



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 7206

Bestimmung der Tagesgänge kurzlebiger chemischer Substanzen aus MIPAS-B Spektren und Vergleich mit Simulationen eines Box-Modells

A. Wiegele

Institut für Meteorologie und Klimaforschung

März 2006

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7206

**Bestimmung der Tagesgänge
kurzlebiger chemischer Substanzen aus
MIPAS-B Spektren und Vergleich mit
Simulationen eines Box-Modells***

Andreas Wiegele

Institut für Meteorologie und Klimaforschung

*Von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2006

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

urn:nbn:de:0005-072063

Bestimmung des Tagesgangs kurzlebiger chemischer Substanzen aus MIPAS-B Spektren und Vergleich mit Simulationen eines Box-Modells

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

von der Fakultät für Physik der
Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Met. Andreas Wiegele
aus Offenburg

Tag der mündlichen Prüfung:	23. Dez. 2005
Referent:	Prof. Dr. H. Fischer
Korreferent:	Priv. Doz. Dr. T. v. Clarmann

Zusammenfassung

Das ballongetragene gekühlte Fourierspektrometer MIPAS-B2 (Michelson Interferometer für Passive Atmosphärische Sondierung) wurde am IMK (Institut für Meteorologie und Klimaforschung) in Karlsruhe entwickelt, um Spurenstoffe in der Atmosphäre zu bestimmen. Es ist in der Lage, im Wellenzahlbereich von 660 cm^{-1} bis 2400 cm^{-1} die aus der Atmosphäre emittierte Strahlung zu messen. Mittels Horizontsondierung werden Vertikalprofile erhalten.

Diese Arbeit bezieht sich auf die Messungen zweier Ballon-Flüge, die beide am Rande des arktischen Polarwirbels stattfanden. Bei beiden Flügen zeigen sich Einflüsse durch den Polarwirbel in der Höhenabhängigkeit der dynamischen Tracer N_2O und CH_4 . Zur detaillierteren Einschätzung der Herkunft der Luftmassen zeigen sich Berechnungen von Rückwärtstrajektorien von den Tangentialpunkten der Messungen aus als sehr hilfreich. Vergleiche der Werte der potentiellen Vorticity an den Messpunkten mit denen am Wirbelrand bestätigen die dynamischen Zusammenhänge. Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt auf der tageszeitlichen Variation von Spurengasen, insbesondere der NO_y -Familie.

Beim ersten ausgewerteten Flug im Februar 2002 werden durch den Vergleich einer Tag- und einer Nachtmessung die tageszeitlichen Unterschiede zwischen der Tages- und Nacht-Chemie einiger NO_y -Spezies deutlich. Spezielle Messungen während des Sonnenuntergangs, die insbesondere auf NO_x ausgerichtet waren, zeigen deutlich wachsende Säulengehalte von NO_2 mit zunehmender Abschattung der mittleren und oberen Stratosphäre. Die Wichtigkeit von gutem A-priori-Wissen oberhalb der Flughöhe wird hierbei anschaulich gezeigt.

Ein zweiter Flug besitzt durch seine zeitlich hochaufgelösten Messungen über den Sonnenaufgang hinweg ein sehr großes Potenzial zur Charakterisierung der sich bei auf- oder untergehender Sonne kontinuierlich ändernden NO_y -Partitionierung. Die tageszeitliche Abhängigkeit zeigt sich anhand von Auswertungen der Gase NO_2 , N_2O_5 und unter Beachtung von NLTE-Bedingungen auch bei NO deutlich. Die anderen mit MIPAS auswertbaren, chemisch trägeren NO_y -Gase sind ebenfalls untersucht worden, sowie auch weitere chlorhaltige Gase zur Ergänzung von $ClONO_2$. Sie bestätigen die charakteristischen dynamischen und chemischen Gegebenheiten am Polarwirbelrand, die sich über größere Zeitskalen ausbilden.

Eine Modellierung der chemischen Gegebenheiten entlang der Rückwärtstrajektorien, die mit einem globalen Chemie-Transport-Modell initialisiert wurde, dient der gegenseitigen Überprüfung der resultierenden Mischungsverhältnisse und der darin sichtbaren zeitlichen Entwicklung. Aus diesem Vergleich ergeben sich Verbesserungsmöglichkeiten sowohl auf Seiten der Modellierung und der Messung als auch für die anschaulich gezeigten Schwierigkeiten insbesondere der Auswertung des Gases NO .

Abstract

Determination of diurnal variations of short-lived compounds obtained by MIPAS-B measurements and comparison to simulations with a box model

The balloon-borne cryogenic Fourier transform spectrometer MIPAS-B2 (Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding), has been developed at the IMK (Institut für Meteorologie und Klimaforschung) in Karlsruhe (Germany) for atmospheric composition measurements. It allows the detection of the emission of molecules in the wavenumber range from about 660 cm^{-1} up to 2400 cm^{-1} . Here limb-sounding provides the ability to obtain vertical profiles.

The analyses covered in this work comprise the measurements of two flights performed at the edge of the arctic polar vortex. The altitude dependence of the dynamic tracers N_2O and CH_4 reveals the influence of the polar vortex on the observed air masses. To obtain a more detailed estimation of the origin of air masses, computations of backward trajectories with respect to the tangent points of the measurements are very helpful. Comparisons of potential vorticity values at the measurement points with those at the edge of the vortex confirm the dynamic connections. The main focus of this work is the diurnal variation of trace gases, mainly species of the NO_y -family.

The comparison of daytime and night-time sequences of the first evaluated flight in February 2002 reveals the diurnal variation in the NO_y -chemistry. Special measurements during sunset, which aimed especially at the evolution of NO_x , show growing column densities of NO_2 with increased shading in the middle and upper stratosphere. The importance of good a-priori-knowledge above the flight level is clearly shown here.

In a second flight, temporally high resolved measurements have been performed during sunrise. These measurements possess a high capability for the characterisation of the continuously changing NO_y -partitioning with rising or setting sun. This continuous change appears in the evaluation of the gases NO_2 , N_2O_5 , and, by considering NLTE conditions, also of NO . Other NO_y -gases with lower reactivity and, as supplement to $ClONO_2$, further chloric gases have been analysed. These long-living species evince the characteristic dynamical and chemical conditions at the edge of the arctic polar vortex that evolve during longer timescales.

The modelling of the chemical conditions along the backward trajectories initialised with a global chemistry and transport model, serves as a mutual check between the implemented chemistry and the measured profiles. Possibilities for improvements both on sides of the modelling and the measurements result from this comparison and from the difficulties concretely shown in particular during the analysis of the gas NO .

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Meteorologie der polaren Stratosphäre	4
2.1	Brewer-Dobson-Zirkulation	4
2.2	Der Polarwirbel	4
2.2.1	Potentielle Temperatur und potentielle Vorticity	5
2.2.2	Das Konzept der äquivalenten Breiten nach Nash	6
2.3	Polare stratosphärische Wolken	7
3	Das Messprinzip	9
3.1	Fourierspektroskopie	9
3.2	Koaddition von Spektren und Signal-zu-Rauschen	10
3.3	Das MIPAS-Ballon-Instrument	11
3.4	Prozessierung der Daten	12
3.5	Horizontsondierung	13
3.6	Das Retrievalverfahren	15
3.7	Nicht-lokales thermodynamisches Gleichgewicht	17
4	Allgemeine Chemie	19
4.1	Chemische Reaktionen in der Gasphase	19
4.1.1	Bimolekulare Reaktionen	19
4.1.2	Unimolekulare und termolekulare Reaktionen	20
4.1.3	Photochemie	21
5	Stratosphärenchemie	23
5.1	Stickstoffchemie	23
5.1.1	Die Stickstofffamilie	23
5.1.2	Reaktive Stickstoffverbindungen	25
5.1.3	Reservoirgase	26
5.2	Ozon und Stickoxide	28

6	Korrelationen	30
6.1	N_2O - CH_4 -Korrelation	31
6.2	N_2O - NO_y -Korrelation	31
7	Chemie-Box-Modell	34
7.1	Trajektorien	34
7.1.1	Rückwärtstrajektorien	34
7.1.2	Synthetische Trajektorien	35
7.1.3	Sonnenzenitwinkelberechnungen	37
7.2	Chemische Modellierung	38
8	Ergebnisse Flug 10	40
8.1	Der stratosphärische Nordwinter 2001/2002	40
8.1.1	Der Polarwirbel zum Messzeitpunkt	42
8.1.2	Besonderheiten des Messschemas von Flug 10	43
8.2	Tag- und Nachtsequenz	45
8.2.1	N_2O und CH_4	45
8.2.2	Temperatur	48
8.2.3	NO_y	49
8.3	Sonnenuntergangsmessungen	52
9	Ergebnisse Flug 13	55
9.1	Der stratosphärische Nordwinter 2002/2003	55
9.1.1	Der Polarwirbel zum Messzeitpunkt	55
9.1.2	Besonderheiten des Messschemas von Flug 13	58
9.2	Dynamik des Polarwirbels und Temperatur	60
9.2.1	Potentielle Vorticity	60
9.2.2	Temperatur und N_2O	61
9.3	Korrelationen	63
9.4	Reservoirgase und ClO	65
9.5	NO und NO_2	68
9.6	NO_y und Ozon	71

10	Boxmodellierung zu Flug 13	73
10.1	Initialisierung	73
10.2	Wahl der Trajektorien	77
10.3	Darstellungsweise und eingehende Parameter	78
10.4	Boxmodellläufe	80
10.4.1	NO_2 -Modellierung	81
10.4.2	NO -Modellierung	82
10.4.3	$ClONO_2$ -Modellierung	83
10.4.4	N_2O_5 -Modellierung	87
11	Schlussbemerkungen und Ausblick	89
	Literaturverzeichnis	93
	Anhang	97
A	Verwendete Auswertefenster	98
B	Darstellung einiger Retrievalergebnisse	100
C	Ergänzende Diagramme	106
	Abbildungsverzeichnis	108
	Tabellenverzeichnis	110
	Verzeichnis häufig verwendeter Abkürzungen und Symbole	111

Kapitel 1

Einleitung

Nach der antiken Lehrmeinung, vertreten unter anderem von Empedokles und Platon, galt die Luft als eigenständiges Element. Die Annahme von den vier Grundelementen Feuer, Erde, Luft und Wasser hatte lange Bestand. Im siebzehnten und achtzehnten Jahrhundert jedoch entdeckte man die ersten chemischen Elemente. Dass auch unsere Luft aus verschiedenen Elementen besteht, fanden der Engländer Henry Cavendish und der Schotte Daniel Rutherford durch die Entdeckung des elementaren Charakters von Stickstoff sowie der Schwede Carl Wilhelm Scheele und der Engländer Joseph Priestley durch die Darstellung von Sauerstoff heraus.

Diese beiden Gase stellen in ihrer molekularen Form mit 78% (N_2) und 21% (O_2) die Hauptanteile der Luft der Erdatmosphäre. Durch den Engländer John Dalton gelang 1803 mit dem 'Gesetz der multiplen Proportionen' ein wichtiger Schritt zum Periodensystem der Elemente, das unabhängig voneinander 1869 vom Russen Dimitrij Mendelejew und vom Deutschen Julius Meyer eingeführt wurde und wesentlich zum modernen Verständnis der Chemie beitrug. Bereits 1804 stellten die Franzosen Jean-Baptiste Biot und Louis-Joseph Gay-Lussac bei einem Ballonflug mit der damaligen Rekordhöhe von etwa 7000 m fest, dass das Verhältnis von Stickstoff zu Sauerstoff nicht mit der Höhe variiert.

Das eigentlich reaktionsträge Gas Stickstoff wird bei fast allen Verbrennungsprozessen unter Anwesenheit von Luft abhängig von der Brandtemperatur mehr oder weniger mit Sauerstoff oxidiert und bildet in geringen Konzentrationen Stickoxide (hauptsächlich NO , auch NO_2). Den ersten Chemikern blieben diese geringen Konzentrationen noch verborgen, auch wenn stickstoffhaltige Brandmittel die Stickoxidemissionen erhöhen.

Verbrennungsprozesse finden im Normalfall am Erdboden, also in der Troposphäre statt, aber Flugzeug- und Raketentriebwerke emittieren Stickoxide auch in die Stratosphäre. Die Hauptquelle für Stickoxide in der Stratosphäre ist jedoch die Photolyse von Lachgas (N_2O). In der Troposphäre ist die Lebenszeit der hydrophilen Stickoxide durch die Feuchtigkeit begrenzt. Die Lebenszeit in der trockenen Stratosphäre wird von ihrer Photoaktivität und vom Strahlungsfluss bestimmt. Somit hängt sie stark von der Höhe ab.

Sowohl in der Troposphäre als auch in der Stratosphäre zeigen die Stickoxide Wechselwirkungen mit der Ozonchemie. In der Troposphäre bildet sich bei sehr hohen Temperaturen und moderaten NO_x -Mischungsverhältnissen der so genannte Som-

mersmog. In der Stratosphäre bilden die Stickoxide zusammen mit reaktiven Substanzen der Chlor-, Brom- und Wasserstofffamilien, die ansonsten am katalytischen Ozonabbau teilnehmen können, unter Umständen komplexe Reservoirgase. Neben dieser Pufferfunktion können sie, abhängig von einigen Faktoren, aber auch selbst eine aktive Rolle im katalytischen Ozonabbau einnehmen, wie Paul Crutzen [1970] nachwies.

Seit den ersten troposphärischen Gaskompositionsmessungen von Jean-Baptiste Biot und Louis-Joseph Gay-Lussac hat sich viel verändert. Nach der Entdeckung der Stratosphäre mit ihrer charakteristischen Temperaturinversion von Aßmann [1902] im Jahr 1902, der Entdeckung des Ozonlochs in den polaren Stratosphären [Farman et al., 1985] sowie Chlor als Hauptursache hierfür [Molina and Rowland, 1974], wurden vielerlei Arten von Messgeräten zur Spurengasmessung entwickelt. Die wichtige Rolle, die Spurengase in der atmosphärischen Chemie spielen, wurde spätestens in diesem Zusammenhang erkannt.

Die beiden wichtigsten Messprinzipien sind hier einerseits die direkte Messung von Gasen vor Ort oder nach dem Einsammeln von Gasproben im Labor, andererseits die Fernerkundung der Atmosphäre über die Wechselwirkung der atmosphärischen Bestandteile mit solarer Strahlung oder der Eigenemission von Gasen. Eines der leistungsfähigsten Fernerkundungssysteme ist aktuell der am 1. März 2002 gestartete europäische Fernerkundungssatellit ENVISAT¹, der auch drei Instrumente zur Messung atmosphärischer Spurengase trägt, die sich in ihren Fähigkeiten ergänzen. Dies sind GOMOS², SCIAMACHY³ und MIPAS⁴. Eine globale Abdeckung ist nur durch Fernerkundungssatelliten möglich, während Geräte, die Proben sammeln, über eine wesentlich bessere räumliche und zeitliche Auflösung verfügen.

In dieser Arbeit werden Messdaten verwendet, die von Messungen eines MIPAS-Gerätes [Fischer and Oelhaf, 1996] stammen, das von einem Helium-Ballon bis in Höhen von etwa 40 km getragen werden kann. Seine Leistungsfähigkeit ist mit seiner guten räumlichen Auflösung, der im Vergleich zu MIPAS auf ENVISAT besseren Höhenauflösung und der räumlichen Abdeckung im mittleren Skalenbereich als Kompromiss zwischen den beiden oben angesprochenen Messprinzipien einzuordnen. Ein neuer Messmodus reduzierte bei einem der beiden in dieser Arbeit behandelten Flüge die zeitliche Auflösung auf etwa fünf Minuten pro Profil. Dadurch gelingt es, die Veränderung der Gaszusammensetzung in der Stratosphäre in einem Höhenbereich von 14 km bis 31 km detailliert über einen Sonnenaufgang hinweg zu untersuchen. Ebenso wird gezeigt, wie sich die Luftmassen über den Rand des Polarwirbels hinweg unterscheiden.

Der Fokus liegt hier bei den photochemisch sensitiven Gasen NO und NO_2 , die als

¹ENVironment SATellite

²Global Ozone Monitoring by Occultation of Star

³Scanning Imaging Absorption spectroMeter for Atmospheric CHartography

⁴Michelson Interferometer für Passive Atmosphärische Sondierung

NO_x zusammengefasst werden und deren Mischungsverhältnisse eine starke tageszeitliche Abhängigkeit besitzen. Mit dieser tageszeitlichen Variabilität einhergehend besitzen auch andere stickstoffhaltige Gase, die mit den Stickoxiden wechselwirken oder selbst der Photolyse unterliegen, einen charakteristischen Tagesgang. Die stickstoffhaltigen Gase werden unter Ausschluss von N_2O zu NO_y zusammengefasst. Da das Gesamtmischungsverhältnis aller NO_y -Verbindungen im wesentlichen zeitunabhängig ist und nur Gase dieser Familie mit untergeordneter Bedeutung am gesamten NO_y nicht mit MIPAS auswertbar sind, kann eine Partitionierung der Stickstofffamilie in Abhängigkeit des Sonnenstandes erstellt werden.

Die zeitlichen Variationen der Spurengase in den berechneten Profilen werden mit den Ergebnissen eines Chemie-Modells unter Beachtung der Historie der gemessenen Luftpakete einige Tage vor der Messung verglichen. Auch die Sonnenstände und die damit zusammenhängende Photochemie sind im Modell integriert. Die Initialisierung erfolgt über ein globales Chemie-Transport-Modell.

Die chemischen und photolytischen Zusammenhänge der untersuchten Gase sind qualitativ gut bekannt, trotzdem zeigen sich bei einigen Vergleichen markante Unterschiede zwischen Modell und Messung. Die Ursachen lassen sich in den meisten Fällen finden, womit Probleme der Modellierung oder der Messungen aufgezeigt werden können.

Kapitel 2

Meteorologie der polaren Stratosphäre

2.1 Brewer-Dobson-Zirkulation

Die Dynamik der Stratosphäre ist auf der globalen Skala von einem deutlichen jahreszeitlichen Wechsel geprägt. Das hierbei dominierende Zirkulationsmuster sind die polaren Wirbel der jeweiligen Winterhemisphäre. Diese sind in die von Brewer [1949] und Dobson [1956] beschriebene globale stratosphärische Dynamik eingebettet.

Das Zirkulationsschema in der Troposphäre besteht auf jeder Hemisphäre aus drei Zellen, der Hadley-, der Ferrel- und der polaren Zelle. Mit den wechselnden Jahreszeiten verschieben sich die troposphärischen Zellen zu unterschiedlichen Breiten. Über der troposphärischen äquatornahen Konvergenzzone zwischen den Hadley-Zellen beider Hemisphären kommt es zum Übergang von Luftpaketen aus der Troposphäre in die Stratosphäre. Dieser Eintrag von Luft wird ausgeglichen durch den von Brewer und Dobson beschriebenen polwärts gerichteten Transport von Luft in unterschiedlichen Höhen. Ein Antrieb für diesen Transport zu den Polen sind brechende Schwerewellen in mittleren Breiten (Abb. 2.1). Es existieren verschiedene Mechanismen, die für die Einmischung von stratosphärischer Luft in mittleren und hohen Breiten sorgen. Unter anderem sind dies Intrusionen an Tropopausenfalten [Folkins and Appenzeller, 1996], blockierende Antizyklonen [Pelly and Hoskins, 2002] und Cut-Off-Zyklonen [Price and Vaughan, 1993] sowie großräumiges Absinken von Luftmassen im Polarwirbel.

2.2 Der Polarwirbel

Jahreszeitlich kommt es in der Stratosphäre zu Strömungen zum Polgebiet der Winterhemisphäre im wesentlichen aufgrund der thermischen Kompression durch das diabatische Abkühlen der Luft über dem Winterpol und der Ausdehnung der Luft über dem Sommerpol durch dort steigende Temperaturen. Die diabatische Kompression über dem Winterpol führt zu großräumigem Absinken über der Polarregion und zur Ausbildung des Polarwirbels.

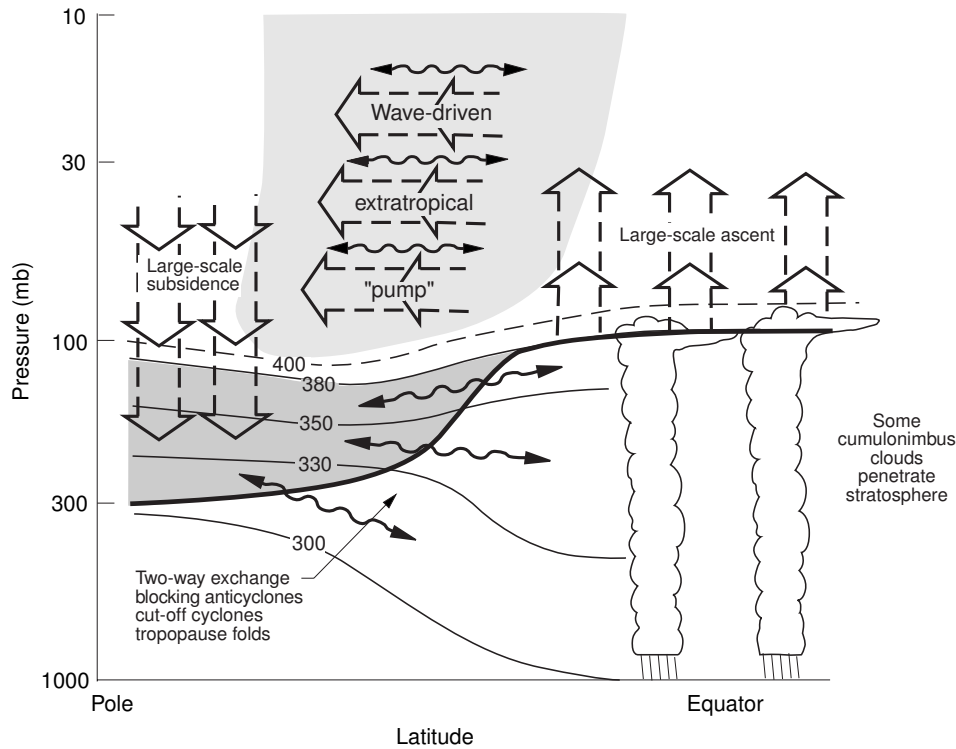


Abbildung 2.1: Schema der meridionalen Zirkulation nach Holton [1995]. Dargestellt sind das Aufsteigen von Luft über dem Äquator an der innertropischen Konvergenzzone (rechts), der durch brechende Schwerewellen angetriebene polwärts gerichtete Transport von Luft (oben), das Absinken innerhalb des Polarwirbels (links) und der quasihorizontale Austausch von Luftmassen zwischen Strato- und Troposphäre in mittleren Breiten (unten).

2.2.1 Potentielle Temperatur und potentielle Vorticity

Im Polarwirbel ist die potentielle Vorticity PV eine wichtige Größe. Sie hängt von der potentiellen Temperatur θ ab, die in wenigen Fällen in dieser Arbeit auch als Höhenkoordinate verwendet wird. Beide werden hier deshalb beschrieben.

Die potentielle Temperatur θ ist die Temperatur, die ein Luftpaket annimmt, wenn es unter adiabatisch reversiblen Bedingungen auf ein Referenzdruckniveau p_0 gebracht wird. Meist wird $p_0=1000$ hPa gewählt. Für die spezifische Entropie s eines Volumens α gilt bei einer adiabatisch reversiblen Zustandsänderung eines idealen Gases

$$ds = \frac{c_v}{T} dT + \frac{p}{T} d\alpha = 0. \quad (2.1)$$

Mit Hilfe der Zustandsgleichung idealer Gase und unter Einbeziehung von $R = c_p - c_v$, mit den spezifischen Wärmen bei konstantem Druck c_p und konstantem Volumen c_v , erhält man

$$c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p} = 0. \quad (2.2)$$

Die Integration dieser Gleichung ergibt dann für die potentielle Temperatur θ

$$\theta \equiv T_0 = T \left(\frac{p_0}{p} \right)^{\frac{R}{c_p}}. \quad (2.3)$$

Wie Pichler [1997] zeigt, stellt die isentrope potentielle Vorticity (PV) mit vertikaler Wirbelachse unter adiabatischen Bedingungen eine Erhaltungsgröße dar. Für sie gilt

$$\frac{d}{dt} \left(-g\eta_\theta \frac{\delta\theta}{\delta p} \right) = \frac{d}{dt} PV = 0, \quad (2.4)$$

beziehungsweise

$$-g\eta_\theta \frac{\delta\theta}{\delta p} \equiv PV. \quad (2.5)$$

Hier sind η_θ die absolute Vorticity im θ -Koordinatensystem und g die Erdbeschleunigung. Die potentielle Vorticity wird in PVU .¹ ausgedrückt und es gilt

$$1PVU = 10^6 m^2 s^{-1} kg^{-1} K. \quad (2.6)$$

Das Minuszeichen in Gleichung 2.4 wurde eingeführt, damit für die Nordhalbkugel bei zyklonaler Vorticity die entsprechende PV positiv verbleibt, da im synoptischen Skalenbereich $\frac{\delta\theta}{\delta p} < 0$ (stabile Schichtung) gilt.

Aufgrund der Erhaltung der isentropen potentiellen Vorticity PV unter adiabatischen Bedingungen lässt sie sich gut als Maß für die Stärke des Polarwirbels und als Indikator der Position von Luftpaketen mit bekannter PV relativ zum Polarwirbelrand nutzen.

2.2.2 Das Konzept der äquivalenten Breiten nach Nash

Die isentrope potentielle Vorticity nimmt in der Stratosphäre von den mittleren Breiten über den Wirbelrand bis hin zum Wirbelzentrum zu. Als Wirbelrand gilt nach Definition von Nash et al. [1996] der Wert der PV , der an der Stelle des größten Gradienten der PV erreicht wird. Aufgrund der meist vorhandenen strengen Monotonie der PV von mittleren Breiten zum Polarwirbelzentrum, bietet sich die Betrachtung von äquivalenten Breiten an.

Im Konzept der äquivalenten Breiten werden verschiedenen Werten der potentiellen Vorticity verschiedene Breiten zugeordnet, die sich aus dem PV -Feld unter Beibehaltung der Flächen der ursprünglichen PV -Verteilung ergeben. Das Feld der isentropen potentiellen Vorticity wird somit rotationssymmetrisch um den Nordpol neu angeordnet, wobei die Fläche des Polarwirbels erhalten bleibt. In diesem konstruierten Feld weht der geostrophische Wind entlang der äquivalenten Breiten, im realen PV -Feld entlang von PV -Isolinien, also entlang des Polarwirbelrandes. Durch die geringen Mischungsvorgänge über große PV -Gradienten hinweg ist ferner anzunehmen, dass

¹Potential Vorticity Unit

vor allem im Bereich des Polarwirbelrandes die Luftmassen einer äquivalenten Breite einheitlich sind, also keine Advektion entlang äquivalenter Breiten, entlang des Polarwirbelrandes, beachtet werden muss.

2.3 Polare stratosphärische Wolken

In der sich im Winterhalbjahr mehr und mehr durch Abstrahlung abkühlenden polaren Stratosphäre² werden in manchen Höhen gelegentlich Temperaturen von weniger als 190 K erreicht.

Bei Temperaturen geringer als etwa 195 K reichen die dort üblicherweise herrschenden Mischungsverhältnisse von Wasserdampf (H_2O) und Salpetersäure (HNO_3) aus, dass der Partialdruck über dem Sättigungsdampfdruck der Gase liegt und es somit zur Kondensation kommt. Die kondensierten Teilchen bilden so genannte PSCs, polare stratosphärische Wolken, deren Bildung oft durch die zusätzliche adiabatische Abkühlung durch erzwungene Hebung in Schwerewellen beim Überströmen beispielsweise des skandinavischen Gebirges erleichtert wird.

Je nach Temperatur können verschiedene Teilchen existieren, eines davon ist NAT ³. Hintergründe zu PSCs lassen sich unter anderem in Larsen et al. [2004] finden. Die Existenz von solchen kondensierten Partikeln kann die Gaszusammensetzung sehr stark beeinflussen, weil die kondensierten Teilchen je nach Größe mehr oder weniger stark sedimentieren und in tieferen Schichten wieder verdampfen können. Dadurch werden Gase über die flüssige oder die feste Phase von einer Höhe in eine andere transportiert und es kommt in manchen Höhen zur Erniedrigung, in anderen zur Erhöhung der Mischungsverhältnisse. Man spricht dann von De- und Renitrifikation beziehungsweise von De- und Rehydration, je nach betrachtetem Gas.

Neben diesem Umverteilungseffekt gibt es auch einen direkten chemischen. Chemische Reaktionen, die an Oberflächen von Teilchen ablaufen, die in der Gasphase schweben, bezeichnet man als heterogene Reaktionen. Einige Reaktionen können sowohl in der Gasphase als auch heterogen ablaufen. Die meisten heterogenen Reaktionen verlaufen aber um einige Zehnerpotenzen schneller als die entsprechenden Reaktionen in der Gasphase. Da unter anderem einige Reaktionen von halogenen Verbindungen heterogen ablaufen können, ist für die Ozonchemie die Existenz von PSCs im polaren Winter sehr wichtig.

Polare stratosphärische Wolken modifizieren, ebenso wie troposphärische, die Strahlungsübertragung, die in Abschnitt 3.6 und Gleichung 3.7 behandelt wird. Diese sind in den Auswertungen dieser Arbeit nicht beachtet, weil die stratosphärischen Minimumtemperaturen bei beiden Flügen schon längere Zeit vor den Messungen über der Grenztemperatur zur Bildung von PSCs lagen. Auch Strahlungsbeiträge troposphärischer Wolken sind nicht beachtet, weil der Fokus dieser Arbeit auf der

²Die Verläufe der Minimumtemperaturen der Nordwinter 2001/02 und 2002/03 finden sich im Kapitel 8.1, Abbildung 8.1.

³Nitric Acid Trihydrate (engl.), Salpetersäuretrihydrat, $HNO_3 \cdot 3H_2O$

tageszeitlichen Variation in der mittleren Stratosphäre liegt und viele Messungen deshalb ohnehin nur bis 14 km herab reichten.

Kapitel 3

Das Messprinzip

Das ballongetragene MIPAS-B-Messinstrument (Michelson Interferometer für Passive Atmosphärische Sondierung) ist ein Fourier-Transformations-Spektrometer. Durch die kompakte Bauweise, die mit solchen Geräten im Vergleich zu Prismen- oder Gitterspektrometern möglich ist, gelingt es mit Hilfe eines Heliumballons Höhen bis zu 40 km zu erreichen und detailliert und simultan viele verschiedene Gase in der Stratosphäre zu untersuchen. Grundlagen der hierfür notwendigen Fouriertransformation werden in diesem Kapitel zusammen mit den daraus resultierenden Fähigkeiten des Instrumentes, den bei Messungen verwendeten Geometrien und dem Verfahren zur Berechnung von Gasprofilen vorgestellt.

3.1 Fourierspektroskopie

In Abbildung 3.1 ist das Prinzip eines Interferometers dargestellt. Der zu analysierende Lichtstrahl wird an einem Strahlteiler getrennt, über verschieden lange Wege zu Spiegeln geführt und anschließend wieder vereinigt. Durch den unterschiedlich langen Weg resultiert ein Gangunterschied Δx , der durch die Spiegelung der zweifachen Wegdifferenz der Teilstrahlen entspricht und abhängig von der Wellenlänge des Lichtes zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz führt (siehe z. B. Hecht [1987]). Im monochromatischen Fall ergibt sich als Intensität I dieser Welle bei einer Linie der Stärke $S(\kappa)$

$$I_{\kappa}(x) \sim S(\kappa)(1 + \cos(2\pi\kappa x)). \quad (3.1)$$

Unter Vernachlässigung des spektral irrelevanten Gleichlichtbeitrages schreibt sich die integrale Intensität als

$$I(x) \sim \int_0^{\infty} S(\kappa)\cos(2\pi\kappa x)d\kappa. \quad (3.2)$$

Durch eine rein mathematische Erweiterung um negative Wellenzahlen mit $S(-\kappa) = S^*(\kappa)$ kann Gleichung 3.2 auch komplex beschrieben werden¹, wodurch das Spektrum als Produkt aus Betrag und Phase dargestellt werden kann. Durch Integration der integralen Intensität von plus bis minus unendlich erhält man dann das Spektrum $S(\kappa)$. Diese Fouriertransformation ergibt

¹ $S^*(\kappa)$ ist die konjugiert Komplexe von $S(\kappa)$

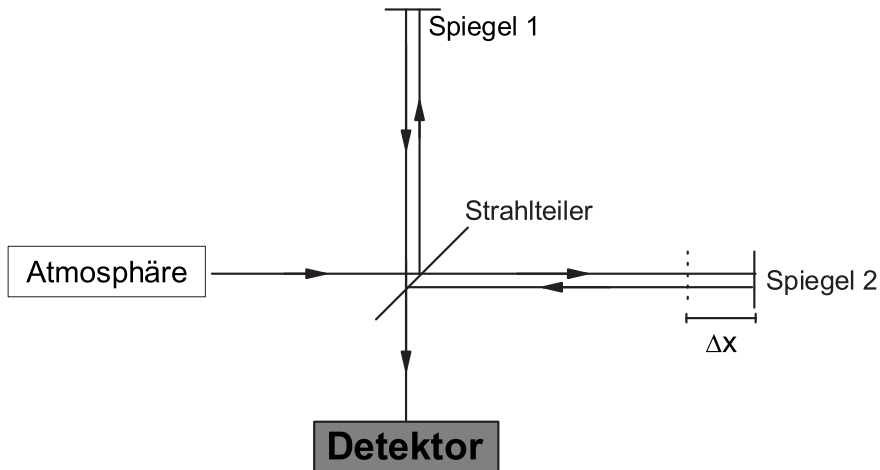


Abbildung 3.1: Das Prinzip eines Interferometers mit Quelle (hier: Atmosphäre), dem Strahlteiler, den Spiegeln und dem Detektor. Zur Veranschaulichung sind die einfallenden und ausfallenden Strahlen vor den Spiegeln leicht versetzt gezeichnet.

$$I(x) \sim \int_{-\infty}^{\infty} S(\kappa) e^{i 2\pi\kappa x} d\kappa \quad \text{und} \quad (3.3)$$

$$S(\kappa) \sim \int_{-\infty}^{\infty} I(x) e^{-i 2\pi\kappa x} dx. \quad (3.4)$$

3.2 Koaddition von Spektren und Signal-zu-Rauschen

Die gemessenen Spektren sind mit Photonenrauschen behaftet. Diese Variabilität hat ihre Ursache in der statistisch zufälligen Emission von Photonen, die Statistik folgt einer Poisson-Verteilung und ist dadurch proportional zur Wurzel der Zahl der Photonen [Kingston, 1978].

Das mit dem Detektor gemessene Interferogramm ist bei MIPAS-B überlagert von einer starken Hintergrundstrahlung. Da auch die Hintergrundstrahlung Photonenrauschen enthält, ist das Photonenrauschen im Interferogramm als weißes Rauschen aufzufassen. Darunter versteht man Rauschen, das zeitinvariant und spektral gleich verteilt ist. Dieses weiße Rauschen findet sich bei der Fourier-Transformation als weißes Rauschen in der Transformatierten wieder. Dadurch ist das Rauschen im berechneten Spektrum auch weißes Rauschen und unabhängig von der Wellenzahl.

Ein wichtiger Begriff bei der spektralen Analyse ist das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis². Darunter versteht man den Quotienten aus dem spektralen Signal und dem Rauschen der Messung. Aufgrund der oben gezeigten Wellenzahlunabhängigkeit des Rauschens variiert dieses Verhältnis stark mit der Amplitude des Spektrums, und schwache spektrale Signaturen können nur schlecht im Rauschen erkannt werden. Das Rauschen kann reduziert werden, indem unter Beibehaltung der Messgeometrie und Blickrichtung Messungen wiederholt und die resultierenden Spektren koaddiert werden. Dadurch wird das Rauschen um den Faktor $\frac{1}{\sqrt{n}}$ reduziert, wobei n die Zahl der koaddierten Spektren darstellt.

3.3 Das MIPAS-Ballon-Instrument

Das Interferometer ist bei MIPAS-Ballon in der Form eines Doppelpendels mit vertikaler Drehachse nach dem Michelson-Prinzip realisiert [Fischer and Oelhaf, 1996], [Friedl-Vallon et al., 2004]. Aufgrund der Bewegung der beiden Pendelarme sind die dort montierten Spiegel als Spiegelecken konstruiert, die das einfallende Licht in die selbe Richtung zurückstrahlen. Retrospiegel reflektieren das Licht zurück in die Spiegelecke und diese zurück in den Strahlteiler. Durch diese Konstruktion resultiert ein Verhältnis vom optischen Gangunterschied zum mechanischen Gangunterschied von 8 zu 1. Diese Konstruktion macht eine hohe spektrale Auflösung des resultierenden Spektrums bei relativ geringem Vorschub möglich, da die Auflösung vom maximalen Gangunterschied zwischen beiden Laufwegen des Lichtes im Interferometer abhängt. Details zum Aufbau und zum Strahlengang sind Abbildung 3.2 zu entnehmen.

Da MIPAS-B die Eigenemission der atmosphärischen Bestandteile messen soll, sind die Detektoren und andere Bauteile aufgrund der geringen Strahldichten, die zu messen sind, speziell ausgelegt. Hierzu sind nicht nur die Silicium-Arsenid-Detektoren mit flüssigem Helium zur Verbesserung ihrer Empfindlichkeit sondern auch das gesamte Messinstrument zur Verringerung seiner Eigenemission gekühlt.

Das MIPAS-B-Instrument misst in vier Kanälen, die den Wellenzahlbereich von 750 cm^{-1} bis 2460 cm^{-1} mit kleinen Lücken abdecken und im Detail in Tabelle 3.1 dargestellt sind. Hierfür wird der Strahl innerhalb des Kryostaten in vier Einzelstrahlen aufgeteilt und mit vier Halbleiterdetektoren analysiert. Dadurch ist es möglich, die in Tabelle 3.1 dargestellten NO_y -Gase sowie eine Vielzahl weiterer wichtiger atmosphärischer Bestandteile zu messen.

²signal-to-noise-ratio, kurz: S/N.

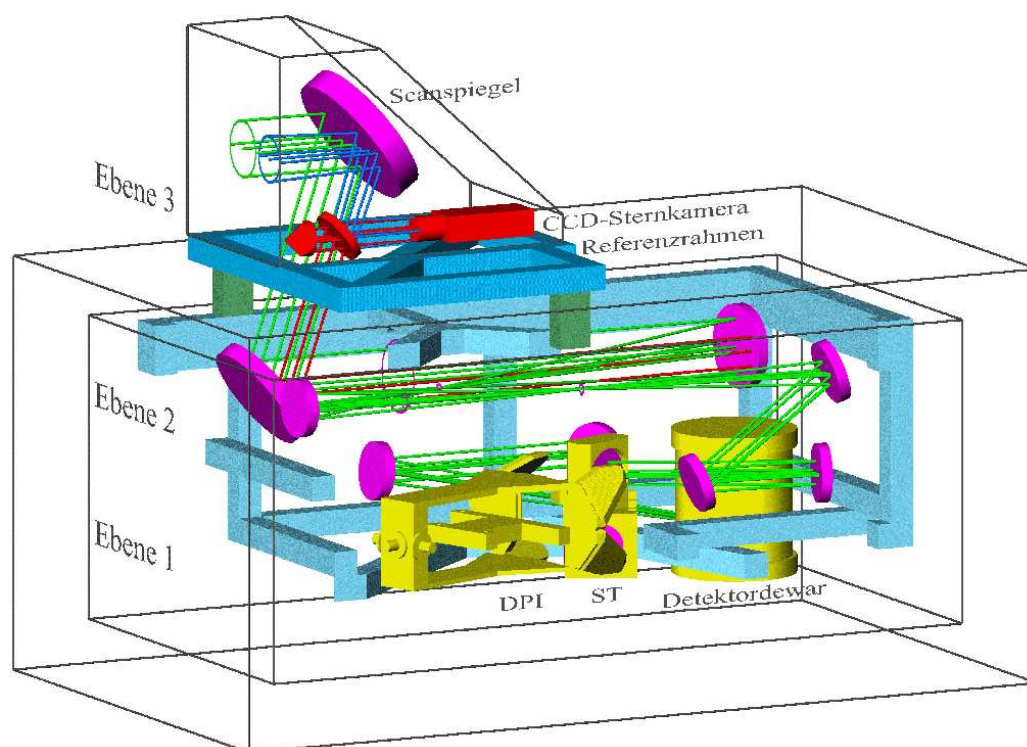


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau und Strahlengang im MIPAS-B-Instrument.

Tabelle 3.1: Kanäle von MIPAS-B während Flug 13 sowie für diese Arbeit wichtige Gase.

Kanal	Kanalgrenzen (cm^{-1})		Moleküle	
			NO_y	weitere
1	750	1000	$\text{HNO}_3, \text{HO}_2\text{NO}_2, \text{ClONO}_2$	$\text{CO}_2, \text{O}_3, \text{ClO}, \text{H}_2\text{O}$
2	1070	1557	N_2O_5	$\text{CH}_4, \text{N}_2\text{O}, \text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$
3	1557	1774	NO_2	H_2O
4	1774	2460	NO	

3.4 Prozessierung der Daten

In der Praxis entstehen durch die Digitalisierung bei der Messung und Dispersion in den optischen Komponenten Phasenabweichungen $\phi(\kappa)$, also Fehler im angenommenen Gangunterschied Δx . Zusätzlich hat die Eigenemission des Strahlteilers einen Einfluss auf die Phase. Die Abtastung des Interferogramms wird über die positiven Nulldurchgänge eines eingekoppelten HeNe-Lasers mit einer Wellenlänge von $\lambda = 633 \text{ nm}$ realisiert. Da das kontinuierliche Interferogramm nicht in jedem Fall bei $x = 0$ abgetastet wird, also das digitalisierte Interferogramm nicht symmetrisch zu $x = 0$ ist, wird die Fouriertransformierte des Interferogramms komplex. Durch

eine Verschiebung um ϵ entsteht ein linearer Phasenfehler.

$$S(\kappa)_\epsilon = \int_{-\infty}^{\infty} I(x + \epsilon) e^{-i 2\pi\kappa x} dx = e^{i 2\pi\kappa\epsilon} S(\kappa) = e^{-i\varphi} S(\kappa) \quad (3.5)$$

Die Phasenkorrektur wird von Trieschmann [2000] ausführlicher beschrieben.

Das Spektrum, das zunächst in willkürlichen Einheiten erhalten wird, muss kalibriert werden. Dies wird über eine Zweipunktkalibration durchgeführt. Die Eigenemission des Gerätes ohne atmosphärischen Anteil als Nullspektrum S_{DS} (Deep Space) wird durch Messung mit Blick in Richtung des kalten Weltraums (Elevationswinkel 20°) erhalten. Des Spektrums eines bekannten Schwarzkörpers S_{BB} (Black Body) mit bekannter Temperatur dient als zweiter Kalibrationspunkt der Skalierung. Die spektrale Strahldichte \mathcal{L}_{BB} des Schwarzkörpers ist durch die Planckfunktion bestimmt und liefert Strahldichteeinheiten in $nW/(cm^2 sr cm^{-1})$. Die Kalibration führt zu:

$$\mathcal{L}_{atm} = \frac{S_{atm} - S_{DS}}{S_{BB} - S_{DS}} \cdot \mathcal{L}_{BB} = \frac{S_{atm} - S_{DS}}{G} \quad (3.6)$$

mit	S_{atm}	gemessenes atmosphärisches Spektrum
	S_{BB}	gemessenes Schwarzkörperspektrum
	S_{DS}	gemessenes Weltraumspektrum
	\mathcal{L}_{atm}	spektrale Strahldichte des atmosphärischen Spektrums
	\mathcal{L}_{BB}	spektrale Strahldichte des Schwarzkörperspektrums
	G	Instrumentresponsivität, engl. Gain Function.

Da das Detektorverhalten aber nicht exakt linear ist, wird auch eine Nichtlinearitätskorrektur durchgeführt, die in Kleinert [2003] detailliert beschrieben ist.

3.5 Horizontsondierung

Zur Messung von Vertikalprofilen wird bei MIPAS-B das Verfahren der Horizontsondierung angewandt. Hierbei verläuft der Sehstrahl durch verschiedene Luftschichten knapp über dem Horizont (siehe Abb. 3.3). In der Abbildung wird deutlich, dass die Sehstrahlen der verschiedenen Messrichtungen, auch Elevationen genannt, ihre tiefsten Punkte, die Tangentenpunkte, in verschiedenen Höhen erreichen und dort die größte Luftdichte und den längsten Weg pro Höhenänderung durchlaufen. Das gemessene Spektrum wird deshalb im Normalfall durch die Beiträge dieser Höhe dominiert. So wird der Horizont nach und nach vertikal abgetastet. Eine zusammengehörende Horizontsondierung wird Sequenz genannt. Durch die unterschiedlich weit vom Messinstrument entfernt liegenden Tangentenpunkte ist das resultierende Profil einer Sequenz allerdings kein Vertikalprofil im engeren Sinne sondern im Raum gespreizt.

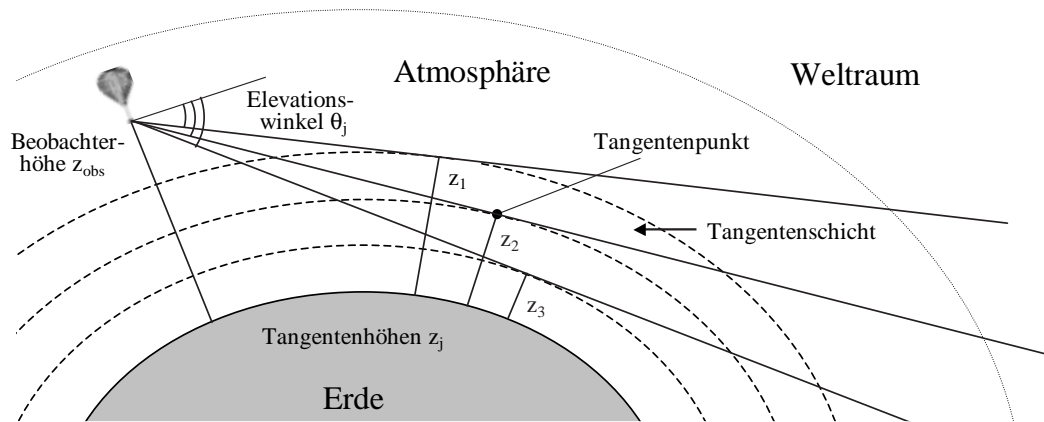


Abbildung 3.3: Meßgeometrie bei der Horizontsondierung (schematisch, nicht maßstäblich). Erläuterungen siehe Text.

Bei der Horizontsondierung ist die genaue Kenntnis der Blickrichtung von großer Wichtigkeit, da kleine Variationen im Elevationswinkel einen großen Einfluss auf den Verlauf des Sehstrahls haben. Speziell dafür ist die MIPAS-Gondel mit einem Sternenreferenzsystem [Maucher, 1999] ausgerüstet, das mittels fotografischer Aufnahmen des Sternenhimmels sehr genau die Bestimmung der Orientierung der gesamten Gondel und somit des Sehstrahls zuläßt.

Die Messung der Eigenemission im Horizontsondierungsverfahren bietet gegenüber anderen Prinzipien große Vorteile. Einer dieser Vorteile ist die sehr gute Höhenauflösung zum Beispiel im Vergleich mit Nadir- oder Aufwärtsmessungen, wobei die Horizontabtastung, durch die Messungen in den verschiedenen Elevationswinkeln, zeitaufwändiger ist. Die geringe Strahldichte der Eigenemission von Gasen wird durch die große Pfadlänge bei der Horizontsondierung kompensiert, wobei eine mögliche Verschmierung über diesen langen Pfad zu beachten ist. Durch die Messung der Eigenemission der Moleküle sind dem Messprogramm während eines Fluges kaum Grenzen gesetzt. Eine Beschränkung auf eine Tageszeit oder einen bestimmten Sonnenstand, wie bei Messungen der atmosphärischen Absorption, gibt es nicht.

Vor und hinter dem Tangentenpunkt durchläuft der Sehstrahl die selben Höhenbereiche an verschiedenen Orten. Im Normalfall kann horizontale Homogenität angenommen werden oder der Sehstrahl wird längs des vermuteten Gradienten ausgerichtet; falls notwendig lassen sich aber bei der Berechnung der Strahlungsübertragung im Auswertprogramm (siehe Kapitel 3.6) auch Gradienten von Parametern festlegen. Eine wichtige Einschränkung muss bei den Messungen während des Sonnenauf- und -untergangs aufgrund der beiden Teile des Sehstrahls vor und hinter dem Tangentenpunkt gemacht werden. Beide Teilstrahlen verlaufen vor bzw. hinter dem Tangen-

tenpunkt jeweils in gleichen Höhen. Falls der Sonnenauf- oder -untergang in beiden Teilstrahlen nicht in gleichen Höhen stattfindet, kann eine horizontale Homogenität von Gasen mit deutlicher tagszeitlicher Abhängigkeit ebensowenig angenommen werden wie ein einfacher Gradient. Nur bei der Wahl der Blickrichtung senkrecht zur aufgehenden Sonne werden die Luftmassen entlang beider Teilstrahlen in den selben Höhen beschienen.

3.6 Das Retrievalverfahren

Das in dieser Arbeit verwendete Retrievalverfahren³ benutzt KOPRA [Stiller et al., 2000] zur Vorwärtsberechnung von Spektren sowie das daran angepasste Programm KOPRAFIT zur Inversion.

Zur Berechnung von Vertikalprofilen aus den gemessenen Spektren benötigt man neben den spektroskopischen Daten (aus der HITRAN⁴-Datenbank [Rothman et al., 1998] auch A-priori-Wissen von Druck, Temperatur und der Mischungsverhältnisse der im Auswertebereich relevanten Gase. Mit diesen Daten werden unter Beachtung der Geometrie mit Hilfe der Strahlungsübertragung synthetische Spektren berechnet.

Im infraroten Spektralbereich ist Streuung an Molekülen in der wolkenfreien Stratosphäre von untergeordneter Bedeutung. Bei Vernachlässigung von Streuung an Molekülen und Aerosolteilchen sowie dem Hintergrundterm, der bei MIPAS-B2 durch die kosmische Hintergrundstrahlung gegeben ist, wird die Strahlungsübertragung nach Chandrasekhar [1960] zu

$$\mathcal{L}_{\Delta k} = \int_s \left(B_{\Delta k}(T(s)) \cdot a_{tot, \Delta k, s}^{vol} \cdot \tau_{\Delta k, s} \right) ds \quad (3.7)$$

mit	$\mathcal{L}_{\Delta k}$	Strahldichte im spektralen Intervall Δk
	s	Wegkoordinate entlang Sichtlinie
	$B(T)$	Planckfunktion in Abhängigkeit von der Temperatur
	a_{tot}^{vol}	Volumenabsorptionskoeffizient
	τ	atmosphärische Transmission.

Hier hängen der Absorptionskoeffizient und die Transmission von den Mischungsverhältnissen der Spurengase ab. Die Differenz des so berechneten synthetischen Spektrums zum gemessenen führt durch die Inversion zu neuen Gasmischungsverhältnissen, die im nächsten Schritt zur Berechnung eines neuen synthetischen Spektrums benutzt werden. So nähert sich iterativ das berechnete Spektrum dem gemessenen, wobei im Idealfall als Residuum nur das Rauschen der Messung übrig bleibt.

³von engl. 'to retrieve' für aufspüren, wiederfinden

⁴High Resolution Transmission Molecular Spectroscopic Database

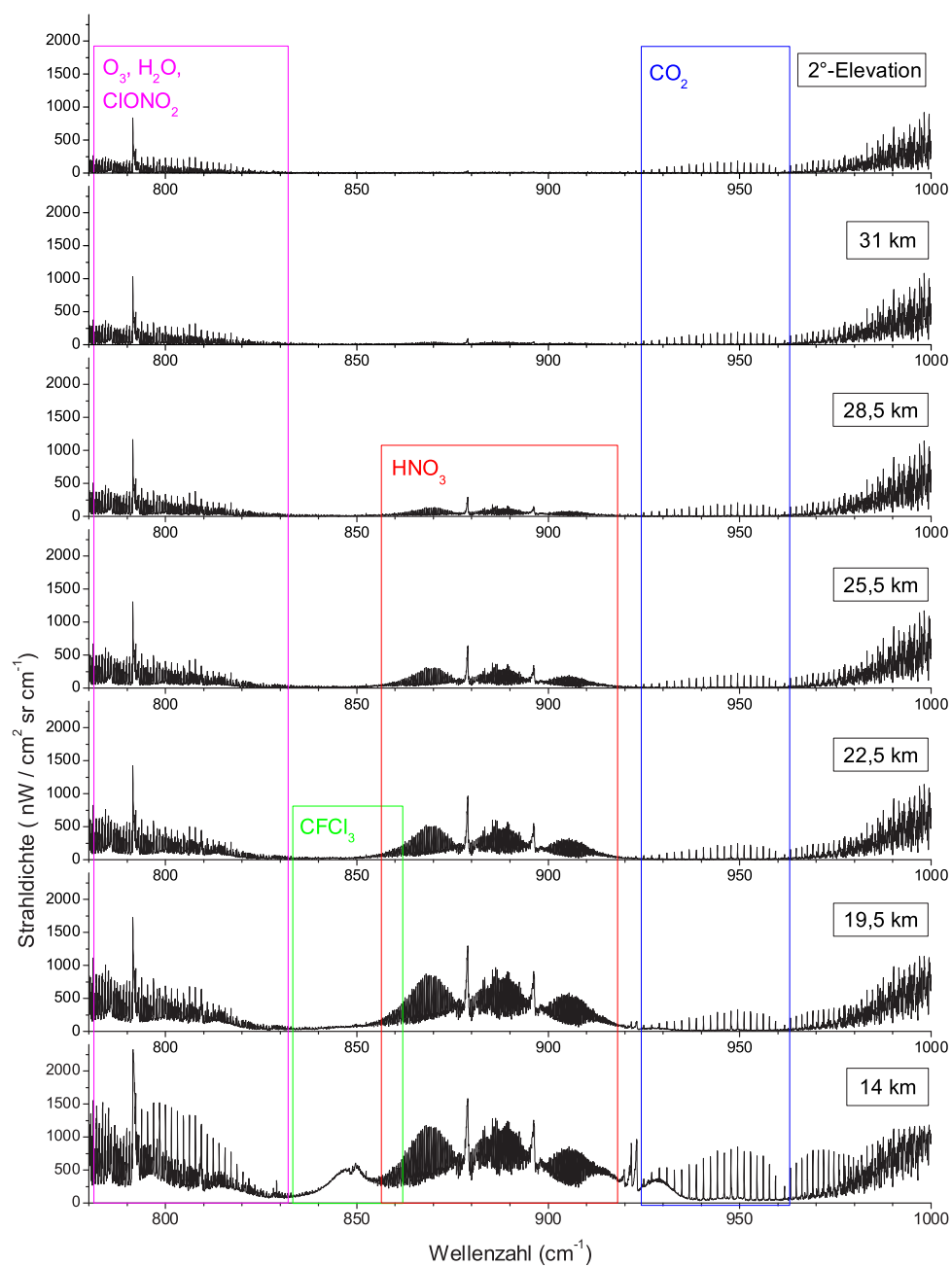


Abbildung 3.4: Darstellung von einigen gemessenen Spektren einer Sequenz. Gezeigt ist fast der gesamte erste Kanal mit seinen markanten HNO_3 -, $CFCl_3$ - und CO_2 -Signaturen. Deutlich wird die Abnahme der Strahllichte mit der Höhe aufgrund der geringeren Luftdichten. Dieser Rückgang ist überlagert von den mit der Höhe variierenden Mischungsverhältnissen der einzelnen Gase. Zum Beispiel ist gut zu erkennen, wie $CFCl_3$ schon in den Spektren aus einer Höhe von 19,5 km und HNO_3 in den Spektren aus einer Höhe von 31 km verschwunden ist, während das nahezu höhenunabhängige CO_2 in allen Höhen sichtbar bleibt.

Beim Retrieval ist noch zu beachten, dass die Inversionsrechnung zwar überbestimmt aber schlecht gestellt ist und es deshalb zu Instabilitäten der resultierenden Profile kommen kann. Diese können durch Regularisierung (Gleichung 3.8) nach Tikhonov [1963] und Phillips [1962] vermieden werden, die vorgibt, inwieweit die Form des A-priori-Profiles erhalten bleiben muss.

$$x_{i+1} = x_i + (K_i^T S_y^{-1} K_i + \gamma L^T L)^{-1} \cdot \left[K_i^T S_y^{-1} (y - F(x_i)) + \gamma L^T L (x_a - x_i) \right] \quad (3.8)$$

mit	γ	Regularisierungsparameter
	x	Vektor mit den Retrievalparametern
	i	Index der Iteration
	K	Jacobi-Matrix mit den partiellen Ableitungen der spektr. Strahldichten nach den atm. Parametern
	S_y	Kovarianzmatrix der Messung
	y	Vektor der gemessenen Spektren
	F	Vorwärtsmodell
	$y - F(x_i)$	Residuum
	L	Regularisierungsoperator der ersten Ableitung
	$L^T L (x_a - x_i)$	Nebenbedingung
	x_a	Vektor mit den A-priori-Profilen

Je nach dem verwendeten Regularisierungsparameter γ resultieren im Ergebnisprofil unterschiedlich viele Freiheitsgrade bezogen auf das A-priori-Profil. Eine große Zahl von Freiheitsgraden bedeutet auch eine gute Höhenauflösung, die im Extremfall bis nahe an den Tangentenpunktsabstand der Messungen reicht.

3.7 Nicht-lokales thermodynamisches Gleichgewicht

Bei der Auswertung einiger Gase ist zu beachten, dass diese sich nicht im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht LTE befinden können. Einfach formuliert reicht bei großer elektromagnetischer Anregung und geringen Luftdichten die Zahl der Stöße zwischen den Molekülen nicht mehr aus, um die Energie im Gasgemisch zu dissipieren. Die Eigenemission der angeregten Gase folgt dann nicht mehr der kinetischen Temperatur gemäss des Boltzmann-Gesetzes. Bei verschiedenen Gasen ist dies aufgrund ihrer Anregung in unterschiedlichen Energieniveaus in unterschiedlichen Höhen erreicht. Die wichtigsten Gase, bei denen dies bereits in der oberen Stratosphäre zu beachten ist, sind *NO* und *CO*.

Bei der Auswertung solcher Gase lässt das oben beschriebene Programm KOPRA bei der Berechnung der Strahlungsübertragung die Abweichungen vom LTE-Fall über die Beachtung der Strahlungstemperaturen T_{Rot} und T_{Vib} der Rotations- und der

Vibrationszustände zu. Detailliert werden diese Zusammenhänge von Funke [2000] beschrieben. Die Parametrisierung des KOPRA-Programms zu den Auswertungen des Gases *NO* in dieser Arbeit stammt von B. Funke [pers. Mitteilungen, 2005].

Kapitel 4

Allgemeine Chemie

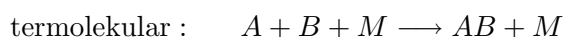
Dieses Kapitel soll neben allgemeinen Zusammenhängen in der Gasphasenchemie die Unterschiede zwischen photochemischen und thermischen Reaktionen aufzeigen. Während thermische Reaktionen ständig ablaufen können, ist als Antrieb von photochemischen Reaktionen Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung, als Hauptquelle dient hier Sonnenlicht, notwendig.

4.1 Chemische Reaktionen in der Gasphase

Das einfachste Schema einer Reaktion beschreibt, dass bei der Umwandlung von $AB + C$ in $A + BC$ das Reaktionssystem eine Aktivierungsenergie benötigt, um die Reaktion zu starten. Abhängig davon, ob die Gesamtenergie der Produkte größer oder kleiner als die der Ausgangsverbindungen ist, wird die Reaktion als endotherm (Energieaufnahme) oder als exotherm (Energieabgabe) bezeichnet.

Da die freie Atmosphäre außer der Sonnenstrahlung keine nennenswerten Energiequellen besitzt (siehe 4.1.3), kann die Aktivierungsenergie nachts nur aus der thermischen Eigenbewegung atmosphärischer Bestandteile sowie aus den Rotations- und Vibrationsbewegungen von Molekülen stammen. Man spricht deshalb in diesem Zusammenhang von thermischen Reaktionen. Hierbei sind sowohl exotherme als auch endotherme Reaktionen möglich.

Grundsätzlich ist je nach der Zahl der beteiligten Reaktionspartner zwischen unimolekularen, bimolekularen und termolekularen Reaktionen zu unterscheiden.



4.1.1 Bimolekulare Reaktionen

Als einfachster Fall ist die bimolekulare Reaktion von $AB + C \rightarrow A + BC$ zu behandeln. Eine solche Reaktion wird elementar genannt, wenn sie sich nicht in weitere Reaktionen mit Zwischenprodukten zerlegen läßt. Sie findet statt, wenn sich die beiden Reaktionspartner im Gasgemisch bis auf hinreichend kleine Entfernungen annähern. Ein bei der Annäherung eventuell zu überwindender Potentialberg lässt

sich als Aktivierungsenergie auffassen, die durch ausreichend große Geschwindigkeiten der Reaktionspartner in der Gasphase aufgebracht werden kann.

Die Änderung der Mischungsverhältnisse in der obigen bimolekularen Reaktion läßt sich als Ratengleichung schreiben,

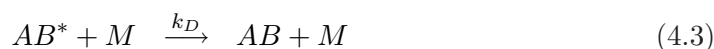
$$-\frac{d[AB]}{dt} = -\frac{d[C]}{dt} = \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[BC]}{dt} = k[AB]^\alpha[C]^\beta \quad (4.1)$$

wobei k als Ratenkoeffizient bezeichnet wird und die eckigen Klammern hier und im folgenden Konzentrationen darstellen. Die Exponenten α und β sind in diesem Falle gleich eins, im allgemeinen Fall geben sie die Ordnung der beteiligten Reaktionspartner an und ihre Summe die Ordnung der Ratengleichung. Den Ratenkoeffizienten einer Reaktion kann man experimentell bestimmen.

4.1.2 Unimolekulare und termolekulare Reaktionen

Bei unimolekularen und termolekularen Reaktionen ist die Annahme, dass die zufällige Annäherung von Gasmolekülen durch die thermische Eigenbewegung eine Reaktion auslösen kann, nicht möglich. Bei einer unimolekularen Reaktion fehlt der Reaktionspartner zur Anregung, der die Reaktion anstoßen und auslösen könnte. Bei einer termolekularen Reaktion ist ein Stoßpartner M notwendig, der chemisch unverändert bleibt, aber Energie aufnimmt, da sonst das angeregte Produkt sehr schnell zurückreagieren könnte. Hierbei ist jedoch die Wahrscheinlichkeit sehr gering, dass sich drei Reaktionspartner hinreichend dicht annähern. Beide Reaktionsmechanismen lassen sich aber wie im folgenden beschrieben als Kombination von bimolekularen Reaktionen und Zerfallsreaktionen angeregter Zustände auffassen.

Eine unimolekulare Reaktion $AB \longrightarrow A + B$ lässt sich aufspalten in eine Stoßaktivierung (4.2), eine Deaktivierung (4.3) und die eigentliche Reaktion (4.4).



Daraus resultiert eine Ratengleichung der Form

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[AB]}{dt} = \frac{k_S k_R [AB][M]}{k_D [M] + k_R} = k_m [AB], \quad (4.5)$$

wobei ersichtlich ist, dass sich bei ausreichend großer Luftdichte (daraus folgend $k_D [M] \gg k_R$) der so genannte Pseudoratenkoeffizient erster Ordnung k_m mit $\frac{k_S k_R}{k_D}$ gleichsetzen läßt und die Ratengleichung in der einfacheren Form erster Ordnung verwendet werden kann.

Die Einzelschritte einer termolekularen Reaktion $A + B + M \longrightarrow AB + M$ sehen wie

folgt aus:



und werden als Kombination (4.6), Zerfallsreaktion (4.7) und Stabilisierung (4.8) bezeichnet. Auch hieraus resultiert eine Ratengleichung

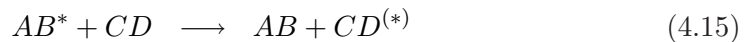
$$\frac{d[AB]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{k_K k_S [A][B][M]}{k_S [M] + k_Z} = k_t [A][B]. \quad (4.9)$$

Ähnlich dem unimolekularen Fall ist hier im Falle ausreichend großer Luftdichte ($k_S [M] \gg k_Z$) der Pseudoratenkoeffizient dritter Ordnung k_t gleich k_K und die Ratengleichung ist zweiter Ordnung. Bei sehr geringer Dichte ($k_S [M] \ll k_Z$) ist $k_t = \frac{k_K k_S}{k_Z} [M]$ und die Ratengleichung ist dritter Ordnung.

4.1.3 Photochemie

Jede planetare Atmosphäre ist ein photochemischer Reaktor, in dem die Sonne die Energiequelle darstellt. Einerseits kann Sonnenlicht die atmosphärischen Bestandteile aufspalten und damit Atome, Radikale oder Ionen produzieren, andererseits kann es Moleküle anregen, was nicht deren chemische Struktur, wohl aber ihre Reaktivität ändert [Wayne, 2000].

Die Absorption von Licht durch ein Molekül kann stattfinden, wenn die Energie der elektromagnetischen Strahlung der Differenz der Energien von Grundzustand zu angeregtem Zustand entspricht. Diese absorbierte Energie führt zu einem angeregten Zustand (4.10) und kann auf verschiedene Weise 'verbraucht' werden. Dies sind die Dissoziation, bei der eines der Produkte angeregt sein kann (4.11), die Ionisation (4.12), Lumineszenz (4.13), intra- und intermolekulare Energietransfers (4.14 & 4.15) und weitere (z. B. Quenching, der Abgabe der Energie in Form von kinetischer Energie an ein anderes Molekül, und chemische Reaktionen).



Hierbei ist die Dissoziation (4.11), die Fragmentierung eines Moleküls, der für die tageszeitliche Chemie wichtigste Pfad der Energiedissipation. Ein Molekül kann fragmentiert werden, falls die Energie des angeregten Zustandes die chemische Bindungsenergie des Moleküls übersteigt. Moleküle mit stärkeren Bindungen benötigen deshalb größere Energien, entsprechend Licht mit kürzerer Wellenlänge, um

Kapitel 5

Stratosphärenchemie

In diesem Kapitel soll gezeigt werden, wo die stratosphärischen Stickoxide ihren Ursprung haben und welche Rolle sie in der stratosphärischen Stickstoffchemie spielen.

5.1 Stickstoffchemie

5.1.1 Die Stickstofffamilie

Die chemische Familie der Stickstoff enthaltenden Verbindungen wird unterteilt in NO_x und NO_y , wobei NO_x die Summe der sehr reaktiven und tageszeitlich stark variierenden Verbindungen NO , NO_2 und NO_3 darstellt und NO_y die Summe aus NO_x und weiteren, weniger reaktiven stickstoffhaltigen Verbindungen ist. Einige Autoren ordnen NO_3 aufgrund der verglichen mit NO und NO_2 geringeren Reaktivität nicht zu den NO_x -Verbindungen.

$$[NO_y] = [NO] + [NO_2] + [NO_3] + [HNO_2] + [HNO_3] + [HO_2NO_2] + 2 * [N_2O_5] + [ClONO_2] + [BrONO_2] \quad (5.1)$$

Das Quellgas für stratosphärisches NO_y ist N_2O (Lachgas). Es wird von Bakterien in feuchten Böden und in Ozeanen gebildet sowie antropogen erzeugt, gelangt aufgrund seiner langen Lebensdauer in die Stratosphäre und wird erst dort zu NO_y -Verbindungen umgewandelt. Die Reaktion von elektronisch angeregtem molekularem Stickstoff mit molekularem Sauerstoff in der Stratosphäre (Reaktion (5.2)) ist eine geringe N_2O -Quelle in der Stratosphäre [Wayne, 2000].

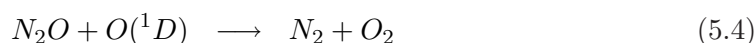
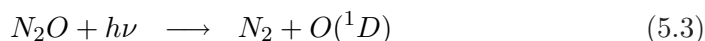


Stickoxide, die im Straßenverkehr und bei den meisten anderen Verbrennungsprozessen bei Anwesenheit von Stickstoff in der Troposphäre entstehen, gelangen nicht in die Stratosphäre, weil sie in der Troposphäre ausgewaschen werden. Lediglich sehr hoch fliegende Flugzeuge, beispielsweise Überschallflugzeuge, emittieren NO_x direkt in die Stratosphäre. Die Produktion von NO_x durch Blitze in Gewittern kann nahe der Tropopause bei schnellem Aufwärtstransport zu einem Eintrag von NO_x in die Stratosphäre führen [Huntrieser, 1998].

Durch die lange Lebensdauer von N_2O und der Quelle in der Troposphäre lässt es sich ebenso wie CH_4 als Alterstracer für Luft in der unteren Stratosphäre und in

Korrelation mit NO_y zur Charakterisierung des Luftmassenursprungs verwenden. (Details hierzu in Abschnitt 5.2, in dem die Ergebnisse von Korrelationen gezeigt werden.)

In der Stratosphäre wird N_2O entweder photolytisch oder mit aktiviertem Sauerstoff $O(^1D)$ zerlegt. Nur die Reaktion mit $O(^1D)$ führt zu NO . Hierbei findet Reaktion (5.5) im Vergleich zu (5.4) mit geringerer Wahrscheinlichkeit statt.



In der oberen Stratosphäre existiert der folgende Reaktionskomplex, der photolytisch initiiert wird und zum Verlust von NO führt.

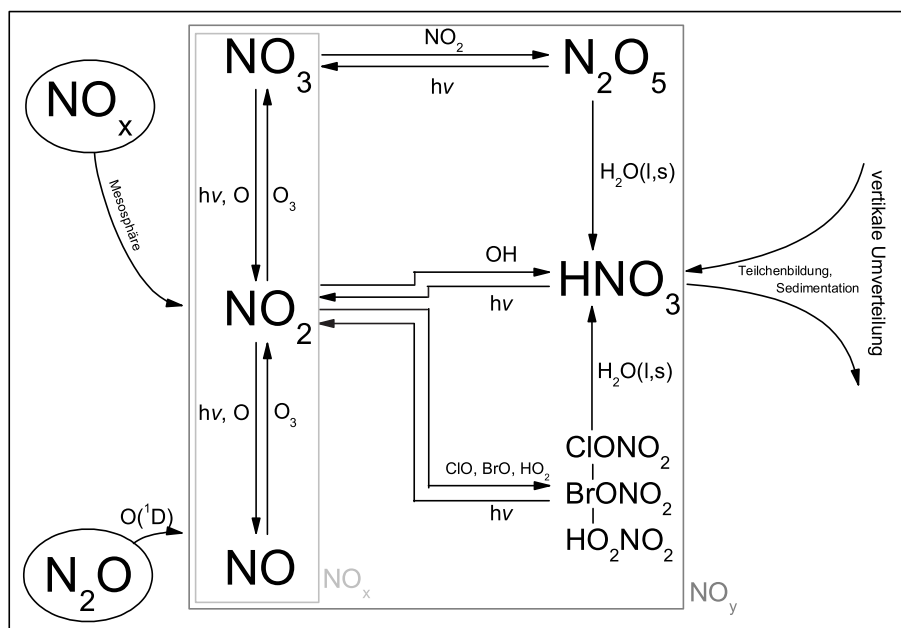
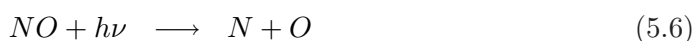


Abbildung 5.1: Die NO_y -Familie und die wichtigsten Reaktionen im Schema. Links sind die Quelle N_2O und mesosphärisches NO_x angedeutet, daran anschließend die NO_x -Verbindungen, rechts der Mitte die Reservoirgase, die zusammen mit NO_x das Gesamt- NO_y bilden und rechts außen stilisiert die Sedimentation von Teilchen.

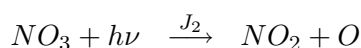
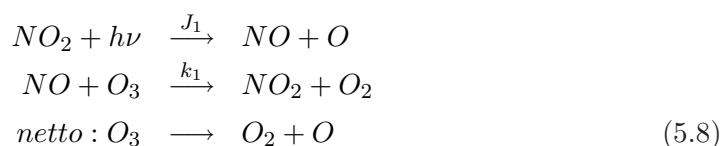
In Abbildung 5.1 sind die wichtigsten Reaktionen innerhalb der Verbindungen der NO_y -Familie dargestellt. Schematisch sind links die Quellen für stratosphärisches NO_x dargestellt, wobei eine weitere, wenn auch eine kleine Quelle der Abwärts-transport aus der Meso- und der Thermosphäre ist.

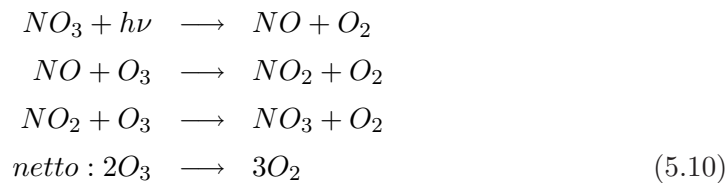
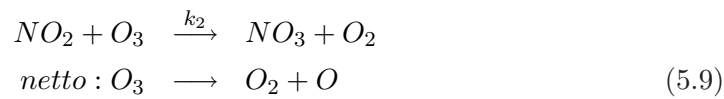
In dieser Darstellungsweise kann gut zwischen NO_x und den weiteren NO_y -Verbindungen, die als Reservoirgase bezeichnet werden, unterschieden werden. Die Reservoirgase werden aus NO_x (im wesentlichen aus NO_2) und reaktiven Verbindungen auch aus anderen Familien gebildet und übernehmen eine wichtige Pufferfunktion im Reaktionssystem zwischen Stickoxiden und Ozon. Dass Reservoirgase an wasserhaltigen stratosphärischen Teilchen zu HNO_3 umgewandelt und mit ihnen sedimentieren können, ist in den Reaktionen und ganz rechts angedeutet. Diese Sedimentation kann für eine konkrete Höhe einen Verlust an NO_y bedeuten, für andere aber ein Zugewinn durch Verdampfen von fallenden Teilchen. Dann spricht man von Renitrifizierung, im ersten Fall von Denitrifizierung. Die wichtige Rolle von NO_2 innerhalb NO_x wird in Abbildung 5.1 ebenso deutlich, wie die zentrale Funktion von HNO_3 innerhalb der Reservoirgase.

5.1.2 Reaktive Stickstoffverbindungen

Die als NO_x zusammengefassten Stickoxide NO , NO_2 und NO_3 können sich einerseits mit anderen reaktiven Gasen zu Reservoirgasen verbinden, andererseits wandeln sie sich unter Tagbedingungen sehr schnell innerhalb der NO_x -Verbindungen photolytisch um (siehe Initialreaktionen der Reaktionssysteme (5.8), (5.9) & (5.10)). Die Gleichgewichtszustände aller drei NO_x -Mitglieder werden schnell erreicht, ihre Lebensdauern in der Stratosphäre liegen in der Größenordnung von wenigen Minuten [Cohen and Murphy, 2003]. Die Mischungsverhältnisse von NO_3 besitzen am gesamten NO_x nur einen geringen Anteil mit nächtlichen Maxima in Größenordnungen von Hundertstel ppbv.

Photolytisch wird NO_x reduziert, das heißt, es verliert ein oder zwei Sauerstoffatome, während die Rückreaktionen oxidierend sind. In den Reaktionssystemen (5.8), (5.9) und (5.10) sind die Photolysereaktionen und die jeweils dominierenden thermischen Rückreaktionen dargestellt. Es ist ersichtlich, dass bis auf System (5.10) in den Nettoreaktionen der reaktive Sauerstoff O_x , zusammengefasst aus O und O_3 , erhalten bleibt. Die Photolyse von NO_3 zu NO in (5.10) ist jedoch quantitativ von untergeordneter Bedeutung.





Aus den Gleichungssystem (5.8) und (5.9) resultieren folgende Ratengleichungen für NO_2 und NO_3 :

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_1[\text{NO}][\text{O}_3] - J_1[\text{NO}_2] \tag{5.11}$$

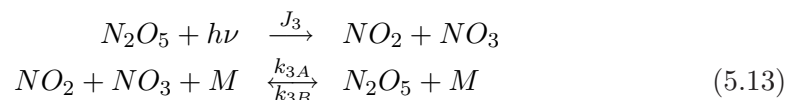
$$\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = k_2[\text{NO}_2][\text{O}_3] - J_2[\text{NO}_3] \tag{5.12}$$

In beiden Gleichungssystemen ist der Gleichgewichtszustand nach Sonnenauf- und -untergang sehr schnell erreicht. Nach Sonnenuntergang sind die Bildungsterme dominant, weil noch viel NO und NO_2 existiert, entsprechend dominieren die Abbausterme nach Sonnenaufgang beim Einsetzen der Photolyse und viel vorhandenem NO_2 und NO_3 .

Die Photolysraten sind sehr hoch, weshalb auch Sonnenzenitwinkel knapp über dem Horizont zum Erreichen des Gleichgewichts ausreichen und die Mischungsverhältnisse der einzelnen NO_x -Verbindungen auch während des Tages kaum vom Sonnenzenitwinkel abhängen. Eine nennenswerte tageszeitliche Änderung wird nur über die Bildung von N_2O_5 aus NO_x oder dessen Photolyse erreicht, die im folgenden Kapitel beschrieben wird.

5.1.3 Reservoirgase

Die Gase N_2O_5 , HO_2NO_2 , ClONO_2 und BrONO_2 gehören zu den kurzlebigen Reservoirgasen. Ihre Mischungsverhältnisse können stark mit der Höhe variieren und liegen für N_2O_5 und ClONO_2 im Bereich von wenigen ppbv, HO_2NO_2 eine Größenordnung darunter und BrONO_2 eine weitere. Die wichtigsten Produktions- und Destruktionsreaktionen sind in (5.13), (5.15) und (5.16) dargestellt.

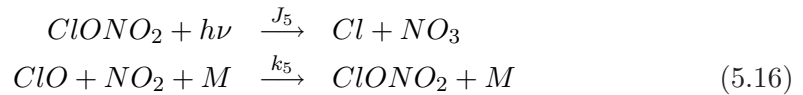
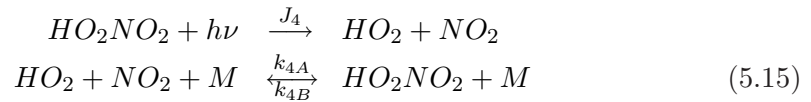


Die drei dominierenden Reaktionsgleichungen für N_2O_5 , man beachte die Gleichgewichtsreaktion, sind in einer Ratengleichung für N_2O_5 darstellbar. Es resultiert

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k_{3A}[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - (k_{3B} + J_3)[\text{N}_2\text{O}_5]. \tag{5.14}$$

Hierin ist zwischen Tag- und Nachtverhältnissen zu unterscheiden. Tagsüber ist die Produktion von N_2O_5 durch das sehr geringe NO_3 limitiert und Abbauprozesse sind dominant. Nachts ist der Photolyseterm vernachlässigbar und die verbleibende Gleichgewichtsreaktion läuft aufgrund der höheren nächtlichen Konzentrationen von NO_2 und NO_3 und der anfänglich geringen Konzentrationen von N_2O_5 zugunsten einer N_2O_5 -Produktion ab. Deshalb resultiert für N_2O_5 eine nächtliche Produktion und eine tägliche Destruktion und ein Tagesgang mit einem Minimum nahe des Sonnenunterganges und einem Maximum nahe ihres Aufgangs.

Im Gegensatz dazu sind die Mischungsverhältnisse der Reservoirgase HO_2NO_2 , $ClONO_2$ und $BrONO_2$ nachts näherungsweise konstant. Die zu ihrer Bildung notwendigen Radikale HO_2 , ClO und BrO werden hauptsächlich unter Tagbedingungen gebildet und ihre Mischungsverhältnisse verarmen nachts.



BrONO₂ analog zu ClONO₂

Nur in geringem Maße werden HO_2NO_2 , $ClONO_2$ und $BrONO_2$ unabhängig von der Tageszeit thermisch mit Hilfe anderer Radikale wie zum Beispiel OH gebildet. In den Ratengleichungen zu den Reaktionssystemen (5.15) und (5.16) ist obiger Zusammenhang nachvollziehbar.

$$\frac{d[HO_2NO_2]}{dt} = k_{4A}[HO_2][NO_2] - (J_4 + k_{4B}) \cdot [HO_2NO_2] \quad (5.17)$$

$$\frac{d[ClONO_2]}{dt} = k_5[ClO][NO_2] - J_5[ClONO_2] \quad (5.18)$$

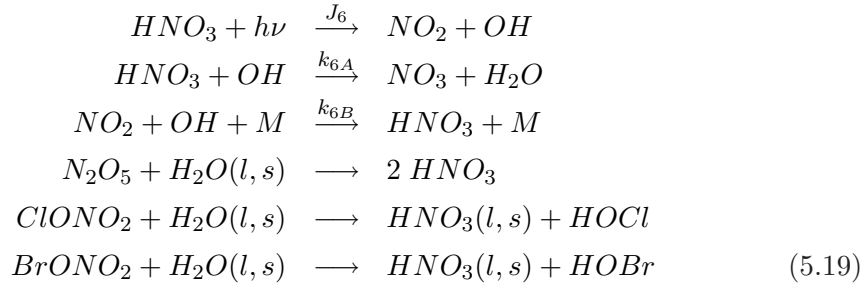
Die Mischungsverhältnisse der zur Bildung notwendigen Gase HO_2 und ClO sind nachts nur sehr gering.

Das in der Stickstofffamilie wichtigste Reservoirgas ist HNO_3 und macht bis in Höhen von circa 25 km den größten Anteil an NO_y aus. Es ist auch gleichzeitig das langlebigste. Es gibt zwar auch einen photolytischen Abbau von HNO_3 zu OH und NO_2 , dieser ist aber relativ langsam.

Wichtiger sind hier die Bedingungen bei der Bildung von HNO_3 aus anderen Reservoirgasen. Die in Abbildung 5.1 angedeutete heterogene Umwandlung der kurzlebigeren Reservoirgase zu HNO_3 an PSCs¹ führt zum Anwachsen der Partikel, dieses

¹siehe Kapitel 2.3

zu verstärktem Absinken und dadurch zum irreversiblen Verlust von NO_y in der entsprechenden Höhe.



Die ersten drei Reaktionen sind hier die wichtigsten, die Reaktionen mit $H_2O(l, s)$ sind wie in Kapitel 2.3 angesprochen heterogen und für die in dieser Arbeit durchgeführte Modellierung nicht relevant. Die verbleibenden drei Reaktionen zu einer Ratengleichung zusammengefasst ergibt:

$$\frac{d[HNO_3]}{dt} = k_{6B}[NO_2][OH] - k_{6A}[HNO_3][OH] - J_6[HNO_3]. \tag{5.20}$$

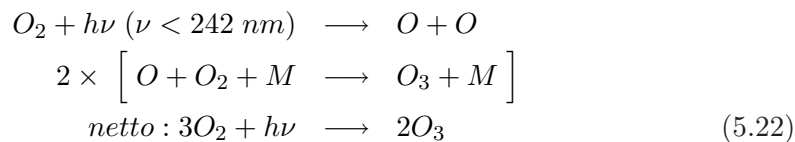
Unter der Annahme, die Photolysereaktion sei vernachlässigbar, ergibt sich

$$\frac{d[HNO_3]}{dt} = \left(k_{6B}[NO_2] - k_{6A}[HNO_3] \right) [OH]. \tag{5.21}$$

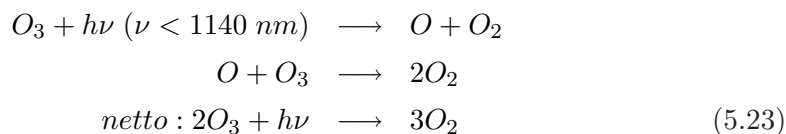
In dieser Gleichung sind die Mischungsverhältnisse von HNO_3 und NO_2 maßgeblich dafür verantwortlich, ob Produktion oder Destruktion von HNO_3 dominiert, das Mischungsverhältnis von OH ist nur für die Größe der Änderung verantwortlich.

5.2 Ozon und Stickoxide

Der erstmals von Chapman 1930 beschriebene Ozonmechanismus erklärt die Existenz der stratosphärischen Ozonschicht durch Strahlungsabsorption von molekularem Sauerstoff und Reaktion des entstandenen atomaren Sauerstoffs mit molekularem Sauerstoff.

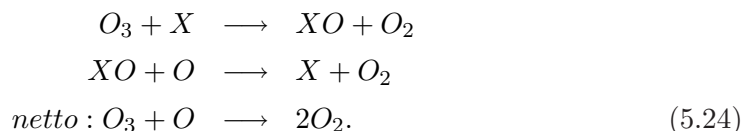


Die photolytische Ozonabbaureaktion läuft bereits bei geringeren Energien unter Bildung von molekularem Sauerstoff ab.

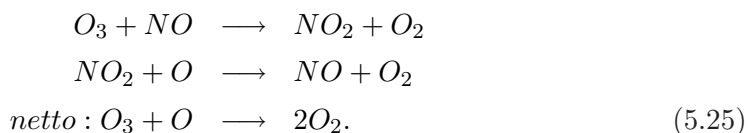


Die Kombination der Reaktionssysteme (5.22) und (5.23) führt zu einem Gleichgewichtszustand von Ozon, der alleine betrachtet einen höheren Ozongehalt liefern würde als tatsächlich beobachtet.

Nach einem ähnlichen Gleichungssystem läuft der katalytische Ozonabbau ab:



Hierbei sind für X verschiedene katalytisch wirkende Verbindungen einsetzbar. Dies sind unter anderem HO , ClO und NO -Verbindungen. Im Falle von NO sieht der Mechanismus wie folgt aus:



Gase wie ClO , BrO und HO_2 zählen zu den sehr effektiven Ozonkatalysatoren im Katalysesystem (5.24). Da sie sich mit NO_2 zu Reservoirgasen verbinden können, kann es abhängig vom NO_x -Gehalt zu oben bereits angesprochenen Puffereffekten kommen. Existiert viel NO_x können viele halogene und hydroxyle Verbindungen an NO_x gebunden werden. Ihre katalytische Funktion wird somit unterdrückt und nur das überschüssige NO_x kann die Ozonkatalyse durchführen. Ist also die Ozonkatalyse durch NO_x der dominante Effekt, ist der Ozonverlust ungefähr proportional zum NO_x -Mischungsverhältnis. Sind dagegen die NO_x -Konzentrationen sehr gering, steht viel ClO , BrO oder HO_2 zur Ozonkatalyse zur Verfügung. Bei mittleren NO_x -Mischungsverhältnissen puffern sich die verschiedenen potentiellen Ozonkatalysatoren gegenseitig [Cohen and Murphy, 2003].

Dieses System kann durch Sedimentation von polaren stratosphärischen Wolken, die HNO_3 beinhalten, zum NO_x -armen Fall hin verschoben sein. Nach Ende der Polarnacht können Radikale unabhängig von den stickstoffhaltigen Reservoirgasen, beispielsweise aus Cl_2O_2 , photolytisch gebildet werden. Da in manchen Höhen nur sehr wenig oder kein NO_x zur Pufferung der Radikale zur Verfügung steht, ist dort ein starker Ozonabbau zu erwarten.

Kapitel 6

Korrelationen

Die meisten stratosphärischen Gase besitzen eine charakteristische Höhenabhängigkeit. Abweichungen davon können je nach der mittleren Lebenszeit des Gases auf verschiedene Prozesse zurückgeführt werden. Welche Informationen sich aus den Tracern gewinnen lassen, soll hier gezeigt werden.

Durch das Aufstellen von Tracer-Korrelationen lassen sich weitere Informationen gewinnen. Chemische oder dynamische Prozesse zeigen hierbei ein unterschiedliches charakteristisches Verhalten. Somit können beide Prozesse voneinander getrennt werden. Ein weiterer, hier aber nicht beachteter Tracer ist SF_6 , der aufgrund des streng monotonen Zuwachses seiner troposphärischen Mischungsverhältnisse ebenso wie CO_2 als Alterstracer¹ verwendet werden kann.

Das Hauptquellgas von stratosphärischen Stickoxiden, N_2O , ist gut geeignet als Alterstracer von Luft in der unteren Stratosphäre. Aus diesem Grund lassen sich auch einige Korrelationen von N_2O zu anderen Gasen bilden, die sehr interessante Ergebnisse liefern. Zum besseren Verständnis wird hier nochmals auf einige Charakteristika in Bezug auf N_2O eingegangen.

Das Quellgas N_2O , das in der Troposphäre emittiert wird und dort nahezu konstante Mischungsverhältnisse von ungefähr 315 ppbv und geringe Zuwachsraten von 0,2% bis 0,3% pro Jahr besitzt, wird in der Stratosphäre langsam abgebaut. Deshalb reduzieren sich die Mischungsverhältnisse in N_2O -Profilen in einer charakteristischen Höhenabhängigkeit. Ist diesem langsamen höhenabhängigen Abbauprozess durch Dynamik ein Absinken oder Aufsteigen überlagert, werden die Profile in diesen Höhen nach unten oder oben versetzt.

In Abbildung 6.1 ist dieses Verhalten gut zu erkennen. Die dargestellten Profile repräsentieren den Rand des Polarwirbels und sind deshalb mehr oder weniger stark vom Absinken der Luft im Polarwirbel beeinflusst. Da das Zentrum des Polarwirbels östlich angenommen ist, sind die östlich gelegenen Luftmassen weiter abgesunken als die westlichen. Durch das Absinken verstärkt sich der Gradient von Mischungsverhältnissen zwischen innerhalb und außerhalb des Wirbels gelegenen Luftmassen entlang isentropen Flächen, also Flächen gleicher potentieller Temperatur. Auf Mischungsprozesse wird im Kapitel 6.2 näher eingegangen.

¹Das Alter eines Luftpaketes bezieht sich auf die Zeit seit der die Luftmasse die Troposphäre verlassen hat.

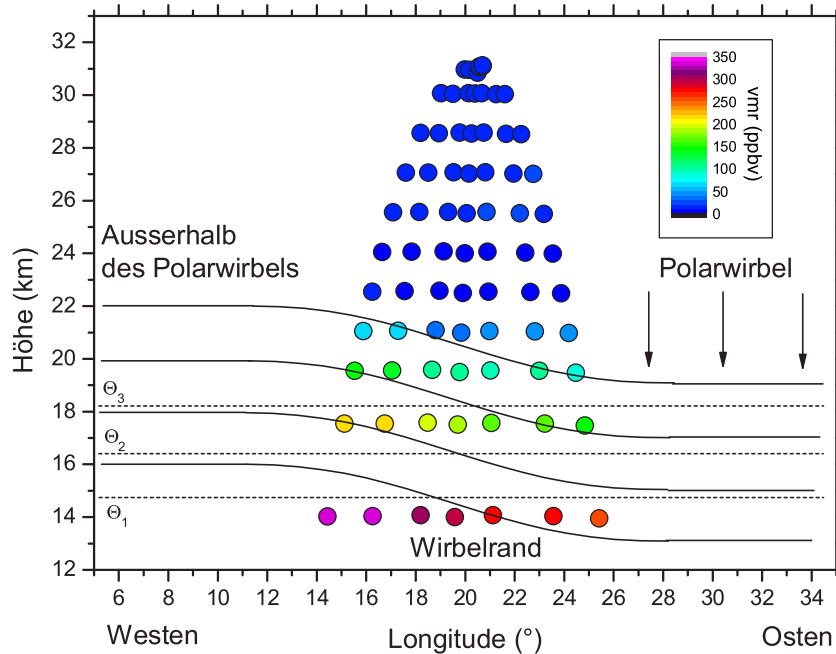


Abbildung 6.1: Schematische Verteilung von N_2O -Profilen (Mischungsverhältnisse in ppbv) über den Polarwirbelrand dargestellt in Abhängigkeit von der geographischen Länge und der Höhe; die geographische Länge entspricht hier äquivalenten Breiten aufgrund der Orientierung des Polarwirbels zum Messzeitpunkt. Schematisch sind Isolinien der N_2O -Mischungsverhältnisse (durchgezogene Linien) und die in erster Näherung höhenkonstanten Isolinien der potentiellen Temperatur (gestrichelt) eingetragen.

6.1 N_2O - CH_4 -Korrelation

Die Korrelation der beiden dynamischen Tracer N_2O und CH_4 zeigt einen charakteristischen und nahezu linearen Verlauf. Dieser Zusammenhang resultiert daraus, dass beide Gase ähnliche Lebenszeiten besitzen und in vergleichbaren Höhen abgebaut werden. Messergebnisse können mit anderen Messungen [Engel et al., 1996] und Mittelwerten aus ATMOS-Messungen [Michelsen et al., 1998] verglichen und so etwaige Retrievalprobleme aufgezeigt werden. Einflüsse dynamischer Effekte sind allerdings darin aufgrund der nahezu linearen Korrelation nur in geringem Maße zu erkennen.

6.2 N_2O - NO_y -Korrelation

Bei der Korrelation von N_2O zu NO_y lassen sich dynamische und chemische Effekte aufgrund des nichtlinearen Verlaufes der Korrelation erkennen.

Zur Erklärung dient hier Abbildung 6.2. Hierin sind die Korrelationen anderer Messungen, die als Referenz dienen sollen, sowie stratosphärische Höhenbereiche dargestellt. Während N_2O seine maximalen Mischungsverhältnisse in der Toposphäre besitzt und diese bis zur mittleren Stratosphäre verschwinden, ist NO_y in der unteren Stratosphäre vernachlässigbar und besitzt sein Maximum in der mittleren Stratosphäre, weil darüber NO_y durch die Reaktionen 5.6 und 5.7 über die Photolyse von NO verloren geht. Durch dieses Verhalten entsteht der nichtlineare Verlauf. Deshalb besitzt die N_2O - NO_y -Korrelation Bereiche mit positiver und negativer Korrelation.

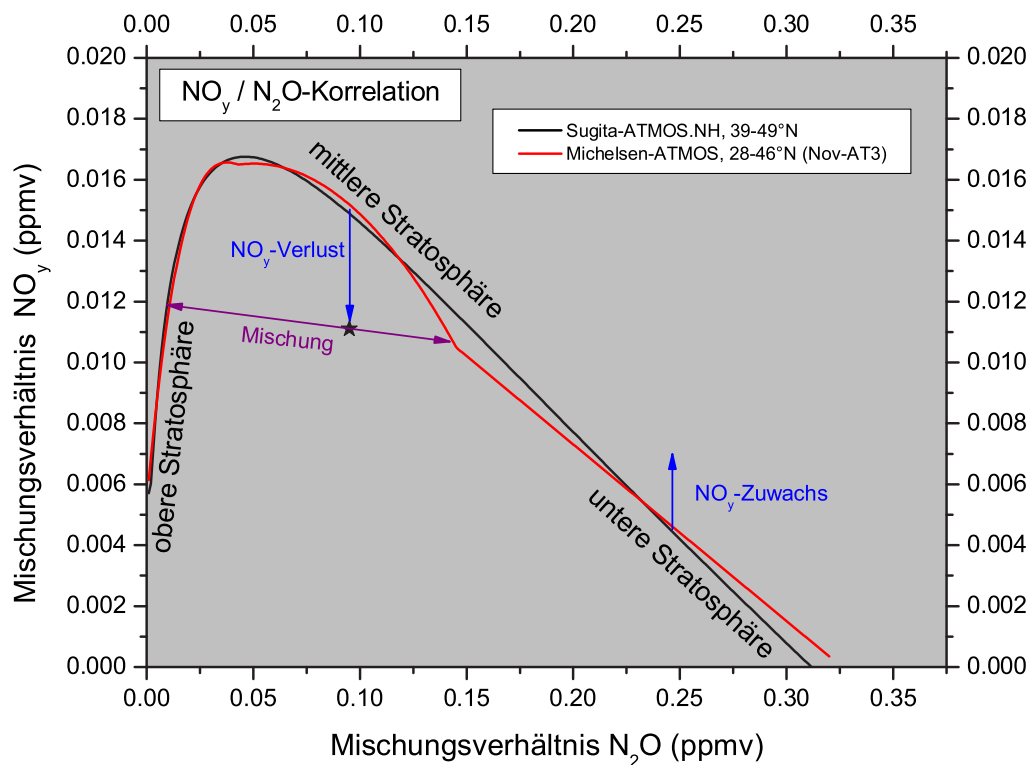


Abbildung 6.2: Schema der N_2O - NO_y -Korrelationen inklusive Einflußmöglichkeiten durch Mischungseffekte (lila) und Sedimentation (blau) sowie Referenzkorrelationen nach Sugita und Michelson.

In Abbildung 6.2 ist angedeutet, wie Luftpakete entweder durch Sedimentation von kondensierten Teilchen, die NO_y beinhalten, oder durch die Mischung von Luftpaketen eine Korrelation erreichen können, die unterhalb der Standardkorrelation liegt. Im Falle des Verlustes durch Sedimentation (blau angedeutet) bleibt das langlebige N_2O konstant, während das Mischungsverhältnis von NO_y durch Denitrifizierung

reduziert wird. Unbeeinflusste Luftpakete, die sich innerhalb beziehungsweise ausserhalb des Polarwirbels in gleicher Höhe befinden, finden sich an verschiedenen Positionen auf der Standardkorrelation aufgrund des Absinkens innerhalb des Polarwirbels und der größeren N_2O -Photolyse in größeren Höhen. Mischen sich zwei Luftpakete über den Polarwirbelrand hinweg, so werden sowohl die Mischungsverhältnisse von NO_y als auch von N_2O entsprechend der lila eingezeichneten Linie verändert. Diese Linie kann als Mischungslinie bezeichnet werden.

Kapitel 7

Chemie-Box-Modell

Zum Vergleich von Messergebnissen wurde ein nulldimensionales Chemie-Box-Modell verwendet. Dieses wird hier vorgestellt und die dabei verwendeten Trajektorien erläutert.

7.1 Trajektorien

Ein nulldimensionales Modell bedeutet, dass das Modell die Chemie in einem kleinen Volumen simuliert, das man als Punkt, also nulldimensional, auffassen kann. Das Modell kann allerdings entlang von Trajektorien in Raum und Zeit betrieben werden und somit mit den physikalischen Zustandsgrößen entlang der Trajektorie angetrieben werden. So ist es auch möglich die Chemie entlang von Trajektorien realistisch nachzubilden.

Zum Vergleich mit den Messergebnissen werden rückwärts berechnete Trajektorien verwendet, um den Verlauf der untersuchten Luftpakete, und damit ihrer Chemie, einige Tage vor der Messung zu simulieren. Verwendet wurde das Trajektorienprogramm von Reimer und Kaupp [1997], als Basis der Berechnung diente die ECMWF-Windfeld-Analyse.

7.1.1 Rückwärtstrajektorien

Zur Charakterisierung der verschiedenen Luftmassen bezüglich ihrer Herkunft wurde der Verlauf der Rückwärtstrajektorien über 10 Tage hinweg betrachtet. Als Beispiel sei hier auf Abbildung 7.1 hingewiesen, die den Verlauf von sieben Rückwärtstrajektorien in 17 km Höhe zeigt. Jeweils 0:00 UTC sind Kreise entlang der Trajektorien dargestellt, sie dienen zur Einschätzung der Verlagerungsgeschwindigkeit. Es liegen in jeder Höhe sieben verschiedene Rückwärtstrajektorien vor, weil die Messungen der Sonnenaufgangssequenzen in sieben Azimutrichtungen stattfanden und dadurch pro Höhe sieben verschiedene Luftpakete sondiert wurden. Verschiedene Tangentialpunkte gleicher Höhe und gleicher Azimutrichtungen sind aufgrund der geringen Unterschiede des Messortes in Raum und Zeit jeweils zum Startpunkt einer Trajektorie zusammengefasst.

Abbildung 7.2 zeigt die Position der Luftpakete zu einem bestimmten Zeitpunkt als farbige Punkte sowie die aktuelle Lage des Polarwirbels anhand der grauen Flächen.

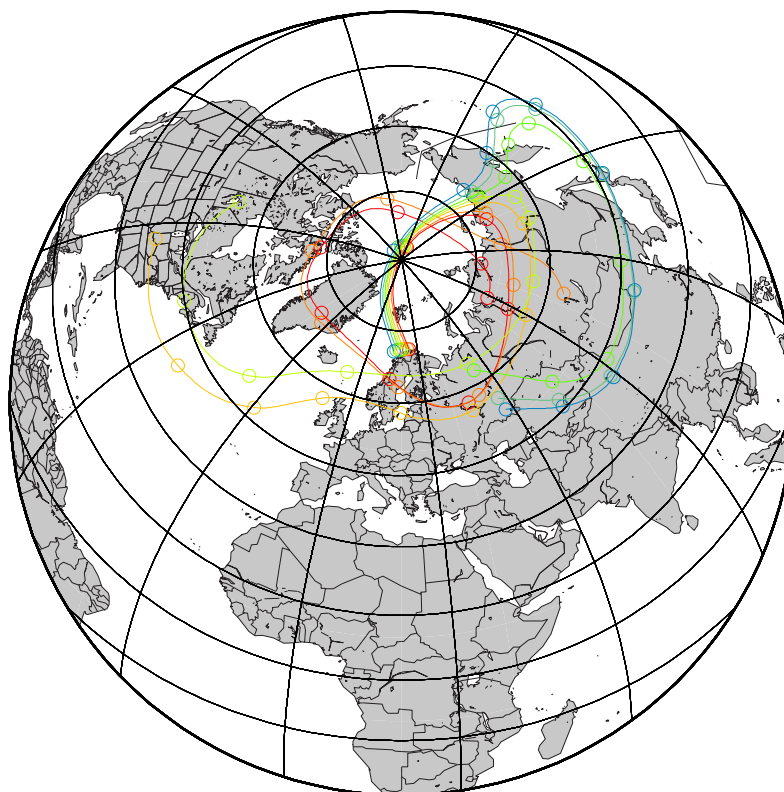


Abbildung 7.1: Globale Darstellung des Verlaufes der berechneten Rückwärtstrajektorien in 17 km Höhe. Verschiedene Farben kennzeichnen verschiedene Trajektorien, Kreise markieren 24-stündige Abstände.

Diese Flächen sind mittels der Methode des maximalen Gradienten der isentropen potentiellen Vorticity ausgerechnet. Hierbei wird das Feld der isentropen potentiellen Vorticity nach dem größten Gradienten untersucht und der dort herrschende Wert als Randwert des Polarwirbels angenommen. Im Gegensatz zum Verfahren von Nash et al. [1996], der als Außengrenze des Wirbelrandes die Wendepunkte im PV-Feld annimmt, sind hier im Diagramm 7.2 die Flächen in drei verschiedenen Grautönen eingefärbt, die 90%, 100% und 110% des Randwertes übersteigen. Somit erhält man nicht nur die ungefähre Lage des Polarwirbels, sondern auch Informationen über die Schärfe des Polarwirbelrandes.

Für die Modellierung der Chemie ist ein kürzerer Zeitraum von drei Tagen vor der Messung gewählt, da sich gezeigt hat, dass dieser Zeitraum ausreicht um einen Modelllauf ohne numerische Instabilitäten zu erhalten. Auch grob falsch angenommene Mischungsverhältnisse als Startwerte werden in diesem Zeitraum vom Modell meist in akzeptable Werte umgewandelt, zumindest in Relation zu anderen Mitgliedern der selben Spurenstofffamilie.

7.1.2 Synthetische Trajektorien

Synthetische Trajektorien sind Trajektorien, die nicht reellen Verlagerungen von Luftpaketen entsprechen. Im Box-Modell (Kapitel 9.6) sind die Messpunkte einer

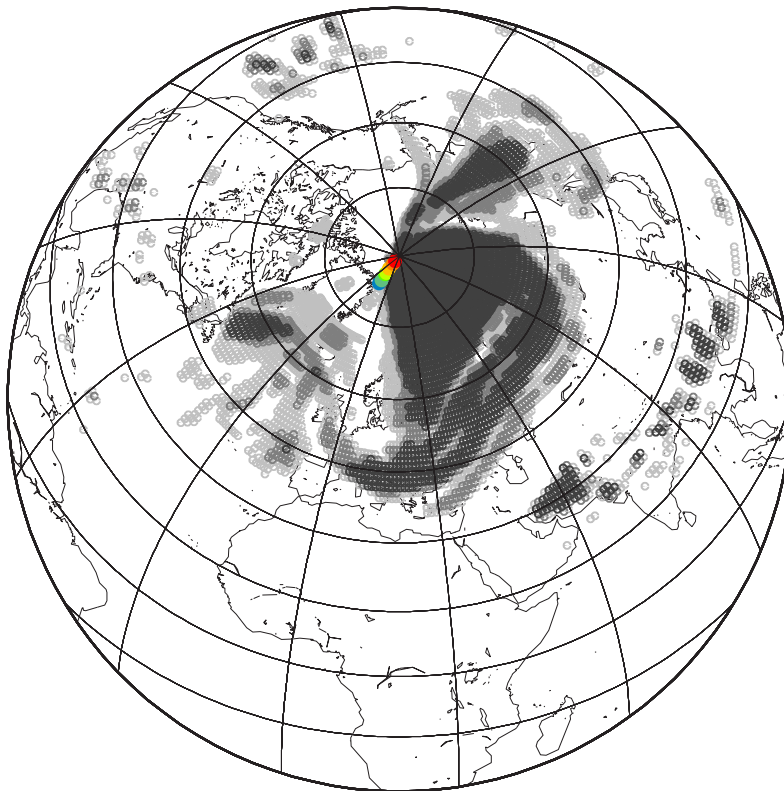


Abbildung 7.2: Der Polarwirbel am 20. März 2003, 12 UTC in 430K, berechnet aus der Verteilung der isentropen potentiellen Vorticity, und Trajektorienpunkte zum selben Zeitpunkt in vergleichbarer Höhe von ungefähr 17 km. Details siehe Text.

Höhe in ihrer zeitlichen Abfolge zu synthetischen Trajektorien zusammengefasst. Die Rückwärtstrajektorien der ersten Azimutrichtung wurden um diese synthetischen Trajektorien verlängert, um neben dem Vorlauf vor dem Meßtermin auch einen modellierten Verlauf über die Messungen hinweg zu erhalten.

Zur Überprüfung der Verwendbarkeit der synthetischen Trajektorien sind verschiedene Vergleiche durchgeführt worden. Die Überprüfung, ob die Modellierung entlang der Rückwärtstrajektorien späterer Azimutrichtungen und Fortsetzung mit entsprechend kürzeren synthetischen Trajektorien nennenswerte Unterschiede ergibt, zeigt keine deutlich abweichenden Mischungsverhältnisse in den Ergebnissen des Box-Modells.

Ein zweiter Vergleich beschäftigt sich mit der Sonnenscheindauer an den Meßpunkten, also entlang der synthetischen Trajektorie. Da das Modell von der Bewegung des Luftpaketes entlang der Trajektorie ausgeht und deshalb die Mischungsverhältnisse zum nächsten Trajektorienpunkt mitnimmt, ist in Bezug auf die Sonnenscheindauer eine Korrektur durchzuführen. Die virtuellen Luftpakete entlang der synthetischen Trajektorien und die Luftpakete, die gemessen wurden, unterscheiden sich in der Zeit, die sie von Sonnenlicht chemisch beeinflusst wurden. Da die Photochemie vor allem von NO_x sehr schnell abläuft, ist die Beachtung einer synthetischen Zeitkorrektur wichtig. Deshalb sind die Bescheinigungsdauern aller Messorte ausgerech-

net worden, indem der Zeitpunkt des Sonnenaufgangs entlang der entsprechenden Rückwärtstrajektorie bestimmt wurde. Allerdings zeigten sich aufgrund der meist nördlichen Windrichtungen, also im wesentlichen parallel zum Sonnenaufgang, weder große Unterschiede in den Bescheinungszeiten mit maximalen Differenzen von bis zu zehn Minuten noch nennenswert große Unterschiede in den daraus resultierenden Modellergebnissen. Eine Ursache dafür, dass sich dieser synthetische Zeitfehler nicht in den resultierenden Mischungsverhältnissen niederschlägt, ist der, dass die größeren Zeitdifferenzen in den niedrigeren Höhen auftreten, in denen die Photolyse keine sehr große Bedeutung besitzt.

7.1.3 Sonnenzenitwinkelberechnungen

Die Berechnung des Sonnenstandes ist im Box-Modell unter Beachtung der terrestrischen Refraktion integriert und dient der Modellierung der Photolyse. Die Sonnenstände lassen sich als Zenitwinkel ausgeben. Am Erdboden entspricht ein Sonnenzenitwinkel von 90° der am Horizont aufgehenden Sonne, in größeren Höhen besitzt die aufgehende Sonne Zenitwinkel größer als 90° . Dieser Zusammenhang wird durch die Kimmtiefe κ beachtet, die zur Berechnung des Sonnenaufgangszenitwinkels einer Höhe zu 90° addiert werden muss.

$$\kappa = \arccos \left(\frac{r_{Erde}}{r_{Erde} + Höhe} \right) \quad (7.1)$$

Die Bescheinungsdauern an den Tangentialpunkten der Messung, die im Zusammenhang mit den synthetischen Trajektorien angesprochen wurden, sind unabhängig vom Box-Modell berechnet. Hierzu benötigt man die Deklination und die Rektaszension der Sonne im zeitlichen Verlauf während der Messungen. Beide Größen entsprechen der Projektion von Breitenkreisen und Längenkreisen auf einer imaginären Himmelskugel mit Bezug zum Frühlingspunkt. Die zur Berechnung benötigten Gleichungen sind Meeus [1994] entnommen. Daraus und aus der lokalen Zeit des Messortes lässt sich der aktuelle Sonnenzenitwinkel am Messort berechnen.

Der Einfluss durch die terrestrische Refraktion ist entsprechend der Vorgehensweise von Uhl und Reddmann [2004] beachtet. Aus den dort numerisch berechneten Datensätzen [R. Uhl, pers. Mitteilungen, 2004] ist die terrestrische Refraktion entsprechend der Höhe des Messortes ausgelesen. Aus den Summanden Sonnenzenitwinkel, Kimmtiefe, terrestrische Refraktion und der Größe der halben Sonnenscheibe ist so die aktuelle Sonnenhöhe mit Bezug auf den Horizont berechenbar. Bei Variation der Zeit lassen sich nach dem selben Prinzip die Bescheinungsdauer und der Sonnenaufgangszeitpunkt für einen bestimmten Ort berechnen.

7.2 Chemische Modellierung

Das Modell beinhaltet 167 Reaktionen, davon 39 photolytische, mit 48 verschiedenen Gasen, die in 9 Familien zusammengefasst sind. Es berechnet mit Hilfe einer Eingabedatei der Trajektorie den minimalen Zeitschritt der Modellierung und daraus Zwischenpunkte mit geographischen Koordinaten sowie der lokalen Zeit, dem Sonnenzenitwinkel, dem Druck und der Temperatur in diesen Koordinaten. Die exakte Funktionsweise ist von Ruhnke und Röth [1995] beschrieben.

Tabelle 7.1: Wichtige thermische Reaktionen im Chemie-Box-Modell.

Reaktion	Ratenkoeffizient (cm Molekül ⁻¹ s ⁻¹)
$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	$3 * 10^{-12}$
$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$	$1.2 * 10^{-13}$
$NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$	$5.6 * 10^{-12}$
$NO_2 + OH + M \rightarrow HNO_3 + M$	$2.4 * 10^{-30}$
$HNO_3 + OH \rightarrow NO_3 + H_2O$	$2.4 * 10^{-14}$
$NO_2 + HO_2 + M \rightarrow HO_2NO_2 + M$	$1.8 * 10^{-31}$
$HO_2NO_2 + OH \rightarrow NO_2 + O_2 + H_2O$	$1.3 * 10^{-12}$
$NO_2 + NO_3 + M \rightarrow N_2O_5 + M$	$2.2 * 10^{-30}$
$N_2O_5 + M \rightarrow NO_2 + NO_3 + M$	$3 * 10^{-27}$
$ClO + NO_2 + M \rightarrow ClONO_2 + M$	$1.8 * 10^{-31}$

Tabelle 7.2: Wichtige photolytische Reaktionen im Chemie-Box-Modell.

Photolysereaktionen	Photolysefrequenzen (s ⁻¹)	
	31 km Höhe	14 km Höhe
$NO + h\nu \rightarrow O + N$	$1.99 * 10^{-7}$	$2.38 * 10^{-10}$
$NO_2 + h\nu \rightarrow O + NO$	$1.88 * 10^{-2}$	$2.04 * 10^{-2}$
$NO_3 + h\nu \rightarrow O_2 + NO$	$4.81 * 10^{-2}$	$5.08 * 10^{-2}$
$NO_3 + h\nu \rightarrow O + NO_2$	$4.23 * 10^{-1}$	$4.45 * 10^{-1}$
$N_2O_5 + h\nu \rightarrow NO_2 + NO_3$	$7.82 * 10^{-5}$	$3.93 * 10^{-5}$
$HNO_3 + h\nu \rightarrow OH + NO_2$	$1.91 * 10^{-5}$	$1.34 * 10^{-6}$
$HO_2NO_2 + h\nu \rightarrow HO_2 + NO_2$	$2.14 * 10^{-5}$	$1.15 * 10^{-5}$
$ClONO_2 + h\nu \rightarrow NO_3 + Cl$	$1.18 * 10^{-4}$	$9.84 * 10^{-5}$
$ClONO_2 + h\nu \rightarrow NO_2 + O + Cl$	$1.31 * 10^{-5}$	$1.09 * 10^{-5}$

Die für diese Arbeit wichtigsten Reaktionen des Chemiemodells sind in den Tabellen 7.1 und 7.2 dargestellt. Die thermischen Ratenkoeffizienten sind aus [Sander et al., 2003] entnommene Werte. Die Photolysefrequenzen sind höhenabhängig, weil durch höher gelegene Atmosphärenschichten der aktinische Fluß und somit die Quantenausbeute modifiziert wird. Die in Tabelle 7.2 angegebenen Werte der Photolyseko-

effizienten wurden von R. Ruhnke [pers. Mitteilungen, 2005] unter Annahme einer Standardatmosphäre berechnet. Das darin verwendete klimatologische Ozonprofil ist über die Säule eines Ozonprofils aus dem MIPAS-B Flug Nummer 13 normiert.

Eine Diagnosedatei erleichtert die Analyse der Modellläufe. Zu festzulegenden Zeitpunkten kann man für jedes Gas die Produktions- und Destruktionsreaktionen inklusive ihrem relativen Anteil an der gesamten Produktion oder Destruktion eines Gases darstellen lassen. Als Analysezeitpunkte sind einige Termine kurz vor und kurz nach Sonnenaufgang am Tag der Messung gewählt. So kann deutlich zwischen Tages- und Nachtchemie und zwischen wichtigen und weniger wichtigen Reaktionen des Modells unterschieden werden.

Kapitel 8

Ergebnisse Flug 10

In diesem Kapitel werden Ergebnisse der Messungen des MIPAS-Ballon-Fluges Nr. 10 gezeigt. Der Flug fand am 12. Februar 2002 zwischen 12 Uhr und 16 Uhr mit Start in Kiruna (Nordschweden) statt.

Vorher soll noch auf die charakteristischen Eigenschaften des arktischen Polarwirbels im Winter 2001/2002 und auf die speziellen Eigenheiten der Messgeometrien während dieses Fluges eingegangen werden.

8.1 Der stratosphärische Nordwinter 2001/2002

Der stratosphärische Nordwinter 2001/02 zählt im langjährigen Vergleich zu den wärmeren Wintern [Goutail et al., 2004]. Der Verlauf der minimalen Temperaturen wird oft als erstes Kriterium für die Bildung von polaren stratosphärischen Wolken (PSCs¹) benutzt. Die minimalen Temperaturen über den arktischen Winter 2001/02 hinweg sind in Abbildung 8.1 für zwei verschiedene Höhen in 50 hPa und 30 hPa dargestellt. Darin ist deutlich zu erkennen, dass nur zu Beginn des Winters für kurze Zeit ausreichend niedrige Temperaturen zur Formation von PSCs erreicht wurden. Aus diesem Grund sind die Goutail et al. [2004] modellierten Ozonabbauraten über den gesamten Winter hinweg mit ca. 10% sehr gering.

¹polar stratospheric Clouds, polare stratosphärische Wolken, siehe Kapitel 2.3

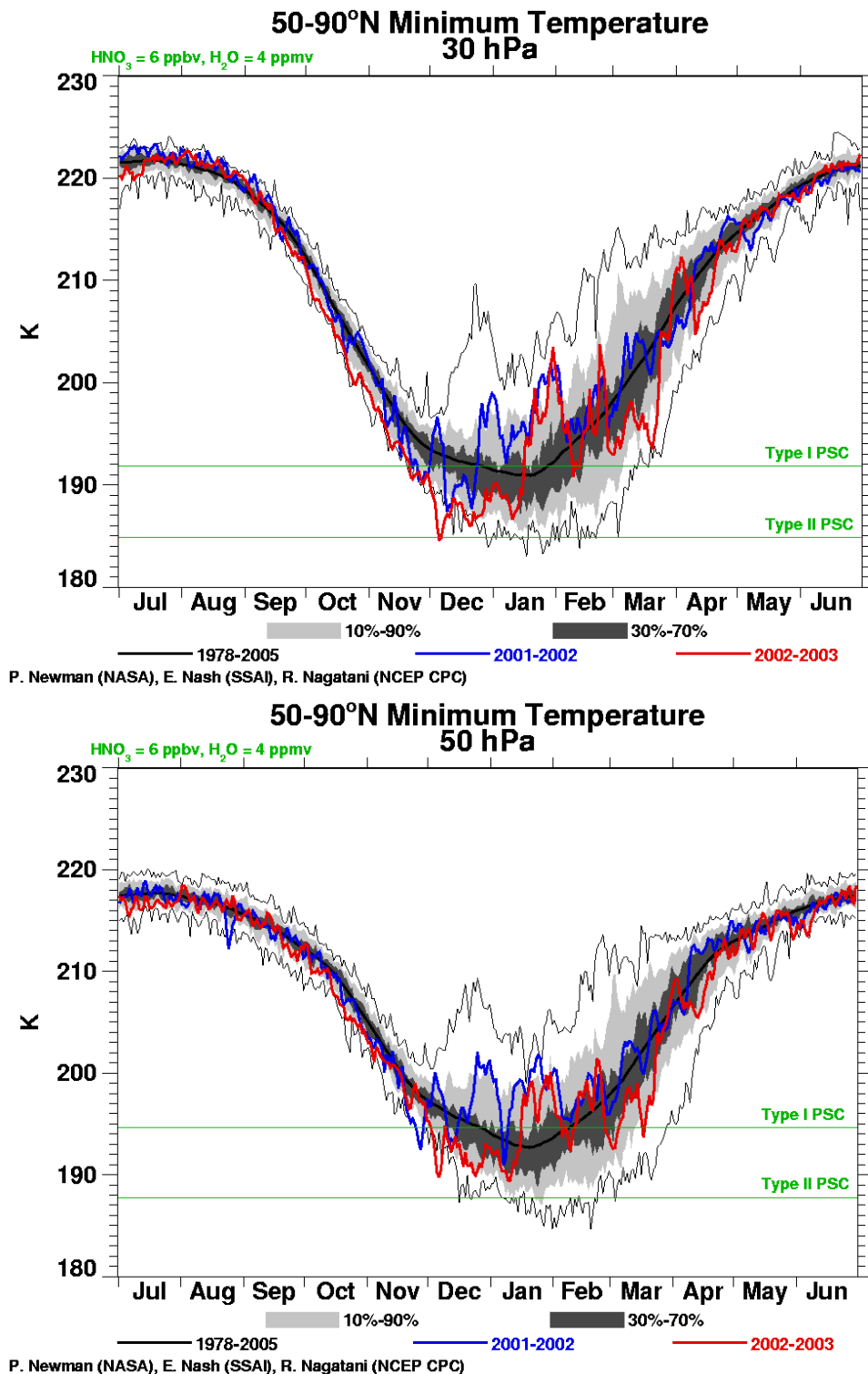


Abbildung 8.1: Der Verlauf der minimalen Temperatur in den Nordpolarwintern 2001/02 (blau) und 2002/03 (rot) in 30 hPa (oben) und 50 hPa (unten). Diese Druckniveaus entsprechen ungefähr 20 km bzw. 23 km. Als schwarze Linien sind der mittlere Temperaturverlauf von 1978 bis 2005 und mit grünen Linien die Temperaturen dargestellt, die zur Bildung von PSCs unterschritten werden müssen. Die grauen Flächen geben die Schwankungsbreite wieder [NASA - Goddard Space Flight Center, 2005].

8.1.1 Der Polarwirbel zum Messzeitpunkt

Zum Zeitpunkt der Messung am 12. Februar 2002 lag der arktische Polarwirbel, der in Abbildung 8.2 an den hohen Werten der potentiellen Vorticity zu erkennen ist, nördöstlich von Schweden über dem russischen Polarmeer und über nördlichen Teilen Russlands und Sibiriens.

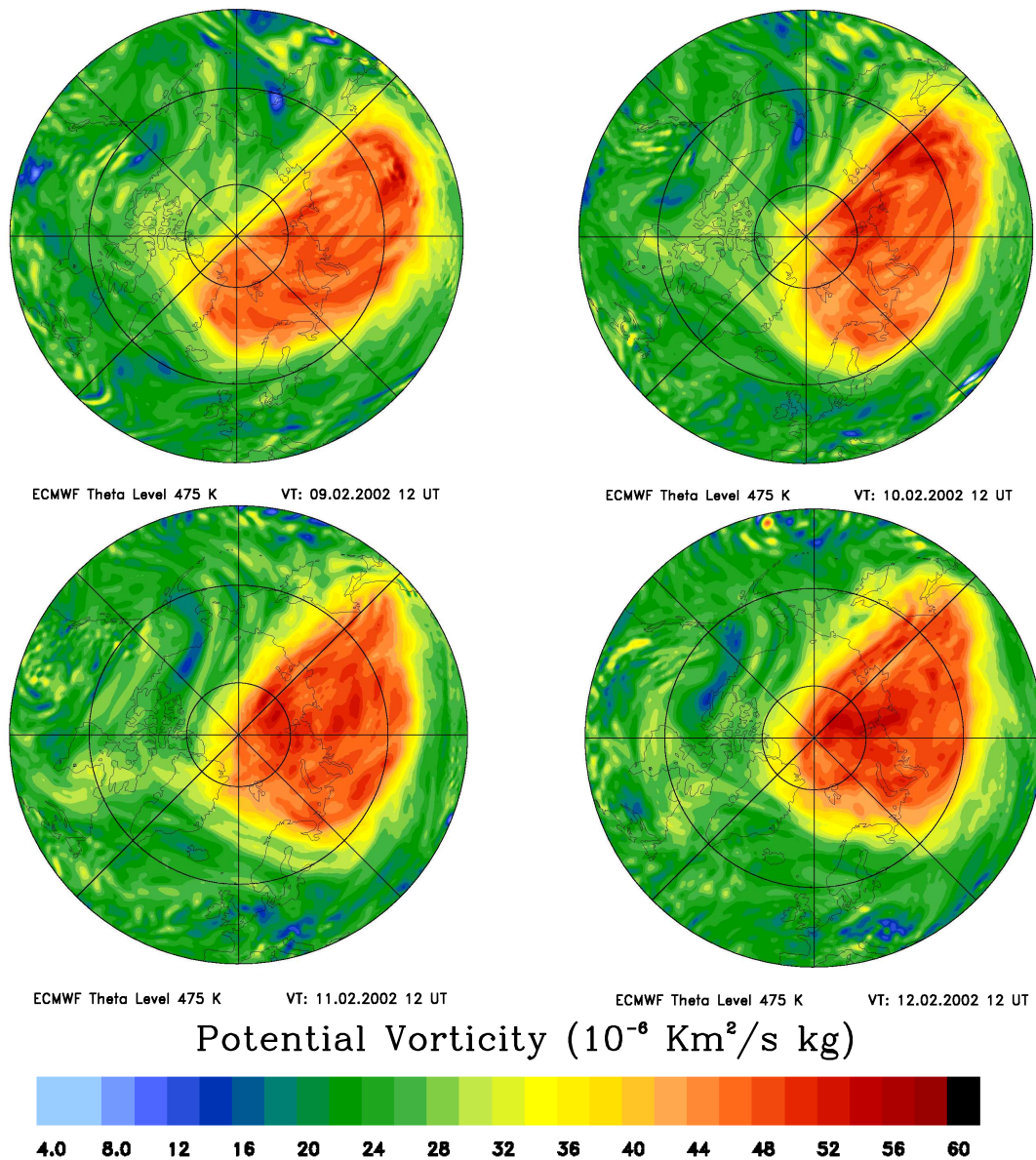


Abbildung 8.2: Die Verteilung der potentiellen Vorticity in einer Höhe von 475 K drei Tage vor und am Tag des MIPAS-B Fluges Nr. 10 [Dörnbrack, pers. Mitteilungen, 2003].

Die Lage des Wirbels zeigt, dass die Messungen in Nordschweden am Wirbelrand stattfanden. Der Vergleich der Lage der Trajektorien, die von den Tangentenpunkten der Messungen aus rückwärts gerechnet wurden, mit der jeweiligen Lage des

Polarwirbels, zeigt, dass sich die gemessenen Luftpakete im Zeitraum von mindestens zehn Tagen im Wirbelrandbereich befanden. Genauere Ergebnisse zur Lage der Messpunkte relativ zum Polarwirbelrand werden in Abschnitt 8.2.1 gezeigt. In einer detaillierten Darstellung ist in Abbildung 8.3 die Höhenabhängigkeit der PV-Verteilung zu sehen. Hierin sind auch einzelne Filamente in den PV-Feldern der tieferen Niveaus zu erkennen, die Mischungsprozesse über den Polarwirbelrand vermuten lassen. Die Verteilung der potentiellen Vorticity in 380 K zeigt die für geringe Höhen typische weniger kompakte Form des Polarwirbels.

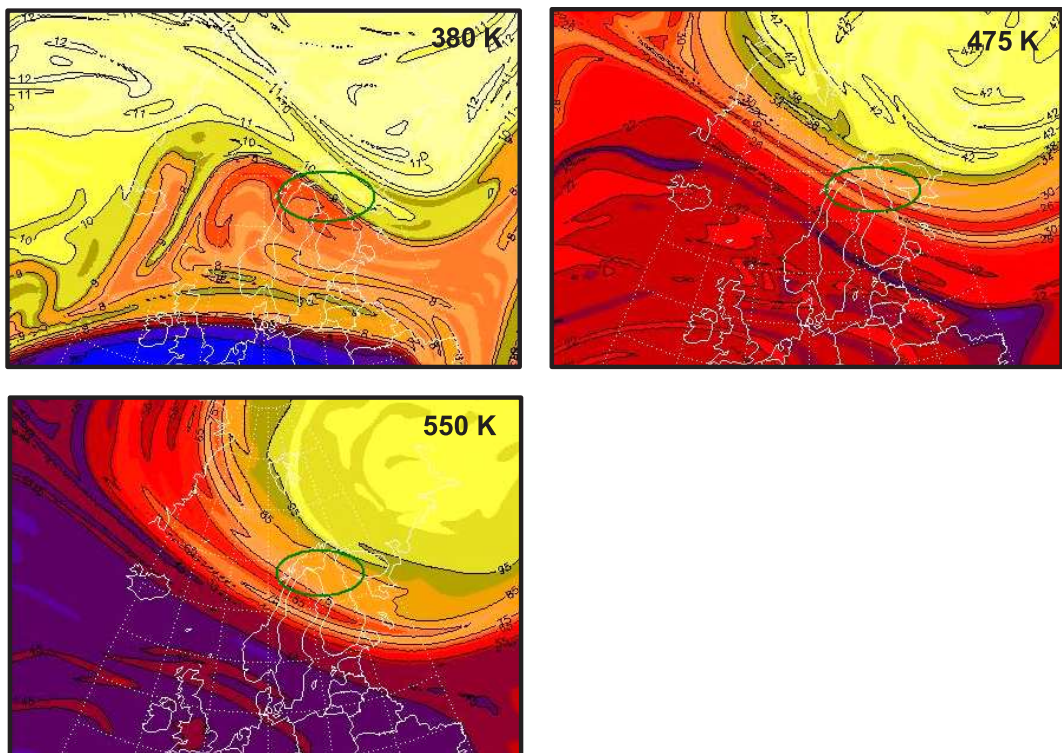


Abbildung 8.3: Die Verteilung der potentiellen Vorticity PV über Nordeuropa in 380 K, 475 K und 550 K am 12. Februar 2002, 12:00 UTC. Die Region, in der gemessen wurde ist mit einem grünem Oval markiert. Die Farbskalen der verschiedenen Höhen variieren; gelbe Farben bedeuten große Werte der PV, blaue Farbtöne geringere.

8.1.2 Besonderheiten des Messschemas von Flug 10

Der zehnte Flug des MIPAS-B2-Instrumentes startete am 12. Februar 2002 zur Mittagszeit in Kiruna, erreichte die Flughöhe von etwas mehr als 31 km um 13:36 UTC und endete um 15:54 UTC. Die Messungen während des Fluges bestehen aus vier

Sequenzen, wie in Abbildung 8.4 zu erkennen ist. Die Tangentenpunkte der durchgeführten Messungen sind darin als Kreuzsymbole, die Flugtrajektorie des Ballons während der Messungen als Linien eingetragen. Verschiedene Sequenzen sind unterschiedlich gefärbt.

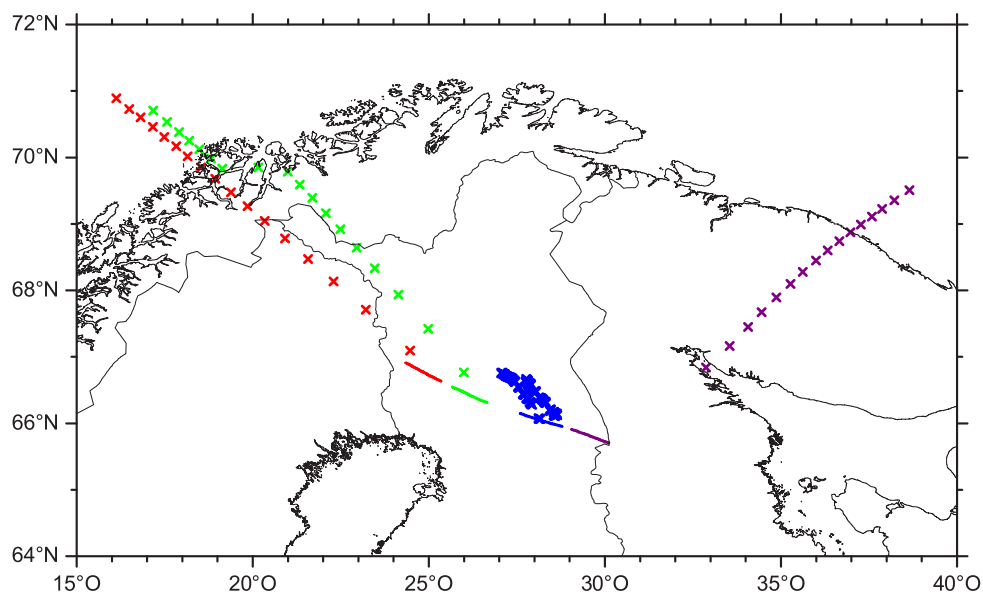


Abbildung 8.4: Das Messschema des Fluges 10 am 12. Februar 2002, dargestellt sind die Tangentenpunkte der Messungen und der Flugfad. Details siehe Text.

Zu Beginn des Fluges wurden vor Sonnenuntergang zwei Limb-Sequenzen gemessen, im Diagramm rot und grün markiert, nach Sonnenuntergang eine weitere, die violett eingetragen ist. Die blau dargestellte Sequenz wurde über den Sonnenuntergang hinweg gemessen und wird im weiteren Sonnenuntergangssequenz genannt. Neben dieser Sequenz wurden für diese Arbeit die erste und vierte Sequenz (rot und violett) ausgewertet, die Tag- bzw. Nachtsequenz genannt werden. Bei der Nachtsequenz fehlen die obersten Tangentenhöhen sowie die Aufwärtsblickrichtung. Da der Flug aus logistischen Gründen vorzeitig abgebrochen werden mußte, befindet sich die oberste gemessene Höhe der Nachtsequenz bei 28,5 km.

Um über den Sonnenuntergang hinweg die Änderungen der Mischungsverhältnisse mit möglichst hoher zeitlicher Auflösung zu messen, wurde hier keine Limb-Sequenz mit einer großen Zahl koaddierter Spektren gemessen sondern der Blickwinkel auf eine Elevation eingestellt, um viele Spektren mit einer festen Tangentenpunkthöhe von 31,3 km zu erhalten. Da der Ballon während der Messungen an Höhe verlör

wurde diese Höhe im Verlauf der Sequenz auf 31,0 km abgesenkt. Deshalb liegen alle Tangentenpunkte der Sonnenuntergangssequenz sehr nahe an der Flugtrajektorie. Diese Geometrie wurde so gewählt, weil NO_2 , dessen Mischungsverhältnisse sich über den Sonnenuntergang hinweg am stärksten ändern, erst oberhalb etwa 28 km größere Mischungsverhältnisse mit einem Maximum über der Flughöhe besitzt.

Der Vorteil der dadurch erhaltenen großen Zahl an Spektren mit sehr guter zeitlicher Auflösung wird relativiert durch zwei Nachteile. Einerseits ist das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis der Einzelspektren im Vergleich zu koaddierten Spektren schlechter. Andererseits erhält man mit nur einer Tangentenpunktshöhe keine Höhenabhängigkeit, die das Erstellen eines Höhenprofils erst ermöglicht.

Bei der Horizontsondierung und Messung von sonnenstandsabhängigen Parametern ist ferner zu beachten, dass beide Teile des Sehstrahls, vor und hinter dem Tangentenpunkt, in gleichen Höhen von der Sonne beschienen werden, da beide Anteile im gemessenen Spektrum nicht voneinander getrennt werden können. Aus diesem Grund wurden die Azimutrichtungen der Messungen während der Sonnenuntergangssequenz senkrecht zur Richtung der untergehenden Sonne gewählt. So ist gewährleistet, dass der Sonnenuntergang an beiden Teilen des Sehstrahls immer in der selben Höhe stattfindet.

8.2 Tag- und Nachtsequenz

Hier wird zunächst auf die Ergebnisse der Tag- und Nachtsequenz eingegangen, die im üblichen Horizontsondierungsverfahren gemessen wurden. Der Vergleich der Ergebnisse beider Spektren ist sehr interessant, weil beide Messungen mit unterschiedlicher Ausrichtung zum Polarwirbelrand stattfanden. Die Tagsequenz war parallel zum Wirbelrand entgegen der Strömungsrichtung orientiert, die Nachtsequenz senkrecht zum Wirbelrand in Richtung Wirbelzentrum.

8.2.1 N_2O und CH_4

Die Mischungsverhältnisse von Tracern wie N_2O und CH_4 werden im wesentlichen von dynamischen Effekten beeinflusst, chemische Effekte sind aufgrund der langen Lebensdauern dieser Gase in der unteren Stratosphäre vernachlässigbar. Die durch die Dynamik aufgeprägte Luftmassencharakteristik, die zwischen Tag- und Nachtsequenz unterschiedlich ist, fällt bei der Korrelation beider Gase zueinander weg, da die Mischungsverhältnisse beider Gase einer Sequenz in gleichem Maße vom Absinken der Luftmassen betroffen sind. Die Korrelation ist also unabhängig davon, wie stark die Absinkbewegung gewesen ist und somit nicht abhängig vom Ort in Relation zum Polarwirbelrand.

Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 8.5 deutlich daran zu erkennen, dass die Korrelationen von N_2O zu CH_4 beider Sequenzen gut mit den Standardkorrelationen ([Engel et al., 1996], [Michelsen et al., 1998]) übereinstimmen. Beide Standard-

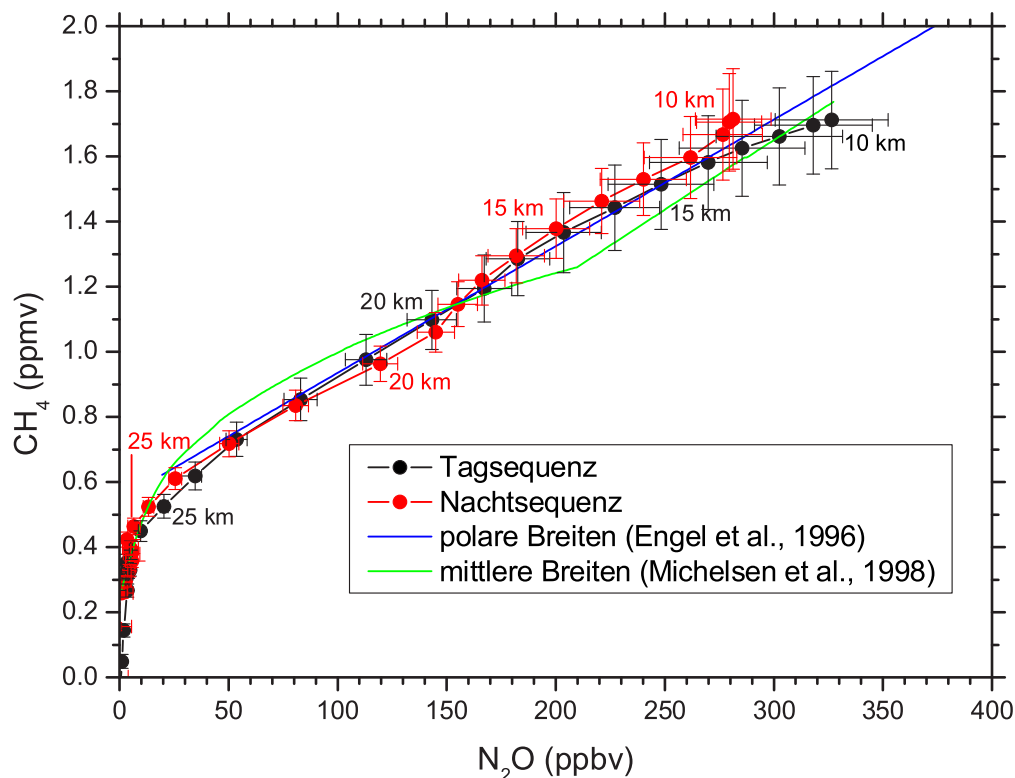


Abbildung 8.5: N_2O - CH_4 -Korrelation von Flug 10 am 12. Februar 2002 und Standardkorrelationen nach Engel et al. [1996] und Michelsen et al. [1998]. Die eingetragenen Höhen zeigen das unterschiedlich starke Absinken der Luftmassen beider Sequenzen.

korrelationen sind jeweils entsprechend ihres troposphärischen Trendes an das Jahr 2002 angepasst. Das Absinken am Rande des arktischen Polarwirbels, von dem die Nachtsequenz vor allem in unteren Höhen betroffen ist, ist hierin lediglich am Höhenversatz beider Korrelationen anhand der im Diagramm mit eingetragenen Höhen ersichtlich.

Die oben bereits angesprochene Luftmassencharakteristik aufgrund der unterschiedlichen Lage zum Polarwirbelrand wurde mit Hilfe der berechneten Rückwärtstrajektorien genauer untersucht. Die entlang der Trajektorien vorliegenden Werte der potentiellen Vorticity (PV) wurden mit der PV verglichen, die mit der Methode nach Nash et al. [1996] als Wirbelrandwert erhalten wurde. Bei diesem Verfahren wird das gesamte PV-Feld nach dem stärksten Gradienten der PV untersucht und der dort existierende Wert der PV als Wirbelrandwert definiert. Somit erkennt man beim Vergleich beider PV-Werte, ob sich das Luftpaket zum jeweiligen Zeitpunkt innerhalb oder ausserhalb des Polarwirbels befand.

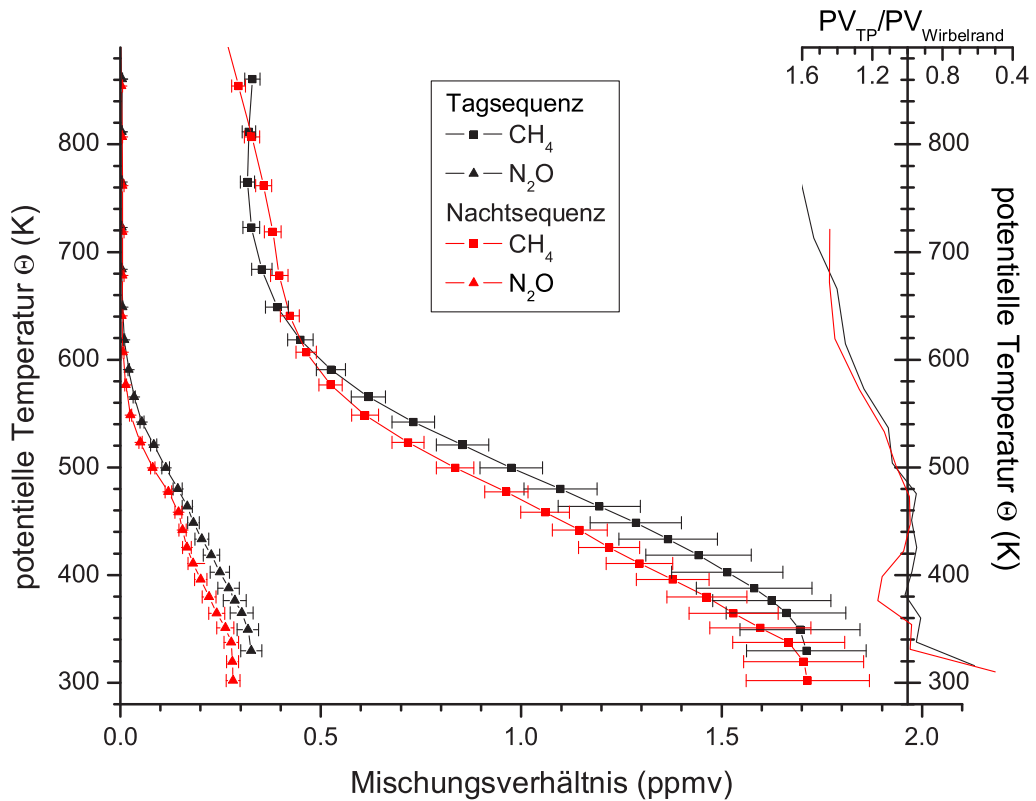


Abbildung 8.6: Darstellung von N_2O und CH_4 über Theta (links) sowie die Relationen der potentiellen Vorticity (PV) am Tangentenpunkt zur PV am Wirbelrand (rechts).

Im gesamten Zeitraum von zehn Tagen, während dem die Rückwärtstrajektorien vorliegen, zeigt dieser Vergleich keine deutlichen zeitlichen Änderungen. Aus diesem Grund sind im rechten Teil von Abbildung 8.6 lediglich die Verhältnisse der PV-Werte am Messtag als Relation zueinander gezeigt. Unterhalb der Tropopause (340 K, \approx 9 km) ist das Nash-Verfahren nicht anwendbar. Oberhalb wird deutlich, dass die Tagsequenz (schwarz) bis in einer Höhe von 480 K (\approx 16 km) sich mit 90-95% des Wirbelrandwertes im Randbereich des Polarwirbels befand. Die Nachtsequenz (rot) zeigt hier deutlich, dass sie sich auch in niedrigen Höhen im wesentlichen im Polarwirbel befand. Neben den Relationen mit Werten bis zu 117% zeigen nur sehr kleine Höhenbereiche Werte um oder leicht unter 100%. Oberhalb von 480 K (\approx 16 km) befinden sich beide Sequenzen immer deutlicher im arktischen Polarwirbel. Dass die Verhältnisse der PVs hier nahezu parallel verlaufen widerspricht nicht der vorhergehenden Aussage, dass sich die Nachtsequenz weiter im Polarwirbel befindet, weil der Gradient der PV beiderseits des Wirbelrandes gering ist und sich die äquivalenten Breiten der Tangentenpunkte in größeren Höhen mehr und mehr

annähern.

Im selben Diagramm (8.6) sind auch N_2O und CH_4 in Abhängigkeit von der potentiellen Temperatur θ dargestellt. Die Verwendung der potentiellen Temperatur θ als Vertikalkoordinate hat den Vorteil, dass Einflüsse durch adiabatische Hebung- oder Absinkbewegungen nicht sichtbar sind. Diabatische Prozesse, die seit einem hypothetischen Trennen der Luftpakete beide Sequenzen beeinflusst haben können, sind beim Vergleich der Profile der Tag- und Nachtsequenz zu erkennen. Im wesentlichen ist dies die diabatische Auskühlung des arktischen Polarwirbels während der Polarnacht.

8.2.2 Temperatur

In Diagramm 8.7 sind die berechneten Temperaturprofile der Tag- und Nachtsequenz und als Vergleich Temperaturprofile, die aus dem ECMWF-Temperatur-Feld auf die Tangentenpunktskoordinaten interpoliert sind, dargestellt. Hierin ist die thermische Tropopause deutlich in 9 km Höhe zu erkennen und unterschiedlich gute Übereinstimmungen zwischen den gemessenen und den interpolierten Profilen sind auffällig.

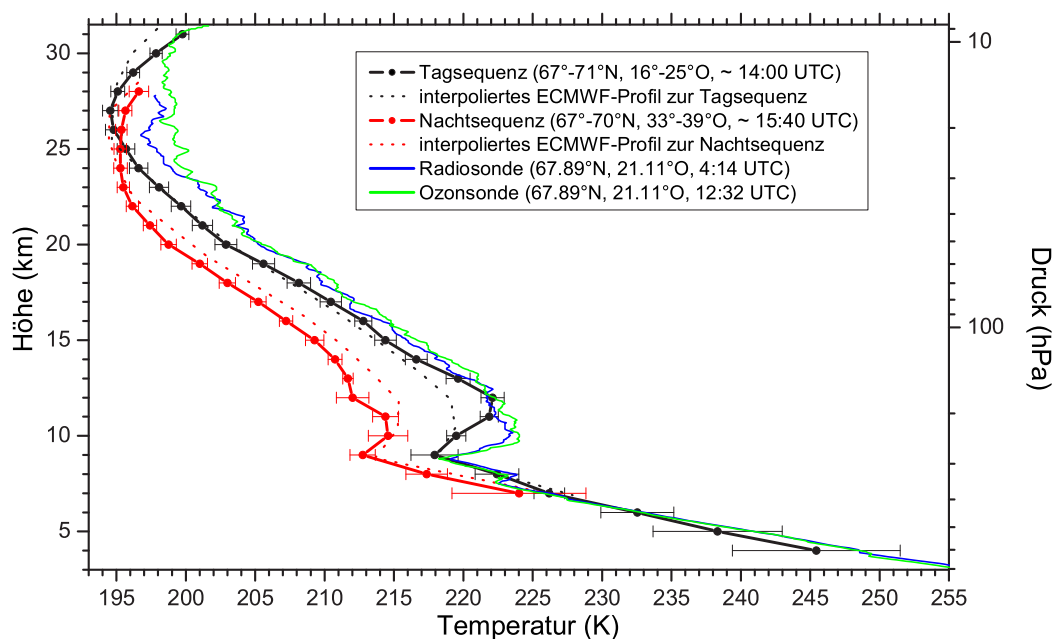


Abbildung 8.7: Temperaturprofile des Fluges 10 inklusive ECMWF- und Sondenprofile.

Die Tangentenpunkte der Tagmessung lagen parallel zum Wirbelrand, also entlang äquivalenter Breiten. Die berechneten Temperaturen der Tagmessung zeigen sehr

gute Übereinstimmung mit dem interpolierten ECMWF-Profil und mit den Temperaturen aus Aufstiegen einer Radio- und einer Ozonsonde. Diese sind in der Nähe von Kiruna gestartet und einer ähnlichen äquivalenten Breite zuzuordnen. Weil die Sonden durch die Windrichtungen parallel zum Polarwirbelrand in ähnlichen äquivalenten Breiten verbleiben, ist ihre Abdrift vernachlässigbar und ihre Ergebnisse sind über den gesamten Höhenbereich als Vergleich nutzbar.

Dies gilt nicht für die Nachtmessung, weil die Tangentenpunkte unterschiedlich weit vom Polarwirbelrand entfernt liegen. Sie sind verschiedenen äquivalenten Breiten zuzuordnen. Aus diesem Grund ist, bei zu geringer räumlicher Variabilität im ECMWF-Feld, mit größeren Unterschieden beim Vergleich des gemessenen Nachtprofils mit dem hierfür interpolierten Profil zu rechnen. Während die Tropopause sehr gut getroffen wird, erscheint das ECMWF-Profil zwischen 11 km und 22 km um 1-2 K zu warm. Ein Grund für diese systematische Differenz konnte nicht gefunden werden.

8.2.3 NO_y

Im folgenden werden für beide Sequenzen die Ergebnisse der einzelnen NO_y -Spezies in Form von Profilen und als Anteile am gesamten NO_y vorgestellt.

Wichtig ist zu erwähnen, dass sich hier Gesamt-mischungsverhältnis von NO_y nur aus der Summe der Mischungsverhältnisse der Gase NO_2 , HNO_3 , $ClONO_2$, N_2O_5 ² und HO_2NO_2 zusammensetzt. NO_3 , HNO_2 , $BrONO_2$ und $ClNO_2$ sind mit MIPAS nicht auswertbar und tragen zur NO_y -Gesamtkonzentration nur wenig bei. Die Auswertung von NO , bei dem die Annahme des lokalen thermodynamischen Gleichgewichtes nicht mehr gemacht werden darf, wurde nur für die Tagsequenz durchgeführt, da bei Nacht kein relevantes NO vorhanden ist. Diese Rechnungen zeigten die Schwierigkeit der Trennung des vom stratosphärischen NO emittierten Anteils des Spektrums von dem aus der Thermosphäre stammenden Anteil. Das unsichere NO -Profil wird hier deshalb nicht dargestellt und auf die Auswertung der Nachtsequenz bezüglich NO kann verzichtet werden. Die geringen nächtlichen NO -Mischungsverhältnisse und hier fehlende aufwärts gemessene Spektren würden diese Auswertung zusätzlich erschweren.

Die Profile der NO_y -Spezies sind zusammen mit dem NO_y -Profil in Abbildung 8.8 dargestellt. In Teil A sind NO_2 und das wichtigste Reservoirgas HNO_3 , die die größten Beiträge an NO_y besitzen, sowie NO_y selbst dargestellt, in Teil B die Reservoirgase mit geringeren Anteilen am Gesamt- NO_y . Neben den oben angesprochenen Gasen beinhalten die hier dargestellte Summen aller NO_y -Verbindungen nicht das schwer auswertbare Gas NO .

Die Profile der Nachtsequenz sind in Abbildung 8.9 bis 31 km dargestellt, obwohl diese Sequenz mit der obersten Tangentenpunktshöhe in 28,5 km unvollständig ist. Die Darstellung ist damit begründbar, dass alle gemessenen Spektren mit tieferen

²Aufgrund der zwei Stickstoffatome pro Molekül ist N_2O_5 doppelt gewichtet

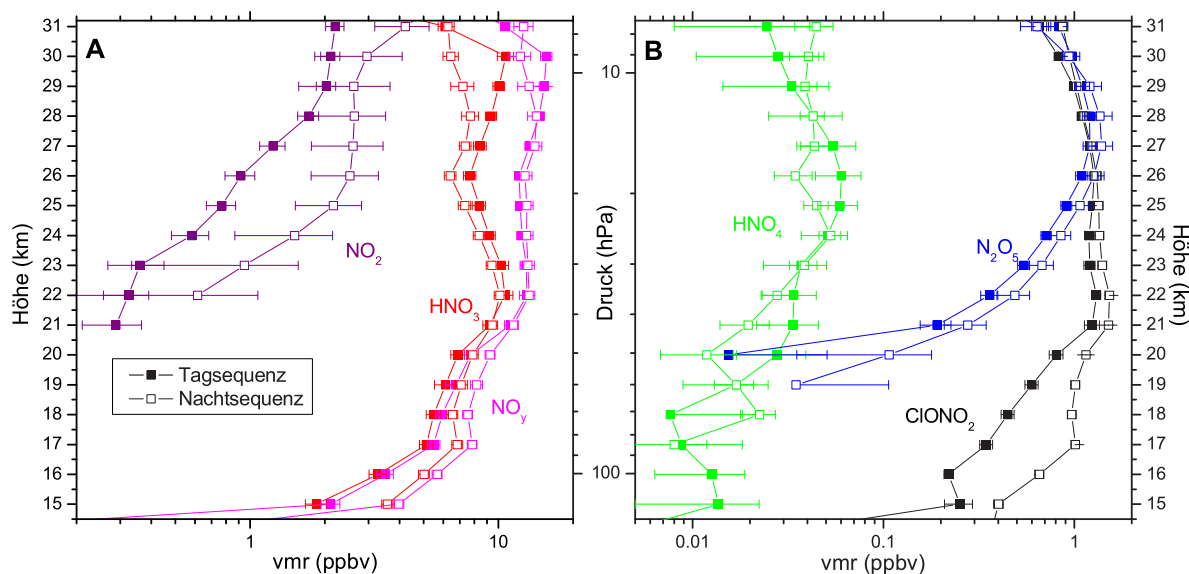


Abbildung 8.8: Ergebnisprofile der ausgewerteten NO_y -Gase sowie das daraus resultierende Gesamt- NO_y .

Tangentenpunkten durch diesen Höhenbereich verlaufen und deshalb Signalanteile daraus besitzen. Die Höhenauflösung ist dort allerdings reduziert.

Beim Vergleich der Profile von Tag- und Nachtsequenz wird deutlich, dass NO_2 den markantesten Tagesgang besitzt, da innerhalb der Zeit von weniger als zwei Stunden ein markanter Unterschied zwischen beiden Sequenzen zu erkennen ist. Die Nachtmessung zeigt in einigen Höhen fast dreifache Mischungsverhältnisse durch die tageszeitliche Photolyse von NO_2 zu NO und die anschließende nächtliche Rückbildung. Messungen von Salawitch [1994] in 38° nördlicher Breite und 19 km Höhe zeigen lediglich einen Zuwachsfaktor knapp über zwei beim Sonnenuntergang. Der Unterschied der NO_2 -Profile in Höhen von unter 25 km ist nur in geringem Maße durch einen chemischen Tagesgang verursacht, ursächlich sind hier die größeren NO_y -Gesamtgehalte der weiter im Polarwirbel liegenden Nachtsequenz verursacht durch das Absinken der Luftmassen. Am deutlichsten sind die unterschiedlichen Luftmassen anhand der $ClONO_2$ -Profile zu erkennen.

HNO_3 besitzt bei beiden Sequenzen ein ungewöhnlich breites Maximum, ansatzweise sogar ein kleines Nebenmaximum. Dies führt zu einem sehr hohen NO_y in größeren Höhen. Eine Denitrifizierung ist in den Profilen des gesamten NO_y nicht zu sehen.

Alle anderen Unterschiede zwischen Tag- und Nachtsequenz in Abbildung 8.8 liegen im Bereich der Fehlerbalken oder haben ihre Ursache in der unterschiedlichen Luftmasse. Die deutlich größeren Mischungsverhältnisse von $ClONO_2$ in der Nachtmessung unterhalb von 20 km liegen an der großen lokalen Variabilität von $ClONO_2$ am Polarwirbelrand. In diesen Höhen ist kein nennenswerter photolytischer Tagesgang

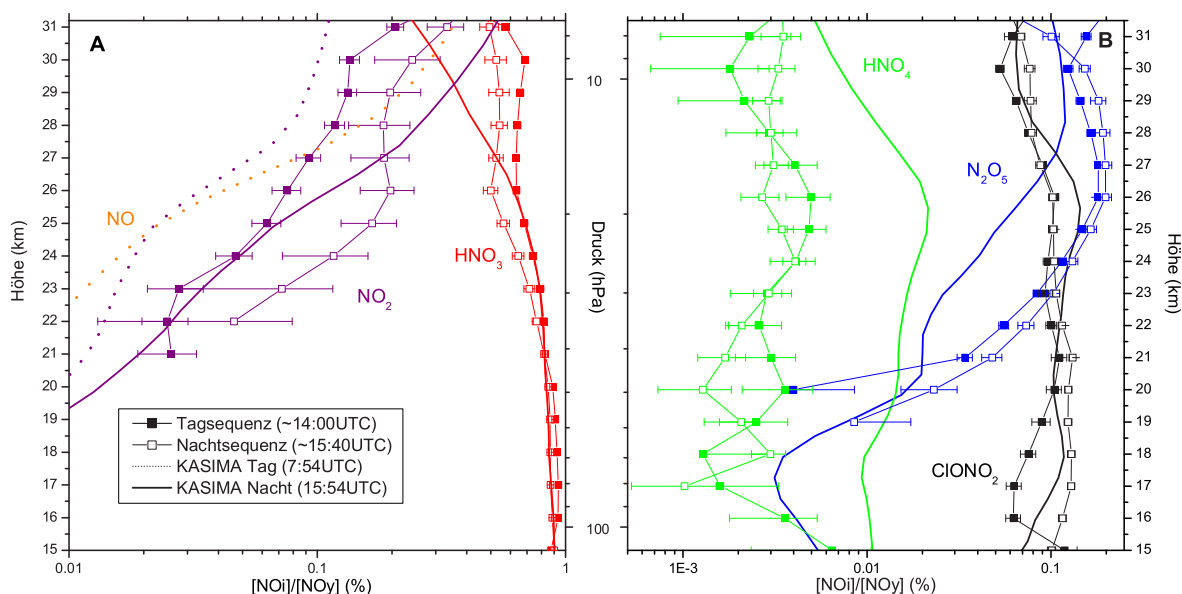


Abbildung 8.9: Darstellung der NO_y -Spezies als Anteile vom gesamten NO_y . Die Summen von NO_y sind jeweils inklusive des vom Chemie-Modell KASIMA gelieferten NO berechnet. Die Profile von KASIMA stammen von einem Gitterpunkt nahe Kiruna.

zu erwarten. Diese Unterschiede in den $ClONO_2$ -Mischungsverhältnissen resultieren aus einer Chloraktivierung innerhalb des Polarwirbels im Laufe des Winters. Das bei Sonneneinstrahlung aus Cl_2 freiwerdende Cl kann sich am Polarwirbelrand, der in der Regel nach dem Winter zuerst vom Sonnenlicht getroffen wird, über ClO mit NO_2 zu $ClONO_2$ verbinden.

Die systematisch leicht erhöhten Nachtwerte von N_2O_5 könnten die beginnende nächtliche Bildung von N_2O_5 zeigen, liegen aber im Bereich der Fehlerbalken.

In Abbildung 8.9A & B sind die oben gezeigten NO_y -Spezies in Relation zum gesamten NO_y dargestellt. Zum Vergleich sind Profile aus dem Chemie-Transport-Modell KASIMA [Kouker et al., 1999] in Relation zum Modell- NO_y gezeigt. Dieses Verfahren verhindert Einflüsse durch verschiedene Gesamt- NO_y -Mischungsverhältnisse und ermöglicht bessere Vergleiche der NO_y -Partitionierung zwischen Messung und Modell. Für die Gase NO und NO_2 sind aufgrund ihres starken Tagesganges ein Tag- und ein Nachtprofil eingezeichnet, wobei das Nacht-KASIMA- NO -Profil mit Anteilen geringer als 0,1% am gesamten NO_y außerhalb des dargestellten Bereichs liegt.

Während in Abbildung 8.9 die Modell- und Messergebnisse von $ClONO_2$ und von HNO_3 unterhalb von 27 km Höhe sehr gut übereinstimmen, werden bei HO_2NO_2 und N_2O_5 deutliche Abweichungen im relativen Anteil am gesamten NO_y deutlich. Die N_2O_5 -Modellierung gilt generell als schwierig und oft führt die nicht korrekt beachtete Photolyse von HO_2NO_2 im nahen Infrarot zu deutlich erhöhten modellierten HO_2NO_2 -Mischungsverhältnissen [Evans et al., 2003]. Auch KASIMA beachtet diese Photolyse nicht.

Das gemessene HNO_3 besitzt in großen Höhen einen deutlich größeren Anteil am NO_y als das Modell liefert, was, wie oben angedeutet, den Gesamt- NO_y -Gehalt erhöht. In den obersten Höhen wird im Modell NO_2 dominant, während in den Messungen bis zur Flughöhe von 31 km Höhe HNO_3 dominiert.

8.3 Sonnenuntergangsmessungen

Bei der Sonnenuntergangssequenz ist neben der Temperatur nur NO_2 ausgewertet worden, da über den kurzen Zeitraum der Messung dieser Sequenz nur bei diesem Gas mit einer nennenswerten zeitlichen Änderung zu rechnen ist. Für die Berechnung von NO_2 wurde ein mittleres Temperaturprofil verwendet, da die berechneten Temperaturprofile aufgrund des bei der Sonnenuntergangssequenz schlechten Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses stark variieren. Diese Variationen würden sich auf alle Folgerechnungen auswirken.

Die spezielle Messanordnung bei der Sonnenuntergangssequenz mit einzelnen Spektren mit konstanter Tangentenpunktshöhe führt bei der Berechnung von Höhenprofilen zu Profilen mit einem Freiheitsgrad von etwa eins. Bei der Berechnung mit einem A-priori-Profil als Referenz wird dieser Freiheitsgrad höhenunabhängig zur Variation aller Mischungsverhältnisse benutzt, das heißt, die Form des A-priori-Profils bleibt erhalten. Deshalb sind in Abbildung 8.10 die Säulengehalte von NO_2 mit der Trapez-Methode integriert über den Höhenbereich von 31 bis 100 km im zeitlichen Verlauf gezeigt.

In solchen großen Höhen können große Fehler bei der Berechnung von Profilen entstehen, insbesondere bei oben genannter A-priori-Abhängigkeit. Ein Fehler in großen Höhen geht aufgrund der geringen Dichte jedoch nur schwach in die Säulengehalte ein und im Idealfall sollte der resultierende Säulengehalt unabhängig vom A-priori-Profil sein.

In Bild 8.10 sind die Säulengehalte von NO_2 während der Sonnenuntergangssequenz bei verschiedenen verwendeten A-priori-Profilen im Vergleich mit den Säulengehalten der Tag- und der Nachtsequenz sowie einer bodengebundenen FTIR-Messung dargestellt. Die Zeiten der Vergleichsmessungen ausserhalb des dargestellten Zeitbereichs sind zu beachten. Eingetragen sind zusätzlich die Sonnenhöhen über dem Horizont für verschiedene Höhen unter Beachtung der terrestrischen Refraktion.

Eine mögliche Abschattung durch Gebirge oder Bewölkung kann über die eingetragene Sonnenhöhe in 20 km Höhe abgeschätzt werden. Die Sonnenhöhe in einer 11 km geringeren Höhe ist ungefähr gleichzusetzen mit der Sonnenhöhe bei Abschattung bis in 11 km Höhe. Die Sonnenhöhen im Diagramm zeigen, dass trotz dieser möglichen Abschattung die Tangentenpunkte, und damit auch die gesamten Sichtlinien, zu Beginn der Messungen im Sonnenlicht lagen.

Die vor Sonnenuntergang zu erwartenden nahezu konstanten Werte der NO_2 -Säulen sind hier nicht zu erkennen. Die Advektion von NO_2 in großen Höhen, die einen

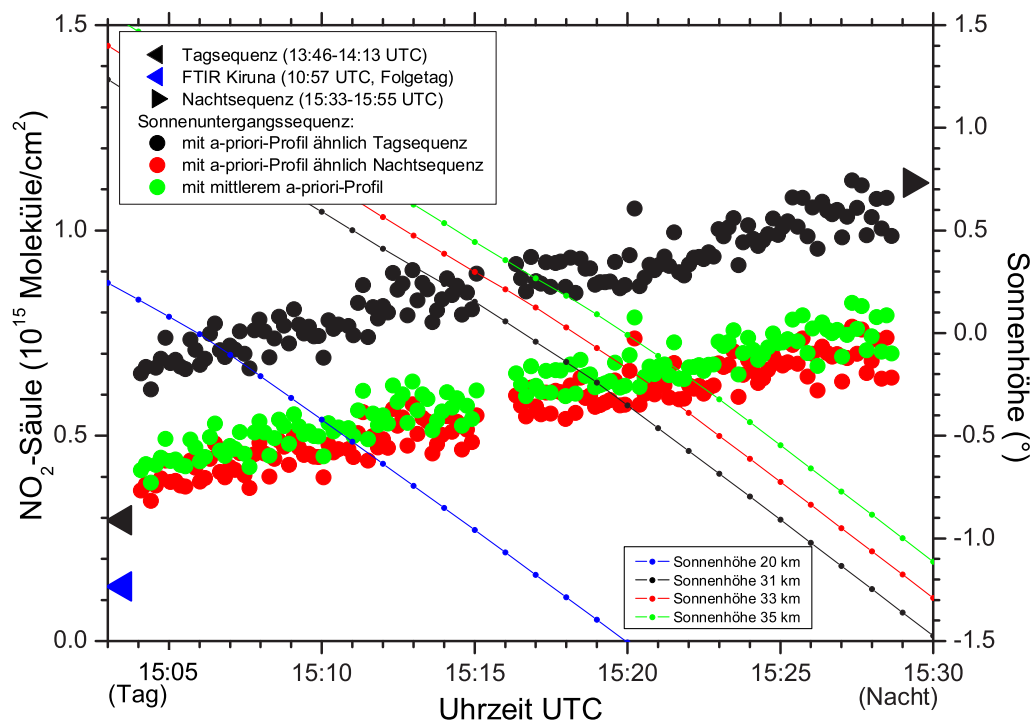


Abbildung 8.10: NO_2 -Säulengehalt zwischen 31 km und 100 km während der Messungen über den Sonnenuntergang; Säulengehalte vor und nach der Messung; Sonnenhöhe über dem Horizont.

Säulenzuwachs auch während des Tages zuliebe, ist aufgrund der geringen Luftdichten vernachlässigbar. Die zu Beginn der Messung auszuschließende Abschattung der Luftpakete durch die Troposphäre legt nahe, dass der lange Weg des Sonnenlichtes kurz vor Sonnenuntergang durch Luftschichten größerer Dichte bereits zu Veränderungen der Gleichgewichtsmischungsverhältnisse von NO und NO_2 führt. Nahezu konstante Werte der NO_2 -Säulen gegen Ende der Messungen sind nicht zu erwarten, da sich das nächtliche Gleichgewicht, das lokal etwa 30 Minuten nach Sonnenuntergang erreicht wird, in größeren Höhen erst zeitversetzt einstellt.

Die Abhängigkeit der NO_2 -Säulengehalte vom verwendeten A-priori-Profil ist offensichtlich. Das A-priori-Profil ähnlich der Tagsequenz besitzt sein maximales NO_2 -Mischungsverhältnis bei etwa 35 km. Da der Erdschatten bei untergehender Sonne von unten nach oben wandert, folgt das NO_2 -Maximum dem steigenden Erdschatten³. Im A-priori-Profil ähnlich der Nachtsequenz sind deshalb über weite Höhenbereiche größere NO_2 -Mischungsverhältnisse vorhanden. Wird das Tages-A-priori-

³Der Erdschatten wandert bei untergehender Sonne von unten nach oben, am Tag der Messung in den unteren Höhen über Kiruna mit etwa 1,2 km/min, entsprechend 50 s/km.

Profil verwendet, entstehen bei einem Freiheitsgrad von eins zu große Mischungsverhältnisse in den untersten Höhen, falls das Maximum in der Realität bereits höher liegt. Dadurch entsteht eine systematische Überschätzung der Mischungsverhältnisse der untersten Höhen, die sich deutlich in der dargestellten Gesamtsäule aufgrund der dort höheren Luftdichte niederschlägt. Da dies über den gesamten Messzeitraum der Sonnenuntergangssequenz gilt, ist zu vermuten, dass schon bei Beginn der Messung die unteren Höhen beschattet waren. Dies ist auch in Einklang mit dem oben beschriebenen konstanten Trend.

Der geringe Übereinstimmung des Säulengehaltes der bodengebundenen FTIR-Messung zu den MIPAS-Tag-Messungen hat verschiedene Ursachen. Das Messinstrument, von dem die Vergleichssäulen stammen, misst die atmosphärische Absorption von direkter Sonnenstrahlung und ist deshalb in südliche Richtungen ausgerichtet und blickt in ganz andere Luftmassen als das MIPAS-Instrument. Weitere Gründe sind in der nicht sehr guten Höhenzuordnung der Profile des bodengebundenen FTIR-Instrumentes aber auch in der sehr frühen Messzeit des Folgetages zu suchen, da im Laufe des Tages NO_x , und damit auch NO_2 , aus N_2O_5 gebildet wird.

Kapitel 9

Ergebnisse Flug 13

In diesem Kapitel soll auf die charakteristischen Eigenschaften des arktischen Polarwirbels im Winter 2002/2003 eingegangen werden. Weiter wird gezeigt, wie der MIPAS-B2 Flug Nummer 13, der am 20./21. März 2003 mit Start in Kiruna (Nordschweden) stattfand, mit Bezug auf die Entwicklung des Polarwirbels einzuschätzen ist und wie innerhalb dessen das Messschema einzuordnen ist.

Im weiteren Verlauf werden die Messergebnisse und die Ergebnisse eines Box-Modell-Laufes, der zum Vergleich mit den Messergebnissen herangezogen wird, gezeigt.

9.1 Der stratosphärische Nordwinter 2002/2003

Zu Beginn des Winters 2002/2003 lagen die Temperaturen in der Stratosphäre im Vergleich zum langjährigen Mittel recht niedrig (Abb. 8.1 in Kapitel 8.1). Die minimale Temperatur zwischen 50°N und 90°N fiel schon Mitte November unter die Grenztemperatur, die zur Bildung von PSCs erreicht werden muss. Anfang Dezember wurde sogar die Grenztemperatur zur Bildung von PSCs Typ II kurz unterschritten. Erst Mitte Januar überschritt die Minimaltemperatur nach einer Stratosphärenenerwärmung wieder die Grenztemperatur. Die Temperatur schwankte aufgrund von Polarwirbelstabilisierungen und kleineren Stratosphärenenerwärmungen im weiteren Verlauf des Winters, aber sie unterschritt abgesehen von wenigen Tagen Anfang Februar die Grenztemperatur zur Bildung von PSCs nicht mehr.

9.1.1 Der Polarwirbel zum Messzeitpunkt

Die Entwicklung des Polarwirbels in den letzten vier Tagen vor der Messung ist in Abbildung 9.1 mit Hilfe der potentiellen Vorticity in 475 K dargestellt. Auffällig ist die nicht mehr sehr kompakte Form des Wirbels und die Bildung eines Filamentes südlich und südöstlich des Polarwirbels und damit weit entfernt vom Messgebiet bei Kiruna. Der Polarwirbel lag zum Messzeitpunkt leicht vom Pol exzentrisch verschoben über dem russischen Nordmeer. Eine detailliertere Darstellung für das Messgebiet ist in Abbildung 9.2 gezeigt. In Relation zu Kiruna lag somit das Zentrum des Polarwirbels nordöstlich und der Polarwirbelrand abhängig von der Höhe mehr oder weniger im Bereich der Messungen.

Kurz vor den und während der Messungen lag in der Troposphäre über der Nordsee und Skandinavien ein Hochdruckrücken, der sich in Richtung Messgebiet verlagerte

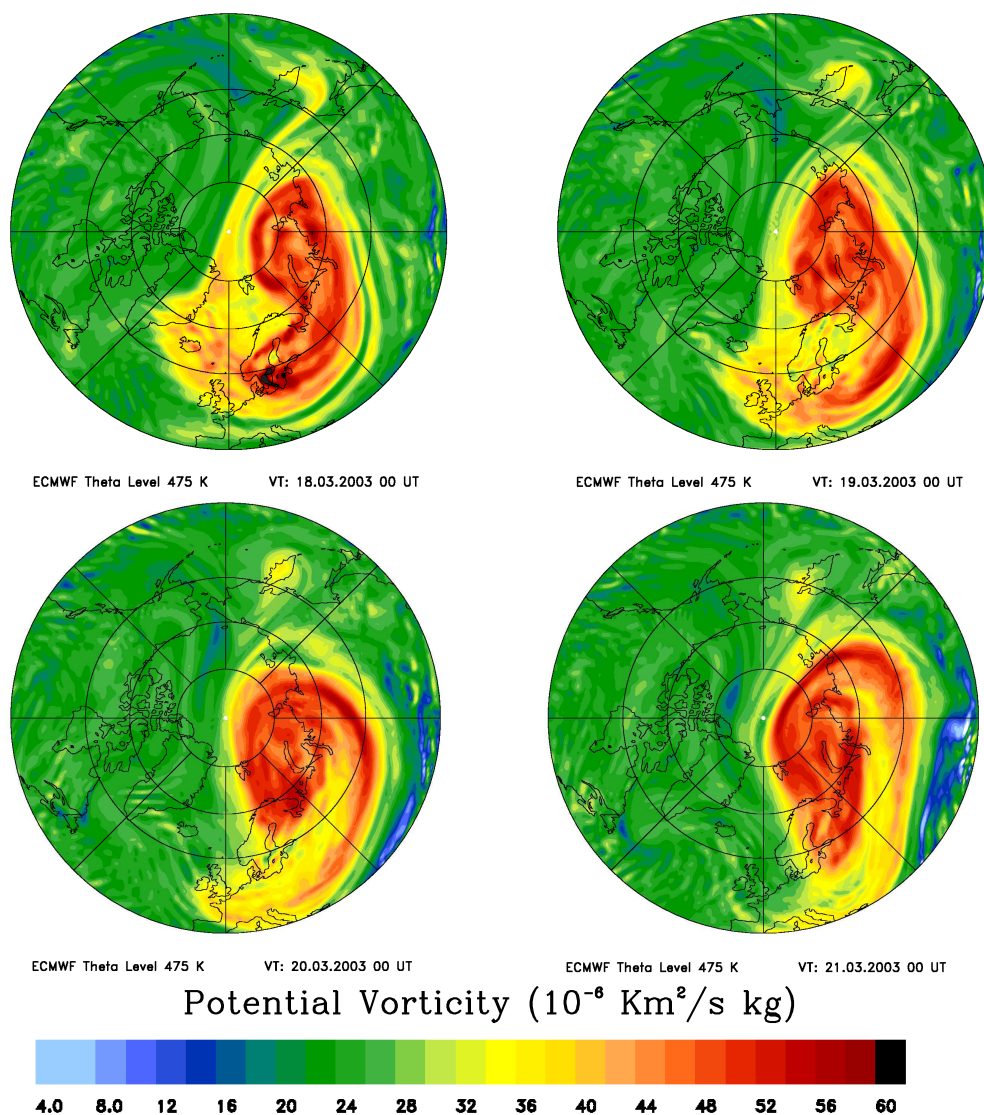


Abbildung 9.1: Die Verteilung der potentiellen Vorticity in einer Höhe von 475 K drei Tage vor und am Tag des MIPAS-B Fluges Nr. 13 [Dörnbrack, pers. Mitteilungen, 2003].

und für eine für die Jahreszeit recht hoch liegende thermische Tropopause sorgte. Diese ist in den Temperaturprofilen aus Ozonsondenaufstiegen in Abbildung 9.3 gut zu erkennen und liegt am 20. März in fast 11 km Höhe und am 21. März, dem Tag der Messungen, in über 12 km Höhe. Ergänzend zeigt sich die Hebung des Tropausenniveaus auch im Höhenverlauf der Rückwärtstrajektorie am Tag vor Ankunft am Messort in Abbildung 10.4 sowie in Abbildung C.1 im Anhang, in der die Verteilungen der potentiellen Vorticity im Bereich der Tropopause in 300 K bis 320 K dargestellt sind.

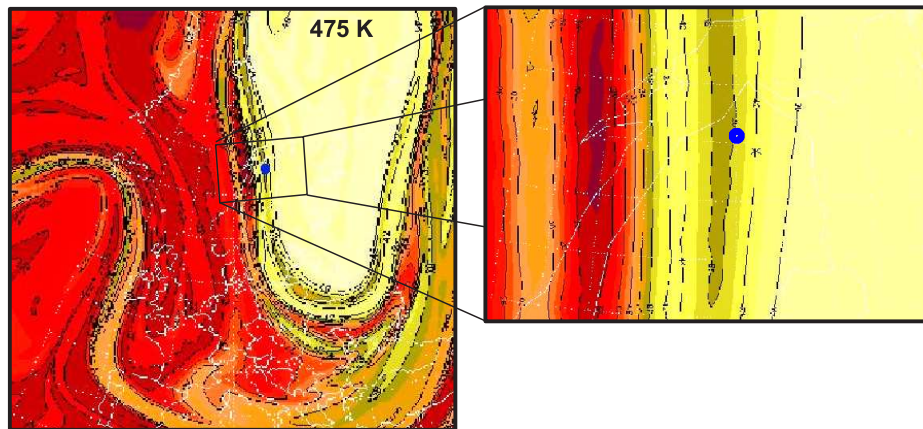


Abbildung 9.2: Karten der potentiellen Vorticity (PV) am 21. März 2003, 0:00 UTC; links über Europa, rechts Details über Kiruna, Kiruna jeweils blau markiert.

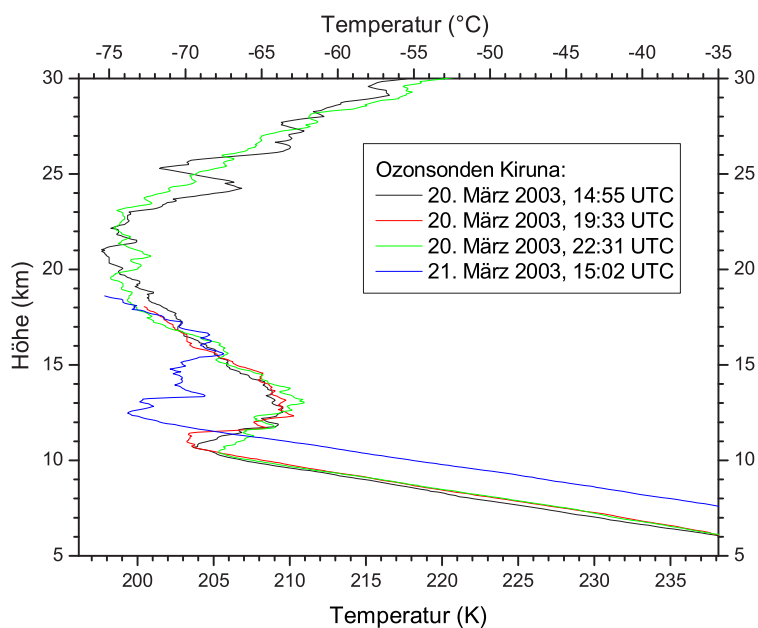


Abbildung 9.3: Temperaturprofile aus Ozonsondenaufstiegen vom 20. und 21. März 2003, Startort jeweils Kiruna.

Die in Abbildung 9.5 dargestellten Windrichtungen und Geschwindigkeitsbeträge sind durch die aus dem ECMWF-Feld ausgelesenen Windkomponenten auf die Koordinaten der Tangentenpunkte interpoliert. Im Bereich um Kiruna herrschten in Höhen bis 28,5 km nördliche Windrichtungen vor, in 19,5 km waren die Geschwin-

digkeiten mit ungefähr 35 m/s maximal, wobei in den oberen Messhöhen in 30 und 31 km östliche aber sehr schwache Winde vorherrschten. (Beim Vergleich der interpolierten Windvektoren mit Rückwärtstrajektorien zeigen sich in den Höhen der geringen Windgeschwindigkeiten Widersprüche in der Windrichtung, deren Ursprung in der schlechten zeitlichen Auflösung des ECMWF-Feldes liegen dürfte.) Die durch die geringen Windgeschwindigkeiten in Ballonhöhe resultierende sehr geringe Abdrift des Ballons und die Windrichtungen senkrecht zur aufgehenden Sonne sind sehr hilfreich bei der Beurteilung der Ergebnisse.

9.1.2 Besonderheiten des Messschemas von Flug 13

Messschema des MIPAS-B2-Fluges Nr. 13, 20./21. März 2003, Kiruna

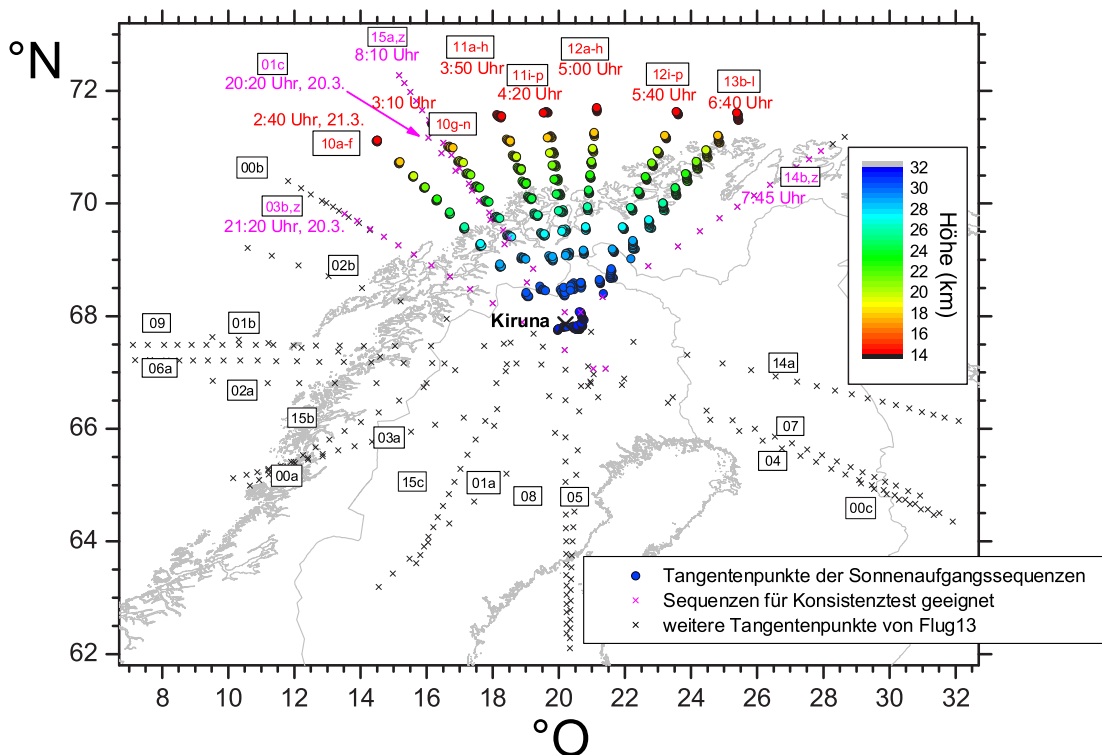


Abbildung 9.4: Messschema aller Messungen während Flug 13, am 20./21. März 2003, bei den schnellen Sonnenaufgangssequenzen sind zusätzlich die Höhen der Tangentenpunkte farblich kodiert dargestellt.

Während des Fluges konnten über 15 Stunden hinweg eine Vielzahl von Sequenzen gemessen werden. Einige Sequenzen dienten der Validierung von Instrumenten auf dem europäischen Umweltsatelliten ENVISAT, auf dem sich auch ein MIPAS-Gerät sowie zwei weitere Fernerkundungsinstrumente zur Messung der atmosphärischen Gaskomposition befinden. Andere Sequenzen dienten der Untersuchung des arktischen Polarwirbels, der zum Messzeitpunkt (ungefähr Tag- und Nachtgleiche) noch

deutlich existierte. Für diese Arbeit wichtige Sequenzen sind im Diagramm 9.4 rot und magenta eingetragen. Erstere sind in einem schnellen Modus gemessene Sequenzen, die über den Sonnenaufgang hinweg mit einer geringen Zahl von koaddierten Spektren aufgenommen wurden, letztere dienen der Überprüfung des schnellen Moduses. Diese Überprüfungssequenzen sind mit der üblichen großen Zahl von bis zu 16 koaddierten Spektren gemessen. Gas- und Temperaturretrievals sind hier sowohl mit der gesamten Zahl an koaddierten Spektren als auch mit der geringeren Zahl analog zu den schnellen Sequenzen durchgeführt, um die Zuverlässigkeit der Messungen im schnellen Modus zu überprüfen.

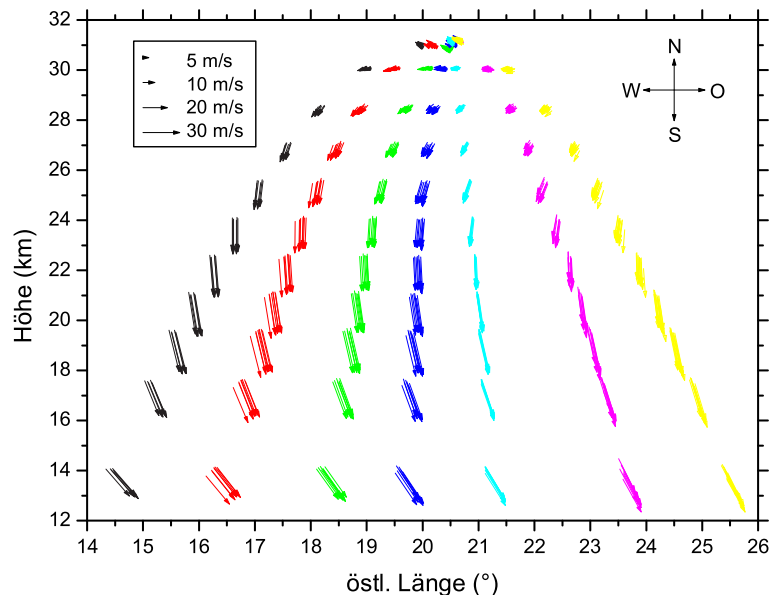


Abbildung 9.5: Windvektoren aus dem ECMWF-Windfeld an den Tangentenpunkten der Messungen der schnellen Sonnenaufgangssequenzen.

Die im schnellen Modus aufgenommenen Sequenzen werden im weiteren Sonnenaufgangssequenzen genannt. Bei diesen Sonnenaufgangssequenzen sind in jeder Tangentenpunktshöhe im Gegensatz zum üblichen Verfahren lediglich zwei Spektren gemessen worden, die dann zur Verringerung des Rauschens des Messsignals koaddiert wurden. Desweiteren ist, um die Zahl der gemessenen Sequenzen pro Zeit zu erhöhen, die tiefste Tangentenpunktshöhe in 14 km gewählt und der übliche vertikale Tangentenpunktabstand mit 1,5 km ab 19,5 km aufwärts gegeben. Hiermit wurde erreicht, dass die Dauer der Messung einer solchen Horizontsondierungssequenz weniger als fünf Minuten betrug und im Laufe von viereinhalb Stunden 58 Sequenzen gemessen werden konnten. Die Azimutrichtungen der Sonnenaufgangssequenzen wurden,

wie bei Flug 10, senkrecht zur aufgehenden Sonne gewählt¹. Die Azimutrichtungen wurden einige Zeit konstant gehalten, so dass Gruppen von Sequenzen mit nahezu identischen Tangentenpunktskoordinaten erhalten wurden. Ein geringer Fehler bezüglich des Kriteriums der Rechtwinkligkeit des Sehstrahls zur Sonnenrichtung wurde in Kauf genommen. Die westlichen rot dargestellten Sequenzen in Abbildung 9.4 wurden zuerst gemessen, die östlichsten als letztes. In den Ergebnisdiagrammen wird aus Übersichtlichkeitsgründen meist nur ein Profil pro Azimutrichtung gezeigt, das repräsentativ für diese Azimutrichtung stehen soll. Dieses Profil ist dann immer das erste in der Azimutrichtung gemessene Profil.

Durch die Azimutdrehungen und die nahezu still stehende Ballon-Gondel ergeben sich die fächerartigen Anordnungen der Tangentenpunkte in den Abbildungen 9.4 und 9.5. Die Messungen in diesem Fächer sind bei Beachtung der Raumkoordinaten gut zur Bestimmung der Temperatur und von Gasen mit langen Lebensdauern als Querschnitt durch den Polarwirbelrand geeignet. Bei Beachtung der zeitlichen Koordinate ist durch das Messschema die Bestimmung der kurzfristigen Änderungen von kurzlebigen photoaktiven Gasen möglich.

Durch die geringe Zahl koaddierter Spektren resultiert ein schlechteres Signal-zu-Rauschen-Verhältnis, was die Auswertung von Gasen mit schwacher spektraler Signatur erschwert. Durch die tiefste Messhöhe in 14 km sind Einflüsse von Streulicht aus der Troposphäre sehr gering und konnten ebenso wie Kontinuumsemissionen vernachlässigt werden.

9.2 Dynamik des Polarwirbels und Temperatur

In den folgenden Kapiteln werden Ergebnisse der Sonnenaufgangssequenzen von Flug 13 gezeigt. Wird pro Azimutrichtung nur ein Profil gezeigt sind dies immer die Ergebnisse der ersten gemessenen Sequenz einer Azimutrichtung. Als Legende dient oft ein Diagramm, das ähnlich Abbildung 9.5 aufgebaut ist und symbolisch die Orte der Tangentenpunkte der gemessenen Sequenzen in Abhängigkeit von der Höhe und der geographischen Länge zeigt.

Zunächst wird auf die dynamischen Gegebenheiten an den Tangentenpunkten der Messungen eingegangen, neben Ergebnissen zur potentiellen Vorticity werden Profile vom langlebigen Gas N_2O vorgestellt. Anschliessend werden Gasprofile der anderen Spezies gezeigt und auf ihre zeitlichen chemischen Einflüsse oder auf ihre räumliche Variabilität eingegangen, um im letzten Unterabschnitt mit Ergebnissen von Chemie-Box-Modellläufen verglichen zu werden.

9.2.1 Potentielle Vorticity

Der Vergleich der potentiellen Vorticity (PV) an den Tangentenpunkten mit der PV am Wirbelrand ist in Abbildung 9.6 dargestellt.

¹Begründung hierfür siehe Ende Kapitel 8.1.2

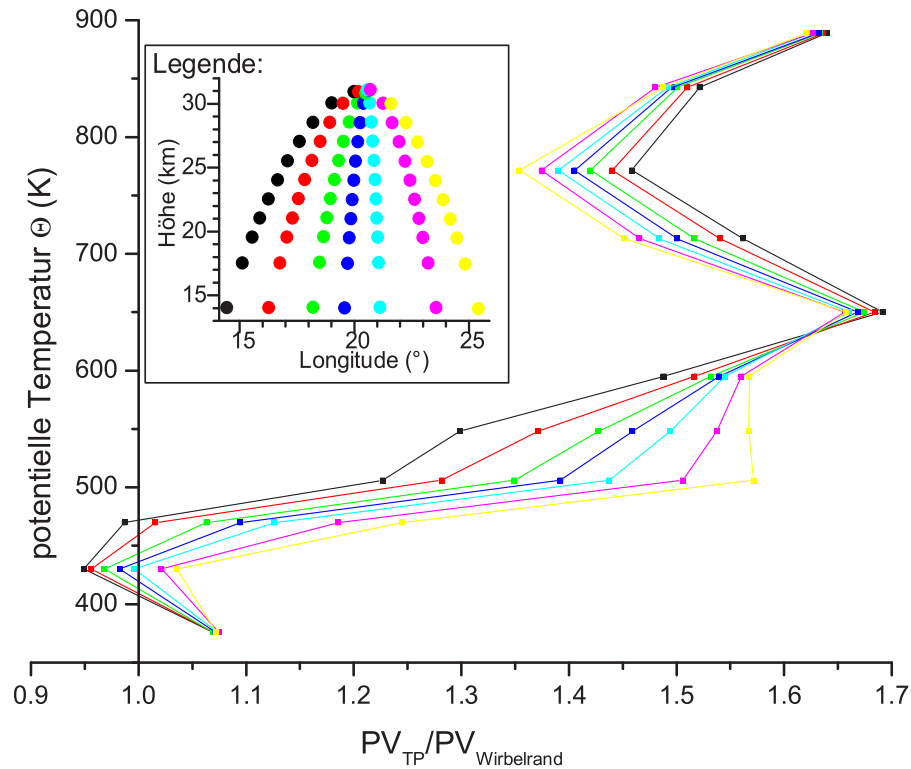


Abbildung 9.6: Die potentielle Vorticity (PV) an den Tangentenpunkten relativ zur PV am Wirbelrand, aufgetragen über die potentielle Temperatur.

Da der Polarwirbel in der untersten Messhöhe in 375 K (14 km) nahe der Tropopause nicht deutlich ausgeprägt war, kann hier das Nash-Kriterium, mit dem der Wirbelrandwert der PV berechnet wurde nicht sinnvoll angewendet werden. Die Ergebnisse der untersten Tangentenhöhe täuschen eine Lage im Polarwirbel nur vor, während die PV-Vergleiche in 430 K (17,5 km) eine Lage der Tangentenpunkte am Rand des Polarwirbels anzeigen. Nur die westlichsten Tangentenpunkte dieser Höhe befinden sich außerhalb des vom Nash-Kriterium festgelegten Polarwirbelrandes. In 470 K (19,5 km) gilt dies nur noch für den westlichsten Punkt. Dies steht in Einklang mit dem östlich gelegenen Polarwirbel, dessen Einfluß in den östlichen Profilen bis in geringere Höhen reicht.

9.2.2 Temperatur und N_2O

Das Absinken im Polarwirbel wird ebenso vom Verlauf der Temperatur- und der N_2O -Profile wiedergegeben, die in Abbildung 9.7 gezeigt werden. Dort sind neben den Temperaturprofilen mit ihren Fehlerbalken auch die Differenzen der berechneten Temperaturprofile zu den ECMWF-Temperaturen gezeigt. Die ECMWF-Temperaturen sind aus dem Temperaturfeld auf die exakten Tangentenpunktskoordinaten linear in Raum und Zeit interpoliert.

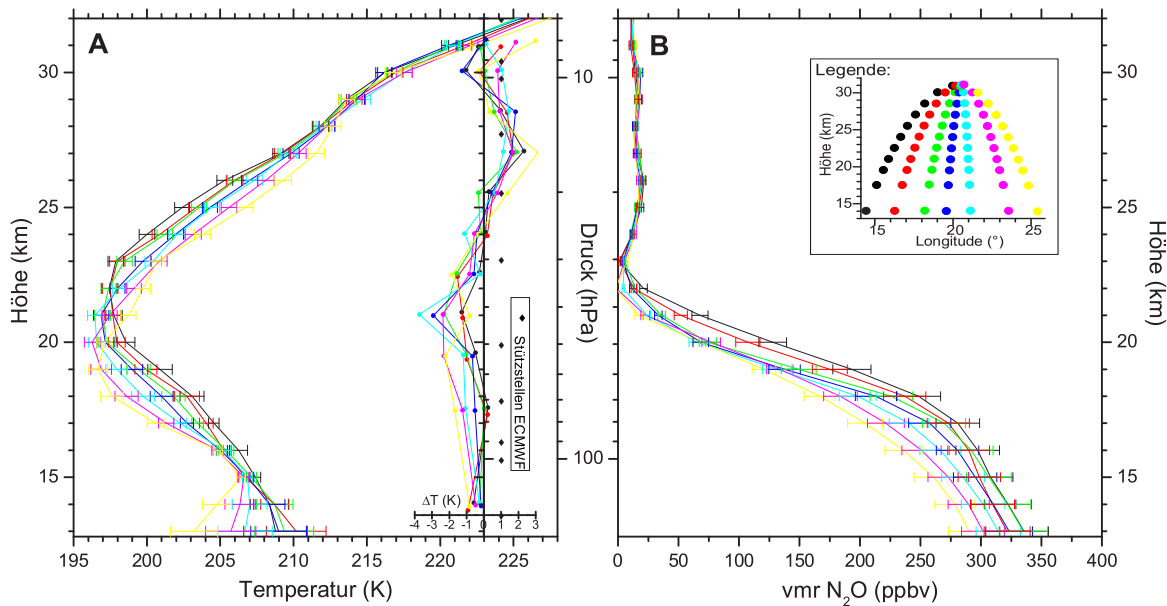


Abbildung 9.7: Temperaturprofile der ersten Sequenzen der verschiedenen Azimutrichtungen inklusive der Differenzen zu den ECMWF-Temperaturen (A); N_2O -Profile (B).

Die Temperaturprofile in Abbildung 9.7A zeigen deutlich die Annäherung der Sequenzen an das Polarwirbelzentrum. Hier ist einerseits das Absinken des Polarwirbels durch die tiefer liegenden Temperaturminima in 22 km (westlichste Sequenz) bis 19 km (östlichste Sequenz), andererseits die diabatische Abkühlung durch Strahlungsverlust im Wirbelzentrum (Ost) durch die dort erreichten geringeren Temperaturen deutlich zu erkennen. Die Differenzen zu den ECMWF-Temperaturen sind nur in wenigen Höhenbereichen größer als zwei Kelvin. Die größeren Temperaturunterschiede in den Höhen der minimalen Temperaturen und um 27 km lassen sich durch die Interpolation aus den ECMWF-Daten erklären. Die ECMWF-Profile zeigen aufgrund des groberen Gitters systematisch sowohl ein weniger markantes Temperaturminimum als auch einen glatteren Profilverlauf in größeren Höhen, in denen die MIPAS-Profile leichte Strukturierung zeigen. Die eingetragenen Höhen der ECMWF-Profil-Stützstellen veranschaulichen dies. Auch die horizontale und zeitliche Komponente der Mittelung glättet einen Extremwert bei unterschiedlichen Höhen der Extremwerte in benachbarten Profilen zusätzlich.

Die in Abbildung 9.7B dargestellten N_2O -Profile zeigen die Annäherung an den Polarwirbel ebenso durch die mehr und mehr vom Absinken beeinflussten Profile. Die westlichen Profile erreichen hier in den unteren Höhen fast troposphärische Mischungsverhältnisse. Da die Tropopause kurz nach der Messung, für polare Breiten und die Jahreszeit ungewöhnlich, in über 12 km Höhe lag, sind die fast troposphärischen Mischungsverhältnisse verständlich. Die CH_4 -Profile besitzen einen nahezu identischen Verlauf, was in Abbildung 9.8 durch den kompakten Verlauf der Korrelationen beider Tracergase zueinander deutlich wird.

9.3 Korrelationen

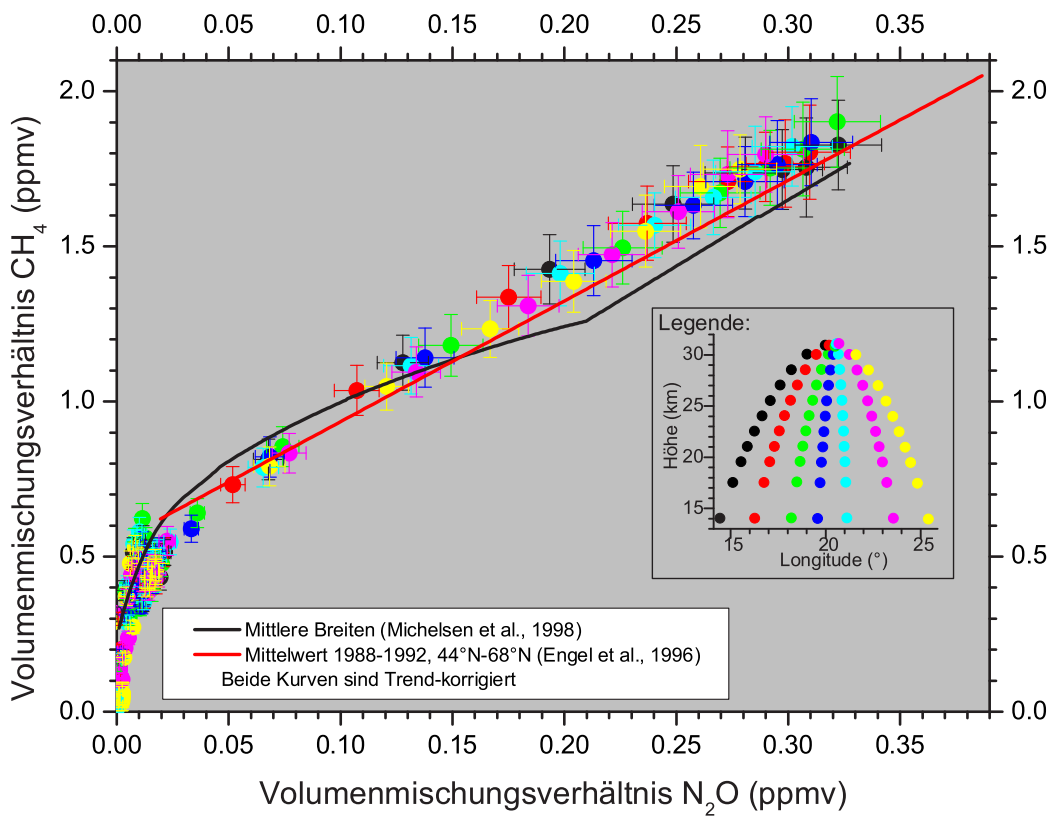


Abbildung 9.8: Korrelation von N_2O zu CH_4 der Ergebnisse von Flug 13 am 21. März 2003 inklusive ihrer Fehlerbalken sowie Standardkorrelationen nach Engel et al. [1996] und Michelsen et al. [1998], die auf das Jahr 2003 Trend-korrigiert sind.

Die Vergleichskorrelationen, die entsprechend ihres troposphärischen Trendes auf das Jahr 2003 korrigiert sind, werden sehr gut getroffen. Der leichte Versatz der Korrelation durch geringfügig zu große CH_4 -Mischungsverhältnisse wurden bei MIPAS-Ballon-Messungen gelegentlich beobachtet.

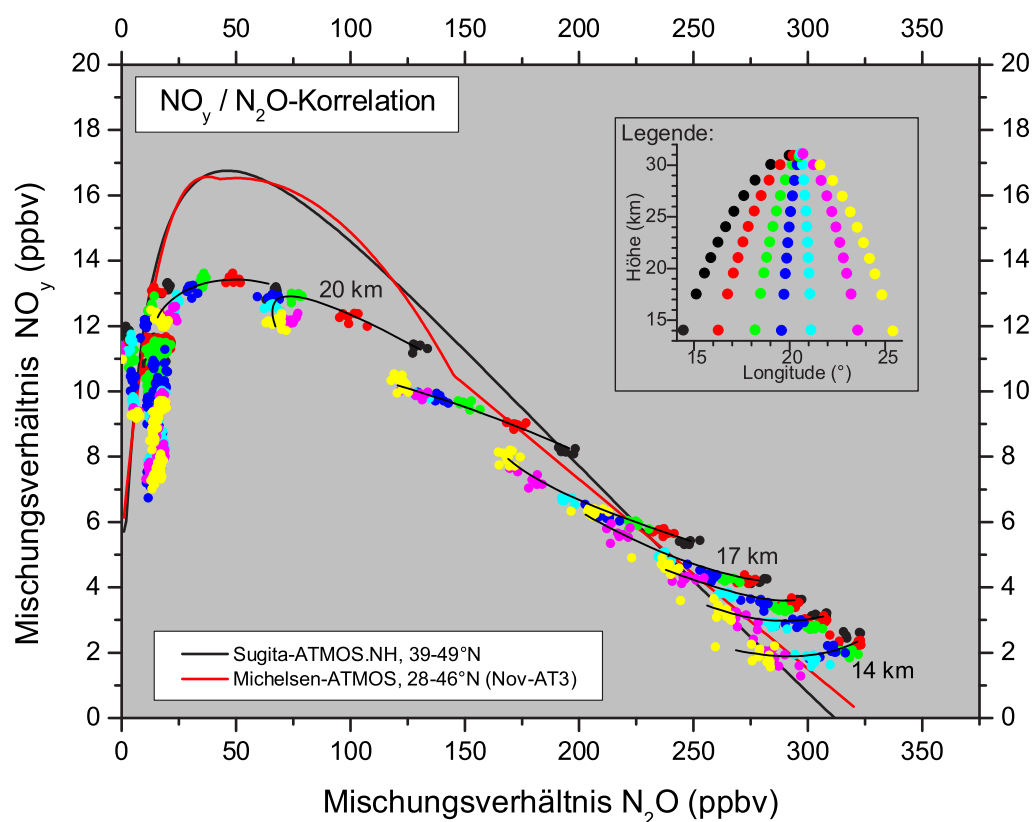


Abbildung 9.9: Korrelation von N_2O zu NO_y der Ergebnisse von Flug 13 inklusive Markierungen zusammengehöriger Höhen sowie Standardkorrelationen nach Sugita et al. [1998] und Michelsen et al. [1998].

Die in Abbildung 9.9 gezeigte Korrelation von N_2O zu NO_y kann, wie in Abschnitt 6.2 erläutert, Hinweise auf Denitrifizierungs- und Mischungsprozesse über den Wirbelrand liefern.

In dieser Korrelation fallen in den unteren Höhen bis etwa 17 km zuerst die zu großen Mischungsverhältnisse von N_2O bezogen auf die Mischungsverhältnisse von NO_y auf. Die Messergebnisse von Michelsen et al. [1998], die zur Korrelation führten, zeigen im Bereich der unteren Stratosphäre einen weniger kompakten Verlauf. Genaue Gründe der Abweichungen von den Korrelationen in den unteren Höhen konnten nicht gefunden werden. Die großen N_2O -Mischungsverhältnisse aufgrund der Tropopausennähe müssten zu NO_y -Mischungsverhältnissen entsprechend der Korrelation führen. Auch kann eine Renitrifizierung in den gemessenen Luftpaketen so gut wie ausgeschlossen werden, da die wirbelfernsten Luftmassen (schwarz) dann die stärkste Renitrifizierung erfahren hätten.

In größeren Höhen, in etwa 18 km bis 21 km, deuten sich Mischungsprozesse über

den Polarwirbelrand an. Die eingetragenen Linien, die die Punkte einer Höhe veranschaulichen sollen, sind näherungsweise mit Mischungslinien gleichzusetzen. Die bei einer Mischung resultierenden Mischungsverhältnisse von Gasen hängen in erster Linie von den Anteilen der Ursprungsluftmassen bei der Mischung ab. Deshalb erscheinen die Ergebnisse der verschiedenen Azimutrichtungen in dieser Darstellung gemäß ihrer Position relativ zum Polarwirbelrand aufgereiht. Eine Denitrifizierung von 3 ppbv bis 4 ppbv kann hier ausgeschlossen werden, da die HNO_3 -Profile diese Denitrifizierung nicht zeigen. Die kleine Abweichung der Korrelationspunkte der beiden östlichen Azimutrichtungen in 20 km Höhe von der einheitlichen Mischungslinie kann entweder als ein Mischungsvorgang unter Einbeziehung von Luftmassen aus anderen Höhen oder als geringfügige Denitrifizierung aufgefasst werden.

9.4 Reservoirgase und ClO

Die einzelnen NO_y -Spezies besitzen unterschiedlich große Anteile am gesamten NO_y . Zuerst werden die Reservoirgase entsprechend ihres relativen Anteils gezeigt, später NO_x -Verbindungen und das summierte NO_y .

Das in Abbildung 9.10A dargestellte HNO_3 kann als Indikator für Denitrifizierung von Luftmassen im arktischen Polarwirbel herangezogen werden, weil es den Hauptanteil am gesamten NO_y in der unteren und mittleren Stratosphäre ausmacht. Eine signifikante Denitrifizierung ist hier nicht ersichtlich, oberhalb des Hauptmaximums jedoch ist ein kleines Nebenmaximum beziehungsweise ein höhenkonstanter Bereich zu sehen. Diese Erniedrigung der HNO_3 -Mischungsverhältnisse ist verursacht durch die Einmischung von NO_y -armer mesosphärischer Luft, wie von Engel et al. [2005] gezeigt wird. Die entsprechende Erniedrigung der NO_y -Werte ist in dieser Höhe im Diagramm 9.14A vorhanden.

Die räumliche Verteilung der Mischungsverhältnisse von HNO_3 zeigt Abbildung 9.10B. Hier sind die Ergebnisprofile aller Sequenzen zusammengefasst. Die Zeitachse ist aufgrund der Kalibrationsmessungen während den Azimutrichtungsänderungen, die mit Trennlinien markiert sind, nicht exakt linear. Die geschwungene Kurve im Bereich der dritten Azimutrichtung gibt den Sonnenaufgang in verschiedenen Höhen an. Eine markante zeitliche Änderung ist für das relativ träge Gas HNO_3 nicht zu erwarten. Die geringen Unterschiede der HNO_3 -Mischungsverhältnisse sind verursacht durch das Absinken der verschiedenen Luftmassen am Rande und innerhalb des Polarwirbels.

Abbildung 9.11A zeigt die Profile von $ClONO_2$, das am Polarwirbelrand über eine große räumliche Variabilität verfügt. Diese ist hier unschwer zu erkennen und wird im Vergleich zu den Ergebnissen des Boxmodells (Abschnitt 10.4) noch deutlicher. Eine Chlorbudgetierung ist nicht durchführbar, weil einige chlorhaltige Gase, wie zum Beispiel HCl mit seinen großen Anteilen an Cl_y , im mittleren Infrarot keine Absorptionsbanden aufweisen.

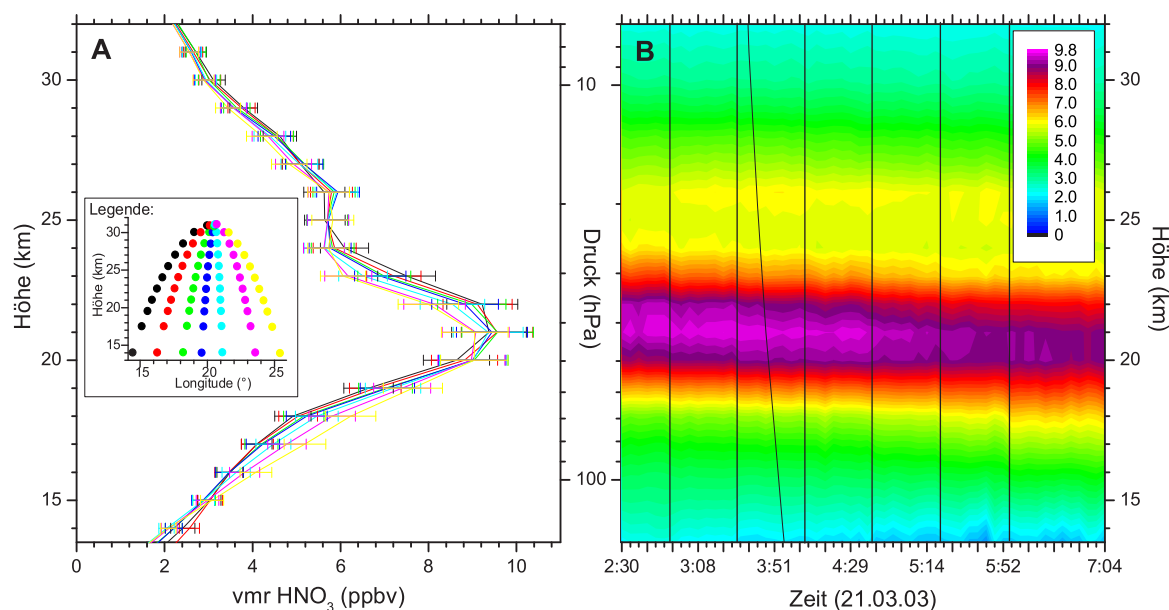


Abbildung 9.10: HNO_3 -Ergebnisprofile der Sonnenaufgangssequenzen von Flug 13 inklusive Fehlerbalken (A); Flächendarstellung der Ergebnisse von HNO_3 im zeitlichen Verlauf der Messungen und Sonnenaufgangslinie (B), die senkrechten Balken zeigen die Azimutrichtungsänderungen während der Messungen, die geschwungene Kurve im dritten Block den Sonnenaufgang; Mischungsverhältnisse jeweils in ppbv.

Die maximalen Mischungsverhältnisse von ClONO_2 am Polarwirbelrand bestätigen gut die Korrelation in Abbildung 9.9, die zeigt, dass vor den Messungen in Höhen zwischen 17 km und 21 km Mischungsvorgänge über den Polarwirbelrand hinweg stattfanden. Die Bildung von ClONO_2 ist am Polarwirbelrand besonders groß, weil sich hier bei Mischungsprozessen ClO aus dem im Winter im Polarwirbel aktivierten Chlor und große Mischungsverhältnisse von NO_2 in nicht abgesunkenen Luftmassen mit Ursprung ausserhalb des Polarwirbels treffen können.

Im Teil B von Abbildung 9.11 sind die Ergebnisse von ClO dargestellt. Hierzu wurden die Spektren jeder Azimutrichtung koaddiert, um ein besseres Signal-zu-Rauschen-Verhältnis zu erhalten. Das Rauschen wurde so, abhängig von der Zahl der Messungen pro Azimutrichtung, um Faktoren zwischen 0.289 und 0.204 reduziert. Die hohe zeitliche Auflösung geht dadurch aber verloren.

Die Ergebnisprofile von ClO zeigen, trotz der großen Fehlerbalken, einen eindeutigen Zuwachs nach Sonnenaufgang. Die Zunahme von etwa einem Zehntel ppbv im Verlauf der Messungen kann gut durch die Photolyse von ClONO_2 und Cl_2O_2 erklärt werden, aber auch unterschiedliche Luftmassen sind hier nicht völlig auszuschließen. Die sehr großen Mischungsverhältnisse von ClO in der letzten Azimutrichtung in großen Höhen deutet das tageszeitliche ClO -Maximum in der oberen Stratosphäre durch die

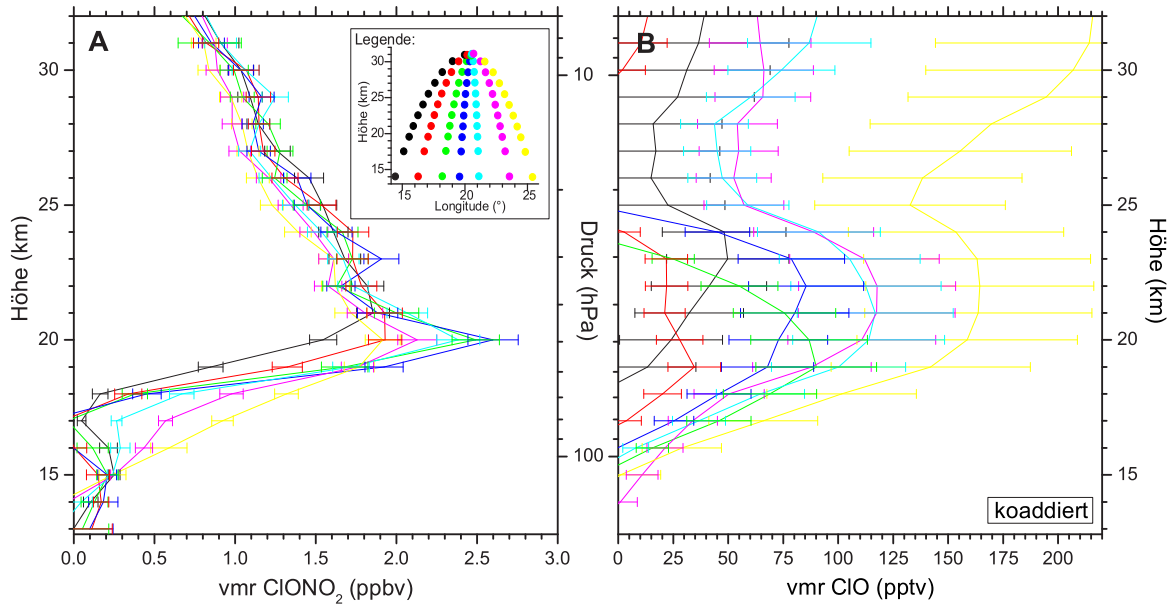


Abbildung 9.11: Ergebnisprofile der Sonnenaufgangssequenzen von Flug 13 inklusive Fehlerbalken in ppbv für $ClONO_2$ (A) und in pptv für ClO (B).

$ClONO_2$ -Photolyse an. Die Mischungsverhältnisse von $ClONO_2$ gehen zwar mit der Höhe zurück (Abb. 9.11A), das in 35 km bis 40 km erreichte ClO -Maximum beträgt aber auch nur 600 pptv ClO [Brasseur, Orlando and Tyndall, 1999].

Das in Abbildung 9.12A dargestellte N_2O_5 besitzt die in Abschnitt 5.1.3 beschriebene Tagesgangcharakteristik, bei der ein maximales Mischungsverhältnis etwa zum Sonnenaufgang zu erwarten ist. Auch wenn die Fehlerbalken die Unterschiede zwischen den berechneten Profilen fast überdecken, ist dennoch der erwartete Tagesgang deutlich zu erkennen. Der Sonnenaufgang fand während der grün dargestellten Sequenz statt. Diese und die direkt folgenden Sequenzen besitzen in weiten Höhenbereichen größere Mischungsverhältnisse als die früheste und die späteste Sequenz (schwarz und gelb). Auch dies wird beim Vergleich mit Ergebnissen des Boxmodells (siehe Abschnitt 10.4) noch deutlicher gezeigt.

Die Profile von HO_2NO_2 in Abbildung 9.12B zeigen die geringen Mischungsverhältnisse des Gases und mit den geringen Strahldichten in den gemessenen Spektren zusammenhängend recht große Fehlerbalken. Auch für diese Auswertung sind die koaddierten Spektren der verschiedenen Azimutrichtungen verwendet worden. Trotz der Koaddition ist hier der Fehler durch das Rauschen dominant. Eine signifikante Änderung der Mischungsverhältnisse durch die Photolyse oder Neubildung des relativ trägen Gases HO_2NO_2 über den Messzeitraum ist nicht zu erwarten, und kann in den Messergebnissen auch nicht erkannt werden.

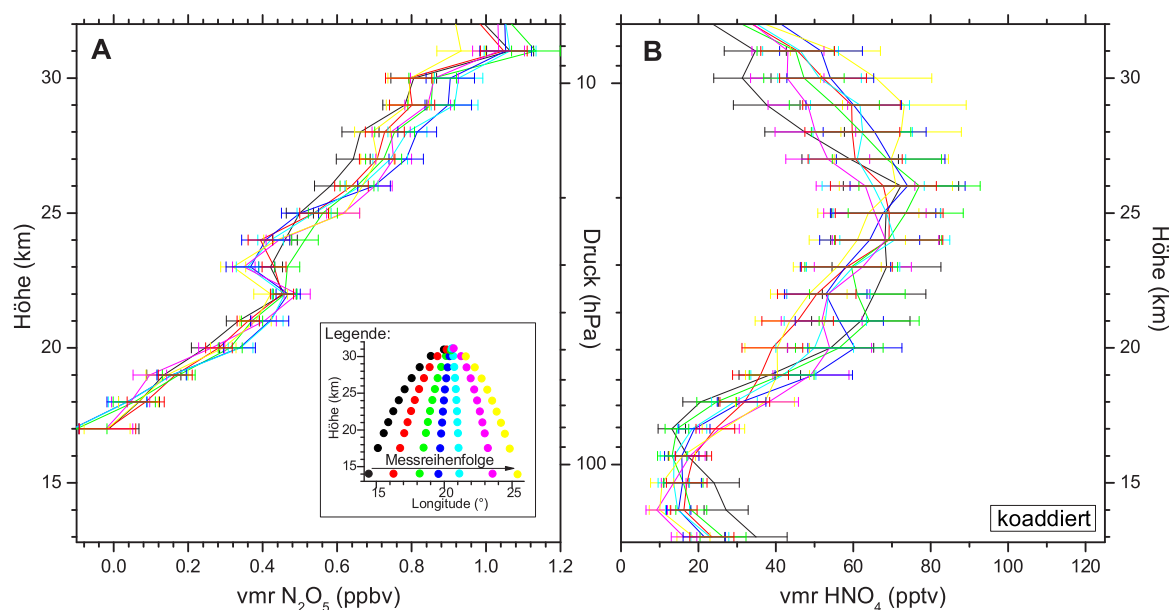


Abbildung 9.12: Ergebnisprofile der Sonnenaufgangssequenzen von Flug 13 inklusive Fehlerbalken in ppbv für N_2O_5 (A) und in pptv für HO_2NO_2 (B).

9.5 NO und NO_2

In Abbildung 9.13 sind die Mischungsverhältnisse von NO_2 und NO gezeigt. Aufgrund der großen Variabilität beider Gase über den Sonnenaufgang hinweg sind hier bei beiden Gasen zusätzlich zu den bisher gezeigten Ergebnissen der ersten Sequenzen einer Azimutrichtung auch weitere gezeigt. Die farbliche Kodierung der Azimutrichtungen gilt weiterhin, wobei die zeitliche Abfolge der Profile einer Azimutrichtung durch die Pfeile angedeutet ist. Diese Abfolge wird nur bei NO in zwei Fällen nicht exakt eingehalten.

Die zeitliche Entwicklung der Mischungsverhältnisse von NO_2 ist in Abbildung 9.13A sehr deutlich zu erkennen. Die Profile aus den beiden ersten Azimutrichtungen (schwarz und rot) zeigen nahezu identische Mischungsverhältnisse. Diese werden auch noch weitgehend von der ersten Sequenz der dritten Azimutrichtung (grün) bestätigt. Während der Messungen in dieser Azimutrichtung begann die Sonne in den oberen Höhen aufzugehen, wobei der nahezu einheitliche Verlauf der Profile dieser Azimutrichtung unterhalb von 28 km noch als von der Sonne unbeeinflusst angesehen werden muss. Die einsetzende NO_2 -Photolyse ist in den Profilen dieser (grün) und der folgenden Azimutrichtung (blau) im kontinuierlichen Rückgang der

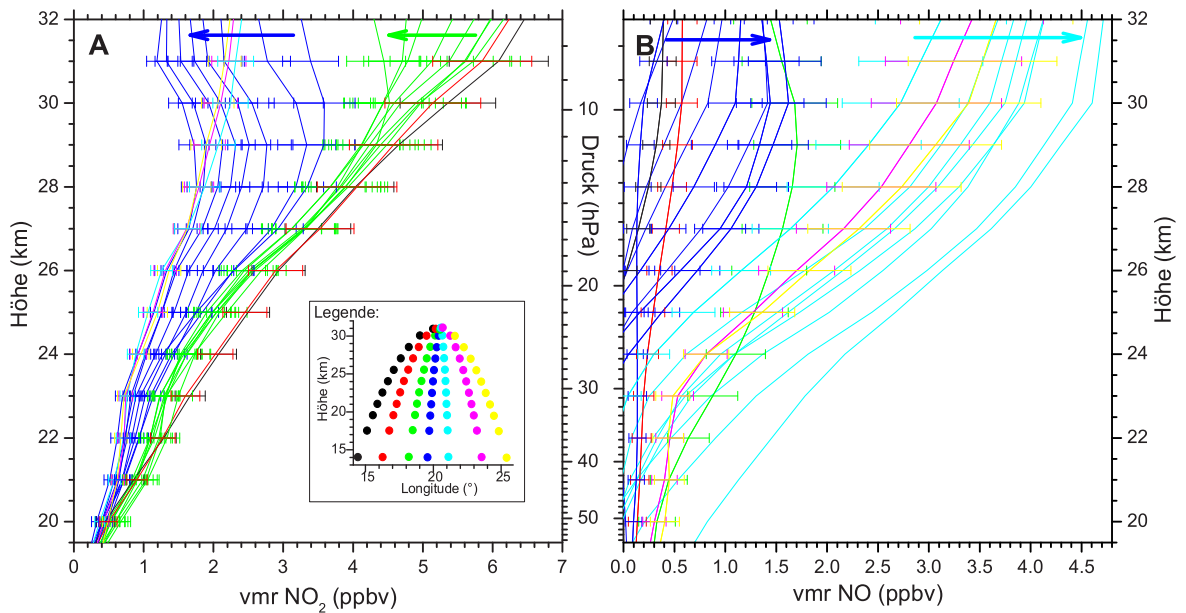


Abbildung 9.13: Ergebnisprofile der Sonnenaufgangssequenzen von Flug 13 inklusive einiger Fehlerbalken in ppbv für NO₂ (A) und in ppbv für NO (B); jeweils detaillierte Darstellung aller Ergebnisprofile verschiedener Azimutrichtungen zusammen mit ihrer zeitlichen Abfolge.

Mischungsverhältnisse der obersten Höhe genauso zu erkennen wie die mit der Zeit in immer tiefere Luftschichten vordringende Sonne.

Die sich zeitlich anschliessenden drei Profile der letzten Azimutrichtungen (cyan, magenta, gelb) repräsentieren bereits das Erreichen des NO_x-Gleichgewichtes unter Tagbedingungen. Sie zeigen allerdings in den oberen Höhen wieder größere Mischungsverhältnisse als das Profil der letzten Sequenz der vorangegangenen Azimutrichtung (blau). Als Ursache sind hierfür sowohl unterschiedliche Luftmassen als auch ein Effekt der Photochemie möglich, der durch unterschiedlich schnelles Erreichen anderer photochemisch beeinflusster Gleichgewichte, hier vermutlich aus der HO_x-Familie, zu einer Wechselwirkung mit NO₂ über HONO und zu einem kurzzeitigen Unterschreiten des späteren NO_x-Gleichgewichtszustandes führen kann. Das Überschreiten der Mischungsverhältnisse von HO₂ und OH beim Sonnenaufgang wird durch Messungen von Salawitch et al. [1994] gezeigt. Ein Unterschreiten der späteren NO₂-Mischungsverhältnisse zeigen die Messergebnisse dort allerdings nicht. Da auch HO₂ und OH im mittleren Infrarot keine ausreichend starken Absorptionsbanden aufweisen, ist deren Auswertung mit MIPAS-Messungen nicht möglich.

Die in Abbildung 9.13B gezeigten NO-Ergebnisprofile sind aufgrund der Proble-

matik der Auswertung unter NLTE²-Bedingungen und eines thermosphärischen Anteils der *NO*-Emission in den gemessenen Spektren mit Vorsicht zu betrachten. Die NLTE-Effekte können berechnet werden, das Höhenauflösungsvermögen jedoch wird bei Messungen mit MIPAS im wesentlichen durch die Messgeometrie mit Messung im Horizontsondierungsverfahren erzielt. Hierbei ist die Trennung des stratosphärischen Signals vom thermosphärischen kaum möglich, weil beide Anteile im wesentlichen aus Höhen über 31 km Höhe stammen, was bei diesem Flug ungefähr der Höhe des Messinstrumentes entsprach. Die Luftdichte in der Thermosphäre ist zwar um viele Größenordnungen geringer als in der Stratosphäre, dies wird aber zum Teil durch sehr viel größere Volumenmischungsverhältnisse und die NLTE-Emission kompensiert.

Eine weitere Schwierigkeit entsteht dadurch, dass die Punkte, an denen der Sehstrahl unterschiedlicher Tangentenpunktshöhen die Thermosphäre erreicht, schon weit auseinander liegen, und sich deshalb innerhalb einer Sequenz ein unterschiedlicher thermosphärischer Hintergrund ergeben kann. Diese Punkte befinden sich beispielsweise in 150 km Höhe in einer Distanz von mehr als 400 km bei den hier verwendeten niedrigsten Tangentenpunktshöhen von 14 km im Vergleich zur obersten in 31 km Höhe. Der thermosphärische Hintergrund pflanzt sich auch beim Vergleich der stratosphärischen Ergebnisse der verschiedenen Azimutrichtungen fort. Ähnlich der obigen Überlegung befinden sich die Punkte des Sehstrahls der beiden äußeren Azimutrichtungen³ beim Erreichen von 150 km Höhe, abhängig von der Tangentenpunktshöhe, in 1300 km bis 1700 km Entfernung. Die Annahme einer räumlichen Homogenität ist deshalb nicht möglich.

Diese Fehler sind nur schwer zu quantifizieren, deshalb sind in den in Abbildung 9.13B dargestellten Fehlerbalken nur die bei allen anderen Gasen auch berechneten Temperatur-, LOS⁴- und Spektroskopiefehler zusammengefasst. Ähnlich der zeitlichen Abhängigkeit von *NO*₂ in 9.13A ist auch hier eine deutliche Variation mit der aufgehenden Sonne zu sehen.

Die *NO*-Auswertungen sind die einzigen in dieser Arbeit, bei der variierende A-priori-Daten verwendet wurden. Aufgrund der NLTE-Modellierung war dies notwendig. Die Ergebnisse sind aber nicht unabhängig von den A-priori-Informationen, die zu einem gewissen Teil bei den Auswertungen in den *NO*-Ergebnisprofilen wiedergegeben werden. Im Vergleich zum Rückgang von *NO*₂ nach Sonnenaufgang setzt die Zunahme von *NO* zu spät ein. Hier ist ein Fehler in der Modellierung der *NO*-A-priori-Profile offensichtlich. Mögliche Ursachen sind falsche Sonnenzenitwinkel, fehlerhafte Photolyseraten oder ein genereller zeitlicher Fehler. Dieses Problem führt zu einem niedrigen *NO*_x in den Ergebnissen der mittleren Azimutrichtung und deshalb auch zu einer Lücke im *NO*_y.

²lokales thermodynamisches Ungleichgewicht

³Die Differenz beider Azimutrichtungen beträgt etwa 55°

⁴Line Of Sight, der Sehstrahl

9.6 NO_y und Ozon

In Abbildung 9.14 sind die Summen der oben gezeigten NO_y -Verbindungen dargestellt. Auch das mit großem Fehler behaftete NO ist darin enthalten, die Fehlerbalken in Teil A beinhalten allerdings nicht den schwer quantifizierbaren Fehler durch NO .

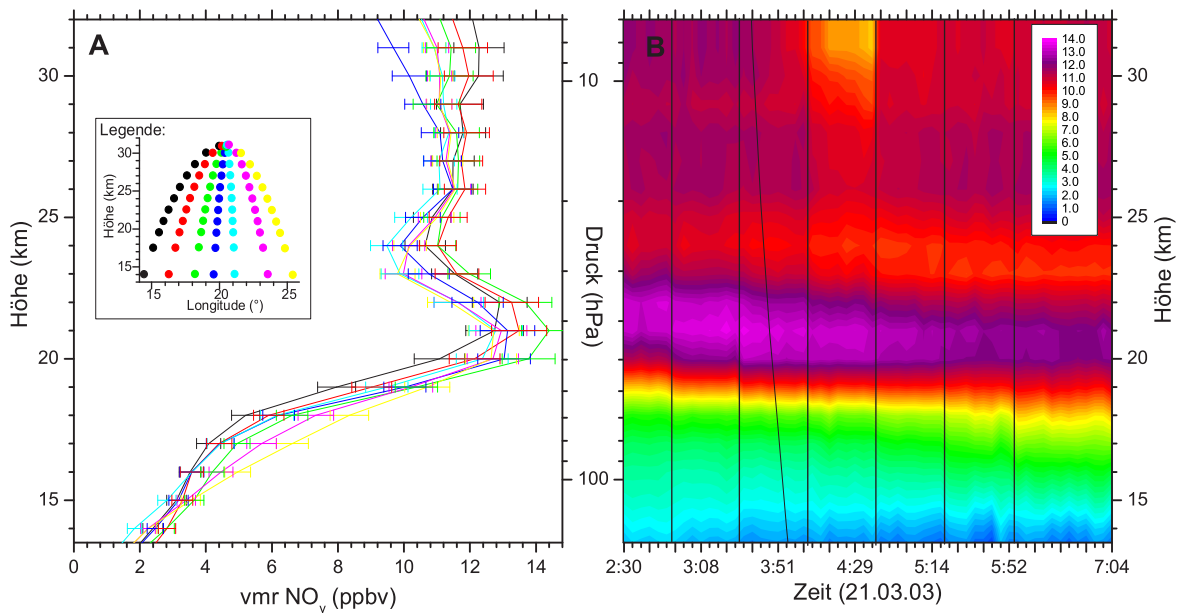


Abbildung 9.14: NO_y -Ergebnisprofile der Sonnenaufgangssequenzen von Flug 13 inklusive Fehlerbalken (A); Flächendarstellung der Ergebnisse von NO_y im zeitlichen Verlauf der Messungen und Sonnenaufgangslinie (B), die senkrechten Balken zeigen die Azimutrichtungs-drehungen während der Messungen, die geschwungene Kurve im dritten Block den Sonnenaufgang; Mischungsverhältnisse jeweils in ppbv.

In Höhen unterhalb von 20 km ist auch hier das unterschiedlich starke Absinken am Polarwirbelrand analog zu den Temperatur- und den N_2O -Profilen zu erkennen. Im Höhenbereich bis etwa 25 km ist NO_y von HNO_3 dominiert, deshalb zeigen sich hier das bei den Auswertungen zu HNO_3 bereits angesprochene Maximum in circa 21 km Höhe und das sekundäre Minimum in 23 km und 24 km Höhe, das durch Einmischung von Luftmassen von ausserhalb des Polarwirbels aus der Mesosphäre [Engel et al. 2005] verursacht ist. In Höhen oberhalb von 25 km ist NO_y durch NO_x dominiert, deshalb zeigt sich hier deutlich die oben angesprochene Lücke im NO_x in der mittleren Azimutrichtung (blaues Profil in 9.14A und mittlerer Block in 9.14B). Die Profile von Ozon sind in Abbildung 9.15A aufgetragen. Die Ergebnisse zeigen

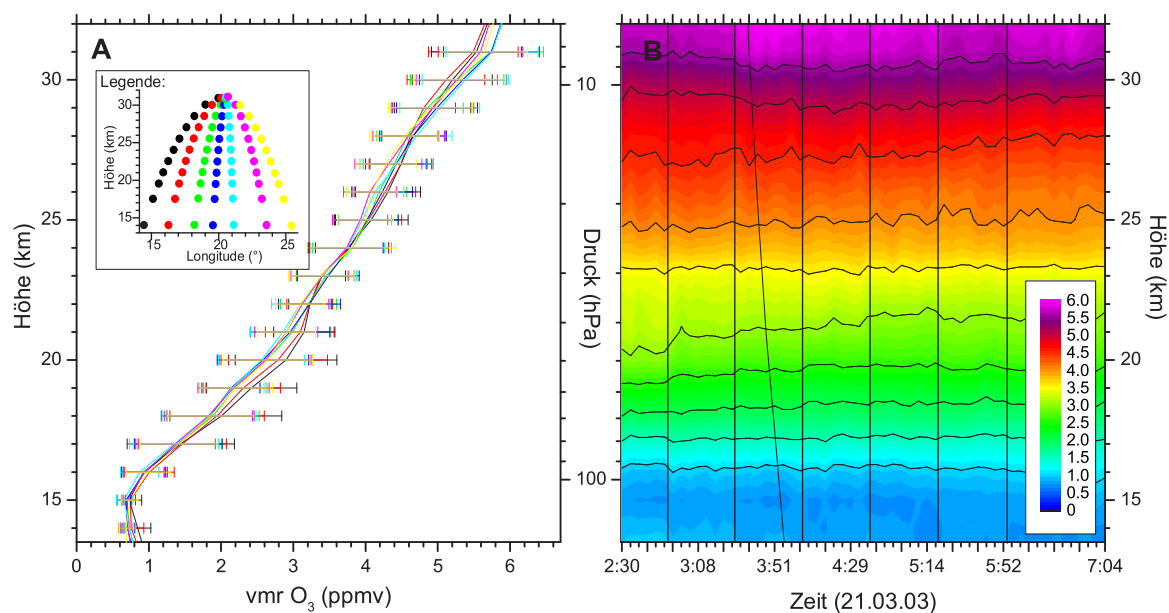


Abbildung 9.15: O₃-Ergebnisprofile der Sonnenaufgangssequenzen von Flug 13 inklusive Fehlerbalken (A); Flächendarstellung der Ergebnisse von O₃ im zeitlichen Verlauf der Messungen und Sonnenaufgangslinie (B), die senkrechten Balken zeigen die Azimutrichtungen während der Messungen, die geschwungene Kurve im dritten Block den Sonnenaufgang; Mischungsverhältnisse jeweils in ppmv.

keine deutlichen Ozonverluste. Der nahezu lineare Verlauf aller gezeigten O₃-Profile und die geringen räumlichen Variationen sind auffällig. Auch innerhalb der Azimutrichtungen existieren kaum Variationen (9.15B). Auffällig sind lediglich die um 0,3 bzw. 0,2 ppmv höheren Mischungsverhältnisse zwischen 17 km und 21 km in den beiden westlichsten Azimutrichtungen (rot und schwarz) beim Vergleich mit den anderen.

Kapitel 10

Boxmodellierung zu Flug 13

Die nulldimensionale Modellierung der chemischen Vorgänge entlang einer Trajektorie unter Einbeziehung der während dieser Zeit stattfindenden photolytischen Prozesse soll in den folgenden Abschnitten den Vergleich der oben bereits dargestellten Ergebnisprofile der MIPAS-Messungen während des Fluges Nummer 13 mit den Modellergebnissen ermöglichen und dem Verständnis der kurzzeitig ablaufenden chemischen Entwicklungen dienen.

Die Trajektorien, die zur Modellierung verwendet werden, sind dieselben, wie die zur Ermittlung der Luftmassencharakteristik herangezogenen. Die korrekte Initialisierung ist, wie bei den meisten Modellen, auch hier sehr wichtig. Aus diesem Grund wurden aus dem dreidimensionalen Chemie-Transport-Modell KASIMA die Mischungsverhältnisse extrahiert, die 72 Stunden vor dem Erreichen der Tangentenpunkte entlang der Rückwärtstrajektorie vorliegen. Der verwendete KASIMA-Modelllauf besitzt einen Gitterpunktabstand von $5,6^\circ$. Aus verschiedenen Gründen wurden einige Modifikationen an den aus dieser Extraktion resultierenden Profilen vorgenommen. Diese werden im Folgenden erklärt.

10.1 Initialisierung

Die Mischungsverhältnisse beim Start des Box-Modells stammen aus einem KASIMA-Modelllauf. Darin werden andere NO_y -Gesamtgehalte modelliert als die MIPAS-Ergebnisse zeigen (vgl. Abb. 10.1, schwarze Profile). Um aber die Chemie des Boxmodells sinnvoll mit den MIPAS-Ergebnissen vergleichen zu können, müssen identische NO_y -Gesamtgehalte vorliegen. Deshalb wurden als NO_y -Normierung die Mischungsverhältnisse der verschiedenen NO_y -Verbindungen der Profile aus KASIMA mit dem Faktor $korr_{NO_y}$ angepasst. Die von KASIMA stammende NO_y -Partitionierung bleibt dabei erhalten.

$$korr_{NO_y} = \frac{\langle NO_y, MIPAS \rangle}{\langle NO_y, KASIMA \rangle} \quad (10.1)$$

In $\langle NO_y, MIPAS \rangle$ ¹ und $\langle NO_y, KASIMA \rangle$ sind jeweils die nur in sehr geringen Mischungsverhältnissen vorliegenden und mit MIPAS nicht messbaren Gase HNO_2 , $ClNO_2$, NO_3 und $BrONO_2$ nicht enthalten. Die ursprünglichen KASIMA-Profile,

¹Mit $\langle X \rangle$ sind hier Mischungsverhältnisse von X dargestellt.

die MIPAS-Profile gemittelt über eine Azimutrichtung, sowie die daraus resultierenden Profile der NO_y -Verbindungen sind im Diagramm 10.1 jeweils für die erste Azimutrichtung dargestellt. Die KASIMA-Profile von NO und NO_2 variieren stark mit der Höhe, weil an den Startpunkten der Rückwärtstrajektorien teilweise Tag- und teilweise Nachtbedingungen herrschten, ein Fehler resultiert dadurch in der Gesamt- NO_y -Bilanz aber nicht.

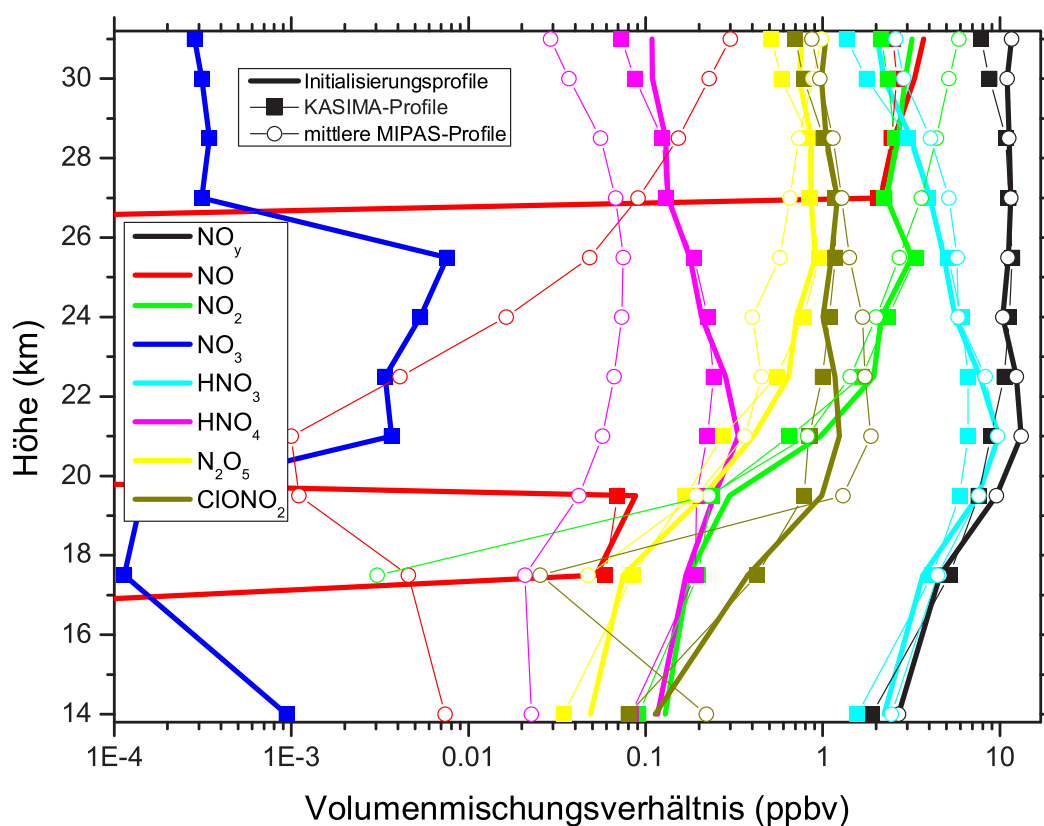


Abbildung 10.1: Die Boxmodell-Initialisierung der NO_y -Verbindungen für die erste Azimutrichtung; dargestellt sind jeweils das über die Azimutrichtung gemittelte MIPAS-Ergebnisprofil sowie das entsprechende KASIMA-Profil und das daraus resultierende Initialisierungsprofil in ppbv.

Neben Cl_y und den Tracer-Gasen N_2O und CH_4 sind im Diagramm 10.2 auch O_3 und ClO_x sowie zur Einordnung das bereits gezeigte NO_y aufgetragen. Die gemessenen MIPAS-Profile von O_3 , N_2O und CH_4 dienen der Initialisierung des Boxmodells. Obwohl die Tracer-Gase recht lange Lebenszeiten besitzen sind ihre Mischungsver-

hältnisse für die Modellierung sehr wichtig. Da sie große Mischungsverhältnisse besitzen, wirken sich Reaktionen mit geringer konzentrierten Spurengasen kaum auf ihre eigene Lebenszeit aus, aber auf die Lebenszeit der Reaktionspartner eventuell sehr deutlich.

Beim Betrachten des KASIMA- ClO_x -Profils wird auch deutlich, dass KASIMA keine nennenswerte Chloraktivierung modelliert hat. Diese kann vom Box-Modell aufgrund der zu hohen Temperaturen und dadurch nicht modellierten heterogenen Chemie entlang der Trajektorien nicht kompensiert werden.

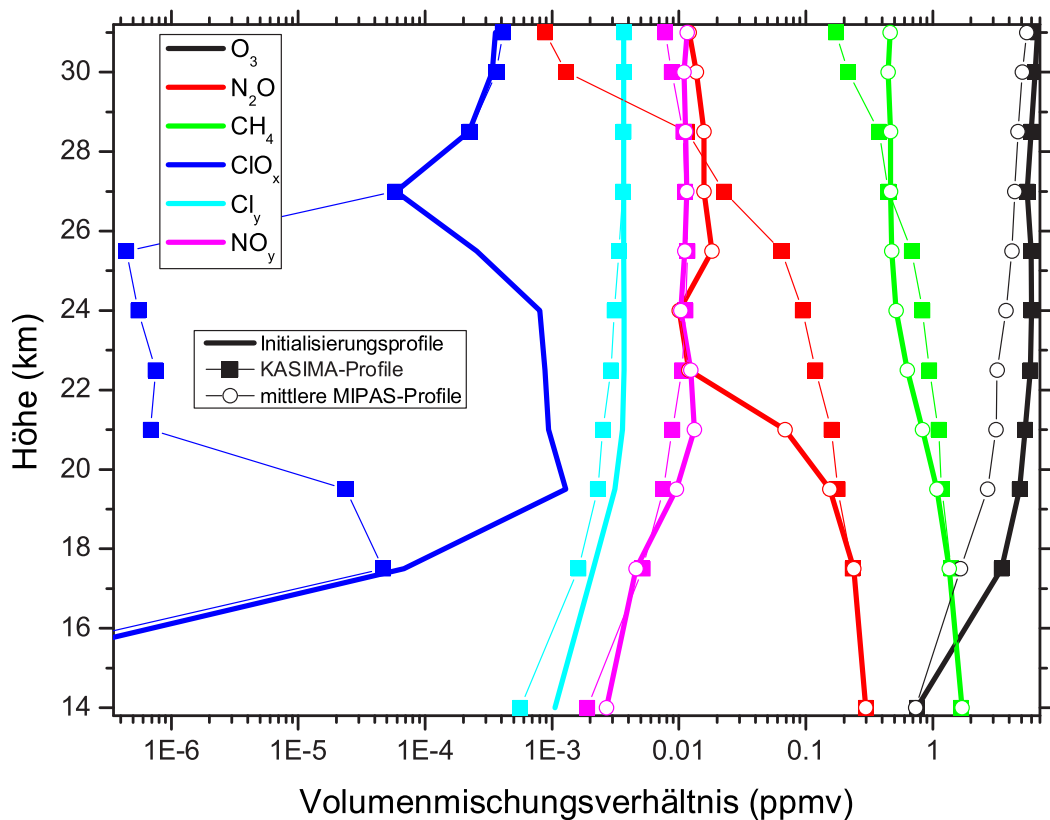


Abbildung 10.2: Die Boxmodell-Initialisierung von O_3 , N_2O , CH_4 , Cl_y , ClO_x und NO_y für die erste Azimutrichtung; dargestellt sind jeweils das über die Azimutrichtung gemittelte MIPAS-Ergebnisprofil (falls verfügbar) sowie das entsprechende KASIMA-Profil und das resultierende Initialisierungsprofil in ppbv.

Durch die NO_y -Normierung ist einerseits der Cl_y -Gehalt über $ClONO_2$ beeinflusst, andererseits muss auch hier das zu schwache Absinken in den KASIMA- Cl_y -

Profilen beachtet werden. Die Mischungsverhältnisse der von KASIMA gelieferten Cl_y -Verbindungen sind auch abgeändert und in Abbildung 10.3 dargestellt. Der Cl_y -Gesamtgehalt in KASIMA ist in den unteren Höhen deutlich niedriger als durch das Absinken zu erwarten ist. Die Mischungsverhältnisse von Cl_y sind deshalb aus der Korrelation von Cl_{org} zu N_2O [Engel, Schmidt and Stachnik, 1997] berechnet. Für $\langle Cl_y \rangle$ folgt daraus unter Annahme einer höhenunabhängigen Gesamt-Chlor-Last von 3,69 ppbv:

$$\langle Cl_y \rangle = \langle Cl_{ges} \rangle - \langle Cl_{org} \rangle = 3.69 - 3.65 \cdot 10^{-6} * \langle N_2O \rangle^{2.37} \quad (10.2)$$

Wobei hier alle Mischungsverhältnisse als ppbv aufzufassen sind und der Absolutterm in der Original-Korrelation von Cl_{org} zu N_2O vernachlässigt werden konnte. Die Annahme eines höhenunabhängigen Chlor-Gesamtgehaltes wird dadurch gerechtfertigt, dass sich die troposphärischen Chlor-Gesamt-Lasten um die Jahrtausendwende nur noch wenig änderten [WMO, 2003].

Alle Verbindungen der Cl_y -Familie, ausgenommen $ClONO_2$ sind derart verändert, dass das oben beschriebene, neue Cl_y -Gesamtmischungsverhältnis resultiert. Somit sind die Profile der eingehenden Cl_y -Verbindungen, analog zu den NO_y -Verbindungen, vom gemessenen Absinken² beeinflusst. $ClONO_2$ ist hier ausgenommen, weil eine erneute Anpassung dieses Mischungsverhältnisses wieder die NO_y -Summe und ihre Partitionierung verändern würde.

Durch eine Erhöhung der Mischungsverhältnisse von ClO_x auf Kosten von HCl ist der in KASIMA sehr gering modellierten Chloraktivierung Rechnung getragen. Nur durch diese Änderung ist es ansatzweise möglich, die in Abschnitt 9.4 gezeigten MIPAS- $ClONO_2$ -Mischungsverhältnisse zu modellieren. Da aus den KASIMA-Daten unabhängig von der NO_y -Normierung auch ein sehr geringes $ClONO_2$ resultiert, muss dieses während des Vorlaufs der Modellierung aus dem aktivierten Chlor aufgebaut werden. Ein Verändern der Mischungsverhältnisse gemäß der realen heterogenen Chloraktivierungsreaktion über $ClONO_2 + HCl \rightarrow Cl_2 + HNO_3$ ist hier aufgrund dieser geringen $ClONO_2$ -Mischungsverhältnisse nicht möglich.

HCl ist hier aufgrund seiner großen Anteile am Gesamtchlor zur Erhöhung von ClO_x gewählt. Cl_2O_2 wurde als ClO_x -Gas erhöht, um dem Modell ClO erst langsam durch die Photolyse von Cl_2O_2 zur Verfügung zu stellen. Die prozentualen Anteile von HCl , die zur Chloraktivierung benutzt wurden, erreichen in 19,5 km mit 50% ihre größten Anteile und gehen bis 25,5 km auf 10% zurück. Darüber und darunter wurde keine Chloraktivierung vorgenommen.

²Über das Absinken von N_2O .

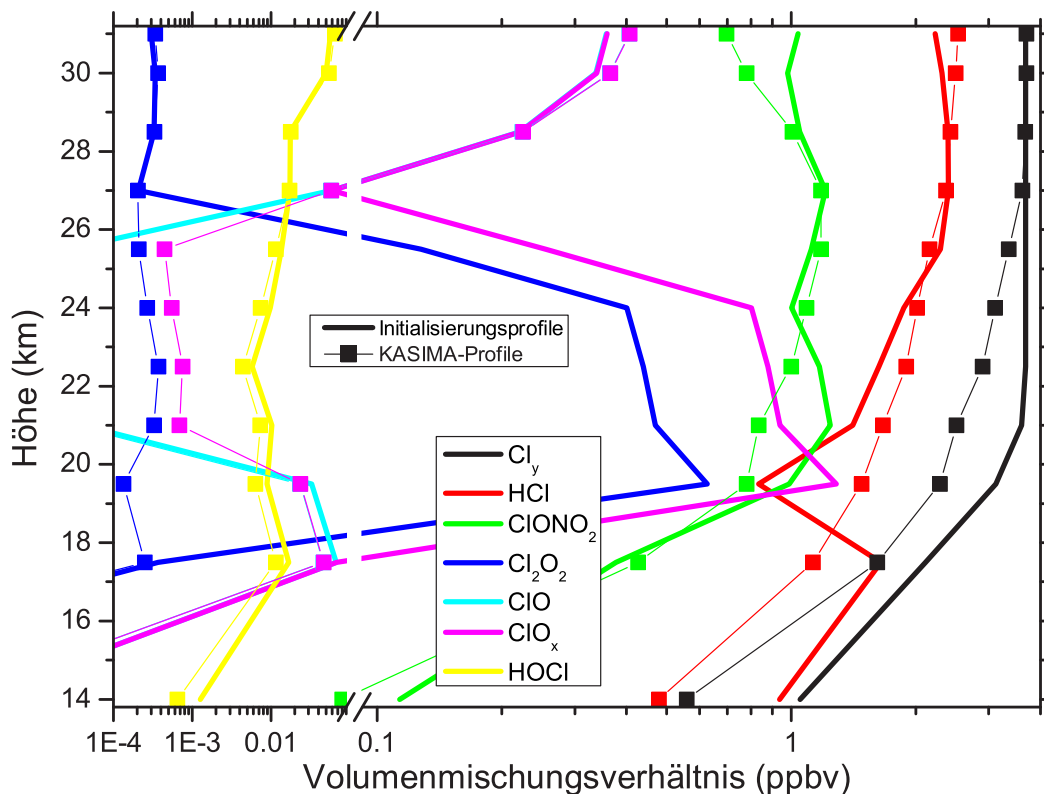


Abbildung 10.3: Die Boxmodell-Initialisierung der Cl_y -Verbindungen für die erste Azimutrichtung; dargestellt sind jeweils das KASIMA-Profil und das sich aus der Korrelation und der manuellen Chloraktivierung resultierende Initialisierungsprofil in ppbv.

10.2 Wahl der Trajektorien

Die Modellierung wurde entlang von realen Rückwärtstrajektorien mit Fortsetzung an synthetischen Trajektorien³ durchgeführt. Hierbei gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten der Konstruktion der Trajektorien.

In jeder der sieben Azimutrichtungen liegen mehrere ähnlich gemessene Sequenzen vor, deshalb existieren zu jeder Tangentenpunkthöhe mehrere Tangentenpunkte mit ähnlichen geographischen Lagen, aber unterschiedlichen Zeiten. Zu jeder dieser Gruppen von ähnlichen Tangentenpunkten existiert jeweils eine Rückwärtstrajektorie. Diese Trajektorie kann mit Hilfe der verschiedenen Tangentenpunkte einer Gruppe unter Beachtung der Zeitkoordinate synthetisch fortgesetzt werden. Diese Art der Modellierung wird als 'Modellierung mit separatem Vorlauf' bezeichnet, da zu jeder

³Eine kurze Einführung zu synthetischen Trajektorien ist in Abschnitt 7.1.2 ebenso gegeben wie eine Abschätzung ihrer Anwendbarkeit im konkreten Fall.

Azimutrichtung und Höhe eigene Modellvorläufe existieren. Unter Vorlauf wird hier die Modellierung entlang der Rückwärtstrajektorien verstanden. Bei der Modellierung mit separatem Vorlauf werden die Unterschiede in den Initialisierungsprofilen der verschiedenen Azimutrichtungen beachtet.

Der vereinfachte Fall der Modellierung ist die 'Modellierung mit Einheitsvorlauf'. Hier werden in jeder Höhe die Vorläufe der ersten gemessenen Azimutrichtung mit allen Tangentenpunktkoordinaten der Messungen über die verschiedenen Azimutrichtungen hinweg synthetisch verlängert. Bei diesem Verfahren kommen räumlichen Unterschiede in den Initialisierungsprofilen verschiedener Azimutrichtungen nicht mehr zum Tragen und der Einfluß des in Abschnitt 7.1.2 beschriebenen möglichen Zeitfehlers im synthetischen Anteil der Trajektorie wird größer. Bei chemisch trägen Gasen ist dieses Verfahren aber durchaus anwendbar und hat den Vorteil, nicht zu Diskontinuitäten über die Azimutrichtungsänderungen hinweg zu führen.

Unabhängig von der Wahl der Vorlaufmodellierung sind in den Abbildungen der Modellergebnisse immer die Vorläufe der ersten Azimutrichtung dargestellt.

10.3 Darstellungsweise und eingehende Parameter

Die in die Boxmodellierung eingehenden physikalischen Größen sind neben der Zeit und der Temperatur auch die geographischen Koordinaten und als Höhenkoordinate der Druck. Die Zeit und die Koordinaten werden vor allem zur Berechnung des aktuellen Sonnenzenitwinkels benötigt, die Temperatur und der Druck zur Berechnung der Geschwindigkeiten der chemischen Reaktionen. Der Druck ist als Höhenkoordinate ausreichend, da über ihn sowohl die über dem Modellvolumen liegende Luftsäule als auch zusammen mit der Temperatur die Luftdichte bestimmt sind. Letztere ist auch für die Zahl der zur Verfügung stehenden Stoßpartner M entscheidend.

In Abbildung 10.4 ist der Verlauf der Temperatur und der Höhe entlang der Trajektorien der ersten Azimutrichtung gezeigt. Die geometrische Höhe wird in dieser und den folgenden Abbildungen als Höhenkoordinate verwendet, weil mit dieser Größe auch die Profile berechnet werden. Der linke Teil des Bildes zeigt den Teil der Rückwärtstrajektorien über den Zeitraum von drei Tagen, den sogenannten Vorlauf, der rechte Teil zeigt die synthetischen Trajektorien, die durch die Tangentenpunkte der Messungen führen. Der Bereich der synthetischen Trajektorien ist unterlegt mit den aus MIPAS-Messungen ermittelten Temperaturprofilen. Entsprechend dieser Darstellung ist die Zeitachse nicht linear, der linke Bildteil überdeckt komprimiert drei Tage, der rechte nur etwa 4 Stunden und 40 Minuten.

Da die Temperaturen entlang der synthetischen Trajektorien aus den MIPAS-Messungen stammen ist die sehr gute Übereinstimmung zwischen dem synthetischen Teil der Trajektorie und der Messung nicht verwunderlich. Die geringen Unterschiede entstehen durch die graphische Glättung des flächigen Hintergrundbildes sowie dadurch, dass die für den Hintergrund verwendeten Profile mit einer Höhenauflösung

von einem Kilometer und die Temperaturen der Trajektorien mit einem unregelmäßigen Höhengitter der Tangentenpunktshöhen berechnet wurden. Letzteres führt zu den großen Differenzen in der unteren Höhe.

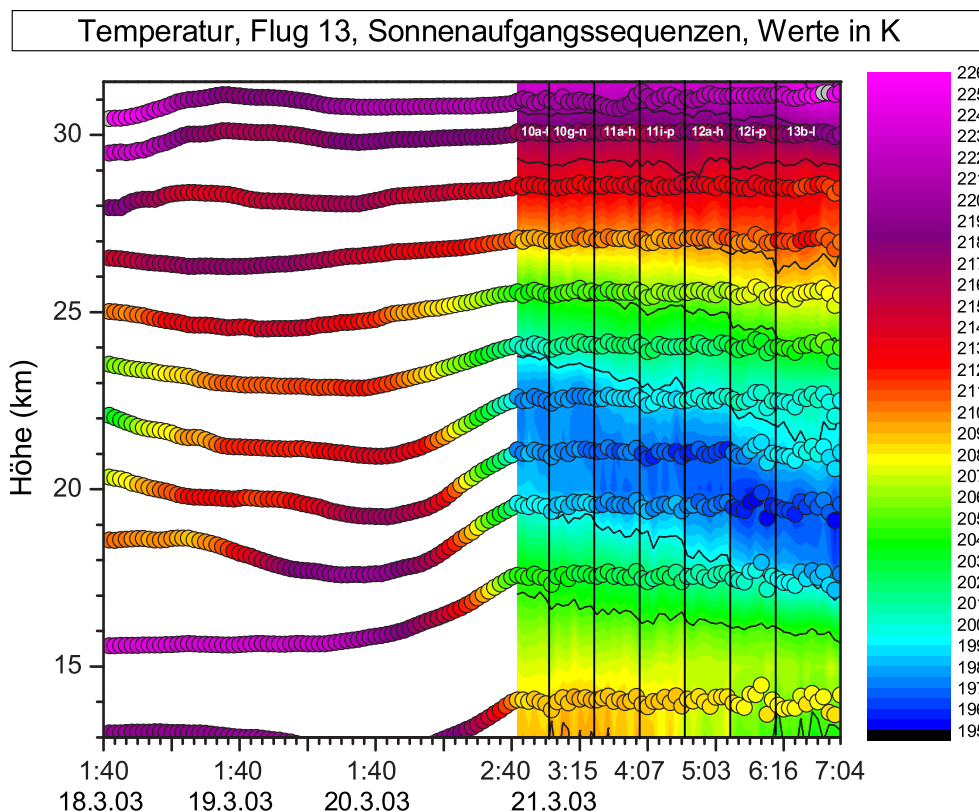


Abbildung 10.4: Temperatur und geometrische Höhe entlang der Trajektorien, links Bereich der Rückwärtstrajektorien, rechts der synthetischen. Das rechts dargestellte flächige Hintergrundbild zeigt die Ergebnisse der MIPAS-Messungen und ihre Variationen über den Polarwirbelrand hinweg.

Der Höhenverlauf der Rückwärtstrajektorien in Abbildung 10.4 zeigt, dass einige der Trajektorien in den betrachteten drei Tagen des Vorlaufs deutliche Höhenänderungen erfuhren. Entsprechend des Absinkens und des Aufsteigens sind die Temperaturänderungen durch die Kompression und Dekompression der Luftpakete schön zu erkennen. Insbesondere deutet das Aufsteigen der Luftmassen der unteren Höhen in den letzten 24 Stunden vor den Messungen die hoch liegende thermische Tropopause an (siehe Abb. 9.3). Die variierenden Temperaturen und über dem Modellvolumen befindliche Luftsäulen haben natürlich auch einen Einfluß auf chemische und pho-

tochemische Reaktionsgeschwindigkeiten. Im Weiteren werden diese Variationen der Höhe der Trajektorien aus Übersichtlichkeitsgründen aber nicht mehr gezeigt.

Die im Hintergrundbild zusammengefassten Temperaturprofile zeigen den in Abschnitt 9.2.2 diskutierten Verlauf der Temperaturen beim Überstreichen des Polarwirbelrandes noch etwas deutlicher und detaillierter. Der Einfluß des Absinkens im Polarwirbel, dieser liegt in dieser Darstellungsweise rechts außen, ist sehr gut an den im Zeitverlauf der Messung bei Annäherung an den Polarwirbel tiefer liegenden Minimaltemperaturen zu erkennen, die hier in Blautönen dargestellt sind. Die Zeitachse bezeichnet hier nur die Zeitpunkte der Messung, die zeitliche Änderung entlang der synthetischen Trajektorien ist kein realer zeitliche Temperaturverlauf. Eine zeitliche Entwicklung ist aufgrund der Messung von unterschiedlichen Luftmassen in den verschiedenen Azimutrichtungen höchstens innerhalb der verschiedenen Azimutrichtungen zu erkennen, die durch senkrechte schwarze Linien voneinander getrennt sind.

10.4 Boxmodellläufe

Die Ergebnisdiagramme der Volumenmischungsverhältnisse von Gasen sind ähnlich zur Abbildung 10.4 aufgebaut, die Höhen der Trajektorien sind im Vorlauf entlang der Rückwärtstrajektorien auf die Sollhöhe der Tangentenpunkte gesetzt, die als jeweiliger Nullpunkt der zusätzlich eingetragenen Sonnenhöhe dienen. Bei der Sonnenhöhe entspricht ferner ein Kilometer der geometrischen Höhenskala 30° Sonnenhöhe. Die Sonnenhöhe beschreibt die Höhe der Sonne ober- oder unterhalb eines Zenitwinkels von 90° . Die Sonnenhöhe die unterschritten werden muss, um ein Luftpaket abzuschatten, variiert mit der Höhe des Luftpaketes von circa -5° in 31 km bis etwa -3° in 14 km Höhe unter Beachtung der terrestrischen Refraktion.

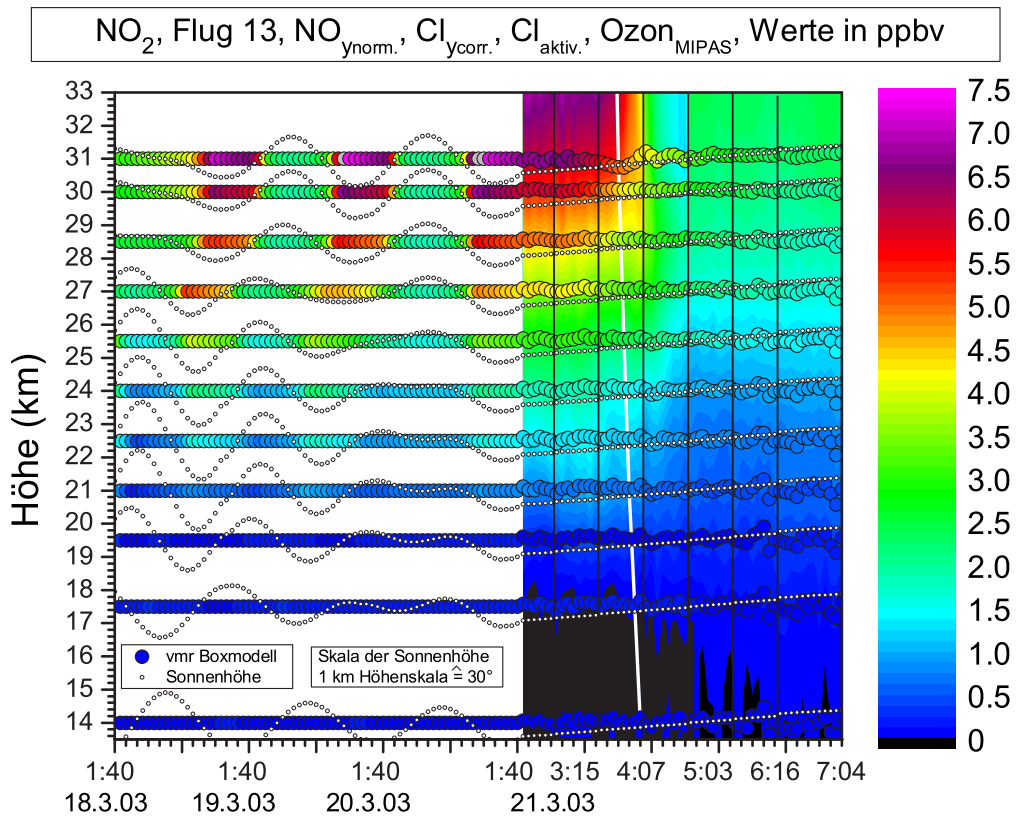
10.4.1 NO_2 -Modellierung

Abbildung 10.5: Modellierung der Volumenmischungsverhältnisse von NO_2 als Einheitslauf entlang der Trajektorien, im rechten Teil sind die Messergebnisse von NO_2 unterlegt, die jeweiligen Sonnenhöhen sind als kleine Symbole dargestellt (Skalierung der Sonnenhöhe siehe Legende).

Im Vorlauf der NO_2 -Modellierung (Abbildung 10.5) sind in den oberen Höhen gut die tageszeitlichen Zu- und Abnahmen der Volumenmischungsverhältnisse von NO_2 abhängig von der Sonnenhöhe ebenso wie die sehr kurze Zeit, bis zu der die Gleichgewichte nach Sonnenauf- oder Sonnenuntergang erreicht werden, sehr gut zu erkennen. Während der nächtlichen Phasen wird der langsame Rückgang der NO_2 -Mischungsverhältnisse aufgrund der nächtlichen N_2O_5 -Bildung gut wiedergegeben. Die entsprechende langsame tageszeitliche Zunahme ist nur schwer zu erkennen. Im Bereich der synthetischen Trajektorien werden die MIPAS-Messergebnisse auch über den Sonnenaufgang hinweg in allen Höhen von den modellierten NO_2 -Mischungsverhältnissen gut getroffen. Nur in den obersten beiden Höhen wird der Gleichgewichtszustand erst etwas zu spät erreicht.

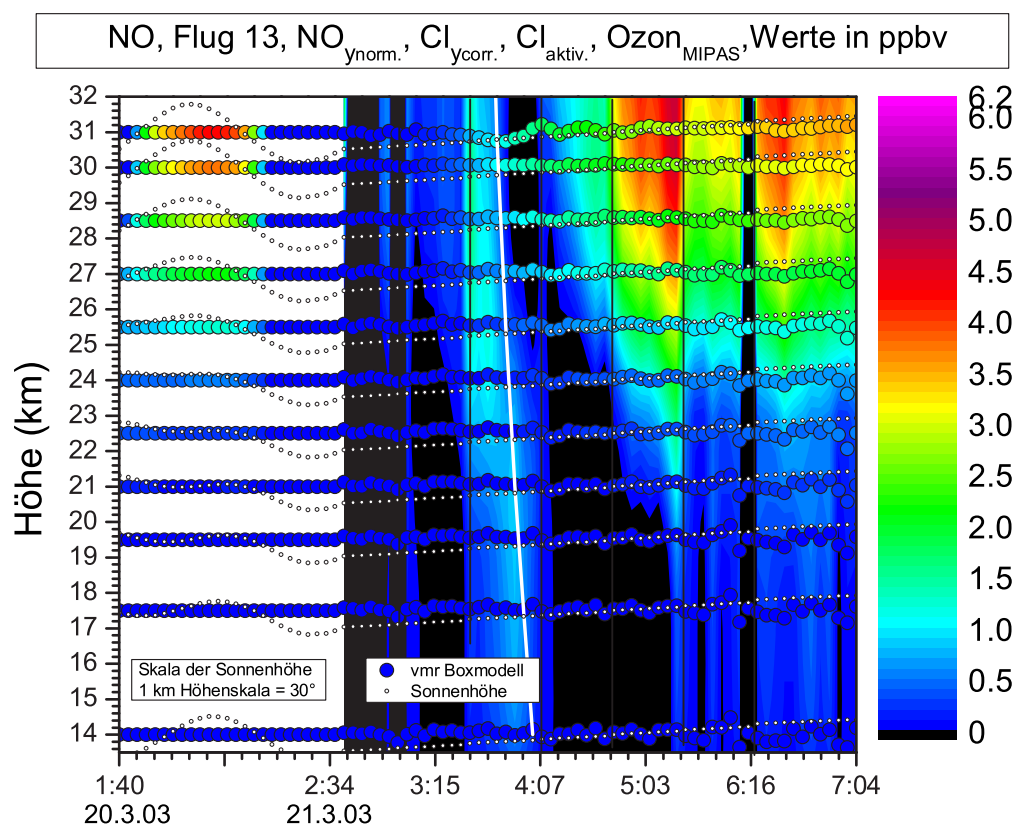
10.4.2 *NO*-Modellierung

Abbildung 10.6: Modellierung der Volumenmischungsverhältnisse von *NO* als Einheitslauf entlang der Trajektorien, im rechten Teil sind die Messergebnisse von *NO* unterlegt, die jeweiligen Sonnenhöhen sind als kleine Symbole dargestellt (Skalierung der Sonnenhöhe siehe Legende). Zur Verdeutlichung der Details der Messergebnisse ist die Darstellung des Vorlaufs auf einen Tag gekürzt.

Die bei der Modellierung resultierenden *NO*-Mischungsverhältnisse verlaufen entgegengesetzt zu den Mischungsverhältnissen von *NO*₂. Aufgrund der in Abschnitt 9.5 diskutierten Problematik bei den Auswertungen von *NO* zeigen die Ergebnisse große Variabilitäten über die verschiedenen Azimutrichtungen hinweg. Die dort angesprochene Problematik bezüglich der verschiedenen thermosphärischen Hintergründe der verschiedenen Messungen während einzelner Sequenzen führt zu Verschiebungen der Mischungsverhältnisse in falsche Höhen und dadurch zu einem diskontinuierlichen Verlauf der stratosphärischen Mischungsverhältnisse.

Trotz dieser Schwierigkeiten und der starken Abhängigkeit von den A-priori-Profilen werden zumindest in den letzten beiden Azimutrichtungen die Mischungsverhältnis-

se auch quantitativ erstaunlich gut wiedergegeben. Die Ursache für den schwarzen Balken etwa bei 6:16 UTC ist eine Sequenz, die aus nicht geklärten Ursachen bezüglich NO nicht auswertbar ist.

10.4.3 $ClONO_2$ -Modellierung

Die Box-Modellierung von $ClONO_2$ und N_2O_5 zeigt eine große Abhängigkeit von der Wahl der O_3 -Initialisierung. Zur Wahl standen die Ozonprofile aus KASIMA oder die mit MIPAS gemessenen (vgl. Abb. 10.2). Konsequenterweise ist das O_3 -Profil von MIPAS vorzuziehen, da dieses der Realität näher kommen sollte, zur Berechnung der Photolyseraten verwendet wurde und auch andere Gase wie NO_y , Cl_y und die dynamischen Tracer von MIPAS-Ergebnissen stammen oder zumindest mit MIPAS-Daten normiert oder korreliert wurden. Die O_3 -, N_2O_5 - und $ClONO_2$ -Profile zu Beginn und die Veränderungen der Profile von N_2O_5 und $ClONO_2$ bis zum Ende des Vorlaufs sind in Abbildung 10.7 dargestellt.

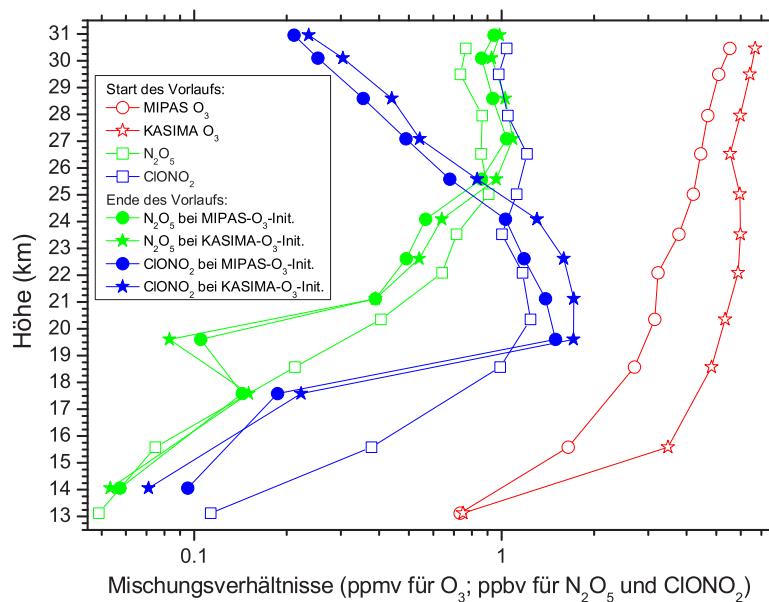


Abbildung 10.7: Einfluss der Wahl der O_3 -Initialisierung auf die Mischungsverhältnisse von N_2O_5 und $ClONO_2$ bis zum Ende des Vorlaufs.

In der Abbildung wird ersichtlich, dass die bei der Initialisierung beschriebene Chloraktivierung im Vorlauf nicht nur zu einer Bildung von $ClONO_2$ in 19,5 km bis 24,5 km Höhe führt, sondern vor allem in 19,5 km Höhe auch zu einer Reduktion

der N_2O_5 -Mischungsverhältnisse über den Verlust von NO_2 bei der Bildung von $ClONO_2$. Generell ist auch festzuhalten, dass die größeren Ozonmischungsverhältnisse von KASIMA im Vergleich zu MIPAS meist zu größeren Mischungsverhältnissen der beiden Reservoirgase führt. Dies hat unterschiedliche Gründe und wird jeweils bei den Darstellungen der Boxmodellläufe diskutiert. Die Ozonmischungsverhältnisse beeinflussen dabei nicht die Photolyseraten, denn diese werden unabhängig von aktuellen Ozonkonzentrationen vor Beginn der Modellierung festgelegt.

In einer detaillierteren Abbildung ist im Anhang (Abb. C.2) die Partitionierung von NO_y in die Bestandteile HNO_3 , $ClONO_2$, N_2O_5 , NO_2 und Rest- NO_y gegeben. Darin wird sichtbar, dass die größeren O_3 -Mischungsverhältnisse der MIPAS-Initialisierung zu geringeren Anteilen von $ClONO_2$ und N_2O_5 am Gesamt- NO_y und demzufolge zu größeren NO_2 -Anteilen führen, während HNO_3 und das Rest- NO_y nahezu unbeeinflusst bleiben.

Aufgrund der sich mit der Azimutrichtung unterscheidenden Cl_y -Mischungsverhältnisse wird hier die Modellierung von $ClONO_2$ als einzige als Modellierung mit separatem Vorlauf gezeigt. Dadurch entstehen in den Abbildungen 10.8 und 10.9 bei den Azimutrichtungsänderungen (schwarze senkrechte Linien) Sprünge der Mischungsverhältnisse, sehr deutlich sind diese aber nicht. Aufgrund der separaten Vorläufe ist der dargestellte Verlauf von $ClONO_2$ im Bereich der synthetischen Trajektorien auf keinen Fall als direkte zeitliche Entwicklung zu verstehen. In beiden Abbildungen werden auch die geringen $ClONO_2$ -Mischungsverhältnisse beim Start der Modellierung sichtbar, die sich im Laufe von wenigen Stunden über ClO und NO_2 aufgrund des im Modell künstlich erhöhten ClO_x bilden.

Beide Modellläufe zeigen in den untersten und obersten Höhen einen sehr ähnlichen Verlauf. In den oberen Höhen wird das schon bei der Initialisierung vorhandene $ClONO_2$ jeweils unter Tagbedingungen photolysiert und wird bei Nachtbedingungen nur in geringem Maße zurückgebildet. Dieser Verlust ist nach dem Vorlauf deutlich in den zu geringen Mischungsverhältnissen zwischen 27 km und 31 km Höhe zu erkennen. Die Zunahme der Mischungsverhältnisse in der Höhe von 17,5 km (gemäß der Farbskala von blau nach grün) hat ihre Ursache in den verschiedenen eingehenden Cl_y -Mischungsverhältnissen der einzelnen Azimutrichtungen mit größeren Mischungsverhältnissen im Polarwirbel. Die Übereinstimmung mit den Messergebnissen zeigt, dass die Verwendung der Korrelation sinnvoll war.

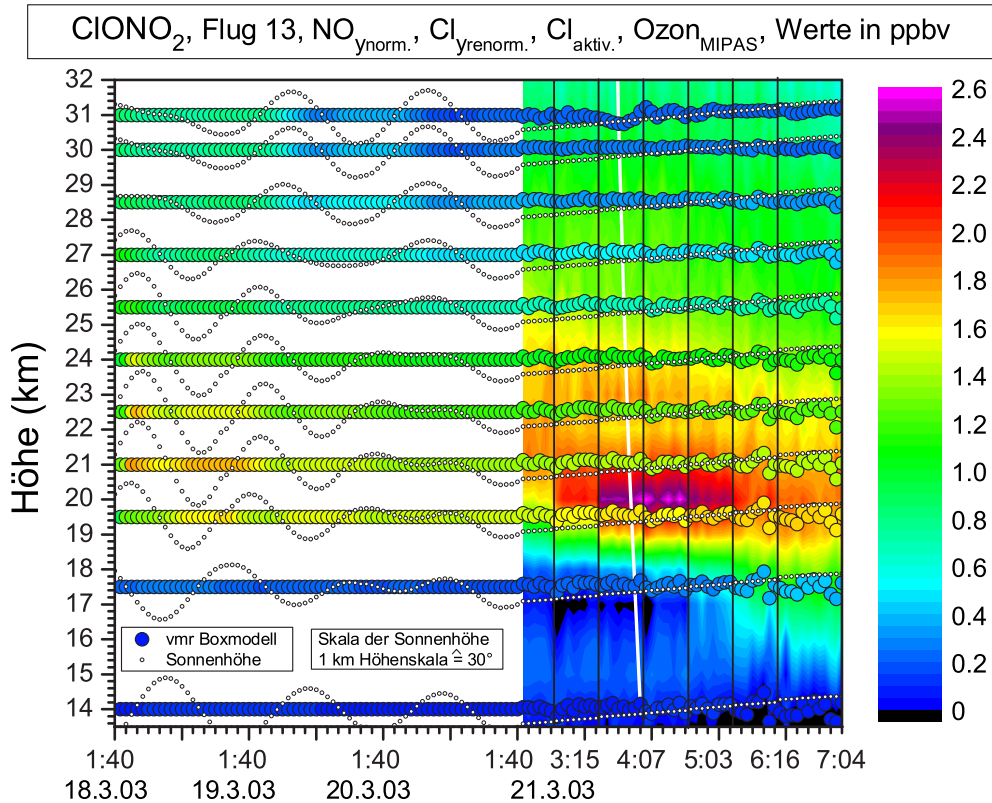


Abbildung 10.8: Modellierung der Volumenmischungsverhältnisse von $ClONO_2$ mit MIPAS- O_3 -Initialisierung und separaten Vorläufen entlang der Trajektorien, im rechten Teil sind die Messergebnisse von $ClONO_2$ unterlegt, die jeweiligen Sonnenhöhen sind als kleine Symbole dargestellt (Skalierung der Sonnenhöhe siehe Legende).

Der Einfluss der Wahl des O_3 -Profils bei der Modellinitialisierung zeigt sich beim Vergleich der Abbildungen 10.8 und 10.9 im mittleren Höhenbereich. Bei größeren Ozonmischungsverhältnissen (Abb. 10.9) wird Chlor aus dem Gleichgewicht zwischen $ClONO_2$ und $ClO + NO_2$ in die Ozonkatalyse eingebunden und bleibt als reaktives Chlor dem Gleichgewicht verfügbar. Bei geringeren Ozonmischungsverhältnissen reagiert Chlor mit CH_4 zum sehr trägen HCl . Deshalb zeigt auch der Modelllauf mit MIPAS- O_3 -Initialisierung (Abb. 10.8) in den mittleren Höhen eine schnelle Bildung von $ClONO_2$, dieses verschwindet aber im Laufe der nächsten 24 Stunden wieder und fällt fast auf die Mischungsverhältnisse beim Start der Modellierung zurück. Die $ClONO_2$ -Mischungsverhältnisse der MIPAS-Ergebnisse können so nicht im geringsten nachgebildet werden.

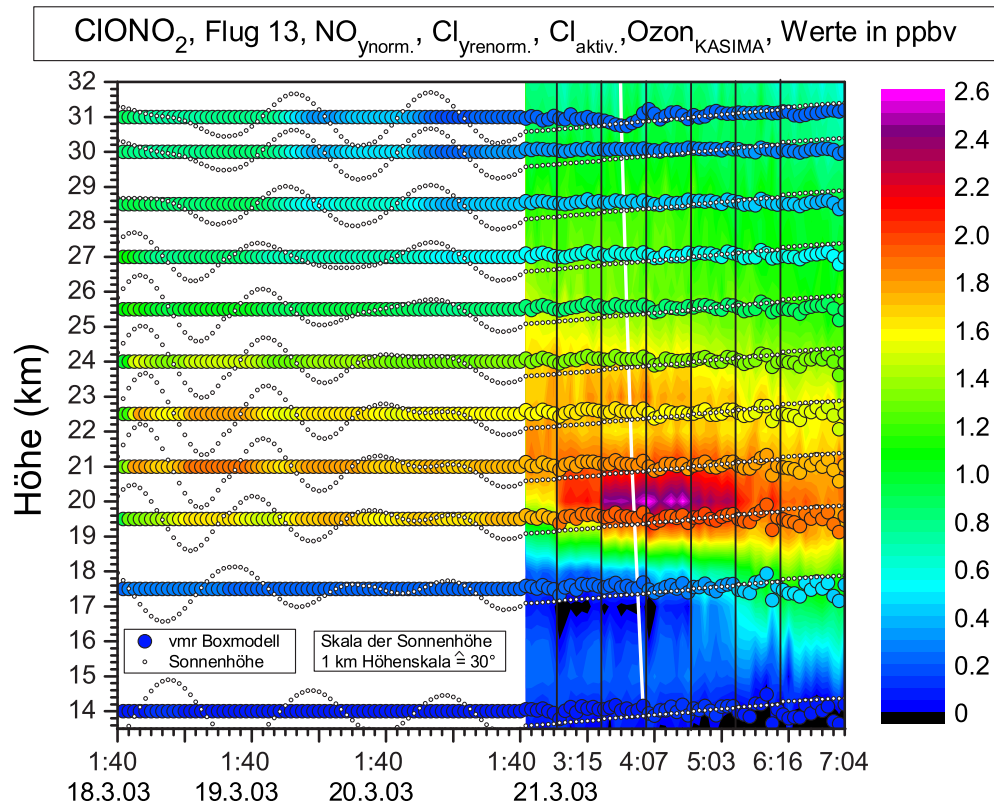


Abbildung 10.9: Modellierung der Volumenmischungsverhältnisse von $ClONO_2$ mit KASIMA- O_3 -Initialisierung und separaten Vorläufen entlang der Trajektorien, im rechten Teil sind die Messergebnisse von $ClONO_2$ unterlegt, die jeweiligen Sonnenhöhen sind als kleine Symbole dargestellt (Skalierung der Sonnenhöhe siehe Legende).

Die KASIMA- O_3 -Initialisierung liefert aufgrund der daraus resultierenden größeren $ClONO_2$ -Resultate bessere Übereinstimmungen zu den Messungen, obwohl, wie oben begründet, die MIPAS-Initialisierung vorgezogen werden sollte. Die Photolyse-raten sind im Höhenbereich der großen $ClONO_2$ -Mischungsverhältnisse von untergeordneter Bedeutung. Da aber auch noch andere Parameter ursächlich beteiligt sein können, ist diese Frage im Rahmen dieser Arbeit nicht schlüssig klärbar. Der Hauptgrund hier nicht detaillierter vorgehen zu können, liegt in der Auflösung des Chemie-Transport-Modells. Die bei der Initialisierung beibehaltene Cl_y -Partitionierung⁴ ist aufgrund der räumlichen Auflösung des verwendeten KASIMA-Laufes von $5,6^\circ$ nicht in der Lage, die große Variabilität von $ClONO_2$ am Polarwirbelrand nachzubilden. Die Tangentenpunkte benachbarter Azimutrichtungen der MIPAS-Messungen liegen

⁴Diese ist nur beibehalten, falls man von der künstlichen Chloraktivierung absieht.

in 19,5 km Höhe nur etwa $1,7^\circ$ voneinander entfernt.

10.4.4 N_2O_5 -Modellierung

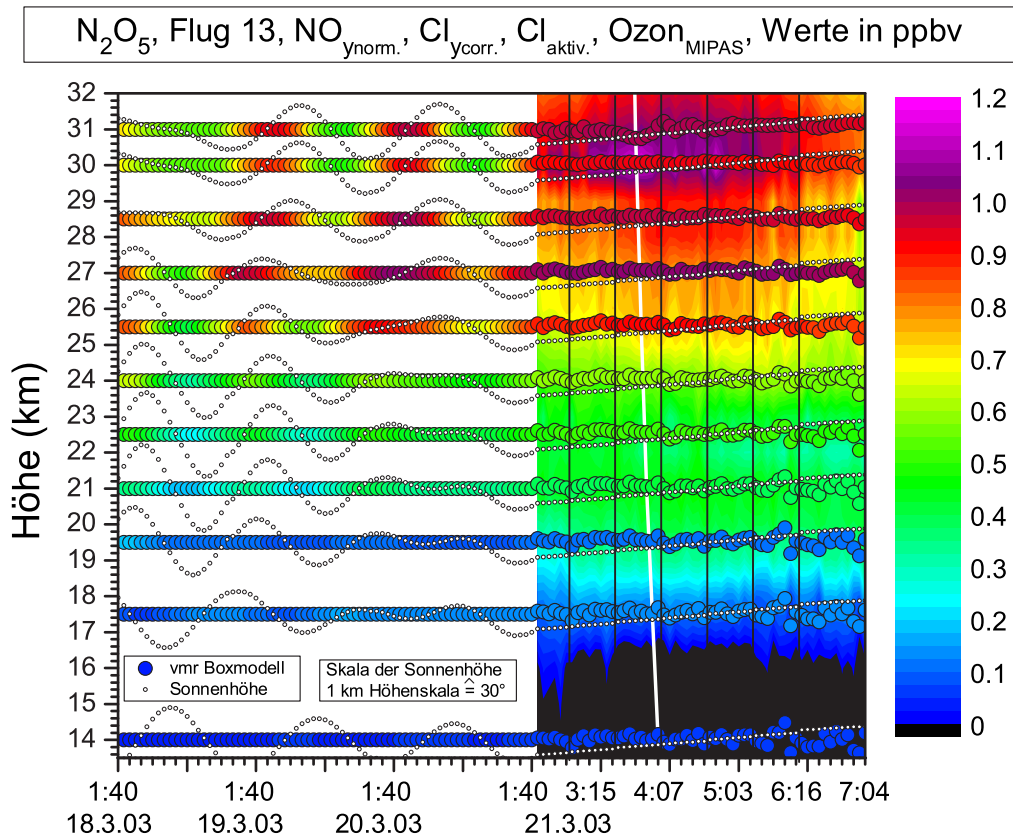


Abbildung 10.10: Modellierung der Volumemischungsverhältnisse von N_2O_5 als Einheitslauf entlang der Trajektorien, im rechten Teil sind die Messergebnisse von N_2O_5 unterlegt, die jeweiligen Sonnenhöhen sind als kleine Symbole dargestellt (Skalierung der Sonnenhöhe siehe Legende).

Abbildung 10.10 zeigt die Boxmodellierung von N_2O_5 mit MIPAS- O_3 -Initialisierung. Die im Vergleich zur $ClONO_2$ -Modellierung weniger auffälligen Unterschiede zwischen beiden möglichen O_3 -Initialisierungen werden hier nicht gezeigt, sondern lediglich beschrieben.

Die Tagesgänge von N_2O_5 werden qualitativ gut vom Modell und den MIPAS-Messungen mit ihren Maxima zum Sonnenaufgang wiedergegeben. In den meisten Höhen zeigt das Modell aber zu hohe Mischungsverhältnisse, die im Laufe der drei

Tage des Vorlaufes kumuliert werden. Auch existiert ein N_2O_5 -Maximum in zu geringen Höhen.

Im Modell hat Ozon einen großen Einfluß auf die resultierenden Mischungsverhältnisse von N_2O_5 in zweierlei Hinsicht. Einerseits sind die Photolysefrequenzen sehr stark von der darüber liegenden Ozonsäule abhängig. Diese Abhängigkeit ist durch die Benutzung eines mittleren gemessenen MIPAS-Ozonprofils in der Berechnung der Photolysefrequenzen beachtet. Die Photolysefrequenzen müssten, um deutlich bessere N_2O_5 -Übereinstimmungen zu ergeben, zu solchen verändert werden, die für Höhen in 5 km bis 8 km größeren Höhen gelten.

Andererseits hängt die N_2O_5 -Produktion vom Ozongehalt selbst ab (durch die Reaktion von NO_x mit O_3 in den Gleichungen 5.8 und 5.9). Größere Ozonmischungsverhältnisse fördern so die N_2O_5 -Bildung. Die Verwendung von KASIMA- O_3 -Profilen mit größeren O_3 -Mischungsverhältnissen (vgl. Abb. 10.7) zur Initialisierung der Modellläufe führt in den oberen Höhen zu um etwa 0,1 ppbv vergrößerten N_2O_5 -Mischungsverhältnissen.

Kapitel 11

Schlussbemerkungen und Ausblick

Zeitlich und räumlich hochaufgelöste Messungen der Gaszusammensetzung der Atmosphäre können neue Erkenntnisse über die darin ablaufenden chemischen und dynamischen Prozesse liefern. Diese Arbeit zeigt, dass mit Messungen mit MIPAS-Ballon solche kleinskaligen Variationen erfasst werden können.

Flug 10 am 12.02.02, Kiruna:

Charakteristische Unterschiede in der NO_y -Partitionierung zwischen Tag- und Nachtmessungen konnten festgestellt werden. Hier zeigen die Volumenmischungsverhältnisse von NO_2 deutlich den durch die Photochemie ausgelösten Wechsel zwischen Tag- und Nachtverhältnissen. Die räumlichen Unterschiede zwischen Tag- und Nachtsequenzen des Fluges 10 lassen aufgrund der verschiedenen beobachteten Luftmassen bei Gasen mit geringen tageszeitlichen Änderungen keine sicheren Aussagen über kurzfristige chemische Änderungen zu. Beispielsweise zeigt N_2O_5 eine leichte Variation der Mischungsverhältnisse. Die Einflüsse durch die räumlichen Unterschiede am Polarwirbelrand auf die dynamischen Tracer zeigen sich deutlich.

Die weiteren Messungen während dieses Fluges über den Sonnenuntergang hinweg waren gut geeignet, um erstmals die kontinuierliche Änderung von Säulengehalten von NO_2 mit MIPAS-Messungen zu zeigen. Die Ergebnisse dieser Säuleneberechnungen zeigen eine große Abhängigkeit von der Wahl des A-priori-Profiles, die zeitlichen Zuwachsraten des Säulengehalts sind davon aber unabhängig und können gut wiedergegeben werden. Im wesentlichen unterscheiden sich die Säulengehalte je nach Parametrisierung durch einen zeitunabhängigen Versatz aufgrund der Überschätzung der NO_2 -Mischungsverhältnisse in geringen Höhen.

Flug 13 am 20./ 21.03.03, Kiruna:

Die Erfahrungen der Messungen des Fluges 10 führten zur Verbesserung der Messgeometrien während der Messungen von Flug 13. Aus dem Verzicht der zeitaufwändigen Messungen vieler Spektren pro Messgeometrie resultierte eine Zeitauflösung von lediglich fünf Minuten pro Höhenprofil. Das hierbei geringere Signal-zu-Rauschen-Verhältnis erwies sich nur in sehr geringem Maße als beeinträchtigend. Die so durchgeführten Messungen in der Zeitkoordinate über den Sonnenaufgang und in der Raumkoordinate über den Polarwirbelrand hinweg, liefern vielfältige Informationen über die tageszeitlich variierende NO_y -Partitionierung und den Einfluss der Dynamik insbesondere auf die Profile der langlebigeren Gase und der Temperatur.

- Die Temperaturprofile zeigen im Polarwirbel tiefere Temperaturen durch die große diabatische Auskühlung der Luftmasse während der Polarnacht. Auch die Höhe der Minimumtemperaturen liegt in tieferen Schichten als ausserhalb. Der Versatz der Profile der dynamischen Tracer N_2O und CH_4 vom Polarwirbel zu Luftmassen außerhalb bestätigen die im Mittel abwärts gerichtete Bewegung der Luftmassen während des polaren Winters.
- Die berechneten Profile der NO_y - und Cl_y -Gase zeigen aufgrund ihrer im Vergleich zu den dynamischen Tracern kurzen Lebensdauern nur eine geringe Beeinflussung durch die Dynamik des Polarwirbels. Beispielsweise zeigt $ClONO_2$ seine typische räumliche Variabilität am Wirbelrand und das relativ träge Gas HNO_3 besitzt zum Polarwirbelinneren hin ein leicht tiefer liegendes Maximum seiner Mischungsverhältnisse. Da HNO_3 in der unteren Stratosphäre den Hauptbestandteil von NO_y ausmacht, führt dies zu geringfügig größeren NO_y -Mischungsverhältnissen in den unteren Stratosphärenschichten des Polarwirbels. Ein deutliches Signal für die Sedimentation von PSC-Teilchen, die NO_y im Laufe des Winters in tiefere Atmosphärenschichten transportiert haben könnten, sind in den NO_y -Profilen nicht zu erkennen.
- Das reduzierte Signal-zu-Rauschen-Verhältnis der Messungen durch die hohe zeitliche Auflösung im Vergleich zum bisherigen Messverfahren führt nur bei den Auswertungen von ClO und HO_2NO_2 zu Schwierigkeiten. Diese konnten durch die Koaddition der Spektren innerhalb der verschiedenen Azimutrichtungen weitgehend behoben werden. Dadurch zeigt sich auch bei ClO die räumliche und zeitliche Variabilität über den Polarwirbelrand, bei HO_2NO_2 reduziert sich lediglich der sonst große Fehler durch das Rauschen.
- Die Korrelation von NO_y zu N_2O weist auf die Mischung von Luftmassen über den Rand des Polarwirbels besonders in Höhen von 18 km bis 21 km hin.
- Der Einfluss der Photochemie auf die NO_y -Partitionierung ist vor allem in der mittleren Stratosphäre deutlich. In diesem obersten Bereich der Messungen zeigt sich der Tagesgang von NO , NO_2 und N_2O_5 deutlich. Die schnellen kontinuierlichen Änderungen der Mischungsverhältnisse von NO und NO_2 sind in den Ergebnisprofilen ebenso sichtbar wie das erwartete N_2O_5 -Maximum zum Zeitpunkt des Sonnenaufgangs. Die NO -Mischungsverhältnisse, deren Berechnung unter Beachtung von NLTE-Verhältnissen durchgeführt wurden, zeigen keinen kontinuierlichen Verlauf bei Änderung der Blickrichtung durch das thermosphärische Hintergrundsignal in den Spektren. Der Hintergrund variiert aufgrund der weit auseinander laufenden Sichtlinien der verschiedenen Azimutrichtungen bis zum Erreichen der Thermosphäre. Durch die schlechte Höhenauflösung oberhalb der Flughöhe resultiert bei der Berechnung der NO -Profile eine Beeinflussung der stratosphärischen Mischungsverhältnisse, die sich einer Diskontinuität über die verschiedenen Profile und Azimutrichtungen niederschlagen. Die Änderung der

klimatologischen A-priori-Profile durch das Einbeziehen von MIPAS-Envisat-Messungen in der Thermosphäre könnte die Qualität der stratosphärischen NO -Ergebnisse verbessern.

Die bei diesem Flug verwendete schnelle Meßmethode ist zur Bestimmung lokaler Variationen der Gaszusammensetzung und dynamischer Prozesse unbedingt zu empfehlen, solange keine schwer auswertbaren exotische Gase berechnet werden sollen. Die Partitionierung von NO_y in seine Hauptbestandteile ist ebenso möglich wie die Bestimmung von dynamischen Tracern und der Temperatur. Messungen in diesem Modus in mittleren Breiten, den Tropen oder im Tropopausenniveau mit höherer vertikaler Auflösung versprechen weitere sehr interessante Ergebnisse.

Schnelle Messungen über den Sonnenauf- oder -untergang aus einer größeren Höhe dürften die Problematik des thermosphärischen NO -Hintergrundes deutlich reduzieren.

Boxmodellierung zu Flug 13:

Der Vergleich eines Boxmodells mit den Ergebnissen der Messungen von Flug 13 wurde durchgeführt, um Probleme der Modellierung oder der Messung aufzuzeigen. Eine gute Initialisierung des Modells erwies sich als sehr wichtig. Die Initialisierung wurde mit Hilfe des globalen Chemie-Transport-Modells KASIMA durchgeführt, wobei die Mischungsverhältnisse der KASIMA- NO_y -Profile auf den NO_y -Gesamtgehalt aus den MIPAS-Messungen normiert wurden. Ferner musste, um Schwierigkeiten des KASIMA-Modelllaufes zu korrigieren, die Chlorgesamtlast mit Hilfe einer Korrelation zu N_2O berechnet und ClO_x auf Kosten von HCl erhöht werden.

- Während des Vorlaufes des Boxmodells entlang berechneter Rückwärtstrajektorien zeigen sich charakteristisch die Tagesgänge der photolytisch aktiven Substanzen. Ein Zeitraum der Modellierung von drei Tagen bis zum Messzeitpunkt hat sich als ausreichend erwiesen, da das Boxmodell im Laufe von einigen Stunden etwaige Ungleichgewichte der Startkonzentrationen ausgleichen kann.
- Einige Ungenauigkeiten bezüglich der Photolyse werden beim Vergleich des Modelllaufes mit den Messungen auffällig. Die Hauptursache ist hier vermutlich die Verwendung einer normierten klimatologischen Ozonsäule oberhalb der Flughöhe des Ballons, da die Ozonsäule massgeblich den aktinischen Fluss in verschiedenen Höhenschichten beeinflusst. Hier bietet die Verwendung von O_3 -Messergebnissen eines größeren Höhenbereichs durch MIPAS-Envisat Verbesserungsmöglichkeiten.

Die Ungenauigkeiten resultieren in zu großen Mischungsverhältnissen von N_2O_5 in den oberen Höhen des Messbereichs, während die Modellierung von NO_2 auch in diesen Höhen sehr gut mit den Messungen übereinstimmt.

- Die Modellierung von $ClONO_2$ zeigt sich am Polarwirbelrand als sehr schwer. Die dort typische räumliche Variabilität dieses Gases kann nicht vom Boxmodell aufgrund der groben Auflösung des Initialisierungsmodells wiedergegeben werden. Eine Initialisierung mit einem feiner aufgelösten 3D-Modell sollte bessere Übereinstimmungen liefern. Da die Chloraktivierung und anschließende Ausbildung des $ClONO_2$ -Ringens um den Polarwirbel aber langwierige Prozesse sind, ist die Modellierung dieser Vorgänge entlang von Rückwärtstrajektorien, aufgrund der mit zunehmender Länge kumulierenden Ungenauigkeiten, nicht sehr vielversprechend.

Diese Arbeit zeigt, dass auch mit Fernerkundungsmessungen kleinräumige und zeitlich hochaufgelöste Strukturen der Atmosphäre zuverlässig bestimmt werden können. Die erstmals derart durchgeführten Messungen zeigen die kleinskaligen Variationen in chemischer und dynamischer Hinsicht. Mit einem Satellitenexperiment mit sonnensynchronem Orbit wie MIPAS-Envisat ist eine Messung der zeitlichen Variabilität so nicht möglich.

Ein großes Potential für gegenseitige Ergänzungen mit dem global messenden MIPAS-Envisat zeigt sich hierbei aber. Einerseits kann MIPAS-Envisat sinnvolle Ergänzungen durch Profile in Höhen oberhalb der Ballonflughöhe und ausserhalb des Messbereiches liefern, andererseits kann das Balloninstrument kleinräumig die Lücken zwischen verschiedenen MIPAS-Envisat-Messungen in dem Höhenbereich mit den größten vertikalen Spurengasgradienten in der Atmosphäre schließen.

Zur Überprüfung der Reaktionskoeffizienten und der mit größeren Unsicherheiten behafteten Photolyseraten scheint der zugrundeliegende Ansatz mit Box-Trajektorienrechnungen basierend auf einem Chemie-Transport-Modell mit mittlerer Auflösung nur eingeschränkt aussagekräftig. Ein Modell mit besserer horizontaler Auflösung dürfte hierfür besser geeignet sein.

Literaturverzeichnis

- [Aßmann, 1902] R. ASSMANN, *Über die Existenz eines wärmeren Luftstromes in der Höhe von 10 bis 15 km*, Sitzungsberichte der Königlich-Preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Sitzung der physikalisch-mathematischen Klasse vom 1. Mai 1902, XXIV, 1-10, (1902).
- [Brasseur, Orlando and Tyndall, 1999] GUY P. BRASSEUR, JOHN J. ORLANDO, GEOFFREY S. TYNDALL, *Atmospheric Chemistry and Global Change*, Oxford University Press (1999)
- [Brewer, 1949] A.W. BREWER, *Evidence for a world circulation provided by measurements of helium and water vapor distribution in the stratosphere*, Q. J. Roy.Met. Soc., 75, 351, 1949.
- [Chandrasekhar, 1960] S. CHANDRASEKHAR, *Radiative Transfer*, Dover Publ., New York, 1960.
- [Cohen and Murphy, 2003] R.C. COHEN AND J.G. MURPHY, *Photochemistry of NO₂ in Earth's Stratosphere: Constraints from Observations*, Chem. Rev., 103, 4985-4998, 2003.
- [Crutzen, 1970] P.J. CRUTZEN, *The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content* Q.J.R. Met. Soc. 96, 320-325 (1970).
- [Dobson, 1956] G.M.G. DOBSON, *Origin and distribution of polyatomic molecules in the atmosphere*, Proc. Roy. Soc. Lon., 236, 187, 1956.
- [Engel et al., 1996] A. ENGEL, C. SCHILLER, U. SCHMIDT, R. BORCHERS, H. OVARLEZ, J. OVARLEZ, *The total hydrogen budget in the Arctic winter stratosphere during the European Arctic Stratospheric Ozone Experiment*, J. Geophys. Res., 101, 14495-14503, 1996.
- [Engel, Schmidt and Stachnik, 1997] A. ENGEL, U.SCHMIDT, AND R.A. STACHNIK, *Partitioning Between Chlorine Reservoir Species Deduced from Observations in the Arctic Winter Stratosphere*, Journal of Atmospheric Chemistry 27: 107-126, 1997.
- [Engel et al. 2005] A. ENGEL, T. MÖBIUS, H.-P. HAASE, H. BÖNISCH, T. WETTER, U. SCHMIDT, I. LEVIN, T. REDDMANN, H. OELHAF, G. WETZEL, K. GRUNOW, N. HURET, AND M. PIRRE, *On the observation of mesospheric air inside the arctic stratospheric polar vortex in early 2003*, Atmos. Chem. Phys. Discuss., 5, 7457-7496, 2005
- [Evans et al., 2003] J.T. EVANS, M.P. CHIPPERFIELD, H. OELHAF, M. STOWASSER, AND G. WETZEL, *Effect of near-IR photolysis of HO₂NO₂ on stratospheric chemistry*, Geophys. Res. Lett., 30(5), 1223, doi: 10.1029/2002GL016470, 2003.

- [Farman et al., 1985] J.C. FARMAN, B.G. GARDINER, AND J.D. SHANKLIN, *Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction*, Nature 315, 207 - 210 (16 May 1985); doi:10.1038/315207a0.
- [Fischer and Oelhaf, 1996] H. FISCHER, AND H. OELHAF, *Remote sensing of vertical profiles of atmospheric trace constituents with MIPAS limb-emission spectrometers*, Appl. Opt., 35, 2787-2796, 1996.
- [Folkins and Appenzeller, 1996] I. FOLKINS AND C. APPENZELLER, *Ozone and potential vorticity at the subtropical tropopause break*, J. Geophys. Res., 101, 18787-18792, 1996.
- [Friedl-Vallon et al., 2004] F. FRIEDL-VALLON, G. MAUCHER, M. SEEFELDNER, O. TRIESCHMANN, A. KLEINERT, A. LENGEL, C. KEIM, H. OELHAF, H. FISCHER, *Design and characterization of the balloon-borne Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding (MIPAS-B2)*, Appl. Opt., 43, 3335-3355, 2004.
- [Funke, 2000] B. FUNKE, *Ein Modell für die Zustandsverteilung von NO bei nichtvorhandenem lokalem thermodynamischen Gleichgewicht und dessen Nutzung zur Ableitung atmosphärischer Parameter aus 5.3 µm Emissionsspektren*, Rep. FZKA 6413, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, Germany, 2000.
- [Goutail et al., 2004] F. GOUTAIL, J.-P. POMMEREAU., F. LEVÈFRE, M. VAN ROOZENDAEL, S.B. ANDERSEN, B.-A. KASTAD HOISKAR, V.DOROKHOV, E. KYRÖ, M.P. CHIPPERFIELD, AND W. FENG, *Early unusual ozone loss during the Arctic winter 2002/2003 compared to other winters*, Atmos. Chem. Phys. Discuss., 4, 5019-5044, 2004.
- [Hecht, 1987] E. HECHT, *Optics 2nd ed.*, Addison Wesley Publishing Company, 1987.
- [Holton, 1995] J.R. HOLTON, *Stratosphere-troposphere exchange*, Rev. Geophys., 33, 409-39, 1995.
- [Huntrieser, 1998] H. HUNTRIESER, H. SCHLAGER, C. FEIGL, H. HOLLER, *Transport and production of NO_x in electrified thunderstorms - survey of previous studies and new observations at midlatitudes*, J. Geophys. Res., 103, 28,247-28,264, 1998.
- [Kingston, 1978] R.H. KINGSTON, *Detection of Optical and Infrared Radiation*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1978.
- [Kleinert, 2003] A. KLEINERT, *Quantifizierung und Optimierung der radiometrischen Genauigkeit des Fourierspektrometers MIPAS-B2*, Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6909, Forschungszentrum Karlsruhe, Germany, 2003.

- [Kouker et al., 1999] W. KOUKER, I. LANGBEIN, T. REDDMANN, UND R. RUHNKE, *The Karlsruhe Simulation Model of the Middle Atmosphere (KASIMA), Version 2*, Wissenschaftliche Berichte, FZKA 7278, 60 pp., Forschungszentrum Karlsruhe, Germany, 1999.
- [Larsen et al., 2004] N. LARSEN, B.M. KNUDSEN, S.H. SVENDSEN, T. DESHLER, J.M. ROSEN, R. KIVI, C. WEISSER, J. SCHREINER, K. MAUERBERGER, F. CAIRO, J. OVARLEZ, H. OELHAF, AND R. SPANG, *Formation of solid particles in synoptic-scale Arctic PSCs in early winter 2002/2003*, Atmos. Chem. Phys., 4, 2001-2013, 2004
- [Maucher, 1999] G. MAUCHER, *Das Sternreferenzsystem von MIPAS-B2: Sichtlinien-Bestimmung für ein ballongetragenes Spektrometer zur Fernerkundung atmosphärischer Spurengase*, Rep. FZKA 6227, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, Germany, 1999.
- [Meeus, 1994] J. MEEUS, *Astronomische Algorithmen*, Verlag Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Berlin, Heidelberg, 1994
- [Michelsen et al., 1998] H.A. MICHELSEN, G.L. MANNEY, M.R. GUNSON, AND R. ZANDER, Correlations of stratospheric abundances of NO_y, O₃, N₂O, and CH₄ derived from ATMOS measurements, J. Geophys. Res., 103, 28347-28359, 1998.
- [Molina and Rowland, 1974] M.J. MOLINA AND F.S. ROWLAND, *Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone*, Nature 249, 810 - 812 (28 June 1974); doi:10.1038/249810a0.
- [NASA - Goddard Space Flight Center, 2005] P. NEWMAN, E. NASH, AND R. NAGATANI, *Available Annual NCEP data*, 2005.
http://code916.gsfc.nasa.gov/Data_services/met/ann_data.html
- [Nash et al., 1996] E.R. NASH, P.A. NEWMAN, J.E. ROSENFELD, M.R. SCHOEBERL, *An objective determination of the polar vortex using Ertel's potential vorticity*, J. Geophys. Res., 101, 9471-9478, 1996.
- [Pelly and Hoskins, 2002] J.L. PELLY AND B.J. HOSKINS, *A New Perspective on Blocking*, Journal of the Atmospheric Sciences: Vol. 60, No. 5, pp. 743-755, 2002.
- [Phillips, 1962] D.L. PHILLIPS, *A technique for the numerical solution of certain integral equations of the first kind*, J. Assn Comput. Mach., 9, 84, 1962.
- [Pichler, 1997] H. PICHLER, *Dynamik der Atmosphäre*, Spektrum akademischer Verlag, Heidelberg, 1997.
- [Price and Vaughan, 1993] J.D. PRICE AND G. VAUGHAN, *The potential for stratosphere-troposphere exchange in cut-off-low systems*, Quarterly Journal of

- the Royal Meteorological Society, Volume 119, Number 510, January 1993 Part B, pp. 343-365, 1993.
- [Reimer and Kaupp, 1997] E. REIMER AND H. KAUPP, *Source identification of odour compounds using trajectories*, Interreg II research Project OMKAS, Proc. of ECO-INFORMA, 97, 6.-9.October 1997, Eco-Informa-Press, Bayreuth, 572-577, 1997.
- [Rothman et al., 1998] L.S. ROTHMAN, C.P. RINSLAND, A. GOLDMAN, S.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, P. VARANASI, *The HITRAN Molecular Spectroscopic Database and HAWKS (HITRAN Atmospheric Workstation):1996 Edition*, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, Vol.60, pp. 665-710, 1998.
- [Ruhnke und Röth, 1995] R. RUHNKE UND E.-P. RÖTH, *Ein Box-Trajektorien-Modell zur Analyse atmosphärischer Reaktionssysteme*, Berichte des Forschungszentrums Jülich 3131, Forschungszentrums Jülich GmbH, ISSN 0944-2952, 1995.
- [Salawitch et al., 1994] R.J. SALAWITCH ET AL., *The diurnal variation of hydrogen, nitrogen, and chlorine radicals: implications for the heterogenous production of HNO₂*, Geophys. Res. Lett., 21, 2551-2554, 1994.
- [Sander et al., 2003] S.P. SANDER ET AL., *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies / Evaluation Number 14*, JPL Publication 02-25, 2003.
http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/pdf/JPL_02-25_rev02.pdf
- [Stiller et al., 2000] G.P.STILLER, ED., WITH CONTRIBUTIONS FROM T. V. CLARMANN, A. DUDHIA, G. ECHLE, B. FUNKE, N. GLATTHOR, F. HASE, M. HÖPFNER, S. KELLMANN, H. KEMNITZER, M. KUNTZ, A. LINDEN, M. LINDER, G.P. STILLER AND S. ZORN, *The Karlsruhe optimized and Precise Radiative Transfer Algorithm (KOPRA)*, Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6487, Forschungszentrum Karlsruhe, Germany, 2000.
- [Sugita et al., 1998] T. SUGITA, Y. KONDO, H. NAKAJIMA, U. SCHMIDT, A. ENGEL, H. OELHAF, G. WETZEL, M. KOIKE, AND P.A. NEWMAN, *Denitrification observed inside the Arctic vortex in February 1995*, J. Geophys. Res., 103, 16221-16234, 1998.
- [Tikhonov, 1963] A.N. TIKHONOV, *Solution of incorrectly formulated problems and the regularisation method*, Soviet Math. Dokl. 4, 1035-1038; English translation: Dokl. Akad. Nauk. USSR 151, 501-504, 1963.

- [Trieschmann, 2000] O. TRIESCHMANN, *Phasenkorrektur und Radiometrie gekühlter Fourierspektrometer: Charakterisierung des Instrumentes MIPAS-B2*, Rep. FZKA 6611, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, Germany, 2000.
- [Uhl and Reddmann, 2004] R. UHL AND T. REDDMANN, *Divergence of sun-rays by atmospheric refraction at large solar zenith angles*, Atmos. Chem. Phys., 4, 1399-1405, 2004
- [Wayne, 2000] R.P.WAYNE, *Chemistry of Atmospheres, Third Edition*, Oxford University Press, Oxford, 2000.
- [WMO, 2003] WMO (WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION), *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2002*, Global Ozone and Monitoring Research Project, Report Nr. 47, 498, Geneva, 2003.

A Verwendete Auswertefenster

Tabelle A.1: Verwendete Auswertefenster (engl. Microwindows) I.

Auswertung	MW-Nr.	Start (cm^{-1})	Ende (cm^{-1})	Störgas
T	1	801,40	801,71	CO_2
	2	810,76	811,14	
	3	812,28	812,66	
	4	941,29	946,99	
	5	948,51	951,51	
	6	952,00	956,69	
O_3	1	763,47	764,58	H_2O
	2	765,03	765,89	
	3	766,62	767,28	
	4	768,11	768,80	
	5	776,02	777,15	
	6	779,09	779,85	
	7	780,61	781,89	
	8	782,16	783,51	
	9	786,90	788,10	
	10	788,45	789,59	
	11	794,08	795,18	
	12	795,98	796,50	
	13	800,43	801,47	
	14	801,64	802,65	
	15	803,92	804,34	
	16	808,41	808,97	
	17	822,06	823,09	
	18	823,47	824,41	
	19	964,88	965,95	
	20	968,09	968,96	
	21	1140,10	1143,49	
	22	1143,90	1149,74	
	23	1150,40	1155,99	
	24	1156,79	1159,41	
	25	1161,62	1162,21	
	26	1163,31	1163,80	
	27	1166,60	1168,12	
	28	1170,40	1171,19	
	29	1175,09	1175,51	
	30	1178,48	1179,00	
	31	1181,10	1181,41	
	32	1182,80	1183,31	
	33	1193,33	1193,85	
	34	1195,20	1195,58	

Tabelle A.2: Verwendete Auswertefenster (engl. Microwindows) II.

Auswertung	MW-Nr.	Start (cm^{-1})	Ende (cm^{-1})	Störgas(e)
N_2O & CH_4	1	1161,93	1164,94	O_3
	2	1180,41	1184,00	
	3	1216,09	1219,99	
	4	1220,48	1223,52	
	5	1228,49	1229,80	
	6	1256,88	1267,11	
HNO_3	1	863,99	874,01	H_2O
HO_2NO_2	1	801,95	803,96	H_2O , O_3
N_2O_5	1	1220,03	1270,01	CH_4 , H_2O , N_2O
NO^a	1	1842,86	1843,00	keine
	2	1845,45	1845,59	
	3	1849,14	1849,28	
	4	1850,04	1850,53	
	5	1853,67	1853,81	
	6	1857,12	1857,61	
	7	1896,81	1897,29	
	8	1897,33	1897,53	
	9	1899,99	1900,16	
	10	1903,06	1903,20	
	11	1906,03	1906,52	
	12	1906,69	1906,76	
	13	1909,04	1909,21	
	14	1914,60	1915,08	
NO_2	1	1585,01	1589,51	CH_4 , H_2O
	2	1591,92	1593,69	
	3	1596,52	1601,11	
	4	1601,49	1602,49	
	5	1604,01	1606,60	
	6	1607,61	1609,19	
	7	1610,30	1615,03	
$ClONO_2$	1	779,71	780,71	O_3
ClO	1	833,01	833,59	O_3
	2	834,32	834,73	

^aBei den Auswertungen zu NO sind nicht in allen Höhen alle Auswertefenster beachtet.

B Darstellung einiger Retrieval- ergebnisse

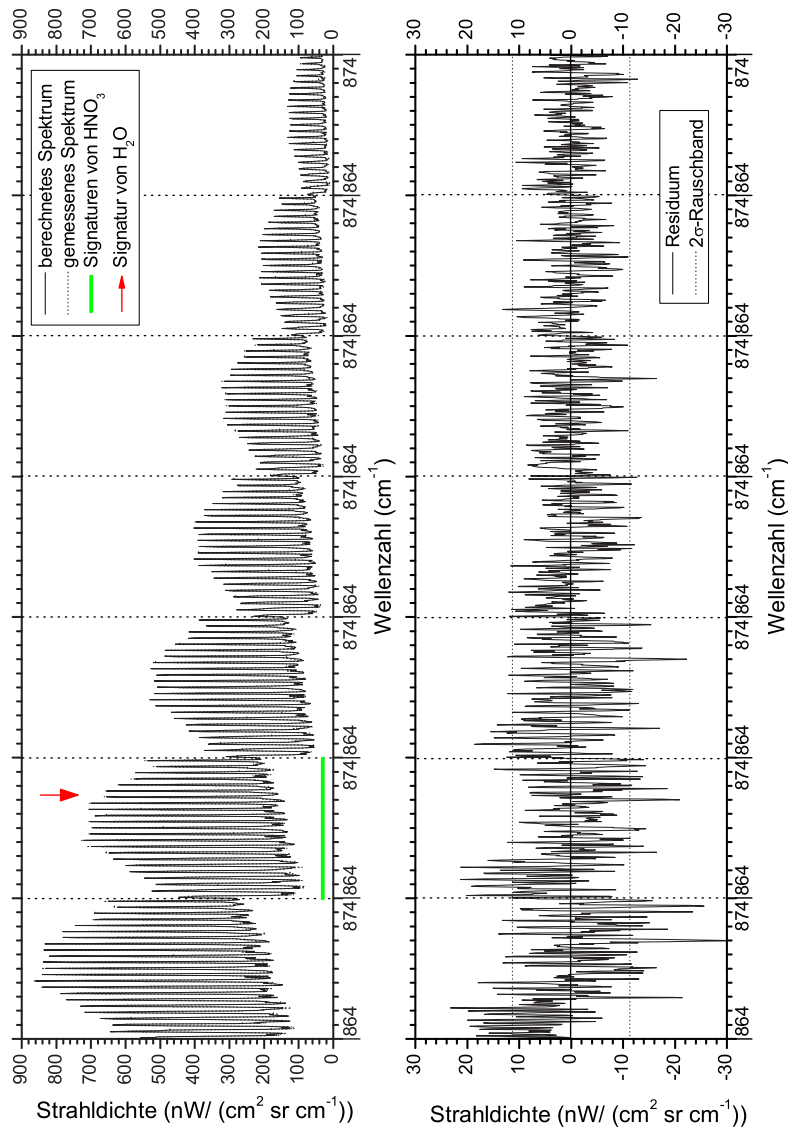


Abbildung B.1: Spektrale HNO_3 -Auswertung in den Höhen 19,5 km, 21 km, 22,5 km, 24 km, 25,5 km, 27 km und 28,5 km (v.l.n.r.). OBEN: Berechnete (gepunktet) und gemessene Spektren (durchgezogen) im Auswertefenster von HNO_3 . Die Spektren sind im gesamten Wellenzahlbereich von $864 cm^{-1}$ bis $874 cm^{-1}$ von HNO_3 dominiert, bei $871,3 cm^{-1}$ existiert eine schwache spektrale Signatur von H_2O (beispielhaft in einer Höhe markiert). UNTEN: Differenz zwischen berechnetem und gemessenem Spektrum (Residuum) und 2σ -Rauschband der Messung.

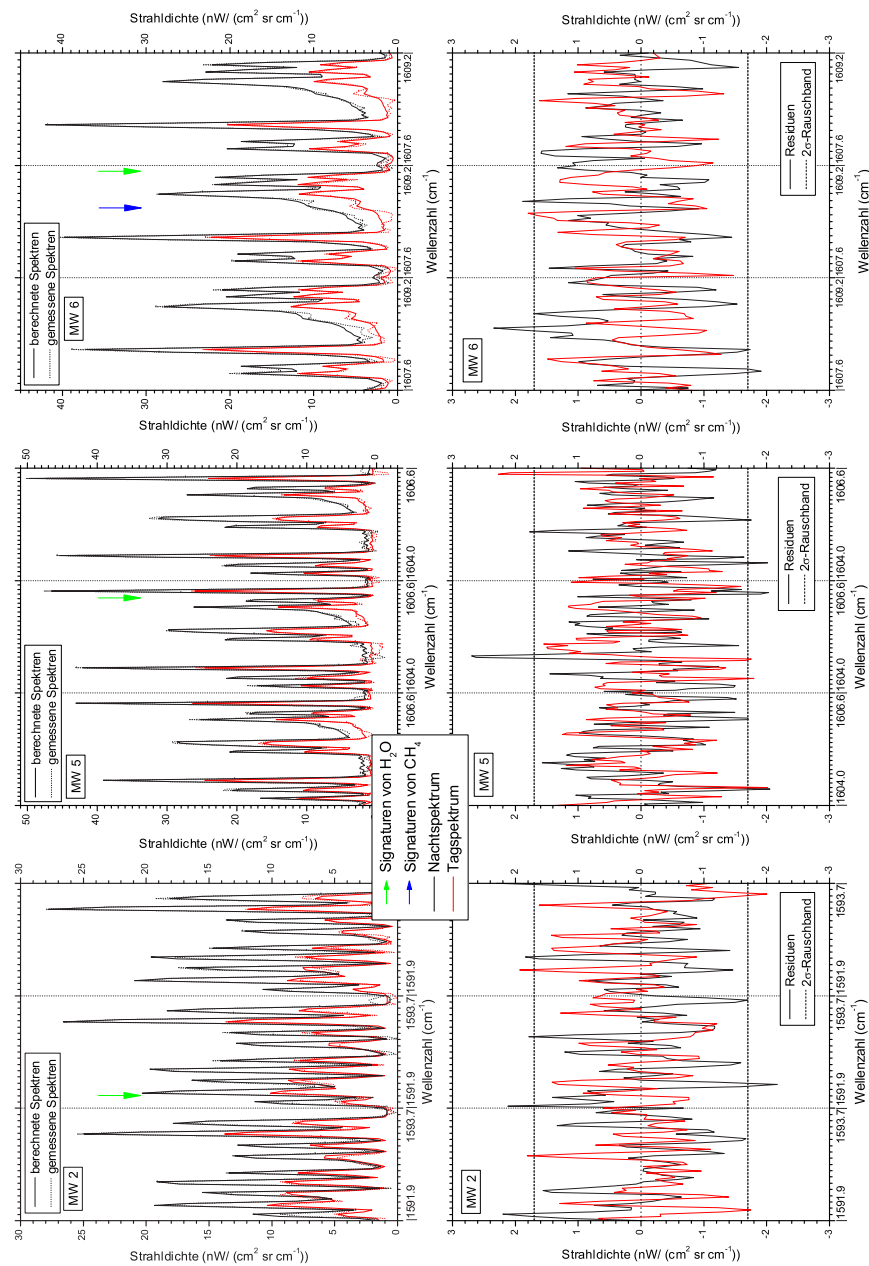


Abbildung B.2: Spektrale NO_2 -Auswertung einiger Auswertefenster (MW) in den Höhen 27 km, 28,5 km und 30 km (v.l.n.r.) für eine Nachtmessung (schwarz) und eine Tagmessung (rot). OBEREN: Berechnete (gepunktet) und gemessene Spektren (durchgezogen). Die Spektren der MWs sind von NO_2 dominiert, die Pfeile deuten die spektralen Positionen der Störgase H_2O (grün) und CH_4 (blau) an. Die Unterschiede zwischen Nacht- und Tagspektren durch die nachts größeren NO_2 -Mischungsverhältnisse sind deutlich sichtbar; in den Nachtspektren ist mit der Höhe eine Zunahme der NO_2 -Eigenemission trotz geringer werdender Luftdichte zu erkennen. Man beachte die unterschiedliche Skalierung. UNTEREN: Differenzen zwischen berechneten und gemessenen Spektren (Residuen) und 2σ -Rauschband der Messung.

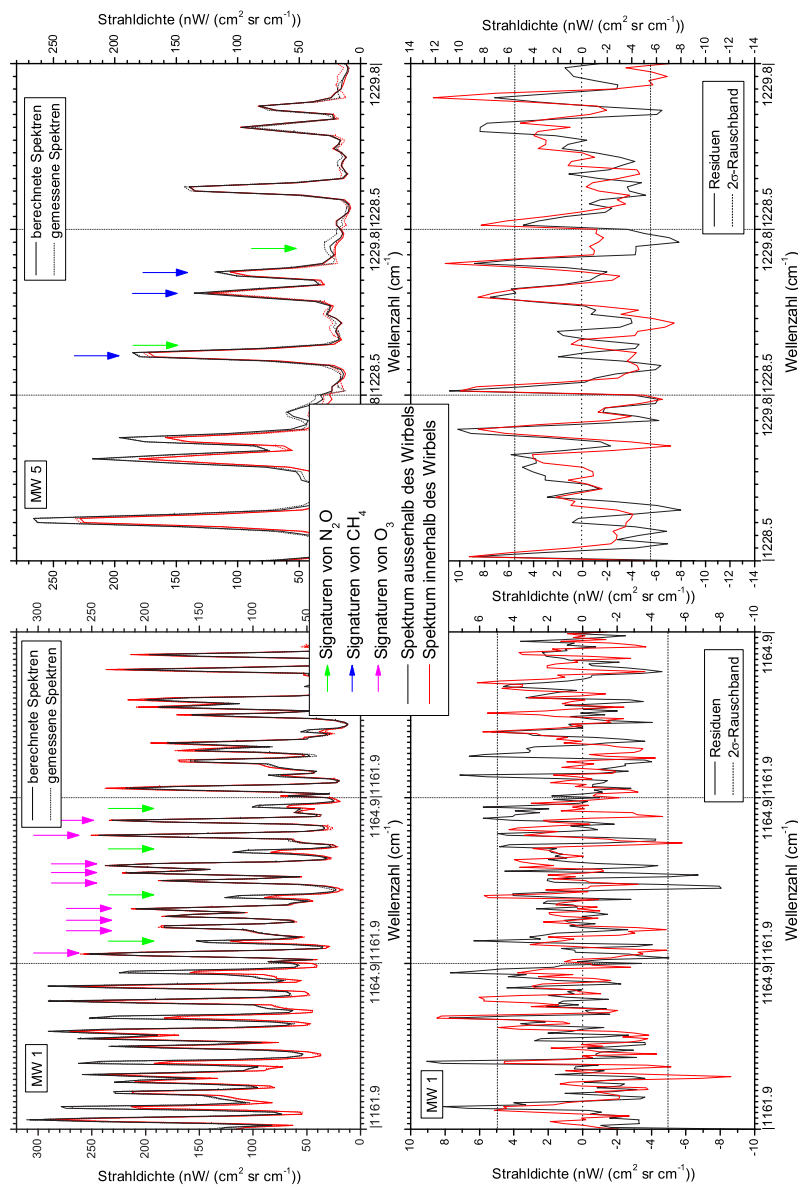


Abbildung B.3: Gemeinsame spektrale N_2O - CH_4 -Auswertung einiger Auswertefenster (MW) in den Höhen 17,5 km, 19,5 km und 21 km (v.l.n.r.) für eine Messung ausserhalb des Polarwirbels (schwarz) und innerhalb des Polarwirbels (rot). OBEN: Berechnete (gepunktet) und gemessene Spektren (durchgezogen). Die Signaturen von N_2O , CH_4 und dem wichtigsten Störgas O_3 sind beispielhaft in einer Höhe markiert. Die Abnahme der Strahldichten im Bereich der Signaturen der beiden Tracergase relativ zu den Strahldichten der O_3 -Signaturen zeigen deutlich den Rückgang ihrer Mischungsverhältnisse im dargestellten Höhenbereich. UNTEN: Differenzen zwischen berechneten und gemessenen Spektren (Residuen) und 2σ -Rauschband der betrachteten Wellenzahlbereiche. Man beachte die unterschiedlichen Skalierungen.

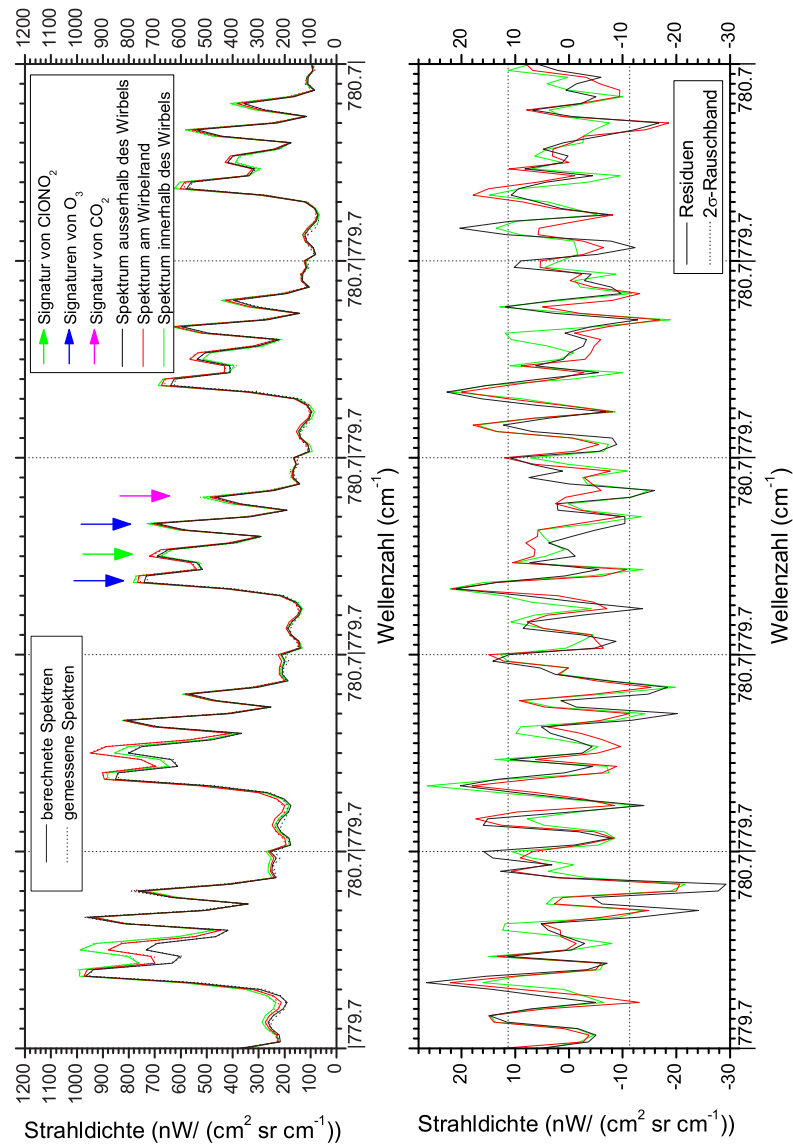


Abbildung B.4: Spektrale $ClONO_2$ -Auswertung in den Höhen 17,5 km, 19,5 km, 21 km, 22,5 km, und 24 km (v.l.n.r.) für eine Messung ausserhalb des Polarwirbels (schwarz), am Polarwirbelrand (rot) und innerhalb des Polarwirbels (grün). OBEN: Berechnete (gepunktet) und gemessene Spektren (durchgezogen) des Auswertefensters von $ClONO_2$. Die Signaturen von $ClONO_2$ sowie der beiden wichtigsten beteiligten Störgase O_3 und CO_2 sind beispielhaft in einer Höhe markiert. Die Variation der Strahldichte im Bereich der $ClONO_2$ -Signatur deutet bereits den Verlauf der Profile über den Messbereich an. UNTEN: Differenzen zwischen berechneten und gemessenen Spektren (Residuen) und 2σ -Rauschband der Messung.

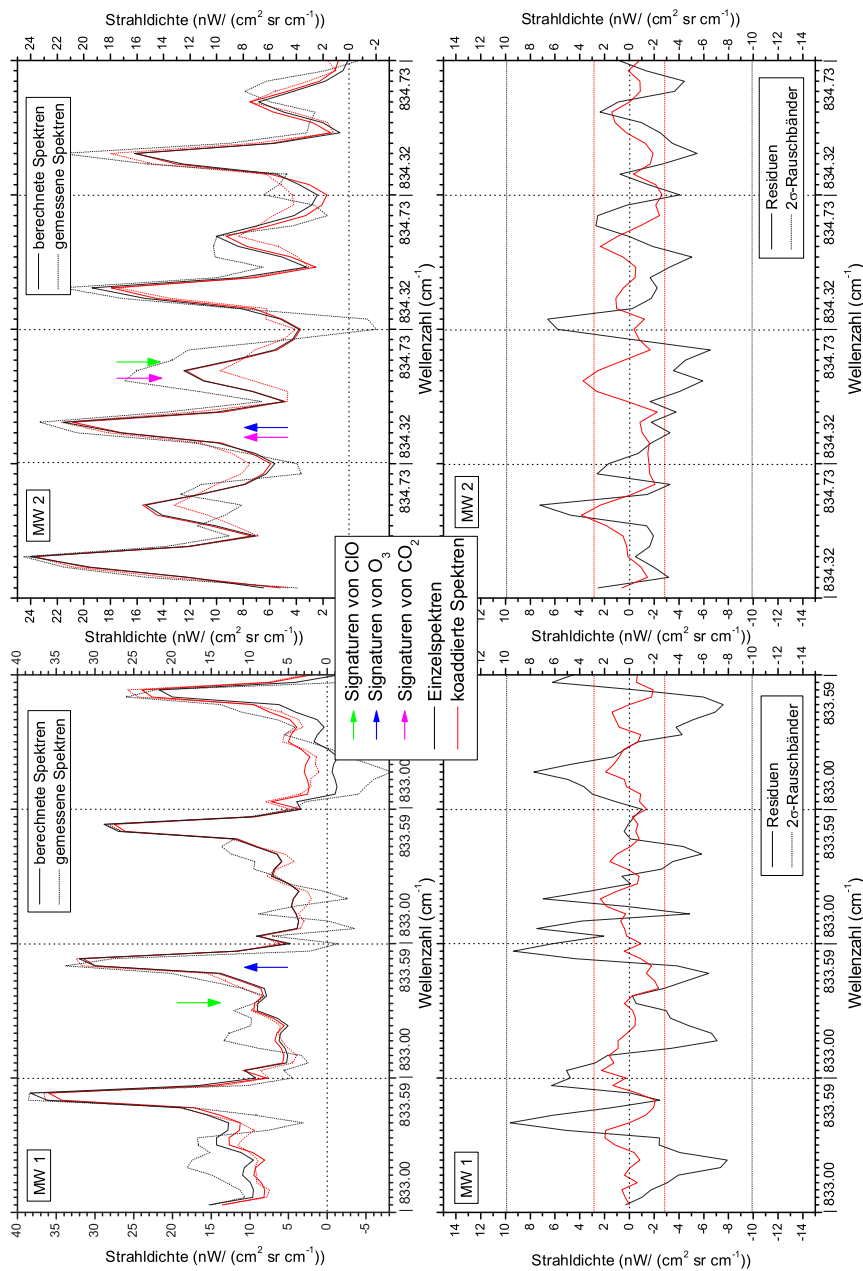


Abbildung B.5: Spektrale ClO -Auswertung der beiden Auswertefenster in den Höhen 21 km, 22,5 km, 24 km und 25,5 km (v.l.n.r.) für ein Einzelspektrum (schwarz) und ein koaddiertes Spektrum (rot). OBEN: Berechnete (gepunktet) und gemessene Spektren (durchgezogen). Die Signaturen von ClO sowie der beiden wichtigsten beteiligten Störgase O_3 und CO_2 sind beispielhaft in einer Höhe markiert. Man beachte die unterschiedliche Skalierung. UNTEN: Differenzen zwischen berechneten und gemessenen Spektren (Residuen) und 2σ -Rauschbänder der Messungen für das Residuum der Einzelspektren (schwarz) und der koaddierten Spektren (rot).

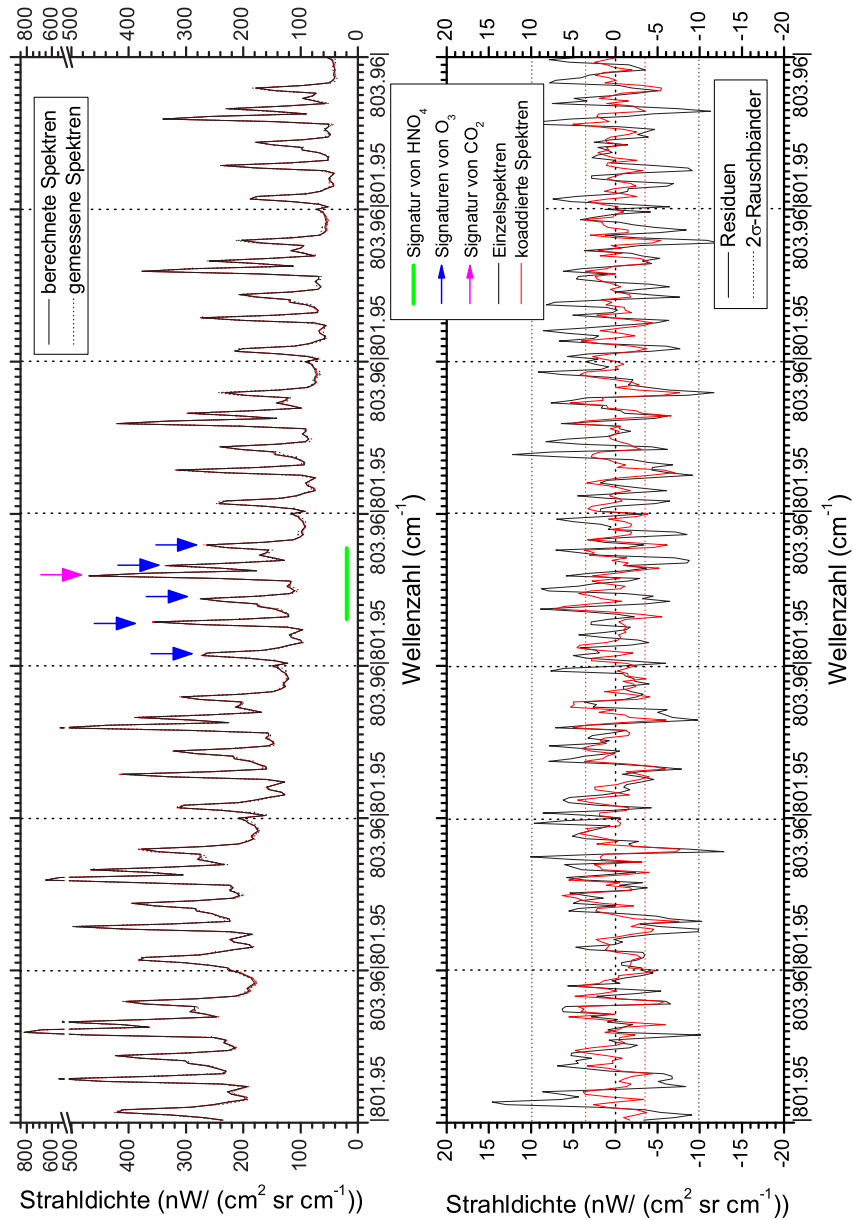


Abbildung B.6: Spektrale HO_2NO_2 -Auswertung für ein Einzelspektrum (schwarz) und ein koaddiertes Spektrum (rot) in den Höhen 19,5 km, 21 km, 22,5 km, 24 km, 25,5 km, 27 km und 28,5 km (v.l.n.r.). OBEN: Berechnete (gepunktet) und gemessene Spektren (durchgezogen) des Auswertefensters von HO_2NO_2 . Die Spektren sind im gesamten Wellenzahlbereich von $801,95\text{ cm}^{-1}$ bis $803,96\text{ cm}^{-1}$ von O_3 und CO_2 dominiert, lediglich im grün markierten Bereich von etwa $802,4\text{ cm}^{-1}$ bis etwa $803,6\text{ cm}^{-1}$ existiert eine spektrale Signatur von HO_2NO_2 mit geringen Strahldichten (beispielhaft in einer Höhe markiert). Aufgrund des großen Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses ist hier das koaddierte Spektrum weitgehend vom Einzelspektrum verdeckt. UNTEN: Differenzen zwischen berechneten und gemessenen Spektren (Residuen) und 2σ -Rauschbänder der Messungen für das Residuum der Einzelspektren (schwarz) und der koaddierten Spektren (rot).

C Ergänzende Diagramme

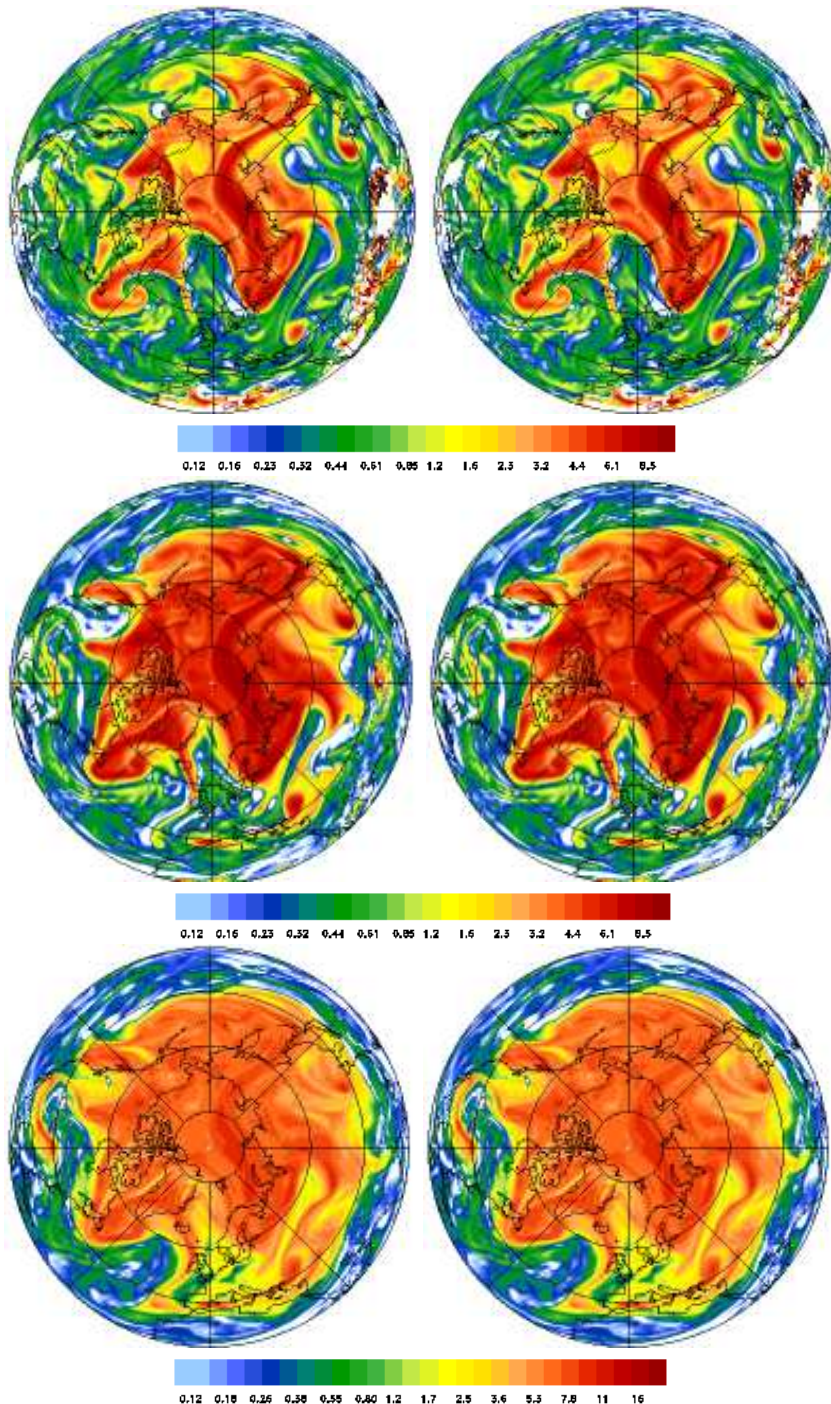


Abbildung C.1: Die Verteilung der potentiellen Vorticity (in 10^{-8} K/s kg) im Tropopausenbereich am Tag vor (links) und am Tag des MIPAS-B Fluges Nr. 13 (rechts) für 300 K (oben), 310 K (Mitte) und 320 K (unten) [Dörnbrack, pers. Mitteilungen, 2003].

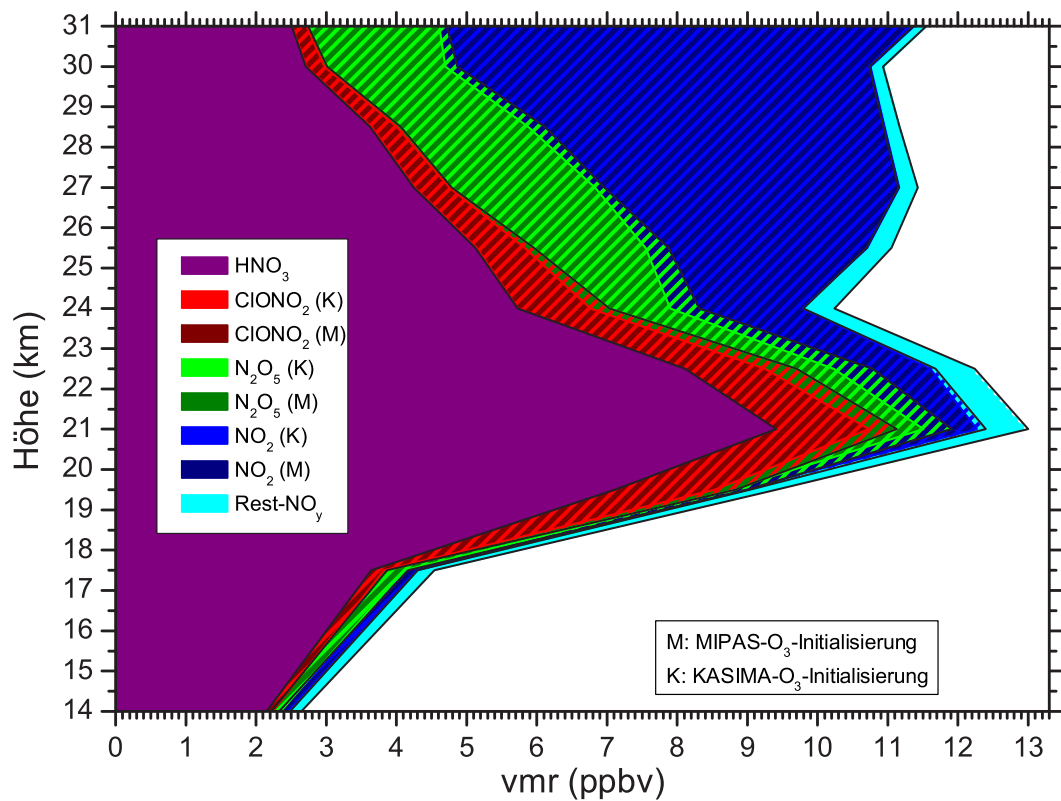


Abbildung C.2: Einfluss der Wahl der O_3 -Initialisierung auf die NO_y -Partitionierung bis zum Ende des Vorlaufs. Die Flächen von HNO_3 (violett) und dem Rest- NO_y sind nahezu unabhängig von der O_3 -Initialisierung, während $ClONO_2$ (rot & braun), N_2O_5 (grün & oliv) und NO_2 (blau & dunkelblau) Abhängigkeiten zeigen. Deutlich wird die Verschiebung von NO_y von NO_2 zu den Reservoirgasen $ClONO_2$ und N_2O_5 bei geringeren O_3 -Mischungsverhältnissen (vgl. Abb. 10.7).

Abbildungsverzeichnis

Zu den einführenden Kapiteln:

2.1	Schema der meridonalen Zirkulation nach Holton	5
3.1	Das Prinzip eines Interferometers	10
3.2	Schematischer Aufbau und Strahlengang im MIPAS-B-Instrument	12
3.3	Meßgeometrie bei der Horizontsondierung.	14
3.4	Darstellung von einigen gemessenen Spektren	16
4.1	Solarer Fluss in der Atmosphäre als Funktion der Wellenlänge	22
5.1	Die NO_y -Familie und die wichtigsten Reaktionen	24
6.1	Schematische Verteilung von N_2O -Profilen über den Polarwirbelrand	31
6.2	Schema der N_2O - NO_y -Korrelationen	32
7.1	Der Verlauf der berechneten Rückwärtstrajektorien	35
7.2	Der Polarwirbel zum Messzeitpunkt	36

Zu Flug 10 am 12.02.02, Kiruna:

8.1	Der Verlauf der minimalen Temperatur in den Nordpolarwintern 2001/02 und 2002/03 in 30 hPa und 50 hPa	41
8.2	Die Verteilung der potentiellen Vorticity in 475 K	42
8.3	Die Verteilung der potentiellen Vorticity über Nordeuropa in 380 K, 475 K und 550 K	43
8.4	Das Messschema des Fluges 10 am 12. Februar 2002	44
8.5	N_2O - CH_4 -Korrelation von Flug 10	46
8.6	Darstellung von N_2O und CH_4 über Theta und die Relationen der potentiellen Vorticity	47
8.7	Temperaturprofile des Fluges 10	48
8.8	Ergebnisprofile der ausgewerteten NO_y -Gase und NO_y	50
8.9	Darstellung der NO_y -Spezies als Anteile vom gesamten NO_y	51
8.10	NO_2 -Säulengehalte zwischen 31 km und 100 km	53

Zu Flug 13 am 21.03.03, Kiruna:

9.1	Die Verteilung der potentiellen Vorticity in 475 K	56
9.2	Die potentielle Vorticity am 21. März 2003	57
9.3	Temperaturprofile aus Ozonsondenaufstiegen	57
9.4	Messschema von Flug 13	58
9.5	Windvektoren von Flug 13	59
9.6	Die potentielle Vorticity an den Tangentenpunkten	61
9.7	Temperaturprofile der verschiedenen Azimutrichtungen	62
9.8	Korrelation von N_2O zu CH_4 von Flug 13	63
9.9	Korrelation von N_2O zu NO_y von Flug 13	64
9.10	HNO_3 -Ergebnisprofile der Sonnenaufgangssequenzen von Flug 13 . .	66
9.11	Ergebnisprofile der Sonnenaufgangssequenzen von Flug 13 von $ClONO_2$ und ClO	67
9.12	Ergebnisprofile der Sonnenaufgangssequenzen von Flug 13 von N_2O_5 und HO_2NO_2	68
9.13	Ergebnisprofile der Sonnenaufgangssequenzen von Flug 13 von NO_2 und NO	69
9.14	NO_y -Ergebnisprofile der Sonnenaufgangssequenzen von Flug 13 . . .	71
9.15	O_3 -Ergebnisprofile der Sonnenaufgangssequenzen von Flug 13	72

Zur Boxmodellierung:

10.1	Die Boxmodell-Initialisierung der NO_y -Verbindungen	74
10.2	Die Boxmodell-Initialisierung von O_3 , N_2O , CH_4 , Cl_y , ClO_x und NO_y	75
10.3	Die Boxmodell-Initialisierung der Cl_y -Verbindungen	77
10.4	Temperatur und geometrische Höhe entlang der Trajektorien	79
10.5	Modellierung der Volumenmischungsverhältnisse von NO_2	81
10.6	Modellierung der Volumenmischungsverhältnisse von NO	82
10.7	O_3 -Initialisierung und ihr Einfluss auf N_2O_5 und $ClONO_2$	83
10.8	Modellierung der Volumenmischungsverhältnisse von $ClONO_2$ (MIPAS- O_3 -Initialisierung)	85
10.9	Modellierung der Volumenmischungsverhältnisse von $ClONO_2$ (KASIMA- O_3 -Initialisierung)	86

10.10	Modellierung der Volumenmischungsverhältnisse von N_2O_5	87
-------	--	----

Im Anhang:

B.1	Spektrale HNO_3 -Auswertung	100
B.2	Spektrale NO_2 -Auswertung einiger Auswertefenster	101
B.3	Gemeinsame spektrale N_2O-CH_4 -Auswertung einiger Auswertefenster	102
B.4	Spektrale $ClONO_2$ -Auswertung ausserhalb und innerhalb des Polar- wirbels sowie am Polarwirbelrand	103
B.5	Spektrale ClO -Auswertung der beiden Auswertefenster	104
B.6	Spektrale HO_2NO_2 -Auswertung für ein Einzelspektrum und ein ko- addiertes Spektrum	105
C.1	Die Verteilung der potentiellen Vorticity im Tropopausenbereich . .	106
C.2	Der Einfluss der O_3 -Initialisierung auf die NO_y -Partitionierung . . .	107

Tabellenverzeichnis

3.1	Kanäle von MIPAS-B während Flug 13 sowie für diese Arbeit wichtige Gase	12
7.1	Wichtige thermische Reaktionen im Chemie-Box-Modell	38
7.2	Wichtige photolytische Reaktionen im Chemie-Box-Modell	38
A.1	Verwendete Auswertefenster I.	98
A.2	Verwendete Auswertefenster II.	99

Verzeichnis häufig verwendeter Abkürzungen und Symbole

Symbole

$[X]$	Konzentration des Gases X
$\langle X \rangle$	Mischungsverhältnis des Gases X
a	Volumenabsorptionskoeffizient
$B(T)$	Planckfunktion
γ	Regularisierungsparameter
c_p	spezifische Wärme bei konstantem Druck
c_v	spezifische Wärme bei konstantem Volumen
G	Instrumentresponsivität, engl. Gain Function
I	Interferogramm
Θ	potentielle Temperatur
J	Photolyserate
η	absolute Vorticity
k	Ratenkoeffizient
κ	Wellenzahl, auch Kimmtiefe
\mathcal{L}	Strahldichte
λ	Wellenlänge
ν	Frequenz
R	Gaskonstante für trockene Luft
s	spezifische Entropie
S	Intensität einer Linie
τ	atmosphärische Transmission

Abkürzungen

ATMOS	Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy Experiment
ECMWF	European Centre for Medium-Range Weather Forecasts
ENVISAT	ENVIronment SATellite
FTIR	Fourier Transform Interferometer
GOMOS	Global Ozone Monitoring by Occultation of Star
HITRAN	HIgh resolution TRANsmission molecular spectroscopic database
KASIMA	Karlsruhe Simulation Model of the Middle Atmosphere
KOPRA	Karlsruhe Optimized and Precise Radiative transfer Algorithm
KOPRAFIT	Inversionsprogramm zu KOPRA
LOS	Line of Sight
LTE	Local Thermodynamic Equilibrium
MIPAS	Michelson Interferometer für Passive Atmosphärische Sondierung
NAT	Nitric Acid Trihydrat, $HNO_3 \cdot 3 H_2O$
NLTE	Non-Local Thermodynamic Equilibrium
PSC	Polar Stratospheric Cloud
PV	Potential Vorticity
PVU	Potential Vorticity Unit
S/N	Signal-to-Noise-ratio
SCIAMACHY	SCanning Imaging Absorption spectroMeter for Atmospheric CHartographY