Salawitch, G. P. Stiller, G. C. Toon, Y. L. Yung, und R. Zander, The atmospheric trace molecule spectroscopy (ATMOS) experiment: Deployment on the ATLAS space shuttle missions, *Geophys. Res. Lett.*, **23**(17), 2333–2336, 1996.
- [179] M. R. Gunson, C. B. Farmer, R. H. Norton, R. Zander, C. P. Rinsland, J. H. Shaw, und B. C. Gao, Measurements of CH₄, N₂O, CO, H₂O, and O₃ in the middle atmosphere by the atmospheric trace molecule spectroscopy experiment on Spacelab 3, *J. Geophys. Res.*, **95**, 13867–13882, 1990.
- [180] J. Hampson, Photochemical behavior of the ozone layer, Technischer Bericht, Canadian Armament Research and Development Establishment (CARDE), TN 1627, 1964.
- [181] R. A. Hanel, B. Schlachman, F. D. Clark, C. H. Prokesh, J. B. Taylor, W. M. Wilson, und L. Chaney, The Nimbus 3 Michelson interferometer, *Appl. Opt.*, **9**, 1967–1970, 1970.
- [182] P. C. Hansen, Analysis of discrete ill-posed problems by means of the L-curve, *SIAM Rev.*, **34**(4), 561–580, 1992.
- [183] N. R. P. Harris und R. D. Hudson, Reoprt on the SPARC/IOC Workshop on Understanding of Ozone Trends, *SPARC Newsletter*, **17**, 10–13, 2001.

- [184] J. M. Hartmann und F. L'Haridon, Simple modeling of line-mixing effects in IR bands. I. Linear molecules: Application to CO₂, *J. Chem. Phys.*, **103**(15), 6467–6478, 1995.
- [185] J. M. Hartmann, Nguyen-Van-Thanh, C. Brodbeck, A. Benidar, R. Le Doucen, L. Regalia, und A. Barbe, Simple modeling of line-mixing effects in IR bands. II. Nonlinear molecules applications to O₃ and CHClF₂, *J. Chem. Phys.*, **104**(6), 2185–2191, 1996.
- [186] F. Hase, Inversion von Spurengasprofilen aus hochaufgelösten bodengebundenen FTIR-Messungen in Absorption, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6512, Forschungszentrum Karlsruhe, 2000.
- [187] F. Hase, Transformation of irradiated to measured spectral distribution due to finite spectral resolution and field of view extent of a Fourier transform spectrometer, in G. P. Stiller, Hrsg., *The Karlsruhe Optimized and Precise Radiative transfer Algorithm (KOPRA)*, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6487, 119–132. Forschungszentrum Karlsruhe, 2000.
- [188] F. Hase, T. Blumenstock, und C. Paton-Walsh, Analysis of the instrumental line shape of high-resolution Fourier transform IR spectrometers with gas cell measurements and new retrieval software, *Appl. Opt.*, **38**(15), 3417–3422, 1999.
- [189] F. Hase und M. Höpfner, Atmospheric ray path modeling for radiative transfer algorithms, *Appl. Opt.*, **38**(15), 3129–3133, 1999.
- [190] F. Hase und M. Höpfner, Atmospheric raypath modeling for radiative transfer algorithms, in G. P. Stiller, Hrsg., *The Karlsruhe Optimized and Precise Radiative transfer Algorithm (KOPRA)*, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6487, 35–42. Forschungszentrum Karlsruhe, 2000.
- [191] D. A. Hauglustaine, B. A. Ridley, S. Solomon, P. G. Hess, und S. Mandronich, HNO₃/NO_x ratio in the remote troposphere during MLOPEX 2: Evidence for nitric acid reduction on carbonaceous aerosols? *Geophys. Res. Lett.*, **23**(19), 2609–2612, 1996.
- [192] P. Haynes und T. Shepard, Reoprt on the SPARC Tropopause Workshop, *SPARC Newsletter*, **17**, 3–10, 2001.
- [193] A. E. Hedin, Extension of the MSIS Thermosphere Model into the Middle and Lower Atmosphere, *J. Geophys. Res.*, **96**(A2), 1159–1172, 1991.
- [194] A. Held und P. Yodzis, On the Einstein–Murphy interaction, *General Relativity and Gravitation*, **12**(9), 873–882, 1981.
- [195] S. Hilgers, H. Kemnitzer, K. Ressel, G. Schwarz, T. Steck, T. von Clarmann, G. Echle, und M. Höpfner, Experience gained with the MIPAS level 2 off-line processor, in W. L. Smith und Yu. M. Timofeyev, Hrsg., *IRS 2000: Current Problems in Atmospheric Radiation*, 799–802. A. Deepak Publishing, Hampton, Va, USA, 2001.
- [196] M. Höpfner, Das flugzeuggetragene Fernerkundungsexperiment MIPAS–FT: Auswertung und Interpretation der arktischen Meßkampagnen 1991/92 und 1992/93, Wissenschaftliche Berichte KfK 5438, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1994.

- [197] M. Höpfner, Derivatives and interface to the retrieval, in G. P. Stiller, Hrsg., *The Karlsruhe Optimized and Precise Radiative transfer Algorithm (KOPRA)*, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6487, 133–144. Forschungszentrum Karlsruhe, 2000.
- [198] M. Höpfner, C. E. Blom, T. Blumenstock, H. Fischer, und T. Gulde, Evidence for the removal of gaseous HNO_3 inside the Arctic polar vortex in January 1992, *Geophys. Res. Lett.*, **23**, 149–152, 1996.
- [199] M. Höpfner, C. E. Blom, G. Echle, N. Glatthor, F. Hase, und G. Stiller, Retrieval simulations for MIPAS–STR measurements, in W. L. Smith und Yu. M. Timofeyev, Hrsg., *IRS 2000: Current Problems in Atmospheric Radiation*, 1121–1124. A. Deepak Publishing, Hampton, Va, USA, 2001.
- [200] M. Höpfner, C. E. Blom, H. Fischer, N. Glatthor, T. Gulde, W. Kimmig, C. Piesch, und A. M. Lee, MIPAS–TRANSALL observations on the condensation of HNO_3 during the Arctic winter of 1994/95, in J. A. Pyle, N. R. P. Harris, und G. T. Amanatidis, Hrsg., *Proc. 3rd Eur. Workshop on Polar Stratospheric Ozone, Schliersee, Bavaria, 18–22 Sep 1995*, 213–218, Brüssel, Luxemburg, European Commission, Air Pollution Research Report 56, 1996.
- [201] M. Höpfner, C. E. Blom, H. Fischer, N. Glatthor, T. Gulde, C. Piesch, W. Renger, und M. Wirth, HNO_3 and PSC measurements from the TRANSALL: Sequestering of HNO_3 in the winter of 1994/95, *J. Atmos. Chem.*, **30**(1), 61–79, 1998.
- [202] M. Höpfner, C. E. Blom, H. Fischer, T. Gulde, C. Keim, W. Kimmig, K. Lessenich, C. Piesch, C. Sartorius, T. von Clarmann, N. Glatthor, F. Hase, und G. Stiller, MIPAS–STR data analysis of APE–GAIA measurements, in W. L. Smith und Yu. M. Timofeyev, Hrsg., *IRS 2000: Current Problems in Atmospheric Radiation*, 1136–1139. A. Deepak Publishing, Hampton, Va, USA, 2001.
- [203] M. Höpfner und G. Echle, The broadband continuum implementation, in G. P. Stiller, Hrsg., *The Karlsruhe Optimized and Precise Radiative transfer Algorithm (KOPRA)*, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6487, 95–100. Forschungszentrum Karlsruhe, 2000.
- [204] M. Höpfner, H. Fischer, C. Blom, T. von Clarmann, G. Echle, B. Funke, N. Glatthor, W. Kouker, H. Oelhaf, T. Reddmann, R. Ruhnke, G. P. Stiller, T. Peter, und M. López-Puertas, NO_y partitioning and heterogeneous processes in the stratosphere, ESA AO Proposal, 1998.
- [205] M. Höpfner, S. Kellmann, und G. P. Stiller, Parameter optimisation for the line-by-line radiative transfer model KOPRA to be used in MIPAS–ENVISAT retrievals, in A. Barbe, J.-M. Flaud, und L. Rothman, Hrsg., *Proceedings of the Atmospheric Spectroscopy Application*, 71–74. ASA'99, Reims, France, 1–3 Sept. 1999, 1999.
- [206] M. Höpfner, H. Oelhaf, G. Wetzel, F. Friedl–Vallon, A. Kleinert, A. Lengel, G. Maucher, H. Nordmeyer, N. Glatthor, G. P. Stiller, T. von Clarmann, H. Fischer, C. Kröger und T. Deshler, Evidence of scattering of tropospheric radiation by PSCs in mid-IR limb emission spectra: MIPAS–B observations and KOPRA simulations, *Geophys. Res. Lett.*, **29**(8), 10.1029/2001GL014443, 2002.

- [207] M. Höpfner, G. P. Stiller, M. Kuntz, T. von Clarmann, G. Echle, B. Funke, N. Glatthor, F. Hase, H. Kemnitzer, und S. Zorn, 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, 186–195, 1998.
- [208] M. Höpfner, T. von Clarmann, G. Echle, und A. Zimmermann, Retrieval of PSC properties from MIPAS–ENVISAT measurements, in Y. Sasano, J. Wang, und T. Hayasaka, Hrsg., *Optical Remote Sensing of the Atmosphere and Clouds II*, Band 4150, 52–61, 2001.
- [209] B. J. Hoskins, M. E. McIntyre, und A. W. Robertson, On the use and significance of isentropic potential vorticity maps, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, **111**, 887–946, 1985.
- [210] O. Howarth, *Theory of Spectroscopy*, Wiley Interscience, New York, London, 1973.
- [211] A. K. Hui, B. H. Armstrong, und A. A. Wray, Rapid computation of the Voigt and complex error functions, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **19**, 509–516, 1978.
- [212] J. Humlicek, Optimized computation of the Voigt and complex probability functions, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **27**(4), 437–444, 1982.
- [213] H. Johnston, Reduction of stratospheric ozone by nitrogen oxide catalysts from supersonic transport exhaust, *Science*, **173**, 517–522, 1971.
- [214] A. E. Jones und J. D. Shanklin, Continued decline of total ozone over Halley, Antarctica, since 1985, *Nature*, **376**, 409–411, 1995.
- [215] H. Kemnitzer, S. Hilgers, G. Schwarz, T. Steck, T. v. Clarmann, M. Höpfner, und K. Ressel, Trace gas retrieval including horizontal gradients, COSPAR, 16–23 July 2000, Warschau, Polen, 2000.
- [216] R. A. Kerr, Rising damp from small comets, *Science*, **277**, 1033, 1997.
- [217] B. J. Kerridge, H. Kelder, I. Isaksen, D. Hauglustaine, C. Rodgers, D. Murtagh, M. Birk, T. von Clarmann, H. Roscoe, M. López–Puertas, J.–M. Flaud, und J. Hall, Definition of observational requirements for support to a future Earth explorer atmospheric chemistry mission, Technischer Bericht, Rutherford Appleton Laboratory, Didcot, GB, AO/1-3379/98/NL/GD, 1998.
- [218] B. J. Kerridge, W. J. Reburn, R. Siddans, D. L. Smith, P. D. Watts, T. von Clarmann, G. P. Stiller, A. Linden, S. Kellmann, J. J. Remedios, F. Lama, J. J. Barnett, D. Murtagh, J. Stegman, F. Merino, P. Baron, H. Roscoe, D. Hausamann, M. Birk, F. Schreier, B. Schimpf, M. van Weele, H. Kelder, P. van Velthoven, M. Gauss, I. Isaksen, D. Hauglustaine, C. Clerbaux, O. Boucher, M. López–Puertas, und J.–M. Flaud, Definition of mission objectives and observational requirements for an atmospheric chemistry explorer mission, Rutherford Appleton Laboratory, Didcot, GB, Abschlussbericht, ESA Contract No.: 13048/98/NL/GD, 2001.

- [219] E. Kimmich, Eignung von MIPAS-ENVISAT-Daten zur Untersuchung der Chloraktivierung und Denoxifizierung im winterlichen Polarwirbel, Diplomarbeit, Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Universität Karlsruhe, Forschungszentrum Karlsruhe, 2000.
- [220] A. Kleinert und O. Trieschmann, Quality assessment of the statistical phase determination approach and implication on the calibration accuracy for an emission spectrometer, in *Proceedings of the 9th International Workshop on Atmospheric Science from Space Using Fourier Transform Spectrometry*, 133–141, Miyako Messe, Kyoyo, Japan, 22–24 May 2000, 2000.
- [221] F. X. Kneizys, L. W. Abreu, G. P. Anderson, J. H. Chetwynd, E. P. Shettle, A. Berk, L. S. Bernstein, D. C. Robertson, P. Acharya, L. S. Rothman, J. E. A. Selby, W. O. Gallery, und S. A. Clough, The MODTRAN 2/3 report and LOWTRAN 7 model, Contract F19628-91-C-0132, Ontar Corp., North Andover, MA 01845, 1996.
- [222] F. X. Kneizys, E. P. Shettle, W. O. Gallery, J. H. Chetwynd, Jr., L. W. Abreu, J. E. A. Selby, S. A. Clough, und R. W. Fenn, Atmospheric transmittance/radiance: Computer code Lowtran 6, Report AFGL-TR-83-0187, Air Force Geophysics Laboratory, Hanscom AFB, MA 01731, 1983.
- [223] B. M. Knudsen, J. M. Rosen, N. T. Kjome, und A. T. Whitten, ECMWF trajectories compared to long duration balloon trajectories, in J. A. Pyle, N. R. P. Harris, und G. T. Amanatidis, Hrsg., *Proc. 3^d Eur. Workshop on Polar Stratospheric Ozone, Schliersee, Bavaria, 18–22 Sep 1995*, 18–21, Brüssel, Luxemburg, European Commission, Air Pollution Research Report 56, 1996.
- [224] Y. Kondo, T. Sugita, M. Koike, S. R. Kawa, M. Y. Danilin, J. M. Rodriguez, S. Spreng, K. Golinger, und F. Arnold, Partitioning of reactive nitrogen in the midlatitude lower stratosphere, *J. Geophys. Res.*, **105**(D1), 1417–1424, 2000.
- [225] V. S. Kostsov, A. V. Polyakov, Yu. M. Timofeyev, H. Fischer, T. von Clarmann, und G. P. Stiller, Intercomparison between the global fit and the optimal estimation inversion methods in case of the limb radiance measurements: I. Temperature and pressure profile retrievals, *Earth Research from Space*, **1**, 43–49, 1999.
- [226] V. S. Kostsov, A. V. Polyakov, Yu. M. Timofeyev, H. Fischer, T. von Clarmann, und G. P. Stiller, Intercomparison between the global fit and the optimal estimation inversion methods in case of the limb radiance measurements: II. Ozone and water vapour profile retrievals, *Earth Research from Space*, **3**, 21–26, 1999.
- [227] V. S. Kostsov, A. V. Polyakov, Yu. M. Timofeyev, T. von Clarmann, und G. P. Stiller, Study for the intercomparison between the global fit and the optimal estimation methods in case of the limb radiance measurements, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6047, Forschungszentrum Karlsruhe, 1997.
- [228] A. B. Kraus, R. Rohrer, E. S. Grobler, und D. H. Ehalt, The global tropospheric distribution of NO_x estimated by a three-dimensional chemical tracer model, *J. Geophys. Res.*, **101**(D13), 18587–18604, 1996.

- [229] J. B. Kumer und J. L. Mergenthaler, Pressure, temperature and ozone profile retrieval from simulated atmospheric earth-limb infrared emission, *Appl. Opt.*, **30**(9), 1124–1131, 1991.
- [230] V. G. Kunde, J. C. Brasunas, W. C. Maguire, J. R. Herman, S. T. Massie, M. M. Abbas, L. W. Herath, und W. A. Shaffer, Measurement of nighttime stratospheric N_2O_5 from infrared emission spectra, *Geophys. Res. Lett.*, **15**(11), 1177–1188, 1988.
- [231] M. Kuntz, Inversion schlecht gestellter Probleme am Beispiel der bodengebundenen, passiven Millimeterwellenradiometrie, Wissenschaftliche Berichte KfK 5421, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1994.
- [232] M. Kuntz, A new implementation of the Humlicek algorithm for the calculation of the Voigt profile function, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **57**(6), 819–824, 1997.
- [233] M. Kuntz, G. Hochschild, und R. Krupa, Retrieval of ozone mixing ratio profiles from ground-based millimeter wave measurements disturbed by standing waves, *J. Geophys. Res.*, **102**(D18), 21965–21975, 1997.
- [234] M. Kuntz und M. Höpfner, Efficient line-by-line calculation of absorption coefficients, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **63**(1), 97–114, 1999.
- [235] M. Kuntz, M. Höpfner, G. P. Stiller, T. von Clarmann, G. Echle, B. Funke, N. Glatthor, F. Hase, H. Kemnitzer, und S. Zorn, The Karlsruhe optimized and precise radiative transfer algorithm. Part III: ADDLIN and TRANSF algorithms for modeling spectral transmittance and radiance, 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, 247–256, 1998.
- [236] M. Kuntz, G. Kopp, H. Berg, G. Hochschild, und R. Krupa, Joint retrieval of atmospheric constituents profiles from ground-based millimeterwave measurements: ClO , HNO_3 , N_2O , and O_3 , *J. Geophys. Res.*, **104**(D11), 13981–13992, 1999.
- [237] T. G. Kyle, *Atmospheric Transmission, Emission and Scattering*, Pergamon Press, United Kingdom, first edition, 1991.
- [238] D. J. Lary, Catalytic destruction of stratospheric ozone, *J. Geophys. Res.*, **102**(D17), 21515–21526, 1997.
- [239] C. L. Lawson und R. J. Hanson, *Solving Least Squares Problems*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1974.
- [240] F. Lefèvre, G. P. Brasseur, I. Folkins, A. K. Smith, und P. Simon, Chemistry of the 1991-1992 stratospheric winter: Three-dimensional model simulations, *J. Geophys. Res.*, **99**, 8183–8195, 1994.
- [241] A. Levenberg, A method for the solution of certain non-linear problems in least squares, *Quart. Appl. Math.*, **2**, 164–168, 1944.
- [242] N. J. Livesey und W. G. Read, Direct retrieval of line-of-sight atmospheric structure from limb sounding observations, *Geophys. Res. Lett.*, **27**(6), 891–894, 2000.

- [243] M. López-Puertas, M. Á. López-Valverde, F. J. Martín-Torres, G. Zaragoza, A. Dudhia, T. von Clarmann, B. J. Kerridge, and J.-M. Flaud, Non-LTE studies for the Envisat/MIPAS instrument. in *Proc. 25th Annual European Meeting on Atmospheric Studies by Optical Methods, Granada (ASOM), Spain, 21-25 September 1998*, 195-205, 1999.
- [244] M. López-Puertas, M. Á. López-Valverde, F. J. Martín-Torres, G. Zaragoza, A. Dudhia, T. von Clarmann, B. J. Kerridge, K. Koutoulaki, and J.-M. Flaud, Non-LTE studies for the MIPAS instrument, in *Proc. European Symposium on Atmospheric Measurements from Space, ESAMS'99, 18-22 Jan 1999, Noordwijk*, 257-264. European Space Agency, ESTEC, Noordwijk, Nederlande, 1999.
- [245] M. López-Puertas, F. J. Martín-Torres, G. Zaragoza, T. von Clarmann, B. Funke, H. Oelhaf, G. P. Stiller, F. Friedl-Vallon, und G. Wetzell, Non-local thermodynamic equilibrium (NLTE) studies of the middle and upper atmosphere with Envisat data, ESA AO Proposal, 1998.
- [246] M. López-Puertas, G. Zaragoza, M. Á. López-Valverde, F. J. Martín-Torres, G. M. Shved, R. O. Manuilova, A. A. Kutepov, O. Gusev, T. von Clarmann, A. Linden, G. Stiller, A. Wegner, H. Oelhaf, D. P. Edwards, und J.-M. Flaud, Non-local thermodynamic equilibrium limb radiances for the MIPAS instrument on ENVISAT-1, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **59**(3-5), 377-403, 1998.
- [247] M. López-Puertas, G. Zaragoza, M. Á. López-Valverde, F. J. Martín-Torres, G.M. Shved, R. O. Manuilova, A. A. Kutepov, O. Gusev, T. von Clarmann, A. Linden, G. Stiller, A. Wegner, H. Oelhaf, und J.-M. Flaud, Evaluation of non-LTE effects in MIPAS pressure, temperature and volume mixing ratio retrievals (non-LTE study), European Space Agency, Abschlussbericht, ESA Purchase Order 151625/1995, 1996
- [248] M. Á. López-Valverde, M. López-Puertas, G. P. Stiller, B. Funke, H. Oelhaf, T. von Clarmann, und W. Kouker, Non-LTE analysis and retrieval of CO in the upper atmosphere from MIPAS, ESA AO Proposal, 1998.
- [249] H. A. Lorentz, The absorption and emission of lines of gaseous bodies, *Proc. R. Acad. Sci.*, **8**, 591, 1906.
- [250] A. K. Louis, *Inverse uns schlecht gestellte Probleme*, Teubner Studienbücher, 1989.
- [251] H.-J. Luhmann, Brett vorm Kopf in Serie, *Süddeutsche Zeitung*, **162**, V2/7, 2001.
- [252] A. Madronich und C. Granier, Impact recent total ozone changes on tropospheric ozone photodissociation, hydroxyl radicals, and methane trends, *Geophys. Res. Lett.*, **19**(5), 465-467, 1992.
- [253] R. O. Manuilova, O. A. Gusev, A. A. Kutepov, T. von Clarmann, H. Oelhaf, G. P. Stiller, A. Wegner, M. López-Puertas, F. J. Martín-Torres, G. Zaragoza, und J.-M. Flaud, Modelling of non-LTE limb spectra of IR ozone bands for the MIPAS space experiment, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **59**(3-5), 405-422, 1998.
- [254] D. W. Marquardt, An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters, *J. Soc. Indust. Appl. Math.*, **11**(2), 431-441, 1963.

- [255] F. J. Martín-Torres, M. López-Puertas, T. von Clarmann, G. Echle, B. Funke, und M. Höpfner, Retrieval of O_3 concentration profiles and critical parameters in non-LTE models from MIPAS/ENVISAT-1 limb spectra, in *Proc. European Symposium on Atmospheric Measurements from Space, ESAMS'99, 18-22 Jan 1999, Noordwijk*, 577-580. European Space Agency, ESTEC, Noordwijk, Niederlande, 1999.
- [256] G. Maucher, The pointing and the star reference system of the MIPAS-B2 gondola, 2, The star reference system, in *Proc 12th Symp. Eur. Rocket and Ballon Programmes and Related Research, Lillehammer, Norway, Neuilly, Frankreich*; European Space Agency, ESA SP-370, 1995.
- [257] G. Maucher, *Das Sternreferenzsystem von MIPAS-B2: Sichtlinienbestimmung für ein ballongetragenes Spektrometer zur Fernerkundung atmosphärischer Spurengase*, Doktorarbeit, Karlsruhe University, 1998.
- [258] S. McCarthy, How to explain the relevance of R&D to European Union policies, *Europhysics News*, 21-22, Januar/Februar 2001.
- [259] S. McCarthy, How to write a technology implementation plan, *Europhysics News*, 98-99, Mai/Juni 2001.
- [260] M. B. McElroy, R. J. Salawitch, und S. C. Wofsy, Antarctic O_3 : Chemical mechanisms for spring decrease, *Geophys. Res. Lett.*, **13**, 1296-1299, 1986.
- [261] T. B. McKee, R. I. Whitman, und J. J. Lambiotte, Jr., A technique to infer atmospheric water-vapor mixing ratio from measured horizon radiance profiles, Technischer Bericht TN D-5252, NASA, Washington, D.C., 1969.
- [262] K. McKinney, P. Wennberg, S. Dhaniyala, R. Flagan, D. Tanner, F. Eisele, B. Gandrud, D. Fahey, R. S. Gao, P. Popp, M. Northway, und the SOLVE Science Team, Measurements of gas and aerosol phase nitric acid and implications for PSC composition in the Arctic polar stratosphere during SOLVE, in *SOLVE THESEO 2000 Science Meeting*. European Commission (EC), National Aeronautics and Space Administration (NASA), 2000.
- [263] G. Mengistu, G. Echle, T. von Clarmann, und G. P. Stiller, Determination of optimized microwindows for ground based infrared spectroscopic remote sensing of the atmosphere, NDSC IR working group meeting, Wollongong, Australia, 22-24 April, 1998, 1998.
- [264] W. Menke, *Geophysical Data Analysis: Discrete Inverse Theory, International Geophysics Series Band 45*, Academic Press Inc., San Diego, California 92101, 1984.
- [265] A. A. Michelson, *Light waves and their uses*, University of Chicago Press, 1902.
- [266] L. J. Mickley, J. P. D. Abbatt, J. E. Frederick, und J. M. Russell III, Evolution of chlorine and nitrogen species in the lower stratosphere during Antarctic spring: Use of tracers to determine chemical change, *J. Geophys. Res.*, **102**(D17), 21479-21491, 1997.

- [267] G. Mie, Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, *Ann. Phys.*, 4(25), 377–445, 1908.
- [268] J. D. Mill und S. R. Drayson, A nonlinear technique for inverting limb absorption profiles, *Developments in Atmospheric Science*, 9, 123–135, 1978.
- [269] M. Milz und T. von Clarmann, Automatic, objective, and quantitative assessment of best fit residual spectra, in *Proceedings of the 7th International Workshop on Atmospheric Science from Space Using Fourier Transform Spectrometry, Oberpfaffenhofen, 12–14 May '97*, Postfach 3640, D-76021 Karlsruhe, Germany, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Meteorologie und Klimaforschung, 1997.
- [270] M. Milz und T. von Clarmann, Automated quality control of scene and residual FTIR spectra, in M. Carleer, M. Hilton, T. Lamp, R. Reuter, G. M. Russwurm, K. Schäfer, K. Weber, K. Weitkamp, J.-P. Wolf, und L. Woppowa, Hrsg., *Environmental Sensing and Applications, EUROPTO Band 3821*, 404–415. 14–17 June 1999, Munich, Germany, 1999.
- [271] M. Milz, T. von Clarmann, G. Stiller, G. Echle, und H. Fischer, Retrieval of water vapour in the upper troposphere and lower stratosphere with MIPAS/ENVISAT, in *Proc. 8th Internat. Workshop on Atmospheric Science from Space using Fourier Transform Spectrometry, Toulouse, France, Nov 16–18, 1998*, 321–324, 1999.
- [272] M. Milz, T. von Clarmann, G. Stiller, und H. Fischer, Measurement of water vapour in the upper troposphere and lower stratosphere with MIPAS/ENVISAT, in *Proc. European Symposium on Atmospheric Measurements from Space, ESAMS'99, 18–22 Jan 1999, Noordwijk*, 395–400. European Space Agency, ESTEC, Noordwijk, Niederlande, 1999.
- [273] M. Milz, T. von Clarmann, G. Stiller, und H. Fischer, Retrieval of water vapour in the upper troposphere/lower stratosphere from MIPAS/Envisat limb emission spectra, in A. M. Larar, Hrsg., *Optical Spectroscopic Techniques and Instrumentation for Atmospheric and Space Research III*, Band 3756, 536–543. 44th Annual Meeting, International Symposium on 19–21 July 1999, Denver, Colorado, USA, 1999.
- [274] M. G. Mlynczak und S. Solomon, A detailed evaluation of the heating efficiency in the middle atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 98, 10517–10541, 1993.
- [275] L. T. Molina und M. J. Molina, Production of Cl_2O_2 from the self-reaction of the ClO radical, *J. Phys. Chem. (A)*, 91(2), 433–436, 1987.
- [276] M. J. Molina und F. S. Rowland, Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atom-catalysed destruction of ozone, *Nature*, 249, 810–812, 1974.
- [277] G. Moreau, J. Boissoles, R. Le Doucen, C. Boulet, R. H. Tipping, und Q. Ma, Metastable dimer contributions to the collision-induced fundamental absorption spectra of N_2 and O_2 pairs, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 70(1), 99–113, 2001.
- [278] H. E. Motteler, L. L. Strow, J. Anthony Gualtieri, L. McMillin, und J. Lo, Neural nets for temperature retrievals, in *Optical Remote Sensing of the Atmosphere, Technical Digest 1993, Vol. 5*. Optical Society of America, Washington DC, 1993.

- [279] R. Müller, T. Peter, P. J. Crutzen, H. Oelhaf, G. P. Adrian, T. von Clarmann, A. Wegner, U. Schmidt, und D. Lary, Chlorine chemistry and the potential for ozone depletion in the Arctic stratosphere in the winter of 1991/92, *Geophys. Res. Lett.*, **21**(13), 1427–1430, 1994.
- [280] F. J. Murcray, J. R. Starkey, W. J. Williams, W. A. Mathews, U. Schmidt, P. Amedieu, und C. Camy-Peyret, HNO₃ profiles obtained during the EASOE campaign, *Geophys. Res. Lett.*, **21**(13), 1223–1226, 1994.
- [281] M. J. Northway, R. S. Gao, J. C. Halocek, P. J. Popp, D. W. Fahey, B. W. Gandrud, D. Baumgardner, P. O. Wennberg, K. McKinney, S. Dhaniyala, J. W. Elkins, D. F. Hurst, P. Romashkin, T. P. Bui, K. S. Carslaw, J. A. Kettleborough, und B. P. Luo, In situ observations of large HNO₃-containing polar stratospheric cloud particles in the 2000 Arctic winter, in *SOLVE THESEO 2000 Science Meeting*. European Commission (EC), National Aeronautics and Space Administration (NASA), 2000.
- [282] H. Norton und R. Beer, New apodizing functions for Fourier spectrometry, *J. Opt. Soc. Am.*, **66**(3):259–264, 1976. (Errata *J. Opt. Soc. Am.*, **67**, 419, 1977).
- [283] R. H. Norton und C. P. Rinsland, ATMOS data processing and science analysis methods, *Appl. Opt.*, **30**(4), 389–400, 1991.
- [284] J. Notholt, R. Lehmann, A. Meier, und E. Becker, Seasonal cycles of stratospheric HCl, ClONO₂, HNO₃ and NO₂ in the Arctic during winter 1994/95 compared to previous winters, in J. A. Pyle, N. R. P. Harris, und G. T. Amanatidis, Hrsg., *Proc. 3^d Eur. Workshop on Polar Stratospheric Ozone, Schliersee, Bavaria, 18–22 Sep 1995*, 249–254, Brüssel, Luxemburg, European Commission, Air Pollution Research Report 56, 1996.
- [285] J. Notholt, R. Neuber, O. Schrems, und T. von Clarmann, Stratospheric trace gas concentrations in the Arctic polar night derived by FTIR-spectroscopy with the moon as IR light source, *Geophys. Res. Lett.*, **20**(19), 1993.
- [286] J. Notholt und O. Schrems, Ground-based FTIR measurements of vertical column densities of several trace gases above Spitsbergen, *Geophys. Res. Lett.*, **21**(13), 1355–1358, 1994.
- [287] J. Notholt, G. Toon, F. Stordal, S. Solberg, N. Schmidbauer, E. Becker, A. Meier, und B. Sen, Seasonal variations of atmospheric trace gases in the high Arctic at 79° N, *J. Geophys. Res.*, **102**(D11), 12855–12861, 1997.
- [288] J. Notholt, T. von Clarmann, G. P. Adrian, und O. Schrems, Ground-based FTIR measurements of ClONO₂ vertical column amounts in the Arctic, *Geophys. Res. Lett.*, **21**(13), 1359–1362, 1994.
- [289] H. Oelhaf und H. Fischer, Measurements of minor constituents in the middle atmosphere from IR limb emission spectra — a feasibility study, Universität München, Meteorologisches Institut, 1983. Wissenschaftliche Mitteilung Nr. 47.

- [290] H. Oelhaf, T. von Clarmann, F. Fergg, H. Fischer, F. Friedl-Vallon, C. Fritzsche, C. Piesch, D. Rabus, M. Seefeldner, und W. Völker, Remote sensing of trace gases with a balloon borne version of the Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding (MIPAS), in *Proceedings 10th ESA Symposium on European Rocket and Balloon Programmes and Related Research, Mandelieu-Cannes, France, 27-31 May, 1991*, 1991. ESA SP-317.
- [291] H. Oelhaf, T. von Clarmann, H. Fischer, F. Friedl-Vallon, C. Fritzsche, A. Linden, C. Piesch, M. Seefeldner, und W. Völker, Stratospheric ClONO₂ and HNO₃ profiles inside the Arctic vortex from MIPAS-B limb emission spectra obtained during EASOE, *Geophys. Res. Lett.*, **21**(13), 1263-1266, 1994.
- [292] H. Oelhaf, T. von Clarmann, H. Fischer, F. Friedl-Vallon, C. Keim, G. Maucher, C. Sartorius, M. Seefeldner, O. Trieschmann, G. Wetzels, und M. Wölfel, Remote sensing of the Arctic stratosphere with the new balloon-borne MIPAS-B2 instrument, in J. A. Pyle, N. R. P. Harris, und G. T. Amanatidis, Hrsg., *Proc. 3rd Eur. Workshop on Polar Stratospheric Ozone, Schliersee, Bavaria, 18-22 Sep 1995*, 270-275, Brüssel, Luxemburg, European Commission, Air Pollution Research Report 56, 1996.
- [293] H. Oelhaf, G. Wetzels, M. Stowasser, R. Ruhnke, F. Friedl-Vallon, A. Kleinert, W. Kouker, G. Maucher, M. Seefeldner, O. Trieschmann, H. Fischer, M. Suzuki, T. Yokota, und Y. Sasano, Intercomparison of ILAS target species with vertical profiles obtained by MIPAS-B in late March 1997, in N. R. P. Harris, I. Kilbane-Dawe, und G. T. Amanatidis, Hrsg., *Proc. 4th Eur. Symp. on Polar Stratospheric Ozone, Schliersee, Bavaria, 22-26 Sep 1997*, 716-719, Brüssel, Luxemburg, European Commission, Air Pollution Research Report 66, 1997.
- [294] H. Oelhaf, G. Wetzels, T. von Clarmann, M. Schmidt, J. B. Renard, M. Pirre, E. Lattelin, P. Amedieu, C. Phillips, F. Goutail, J.-P. Pommereau, Y. Kondo, T. Sugita, H. Nakajima, M. Koike, W. J. Williams, F. J. Murcray, P. Sullivan, A. Engel, U. Schmidt, und A. Lee, Correlative balloon measurements of the vertical distribution of N₂O, NO, NO₂, NO₃, HNO₃, N₂O₅, ClONO₂ and total reactive NO_y inside the polar vortex during SESAME, in J. A. Pyle, N. R. P. Harris, und G. T. Amanatidis, Hrsg., *Proc. 3rd Eur. Workshop on Polar Stratospheric Ozone, Schliersee, Bavaria, 18-22 Sep 1995*, 187-192, Brüssel, Luxemburg, European Commission, Air Pollution Research Report 56, 1996.
- [295] D. Offermann und K.-U. Grossmann, Infrarot-Messungen in der oberen Atmosphäre, CHRISTA mißt kleinskalige Strukturen in der Verteilung von Spurengasen, *Physikalische Blätter*, **52**(2), 133-136, 1996.
- [296] D. Offermann, K.-U. Grossmann, P. Barthol, P. Knieling, M. Riese, und R. Trant, Cryogenic infrared spectrometers and telescopes for the atmosphere (CRISTA) experiment and middle atmosphere variability, *J. Geophys. Res.*, **104**(D13), 16311-16325, 1999.
- [297] G. B. Osterman, B. Sen, G. C. Toon, R. J. Salawitch, J. J. Margitan, J.-F. Blavier, D. W. Fahey, und R. S. Gao, Partitioning of NO_y species in the summer Arctic stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, **26**(8), 1157-1160, 1999.

- [298] S. Payan, C. Camy-Peyret, P. Jeseck, G. Durry, T. Hawat, und F. Lefèvre, HCl and ClONO₂ profiles in the late vortex during SESAME, in J. A. Pyle, N. R. P. Harris, und G. T. Amanatidis, Hrsg., *Proc. 3rd Eur. Workshop on Polar Stratospheric Ozone, Schliersee, Bavaria, 18–22 Sep 1995*, 280–285, Brüssel, Luxemburg, European Commission, Air Pollution Research Report 56, 1996.
- [299] K. Penner, Berechnung von Horizontsondierungsspektren aus Liniendaten und Wirkungsquerschnitten der Erdatmosphäre, Diplomarbeit, Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Universität Karlsruhe, 1989.
- [300] A. Perrin, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, V. Jaouen, R. Farrenq, G. Guelachvili, Q. Kou, F. Le Roy, M. Morillon-Chapey, J. Orphal, M. Badaoui, J.-Y. Mandin, und V. Dana, Line intensities in the 11–7.6 μm bands of HNO₃, *J. Mol. Spectrosc.*, **160**, 524–539, 1993.
- [301] A. Perrin, V. Jaouen, A. Valentin, J.-M. Flaud, und C. Camy-Peyret, The ν_5 and $2\nu_9$ bands of nitric acid, *J. Mol. Spectrosc.*, **157**(1), 112–121, 1993.
- [302] K. Pfeilsticker, C. E. Blom, R. Brandtjen, N. Glatthor, A. Grendel, T. Gulde, M. Höpfner, D. Perner, C. Piesch, U. Platt, W. Renger, J. Sessler, und M. Wirth, Aircraft-borne detection of stratospheric column amounts of O₃, NO₂, OClO, ClONO₂, HNO₃ and aerosols around the arctic vortex (79°N to 39°N) during spring 1993, 1. Observational data, *J. Geophys. Res.*, **102**, 10801–10814, 1997.
- [303] D. Phillips, A technique for the numerical solution of certain integral equations of first kind, *J. Ass. Comput. Mat.*, **9**, 84–97, 1962.
- [304] W. G. Planet und A. C. Neuendorffer, The effect of CO₂ line parameters on atmospheric transmittance calculations at 15 μm , in *Ext. Abstracts Int. Radiat. Symp., Ft. Collins, CO, USA*, Seite 158, 1980.
- [305] R. A. Plumb, A "tropical pipe" model of stratospheric transport, *J. Geophys. Res.*, **101**(D2), 3957–3972, 1996.
- [306] O. M. Pokrovsky und Yu. M. Timofeyev, A general statistical approach for solution of inverse problem of atmospheric optics, *Meteorology and Hydrology*, **1**, 52–59, 1972.
- [307] N. S. Pougatchev, B. J. Connor, N. B. Jones, und C. P. Rinsland, Validation of ozone profile retrievals from infrared ground-based solar spectra, *Geophys. Res. Lett.*, **23**, 1637–1640, 1996.
- [308] M. J. D. Powell, An efficient method for finding the minimum of a function of several variables without calculating derivatives, *Comp. J.*, **7**, 155–162, 1964.
- [309] M. Prather und A. H. Jaffe, Global impact of Antarctic ozone hole: Chemical propagation, *J. Geophys. Res.*, **95**(D4), 3473–3492, 1990.
- [310] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, und W. T. Vetterling, *Numerical Recipes*, Kapitel Solution of linear algebraic equations: Gauss–Jordan elimination, Cambridge University Press, Cambridge, 1989.

- [311] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, und W. T. Vetterling, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
- [312] J. A. Pyle, J. Austin, M. P. Chipperfield, R. A. Cox, J. C. Farman, L. J. Gray, N. R. P. Harris, R. L. Jones, A. McCulloch, A. O'Neill, S. A. Penkett, C. E. Reeves, H. K. Roscoe, K. P. Shine, R. Toumi, und A. R. Webb, Stratospheric Ozone 1996, Report, Department of Environment, Publications Dispatch Centre, Blackhorse Rd, London, SE99 6TT, UK, 1986.
- [313] J. A. Pyle, N. R. P. Harris, J. C. Farman, F. Arnold, G. Braathen, R. A. Cox, P. Faucou, R. L. Jones, G. Megie, A. O'Neill, U. Platt, J.-P. Pommereau, U. Schmidt, und F. Stordal, An overview of the EASOE campaign, *Geophys. Res. Lett.*, **21**(13), 1191–1194, 1994.
- [314] D. Raff, Partitionierung und Massenbilanz der Stickoxidverbindungen NO_y im spätwinterlichen arktischen Polarwirbel März 1995 aus MIPAS-B2 Daten, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 1999.
- [315] V. Ramanathan und R. E. Dickinson, The role of stratospheric ozone in the zonal and seasonal radiative energy balance of the Earth-troposphere system, *J. Atmos. Chem.*, **36** 1084–1104, 1979.
- [316] E. Redemann, Ein FORTRAN-Rechenprogramm zur Berechnung der atmosphärischen Transmission und Strahldichte, Report des Meteorologischen Instituts der Ludwig-Maximilians-Universität München, 1984.
- [317] R. J. Reed und F. Sanders, An investigation of the development of a mid-tropospheric frontal zone and its associated vorticity field, *J. Meteor.*, **10**, 338–349, 1953.
- [318] H. E. Revercomb, H. Buijs, H. B. Howell, D. D. LaPorte, W. L. Smith, und L. A. Sromovsky, Radiometric calibration of IR Fourier transform spectrometers: solution to a problem with the high-resolution interferometer sounder, *Appl. Opt.*, **27**(15), 3210–3218, 1988.
- [319] M. Ridolfi, B. Carli, M. Carlotti, A. Dudhia, J.-M. Flaud, M. Höpfner, P. E. Morris, P. Raspollini, G. P. Stiller, und R. J. Wells, An optimized forward and retrieval model for MIPAS near real time data processing, 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, 170–185, 1998.
- [320] M. Ridolfi, B. Carli, M. Carlotti, T. von Clarmann, B. Dinelli, A. Dudhia, J.-M. Flaud, M. Höpfner, P. E. Morris, P. Raspollini, G. Stiller, und R. J. Wells, Optimized forward and retrieval scheme for MIPAS near-real-time data processing, *Appl. Opt.*, **39**(8), 1323–1340, 2000.
- [321] M. Riese, P. Preusse, R. Spang, M. Ern, M. Jarnish, K. U. Grossmann, und D. Offermann, Measurements of trace gases by the cryogenic infrared spectrometers and telescopes (CRISTA) experiment, *Adv. Space Res.*, **19**, 563–566, 1997.

- [322] C. P. Rinsland, M. R. Gunson, R. J. Salawitch, H. A. Michelsen, R. Zander, M. J. Newchurch, M. M. Abbas, M. C. Abrams, G. L. Manney, A. Y. Chang, F. W. Irion, A. Goldman, und E. Mahieu, ATMOS/ATLAS-3 measurements of stratospheric chlorine and reactive nitrogen partitioning inside and outside the November 1994 Antarctic vortex, *Geophys. Res. Lett.*, **23**(17), 2365–2368, 1996.
- [323] C. P. Rinsland, M. R. Gunson, R. Zander, und M. López-Puertas, Middle and upper atmosphere pressure–temperature profiles and the abundances of CO₂ and CO in the upper atmosphere from ATMOS/Spacelab 3 observations, *J. Geophys. Res.*, **97**(D18), 20479–20495, 1992.
- [324] C. P. Rinsland, N. B. Jones, B. J. Connor, J. A. Logan, A. Goldman, F. J. Murcray, T. M. Stephen, N. S. Pougatchev, R. Zander, P. Demoulin, und E. Mahieu, Northern and southern hemisphere ground–based infrared measurements of tropospheric carbon monoxide and ethane, *J. Geophys. Res.*, **103**, 28197–28218, 1998.
- [325] R. G. Roble und R. E. Dickinson, How will changes in carbon dioxide and methane modify the mean structure of the mesosphere and thermosphere? *Geophys. Res. Lett.*, **16**, 1441–1444, 1989.
- [326] A. E. Roche, J. B. Kumer, J. L. Mergenthaler, G. A. Ely, W. G. Uplinger, J. F. Potter, T. C. James, und L. W. Sterritt, The Cryogenic Limb Array Etalon Spectrometer CLAES on UARS: Experiment description and performance, *J. Geophys. Res.*, **98**(D6), 10763–10775, 1993.
- [327] C. D. Rodgers, Retrieval of atmospheric temperature and composition from remote measurements of thermal radiation, *Rev. Geophys. Space Phys.*, **14**(4), 609–624, 1976.
- [328] C. D. Rodgers, Characterization and error analysis of profiles retrieved from remote sounding measurements, *J. Geophys. Res.*, **95**(D5), 5587–5595, 1990.
- [329] C. D. Rodgers, Information content and optimisation of high spectral resolution measurements, in Paul B. Hays und Jinxue Wang, Hrsg., *Optical and Spectroscopic Techniques and Instrumentation for Atmospheric and Space Research II*, Band 2830, 136–147, 1996.
- [330] C. D. Rodgers, *Inverse Methods for Atmospheric Sounding: Theory and Practice*, *Series on Atmospheric, Oceanic and Planetary Physics*, F. W. Taylor, Hrsg., Band 2 World Scientific, 2000.
- [331] H. K. Roscoe, Review and revision of measurements of stratospheric N₂O₅, *J. Geophys. Res.*, **96**(D6), 10879–10884, 1991.
- [332] L. S. Rothman, R. R. Gamache, R. H. Tipping, C. P. Rinsland, M. A. H. Smith, D. C. Benner, V. M. Devi, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, A. Perrin, A. Goldman, S. T. Massie, L. R. Brown, und R. A. Toth, The HITRAN molecular database: Editions of 1991 and 1992, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **48**(5/6), 469–507, 1992.
- [333] L. S. Rothman, C. P. Rinsland, A. Goldman, T. Massie, D. P. Edwards, J.-M. Flaud, A. Perrin, C. Camy-Peyret, V. Dana, J.-Y. Mandin, J. Schroeder, A. McCann, R. R. Gamache, R. B. Wattson, K. Yoshino, K. V. Chance, K. W. Jucks, L. R. Brown,

- V. Nemtchinov, und P. Varanasi, The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS (HITRAN atmospheric workstation): 1996 edition, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **60**(5), 665–710, 1998.
- [334] J. M. Russell III und S. R. Drayson, The inference of atmospheric ozone using satellite horizon measurements in the 1042 cm⁻¹ band, *J. Atmos. Sci.*, **29**, 376–390, 1972.
- [335] J. M. Russell III und J. C. Gille, The Nimbus 7 user's guide, National Aeronautics and Space Administration, 71–103 Greenbelt, MD, 1978.
- [336] MIPAS, Michelson interferometer for passive atmospheric sounding, an ENVISAT instrument for atmospheric chemistry and climate research, scientific objectives, mission concept and feasibility, instrument design and data products, European Space Agency, 1999.
- [337] H. J. Schäfer, P. Scheuch, M. Langer, K. H. Fricke, U. von Zahn, und B. M. Knudsen, Lidar observations of polar stratospheric clouds at Andøya, Norway, in January 1992, *Geophys. Res. Lett.*, **21**(13), 1307–1310, 1994.
- [338] B. Schimpf, Inversion durch Regularisierung zur Bestimmung von atmosphärischen Molekül-Konzentrationen aus Fern-Infrarot-Spektren, Diplomarbeit, Technische Universität München, 1996.
- [339] H. Schlager und F. Arnold, Measurements of stratospheric gaseous nitric acid in the winter Arctic vortex using a novel rocket-borne mass spectrometric method, *Geophys. Res. Lett.*, **17**(4), 433–436, 1990.
- [340] H. Schlager, F. Arnold, D. Hofmann, und T. Deshler, Balloon observations of nitric acid aerosol formation in the Arctic stratosphere: I. Gaseous nitric acid, *Geophys. Res. Lett.*, **17**(9), 1275–1278, 1990.
- [341] M. Schmidt, Ableitung von Vertikalprofilen ozonrelevanter Spurengase aus MIPAS-B-90 Messungen: Methode, Ergebnisse, Fehleranalyse, Diplomarbeit, Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Universität Karlsruhe, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1993.
- [342] U. Schmidt, A. R. Bauer, R. Borchers, und J. Lee, The variation of available chlorine, ClO_y, in the arctic polar vortex during EASOE, *Geophys. Res. Lett.*, **21**(13), 1215–1218, 1994.
- [343] U. Schmidt und A. Khedim, In situ measurements of carbon dioxide in the winter arctic vortex and at midlatitudes: An indicator of the "age" of stratospheric air, *Geophys. Res. Lett.*, **18**(4), 767–766, 1991.
- [344] G. Schwarz, S. Hilgers, H. Kemnitzer, T. Steck, T. von Clarmann, M. Höpfner, und K. Ressel, Sequential and joint retrieval of trace gas profiles, Vortrag bei COSPAR, 16–23 July 2000, Warschau, Polen, 2000.
- [345] M. Seefeldner und C. Keim, The pointing and the star reference system of the MIPAS-B2 gondola, 1, The pointing system, in *Proc 12th Symp. Eur. Rocket and Ballon Programmes and Related Research, Lillehammer, Norway*, Neuilly, France, European Space Agency, ESA SP-370, 1995.

- [346] C. E. Shannon und W. Weaver, *The mathematical theory of communication*, University of Illinois Press, 1949.
- [347] S. D. Smith und C. R. Pidgeon, *Mem. Soc. R. Sci. Liège*, **9**, 336–349, 1964.
- [348] S. Solomon, Antarctic ozone: Progress towards a quantitative understanding, *Nature*, **347**, 347–354, 1990.
- [349] S. Solomon, R. W. Portmann., R. R. Garcia, L. Thomason, L. R. Poole, und M. P. McCormick, The role of aerosol variations in anthropogenic ozone depletion at northern midlatitudes, *J. Geophys. Res.*, **101**(D3), 6713–6727, 1996.
- [350] T. Steck, *Bestimmung von Vertikalprofilen von Spurengasen aus MIPAS-Messungen unter Hinzunahme von a priori Wissen*, Doktorarbeit, Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Universität Karlsruhe, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Dissertation, DLR-FB 2000-01, ISSN 1434-8454, 2000.
- [351] T. Steck, Determination of the regularization for atmospheric retrieval problems, zur Veröffentlichung eingereicht bei *Appl. Opt.*, 2001.
- [352] T. Steck und T. von Clarmann, Use of a priori knowledge within an ENVISAT MIPAS processor, in *Proceedings of the 7th International Workshop on Atmospheric Science from Space Using Fourier Transform Spectrometry, Oberpfaffenhofen, 12–14 May '97*, Postfach 3640, D-76021 Karlsruhe, Germany, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Meteorologie und Klimaforschung, 1997.
- [353] T. Steck und T. von Clarmann, The MIPAS ENVISAT level 2 offline processor: III use of a priori knowledge within the retrieval, in *Proc. 8th Internat. Workshop on Atmospheric Science from Space using Fourier Transform Spectrometry, Toulouse, France, Nov 16–18, 1998*, 325–332, 1999.
- [354] T. Steck und T. von Clarmann, Use of a priori knowledge in the analysis of MIPAS ENVISAT data. in *Proc. European Symposium on Atmospheric Measurements from Space, ESAMS'99, 18–22 Jan 1999, Noordwijk*, 523–528. European Space Agency, ESTEC, Noordwijk, Niederlande, 1999.
- [355] T. Steck und T. von Clarmann, Regularisation in MIPAS ENVISAT off-line constituent retrieval: Strategy and diagnostics, in W. L. Smith und Yu. M. Timofeyev, Hrsg., *IRS 2000: Current Problems in Atmospheric Radiation*, 835–838. A. Deepak Publishing, Hampton, Va, USA, 2001.
- [356] G. P. Stiller, MIPAS-ENVISAT: Data analysis strategy, in *Proceedings of the 6th International Workshop on Atmospheric Science from Space Using Fourier Transform Spectrometry, San Juan Capistrano, CA, USA, 3–5 Oct 1995*, 1995.
- [357] G. P. Stiller, p-T profiles from rotational analysis of CO₂ lines in ATMOS/ATLAS-1 data, in *Proceedings of the 6th International Workshop on Atmospheric Science from Space Using Fourier Transform Spectrometry, San Juan Capistrano, CA, USA, 3–5 Oct 1995*, 1995.

- [358] G. P. Stiller, Hrsg., *The Karlsruhe Optimized and Precise Radiative Transfer Algorithm (KOPRA)*, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6487, Forschungszentrum Karlsruhe, 2000.
- [359] G. P. Stiller, Overall retrieval error budget and a posteriori justification of modeling choices, in G. P. Stiller, Hrsg., *The Karlsruhe Optimized and Precise Radiative Transfer Algorithm (KOPRA)*, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6487, 521–540. Forschungszentrum Karlsruhe, 2000.
- [360] G. P. Stiller, B. Funke, F. Hase, M. Höpfner, H. Kemnitzer, M. Kuntz, S. Zorn, T. von Clarmann, und G. Echle, An accurate and optimized infrared radiative transfer model for pressure/temperature and trace gas retrieval from microwindows, in *Proceedings of the 7th International Workshop on Atmospheric Science from Space Using Fourier Transform Spectrometry, Oberpfaffenhofen, 12–14 May 1997*, Postfach 3640, D-76021 Karlsruhe, Germany, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Meteorologie und Klimaforschung, 1997.
- [361] G. P. Stiller, N. Glatthor, S. Kellmann, A. Linden, M. Milz, und H. Fischer. MIPAS on ENVISAT as an UT/LS sounder, in W. L. Smith und Yu. M. Timofeyev, Hrsg., *IRS 2000: Current Problems in Atmospheric Radiation*, 839–842. A. Deepak Publishing, Hampton, Va, USA, 2001.
- [362] G. P. Stiller, M. R. Gunson, L. L. Lowes, M. C. Abrams, O. F. Raper, C. B. Farmer, R. Zander, und C. P. Rinsland, Stratospheric and mesospheric pressure–temperature profiles from rotational analysis of CO₂ lines in atmospheric trace molecule spectroscopy/ATLAS1 infrared solar occultation spectra, *J. Geophys. Res.*, **100**(D2), 3107–3117, 1995.
- [363] G. P. Stiller, M. Höpfner, M. Kuntz, T. von Clarmann, G. Echle, H. Fischer, B. Funke, N. Glatthor, F. Hase, H. Kemnitzer, und S. Zorn, The Karlsruhe optimized and precise radiative transfer algorithm. Part I: Requirements, justification, and model error estimation, 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, 257–268, 1998.
- [364] G. P. Stiller, M. Höpfner, M. Kuntz, T. von Clarmann, G. Echle, B. Funke, N. Glatthor, F. Hase, H. Kemnitzer, und S. Zorn, Model error assessment and a posteriori justification for the Karlsruhe optimized and precise radiative transfer algorithm (KOPRA), in *Proc. 8th Internat. Workshop on Atmospheric Science from Space using Fourier Transform Spectrometry, Toulouse, France, Nov 16–18, 1998*, 265–268, 1999.
- [365] G. P. Stiller, T. von Clarmann, G. Echle, H. Fischer, B. Funke, N. Glatthor, M. Höpfner, W. Kouker, M. Milz, T. Reddmann, R. Ruhnke, D. Ehhalt, F. Rohrer, und M. Á. López-Valverde, Chemical and dynamical processes in the upper troposphere and lower stratosphere (UT/LS and STE), ESA AO Proposal, 1998.
- [366] G. P. Stiller, T. von Clarmann, G. Echle, B. Funke, N. Glatthor, M. Höpfner, und M. Milz, MIPAS/ENVISAT pre-flight scientific studies, in *Fourier Transform Spectroscopy: New Methods and Applications*, OSA Technical Digest, 67–69. Optical Society of America, Washington, D.C., 1999.

- [367] G. P. Stiller, T. von Clarmann, B. Funke, N. Glatthor, F. Hase, M. Höpfner, und A. Linden, Sensitivity of trace gas abundances retrievals from infrared limb emission spectra to simplifying approximations in radiative transfer modeling, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **72**, 249–280, 2002.
- [368] G. P. Stiller, T. von Clarmann, A. Wegner, M. Baumann, E. Frank, und H. Oelhaf, Retrieval of tropospheric versus stratospheric partitioning of HCl from ground-based MIPAS FTIR spectra, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **54**(5), 899–912, 1995.
- [369] J. Stoer und R. Burlish, *Introduction to Numerical Analysis*, Springer-Verlag, New York, 1980.
- [370] R. S. Stolarski und R. J. Cicerone, Stratospheric chlorine: A possible sink for ozone, *Cand. J. Chem.*, **52**, 1610–1615, 1974.
- [371] M. Stowasser, H. Oelhaf, R. Ruhnke, G. Wetzel, F. Friedl-Vallon, W. Kouker, A. Kleinert, A. Lengel, G. Maucher, H. Nordmeyer, T. Reddmann, O. Trieschmann, T. von Clarmann, und H. Fischer, A characterization of the warm 1999 arctic winter by observations and modeling: NO_y partitioning and dynamics, zur Veröffentlichung angenommen, *J. Geophys. Res.*, 2001.
- [372] M. Stowasser, H. Oelhaf, G. Wetzel, H. Fischer, F. Friedl-Vallon, G. Maucher, M. Seefeldner, O. Trieschmann, und T. von Clarmann, Stratospheric arctic winter profiles of CH₄, H₂O and HDO, measured by MIPAS-B, in N. R. P. Harris, I. Kilbane-Dawe, und G. T. Amanatidis, Hrsg., *Proc. 4th Eur. Symp. on Polar Stratospheric Ozone, Schliersee, Bavaria, 22–26 Sep 1997*, 506–509, Brüssel, Luxemburg, European Commission, Air Pollution Research Report 66, 1997.
- [373] M. Stowasser, H. Oelhaf, G. Wetzel, F. Friedl-Vallon, G. Maucher, M. Seefeldner, O. Trieschmann, T. von Clarmann, und H. Fischer, Simultaneous measurements of HDO, H₂O and CH₄ with MIPAS-B; hydrogen budget and indication of dehydration inside the polar vortex, *J. Geophys. Res.*, **104**(D16), 19213–19226, 1999.
- [374] L. L. Strow und D. Reuter, Effect of line mixing on atmospheric brightness temperatures near 15 μm, *Appl. Opt.*, **27**(5), 872–878, 1988.
- [375] L. L. Strow, D. C. Tobin, und S. E. Hannon, A compilation of first-order line-mixing coefficients for CO₂ Q-branches, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **52**(3/4), 281–294, 1994.
- [376] S. H. Suck, J. L. Kassner, Jr., und Y. Yamaguchi, Water cluster interpretation of IR absorption spectra in the 8–14-μm wavelength region, *Appl. Opt.*, **18**(15), 2609–2617, 1979.
- [377] S. H. Suck, A. E. Wetmore, T. S. Chen, und J. L. Kassner, Jr., Role of various water clusters in IR absorption in the 8–14-μm window region, *Appl. Opt.*, **21**(9), 1610–1614, 1982.
- [378] T. Sugita, Y. Kondo, H. Nakajima, U. Schmidt, A. Engel, H. Oelhaf, G. Wetzel, M. Koike, und P. A. Newman, Denitrification observed inside the Arctic vortex in February 1995, *J. Geophys. Res.*, **103**(D13), 16221–16233, 1998.

- [379] M. E. Summers, R. R. Conway, D. E. Siskind, M. H. Stevens, D. Offermann, M. Riese, P. Preusse, D. F. Strobel, and J. M. Russell III, Implications of satellite OH observations for middle atmospheric H₂O and ozone, *Science*, **277**, 1967–1970, 1997.
- [380] A. R. Tabazadeh, R. P. Turco, K. Drdla, M. Z. Jacobson, and O. B. Toon, A study of type I polar stratospheric cloud formation, *Geophys. Res. Lett.*, **21** (15), 1619–1622, 1994.
- [381] F. W. Taylor, C. D. Rodgers, J. G. Whitney, S. T. Werrett, J. J. Barnett, G. D. Peskett, P. Venters, J. Ballard, C. W. P. Palmer, R. J. Knight, P. Morris, T. Nightingale, and A. Dudhia, Remote sensing of atmospheric structure and composition by pressure modulator radiometry from space: The ISAMS experiment on UARS, *J. Geophys. Res.*, **98**(D6), 10799–10814, 1993.
- [382] F. W. Taylor et al., Radiometer for remote sounding of the upper atmosphere, *Appl. Opt.*, **11**, 135–141, 1972.
- [383] G. E. Thomas, J. J. Olivero, E. J. Jensen, W. Schroeder, and O. B. Toon, Relation between increasing methane and the presence of ice clouds at the mesopause, *Nature*, **338** 490, 1989.
- [384] M. E. Thomas and R. J. Nordstrom, The N₂-broadened water vapor absorption line shape and infrared continuum absorption — I. Theoretical development, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **28**(2), 81–101, 1982.
- [385] M. E. Thomas and R. J. Nordstrom, The N₂-broadened water vapor absorption line shape and infrared continuum absorption — II. Implementation of the line shape, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **28**(2), 103–112, 1982.
- [386] M. E. Thomas and R. J. Nordstrom, Line shape model for describing infrared absorption by water vapor, *Appl. Opt.*, **24**(21), 3526–3530, 1985.
- [387] A. Tikhonov, On the solution of incorrectly stated problems and method of regularization, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **151**, 501, 1963.
- [388] Yu. M. Timofeyev and M. V. Tonkov, Effect of the induced oxygen absorption band on the transformation of radiation in the 6 μ m region of the Earth's atmosphere, *Izv. Atmos. Ocean. Phys.*, **14**(6), 437–441, 1978. Engl. Transl.
- [389] D. C. Tobin, L. L. Strow, S. E. Hannon, W. J. Lafferty, and W. B. Olson, Laboratory measurements of the water vapour continuum in the 1300–2200 wavenumber region, Abstract IRC'96.
- [390] D. C. Tobin, L. L. Strow, W. L. Lafferty, and W. B. Olson, Experimental investigation of the self- and N₂-broadened continuum within the ν_2 band of water vapor, *Applied Optics*, **35**, 4724–4734, 1996.
- [391] M. A. Tolbert, Sulfate aerosols and polar stratospheric cloud formation, *Science*, **264**, 527–528, 1994.
- [392] G. C. Toon, Detection of stratospheric nitrogen species, *Nature*, **330**, 427, 1987.

- [393] G. C. Toon, C. B. Farmer, and R. H. Norton, Detection of stratospheric N_2O_5 by infrared remote sounding, *Nature*, **319**, 570–571, 1986.
- [394] G. C. Toon, C. B. Farmer, P. W. Shaper, L. L. Lowes, R. H. Norton, M. R. Schoeberl, L. R. Lait, and P. A. Newman, Evidence for subsidence in the 1989 Arctic winter stratosphere from airborne infrared composition measurements, *J. Geophys. Res.*, **97**, 7963–7970, 1992.
- [395] O. B. Toon, P. Hammill, R. P. Turco, and J. Pinto, Condensation of HNO_3 and HCl in the winter polar stratospheres, *Geophys. Res. Lett.*, **13**, 1284–1287, 1986.
- [396] R. Toumi, S. Bekki, and K. S. Law, Indirect influence of ozone depletion on climate forcing by clouds, *Nature*, **372**, 348–351, 1994.
- [397] R. Toumi, R. L. Jones, and J. A. Pyle, Stratospheric ozone depletion by ClONO_2 photolysis, *Nature*, **365**, 37–39, 1993.
- [398] C. H. Townes and A. L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy*, McGraw Hill, New York, London, 1955.
- [399] O. Trieschmann, New approach for phase correction in case of a radiometrically well balanced FTS, in *Proceedings of the 6th International Workshop on Atmospheric Science from Space Using Fourier Transform Spectrometry, San Juan Capistrano, CA, USA, 3–5 Oct 1995*, 1995.
- [400] O. Trieschmann, Phasenkorrektur und Radiometrie gekühlter Fourierspektrometer: Charakterisierung des Instruments MIPAS-B2, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6411, Forschungszentrum Karlsruhe, 2000.
- [401] O. Trieschmann und C. Weddigen, Thermal emission from dielectric beam splitters in Michelson interferometers, a schematic analysis, *Appl. Opt.*, **39**, 5834–5842, 2000.
- [402] K. K. Tung, M. K. W. Ko, J. M. Rodriguez, and N. D. Sze, Are Antarctic ozone variations a manifestation of dynamics or chemistry? *Nature*, **333**, 811, 1986.
- [403] G. A. Vanasse und H. Sakai, *Fourier Spectroscopy*, Band 6, 259–330, North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1967.
- [404] P. Varanasi, Absorption coefficients of CFC-11 and CFC-12 needed for atmospheric remote sensing and global warming studies, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **48**(2), 205–219, 1992.
- [405] P. Varanasi, Absorption spectra of HCFC-22 around 829 cm^{-1} at atmospheric conditions, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **47**(4), 251–255, 1992.
- [406] P. Varanasi, A. Gopalan, and J. F. Brannon, Jr., Infrared absorption-coefficient data on SF_6 applicable to atmospheric remote sensing, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **48**(2), 141–145, 1992.
- [407] P. Varanasi, Z. Li, V. Nemtchinov, and A. Cherukuri, Spectral absorption-coefficient data on HCFC-22 and SF_6 for remote-sensing applications, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **52**(3/4), 323–332, 1994.

- [408] P. Varanasi und V. Nemtchinov, Thermal infrared absorption coefficients of CFC-12 at atmospheric conditions, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **51**(5), 679–687, 1994.
- [409] P. von der Gathen, M. Rex, N. R. P. Harris, D. Lucic, B. M. Knudsen, G. O. Braathen, H. De Backer, R. Fabian, H. Fast, M. Gil, E. Kyrö, I. S. Mikkelsen, M. Rummukainen, J. Stähelin, und C. Varotsos, Observational evidence for chemical ozone depletion over the Arctic in winter 1991–92, *Nature*, **375**, 131–134, 1995.
- [410] A. E. Waibel, H. Fischer, M. Welling, F. G. Wienhold, T. Peter, K. S. Carslaw, C. Brühl, J.-U. Groö, und P. J. Crutzen, Nitrification and denitrification of the Arctic stratosphere during winter 1994–95 due to ice particle sedimentation, in Rumen D. Bojkov und Guido Visconti, Hrsg., *Atmospheric Ozone, Proceedings of the XVIII Quadrennial Ozone Symposium, L'Aquila, Italy, 12–21 September 1996*, Band 1. International Ozone Commission, 1998.
- [411] J. W. Waters, L. Froidevaux, W. G. Read, G. L. Manney, L. S. Elson, D. A. Flower, R. F. Jarnot, und R. S. Harwood, Stratospheric ClO and ozone from the Microwave Limb Sounder on the Upper Atmosphere Research Satellite, *Nature*, **362**, 597–602, 1993.
- [412] J. W. Waters, W. G. Read, L. Froidevaux, R. F. Jarnot, R. E. Cofield, D. A. Flower, G. K. Lau, H. M. Pickett, M. L. Santee, D. L. Wu, M. A. Boyles, J. R. Burke, R. R. Lay, M. S. Loo, N. J. Livesey, T. A. Lungu, G. L. Manney, L. L. Nakamura, V. S. Perun, B. P. Ridenoure, Z. Shippony, P. H. Siegel, R. P. Thurstans, R. S. Harwood, H. C. Pumphrey, und M. J. Filipak, The UARS and EOS microwave limb sounder (MLS) experiments, *J. Atmos. Sci.*, **56**(2), 194–218, 1999.
- [413] C. Weddigen, C. E. Blom, und M. Höpfner, Phase corrections for the emission sounder MIPAS-FT, *Appl. Opt.*, **32**(24), 4586–4589, 1993.
- [414] A. Wegner, G. P. Stiller, T. von Clarmann, G. Maucher, T. Blumenstock, und P. Thomas, Sequestration of HNO₃ in polar stratospheric clouds and chlorine activation as monitored by ground-based Fourier transform infrared solar absorption measurements, *J. Geophys. Res.*, **103**(D17), 22181–22200, 1998.
- [415] A. Wegner, G. P. Stiller, T. von Clarmann, O. Trieschmann, H. Fischer, und E. Reimer, Variation of tropospheric HCl amounts over northern Sweden, *Geophys. Res. Lett.*, **24**(8), 849–852, 1997.
- [416] R. J. Wells, Rapid approximation to the Voigt/Faddeeva function and its derivatives, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **62**(1), 29–48, 1999.
- [417] G. Wetzel, H. Oelhaf, R. Ruhnke, W. Kouker an F. Friedl-Vallon, A. Kleinert, G. Maucher, M. Seefeldner, M. Stowasser, O. Trieschmann, T. von Clarmann, und H. Fischer, Nitrogen partitioning in summer mid-latitudes and the late winter Arctic vortex, measured by MIPAS-B, in N. R. P. Harris, M. Guirlet, und G. T. Amanatidis, Hrsg., *Proc. 5th European Workshop on Stratospheric Ozone, St. Jean de Luz, France, 27 Sep-1 Oct 1999*, 384–387, Brüssel, Belgium, European Commission, Air Pollution Research Report 73, 2000.

- [418] G. Wetzel, H. Oelhaf, R. Ruhnke, F. Friedl-Vallon, A. Kleinert, W. Kouker, G. Maucher, T. Reddmann, M. Seefeldner, M. Stowasser, O. Trieschmann, T. von Clarmann, und H. Fischer, NO_y partitioning and budget and its correlation with n_2o in the late winter Arctic vortex and in summer mid-latitudes, measured by MIPAS-B, zur Veröffentlichung angenommen, *J. Geophys. Res.*, 2002.
- [419] G. Wetzel, H. Oelhaf, R. Ruhnke, F. Friedl-Vallon, W. Kouker, G. Maucher, T. Reddmann, M. Seefeldner, A. Seifert, O. Trieschmann, T. von Clarmann, und H. Fischer, Nitrogen partitioning inside the 1997 late winter Arctic vortex derived from MIPAS-B limb emission spectra, in N. R. P. Harris, I. Kilbane-Dawe, und G. T. Amanatidis, Hrsg., *Proc. 4th Eur. Symp. on Polar Stratospheric Ozone, Schliersee, Bavaria, 22-26 Sep 1997*, 518-521, Brüssel, Luxemburg, European Commission, Air Pollution Research Report 66, 1997.
- [420] G. Wetzel, H. Oelhaf, T. von Clarmann, H. Fischer, F. Friedl-Vallon, G. Maucher, M. Seefeldner, O. Trieschmann, und F. Lefèvre, Vertical profiles of N_2O_5 , HO_2NO_2 , and NO_2 inside the Arctic vortex, retrieved from nocturnal MIPAS-B2 infrared limb emission measurements in February 1995, *J. Geophys. Res.*, 102(D15), 19177-19186, 1997.
- [421] G. Wetzel, T. von Clarmann, H. Oelhaf, und H. Fischer, Vertical profiles of N_2O_5 along with CH_4 , N_2O and H_2O in the late Arctic winter retrieved from MIPAS-B infrared limb emission measurements, *J. Geophys. Res.*, 100(D11), 23173-23181, 1995.
- [422] J. H. Wilkinson und C. Reinsch, *Linear Algebra, Vol. II of Handbook for Automatic Computation*, Springer-Verlag, New York, 1971.
- [423] S. C. Wofsy, M. B. McElroy, und Y. L. Yung, The chemistry of atmospheric bromine, *Geophys. Res. Lett.*, 2, 215-218, 1975.
- [424] J. Wohlgemuth, B. Franke, A. de Jonge, Q. Kleipool, H. Küllmann, K. Künzi, A. M. Lee, J. Mees, G. Mellmann, J. Urban, und J. de Valk, Arctic airborne measurements of ClO and other trace gases compared to model calculations, in J. A. Pyle, N. R. P. Harris, und G. T. Amanatidis, Hrsg., *Proc. 3rd Eur. Workshop on Polar Stratospheric Ozone, Schliersee, Bavaria, 18-22 Sep 1995*, 416-420, Brüssel, Luxemburg, European Commission, Air Pollution Research Report 56, 1996.
- [425] Scientific assessment of ozone depletion: 1994, WMO-Report 37, 1995.
- [426] T. Woyke, F. Stroh, A. Engel, D. Toohey, J. Pierson, K. McKinney, T. Mazeley, J. Margitan, und U. Schmidt, in-situ measurements of BrO and ClO in the Arctic stratosphere: First results from a new lightweight balloon borne instrument, In J. A. Pyle, N. R. P. Harris, und G. T. Amanatidis, Hrsg., *Proc. 3rd Eur. Workshop on Polar Stratospheric Ozone, Schliersee, Bavaria, 18-22 Sep 1995*, 261-265, Brüssel, Luxemburg, European Commission, Air Pollution Research Report 56, 1996.
- [427] R. Zander, IR retrieval algorithms intercomparison for the NDSC. in *Fourier Transform Spectroscopy: New Methods and Applications*, OSA Technical Digest Series, 104-106. Optical Society of America, Washington, D.C., 1995.

- [428] R. Zander, P. Demoulin, E. Mahieu, G. P. Adrian, C. P. Rinsland, und A. Goldman, ESMOSII/NDSC - IR spectral fitting algorithms intercomparison exercise, in A. Barbe und L. Rothman, Hrsg., *Proc. of Atmospheric Spectroscopy Applications-ASA Reims 93*, 1993.
- [429] R. Zander, Ph. Demoulin, D. H. Ehhalt, und U. Schmidt, Secular increase of the vertical column abundance of methane derived from IR solar spectra recorded at the Jungfraujoch station, *J. Geophys. Res.*, **94**(D8), 11029-11039, 1989.
- [430] G. Zaragoza, M. López-Puertas, M. Á. López-Valverde, und F. W. Taylor, The detection of the hydroxyl nightglow layer in the mesosphere by ISAMS/UARS, *Geophys. Res. Lett.*, **25**(13), 2417-2420, 1998.
- [431] R. Zellner, Einleitung, in R. Zellner, T. Peter, K. Dämmer, und L. Quintern, Hrsg., *10 Jahre Deutsche Ozonforschung 1989-1999*, 8-9. Bundesministerium für Bildung und Forschung, 1999.
- [432] A. Zimmermann, Untersuchungen zur Ableitung mikrophysikalischer Parameter polarer stratosphärischer Wolken aus MIPAS-ENVISAT-Messungen, Diplomarbeit, Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Universität Karlsruhe, Forschungszentrum Karlsruhe, 2000.
- [433] S. Zorn, Ableitung von Vertikalprofilen von O₃, CH₄, N₂O und N₂O₅ aus MIPAS-Ballonmessungen, Diplomarbeit, Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Universität Karlsruhe, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1994.
- [434] S. Zorn, T. von Clarmann, G. Echle, B. Funke, F. Hase, M. Höpfner, H. Kemnitzer, M. Kuntz, und G. P. Stiller, Analytical expressions for modeling of radiative transfer and instrumental effects in KOPRA, in G. P. Stiller, Hrsg., *The Karlsruhe Optimized and Precise Radiative transfer Algorithm (KOPRA)*, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6487, 9-27. Forschungszentrum Karlsruhe, 2000.
- [435] S. Zorn, T. von Clarmann, M. Höpfner, G. P. Stiller, N. Glatthor, und A. Linden, Cross-sections of heavy molecules and pseudo-lines. in G. P. Stiller, Hrsg., *The Karlsruhe Optimized and Precise Radiative transfer Algorithm (KOPRA)*, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6487, 77-87. Forschungszentrum Karlsruhe, 2000.

Symbolverzeichnis

a_{norm}	Normierungskonstante
b	Entartungsfaktor
c	Lichtgeschwindigkeit
c_v	Volumenmischungsverhältnis
d	Absinkparameter
e	Euler'sche Zahl
f	Frequenz
f_0	Zentralfrequenz eines Übergangs
g	Zähler der Gaskomponenten eines Gasgemisches
$g(z)$	Schwerebeschleunigung
$g_{Doppler}$	Doppler-Profilfunktion
$g_{Lorentz}$	Lorentz-Profilfunktion
g_{Voigt}	Voigt-Profilfunktion
g_{maz}	Gesamtzahl der Gase in einem Gasgemisch
h	Planck'sches Wirkungsquantum
i	imaginäre Einheit
i	Zähler der Iterationsschritte
i	Zähler der Modellfehler
i_e	Ensemblegröße bei Mittelungsoperationen
i_{max}	Anzahl der Modellfehlerquellen
j	Zähler der Parameterfehlerquellen
j_{maz}	Anzahl der Parameterfehlerquellen
j_1	Identifikation des Energiezustandes vor dem Übergang
j_2	Identifikation des Energiezustandes nach dem Übergang
k	Federkonstante eines Oszillators
k_B	Boltzmannkonstante
l	Wegkoordinate längs des optischen Weges
$l_{Beobachter}$	Ort des Beobachters
l_0	Ort der Hintergrundstrahlungsquelle
m	Zähler der Messwerte
m_g	(Partial-)Säulengehalt des Gases g
m_1	Masse des ersten Atoms
m_2	Masse des zweiten Atoms
m_{maz}	Dimension des Messvektors (Anzahl der Messwerte)
n	Zähler der Parameter
n	Zähler der Tangentenhöhen

n	Zähler der Interferogrammstützstellen
n	Zähler der Auswertefenster
n_{max}	Dimension des Parametervektors (Anzahl der anzupassenden Parameter)
n_{max}	Anzahl der Tangentenhöhen einer Horizontsondierungssequenz
n_{max}	Anzahl der Interferogrammstützstellen
n_{max}	Anzahl der Auswertefenster
n	Exponent zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Lorentzhalbwidthsbreite
p	Druck
p	Rang einer Matrix
p_{eff}	effektiver Rang einer Matrix, Zahl der Freiheitsgrade
p_0	Referenzdruck
q	Informationsgehalt
q	Exponent der Temperaturabhängigkeit der Rotationszustandssumme
r_{ν}^{atmos}	relative spektrale Intensität der Wellenzahl ν für Blick in die Atmosphäre
$r_{\nu}^{schw.}$	relative spektrale Intensität der Wellenzahl ν für Blick auf einen Schwarzkörper der Temperatur $T_{schwarz}$
$r_{\nu}^{weltr.}$	relative spektrale Intensität der Wellenzahl ν für Blick in den Weltraum
r_j	Bevölkerungsverhältnis des Zustands j im Vergleich zum lokalen thermodynamischen Gleichgewicht.
s	spektrale Strahldichte
s_{ν}^{atmos}	kalibrierte Strahldichte der Wellenzahl ν für Atmosphärenmessung
$s_{\nu}^{weltr.}$	kalibrierte Strahldichte der Wellenzahl ν für Weltraummessung
t	Zeit
u, v, w	Komponente des Windgeschwindigkeitsvektors
$\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}$	Grundstromkomponenten des Windgeschwindigkeitsvektors
u', v', w'	Störungskomponenten des Windgeschwindigkeitsvektors
w	Wichtungsfaktor
x	zu rekonstruierender Parameter
x	Ortskoordinate
y	Messgröße
y	Ortskoordinate
z	Höhe
z_{obs}	Beobachterhöhe
z_{tan}	Tangentenhöhe
z_0	Referenzhöhe im Sinne der Hydrostatik
a_n	n -te Zeile von \mathbf{A}
f	vektorwertige Funktion
r	Inhomogenität der Nebenbedingung
u	Vektor konstanter Parameter
x	Vektor der zu rekonstruierenden Parameter, bestehend aus Komponenten x_n
\hat{x}	Vektor der geschätzten Parameter (von x nur unterschieden, wo zum Verständnis notwendig)
$\bar{\hat{x}}$	Geschätzter Mittelwert von x
$\hat{\bar{x}}$	Mittlerer Schätzwert von x

$y(i)$	Im i -ten Iterationsschritt simulierte Messwerte, bestehend aus Komponenten $y_{i,m}$
y_{mess}	Vektor der gemessenen Größen, bestehend aus Komponenten $y_{mess,m}$
$y_{Residuum}$	Residuenspektrum, bestehend aus Komponenten $y_{Residuum,m}$
y_{wahr}	synthetisches Referenzspektrum, bestehend aus Komponenten $y_{wahr,m}$
$y_{fehlerhaft,j}$	Gerechnetes Spektrum auf Basis von Parameterfehler j , bestehend aus Komponenten $y_{fehlerhaft,j,m}$
$y_{zeropadding}$	Interpoliertes Spektrum als Resultat von <i>zero padding</i> im Interferogramm
\tilde{y}	Vektor aller Einzelmessungen im statistischen Ensemble
z_{rel}	Vektor der Elevationswinkel, Originaldaten
z_{α}	Vektor der Elevationswinkel, transformiert
$z_{a\ priori}$	Vektor der <i>a priori</i> Information der Elevation
$A(j_1, j_2)$	Intensität eines Übergangs von j_2 nach j_1
APO	Apodisierfunktion
$B_{\nu}(T)$	Planckfunktion für Wellenzahl ν und Temperatur T
E''	oberes Anregungsniveau eines Übergangs
E'	unteres Anregungsniveau eines Übergangs
E_j	Energie des Zustands j
E_{rot}	Rotationsenergie
E_{vib}	Vibrationsenergie
I	Trägheitsmoment
ILS_{ν}	Wert der ILS bei der Wellenzahl ν
Im	Imaginärteil einer komplexen Zahl
J	Rotationsquantenzahl
K	Vibrationsquantenzahl
K_x, K_y, K_z	Diffusionskoeffizienten in x , y und z -Richtung
$M_{i,j}$	Elemente der Interpolationsmatrix M
$N_{Avogadro}$	Avogadrozahl
$NESR$	noise equivalent spectral radiance
P_{chem}	Chemischer Produktionsterm
$Q(T)$	Rotations-Vibrations-Zustandssumme bei der Temperatur T
R	Allgemeine Gaskonstante
R_{Luft}	Gskonstante für Luft
$R(T)$	Rotationszustandssumme bei der Temperatur T
Re	Realteil einer komplexen Zahl
$S(T, \nu)$	Quellfunktion
T	Temperatur
$T_{schwarz}$	Schwarzkörpertemperatur
T_0	Referenztemperatur
$V(T)$	Vibrationszustandssumme bei der Temperatur T
A	Averaging Kernel Matrix
A_{fein}	Averaging Kernel Matrix in feiner Diskretisierung
B	Operator der Nebenbedingung
B_1	Operator der ersten Ableitung
B_2	Operator der zweiten Ableitung
D	Differenzspektrum aus wahren und fehlerbehaftetem Spektrum
H	Interpolationsmatrix

I	Einheitsmatrix
K	Jacobimatrix
$\tilde{\mathbf{K}}$	Jacobimatrix für alle Zustandsparameter im statistischen Ensemble
\mathbf{K}_u	Ableitungen $\partial f / \partial \mathbf{u}$
M	Modulationstransferfunktion
M	Interpolationsmatrix
R	Regularisierungsterm
$\mathbf{S}_{a \text{ priori}}$	Kovarianzmatrix der <i>a priori</i> Information
\mathbf{S}_j	Kovarianzmatrix des systematischen Fehlers <i>j</i> im Parameterraum
$\mathbf{S}_{total, n_{max}}$	Kovarianzmatrix des Gesamtfehlers bei n_{max} Auswertefenstern
\mathbf{S}_x	Kovarianzmatrix des Gesamtrekonstruktionsfehlers
$\mathbf{S}_{x, Glättung}$	Kovarianzmatrix des Glättungsfehlers
$\mathbf{S}_{x, klimatol.}$	klimatologische Kovarianz des Parametervektors \mathbf{x}
$\mathbf{S}_{x, Modell}$	Kovarianzmatrix des Modellfehlers im Parameterraum
$\mathbf{S}_{x, Rauschen}$	Kovarianzmatrix des durch Rauschen verursachten Rekonstruktionsfehlers
$\mathbf{S}_{x, u}$	Kovarianzmatrix des durch falsche Annahme über die Parameter \mathbf{u} verursachten Rekonstruktionsfehlers
$\mathbf{S}_{x, Glättung}$	Kovarianzmatrix des durch Regularisierung verursachten Rekonstruktionsfehlers
\mathbf{S}_u	Kovarianzmatrix der festgehaltenen Parameter u_j
\mathbf{S}_y	Kovarianzmatrix der Messung
\mathbf{S}_y^*	Kovarianzmatrix der Messung einschließlich Pseudorauschen
$\tilde{\mathbf{S}}_y$	Kovarianzmatrix aller Einzelmessungen im statistischen Ensemble
$\mathbf{S}_{y, zeropadding}$	Kovarianzmatrix Interpolierter Messwerte
\mathbf{S}_α	Kovarianzmatrix der Elevationswinkel
\mathbf{S}_{ESA}	Kovarianzmatrix der Elevationswinkel in ESA-Darstellung
U	Transformationsmatrix der Elevationswinkel
U	linker Singulärvektor
V	rechter Singulärvektor
α_n	Elevationswinkel der Messung n
$\alpha_{a \text{ priori}}$	<i>a priori</i> Information über den Elevationswinkel
α_{rel}	Elevationswinkeldifferenz zwischen zwei benachbarten Tangentenhöhen
$\alpha_{Doppler}$	Doppler-Halbwertsbreite
$\alpha_{Lorentz}$	Lorentz-Halbwertsbreite
$\alpha_{Lorentz, 0}$	Lorentz-Halbwertsbreite unter Normalbedingungen
β	Wichtungsfaktor zwischen Bezugsprofilen bei Anwendung einer glättenden Zwangsbedingung
ϵ	Phasenwinkel
γ	Skalierungsfaktor der Nebenbedingung
λ	Wellenlänge
λ	Skalierungsfaktor des Levenberg-Marquardt-Operators
λ_n	n -ter Singulärwert
μ_g	Molekülmasse eines Gases g
ν	Wellenzahl
ν_0	Zentrale Wellenzahl eines Übergangs
ν_1, ν_2, ν_3	Spektroskopische Bandennotation
ω	Kreisfrequenz

π	Kreiszahl
σ	Standardabweichung
$\sigma_{x,Rauschen}$	Standardabweichung des Parameters x auf Grund von Rauschen
σ_y	Standardabweichung des Messwertes y
$\sigma_{\alpha_{abs}}$	Standardabweichung des absoluten Elevationswinkels
$\sigma_{\alpha_{rel}}$	Standardabweichung des relativen Elevationswinkels
σ_a^{vol}	Volumenabsorptionskoeffizient
$\tau(\nu, l_1, l_2)$	Transmission bei der Wellenzahl ν zwischen zwei Punkten l_1 und l_2
χ	mit Rauschen und Freiheitsgrad normiertes Residuum
Δt	Zeitinkrement
Δx	Fehler des Parameters x
$\Delta \alpha_{abs}$	Korrektur des absoluten Elevationswinkels
Λx	Matrix der Singulärwerte

Um nicht völlig von etablierter Symbolik abzuweichen, lassen sich Mehrdeutigkeiten nicht immer vermeiden. Die Bedeutung der Symbole erschließt sich in solchen Fällen aus dem Kontext.

Akronymverzeichnis

ACECHEM	Atmospheric Composition Explorer for Chemistry and Climate Interaction
AER	Atmospheric and Environmental Research Inc.
AFGL	Air Force Geophysics Laboratory (jetzt: Philipps Laboratory)
AMIL2DA	Advanced MIPAS Level 2 Data Analysis
AMIPAS	Advanced MIPAS
ATMOS	Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy Experiment
AWI	Alfred Wegener Institut für Polar- und Meeresforschung
BUV	backscatter ultraviolet (ultraviolettes rückgestreutes Licht)
CalTech	California Institute of Technology
CFC	Chlorofluorocarbon
CLAES	Cryogenic Limb Array Etalon Spectrometer
CRISTA	Cryogenic Infrared Spectrometers and Telescope for the Atmosphere
DFD	Deutsches Fernerkundungsdatenzentrum
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
DPAD	Data Processing and Algorithm Development
DPI	Doppelpendelinterferometer
EASOE	European Arctic Stratospheric Ozone Experiment
ENVISAT	Environmental Satellite
ESA	European Space Agency
ESAC	Earth Sciences Advisory Committee
ESTEC	European Space Research and Technology Center
EU	European Union
EUMETSAT	European Organization for the Exploitation of Meteorological Satellites
FASCODE	Fast Atmospheric Signature Code
FASCOD2	Fast Atmospheric Signature Code, Version 2
FASCOD3	Fast Atmospheric Signature Code, Version 3
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoff
FOV	field of view (Gesichtsfeld)
FT-IR	Fourier Transform Infrared (Fouriertransformationsspektroskopie im infraroten Spektralbereich)
GeoFIS	Geostationaty Fourier Imaging Spectrometer
GeoTROPE	Geostationary Tropospheric Pollution Explorer
GOME	Global Ozone Monitoring Experiment
HCFC	Hydrochlorofluorocarbon

IAA	Instituto de Astrofisica de Andalucia
ILS	instrument line shape (Apparatefunktion)
IMK	Institut für Meteorologie und Klimaforschung
IRC	International Radiation Commission
IRIS	Infrared Interferometer Spectrometer
IROE	Istituto di Ricerca sulle Onde Elettromagnetiche "Nello Carrara"
ISAMS	Improved Stratospheric and Mesospheric Sounder
IRC	International Radiation Comission
JPL	Jet Propulsion Laboratory
KOPRA	Karlsruhe Optimized and Precise Radiative Transfer Algorithm
LBL	line-by-line (Linie für Linie)
LIMS	Limb Infrared Monitor of the Stratosphere
LOS	line of sight (Sichtlinie)
LPMA	Laboratoire de Physique Molculaire et Applications
LTE	local thermodynamic equilibrium (lokales thermodynamisches Gleichgewicht)
MOPITT	Measurement of Pollution in the Troposphere
MIPAS	Michelson Interferometer für Passive Atmosphärische Sondierung
MIPAS-B	ballongetragenes MIPAS-Gerät
MIPAS-B-2	neues ballongetragenes MIPAS-Gerät
MIPAS-ENVISAT	satellitengetragenes MIPAS-Gerät
MIPAS-FT	flugzeuggetragenes MIPAS-Gerät
MIPAS-LM	MIPAS-Labormodell
MIPAS-STR	MIPAS-Version für ein Stratosphärenflugzeug
MSG	Meteosat Second Generation
MSIS	Mass Spectrometer Incoherent Scatter
MSISE	MSIS Extended
NAT	nitric acid trihydrate (Salpetersäuretrihydrat)
NCAR	National Center of Atmospheric Research
NDSC	Network for Detection of Stratospheric Change
NESR	noise equivalent spectral radiance
NESR ₀	noise equivalent spectral radiance, unapodized
Non-LTE	non-local thermodynamic equilibrium (Zustand, in dem kein lokales thermodynamisches Gleichgewicht herrscht)
OFM	Optimized Forward Model
OFP	Ozonforschungsprogramm
OPD	optical path difference (Weglängendifferenz)
OPD ₀	zero optical path difference (Null Weglängendifferenz)
OPD _{max}	maximum optical path difference (maximale Weglängendifferenz)
ORM	Optimized Retrieval Model
OU	Oxford University
PAN	Peroxyazetylnitrat
PSC	polar stratospheric cloud (Polare Stratosphärenwolke)
PSC Typ-1	stratosphärische NAT-Wolke
PSC Typ-2	stratosphärische Wassereiswolke
RAL	Rutherford Appleton Laboratory
RAT	Retrieval of Atmospheric Trace Gas Profiles

RFM	Reference Forward Model
REPROBUS	Reactive Processes Ruling the Ozone Budget in the Stratosphere
SAMS	Stratospheric and Mesospheric Sounder
SCAIS	Simulation Code For Atmospheric Infrared Spectra
SCIAMACHY	Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric Chartography
SESAME	Second European Stratospheric Arctic and Mid-Latitude Experiment
SIRIS	Stratospheric Infrared Interferometer Spectrometer
SVD	singular value decomposition (Singulärwertzerlegung)
TES	Tropospheric Emission Sounder
THESEO	Third European Stratospheric Experiment on Ozone
TROC	Tropospheric Chemistry and Climate
TSVD	Truncated Singular Value Decomposition (abgeschnittene Singulärwertzerlegung)
UARS	Upper Atmosphere Research Satellite
U.K.	United Kingdom
UV-A	ultraviolette Strahlung von 315 bis 400 nm
UV-B	ultraviolette Strahlung von 280 bis 315 nm

Abbildungsverzeichnis

1 Die geometrischen Verhältnisse bei der Horizontsondierung	17
2 Atmosphärische Spektren bei verschiedenen spektralen Auflösungen	20
3 Linienspektrum des Gases CO ₂	29
4 Die Temperaturabhängigkeit einer N ₂ O-Absorptionslinie.	30
5 Die Druckabhängigkeit einer N ₂ O-Absorptionslinie	33
6 Der <i>line-mixing</i> Effekt beim CO ₂ Q-Zweig der 720 cm ⁻¹ -Bande.	34
7 Das Wasserdampf-Kontinuum.	36
8 Das Spektrum des molekularen Sauerstoff	37
9 Das Bandensystem von CFC-11	38
10 Das Aerosolkontinuum	39
11 Abhängigkeit der Lösung vom Regularisierungsparameter γ für Horizontsondier- ungsmessungen	45
12 Numerisches Experiment zur Mittelung aus 900 zufallsverteilten simulierten HCN-Messungen	76
13 Ergebnisse des numerischen Experiments zur Rekonstruktion eines Vertikalpro- fils von Ozon bei systematisch falsch angenommener Temperatur	80
14 Prinzipskizze des Doppelpendelinterferometers	81
15 Gegenüberstellung simulierter und gemessener Spektren für MIPAS-B-89 . . .	86
16 Rekonstruierte Profile für O ₃ , HNO ₃ , CFC-11 und CFC-12	88
17 Die rekonstruierten Messungen aus Spektren des 2. Spektralkanals des MIPAS- B-90 Experiments	90
18 Systematische Residuen aufgrund fehlender bzw. falscher spektroskopischer Daten	93

19 ClONO ₂ -Profile am 13. Januar und 15. März 1992 über Nordeuropa	96
20 HNO ₃ -Profile am 13. Januar und 15. März 1992 über Nordeuropa	96
21 Gesamtchlorbilanz für den 15. März 1992	97
22 N ₂ O ₅ -Profil für die Nacht vom 14. zum 15. März 1992	98
23 Das ClONO ₂ -Profil vom 11./12. Februar 1995	102
24 Das ClO-Profil vom 11./12. Februar 1995	103
25 Das HOCl-Profil vom 11./12. Februar 1995	104
26 Simulierte Küvettenspektren für ein Gasgemisch im Vergleich.	132
27 Simulierte atmosphärische Spektren im Vergleich.	133
28 Aus simulierten Messungen rekonstruierte Temperaturprofile.	135
29 Aus simulierten Messungen rekonstruierte Tangentenhöhen.	137
30 Aus simulierten Messungen rekonstruierte Ozonprofile.	138
31 Aus simulierten Messungen rekonstruierte Wasserdampfprofile.	139
32 Aus simulierten Messungen rekonstruierte Profile von HNO ₃	140
33 Aus simulierten Messungen rekonstruierte Profile von N ₂ O.	141
34 Aus simulierten Messungen rekonstruierte Methanprofile.	142
35 Aus simulierten Messungen rekonstruierte Profile von NO ₂	143
36 Nachweisbarkeitsgrenzen organischer Chlorverbindungen.	145
37 Nachweisbarkeitsgrenzen so genannter Non-methane hydrocarbons und ihrer Oxide.	146
38 Nachweisbarkeitsgrenzen von Stickstoffverbindungen.	147
39 Nachweisbarkeitsgrenzen von HO _x -Verbindungen und in dessen Chemie invol- vierter Spezies	148
40 Nachweisbarkeitsgrenzen anorganischer Halogenverbindungen	148
41 Nachweisbarkeitsgrenzen sonstiger Gase	149

Tabellenverzeichnis

1 Fehlercharakteristik bei typischen Anwendungen	52
2 Technische Daten und Messszenario MIPAS-B-89	84
3 Technische Daten und Messszenario MIPAS-B-90	87
4 Technische Daten und Messszenario MIPAS-B-92	91
5 MIPAS-B-92 Auswertefenster	92
6 Technische Daten MIPAS-B-2	99
7 Auswertefenster und Referenzen für MIPAS-B-2	100
8 Die MIPAS Spektralkanäle	115

