

Bestimmung von Ozonvertikalprofilen aus  
Messungen des Satelliteninstrumentes *GOME* im  
ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
Dr. rer. nat.  
der Universität Bremen

vorgelegt von

Rüdiger de Beek

Institut für Fernerkundung  
Universität Bremen





# Inhaltsverzeichnis

<b>Motivation und Ziele der Arbeit</b>	<b>1</b>
<b>I Einleitung</b>	<b>9</b>
<b>1 Ozon in der Atmosphäre</b>	<b>11</b>
1.1 Bedeutung des Ozons . . . . .	11
1.2 Entstehung der Erdatmosphäre . . . . .	14
1.3 Aufbau der Atmosphäre . . . . .	15
1.4 Ozontransport . . . . .	17
1.5 Ozonchemie . . . . .	18
<b>2 Ultraviolettes und sichtbares Spektrum</b>	<b>21</b>
2.1 Strahlungshaushalt der Erde . . . . .	21
2.2 Erkennen von Spurengasen . . . . .	23
2.3 Der Fingerabdruck der Atmosphäre . . . . .	24
2.4 Ozonabsorption . . . . .	26
<b>3 Strahlungstransport in der Atmosphäre</b>	<b>29</b>
3.1 Grundlagen der Strahlungstransportprozesse . . . . .	29
3.2 Strahlungstransportgleichung . . . . .	31
3.3 Streuung . . . . .	33
<b>4 Das Satellitenexperiment <i>GOME</i></b>	<b>37</b>
4.1 Abtastung der Erdoberfläche . . . . .	38
4.2 <i>GOME</i> -Instrument . . . . .	39
4.3 <i>SBUV</i> -Verfahren . . . . .	41
<b>II Auswertung</b>	<b>45</b>
<b>5 Auswertemethoden</b>	<b>47</b>
5.1 Indirekte Messungen . . . . .	47
5.2 Optimal Estimation . . . . .	58

5.3	Informationsmatrix-Methode . . . . .	61
5.4	Konvergenzkriterium und $\chi^2$ -Test . . . . .	64
<b>6</b>	<b>Fernerkundung atmosphärischer Ozonverteilungen</b>	<b>65</b>
6.1	Beschreibung des <i>BUV</i> -Messsystems . . . . .	65
6.2	Gewichtsfunktionen . . . . .	68
6.3	Verwendung von A-priori-Wissen . . . . .	73
<b>7</b>	<b>Ableitung troposphärischen Ozons</b>	<b>75</b>
7.1	Troposphärische Gewichtsfunktionen . . . . .	75
7.2	Auflösungsfunktionen . . . . .	80
7.3	Auswertungen mit warmer Troposphäre . . . . .	82
7.4	Messung der <i>Huggins</i> -Strukturen . . . . .	84
7.5	Messungen in den <i>Chappuis</i> -Banden . . . . .	85
<b>III</b>	<b>Algorithmus</b>	<b>89</b>
<b>8</b>	<b>Auswerteprogramm FURM</b>	<b>91</b>
8.1	Auswerteparameter . . . . .	91
8.2	Modellparameter . . . . .	95
8.3	Programmablauf . . . . .	99
8.4	Abtastsimulation . . . . .	103
<b>9</b>	<b>Entwicklung und Optimierung</b>	<b>105</b>
9.1	Teststrategie . . . . .	106
9.2	Testbeschreibungen . . . . .	108
9.3	Ozonvariationen im Abtastbereich . . . . .	120
9.4	Zusammenfassung . . . . .	122
<b>10</b>	<b>Fehlerbetrachtung</b>	<b>123</b>
10.1	Genauigkeit der Messspektren . . . . .	124
10.2	Fehleranalyse . . . . .	125
10.3	Zusammenfassung . . . . .	146
<b>IV</b>	<b>Fallstudien</b>	<b>155</b>
<b>11</b>	<b>Ausgesuchte Fälle</b>	<b>157</b>
<b>V</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>165</b>
<b>12</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>167</b>
<b>13</b>	<b>Ausblick</b>	<b>173</b>

---

<b>VI</b>	<b>Anhang</b>	<b>175</b>
<b>A</b>	<b>Mathematik zu Optimal-Estimation</b>	<b>177</b>
A.1	Die Ableitung der Zielfunktion . . . . .	177
A.2	Die wahrscheinlichste Lösung . . . . .	179
<b>B</b>	<b>Mathematik zur Informationsmatrix-Methode</b>	<b>183</b>
B.1	Die Eigenvektor-Entwicklungskoeffizienten . . . . .	183
B.2	Orthogonalität der Vektoren $\psi$ und $\xi$ . . . . .	184
<b>C</b>	<b>FURM-Flussdiagramm</b>	<b>187</b>
<b>D</b>	<b>Strahlungstransportmodell GOMETRAN</b>	<b>195</b>
D.1	Ring-Modellierung . . . . .	196
<b>E</b>	<b>DOAS-Auswertung der Ozongesamtsäulendichte</b>	<b>199</b>
<b>F</b>	<b>Die LOWTRAN-Aerosol-Parametrisierung</b>	<b>203</b>
<b>G</b>	<b>Messkovarianzmatrix</b>	<b>205</b>
<b>H</b>	<b>Tabellen der SBUV-Fehler</b>	<b>209</b>
	<b>Abkürzungen</b>	<b>217</b>



# Motivation und Ziele der Arbeit

Das Leben auf der Erde hat sich im Laufe einer langen Entwicklungszeit an die Rahmenbedingungen der Biosphäre angepasst. Zu diesen Rahmenbedingungen zählt der Zustand der Atmosphäre. Die Atmosphäre dient als Filter lebensnotwendiger und als Schild vor lebensfeindlicher Sonnenstrahlung. Letzteres beruht wesentlich auf dem Vorhandensein des Spurengases Ozon. Im ultravioletten Bereich des elektromagnetischen Spektrums ist Ozon als starker Absorber der Sonnenstrahlung von erheblicher Bedeutung. Die Sonnenstrahlung in diesem Spektralbereich hätte besonders schädliche Auswirkungen auf Organismen. Das Interesse am atmosphärischen Ozongehalt ist daher zum Einen begründet in der wichtigen Rolle, die das Spurengas Ozon für das Leben auf der Erde spielt. Zum Anderen hat die Forschung der letzten beiden Jahrzehnte ergeben, dass der Mensch erheblichen und für ihn und seine Umwelt negativen Einfluss auf den atmosphärischen Ozongehalt hat. Anthropogene Einflüsse führen sowohl zu einem Abbau der schützenden stratosphärischen Ozonmenge als auch zu einer Zunahme des troposphärischen Ozongehaltes. In der Troposphäre kann Ozon Konzentrationen annehmen, die für Organismen giftig sind.

Über die globale Verteilung des Ozons hatte man bereits Ende der zwanziger Jahre ungefähre Kenntnis. Bodengestützte Messungen im ultravioletten Spektralbereich mit von Dobson und Mitarbeitern entwickelten Photometern ergaben eine Variation des Ozons nach Jahreszeit und geographischer Breite, mit einem praktisch jahreszeitunabhängigen tropischen Minimum, einem Maximum in hohen Breiten und der in dieser Richtung zunehmenden Amplitude der Jahresschwankung [35]. Rechnungen auf Grundlage der von Chapman (1930) aufgestellten photochemischen Theorie [24] verlangten jedoch ein äquatoriales Maximum und ein polares Minimum. Als Grund für die Differenzen zwischen Theorie und Beobachtung wurden Transportvorgänge im unteren Teil der Stratosphäre und in der Troposphäre vermutet. Zum Beweis dieser Hypothese waren erstmals systematische Beobachtungen der vertikalen Ozonverteilung notwendig.

Erste fundierte Anhaltspunkte über die vertikale Ozonverteilung erhielt man Anfang der 30er Jahre durch die Ausnutzung des *Umkehr*-Effektes. Bei diesem wird für Auswertungen bodengestützter Zenithimmelmessungen im ultravioletten Spektralbereich ausgenutzt, dass der Absorptionsweg der Strahlung mit abnehmender Sonnenhöhe zunimmt und die mittlere Stauhöhe ansteigt. Dabei besteht ein Zusammenhang mit der Absorptionsstärke und mit der vertikalen Ozonvertei-

lung. Auf diese Weise wurde erstmals der Schwerpunkt der *Ozonschicht* bei etwa 22 km für mittlere Breiten ermittelt [35].

Weitergehende Untersuchungen zeigten, dass die Vertikalverteilung des Ozons das Ergebnis eines sich einstellenden Gleichgewichts ist, an dem viele chemische und dynamische Komponenten beteiligt sind. Besonders die Entdeckung katalytischer Abbauzyklen von Hampson (1964) erhöhte die Bedeutung globaler Beobachtungen der Ozonverteilung.

Bereits 1957, kurz bevor die ersten künstlichen Erdsatelliten in Umlauf gebracht wurden, machten Singer und Wentworth erste Vorschläge für die Verwendung von Satellitenbeobachtungen im Ultraviolett zur Ableitung vertikaler Ozoninformationen [95, 94]. Bei dieser *BUV*-Methode (Backscattering Ultra-Violet) werden aus zurückgestreutem ultraviolettem Licht, das durch Absorption in der Atmosphäre abgeschwächt wurde, Informationen über die Vertikalverteilung des Ozons gewonnen. Ozon ist durch seine charakteristischen Absorptionseigenschaften im ultravioletten Spektralbereich gut für solche Beobachtungen geeignet.

Erste *BUV*-Messungen zur Ozonbestimmung wurden von Bord eines Satelliten der US Airforce gemacht [79] und im April 1965 und Juni 1966 von Satelliten der damaligen UDSSR aus [61, 52]. Längerfristige Ozonprofilmessungen mit der *BUV*-Methode wurden von 1967 bis 1969 mit dem *Orbiting Geophysical Observatory (OGO 4)* unternommen [1, 64] (aus [66]). Von 1978 bis 1993 war das äusserst erfolgreiche *BUV*-Spektrometer *TOMS* (Total Ozone Mapping Spectrometer) auf dem Satelliten *Nimbus 7* stationiert. *TOMS* wurde mit einem großen Erfassungsbereich zur globalen Beobachtung der Ozongesamtsäulendichte eingesetzt. Spätestens seit bekannt werden der Ozonkarten des *TOMS*-Instruments ist eine Nutzung ultravioletter Spektren eine etablierte Methode zur satellitengestützten globalen Beobachtung des atmosphärischen Ozongehaltes. Das durch *TOMS*-Ozonkarten erstmals dargestellte antarktische Ozonloch mit seinen kontinentalen Ausmaßen hatte die Weltöffentlichkeit aufgeschreckt [99].

*TOMS* detektierte von der Erdatmosphäre zurückgestreute Strahlung für sechs verschiedene Wellenlängen zwischen 312 nm und 380 nm. Außerdem war das auf demselben Messprinzip basierende Instrument *SBUV* (Solar Backscattering Ultra-Violet) an Bord, das der Bestimmung von Ozonvertikalinformationen diene. Bei diesem wurde der *TOMS*-Wellenlängenbereich durch Aufstockung um weitere 6 spektrale Messpunkte erweitert, wobei der Bereich der *Hartley-Huggins*-Banden des Ozons abgedeckt wurde. Das Maximum der Absorption in diesem Spektralbereich liegt bei etwa 255 nm. Die letzte Messung findet bei etwa 340 nm statt, wobei die Absorptionsstärke bis dorthin um mehrere Größenordnungen abnimmt. Die somit durch unterschiedlich starke Absorption verschieden stark abgeschwächte Strahlung liefert aufgrund unterschiedlicher Eindringtiefen in die Atmosphäre Informationen aus verschiedenen Bereichen zwischen 60 km bis 20 km Höhe und, in Verbindung mit dem Gesamtzongehalt, auch darunter. *SBUV*-Instrumente wurden seit *Nimbus 7* auch auf anderen Satellitenplattformen installiert (z.B. *SBUV-2* auf *NOAA*-Satelliten und dem Shuttle-*SBUV* [47]).



Auch andere Messtechniken wurden auf Satellitenplattformen eingesetzt, um Ozonprofile zu bestimmen, von denen hier das *SAGE* (Stratospheric Aerosol and Gas Experiment) genannt werden soll [25]. *SAGE-I* wurde 1979 mit der *Application Explorer Mission (AEM-2)* und *SAGE-II* 1984 mit dem *Earth Radiation Budget Satellite (ERBS)* gestartet. Diese Instrumente tasten die Sonnenscheibe bei Sonnenauf- und -untergängen ab und detektieren die Abschwächung der solaren Strahlung in vier Kanälen im Spektralbereich zwischen 380 nm und 1000 nm. Die so ermittelbaren Ozonprofile beginnen etwa oberhalb der Tropopause.

Eine Kombination der Ergebnisse aus *SAGE* und *TOMS*-Beobachtungen erlaubt die Abschätzung des troposphärischen Ozongehalts (*Residual Technique*, [41, 40]). Da die Anzahl täglicher *SAGE*-Beobachtungen limitiert ist (30 Messungen täglich), wurde troposphärisches Ozon auf ähnliche Weise durch die Kombination von *SBUV-2* und *TOMS*-Messungen in Äquatornähe erhalten (*TRACE A-Kampagne* 1992) [39]. Für dieselbe Kampagne wurden auch Werte des troposphärischen Ozons aus *TOMS*-Daten ermittelt [58]. Hudson et al. stellten fest, dass *TOMS*-Messungen zur Ableitung troposphärischen Ozons in den Tropen verwendet werden können, wenn der stratosphärische Ozongehalt und die Form des troposphärischen Ozonprofils bekannt sind [51]. Zuverlässige globale Verteilungen des troposphärischen Ozongehaltes aus den Beobachtungen eines einzelnen Instrumentes sind bis heute jedoch nicht gewonnen worden.

Um die stratosphärischen und troposphärischen Ozonprozesse weiterhin beobachten und besser verstehen zu können sind heute und auch in Zukunft neben stationären Messungen regelmäßige globale Beobachtungen der atmosphärischen Zustandsparameter erforderlich. Dabei wird eine möglichst hohe räumliche Dichte angestrebt, d.h. eine hohe horizontale Abtastrate in Verbindung mit einer hohen vertikalen Auflösung.

Die Entwicklung von Dioden-Array-Spektrometern eröffnete die Möglichkeit gegenüber den *SBUV*-Instrumenten eine um ein Vielfaches größere Anzahl von Messungen simultan und mit höherer spektraler Auflösung durchzuführen. Das führte 1988 zur Initiierung einer neuen Gerätegeneration [16], deren Prototyp *GOME* (Global Ozone Monitoring Experiment) im April 1995 auf dem Europäischen Forschungsatelliten *ERS-2* stationiert wurde [21]. Seither liefert *GOME* qualitativ hochwertige Sonnen- und Erdspektren in einem Spektralbereich, der von 240 nm im Ultravioletten bis 790 nm ins nahe Infrarot reicht und damit auch den sichtbaren Bereich beinhaltet. Dieser Bereich deckt insbesondere die *Chappuis*-Banden des Ozons ab (450 nm bis 700 nm).

Die Auswertung dieser *GOME*-Spektren zur Bestimmung vertikal hochaufgelöster Ozoninformationen der Atmosphäre ist das Thema dieser Arbeit. Global verteilte Ozonprofilinformationen sind zum Beispiel wertvoll, um längerfristige Trends in den Ozongehalten verschiedener Höhenbereiche zu berechnen oder um, insbesondere in der Nordhemisphäre, lokal begrenzte Phänomene hohen stratosphärischen Ozonverlusts oder troposphärischer Erhöhung des Ozongehalts zu detektieren, beides verursacht durch gestörte chemische Situationen.

Für die als *Inversion* bezeichnete Rückführung der gemessenen Spektren in atmosphärische Parameter kommt ein in diesem Arbeitsfeld üblicher Algorithmus, die *Optimal Estimation*-Methode [83], zur Anwendung. Außerdem wurde eine der Effizienz und Diagnose dienliche Weiterentwicklung dieses Verfahrens verwendet, die hier *Informations-Matrix-Methode* genannt wird. Bei der Entwicklung eines Auswerteprogramms im Rahmen dieser Arbeit wurden beide Methoden implementiert.

In dieses Programm integriert ist das Strahlungstransportmodell GOMETRAN [91] zur Modellierung ultravioletter und sichtbarer atmosphärischer Strahlung. GOMETRAN wurde am Institut für Fernerkundung der Universität Bremen (*ife*) entwickelt. Es berechnet von der Erde zurückgestreute Strahlung am Oberrand der Atmosphäre im *GOME*-Wellenlängenbereich. Dabei werden Absorptionseigenschaften von Spurenstoffen wie Ozon, NO<sub>2</sub>, ClO und BrO berücksichtigt. Weiterhin gehen ein die *Rayleigh*-Streuungseigenschaften von Luftmolekülen, die Streu- und Absorptionseigenschaften von Aerosolpartikeln und die Reflektionseigenschaften des Bodens. Es wird eine sphärische Atmosphäre angenommen, wobei die verschiedenen bei der Messung vorgelegenen *GOME*-Beobachtungsgeometrien angegeben werden. Besonders wichtig für die Auswertung von *troposphärischen* Ozongehalten ist dabei die Einbeziehung von Mehrfachstreuung. Außerdem werden neben der Strahlung simultan die Empfindlichkeiten des Strahlungstransportmodells auf die auszuwertenden atmosphärischen Parameter mitbestimmt. Sie werden als *Gewichtsfunktionen* bezeichnet.

Mit dem Auswerteverfahren ist es möglich, unter gleichzeitiger Berücksichtigung der erwähnten Prozesse neben dem Ozonprofil zusätzliche atmosphärische Parameter auszuwerten. Das Auswerteprogramm erhielt daher den Namen FURM, eine Abkürzung für die englische Umschreibung Full Retrieval Method.

Drei wesentliche Merkmale der *GOME*-Datenauswertung mit FURM kommen in dieser Arbeit zur Anwendung. Zum Einen ist die Verwendung einer im Vergleich zu früheren Verfahren erhöhten Anzahl spektraler Messpunkte zu nennen, welche gleichmäßig über einen breiteren Spektralbereich verteilt sind und mit hoher spektraler Auflösung aufgenommen werden.

Dies bedeutet weiterhin die Möglichkeit, die im Bereich der *Huggins*-Banden vorliegende ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Ozonabsorption aufzulösen und, unter Verwendung entsprechender Labormessungen, auch simulieren zu können.

Schließlich gewährleistet GOMETRAN eine akkuratere Simulation der Mehrfachstreuungsprozesse und zugehöriger Gewichtsfunktionen als frühere Verfahren.

Ziel dieser Arbeit ist es, die genannten Merkmale derart zu nutzen, dass eine deutliche Verbesserung der Genauigkeit gegenüber Standardverfahren erreicht wird. Die Untersuchung der zu erreichenden Genauigkeit im Höhenbereich der Troposphäre ist dabei aufgrund der folgenden Punkte besonders interessant:

Die mit abnehmender Höhe zunehmende Streuteilchendichte bewirkt eine Erhöhung der Anzahl von Mehrfachstreuereignissen, damit eine Verlängerung des Absorptionsweges und folglich der Absorption selbst.

Weiterhin variiert die Absorption mit der Höhe aufgrund der Temperaturabhängigkeit der *Hartley-Huggins*-Banden des Ozons in Verbindung mit einem starken Temperaturgradienten im Höhenbereich der Troposphäre.

Außerdem können Messungen im Spektralbereich der *Chappuis*-Banden in die Auswertung einbezogen werden. Diese liefern bei relativ schwachem Absorptions- und Streueinfluss prinzipiell Informationen über die Gesamtsäulendichte und verbessern idealerweise in Verbindung mit den *UV*-Auswertungen die Ergebnisse unterhalb  $20\text{ km}$  Höhe. Dies ist besonders bei tiefer stehender Sonne zu beachten, da dann die Eindringtiefe der *UV*-Strahlung vermindert ist.

Neben der Entwicklung der Auswertemethode lässt sich die beschriebene Zielsetzung dieser Arbeit in Form folgender Fragen spezifizieren:

1. Welche atmosphärischen Parameter sollten berücksichtigt werden und welche Auswahl der spektralen Messungen bietet sich zur Auswertung von Ozonprofilen an?
2. Welche theoretische Genauigkeit ergibt sich für die ausgewerteten Ozonprofile im Vergleich zu Standardverfahren?
3. Gibt es Hinweise auf genauere troposphärische Ergebnisse durch
  - die Berücksichtigung der Absorptionsunterschiede der *Huggins*-Banden für Höhen unterschiedlicher Temperatur?
  - Einbeziehung von Messungen im Bereich der *Chappuis*-Banden?
  - akkurate Modellierung des Mehrfachstreuterms der zurückgestreuten *UV*-Strahlung?
4. Wie sehen einzelne aus *GOME*-Spektren erhaltene Ozonprofile, die mit dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Auswertealgorithmus erhalten wurden, im Vergleich zu Referenzmessungen anderer Instrumente aus?

## Gliederung

Die Arbeit gliedert sich in folgende Teile:

Teil I:	Einleitung
Teil II:	Auswertung
Teil III:	Algorithmus
Teil IV:	Fallstudien
Teil V:	Zusammenfassung und Ausblick
Anhang	

Zunächst wird im ersten Teil, der Einleitung, auf die Rolle des Ozons in der Atmosphäre eingegangen, wobei betrachtet wird, wie Ozon in die Entstehung der Atmosphäre eingegriffen hat und ihren heutigen Aufbau mitbestimmt. Dazu werden kurz die wesentlichen Transport- und chemischen Prozesse des Ozons beleuchtet. In einem weiteren Abschnitt wird das Aussehen des ultravioletten und sichtbaren Spektrums (im Folgenden mit *UVS*-Spektrum abgekürzt) am Oberand der Atmosphäre beschrieben, wobei deutlich wird, wie prägnant gerade die Ozonabsorption für die charakteristische Struktur in diesem Spektralbereich ist. Diejenigen Eigenschaften der Ozonmoleküle, die zu dieser Absorption führen, werden beschrieben. Der letzte Abschnitt der Einleitung widmet sich dem *GOME*-Instrument, d.h. der verwendeten Technik zur Aufnahme der Spektren. Dabei werden auch das *SBUV*-Instrument und die wesentlichen Unterschiede beider Spektrometer erwähnt.

Der zweite Teil der Arbeit beschreibt die Grundlagen der Inversionstheorie und geht auf die in dieser Arbeit umgesetzten Methoden ein. Es werden die wesentlichen Prinzipien der *BUV*-Messmethode beschrieben, wobei Fragestellungen in Verbindung mit der Auswertung troposphärischer Ozoninformationen aus *UVS*-Nadirspektren diskutiert werden.

Teil III beschäftigt sich mit der Entwicklung und Optimierung des Auswerteprogramms *FURM*. Auf die Auswertemethoden, die im Programm *FURM* zur Anwendung kommen, wird intensiver eingegangen. Es wird ein Überblick der Programmstruktur gegeben und die Funktion der einzelnen Module des Programms beschrieben. Die in die Programmentwicklung eingehenden Teststrategien und Aspekte werden aufgeführt. Die Untersuchung der Qualität der erhaltenen atmosphärischen Zustandsparameter wird im Rahmen einer Fehleranalyse untersucht. Eine Vielzahl atmosphärischer Szenarien werden unter Verwendung geschätzter Modellparametervarianzen generiert. Die mit diesen Szenarien erzeugten Messspektren werden ausgewertet und statistisch analysiert. Derartige Fehleranalysen werden für eine Auswahl unterschiedlicher mittlerer atmosphärischer Szenarien (Aerosolkonstellation, Sonnenzenitwinkel, Bodenalbedo, Lokalisation, Jahreszeit) beschrieben.

Der vierte Teil der Arbeit präsentiert Ozonprofilerggebnisse aus *GOME*-Spek-

tren, die mit FURM ausgewertet wurden. Anhand dieser Fallstudien wird eine Validation der Methode vorgenommen, wobei unabhängige Ozonprofilbeobachtungen von Ballonsonden herangezogen werden.

Im fünften und letzten Teil werden schließlich die Ergebnisse der Arbeit zusammengefasst. Ein Ausblick schildert offene Fragestellungen und Aufgaben, die im Rahmen der Weiterführung des Projektes am *ife* angegangen werden.

Der Anhang der Arbeit enthält im Wesentlichen detaillierte Beschreibungen und Begleitinformationen, die dem an tieferem Verständnis interessierten Leser dienen sollen. Hierzu gehören z.B. die numerische Umsetzung der Strahlungstransporttheorie in GOMETRAN, sowie weitergehende theoretische Betrachtungen der Inversionstheorie.



# **Teil I**

## **Einleitung**





# Kapitel 1

## Ozon in der Atmosphäre

In diesem Kapitel geht es um die schützende Rolle des stratosphärischen Ozons für das Leben auf der Erde. In Abschnitt 1.1 wird der Einfluss des Menschen auf den atmosphärischen Ozongehalt geschildert, wobei bedeutendere chemische Prozesse, die mit der Zerstörung von Ozon in Verbindung stehen, angedeutet sind. Die Abschnitte 1.2 und 1.3 befassen sich mit der Entstehung der Erdatmosphäre sowie ihrem heutigen Aufbau<sup>1</sup>. Die letzten beiden Abschnitte (1.4 und 1.5) dieses Kapitels widmen sich dem Ozontransport und detailliert den chemischen Ozonprozessen.

### 1.1 Bedeutung des Ozons

Die Sonne strahlt Energie in Form elektromagnetischer Strahlung ab. Der davon die Erde erreichende Anteil wird abhängig von der Wellenlänge der Strahlung beim Durchdringen der Erdatmosphäre durch die Absorptions- und Streueigenschaften der Partikel und Moleküle abgeschwächt. Insbesondere entsteht dabei, hauptsächlich in den Tropen, durch *Photodissoziation* von Sauerstoffmolekülen Ozon. Dynamische Prozesse führen zu einem Transport ozonhaltiger Luft in höhere Breiten. Gleichzeitig greifen weitere atmosphärische Komponenten in chemischen Prozessen in den Ozonhaushalt ein. Zwischen produktiv und destruktiv wirkenden Prozessen stellt sich ein Gleichgewicht ein (Abschnitt 1.5), das zur Bildung einer *Ozonschicht* führt. Diese wird repräsentiert durch ein Ozonmaximum, das sich zwischen 20 und 25 km Höhe befindet. Die mit Ozon verbundenen Absorptionsprozesse bewirken eine Abschirmung der Erdoberfläche vor lebensfeindlicher ultravioletter Strahlung.

Dem *Spurengas* Ozon in der *Stratosphäre* und in der *Troposphäre*<sup>2</sup> (oberhalb bzw. unterhalb 8-15 km) müssen verschiedene Bedeutungen beigemessen werden. In der Troposphäre in Höhe der Erdoberfläche kann Ozon in Verbindung mit

---

<sup>1</sup>Die Abschnitte 1.1, 1.2 und 1.3 orientieren sich z.T. an [28].

<sup>2</sup>Die Begriffe *Stratosphäre* und *Troposphäre* werden in Abschnitt 1.3 näher erläutert.

sogenanntem *Photochemischen Smog* in außergewöhnlich hohen Konzentrationen auftreten. Dies ist die Folge erhöhter Schadstoffbelastung der Luft insbesondere im innerstädtischen Bereich. Erreicht Ozon dort ein Mischungsverhältnis von mehr als 0,1 ppm (0,1 *parts per million*, äquivalent zu etwa  $107 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), so kann dies signifikante Effekte auf die Atmungsorgane haben [32]. Durch tropische Waldbrände und andere Fälle grossflächiger Verbrennung von Biomasse kann ebenfalls eine Erhöhung des Ozongehalts in der unteren und mittleren Troposphäre festgestellt werden [54], was zu einer signifikanten Störung des Strahlungshaushalts führen und regionale Klimaveränderungen zur Folge haben kann [78].

In der Stratosphäre hat Ozon demgegenüber lebensschützende Funktionen. Die Makromoleküle wie Proteine und Nukleinsäuren, charakteristische Bestandteile lebender Organismen, werden durch Strahlung mit Wellenlängen kleiner als 290 nm zerstört. Molekularer atmosphärischer Sauerstoff vermag nur unterhalb 230 nm Strahlung zu absorbieren. Das Spurengas Ozon ist mit seinem ungewöhnlich starken Absorptionsverhalten der einzige atmosphärische Bestandteil, der gerade in der kritischen Region<sup>3</sup> in der Lage ist Sonnenstrahlung zu absorbieren [69]. Ohne die Ozonschicht wäre das Leben auf der Erde in der Form wie wir es kennen nicht möglich.

In das Blickfeld der Weltöffentlichkeit ist Ozon gelangt, nachdem 1974 durch Molina und Rowland bekannt wurde, dass das fortgesetzte Freisetzen großer Mengen von Chlorfluormethanen (CFM) zu einer Reduktion der Ozonschicht führen kann [72]. Chlorfluormethane sind *Quellgase* für solche Chlorverbindungen, die als *Radikale*<sup>4</sup> in der Ozonchemie eine gewichtige Rolle spielen. Insbesondere die Stoffe CFM-11 ( $\text{CCl}_3\text{F}$ ) und CFM-12 ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) sind außerordentlich stabil, ohne Geruch und Geschmack, nicht giftig und nicht brennbar und können aufgrund ihrer scheinbaren Harmlosigkeit in vielfältiger Weise in Haushalt und Industrie nutzbar gemacht werden.

Gerade die Stabilität der Quellgase führt jedoch dazu, dass *FCKW* (Fluorchlorkohlenwasserstoffe), wie die Stoffe auch bezeichnet werden, mittlerweile mit *Umweltgift* assoziiert wird. Ihre Stabilität bewirkt, dass sie ohne eine Veränderung zu erfahren, ungestört über längere Zeit<sup>5</sup> durch die Atmosphäre diffundieren können und dabei auch in die Stratosphäre gelangen. Dabei beträgt der relative Anteil von  $\text{CCl}_3\text{F}$  und  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  an den Quellgasen des stratosphärischen Chlors 23 % bzw. 28 %. Neben weiteren Quellgasen größtenteils anthropogenen Ursprungs sind solche natürlichen Ursprungs nur noch zu etwa 18 % vertreten [108].

---

<sup>3</sup>Abschnitt 1.3 weist darauf hin, dass dies in gewissem Sinne kein Zufall ist.

<sup>4</sup>Radikale sind Substanzen, die in ihrer äußeren Elektronenschale ein ungepaartes Elektron besitzen und daher sehr reaktiv sind [37].

<sup>5</sup>Die mittlere atmosphärische Lebensdauer von CFM-11 beträgt mindestens 55 Jahre, diejenige von CFM-12 mehr als 100 Jahre [37].

Vorwiegend im Höhenbereich 35-45 km werden  $\text{CCl}_3\text{F}$  und  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  durch hochenergetische UV-Strahlung photolysiert, wobei atomares Chlor frei wird. Die Chloratome gehen als Katalysatoren in einen chemischen Ozonabbauprozess ein, d.h. sie gehen aus diesem Prozess wieder unverändert hervor (näheres hierzu in Abschnitt 1.5).

Drastische Auswirkungen hat dieser katalytische Abbauprozess, wenn verschiedene Faktoren zusammentreffen. Unter normalen Bedingungen ist das freigesetzte Chlor überwiegend in *Reservoirgasen*, hauptsächlich gasförmige Salzsäure (HCl) und Chlornitrat ( $\text{ClONO}_2$ ), gebunden, welche nicht mit Ozon reagieren. Bei Temperaturen unter etwa  $-80^\circ\text{C}$  bilden sich in der Stratosphäre *Polare Stratosphärische Wolken* (PSC's) [27], die je nach Typ aus Tropfen oder Eisteilchen bestehen. Auf der Oberfläche der Eisteilchen läuft eine ganz andere Chemie ab, als in der reinen Gasphase. Die Konsequenzen dieser Prozesse zeigen sich im antarktischen Frühling, wenn auf deren Reaktionsprodukte die ersten Sonnenstrahlen einwirken und dadurch die Freisetzung großer Mengen von Chloratomen erfolgt, was innerhalb weniger Tage eine erhebliche Zerstörung von Ozonmolekülen in Höhen zwischen 10 und 25 km zur Folge hat. Dieses unter dem Namen *Ozonloch* bekannt gewordene Phänomen wurde erstmals 1985 von britischen Wissenschaftlern erwähnt und schreckte die Weltöffentlichkeit auf [38]. Begünstigt wird die Bildung der PSC's über der Antarktis durch einen über die Wintermonate stabilen Polarwirbel, der ein Einströmen warmer Luft aus mittleren Breiten verhindert. Dadurch sinken die Temperaturen hier um entscheidende  $10^\circ\text{C}$  weiter ab, als in den Wintern der polaren Gebieten der Nordhemisphäre. In arktischen Gebieten ist aufgrund des größeren dynamischen Einflusses und der damit verbundenen Variabilität der Ozonverteilung die Rolle der chemischen Prozesse noch nicht eindeutig geklärt. Lokal laufen aber auch hier ähnliche Vorgänge ab. So wurden in den Wintern 1995 und 1997 räumlich und zeitlich begrenzte Ozonverluste bis zu 50 % [104, 65] und im Winter 1996 bisherige Rekordverluste von 50-65 % beobachtet [80, 102, 73].

Mitte der achtziger Jahre wurden jährlich ca. 1 Million Tonnen FCKW produziert. Messungen haben gezeigt, dass diese aufgrund ihrer Stabilität fast komplett in die Atmosphäre gelangen [69]. Im September 1987 wurde das *Montrealer Protokoll* von damals 24 Staaten und der Europäischen Union unterzeichnet. In den folgenden zehn Jahren sind insgesamt 163 Staaten dem erfolgreichen Umwelt-schutzabkommen beigetreten. Das Abkommen regelt die Ausstiegstermine aus der Produktion von FCKW, sowie dem Pflanzenschutzmittel Methylbromid und Halonen<sup>6</sup>, die hauptsächlich als Feuerlöschmittel verwendet werden. Die Produktion von FCKW ist bis 1997 auf 240000t jährlich gesenkt worden [34]. Von 1988 bis 1992 hat sich die jährliche Emission von FCKW in die Atmosphäre aufgrund der Verordnungen des Montrealer Protokolls um etwa 34 % vermindert [108].

---

<sup>6</sup>Halone enthalten neben Chlor auch Bromatome (z.B.  $\text{CF}_3\text{Br}$ ,  $\text{CF}_2\text{ClBr}$ ). Sie stellen neben Methylbromid eine anthropogene Hauptquelle für das ebenfalls in der Stratosphäre ozonzerstörend wirkende Brom dar [29].

Die Konsequenzen eines globalen anthropogenen Einflusses auf eine natürlich gewachsene planetare Schutzschicht, wie sie die Ozonschicht darstellt, können detailliert kaum abgeschätzt werden und eine globale Beobachtung, wie sie heute durch Satelliten möglich ist, kann zu Erklärungen der beobachteten Phänomene beitragen, aber die Probleme nicht lösen, denen die Erde heute gegenübersteht. Die Inangriffnahme umfangreicher Maßnahmen zum Schutz der Atmosphäre, insbesondere der Ozonschicht und damit unserer Existenz, sind angesichts ablaufender und noch zu erwartender fundamentaler Veränderungen äusserst empfehlenswert. Wissenschaftliche Aktivitäten auf diesem Gebiet, wie sie zum Beispiel in dieser Arbeit dokumentiert werden, können alleine nicht die politisch und wirtschaftlich notwendigen Reaktionen erzwingen. Die erste Maßnahme muss das Erwecken eines globalen Bewußtseins in jedem Einzelnen von uns sein. Kritisches Beleuchten und Hinterfragen der uns angebotenen Produkte, unseres Verhaltens und unserer Werte muss jeder Einzelne lernen und lehren. Nur dann können die Vertreter der Wirtschaft von der Basis her gezwungen werden, zu unser aller Wohl zu handeln. Wir müssen lernen und verstehen, warum wir auf der Erde leben können. Und wir müssen lernen, wieder dankbar zu sein, dass wir auf der Erde leben dürfen.

## 1.2 Entstehung der Erdatmosphäre

Die Erdatmosphärenentstehung ist eng verknüpft mit der Entstehung des Planeten. Die Erde umgab sich als Ursache des Vulkanismus<sup>7</sup> mit einer Gashülle aus Stoffen, die zuvor innerhalb festerer Substanzen gebunden waren. In der Zusammensetzung dieser *Uratmosphäre* dominierten Wasserstoffverbindungen der häufigsten Elemente Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff: Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ), Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) und Methan ( $\text{CH}_4$ ). Diese wurden durch photochemische Wirkung der solaren *UV*-Strahlung in Stickstoff ( $\text{N}_2$ ), Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ), Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) und auch Ozon ( $\text{O}_3$ ) umgewandelt. Der frei werdende Wasserstoff entwich in den Weltraum.  $\text{CO}_2$  wurde größtenteils bei der Gesteinsbildung chemisch gebunden. Die Dissoziation des Wasserdampfes zur Produktion weiteren freien Sauerstoffs wurde durch die Bildung von Ozon nur noch oberhalb des Ozonmaximums ermöglicht, da die dazu notwendige *UV*-Strahlung absorbiert wurde. In der Anfangsphase der Atmosphäre fehlte freier Sauerstoff daher fast völlig. Diese Tatsache war jedoch auch eine unbedingte Voraussetzung für die Entstehung von Leben. Sauerstoff ist chemisch zu reaktiv und hätte die ersten Lebensbausteine der Erde zerstört, für deren Aufbau zudem die hochenergetische *UV*-Strahlung der Sonne benötigt wurde. An der Oberfläche der Ur-Ozeane kam es durch Photodissoziation von Wassermolekülen und folgender Abschirmung der harten *UV*-Strahlung durch den dabei entstehenden Sauerstoff zu einem sich

---

<sup>7</sup>Der Vulkanismus, der gerne genannt wird, wenn es um die Aufzählung von schädlichen Einträgen in die Atmosphäre geht, hat die Entstehung der Atmosphäre ursächlich bewirkt!

selbst abbremsenden Rückkopplungsmechanismus (Urey-Effekt<sup>8</sup>), der zu einem atmosphärischen Sauerstoffgehalt von 0.1 % des heutigen Wertes geführt hat.

Die Entstehung einer Sauerstoffatmosphäre, wie wir sie heute kennen, wurde durch die Sauerstoffbildung durch Photosynthese in den Pflanzen verursacht [103]. Die heutige (trockene) Atmosphäre besteht zu 78,09 % aus Stickstoff, zu 20,95 % aus Sauerstoff, zu 0,93 % aus Argon und zu 0,03 % aus Kohlendioxid [53]. Außerdem sind neben Wasserdampf verschiedene Spurengase in ihr enthalten, zu denen auch das Ozon gehört. Als Spurengase werden dabei diejenigen atmosphärischen Gase bezeichnet, die im Vergleich zu den bereits genannten in Anteilen vorkommen, die bis zu mehreren Größenordnungen geringer sind.

Das Vorkommen der Ozonschicht kann als Folge der Entwicklung einer Sauerstoffatmosphäre gesehen werden, die erst durch pflanzliche Photosynthese ermöglicht wurde. Die stratosphärischen Ozonschicht<sup>9</sup> hat sich durch Photodissoziation als Gleichgewichtszustand zwischen Ozonauf- und -abbaureaktionen (näheres in Abschnitt 1.5) ausgebildet. An die resultierenden Strahlungsbedingungen auf der Erdoberfläche haben sich die Organismen wiederum anpassen müssen. Es ist beeindruckend, wie dadurch das Leben selbst Bedingungen geschaffen hat, die seine Weiterentwicklung fundamental geprägt und zur heutigen Form geführt haben.

## 1.3 Aufbau der Atmosphäre

Der Druck  $p(z)$  in der Atmosphäre in einer Höhe  $z$  wird durch die Masse der Luft pro Einheitsfläche oberhalb  $z$  bestimmt und kann durch die Gleichung

$$p(z) = p_0 \cdot \exp\left(-\int_0^z \frac{gM}{RT} dz\right) = p_0 \cdot \exp\left(-\int_0^z \frac{1}{H} dz\right) \quad (1.1)$$

beschrieben werden [53]. Dabei ist

- $p_0$  der Bodendruck,
- $g$  die Gravitationsbeschleunigung der Erde,
- $M$  die mittlere Molmasse der Luft,
- $R$  die universelle Gaskonstante,
- $T$  die atmosphärische Temperatur und
- $H$  die *Skalenhöhe* der Erdatmosphäre.

---

<sup>8</sup>Harold C. Urey, amerikanischer Chemiker, Nobelpreis 1934.

<sup>9</sup>Die Stratosphäre selbst ist mit der Ozonbildung in höheren Schichten erst entstanden (siehe nächsten Abschnitt).

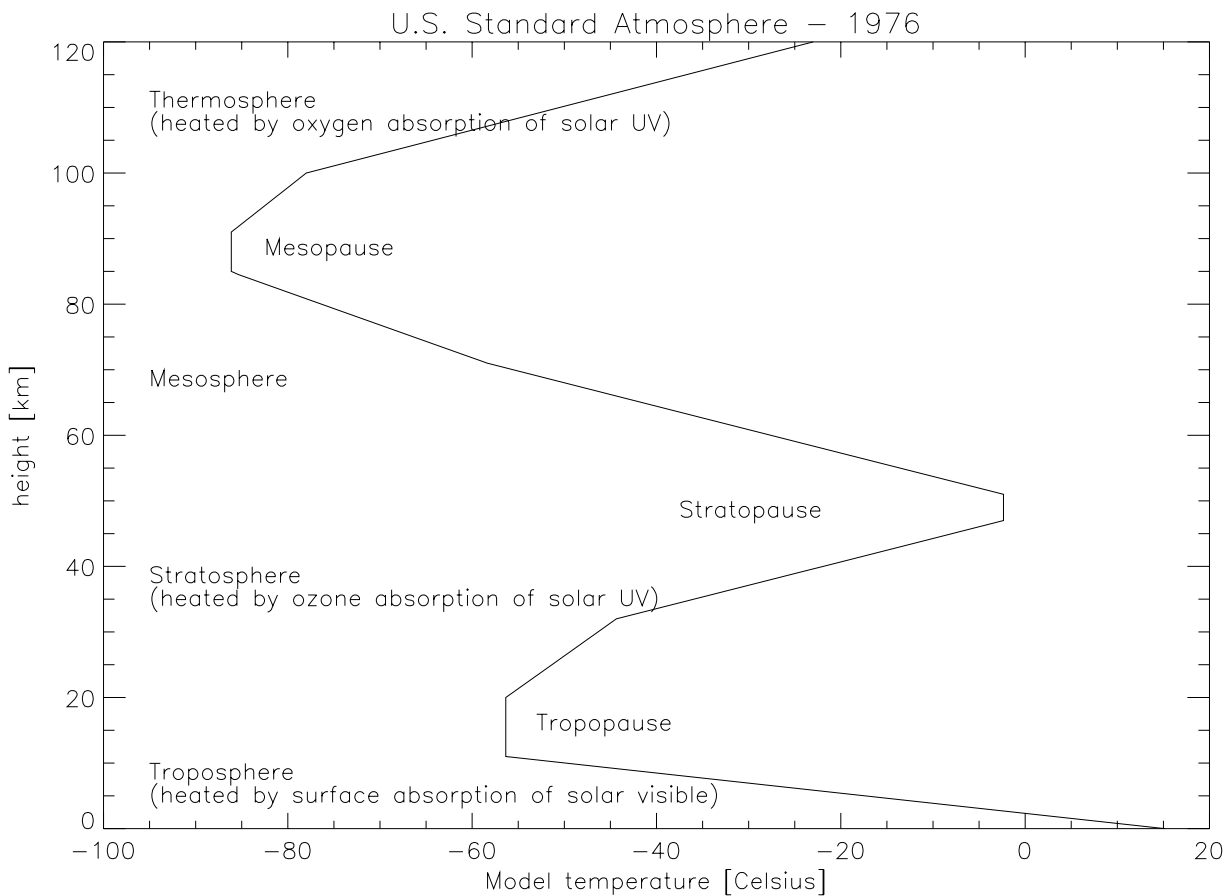


Abbildung 1.1: Aufbau der Atmosphäre

Die Skalenhöhe ist definiert durch

$$H = \frac{RT}{gM} . \quad (1.2)$$

Da  $g$  sich um nur 3% pro 100km Höhe verringert, ist  $H$  näherungsweise proportional zu  $T$  bis in 100km Höhe. Unterhalb dieser Höhe ist die Atmosphäre gut durchmischt, man spricht dort von der *Homosphäre*. Darüber variiert die mittlere Molekülmasse, es ergeben sich höhenabhängig verschiedene Anteile der Stoffe. Dieser Bereich wird mit *Heterosphäre* bezeichnet. Eher geläufig ist die Einteilung der Atmosphäre in Schichten, die insbesondere durch das in ihnen herrschende Temperaturverhalten charakterisiert sind (Abbildung 1.1). Vom Erdboden an sinkt die Temperatur mit einer Rate von 5 bis 7°C pro Kilometer ab. Teilweise wird diese Temperaturabnahme unterbrochen durch das Auftreten von *Inversionsschichten*, innerhalb derer die Temperatur mit zunehmender Höhe steigt. Die betrachtete Region heißt *Troposphäre*. In ihr finden die Vorgänge statt, die wir mit *Wetter* bezeichnen. Die Troposphäre enthält 4/5 der gesamten Luftmasse der

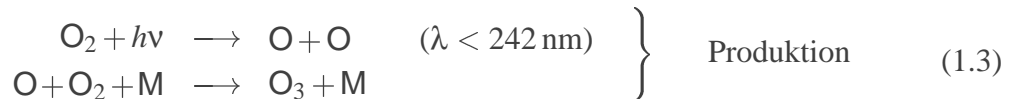
Atmosphäre. Ihre Obergrenze ist definiert durch einen plötzlichen Wechsel in der Temperaturveränderung; die Temperatur hört auf zu fallen und bleibt erst konstant oder beginnt sofort zu steigen. Diese Grenze wird mit *Tropopause* bezeichnet. Ihre Höhe variiert abhängig von Ort und Zeit zwischen 7 und 17 km. Die Temperatur an der Tropopause liegt in mittleren Breiten zwischen  $-50$  und  $-60^{\circ}\text{C}$ . Die darüber liegende Region zeigt einen allmählichen Anstieg der Temperatur bis ca.  $0^{\circ}\text{C}$  in 50 km Höhe. Sie heißt *Stratosphäre*, ihre Obergrenze heißt *Stratopause*. Die sich in diesem Höhenbereich befindende Ozonschicht, bestimmt durch die maximale Ozonkonzentration zwischen 20 und 30 km, ist für den ansteigenden Temperaturverlauf verantwortlich. Oberhalb der Stratopause nimmt die Temperatur wieder ab bis zu einem Minimum bei ungefähr  $-85^{\circ}\text{C}$ . Die durch diese Temperaturabnahme charakterisierte Schicht heißt *Mesosphäre*, ihre obere Grenze heißt *Mesopause*. Letztere befindet sich in einer Höhe von ca. 85 km. Ab der Mesopause, in der *Thermosphäre*, steigt die Temperatur ständig an und erreicht in 500 km Höhe Temperaturen zwischen 400 und  $2000^{\circ}\text{C}$ , je nach Tageszeit. Der Übergang in den Weltraum ist fließend. Dort wo die mittlere freie Weglänge der Moleküle größer ist als die Skalenhöhe (Gleichung (1.2)), wird vom Rand der Erdatmosphäre gesprochen [53].

## 1.4 Ozontransport

Die Ozonentstehung findet vorwiegend in Höhen oberhalb 35 km durch Photodissoziation statt. Aufgrund der zu höheren Breiten schräger und damit ineffektiver einfallenden Sonnenstrahlung ergeben sich theoretisch die höchsten Ozonwerte im äquatorialen Bereich. Zu den Polen hin würde der Ozongehalt in allen Höhenschichten abnehmen. Durch dynamische Prozesse wird jedoch Ozon aus der oberen Stratosphäre der Tropen laufend in niedrigere Höhen höherer Breiten transportiert. Oberhalb ca. 35 km beträgt die Lebensdauer von Ozon weniger als eine Stunde. Die photochemische Relaxationszeit in der unteren Stratosphäre beträgt etwa ein Jahr. Die Tropen stellen damit das Hauptquellgebiet für Ozon dar, während sich zu höheren Breiten hin Ozon stark anreichern kann. Auf der Nordhalbkugel nimmt der Totalozongehalt also mit wachsender Breite zu, wobei der meridionale Gradient im Spätwinter, wenn die stratosphärischen Transporte am effektivsten sind, am größten ist. Die Ozonverteilung wird dort in der Regel ausschließlich durch die atmosphärische Dynamik bestimmt [37].

## 1.5 Ozonchemie

UV-Strahlung der Wellenlänge  $\lambda < 242 \text{ nm}$  kann die Photodissoziation von Sauerstoffmolekülen verursachen. Der dabei entstehende atomare Sauerstoff kann unter Mitbeteiligung eines Stoßpartners<sup>10</sup> M (meistens  $\text{O}_2$  oder  $\text{N}_2$ ) zur Ozonproduktion führen:



Dabei ist  $h\nu$  die dem Photon (Lichtquant) der Frequenz  $\nu$  zugeordnete Energie ( $\lambda$  ist die entsprechende Wellenlänge). Die Anwesenheit eines Stoßpartners ist zur Aufnahme überschüssiger Energie erforderlich. Demgegenüber steht ein der Ozonbildung entgegenwirkender Abbauprozess, beschrieben durch



Da die Bindungsenergie des Ozonmoleküls etwa fünf mal kleiner als die des Sauerstoffmoleküls ist, kann die Dissoziation des Ozons bereits bei Wellenlängen kleiner als 1200 nm ablaufen. Ist die Wellenlänge aber kleiner als 310 nm, so bildet sich angeregter atomarer Sauerstoff, der die Entstehung sogenannter Radikale fördert. Diese haben erheblichen Einfluss auf den atmosphärischen Ozongehalt. Gleichungen (1.3) und (1.4) sind reine Sauerstoffreaktionen und wurden bereits 1930 von Chapman formuliert (*Chapman-Gleichungen*) [24]. Die daraus resultierenden Ozongehalte, die ein Gleichgewicht der konkurrierenden Bildungs- und Abbauprozesse repräsentieren, liegen aber weit über den Werten, die in der Realität gefunden werden.

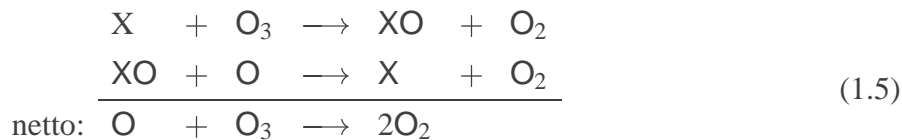
### Katalytische Abbauprozesse

Neben den Abbaureaktionen (1.4) nach Chapman sind weitere Ozonabbaumechanismen relevant. Dabei handelt es sich um die bereits im Abschnitt 1.1 erwähnten katalytischen Abbauprozesse [5]. Als Katalysatoren wirken dabei Radikale der Stickstoffoxid- ( $\text{NO}_x$ ), Hydroxyl- ( $\text{OH}_x$ ) Chlor- ( $\text{ClO}_x$ ) und Bromfamilien ( $\text{BrO}_x$ ). Die entsprechenden katalytischen Zyklen werden als  $\text{NO}_x$ - ( $x = 0, 1, 2, 3$ ),  $\text{HO}_x$ - ( $x = 0, 1, 2$ ),  $\text{ClO}_x$ - ( $x = 0, 1$ ) bzw.  $\text{BrO}_x$ -Zyklus ( $x = 0, 1$ ) bezeichnet [69].

<sup>10</sup>Im Folgenden ist mit M ein Stoßpartner bezeichnet.



Der Übersichtlichkeit halber soll das dem Prozess entsprechende Radikal hier mit X bezeichnet werden. Damit lassen sich die Zyklen durch das Schema



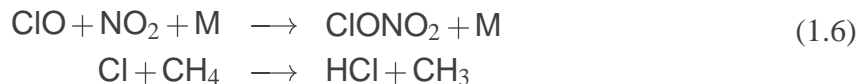
beschreiben. Das Bemerkenswerte an solcherart Abbauvorgängen ist, dass die beteiligten Katalysatoren aus den Zyklen unverändert hervorgehen, wie die Netto-reaktion zeigt. Obwohl es sich bei ihnen um Spurengase handelt, können sie daher die Ozonkonzentration erheblich beeinflussen.

Während Chlor unter normalen Bedingungen in den inaktiven Reservoirgasen  $ClONO_2$  und  $HCl$  gebunden ist, liegt Brom in der beleuchteten Stratosphäre zu etwa 50 % als  $Br$  und  $BrO$  vor. Bromverbindungen sind aus diesem Grund nach derzeitigem Kenntnisstand trotz ihrer im Vergleich zu Chlor geringen Konzentration mit 25-30 % am anthropogenen Ozonabbau beteiligt [82]. Der von *Crutzen* [26] entdeckte  $NO_x$ -Zyklus ist besonders wichtig in der unteren Stratosphäre und bewirkt alleine einen Ozonabbau von 25 % [102]. Dies gilt allerdings nur bei einer ungestörten Chemie, d.h. unter natürlichen Bedingungen.

## Gestörte Ozonchemie

In den Polarregionen, besonders in der Antarktis, treten im Winter häufig Situationen auf, die mit der reinen Gasphasenchemie nicht erklärt werden können. Durch anthropogenen Einfluss ist der Eintrag von Quellgasen für Radikale in die Atmosphäre erhöht worden. Die dadurch ermöglichte verstärkte Freisetzung von Radikalen führt zu einer erhöhten Ozonabbaurate. Als Beispiel seien hier die chemischen Prozesse bei der Bildung des bereits unter Abschnitt 1.1 erwähnten *Ozonloches* geschildert.

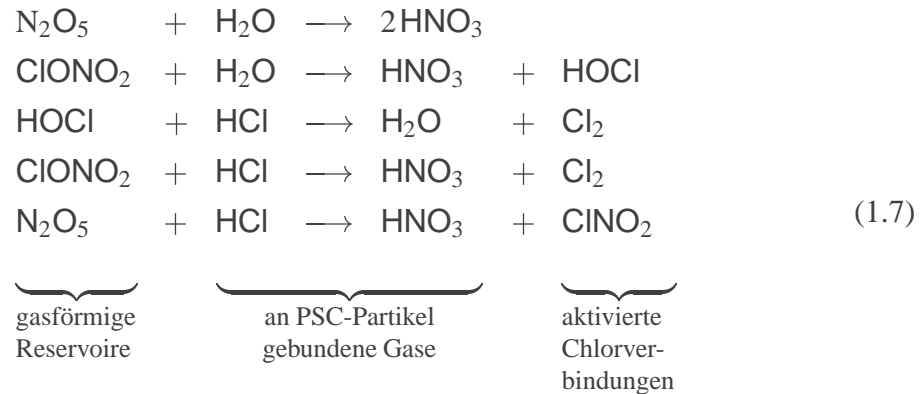
Besonders unterhalb 25 km werden die Chloratome durch die Reaktionen



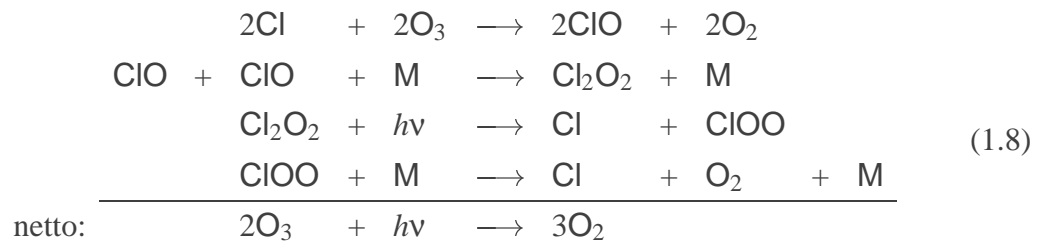
sofort in die inaktiven Reservoirgase  $ClONO_2$  und  $HCl$  überführt. Die frühjährliche Meteorologie der Antarktis kann, wie in Abschnitt 1.1 bereits erwähnt, durch einen über die Wintermonate stabilen Polarwirbel zu stratosphärischen Temperaturen unterhalb  $-80^\circ C$  und damit zur Bildung polarer stratosphärischer Wolken (PSC's) führen. An den Oberflächen der Eisteilchen dieser Wolken können nun *heterogene*<sup>11</sup> *Reaktionen* ablaufen, die während der Polarnacht in kurzer Zeit ak-

<sup>11</sup>Eine heterogene chemische Reaktion läuft an der Grenzfläche zweier verschiedener Phasen ab. Man spricht im Gegensatz zur Gasphasenchemie von heterogener Chemie.

tivierte Chlorverbindungen hervorbringen (*Chloraktivierung*):



Die aktivierten Chlorverbindungen werden im antarktischen Frühjahr durch Photodissoziation gespalten, sobald sie von Sonnenlicht beschienen werden, wobei Cl, OH und NO<sub>2</sub> entstehen. Die erwähnten katalytischen Abbauzyklen (1.5) können nur bei Vorhandensein atomaren Sauerstoffs ablaufen. Dieser ist allerdings in der unteren Stratosphäre aufgrund der noch hohen Sonnenzenitwinkel kaum vorhanden<sup>12</sup>. Hier spielen sich nun erhebliche Ozonzerstörungen aufgrund anderer Zyklen ab, von denen sich derjenige mit den stärksten Auswirkungen auf die Ozonschicht wie folgt darstellt (*ClO-Dimer Mechanismus*, [71]):



Weiterhin wird ein *ClO-BrO-Mechanismus* [68] für einen Teil des Ozonverlustes im antarktischen Polarwirbel verantwortlich gemacht. Beide Mechanismen zusammen sind im antarktischen Frühjahr dafür verantwortlich, dass Ozon zwischen 15-20 km Höhe praktisch vollständig verschwindet.

Neben der Erfassung der kontinentalen Ausmaße des antarktischen Ozonlochs mit Hilfe von Ozongesamtsäulendichten aus *TOMS*-Messungen sind ähnliche Ozonabbauraten auch im arktischen Frühjahr beobachtet worden, allerdings bisher lokal begrenzt [104, 80, 73]. Mit *GOME*-Messungen können Auswertungen der Vertikalverteilung des Ozons unternommen werden, mit deren Hilfe solche Situationen frühzeitig detektiert werden können.

<sup>12</sup>Zur Erinnerung: Atomarer Sauerstoff entsteht durch Photodissoziation von Sauerstoffmolekülen.

# Kapitel 2

## Ultraviolettes und sichtbares Spektrum

Im vorigen Kapitel wurde bereits die Beziehung zwischen dem Ozongehalt und dem Strahlungsfeld der Atmosphäre angedeutet. Aufgrund dieser Beziehung bildet sich der Ozongehalt und seine vertikale Verteilung in der Strahlungsintensität am Oberrand der Atmosphäre ab. Den Schlüssel zu einer Ermittlung der atmosphärischen Ozonverteilung aus den Messungen der Strahlungsintensität bildet ein akkurates Strahlungstransportmodell. Die theoretischen Grundlagen des Strahlungstransports werden im nächsten Kapitel beschrieben. Die restliche Arbeit behandelt Methoden zur Verwendung dieses Schlüssels innerhalb eines Auswerteverfahrens. In diesem Kapitel soll zunächst der Einfluss von Spurengasen auf den Strahlungshaushalt der Erde qualitativ dargestellt werden, wobei eingeführt wird, wie Spurengasgehalte aufgrund dieses Einflusses prinzipiell erkannt werden. Wie es zu charakteristischen Strukturen speziell durch Ozonmoleküle kommt, wird im letzten Abschnitt (2.4) erklärt.

### 2.1 Strahlungshaushalt der Erde

Das Sonnen- und das Erdspektrum befinden sich in verschiedenen Spektralbereichen, und zwar ober- und unterhalb etwa  $5\mu\text{m}$ . Ihre Spektren sind denen von Schwarzkörpern bei 6000 K bzw. 250 K vergleichbar. Nur 0,4 % der Energie der 6000 K-Schwarzkörperstrahlung werden oberhalb von  $5\mu\text{m}$  emittiert. Andererseits hat ein schwarzer Körper von 250 K nur etwa 0,4 % seiner Energie unterhalb  $5\mu\text{m}$ . Beide Bereiche können daher in den meisten Fällen unabhängig voneinander betrachtet werden [44]. Das Sonnenspektrum (siehe Abbildung 2.1) erstreckt sich im Wesentlichen vom ultravioletten ( $<380\text{ nm}$ ) über den sichtbaren Bereich (380 nm bis 760 nm, mehrfarbiges Intervall aus Abbildung 2.1) bis in den Bereich des nahen Infrarot ( $>760\text{ nm}$ ) [67]. Die Eigenstrahlung der Erde beginnt im Be-

reich der Infrarotstrahlung wirksam zu werden, mit einem Intensitätsmaximum bei ca.  $10\ \mu\text{m}$ , wobei sie im nahen Infrarot stark abfällt.

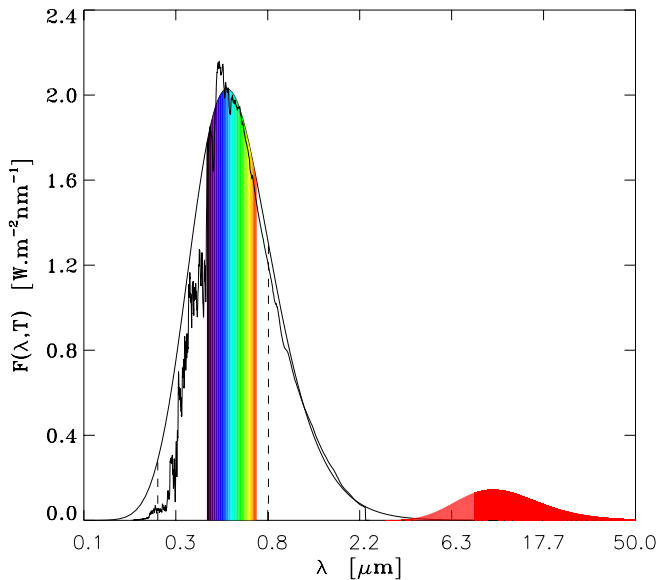


Abbildung 2.1: Flussdichte der Sonnenstrahlung an der Erde gegenüber derjenigen eines Schwarzkörpers bei  $5850\ \text{K}$  und der von der Erde ausgehenden Strahlung (Abszisse logarithmisch!).

Die von der Sonne ausgegangene bei der Erde ankommende Strahlung ist in Abbildung 2.1 als Flussdichte ausgedrückt dargestellt. Ihr gegenübergestellt ist die theoretisch bei der Erde eintreffende Intensität eines hypothetischen Strahlers am Ort der Sonne, dessen Emission der Hohlraumstrahlung eines Schwarzkörpers mit einer Temperatur von  $5850\ \text{K}$  (Temperatur der Sonnenoberfläche) entspricht. Das dargestellte Sonnenspektrum entstammt der Datenbank zum Strahlungstransportmodell LOWTRAN [60]. Die Strukturen im Sonnenspektrum sind zurückzuführen auf Absorptionsprozesse innerhalb der Sonnenatmosphäre (*Fraunhofer*-Strukturen). Die von der Sonne auf die Erde eingestrahelte Leistung wird zum Teil in den Raum zurückgestreut, bestimmt durch die *planetare Albedo*. Die Strahlung, die nicht von der Erde in den Raum zurückgestreut wird, wird von der Erdat-

mosphäre oder von der Erde selbst absorbiert, letzteres bestimmt durch die *Bodenalbedo*. Die Albeden sind dabei die Verhältnisse von zurückgestreuter zu eingestrahelter Strahlung. Die absorbierte Energie wird direkt oder über Umwege in Wärmeenergie umgewandelt und in Form von Eigenstrahlung der Erde wieder in den Weltraum gestrahlt (Abbildung 2.1, rote Fläche). Die von der Sonne eingestrahelte und von der Erde absorbierte Energie sowie die von der Erde in Form von Eigenstrahlung an den Weltraum abgegebene Energie befinden sich im Gleichgewicht. Das bedeutet, dass die in Abbildung 2.1 dargestellte Kurve der Eigenstrahlung der Erde eine Fläche begrenzt, die der gesamten absorbierten Energie entspricht<sup>1</sup>. Die theoretischen Intensitätsspektren der solaren und der terrestrischen Strahlung wurden mit Hilfe der *Planck*'schen Funktion der Schwarzkörperstrahlung ermittelt. Für die Näherung der terrestrischen Strahlung am Oberrand der Atmosphäre wurde eine Temperatur von  $250\ \text{K}$  angenommen.

<sup>1</sup>Innerhalb der Fläche unter der Intensitätskurve der Sonne ist zusätzlich auch die Fläche enthalten, die der in den Weltraum gestreuten Strahlung äquivalent ist.

## 2.2 Erkennen von Spurengasen

Sowohl die oben beschriebenen Spektralbereiche vom Ultravioletten bis Infraroten als auch der ab etwa  $100\ \mu\text{m}$  beginnende Bereich der Submillimeter- und Millimeterwellen (Mikrowellen) können zur Messung atmosphärischer Spurengase herangezogen werden. In ihnen finden sich charakteristische Strukturen wieder, die von Absorptionen und Emissionen verschiedenster atmosphärischer Gase herrühren. Diese Eigenschaften können genutzt werden, um die zugehörigen Gase zu identifizieren und ihren atmosphärischen Gehalt, zum Teil sogar ihre vertikale Verteilung innerhalb der Atmosphäre zu bestimmen. Dazu werden vielfältige Messtechniken angewandt. Die Ermittlung vertikaler Verteilungen von Spurengasen (Spurengasprofile) kann dabei durch ein spezielles Abtastverfahren bei der spektralen Messung, z.B. von Satelliten aus, unterstützt werden (Limb-Beobachtungsgeometrie, Okkultationsmessungen). Bei der Limb-Beobachtungsgeometrie wird die Atmosphäre tangential von oben nach unten abgetastet. Dieses für Vertikalverteilungsbestimmungen naheliegende Verfahren kommt in allen Spektralbereichen zur Anwendung (siehe z.B. MAS [? ], SCIAMACHY [15]). Aber auch aus spektralen Beobachtungen mit fester Beobachtungsrichtung (z.B. Zenit- (bodengestützt) und Nadirrichtung (satellitengestützt)) können Vertikalprofile ermittelt werden, wobei die Änderung des Strahlungsfeldes aufgrund des absorbierenden Gases eine grundsätzliche Rolle spielt. Ein derartiges satellitengestütztes Messverfahren aus dem *UVS*-Spektralbereich (*BUV*-Messmethode) wird in dieser Arbeit vorgestellt. Nadirbeobachtungen haben gegenüber denen mit Limbgeometrie den Vorteil einer höheren horizontalen Auflösung sowie einem größeren Signal-zu-Rausch-Verhältnis im *UVS*-Spektralbereich.

Ein wesentliches Unterscheidungsmerkmal eines *BUV*-Messverfahrens gegenüber Messtechniken im Infrarot- und Mikrowellenbereich liegt, abgesehen von der unterschiedlichen Messtechnologie, in der Tatsache, dass zur Informationsgewinnung über atmosphärische Einflüsse das einstrahlende Sonnenspektrum mit dem zurückgestreuten Erdspektrum verglichen wird. Rückschlüsse werden über deren Unterschied, d.h. über die Veränderung des Sonnenspektrums durch die Atmosphäre gezogen. Beim *BUV*-Verfahren müssen zur Auswertung beide Spektren möglichst zeitgleich (siehe dazu Kapitel 4.) gemessen werden. Im Infrarot- und Mikrowellenbereich sind die Spurenstoffe selbst Verursacher des Emissionsspektrums.

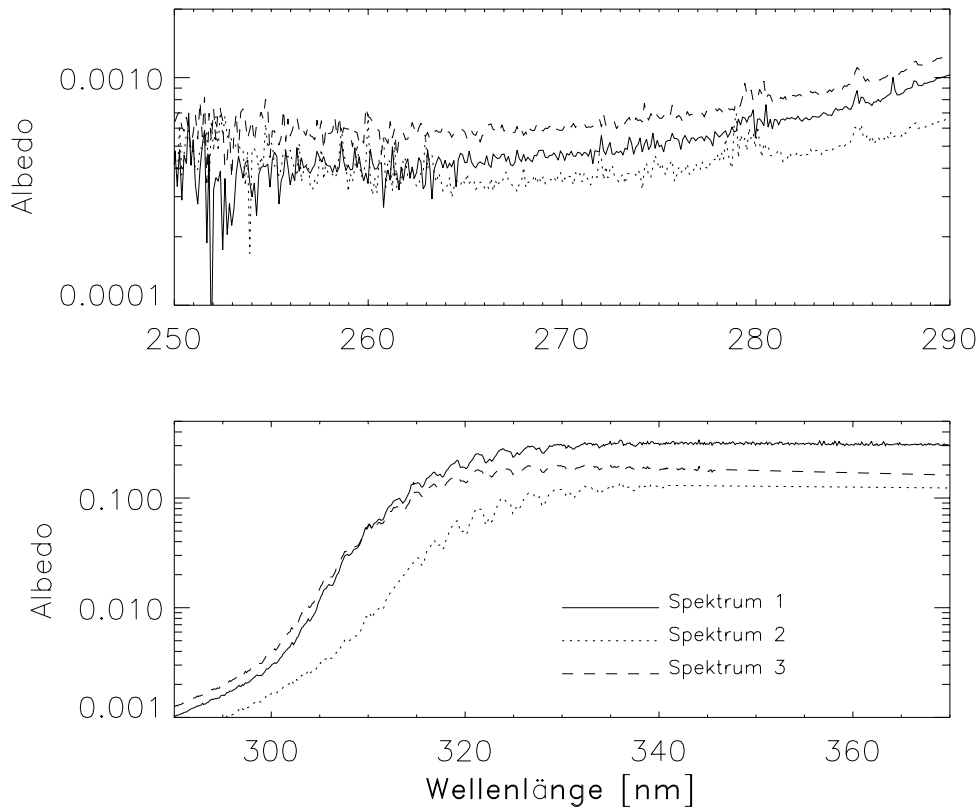


Abbildung 2.2: GOME-Spektren: 1. Nordwest-Pazifik ( $35^{\circ}$  N,  $156^{\circ}$  W), 28.01.97, SZW  $57^{\circ}$ , 2. Norwegen ( $63^{\circ}$  N,  $6^{\circ}$  O), 19.02.97, SZW  $75^{\circ}$ , 3. Ost-Deutschland ( $51^{\circ}$  N,  $21^{\circ}$  O), 1.04.97, SZW  $48^{\circ}$ .

### 2.3 Der Fingerabdruck der Atmosphäre

In diesem Abschnitt wird beschrieben, wie das charakteristische Aussehen des UVS-Spektrums zustande kommt und welche Spezies und Prozesse daran beteiligt sind. Der Wellenlängenbereich zwischen 380 nm und 760 nm wird auch als ein *atmosphärisches Fenster* des Spektrums bezeichnet, ein Spektralbereich, in dem Strahlung von der Sonne nahezu ungehindert den Erdboden erreicht. In der Atmosphäre wird hier die Strahlung hauptsächlich durch streuende Partikel (Aerosole), durch Streuung an Luftmolekülen und durch die absorbierenden *Chappuis*-Banden des Ozons (maximale Absorption bei ca. 600 nm) beeinflusst<sup>2</sup>. Wesentlicher Faktor für die planetare Albedo ist in diesem Bereich die Bodenalbedo, die je nach Bodenbeschaffenheit zwischen unter 5% (Ozean) und 30% (Wüste) variiert (hier einmal abgesehen von Schnee und Eis mit Albeden bis 90%) [88].

Dies ändert sich zu kürzeren Wellenlängen hin. Abbildung 2.2 stellt die planetare Albedo zwischen 250 nm und 370 nm aus drei GOME-Messungen über

<sup>2</sup>Der Einfluss von Wolken soll hier nicht betrachtet werden.

verschiedenen Szenarien dar. Die Wechselwirkung der Strahlung mit den molekularen Streukernen<sup>3</sup> nimmt zu kürzeren Wellenlängen zu, oder ausgehend vom UV-Bereich mit zunehmender Wellenlänge gemäß  $\lambda^{-4}$  ab. Dieser zuerst von Rayleigh (1871) beschriebene Zusammenhang wird als *Rayleigh*-Streuung bezeichnet (näher erläutert in Kapitel 3). Gleichzeitig beginnt unterhalb etwa 370 nm der Einflussbereich der *Huggins*-Banden des Ozons. Die *Rayleigh*-Streuung führt zunächst zu einer Zunahme der planetaren Albedo ausgehend vom langwelligen UV bis etwa 340 nm, danach überwiegt die Ozonabsorption und die planetare Albedo nimmt stark ab. Strahlung unterhalb 300 nm gelangt kaum noch in den Bereich der Troposphäre.

Abbildung 2.3 stellt Absorptionsquerschnitte von Ozon und  $\text{NO}_2$  dar. Sie zeigt, dass der Ozon-Absorptionsquerschnitt von 255 nm bis 310 nm (*Hartley*-Banden) steil um mehrere Größenordnungen abfällt. Die Strahlung dringt daher ausgehend von 255 nm zu 310 nm in immer tiefere Atmosphärenbereiche. Dieser Umstand in Verbindung mit der zunächst stark und dann immer schwächer zurückgestreuten Strahlung ( $\lambda^{-4}$ ) ermöglicht die Bestimmung von Ozonprofilen aus UVS-Spektren, die am Oberrand der Atmosphäre gemessen wurden. Dies wird in Kapitel 6 noch näher diskutiert.

Neben Ozon schlägt sich das hauptsächlich in der Troposphäre vorkommende Spurengas  $\text{NO}_2$  durch Absorption im UV-Spektrum nieder. Seine Absorptionsquerschnitte haben ihr Maximum bei ca. 400 nm und nehmen zum UV- und zum sichtbaren Spektralbereich hin langsam ab. Im Spektrum ist der  $\text{NO}_2$ -Einfluss unterhalb 310 nm praktisch vernachlässigbar.

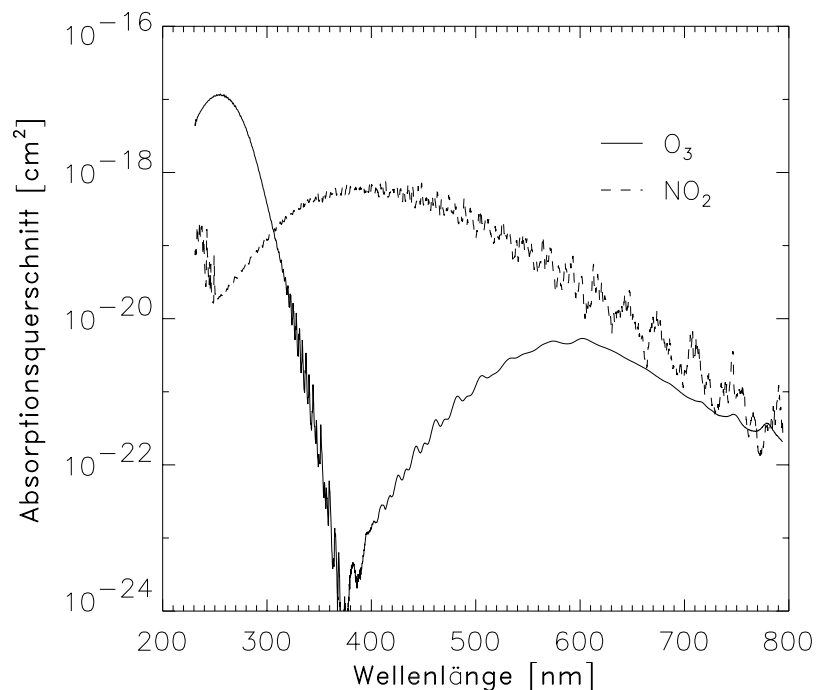


Abbildung 2.3: Absorptionsquerschnittsspektren für Ozon und  $\text{NO}_2$  im UVS-Spektralbereich.

<sup>3</sup>Dies sind aufgrund der atmosphärischen Zusammensetzung im Wesentlichen Sauerstoff und Stickstoff.

## 2.4 Ozonabsorption

Absorption von Strahlung durch die Atome und Moleküle der Atmosphäre bedeutet, dass die beteiligten Photonen verschwinden, die Strahlung wird also abgeschwächt. Dies schlägt sich im *UVS*-Bereich des Spektrum auf zweierlei Weisen nieder: Zum Einen bewirkt die Dissoziation von Molekülen einen mit der Wellenlänge kontinuierlichen Abschwächungsverlauf, beginnend bei der Wellenlänge, die der Bindungsenergie des Moleküls entspricht. Überschüssige Energie geht dabei in Energie der Spaltprodukte über. Bei der Absorptionsstruktur spricht man dann von einem *Kontinuum*. Beispiele sind das *Schumann-Runge*- und das *Herzberg*-Kontinuum des Sauerstoffmoleküls (100-200 nm bzw. 200-242 nm), sowie das *Hartley*-Kontinuum der Ozonmoleküle zwischen 200 nm und 300 nm. Die genannten Beispiele sind die Hauptursache dafür, dass im zugehörigen Spektralbereich nahezu keine Sonnenstrahlung den Erdboden erreicht.

Zum anderen findet Absorption statt, bei der das Molekül oder Atom in einen Zustand innerer Energie gebracht wird, der um den Energiebetrag des verschwundenen Photons höher ist als der Ausgangszustand. Daraus resultiert eine Linienstruktur, da die möglichen beteiligten Energiebeträge bei solchen internen Energieübergängen quantisiert sind. Es treten insbesondere Elektronenergien in Erscheinung, begründet durch Änderungen der Elektronenkonfiguration der Hülle. Im Gegensatz zu Atomen tragen bei Molekülen zusätzlich Relativbewegungen der Atomkerne in Form von Rotation und Vibration zur internen Energie bei. Molekülinterne Übergänge der Elektronenenergie (Elektronenübergänge) haben wesentlich höhere Beträge als Vibrationsübergänge, welche ihrerseits höher sind als die der Rotationsübergänge. Die Energien unterscheiden sich dabei derart, dass sich spektrale Molekülstrukturen durch charakteristische Ansammlungen von Linien darstellen, *Banden* genannt. So sind die Banden des Ozonmoleküls im *UVS*-Spektralbereich zwischen 200 nm und 370 nm (*Hartley-Huggins*-Banden) sowie zwischen 450 nm und 700 nm (*Chappuis*-Banden) das Resultat kombinierter Elektronen/Vibrations/Rotationsübergänge. Beispiele der sich ergebenden Ozon-Absorptionsstrukturen in den Absorptionsquerschnitten sind in Abbildung 2.3 erkennbar und in Abbildung 2.4 im Bereich zwischen 300 nm und 340 nm vergrößert dargestellt. Die Werte stellen einen Ausschnitt der mit Hilfe des *GOME*-Spektrometers bereits vor der Satellitenmission am *ife* gemessen Absorptionsquerschnitte dar, wobei es sich bei diesen Messungen um die erstmalige simultane Beobachtung des *Hartley-Huggins-Chappuis*-Bereiches handelt [17]. Die Lage der Banden wird durch den Elektronenübergang bestimmt, wobei die genaue Position einer einzelnen Bande durch die gleichzeitig übertragene Vibrationsenergie festgelegt ist. Die Gruppierung der Einzellinien um diese Position, den *Ursprung* der zugehörigen Bande, erfolgt aufgrund der beteiligten Rotationsübergänge. Im Ursprung, der dem reinen Vibrationszustand<sup>4</sup> entspricht, befindet sich das lokale Maximum der Absorptionsquerschnitte einer Bande. Übergänge aus höheren

<sup>4</sup>Hier ist der Beitrag der Rotationsenergie Null.



Rotationszuständen des Ausgangszustandes haben größere ( $\Delta J = 1$ , J: Rotationsquantenzahl) und niedrigere Energieabsorptionen ( $\Delta J = -1$ ) zur Folge, was den Absorptionen beidseitig der Ursprungslinie der Bande entspricht. Für höhere Vibrationsniveaus wird der energetische Abstand benachbarter Zustände kürzer, bis zum Erreichen der *Dissoziationsenergie*. Beim Überschreiten dieser Grenze kann das Ozonmolekül in molekularen und angeregten atomaren Sauerstoff ( $O(^1D)$ ) dissoziiert werden, gemäß  $O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O$ ,  $\lambda < 310 \text{ nm}$  (siehe Abschnitt 1.5). Bei der Ozonabsorption im *UV* entspricht dies dem Übergang von den *Huggins*-Banden zum *Hartley*-Kontinuum. Das *Hartley*-Kontinuum ist überlagert durch die *Hartley*-Banden<sup>5</sup>, schwachen Absorptionsstrukturen, die um ca. 255 nm gruppiert sind. Welche Elektronenübergänge zu den *Hartley-Huggins*-Banden führen und welche *Symmetrie-Eigenschaften* des Moleküls dabei eine Rolle spielen, ist bis heute nicht vollständig geklärt (siehe z.B. Joens (1994) und Katayama (1979) [55, 57]).

Abbildung 2.4 zeigt, dass sich die Absorptionsquerschnitte für verschiedene Temperaturen deutlich unterscheiden, denn bei den *Hartley-Huggins*-Banden des Ozonmoleküls wird die Breite der Absorptionsstrukturen neben dem Vorkommen von Rotationszuständen sowie deren Abständen weiterhin durch ihre Besetzungszahl bestimmt. Je höher die Temperatur des Gases ist, desto höher ist die Zahl der besetzten Rotationszustände zum zugeordneten Vibrationsgrundzustand. Also werden höhere und niedrigere Energie-Absorptionen wahrscheinlicher, was zur Verbreiterung der Strukturen und damit zu einem Anstieg der Absorptionsquerschnitte zwischen ihnen führt.

Eine temperaturabhängige Verbreiterung ist bei den *Chappuis*-Banden des Ozons nicht erkennbar, da die Ausgangszustände hohe und damit dicht benachbarte Rotationszustände des Vibrationsgrundzustandes sind. Trotzdem sind die Strukturen der *Chappuis*-Banden deutlich breiter als die der *Hartley-Huggins*-Banden, da die Lebenszeit  $\Delta t$  dieser Zustände kürzer ist. Nach der durch  $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$  ausgedrückten *Heisenbergschen Unschärferelation* geht dies einher mit bis auf  $\Delta E$  unbestimmten Energien und damit breiteren Spektrallinien.

Eine einführende Beschreibung der Absorptions- und Emissionsvorgänge atmosphärischer Moleküle findet sich bei [67].

---

<sup>5</sup>In der Literatur werden die Begriffe „*Hartley*-Kontinuum“ und „*Hartley*-Bande“ auch synonym verwendet.

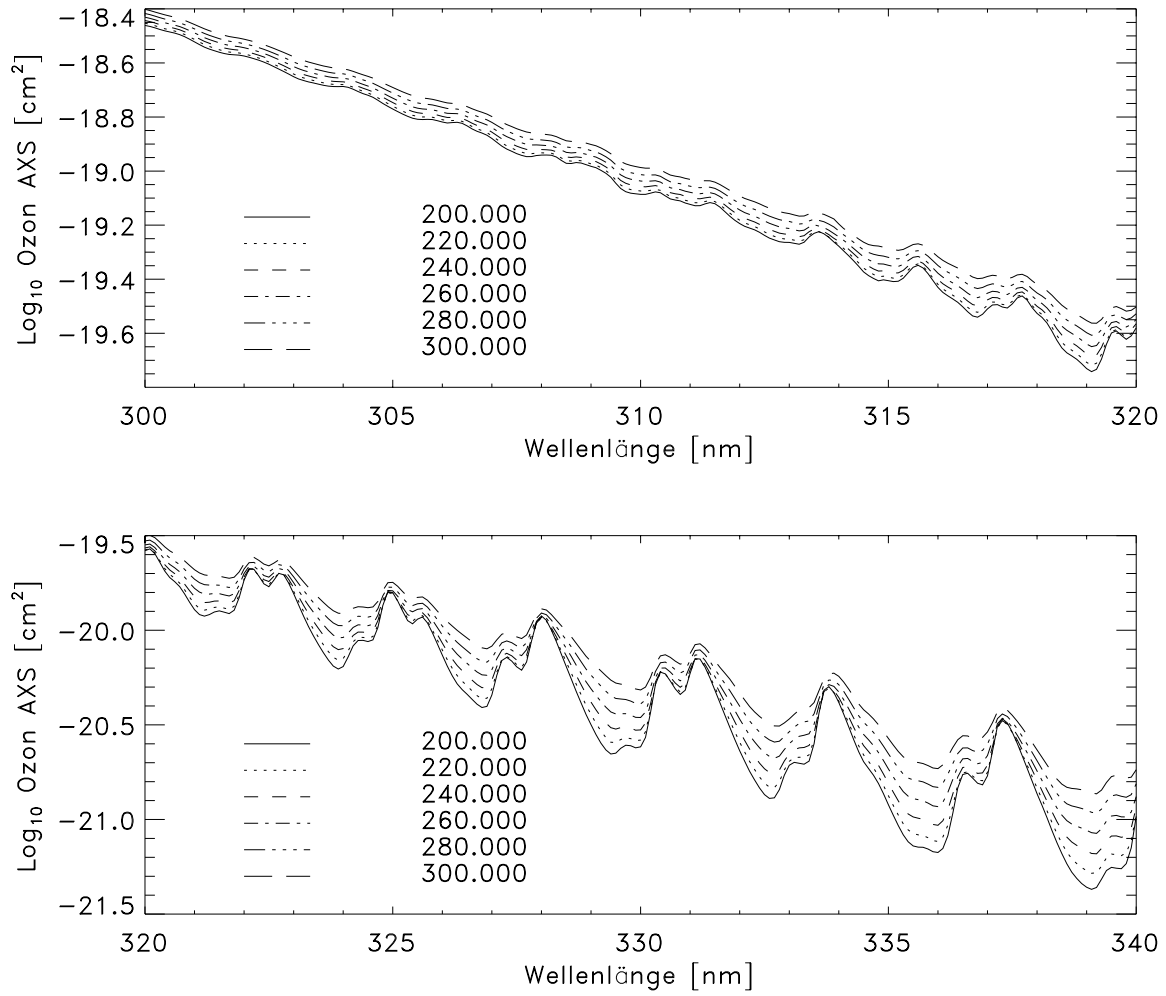


Abbildung 2.4: Ozon-Absorptionsquerschnitte im Bereich der Huggins-Banden bei verschiedenen Temperaturen.

# Kapitel 3

## Strahlungstransport in der Atmosphäre

Die Beziehung zwischen den atmosphärischen Zustandsparametern und dem am Oberand der Atmosphäre gemessenen Rückstreupektrum wird durch die in der Atmosphäre auftretenden *Strahlungstransportprozesse* bestimmt, die im folgenden Abschnitt erläutert werden. Die mathematische Beschreibung dieser Prozesse führt zur *Strahlungstransportgleichung*, auf die in Abschnitt 3.2 eingegangen wird. Die Linearisierung der Strahlungstransportgleichung ist der Ausgangspunkt zur Anwendung der in dieser Arbeit beschriebenen Auswerteverfahren.

### 3.1 Grundlagen der Strahlungstransportprozesse

Gestreutes *UVS*-Licht, das am Oberrand der Atmosphäre von *GOME* gemessen wird (siehe Kapitel 4), ist durch den atmosphärischen Einfluss auf die in die Atmosphäre eingedrungene solare Strahlungsflussdichte<sup>1</sup>  $F$  bestimmt. Auf seinem Weg durch die Atmosphäre erfährt dieses Licht die folgenden Phänomene (siehe Beispiele in Abbildung 3.1):

Es erreicht direkt den Boden und wird von diesem zurückgestreut (1).

Es wird in der Höhe  $z$  durch Moleküle (2) oder Schwebepartikel<sup>2</sup> (4) einmal (2) oder mehrfach (4, 5) gestreut (Mehrfachstreuung).

Es wird teilweise durch Schwebepartikel oder Spurengasmoleküle absorbiert (zu Absorption siehe Abschnitt 2.4) und dadurch abgeschwächt (3).

Licht, das den Boden erreicht, wird mit einer Wahrscheinlichkeit, die durch die Bodenbedo  $A$  gegeben ist, zurückgestreut.

Dem Streueignis innerhalb der Atmosphäre wird durch den Streukoeffizienten  $b(z)[\text{km}^{-1}]$  Rechnung getragen. Er ist ein Maß für die Anzahl der Streuprozesse,

---

<sup>1</sup>Emissionen in diesem Spektralbereich werden hier nicht betrachtet.

<sup>2</sup>In dieser Arbeit werden von den Schwebepartikeln nur die Aerosole betrachtet.

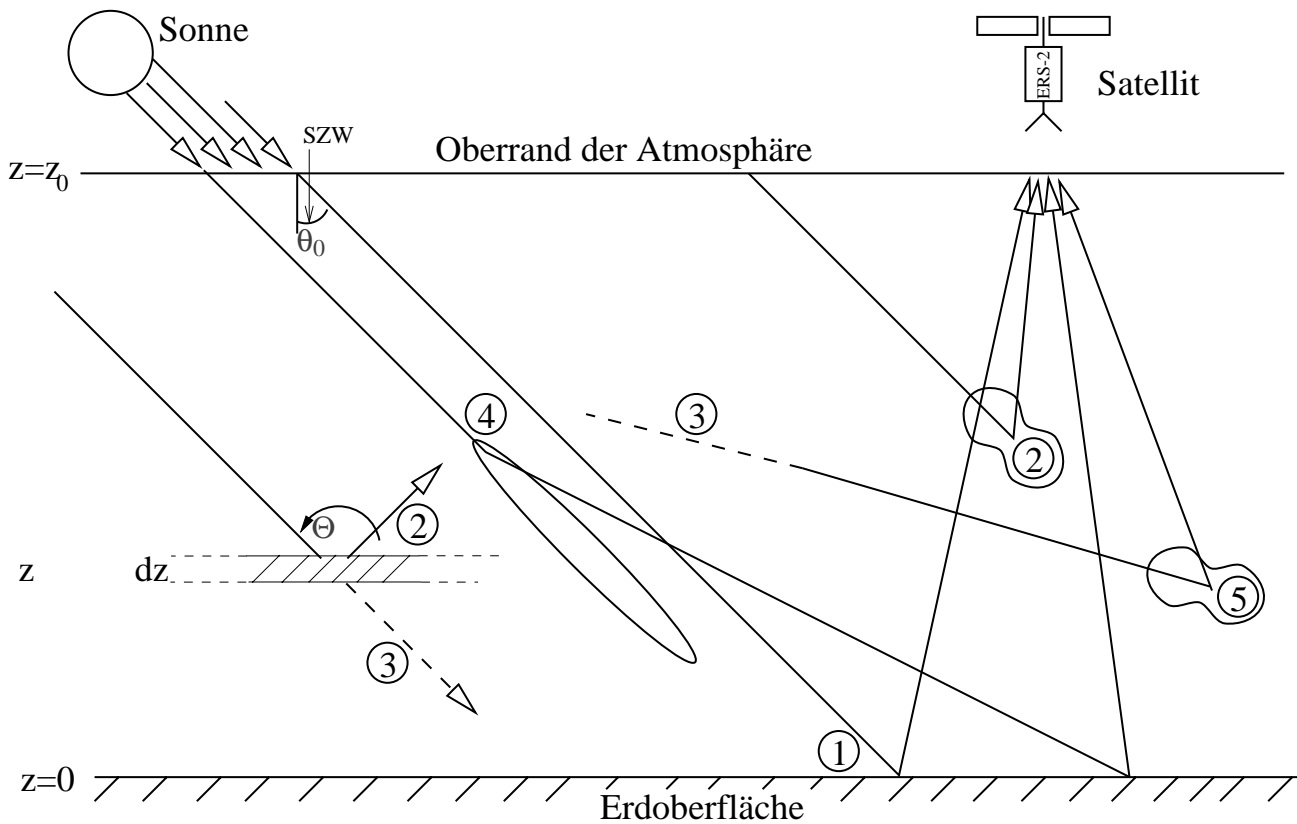


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung relevanter Prozesse im Strahlungstransport durch die Atmosphäre. Die unterschiedlichen Winkelabhängigkeiten von Rayleigh- (2, 5) und Partikelstreuung (4) sind symbolisch angedeutet. Die markierten Stellen werden im Text erklärt.

die innerhalb eines Kilometers Lichtweg im Mittel auftreten. Die Phasenfunktion  $\rho(z, \mu, \mu', \varphi, \varphi')$  beschreibt die Winkelverteilung der gestreuten Strahlung (wie an den Stellen 2, 4 und 5 in Abbildung 3.1 symbolisch angedeutet).  $\varphi$  ist der Azimutalwinkel der Beobachtungsrichtung,  $\mu$  ist der Kosinus des Zenitwinkels  $\theta$  der Beobachtungsrichtung relativ zur aufwärts gerichteten Normalen auf die Tangentialebene am Boden. Gestrichelte Winkelvariablen beziehen sich entsprechend auf die einfallende Strahlung. Beim ersten Streuprozess gilt  $\mu' = -\mu_0$ , wobei  $\mu_0$  der Kosinus des Sonnenzenitwinkels (SZW)  $\theta_0$  ist<sup>3</sup> (Abbildung 3.1). Der Winkel  $\Theta$  zwischen einfallender und ausfallender Strahlung wird als Streuwinkel bezeichnet.

Die Absorptionswahrscheinlichkeit in der Höhe  $z$  wird durch den Absorptionsko-

<sup>3</sup>Das Minuszeichen folgt hier, da der SZW als Winkel zwischen der einfallenden Sonnenstrahlung und der abwärts gerichteten Normalen auf die Tangentialebene am Boden (Nadir) definiert ist (siehe Abbildung 3.1).

effizienten  $a(z)[\text{km}^{-1}]$  beschrieben. Das Inverse zum Streu- und Absorptionskoeffizienten ist die zugehörige mittlere freie Weglänge. Für beide Phänomene können Querschnitte  $\beta$  bzw.  $\alpha[\text{cm}^2]$  angegeben werden. Dabei gilt für die Summe aller in der Höhe  $z$  stattfindenden Streu- bzw. Absorptionsprozesse der Zusammenhang

$$\begin{aligned} b(z) &= \beta_M n_M(z) + \beta_R n_R(z) \\ a(z) &= \alpha_M n_M(z) + \sum_{i=1}^k \alpha_i n_i(z), \end{aligned} \quad (3.1)$$

wobei  $\alpha_M$  der Absorptionsquerschnitt und  $n_M$  die Dichte der Aerosolpartikel ist,  $\alpha_i$  der Absorptionsquerschnitt des  $i$ -ten von  $k$  Spurengasen und  $n_i$  dessen Teilchendichte.  $\beta_M$  ist der Aerosol- und  $\beta_R$  der Molekülstreuquerschnitt.  $n_R$  ist die Dichte der Luftmoleküle. Aus der Summe der Absorptions- und Streukoeffizienten vom Oberrand der Atmosphäre in der Höhe  $z_0$  bis zur Höhe  $z$  ergibt sich die *optische Tiefe*<sup>4</sup>  $\tau(z)$  als

$$\tau(z) = \int_z^{z_0} (a(z') + b(z')) dz'$$

Neben den bisher aufgeführten Prozessen haben weiterhin inelastische Streuvorgänge (*Ring*-Effekt, siehe Abschnitt 3.3), Polarisierungseffekte, die in Verbindung mit Streuung (siehe Abschnitt 3.3) auftreten, sowie thermische Emission Einfluss auf die Strahlung. Die atmosphärischen Einflüsse auf die solare Einstrahlung führen in einer Schicht in der Höhe  $z$  zu einer diffusen Strahlung  $I^{\text{dif}}(z, \mu, \varphi)$ . Das diffuse Strahlungsfeld wird durch die Lösung der *Strahlungstransportgleichung* beschrieben. Die Streustrahlung am Oberrand der Atmosphäre setzt sich zusammen aus der dortigen diffusen Strahlung zuzüglich der vom Boden reflektierten und sonst unbeeinflussten Strahlung.

## 3.2 Strahlungstransportgleichung

Die durch Streuung in der Atmosphäre an ihrem Oberrand empfangene Intensität in Zenitrichtung ist zum einen Teil zurückzuführen auf *den* Anteil der von der Sonne eingestrahlt Strahlungsflussdichte  $I^{\text{irr}} = \pi F$  (*Irradianz*), der die Atmosphäre ungestört passiert und nur Reflektion am Boden erfahren hat (Bodenterm  $I^{\text{bod}}$ ). Dieser Anteil wird durch

$$I^{\text{bod}}(z_0, \mu, \varphi) = F \mu_0 A e^{(-\tau_0/\mu_0 - \tau_0/\mu)} \quad (3.2)$$

beschrieben, wobei  $\tau_0 = \tau(0)$  die optische Tiefe der gesamten Atmosphäre ist. Der restliche Anteil ist diffuse Strahlung  $I^{\text{dif}}(z_0, \mu, \varphi)$ . Diffuse Strahlung ist mindestens

<sup>4</sup>Bei Betrachtung von Schichten eines Mediums spricht man auch von der *optischen Dicke*  $\tau$  [62].

einmal in der Atmosphäre gestreut worden. Es ergibt sich für die zurückgestreute Strahlung am Oberrand der Atmosphäre  $z_0$  in die durch  $(\mu, \varphi)$  gegebene Richtung

$$I^{\text{rad}}(z_0, \mu, \varphi) = I^{\text{dif}}(z_0, \mu, \varphi) + I^{\text{bod}}(z_0, \mu, \varphi). \quad (3.3)$$

Dieser Ausdruck wird als *Radianz* bezeichnet.

Der Anteil der diffusen Strahlung wird geliefert durch die Lösung der weiter unten beschriebenen Strahlungstransportgleichung (siehe z.B. [23]). Bei ihr handelt es sich um eine Integro-Differentialgleichung der Form

$$\begin{aligned} \mu \frac{d}{dz} I^{\text{dif}}(z, \mu, \varphi) = & -(a(z) + b(z)) I^{\text{dif}}(z, \mu, \varphi) \\ & + \frac{1}{4\pi} b(z) \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 \rho(z, \mu, \mu', \varphi, \varphi') I^{\text{dif}}(z, \mu', \varphi') d\mu' d\varphi' + \mathfrak{J}(z, \mu, \varphi), \end{aligned} \quad (3.4)$$

mit der **Quellfunktion**

$$\begin{aligned} \mathfrak{J}(z, \mu, \varphi) = & b(z) \left( \frac{F}{4} \rho(z, \mu, -\mu_0, \varphi, \varphi_0) e^{-\tau(z)/\mu_0} \right. \\ & \left. + \frac{F}{4\pi} \mu_0 A e^{-\tau_0/\mu_0} \int_0^{2\pi} \int_0^1 \rho(z, \mu, \mu', \varphi, \varphi') e^{-(\tau_0 - \tau(z))/\mu'} d\mu' d\varphi' \right), \end{aligned} \quad (3.5)$$

wobei die in eine Schicht der Dicke  $dz$  aus allen Richtungen eindringende diffuse Strahlung durch Integration über die zugehörigen Zenit- und Azimutalwinkel eingeht. Die Phasenfunktion  $\rho$  ist normiert gemäß

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 \rho(z, \mu, \mu', \varphi, \varphi') d\mu' d\varphi' = 1$$

Zur Lösung der Strahlungstransportgleichung werden folgende Randbedingungen angenommen:

Die nach unten gerichtete diffuse Strahlung  $I_-^{\text{dif}}$  ist am Oberand der Atmosphäre Null, und die am Boden nach oben gerichtete Strahlung wird durch die Reflexion von nach unten gerichteter diffuser Strahlung am Boden beschrieben:

$$\begin{aligned} I_-^{\text{dif}}(z_0, \mu, \varphi) &= 0, \\ I_+^{\text{dif}}(0, \mu, \varphi) &= \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 \mu' I_-^{\text{dif}}(0, \mu', \varphi') A d\mu' d\varphi'. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Gleichung (3.4) zusammen mit den Randbedingungen (3.6) und der Quellfunktion  $\mathfrak{J}(z, \mu, \varphi)$  aus (3.5) beschreibt den Transport der diffusen Strahlung in einer aus planparallelen homogenen Lagen bestehenden Atmosphäre mit einer Lambertischen Oberfläche als reflektierender unterer Grenze<sup>5</sup>. In dieser Formulierung der

<sup>5</sup>Bei einer Lambertischen Oberfläche, die in der hier verwendeten Version des Strahlungstransportmodells GOMETRAN angenommen wird, ist der reflektierte Anteil der Strahlung isotrop.

Strahlungstransportgleichung sind Emission, Polarisation und inelastische Streuprozesse nicht berücksichtigt.

Die Lösung der Strahlungstransportgleichung liefert das diffuse Strahlungsfeld in allen Höhen. Von Interesse für die Satellitenfernerkundung ist hierbei der Anteil des Strahlungsfeldes am Oberrand der Atmosphäre in Beobachtungsrichtung, also der diffuse Anteil, der einer Satellitenmessung wie in Kapitel 4 beschrieben entspricht.

Einen Überblick über die Bedeutungen aller in die obige Beschreibung eingehenden Größen gibt Tabelle 3.1.

### 3.3 Streuung

Ist die Energie eines gestreuten Photons gleich der Energie des einfallenden, so wird der Streuprozess *elastisch* genannt. Besteht zwischen diesen Energien eine positive oder negative Differenz, so heißt der Streuprozess *inelastisch*, wobei sich der Energiezustand des beteiligten Streukerns negativ bzw. positiv um den Betrag der Energiedifferenz verändert hat. In diesem Abschnitt werden sowohl die elastischen Streuprozesse, die auch im Strahlungstransportmodell innerhalb der Auswertung berücksichtigt werden, als auch die extern modellierten und durch eine spezielle Korrektur berücksichtigten inelastischen Streuprozesse diskutiert.

Ist die Ausdehnung der Streukerne viel kleiner als die Wellenlänge der einfallenden Strahlung, so ist die Wechselwirkung zwischen Strahlung und Streukernen durch die (nach Lord Rayleigh benannte) *Rayleigh-Streuung* beschrieben. Aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung findet in der Erdatmosphäre *Rayleigh-Streuung* im Wesentlichen an Stickstoff- und Sauerstoffmolekülen statt<sup>6</sup>.

Der *Rayleigh-Streukoeffizient* berechnet sich aus [76]

$$b^{ray}(z) = \frac{8\pi^3(\eta - 1)^2}{3\lambda^4 n(z)} f(\delta) \quad \text{mit} \quad (3.7)$$

$$f(\delta) = \frac{6 + 3\delta}{6 - 7\delta},$$

wobei  $\eta$  der Brechungsindex von Luft ist.  $\eta$  hängt ab von der Wellenlänge  $\lambda$ , sowie vom Druck  $P(z)$  und von der Temperatur  $T(z)$  in der Höhe  $z$ . Gleichung (3.7) beruht auf der Annahme sphärischer Moleküle als Streukerne. Der polarisierenden Wirkung der tatsächlich asphärischen Stickstoff- und Sauerstoffmoleküle wird durch Einführung des Depolarisationsfaktors  $\delta$  Rechnung getragen [36].

Die Abhängigkeit der *Rayleigh-Streuung* vom Streuwinkel  $\Theta$  (siehe Abbildung 3.1) ist durch die *Rayleigh-Phasenfunktion*

$$\rho^{ray}(\cos \Theta) = \frac{3}{4} (1 + \cos^2 \Theta) \quad (3.8)$$

<sup>6</sup>Absorptionseinflüsse dieser Moleküle können im für diese Arbeit relevanten Spektralbereich vernachlässigt werden.

gegeben. An Aerosolpartikeln findet elastische Streuung statt. Die Aerosolstreuung ist verglichen mit der *Rayleigh*-Streuung nur schwach wellenlängenabhängig [36]. Als Approximation für die Winkelabhängigkeit der Aerosolstreuung wird im Strahlungstransportmodell die *Heney-Greenstein*-Phasenfunktion verwendet:

$$\rho_{HG}(g, \cos \Theta) = \frac{1 - g^2}{(1 - 2g \cos \Theta + g^2)^{3/2}}, \quad (3.9)$$

wobei  $g$  der vom Aerosoltyp abhängige Asymmetriekoeffizient ist.  $g$  hängt außerdem von der relativen Feuchte der Luft ab. Genauere Approximationen der atmosphärischen Partikelphasenfunktion (*Mie*-Phasenfunktion), die u.A. Streuprozesse innerhalb von Wolken beeinhaltet, betrachtet Kurosu [62]. Die in dieser Arbeit beschriebene Analyse des Auswerteprogramms FURM beschränkt sich auf die Betrachtung von *GOME*-Messspektren aus wolkenfreien Szenarien.

Bei den bisher beschriebenen elastischen Streuprozessen der Strahlung an atmosphärischen Molekülen sind deren Energiezustände vor und nach dem Streuprozess gleich, so dass die abgestrahlte Energie der Energie der einfallenden Strahlung entspricht (*Rayleigh*-Streuung). Es tritt auch der Fall auf, dass sich der Energiezustand nach der Streuung von demjenigen vorher unterscheidet. Ist die Energiedifferenz der Zustände dabei positiv, so taucht die zugehörige auslaufende Strahlung im Spektrum bei einer niedrigeren Wellenlänge als *Stokes*-Linie auf. Ist die Energiedifferenz negativ erscheint eine *Anti-Stokes*-Linie bei einer größeren Wellenlänge. Der Prozess ist als *Rotations-Raman*-Streuung bekannt und wird gemeinhin als Hauptursache des *Ring*-Effekts angesehen (siehe z.B. [105]). Das Phänomen des *Ring*-Effektes machte sich zuerst in Form einer Intensitätserhöhung der Strahlung an den Spektralpunkten der *Fraunhofer*-Linien (*Filling-In*) bei gleichzeitiger Intensitätsverminderung in deren Flankenbereichen bemerkbar [45].

Die Phasenfunktion der Rotations-Raman-Streuung lässt sich ausdrücken durch [20]

$$\rho^{rrs}(\cos \Theta) = \frac{3}{40} (13 + \cos^2 \Theta). \quad (3.10)$$

Der zugehörige Streuquerschnitt ist durch [20]

$$\beta_{J \rightarrow J'}^{rrs}(\lambda + \Delta\lambda_{J \rightarrow J'}) = \frac{256\pi^5}{27(\lambda + \Delta\lambda_{J \rightarrow J'})^4} q_{J \rightarrow J'} \gamma^2 \quad (3.11)$$

gegeben, wobei  $J$  und  $J'$  die Rotationsquantenzahlen vor und nach dem Übergang darstellen.  $\gamma$  beschreibt die Anisotropie des Streukerns und  $q_{J \rightarrow J'}$  ist eine Konstante.

Das Verhältnis zweier Spektren mit und ohne *Ring*-Korruption ( $I^{+R}/I^{-R}$ ) stellt eine charakteristische Struktur dar, in der sich besonders stark die markanten *Fraunhofer*-Linien abzeichnen. In dieser Arbeit wird zur Berücksichtigung der



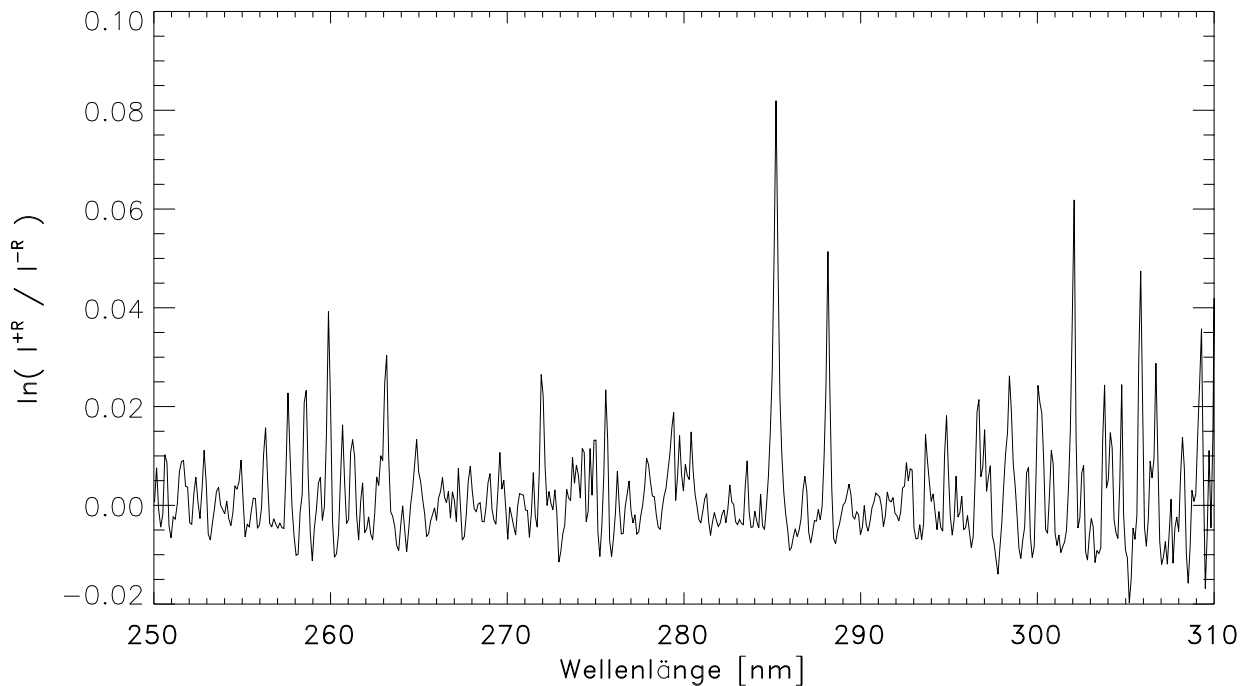


Abbildung 3.2: Modelliertes Ring-Spektrum [106].

*Ring*-Struktur in den Messspektren der Logarithmus dieses Verhältnisses verwendet:

$$I^{\text{ring}} = \ln \left( \frac{I^{+R}}{I^{-R}} \right).$$

Das Spektrum  $I^{\text{ring}}$  wird dabei als *Ring*-Spektrum bezeichnet (siehe Anhang D.1). In Abbildung 3.2 ist beispielhaft ein *Ring*-Spektrum dargestellt. Die Auffüllung der *Fraunhofer*-Strukturen infolge des *Ring*-Effekts führt zu ausgeprägten positiven Spitzen im *Ring*-Spektrum, während die der Auffüllung entsprechende Energieverminderung besonders in den Umgebungen starker Linien einen asymptotischen negativen Offset zur Folge hat. Die Verwendung eines in Verbindung mit dem *Ring*-Spektrum definierten *Ring*-Korrekturparameters im Auswertungsprogramm ist weiter unten in Abschnitt 8.1 beschrieben.

Die gute Übereinstimmung am *ife* modellierter *Ring*-Spektren [106] mit Gemessenen [82] stützen die These der Rotations-Raman-Streuung als wesentlicher Ursache für den *Ring*-Effekt [20].

Parameter	Bezeichnung	Einheit
$I^{\text{irr}}$	solare Strahlungsflussdichte	[Photonen·nm <sup>-1</sup> ·cm <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
$F$	solare Strahlungsflussdichte	[Photonen·nm <sup>-1</sup> ·cm <sup>-2</sup> ·sr <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
$I^{\text{rad}}$	atmosphärische Radianz	[photons·nm <sup>-1</sup> ·cm <sup>-2</sup> ·sr <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
$I^{\text{dif}}$	diffuses Strahlungsfeld	
$I^{\text{bod}}$	Bodenterm	
$z$	Höhe	[km]
$z_0$	Höhe am Oberrand der Atmosphäre	
$\mu, \mu'$	Kosinus des Beobachtungswinkels $\theta$	
$\mu_0$	Kosinus des Sonnenzenitwinkels $\theta_0$	
$\varphi, \varphi'$	Line-Of-Site-Azimut	
$\varphi_0$	Sonnen-Azimut	
$a$	Absorptionskoeffizient	[km <sup>-1</sup> ]
$\alpha_M$	Aerosolabsorptionsquerschnitt	[cm <sup>2</sup> ]
$n_M$	Aerosolteilchendichte	[cm <sup>-3</sup> ]
$\alpha_i$	Spurengasabsorptionsquerschnitte	[cm <sup>2</sup> ]
$n_i$	Spurengasteilchendichten	[cm <sup>-3</sup> ]
$b$	Streukoeffizient	[km <sup>-1</sup> ]
$\beta_M$	Aerosolstreuquerschnitt	[cm <sup>2</sup> ]
$\beta_R$	<i>Rayleigh</i> -Streuquerschnitt	[cm <sup>2</sup> ]
$n_R$	Teilchendichte der <i>Rayleigh</i> -Streuteilchen (Moleküldichte)	[cm <sup>-3</sup> ]
$\rho$	Phasenfunktion	
$\tau$	vertikale optische Tiefe	
$A$	spektrale Reflektivität der Erdoberfläche (Bodenalbedo)	

Tabelle 3.1: Parameter der Strahlungstransportgleichung.

# Kapitel 4

## Das Satellitenexperiment *GOME*

Das Spektrometer *GOME* ist seit dem 21. April 1995 auf dem europäischen Forschungssatelliten *ERS-2* (**E**uropean **R**emote **S**ensing **S**atellite) der *ESA* (**E**uropean **S**pace **A**gency) stationiert. Wie bei allen Satelliten mit der Ausrichtung auf globale Beobachtungen der Erde befindet sich *ERS-2* in einem polaren Orbit, so dass die Erddrehung zur Abtastung ausgenutzt wird. Zusätzlich zur Erddrehung rotiert die Satellitenbahnebene relativ zur Erdachse. Der Grund hierfür besteht darin, dass die Erde eine an den Polen abgeplattete Form und die Satellitenbahnebene bezogen auf die Erdachse eine leichte Neigung aufweisen (Abbildung rechts). Diese Neigung wird durch den *Inklinationswinkel* angegeben, der bei *ERS-2*  $98^\circ$  beträgt. Das führt zu einer Rotationsfrequenz der Satellitenbahnebene, die gleich der Umlauffrequenz der Erde um die Sonne ist. Man sagt, *ERS-2* operiert in einem *sonnensynchronen* Orbit. Der Äquator wird auf diese Weise bei jedem Umlauf zu gleichen Ortszeiten<sup>1</sup> überquert. Der Satellit erscheint am nördlichen *Totpunkt* seiner Bahn Nachmittags (Ortszeit 16:30 Uhr), überquert dann den

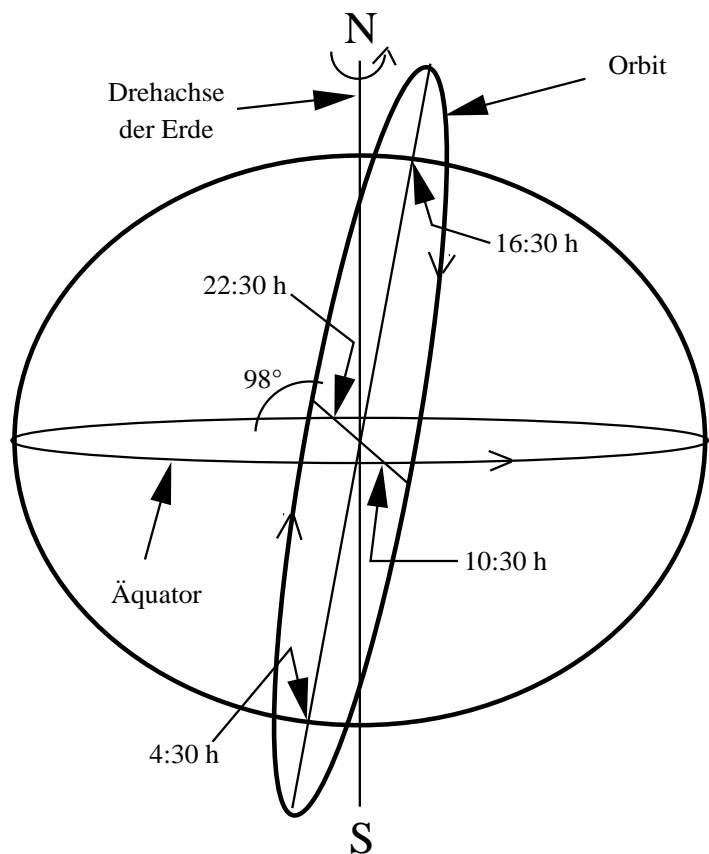


Abbildung 4.1: Polarer sonnensynchroner Orbit

<sup>1</sup>Dies gilt strenggenommen nur, wenn man sich kontinuierliche Ortszeiten bei Nicht-Berücksichtigung der lokalen Zeitzone denkt.

Äquator nach Ablauf von 25 Minuten (Ortszeit 10:30 Uhr, *Equator-Crossing-Time*) und bewegt sich zum südlichen *Totpunkt*, wo er Vormittags um 4:30 Uhr beobachtet werden kann. Auf der Nachtseite der Erde wird der Äquator um 22:30 Uhr Ortszeit von Süd nach Nord überquert. Ein kompletter Orbit dauert etwa 100 min. Bei der nächsten Äquatorüberquerung hat sich die Erdoberfläche unter dem Satelliten um etwa 2800 km weiter nach Osten bewegt.

## 4.1 Abtastung der Erdoberfläche

Gleichzeitig mit der orbitalen Bewegung tastet das *GOME*-Instrument die Erdatmosphäre aus einer Höhe von etwa 790 km senkrecht zur Flugrichtung ab. Dabei überstreicht es Blickwinkel von  $\pm 31^\circ$  bezogen auf die Richtung zum *Nadir*. Der *Nadir* liegt in einer Tangentialebene der Erdoberfläche an der Normalen, die zum Satelliten zeigt. Auf der Erdoberfläche wird durch die Abtastung ein etwa 960 km breiter Bereich erfasst (der *Swath*). Zusammen mit der Drehbewegung der Erde ergibt sich so eine komplette globale Abtastung innerhalb von drei Tagen.

Abbildung 4.2 stellt schematisch die Fläche der Erdoberfläche dar, die das *GOME*-Spektrometer bei einer Abtastdauer von 12 Sekunden erfasst. Das unmittelbare Sichtfeld am Erdboden (*IFOV*, Instantaneous Field Of View) wird durch die Ausmaße des *GOME*-Eingangsspaltens bestimmt und beträgt  $40 \times 2 \text{ km}^2$ . Aufgrund der geringen Intensität des atmosphärischen Signals und des daraus folgenden schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses beträgt die Integrationszeit, d.h. die Dauer der Aufnahme eines *GOME*-Spektrums, im Bereich zwischen 240 nm und 307 nm 12 Sekunden (12 s-Pixel, Kanal 1A) gegenüber 1,5 Sekunden in den übrigen Kanälen (1,5 s-Pixel, Kanäle 1B, 2, 3 und 4). Aus diesen Integrationszeiten ergeben sich die den einzelnen Spektren zuzuordnenden Bodenbereiche (*GOME*-Bodenpixel): Die Abtastung von Ost nach West (*Forward-Scan*) beansprucht 4,5 Sekunden, was der Beobachtung dreier 1,5 s-Pixel von jeweils  $40 \times 320 \text{ km}^2$  Grundfläche entspricht<sup>2</sup>. Das Zurückschwenken des Abtastspiegels bedarf 1,5 Sekunden zur Aufnahme eines Pixels der Fläche  $40 \times 960 \text{ km}^2$  (*Back-Scan*-Pixel). Der Satellit hat sich innerhalb der abgelaufenen 6 Sekunden entsprechend einer Strecke am Boden von 40 km bewegt, so dass der nächste Messzyklus räumlich am Vorigen ansetzt. Der nächste Zyklus (nochmals drei 1,5 s-Pixel) vervollständigt ein großes Pixel entsprechend Kanal 1A.

In den Dateien der *GOME*-Daten-Produkte (*GDP*) sind die den Kanälen zugeordneten irdischen Rückstreuenspektren (*Radianz*) und ein Sonnenspektrum (*Irradianz*) gespeichert. Die *Radianz* ist eine Strahlungsflussdichte der Einheit [Photonen  $\text{nm}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ sr}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ]. Die solare *Irradianz* ist ein Strahlungsfluss in der Einheit [Photonen  $\text{nm}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ]. Die Größen *Radianz* und *Irradianz* sind in Kapitel 3 erläutert.

<sup>2</sup>Verzerrungen durch die Beobachtungsgeometrie werden vernachlässigt.

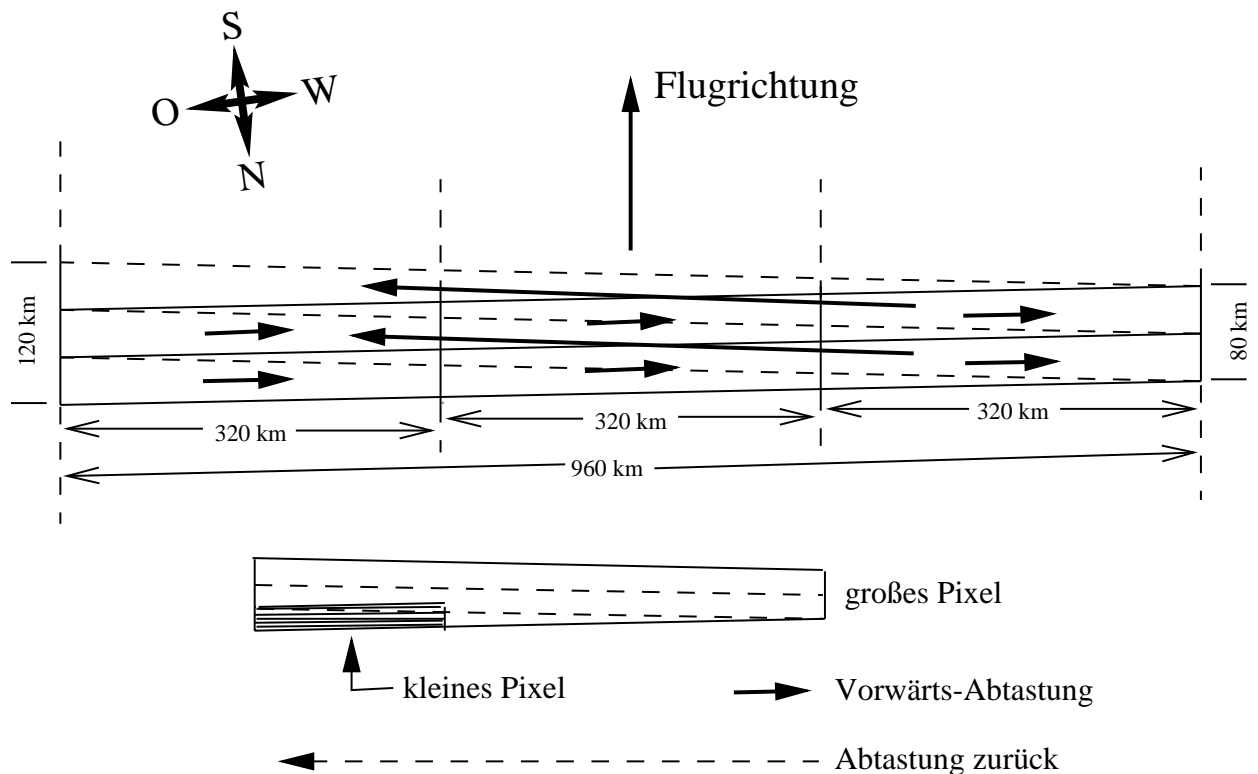


Abbildung 4.2: Schematische Abbildung der GOME-Bodenpixel für einen Abtastmodus (12 Sekunden, entsprechend einem Profilpixel). Die Richtungsangabe gilt auf der Tagseite in Äquatornähe.

Zur Ozonprofilauswertung werden die acht 1,5 s-Pixel (Kanäle<sup>3</sup> 1B-3) eines Messzyklus entsprechend der Messdauer eines 12 s-Pixels aufintegriert. Es ergibt sich demzufolge eine zu jedem Profil gehörige Fläche von etwa  $100 \times 960 \text{ km}^2$  (Profilpixel). Im *Static-Scanning-Modus* misst das Gerät alternativ ausschließlich in Nadir-Richtung, was analog einem Streifen von  $120 \times 2 \text{ km}^2$  Fläche entspricht.

## 4.2 GOME-Instrument

Das GOME-Instrument ist ein Spektrometer, das in vier Kanälen im Bereich 240-790 nm, also im UVS-Spektralbereich, Intensitätsmessungen sowohl der atmosphärischen Radianz als auch der solaren Irradianz durchführt (siehe Tabelle 4.1). Abbildung 4.3 stellt den optischen Aufbau des GOME-Instrumentes schematisch dar. Zur Intensitätsmessung werden lichtempfindliche Diodenzeilen (Fabrikat Reticon) eingesetzt, die mit jeweils 1024 Einzeldetektoren bestückt sind. Das aus der Blickrichtung einfallende atmosphärische Streulicht wird über einen beweglichen Spiegel, dessen Drehung die Abtastung bewirkt, in das Gerät eingekoppelt.

<sup>3</sup>Kanal 4 wird zur Ozonprofilauswertung nicht verwendet

Kanäle	Spektralbereiche [nm]	Banden	Integrationszeiten [s]	Auflösungen	
				spektral [nm]	räumlich [km <sup>2</sup> ]
1A	240–307	<i>Hartley</i>	12	0,2	960 × 100
1B	307–314	<i>Hartley</i>	1,5		0,2
2A	311–312	<i>Huggins</i>			
2B	312–404	<i>Huggins</i>			
3	394–611	<i>Chappuis</i>		0,4	
4	578–790	<i>Chappuis</i>			

Tabelle 4.1: *Die GOME-Detektoren.*

Es wird durch einen Eingangsspalt abgeblendet und durch Prismen in die den 4 Kanälen zugeordneten Spektralbereiche zerlegt. Jedes der vier Lichtbündel wird dann nochmals durch jeweils ein Gitter spektral aufgefächert und auf eine Diodenzeile projiziert. Das Abbild des Eingangsspalt es ist so für jede Wellenlänge entsprechend der *GOME*-Spaltfunktion (siehe [62]) über mehrere Dioden (Pixel) verschmiert, wobei die Halbwertsbreite der *GOME*-Spaltfunktion etwa 1,5 Pixel beträgt. Es ergeben sich die in Tabelle 4.1 angegebenen effektiven spektralen Auflösungen. Die Wellenlängenzuordnung der Pixel findet durch regelmässiges Einkoppeln des Lichts einer geräte-internen Referenzlampe statt (Wellenlängenkali-  
bration). Um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der Messung zu verbessern, werden die Detektoren auf eine Temperatur von 235 K heruntergekühlt. Zur Berücksichtigung der Empfindlichkeit von *GOME* gegenüber Polarisation wird senkrecht zur optischen Achse polarisiertes Licht am Prisma zur Vorzerlegung (siehe Abbildung 4.3) ausgekoppelt zur *Polarisation Measurement Device (PMD)*, einem breitbandigen Spektrometer mit drei Kanälen (300-400 nm, 400-580 nm und 580-750 nm).

Gerätebedingte systematische Fehler können im Wesentlichen vernachlässigt werden, da für die spätere Auswertung der Quotient aus Radianz- und Irradianzspektren herangezogen wird. Das Einkoppeln der solaren Irradianz geschieht über eine Aluminium-Diffuserplatte und einen weiteren Spiegel, durch die sich die geräte-internen Strahlenwege von Radianz und Irradianz unterscheiden. Eines dieser beiden Bauteile steht dabei im Verdacht, durch Verschleisserscheinungen Fehler hervorzurufen [13]. Ausserdem müssen bei der Quotientenbildung Effekte durch temperaturbedingte Verformungen und Verschiebungen der Diodenzeilen berücksichtigt werden (*Shift-And-Squeeze*). Beschreibungen des *GOME*-Instruments finden sich z.B. bei [14, 62].

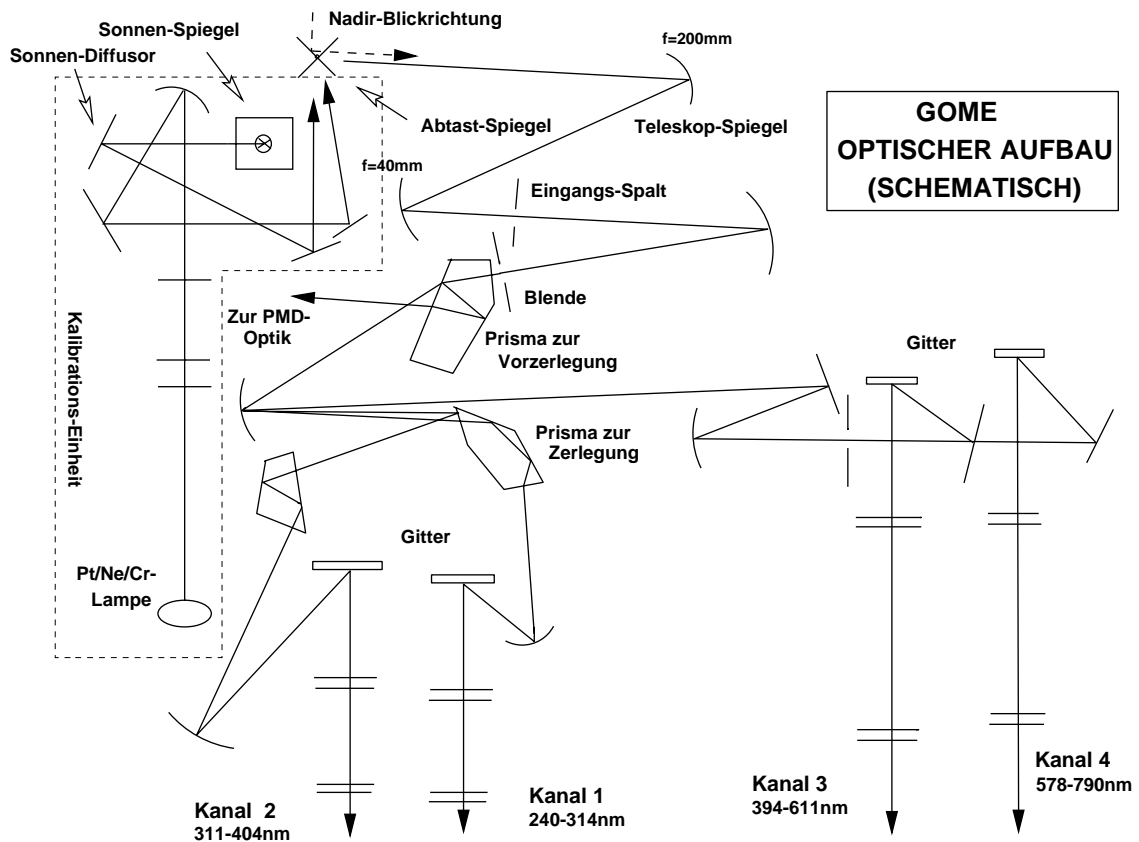


Abbildung 4.3: Optische Komponenten des GOME-Spektrometers in schematischer Darstellung (nach Weber (1998) [107]).

### 4.3 SBUV-Verfahren

Das Solar Backscattering Ultra-Violet-Instrument (*SBUV*) wurde entwickelt, um neben der Gesamtsäulendichte des Ozons auch seine vertikale Verteilung zu messen. Es war von November 1978 bis Juni 1990 auf dem *NASA*-Satelliten *Nimbus-7* in Betrieb und lieferte Daten der globalen Ozonverteilung. Drei Nachfolgegeräte (*SBUV/2*) sind seit Dezember 1984 auf den Satelliten *NOAA 9* (Dezember 1984), *NOAA 11* (September 1988) und *NOAA-14* (Dezember 1994) stationiert worden. Achtmal kam das *SSBUV*-Instrument (*Shuttle-SBUV* [47]) auf dem *Space-Shuttle* der *NASA* seit Oktober 1989 im Abstand von 9-12 Monaten zum Einsatz [7].

Wie *GOME* misst auch das *SBUV*-Instrument atmosphärische *UVS*-Rückstreuungsspektren sowie die solare Irradianz, allerdings an 12 spektralen Punkten (*Step Scan Mode*, Wellenlängen: 255,5 nm, 273,5 nm, 283,0 nm, 287,6 nm, 292,2 nm, 297,6 nm, 301,9 nm, 305,8 nm, 312,5 nm, 317,6 nm, 331,2 nm, 339,8 nm), also weit weniger als bei *GOME*, und mit einer gegenüber *GOME* verminderten spektralen Bandbreite von 1,1 nm. Die Intensitäten werden mit einem Doppel-Mono-

chromator detektiert, wobei bei allen Wellenlängen das Messrauschen als 0,5 % angenommen wird [7].

Der erste Messpunkt des *Nimbus-7/SBUV* lag bei 255,5 nm, also beim Maximum des Ozonabsorptionsquerschnittes. Bei den *SBUV*-Folgegeräten *SBUV/2* und *SSBUV* wurde die erste Messung zu 252,2 nm verschoben, um eine Überlapung mit einer  $\text{NO}_\gamma$ -Emissionsstruktur bei 256 nm zu vermeiden [7]. Ansonsten sind die spektralen Messpunkte nahezu unverändert geblieben. Mit 32 Sekunden Abtastungsdauer bei fester Nadir-Blickrichtung und  $183 \times 183 \text{ km}^2$  *IFOV* (siehe Abschnitt 4.1) muss einem Ozonprofil eine Fläche von etwa  $183 \times 383 \text{ km}^2$  (Bodenpixel) zugeordnet werden. Da die Einzelmessungen sequentiell ausgeführt werden ergibt sich für die kürzeste und längste Wellenlänge ein räumlicher Versatz von etwa 200 km. Demzufolge ergibt sich für Beobachtungen bei benachbarten Wellenlängen ein räumlicher Versatz von etwa 17 km. *SSBUV* hat aufgrund der geringeren Höhe des Orbits analog 150 km Versatz bei einem *IFOV* von  $50 \times 50 \text{ km}^2$  [7]. Dies entspricht einem Bodenpixel der Fläche  $50 \times 1850 \text{ km}^2$ .

Neben dem *Step Scan Mode* wurde das *SBUV*-Gerät zwischen 1979 und 1987 etwa einmal pro Monat im *Continuous Scan Mode* betrieben, wobei zwischen 160 nm und 400 nm im Abstand von 0,2 nm bei gleicher Bandbreite (1,1 nm) detektiert wurde. Der Bereich von 310 nm bis 340 nm (14 Sekunden Messzeit), wurde zur Auswertung von Ozongesamtsäulendichten benutzt (141 Spektralkpunkte) [56]. Dabei wurde festgestellt, dass die erhaltenen Ergebnisse genauer sind und außerdem um 2-3 % höher liegen, als diejenigen aus *SBUV*-Step-Scan-Mode- und *TOMS*-Auswertungen.

Für die Auswertung von Ozongesamtsäulendichten und -profilen werden die Einfach- und Mehrfachstreuanteile der Radianz separat bestimmt. Die Einfachstreuung wird berechnet. Die Gesamtsäulendichte wird wie auch bei *TOMS* (siehe z.B. [28]) mit Hilfe der Messungen bei den längsten vier Wellenlängen bestimmt. Anhand des Ergebnisses wird der Mehrfachstreuanteil der gemessenen Radianz einer Tabelle entnommen, die für verschiedene Szenarien (Totalozon, Sonnenzenitwinkel, geographische Breite, usw.) erstellt wurde. Unter der Annahme, dass der Mehrfachstreuanteil keine verwertbaren Informationen hinsichtlich der Ozonvertikalverteilung enthält, wird dieser von der gemessenen Radianz abgezogen. Die Gesamtsäulendichte wird nun als zusätzliche Informationsquelle zusammen mit den Spektralmessungen behandelt, wobei die vier längsten Wellenlängen nicht mehr berücksichtigt werden. Für die weitere Auswertung des Ozonprofils wird ein iteratives Least-Squares-Verfahren mit statistischer Regularisation verwendet [83], dessen Grundlagen in Teil II dieser Arbeit beschrieben werden. [7]

Zu Angaben über Auswertefehler dieser Methode sowie Ergebnissen aus Vergleichen mit anderen Messungen wird auf die Literatur verwiesen [42, 7, 6] (siehe auch Anhang H). Grundsätzliche Merkmale der beiden Instrumente *GOME* und *SBUV* sind in Tabelle 4.2 gegenübergestellt.



	<i>GOME/ FURM</i>	<i>SBUV</i>
Berücksichtigung der variierenden Reflektivität/Bodenalbedo	<i>PMD</i> -Messungen im Bereich 300-400 nm	Photometermessung bei 343 nm (380 nm für <i>SSBUV</i> und <i>SBUV/2</i> )
Ozoninformation	Verhältnis von zurückgestreuter Strahlung zur Sonnenstrahlung	Verhältnis von zurückgestreuter Strahlung zur Sonnenstrahlung
Messbereich	240 nm bis 790 nm	252 nm bis 340 nm
Spektrale Auflösung	ca. 0,2 nm (240 nm bis 312 nm), ca. 0,4 nm (312 nm bis 790 nm)	1,1 nm
Verwendeter Spektralbereich	250 nm bis 340 nm plus und 555 nm bis 680 nm	252 nm bis 340 nm
Anzahl Messpunkte	ca. 2500 (simultan)	12 (sequentiell)
Anzahl verwendeter Spektralkpunkte	ca. 420	12
<i>IFOV</i> (*)	$2 \times 40 \text{ km}^2$	$183 \times 183 \text{ km}^2$
Abtastung	4,5 + 1,5 s, $\pm 31^\circ$ , ca. 960 km Swath, globale Abdeckung innerhalb 3 Tage	32 s, feste Blickrichtung zum Nadir, 183 km Swath
Bodenpixelfläche (*)	ca. $100 \times 960 \text{ km}^2$	ca. $183 \times 383 \text{ km}^2$
Wellenlängenkalibration	Diffuserplatte, Interne Kalibrationslampe	Diffuserplatte, Interne Kalibrationslampe bei <i>SBUV/2</i> und <i>SSBUV</i>
Ozon-Absorptionsquerschnitte	<i>GOME-FM</i> [19]	Bass-Paur [4]
Merkmale der Strahlungstransportmodellierung	Einfach- und Mehrfachstreuung, simultane Berechnung der Gewichtsfunktionen	Nur Einfachstreustrahlung, Mehrfachstreuteile tabelliert

Tabelle 4.2: Gegenüberstellung von *GOME* und *SBUV* (*SSBUV* teilweise abweichend (\*)). Die Angaben beziehen sich auf die in dieser Arbeit und für *SBUV* verwendeten Methoden der Ozonprofilauswertung



**Teil II**

**Auswertung**



# Kapitel 5

## Auswertemethoden

In der Einleitung wurden die Grundlagen der hier relevanten atmosphärischen Prozesse beschrieben. Kapitel 6 wird sich auf spezifischere Aspekte und Fragestellungen des hier verwendeten Mess- und Auswerteverfahrens konzentrieren. Dieses Kapitel widmet sich den theoretischen Grundlagen der Auswertung.

Die Bestimmung von Ozonkonzentrationen mit Hilfe gemessener *UVS*-Spektren ist möglich, da eine Beziehung zwischen den atmosphärischen Zustandsparametern und den Messgrößen besteht. Die Auswertung basiert im Wesentlichen auf der Kenntnis der zugrundeliegenden Wechselwirkungen zwischen dem einfallenden Sonnenlicht und der Atmosphäre (Kapitel 3). Dazu wird oftmals ein numerisches Modell eingesetzt, was unter möglichst korrekter Berücksichtigung dieser Prozesse die bei bestimmten Zustandsparametern im Rahmen der Messfehler zu erwartenden spektralen Messergebnisse simuliert. Die Schätzung der Zustandsparameter aus gegebenen Messungen, die *Inversion*, ist dann unter Umständen mit endlicher Genauigkeit möglich.

Die allgemeinen mathematischen Grundlagen der *Inversionstheorie* werden in Abschnitt 5.1 beschrieben. Dabei wird zunächst an einem sehr einfachen Beispiel ein Bild geschaffen, auf das man auch bei den später komplizierteren Zusammenhängen zum besseren Verständnis zurückgreifen kann. Die Abschnitte 5.2 und 5.3 beschreiben zwei speziell für die Auswertung von Ozonprofilen besonders gut geeignete Verfahren, die im weiteren zur Anwendung kommen. Der letzte Abschnitt dieses Kapitels widmet sich den hier angewendeten Kriterien zur Beurteilung einer guten Schätzung.

### 5.1 Indirekte Messungen

Die Bestimmung einer physikalischen Größe kann im einfachsten Fall durch den direkten Vergleich mit einer definierten Bezugsgröße erfolgen. Die Messung

einer Länge, beispielsweise der Höhe eines Baumes  $x^t$ , kann durch den Vergleich mit einem Maßstab mit geeichter Skala erfolgen, wobei der funktionale Zusammenhang zwischen der *Messgröße*  $y$  und der zu bestimmenden Größe  $x$ , bei korrekter Messung einfach durch die Beziehung  $x = y$  gegeben ist. Für  $y$  wird von der Maßstabsskala der Messwert  $\hat{y}$  abgelesen. Werden in der Beschreibung die unvermeidbaren Ablesefehler  $\varepsilon^y$  berücksichtigt, so kann die Baumhöhe durch  $\hat{x} = \hat{y} + \varepsilon^y$  geschätzt werden.

Eine Alternative zur Bestimmung einer Größe ist die Messung von Parametern, von denen die Größe in bekannter Weise abhängt. Solche Verfahren werden

auch als *indirekte Messungen* bezeichnet. Die Bestimmung der Höhe  $x^t$  des Baumes ist zum Beispiel auch mit Hilfe eines rechtwinkligen Dreiecks aus der Ferne möglich und soll als erstes Beispiel einer Fernerkundungsmessung dienen. In Abbildung 5.1 ist die Vorgehensweise dargestellt: Der Beobachter A nähert sich dem Baum B und hält dabei die Kathete  $a$  horizontal und die Dreiecksebene senkrecht. Bei einer Entfernung  $y^t$  vom Baum B kann dessen Spitze wie abgebildet über die Spitze der Kathete  $a$  angepeilt werden. Zur Höhenbestimmung muss eine Beziehung bekannt sein, in der alle Parameter außer dem zu bestimmenden durch vorherige Messungen bekannt sind. Die Kathetenlängen  $a$  und  $b$  des

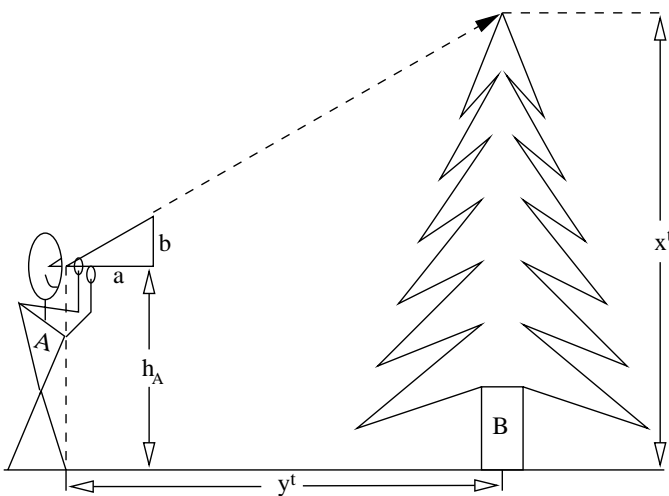


Abbildung 5.1: Messung der Höhe eines Baumes mit Hilfe eines rechtwinkligen Dreiecks mit bekannten Kathetenlängen  $a$  und  $b$ .

Hilfsdreiecks sowie die Augenhöhe  $h_A$  des Beobachters sind bereits im Labor bestimmt worden. Der gemessene horizontale Abstand  $\hat{y}$  zwischen A und B wurde vor Ort mit einer *Genauigkeit*  $\sigma^y$  bestimmt. Unter Genauigkeit einer Größe wird hier der Schätzwert der Standardabweichung einer Wahrscheinlichkeitsverteilung (z.B. einer *Gauß-Verteilung*) verstanden, der bestimmt wurde durch eine statistische Analyse der jeweiligen Auswertemethode. Die Messgröße  $y$  und ihr *Messfehler*  $\varepsilon^y$  werden dabei als *Gauß-verteilt* mit Standardabweichung  $\sigma^y$  und Mittelwert  $\bar{y}$  bzw. 0 angenommen. Außer dem Messfehler  $\varepsilon^y$  sind im Beispiel andere Fehler vernachlässigt, wie zum Beispiel: Messfehler der anderen eingehenden Größen, unebener Boden, schiefer Baum,  $a$  nicht parallel zum Boden, usw.

<sup>1</sup>Im Folgenden ist mit  $x$  die beschreibende Variable für einen Zustandsparameter gemeint, mit  $x^t$  der wahre Wert und mit  $\hat{x}$  der aufgrund einer Messung geschätzte Wert. Analoges gilt für weitere Zustandsparameter.

Aus den Seitenverhältnissen kongruenter Dreiecke lässt sich für die Messgröße  $y$  ein mathematisches *Modell*  $y^m$  herleiten:

$$\begin{aligned} y^m &= \frac{a}{b} (x - h_A) \\ &= \frac{\partial y^m}{\partial x} (x - h_A) . \end{aligned} \quad (5.1)$$

Für dieses Modell wird eine Lösung  $\hat{x}$  für die Baumhöhe dann gefunden, wenn das Messergebnis  $\hat{y}$  und der Modellwert  $y^m$  übereinstimmen<sup>2</sup>:

$$\begin{aligned} \hat{x} &= \frac{b}{a} y^m + h_A \\ &= \left( \frac{\partial y^m}{\partial x} \right)^{-1} \hat{y} + h_A . \end{aligned} \quad (5.2)$$

Ist die einzige Informationsquelle über den Abstand  $y$  der gemessene Wert  $\hat{y}$ , so wird dieser als Erwartungswert der Verteilung von  $y + \varepsilon^y$  angenommen. Damit ist auch die aus Gleichung (5.2) erhaltene Lösung  $\hat{x}$  der Erwartungswert der unter der Bedingung  $\hat{y}$  im Rahmen des Messfehlers zu erhaltenden Lösungen.  $\hat{x}$  ist also bei dieser Betrachtung die wahrscheinlichste Lösung.

Im Fall einer skalaren Messung mit einem Auswerteparameter ist die Entscheidung für  $\hat{x}$  als Lösung trivial, denn es gibt nicht mehr Information als Bewertungsgrundlage. Dies ändert sich, wenn mehrere Messergebnisse zur Auswertung herangezogen werden.

## Lineare Gleichungssysteme

Außer durch Erhöhung der Qualität einer Messung erhöht sich die Genauigkeit der Auswertung, indem mehrere unabhängige Messungen betrachtet werden. Werden zum Beispiel drei der wie beschriebenen Messungen  $\hat{y}_1$ ,  $\hat{y}_2$  und  $\hat{y}_3$  von Beobachter A mit verschiedenen Hilfsdreiecken durchgeführt, so können Modellwerte wie in (5.1) aus einem Lösungsansatz  $x$  mit Hilfe des Folgenden linearen Gleichungssystems bestimmt werden:

$$\begin{aligned} y_1^m &= \frac{\partial y_1^m}{\partial x} (x - h_A) \\ y_2^m &= \frac{\partial y_2^m}{\partial x} (x - h_A) \\ y_3^m &= \frac{\partial y_3^m}{\partial x} (x - h_A) . \end{aligned} \quad (5.3)$$

Übersteigt, wie in diesem Beispiel, die Anzahl der Messungen die Anzahl der gesuchten Parameter, kann in der Regel keine Lösung gefunden werden, die die

<sup>2</sup>Dies muss im Rahmen des Messfehlers erfüllt sein.

Messwerte  $\hat{\mathbf{y}} = (\hat{y}_1, \hat{y}_2, \hat{y}_3)$ , und deren zugeordnete Modellwerte  $\hat{\mathbf{y}}^m = (y_1^m, y_2^m, y_3^m)$  zur Deckung bringt. Zunächst bietet sich als Lösung die *Least-Squares-Lösung* (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) an, bei der die Summe der quadratischen Abweichungen der Messungen von den Modellwerten minimiert wird:

$$e = \sum_{j=1}^3 (\hat{y}_j - y_j^m)^2 = \sum_{j=1}^3 \left( \hat{y}_j - \frac{\partial y_j^m}{\partial x} (x - h_A) \right)^2 \stackrel{!}{=} \min, \quad (5.4)$$

oder in vektorieller Schreibweise:

$$e = \|\hat{\mathbf{y}} - \mathbf{K}(x - h_A)\|^2 \stackrel{!}{=} \min,$$

wobei der Vektor  $\mathbf{K}$  als

$$\mathbf{K} = \frac{\partial \mathbf{y}^m}{\partial x} \quad (5.5)$$

definiert wird. Die Ableitung der Funktion  $e$  nach  $x$  ist an der Stelle  $\hat{x}$  gleich Null, was auf die Lösung

$$\hat{x} = (\mathbf{K}^T \mathbf{K})^{-1} \mathbf{K}^T \hat{\mathbf{y}} + h_A \quad (5.6)$$

führt (siehe z.B. [98]). Gleichung (5.6) kann als ein gewichtetes Mittel der Lösungen aus den Messungen  $\hat{y}_1$ ,  $\hat{y}_2$  und  $\hat{y}_3$  interpretiert werden. Dabei dient der Term  $\mathbf{K}^T \mathbf{K}$  der Normierung der Gewichtungsfaktoren (*Normierungsterm*). Die Gewichtung hängt von der Empfindlichkeit ab, mit der jede der Messungen auf Änderungen des Auswerteparameters reagiert. Denn genau dies wird nach der Definition (5.5) durch  $\mathbf{K}$  ausgedrückt. Daher wird  $\mathbf{K}$  auch als *Gewichtsfunktion* bezeichnet<sup>3</sup>. Es ist nicht selbstverständlich, dass eine quadratische Form wie in (5.4) verwendet wird. Es ist zum Beispiel auch möglich, Absolutbeträge der Abweichungen zu minimieren [109], oder das gleiche Gewicht für jede Messung zu verwenden, was dem arithmetischen Mittel entspricht. Mit dem Quadrat oder höheren Ordnungen wird die Gewichtung noch verstärkt.

Die Gewichtung ist bei der betrachteten Baumhöhenmessung unter den gegebenen Bedingungen sinnvoll, denn bei Verwendung eines hohen Hilfsdreiecks (schwache Gewichtsfunktion, kleines  $a/b$ ) bewirkt eine Baumhöhenänderung  $dx$  nur ein kleines *Signal* im Abstand  $y$  im Vergleich zu einem flachen Hilfsdreieck.

Sind für die Messung  $\hat{y}_i$  Fehlerangaben in Form von Standardabweichung  $\sigma^y$  gegeben, so ist eine Gewichtung der Messungen entsprechend den Quadraten ihrer Standardabweichungen  $\sigma^{y^2}$ , bezeichnet als *Varianzen*, sinnvoll. Werden die Messungen mit hoher Empfindlichkeit „belohnt“, so werden Messungen mit großen Messfehlern auf diese Weise „bestraft“, das heißt weniger stark bei der Mittelung

<sup>3</sup>Auch bei der Auswertung mehrerer Größen mit einer Messung und bei Systemen mehrerer Messungen und Auswerteparameter werden  $\mathbf{K}$ -Vektoren, dann als Zeilen oder Spalten einer Matrix, zur Gewichtung herangezogen.



gewichtet. Es ist klar, dass bei der beschriebenen Vielfachmessung diejenigen Messwerte, die mit hoher Genauigkeit, d.h. mit einer geringen Standardabweichung  $\sigma_i^y$  relativ zum gemessenen Signal  $y_i$ , gemessen wurden, bevorzugt in die Gewichtung eingehen. Ein Maß für die Bewertung von Messungen hinsichtlich dieses Kriteriums ist das *Signal-zu-Rausch-Verhältnis*  $y_i/\sigma_i^y$ . Die Fehlergewichtung führt auf die Lösung

$$\hat{x} = (\mathbf{K}^T \mathbf{S}^{y-1} \mathbf{K})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}^{y-1} \hat{\mathbf{y}} + h_A, \quad (5.7)$$

wobei  $\mathbf{S}^y$  die *Kovarianzmatrix* darstellt. Diese enthält in der Diagonalen die Varianzen  $\sigma_i^{y^2}$ .  $\mathbf{S}^{y-1}$  ist die *Inverse* der Kovarianzmatrix. Diese taucht als Teil der Gewichtung der Messungen im Normierungsterm auf. Durch die Nicht-diagonal-Elemente von  $\mathbf{S}^y$  gehen auch *Kovarianzen* zwischen Einzelmessungen  $y_i$  und  $y_j$  in die Gewichtung ein.

Bei der Lösung gemäß Gleichung (5.7) handelt es sich um das Minimum der mit der inversen Kovarianzmatrix gewichteten quadratischen Abweichungen aus Gleichung (5.4). Die Lösung wird als *Damped-Least-Squares-Lösung* bezeichnet.

## Komplexe Messsysteme

In den obigen Abschnitten geht es um die Bestimmung des Wertes einer skalaren Größe  $x$  unter Verwendung unabhängiger Messungen, deren Messgrößen  $y$  linear mit  $x$  in Beziehung stehen. Dabei wird mit Hilfe der Messkovarianzmatrix und der Gewichtsfunktion ein gewichtetes Mittel aus den Ergebnissen der Einzelmessungen bestimmt. Dieses einfache Beispiel soll dem Verständnis für die Art der Auswertung physikalischer Größen, wie sie in dieser Arbeit beschrieben wird, dienen und die mathematische Formulierung der verwendeten Beziehungen plausibel machen.

Allgemeiner betrachtet ist ein Vektor  $\mathbf{x}$  der Dimension  $N$  die Zielgröße einer Auswertung.  $\mathbf{x}$  wird im Folgenden als *Zustandsvektor* bezeichnet. In die Auswertung werden  $M$  unabhängige Messungen einbezogen, ausgedrückt durch den *Messvektor*  $\mathbf{y}$  mit Messwerten, gegeben durch den Vektor  $\hat{\mathbf{y}}$ . Zunächst werden lineare Probleme betrachtet. Wieder ist eine Beziehung des Zustandsvektors  $\mathbf{x}$  zum Messvektor  $\mathbf{y}$  erforderlich. Diese ist durch ein mathematisches Modell

$$\mathbf{y}^m = \mathbf{K} \mathbf{x} \quad (5.8)$$

gegeben. Existiert eine Lösung  $\hat{\mathbf{x}}$  für (5.8), so gilt:

$$\hat{\mathbf{y}}(\hat{\mathbf{x}}) + \boldsymbol{\varepsilon}^y = \mathbf{y}^m(\hat{\mathbf{x}}) = \mathbf{K} \hat{\mathbf{x}}, \quad (5.9)$$

d.h. bis auf einen Messfehler  $\boldsymbol{\varepsilon}^y$  stimmt der Modellvektor mit dem Messvektor überein.  $\mathbf{K}$  ist hier eine  $(M \times N)$ -Matrix, die *Gewichtsfunktionenmatrix*. Sie besteht aus den Elementen

$$K_{i,j} = \frac{\partial y_i^m}{\partial x_j}, \quad i \in \{1, \dots, M\}, \quad j \in \{1, \dots, N\}. \quad (5.10)$$

Der Lösungsvektor  $\hat{\mathbf{x}}$ , der die quadratische Norm

$$e = \|\hat{\mathbf{y}} - \mathbf{y}_m\|_{S^{y-1}}^2 = \|\hat{\mathbf{y}} - \mathbf{K}\mathbf{x}\|_{S^{y-1}}^2 \quad (5.11)$$

minimiert (gewichtet mit der inversen Messkovarianzmatrix  $S^{y-1}$ ), ist durch eine zu Gleichung (5.7) ähnliche Beziehung gegeben:

$$\hat{\mathbf{x}} = (\mathbf{K}^T S^{y-1} \mathbf{K})^{-1} \mathbf{K}^T S^{y-1} \hat{\mathbf{y}}, \quad (5.12)$$

wobei die im vorigen Beispiel betrachtete Gewichtsfunktion  $\mathbf{K}$  jetzt für jede Komponente  $x_j$  des Zustandsvektors als  $j$ -ter Spaltenvektor der Gewichtsfunktionsmatrix  $\mathbf{K}$  definiert ist. Der Begriff *Gewichtsfunktion* wird später auch für die Zeilenvektoren von  $\mathbf{K}$  verwendet, die dann je einer Messung  $y_i$  zugeordnet sind.

Im günstigsten Fall können mit Hilfe der Messungen alle Komponenten des Zustandsvektors (*Zustandskomponenten*) eindeutig bestimmt werden; das Gleichungssystem ist widerspruchsfrei lösbar, d.h. die Aussagen des Gleichungssystems führen auf ein eindeutiges Auswertergebnis  $\hat{x}_k$ . Wird die Bestimmung einer Komponente  $x_k$  des Zustandsvektors bei Vorhandensein von Messfehlern oder schwachen Gewichtsfunktionen betrachtet, dann sind widerspruchsfreie und sich widersprechende Aussagen (Gleichungen des Systems) zu  $x_k$  nicht streng voneinander trennbar. Aufgrund der als *Gauß*-verteilt angenommenen Messwerte wird der Grad der Widersprüchlichkeit oder Übereinstimmung zweier Auswertergebnisse<sup>4</sup> zu einer Zustandskomponente  $x_k$  durch die Wahrscheinlichkeit ihres Auftretens in Verbindung mit der Empfindlichkeit der Messung für  $x_k$  bestimmt. Beim Beispiel der Komponente  $x_k$  ist es wenig wahrscheinlich, dass zwei unabhängige Messungen, die mit großer Genauigkeit vorgenommen wurden, über  $x_k$  signifikant unterschiedliche Informationen liefern, wenn beide Messsignale auf Variationen von  $x_k$  stark reagieren. Ist demgegenüber die Empfindlichkeit für  $x_k$  schwach, das heißt die entsprechende Komponente der Gewichtsfunktionsmatrix klein, werden Variationen von  $x_k$  nur schwach im Signal registriert. Somit reichen schon geringe Variationen (selbst im Rahmen kleiner Messfehler) bei der Anpassung von Messergebnissen und Modellwerten, um einen Konsens der Auswertergebnisse für  $x_k$  zu erhalten. Dieser Fall geht allerdings mit einem entsprechend großen Fehler für  $x_k$  einher (Fehlerverstärkung durch schwache Gewichtsfunktionen).

Bei großen Messfehlern sind Diskrepanzen von Auswertergebnissen einer Zustandskomponente wahrscheinlich, was sozusagen starke Unterschiede von Mess- und Modellwerten „erlaubt“. Der Anpassungsprozess ist dann schwächeren Zwängen unterworfen.

Die obigen qualitativen Aussagen über die Merkmale eines Auswerteverfahrens können mit Hilfe geeigneter Größen quantitativ erfasst werden. Für die Beschreibung ist das mathematische Konzept linearer Vektorräume hilfreich. Dafür

<sup>4</sup>Der Einfachheit halber seien hier zwei verschiedene Werte für die Komponente  $x_k$  aus zwei unabhängigen Messungen angenommen. Es könnten auch aus jeder Messung je eine Menge von möglichen Werten für  $x_k$  folgen.

wird als *Messraum* ein  $M$ -dimensionaler Vektorraum bezeichnet, in dem jeder Punkt eine mögliche Messung repräsentiert. Analog wird als *Zustandsraum* ein  $N$ -dimensionaler Vektorraum bezeichnet, der die möglichen Zustandsvektoren enthält. Die Entstehung der gemessenen Daten kann damit als eine Abbildung des wahren Zustandes  $\mathbf{x}^t$  vom Zustandsraum auf das Messergebnis  $\hat{\mathbf{y}}$  im Messraum verstanden werden, wobei dieses den wahren Wert  $\mathbf{y}^t$  im Messraum bis auf den Messfehler  $\epsilon^y$  genau bestimmt. Zunächst sollen Messfehler jedoch nicht betrachtet werden.

Die *Inversion* einer Messung wird durch eine geeignete Abbildung des Messvektors  $\mathbf{y}$  zurück in den Zustandsraum beschrieben. Der Lösungsvektor  $\hat{\mathbf{x}}$  ist dann ein Element eines Unterraumes des Zustandsraumes, der durch die Zeilenvektoren der Gewichtsfunktionenmatrix  $K$  aufgespannt wird. Dieser Unterraum wird *Zeilenraum*<sup>5</sup> von  $K$  genannt. Die Anzahl linear unabhängiger Zeilenvektoren bestimmt die Dimension  $R$  des Zeilenraumes.  $R$  wird als *Rang* der Matrix  $K$  bezeichnet. Es gilt  $R \leq \min(M, N)$ .

Sollen die Werte des Zustandsvektors  $\hat{\mathbf{x}}$ , die zur Messung  $\hat{\mathbf{y}}$  geführt haben, vollständig bestimmt werden, so ist es notwendig, mindestens  $N$  Messungen durchzuführen. Daher wird hier der Fall ( $M \geq N$ ) betrachtet, so dass die Anzahl der Messungen  $M$  größer ist als  $R$ . Inkonsistenzen in den Messdaten führen dann dazu, dass keine Lösung gefunden wird, es sei denn das Messsystem wird durch die Berücksichtigung möglicher Messfehler in Form der Messkovarianzmatrix flexibilisiert.

Gilt  $R = N$ , so füllt der Zeilenraum von  $K$  den Zustandsraum komplett aus. In diesem Fall kann eine eindeutige Lösung  $\hat{\mathbf{x}}$  des Zustandsvektors mit Gleichung (5.12) gefunden werden. Ist  $R$  kleiner als  $N$  kann  $\mathbf{x}^t$  außerhalb des durch  $K$  gegebenen Zeilenraumes liegen. Gleichung (5.12) wird in diesem Fall als *schlecht gestellt* (engl.: ill-posed) bezeichnet<sup>6</sup>. Die Lösung  $\hat{\mathbf{x}}$  lässt sich dann in einen Teil  $\mathbf{x}^p$ , der innerhalb des Zeilenraumes liegt und zur Messung beiträgt, und einen Teil  $\mathbf{x}^h$ , der nicht zur Messung beiträgt, zerlegen:

$$\hat{\mathbf{x}} = \mathbf{x}^p + \mathbf{x}^h \quad (5.13)$$

Der Raum der Vektoren  $\mathbf{x}^h$  ist  $(N - R)$ -dimensional und wird als *Kern* der zu (5.8) gehörigen Abbildung bezeichnet, was bedeutet  $K\mathbf{x}^{\text{hom}} = \mathbf{0}$ . Da die Vektoren  $\mathbf{x}^{\text{hom}}$  keinen Einfluss auf den Messvektor  $\mathbf{y}$  haben, können sie beliebig aus dem Kern von Abbildung (5.8) gewählt werden. Die Lösung kann in diesem Fall nur dann eindeutig aus der Messung bestimmt werden, wenn auf geeignete Weise zusätzliche Angaben (Informationen oder Annahmen) in die Auswertung einfließen.

<sup>5</sup>Es wird in der Literatur auch der Begriff *Parameterraum* verwendet [70].

<sup>6</sup>Die Bezeichnungen „überbestimmt“ ( $M > N$ ) und „unterbestimmt“ ( $R < N$ ) werden hier vermieden, da entsprechende Merkmale verwirrenderweise auch gleichzeitig auftreten können.

## Regularisierung

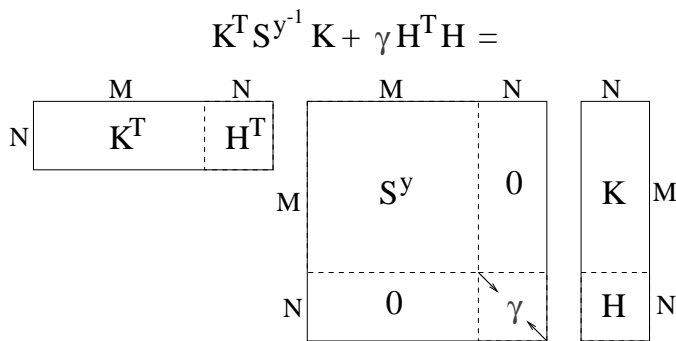


Abbildung 5.2: Regularisierung der Matrix  $\mathbf{K}^T \mathbf{S}^{y^{-1}} \mathbf{K}$ , veranschaulicht durch Boxen. Die Dimensionen der zugehörigen Matrizen stehen an den Kanten. Die Gewichtung  $\gamma$  steht in der markierten Diagonalen.

Ist die Invertierung des Normierungsterms  $\mathbf{K}^T \mathbf{S}^{y^{-1}} \mathbf{K}$  aus Gleichung (5.12) nicht möglich (wie bei schlecht gestellten Problemen), müssen neben den Messungen zusätzliche Angaben über den auszuwertenden Zustandsvektor in die Auswertung einfließen. Diese werden ebenfalls mit einer bestimmten Gewichtung versehen. Der Vorgang wird auch als *Regularisierung* bezeichnet [101] und taucht formell als eine  $N \times N$ -Matrix auf, die zum Normierungsterm  $\mathbf{K}^T \mathbf{S}^{y^{-1}} \mathbf{K}$  addiert wird, so dass die Summe invertierbar ist.

Allgemein wird neben der Minimierung der quadratischen Norm aus Gleichung (5.11) die Minimierung des Quadrates eines weiteren Funktionals  $F(\mathbf{x})$  gefordert.  $F(\mathbf{x})$  kann durch

$$F(\mathbf{x}) = \mathbf{H}\mathbf{x} \quad (5.14)$$

beschrieben werden. Als Lösung ergibt sich dann [101]

$$\hat{\mathbf{x}} = (\mathbf{K}^T \mathbf{S}^{y^{-1}} \mathbf{K} + \gamma \mathbf{H}^T \mathbf{H})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}^{y^{-1}} \hat{\mathbf{y}}, \quad (5.15)$$

wobei durch den Parameter  $\gamma$  ein weiteres Gewicht der Regularisierung eingeht. Gleichung (5.15) wird in Abbildung 5.2 illustriert. Die Matrix  $\mathbf{H}$  in (5.14) kann analog zu (5.8) als Gewichtsfunktionsmatrix der Zusatzinformation betrachtet werden. Die Gewichtung  $\gamma$  wird wie vorher die Varianz behandelt. In Abbildung 5.2 werden zusammengefasste Gewichtsfunktions- und Kovarianzmatrizen dargestellt. Dieser Matrixausdruck entspricht dem Normierungsterm in (5.15). Die Zusatzinformation wird also ganz analog zur Messung behandelt.

Regularisierungen lassen sich anschaulich interpretieren. Als Beispiel sei hier eine Methode angeführt, die als Nebenbedingung die Minimierung der quadratischen Norm des Zustandsvektors oder auch seiner Ableitung verfolgt ( $\mathbf{H}$  ist dann ein Norm- bzw. Ableitungsoperator). Diese Methode wurde zum Beispiel von Twomey (1977) vorgeschlagen [101]. Die Ableitung des Zustandsvektors  $\mathbf{x}$  wird mit Hilfe des Differenzvektors

$$\Delta \mathbf{x} = \mathbf{H}' \mathbf{x} \quad (5.16)$$

approximiert, wobei  $H'$  als

$$H' = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} & 0 & \dots & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & 0 & 1 & -1 \end{bmatrix} \quad (5.17)$$

definiert werden kann. Neben den quadratischen Abweichungen aus (5.11) soll auch die quadratische Norm von  $d\mathbf{x}$  minimal sein. Beide Bedingungen zusammen werden durch

$$e = \|\hat{\mathbf{y}} - \mathbf{K}\mathbf{x}\|_{S^{y-1}}^2 + \|\mathbf{H}'\mathbf{x}\|_{\gamma}^2 \stackrel{!}{=} \min \quad (5.18)$$

beschrieben und bedeuten, dass aus dem Zeilenraum von  $\mathbf{K}$  derjenige Zustandsvektor als Lösung angesehen wird, der den Ausdruck (5.11) minimiert mit der Nebenbedingung, gleichzeitig entsprechend der Gewichtung  $\gamma$  möglichst kleine Ableitungen zu haben, also möglichst glatt zu sein. Der Lösungsvektor ist

$$\hat{\mathbf{x}} = (\mathbf{K}^T \mathbf{S}^{y-1} \mathbf{K} + \gamma \mathbf{H}'^T \mathbf{H}')^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}^{y-1} \hat{\mathbf{y}}. \quad (5.19)$$

Wird für  $H'$  statt (5.17) die Einheitsmatrix verwendet, wird eine Lösung mit möglichst kleiner Norm, also möglichst kleinem Abstand zum Koordinatenursprung gefunden.

Eine Möglichkeit eine solche Regularisierung zu spezifizieren ist die Einführung eines geeigneten Referenzzustandes  $\mathbf{x}^a$ , oder anders ausgedrückt, eine Verschiebung des Koordinatenursprungs nach  $\mathbf{x}^a$ . Im Folgenden wird dieser Referenzzustand als *A-priori-Zustand* bezeichnet. Die Forderung ist dann neben der Minimierung des Abstandes von Modell und Messung die Minimierung des Abstandes zum A-priori-Zustand. Beim Verfahren der *statistischen Regularisierung* ist der Auswerteparameter definiert durch die Abweichung des jeweiligen Zustandsvektors von einem statistisch mittleren Zustandsvektor, der als A-priori-Zustand  $\mathbf{x}^a$  verwendet wird. Zur Regularisierung wird die Inverse der Kovarianzmatrix  $\mathbf{S}^a$  verwendet, die die statistischen Informationen über die Abweichungen repräsentiert. Der Datensatz

$$\mathbf{K}^T \mathbf{S}^{y-1} \mathbf{K} + \mathbf{S}^{a-1} =$$

	M	N		M	N		N									
N	<table style="border-collapse: collapse; width: 100%; height: 100%;"> <tr> <td style="border: none; text-align: center; padding: 0 5px;"><math>\mathbf{K}^T</math></td> <td style="border: none; text-align: center; padding: 0 5px;"><math>\mathbf{E}</math></td> </tr> </table>		$\mathbf{K}^T$	$\mathbf{E}$		<table style="border-collapse: collapse; width: 100%; height: 100%;"> <tr> <td style="border: none; text-align: center; padding: 0 5px;"><math>\mathbf{S}^{y-1}</math></td> <td style="border: none; text-align: center; padding: 0 5px;"><math>\mathbf{0}</math></td> </tr> <tr> <td style="border: none; text-align: center; padding: 0 5px;"><math>\mathbf{0}</math></td> <td style="border: none; text-align: center; padding: 0 5px;"><math>\mathbf{S}^{a-1}</math></td> </tr> </table>		$\mathbf{S}^{y-1}$	$\mathbf{0}$	$\mathbf{0}$	$\mathbf{S}^{a-1}$		<table style="border-collapse: collapse; width: 100%; height: 100%;"> <tr> <td style="border: none; text-align: center; padding: 0 5px;"><math>\mathbf{K}</math></td> </tr> <tr> <td style="border: none; text-align: center; padding: 0 5px;"><math>\mathbf{E}</math></td> </tr> </table>	$\mathbf{K}$	$\mathbf{E}$	M
$\mathbf{K}^T$	$\mathbf{E}$															
$\mathbf{S}^{y-1}$	$\mathbf{0}$															
$\mathbf{0}$	$\mathbf{S}^{a-1}$															
$\mathbf{K}$																
$\mathbf{E}$																
				N				N								

Abbildung 5.3: Wie Abbildung 5.2.  $E$  bezeichnet die Einheitsmatrix.

$(\mathbf{x}^a, S^a)$  wird als bereits vor der Messung bekannte Information angenommen; daher die Bezeichnung *A-priori-Information*. Das Verfahren führt für ein lineares Problem auf die Lösung

$$\hat{\mathbf{x}} = \mathbf{x}^a + (\mathbf{K}^T \mathbf{S}^{y-1} \mathbf{K} + \mathbf{S}^{a-1})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}^{y-1} (\hat{\mathbf{y}} - \mathbf{K} \mathbf{x}^a). \quad (5.20)$$

Die Aussage von (5.20) wird in Kapitel 5.2 bei Behandlung der *Optimal Estimation*-Methode [83] weiter verdeutlicht. Außerdem wird (5.20) in Anhang A ausführlich hergeleitet.

Abbildung 5.3 veranschaulicht analog zu Abbildung 5.2 den durch die Regularisierung modifizierten Normierungsterm. Die Gewichtsfunktionenmatrix wird hier erweitert um die Einheitsmatrix  $E$ , denn bei der linearen Abbildung, die die Zusatzannahmen (A-priori-Annahmen) darstellen, handelt es sich um die Identität mit  $E$  als „Gewichtsfunktionenmatrix“. Der A-priori-Zustand kann als virtuelle Messung [83] interpretiert werden, die in (5.20) gewichtet mit ihrer A-priori-Kovarianzmatrix  $S^a$  eingeht. Die in Abbildung 5.3 zusammengefasst dargestellte inverse Kovarianzmatrix ist somit um  $S^{a-1}$  erweitert.

## Die Auflösungsmatrix

Die Messung  $\hat{\mathbf{y}}$  kann mit Hilfe der Gewichtsfunktionenmatrix  $\mathbf{K}$  und dem wahren Zustand  $\mathbf{x}^t$  für ein lineares Problem dargestellt werden als

$$\hat{\mathbf{y}} \approx \mathbf{K} \mathbf{x}^t. \quad (5.21)$$

Einsetzen von (5.21) in (5.15) liefert

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{x}} &\approx (\mathbf{K}^T \mathbf{S}^{y-1} \mathbf{K} + \gamma \mathbf{H}^T \mathbf{H})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}^{y-1} \mathbf{K} \mathbf{x}^t \\ \hat{\mathbf{x}} &\approx \mathbf{A} \mathbf{x}^t. \end{aligned} \quad (5.22)$$

Die Matrix  $\mathbf{A}$  ist als *Modellauflösungsmatrix* (engl., *Model Resolution Matrix*) [70] oder *Averaging Kernel Matrix* [2] bekannt. Im Folgenden wird sie als *Auflösungsmatrix* bezeichnet.

Die  $k$ -te Spalte der Auflösungsmatrix  $\mathbf{A}$  beschreibt, wie eine Störung des  $k$ -ten Elementes des wahren Zustandsvektors  $\mathbf{x}^t$  über die Elemente des Lösungsvektors  $\hat{\mathbf{x}}$  verschmiert wird. Die  $k$ -te Zeile der Auflösungsmatrix wird als *Averaging Kernel* oder auch *Auflösungsfunktion* bezeichnet. Ihre Elemente sind die Gewichtungen, mit der alle Elemente des wahren Zustandes  $\mathbf{x}^t$  zum  $k$ -ten Element des Lösungsvektors  $\hat{\mathbf{x}}$  beitragen.

Sowohl die Spalten als auch die Zeilen von  $\mathbf{A}$  können zu einer Analyse einer *räumlichen Auflösung*<sup>7</sup> der Auswertemethode herangezogen werden. Angestrebt wird dabei eine einfache Beschreibung der Qualität des Lösungsvektors, also der Aussage über räumliche Größenverteilungen. Dabei darf nicht vergessen werden,

<sup>7</sup>Vorausgesetzt wird hier, dass eine räumliche Größe das Ziel der Auswertung ist.

dass eine vektorielle physikalische Messgröße immer im Zusammenhang mit ihrer Kovarianzmatrix gesehen werden muss. Je größer entsprechende Kovarianzen sind, als desto schlechter werden in der Regel räumliche Auflösungen geschätzt, was über den tatsächlichen Informationsgehalt eines Auswertergebnisses hinwegtäuschen kann.

Näherung (5.21) in Gleichung (5.20) eingesetzt ergibt

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{x}} &\approx \mathbf{x}^a + (\mathbf{K}^T \mathbf{S}^{y-1} \mathbf{K} + \mathbf{S}^{a-1})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}^{y-1} (\mathbf{K} \mathbf{x}^t - \mathbf{K} \mathbf{x}^a) \\ \hat{\mathbf{x}} &\approx \mathbf{x}^a + \mathbf{A} \mathbf{x}^t - \mathbf{A} \mathbf{x}^a \\ \hat{\mathbf{x}} &\approx \mathbf{A} \mathbf{x}^t + (\mathbf{E} - \mathbf{A}) \mathbf{x}^a.\end{aligned}\quad (5.23)$$

Dies zeigt, dass die gefundene Lösung ein gewichtetes Mittel aus dem wahren Zustand und dem A-priori-Zustand ist.

## Nicht-lineare Probleme

Bisher wurden nur Gleichungssysteme mit linearen Beziehungen zwischen Mess- und Zustandsvektoren betrachtet. Die Lösung lässt sich dann zum Beispiel anhand einer Vektorgleichung wie Gleichung (5.20) angeben, wenn das Problem gut gestellt ist.

Eine nicht-lineare Beziehung zwischen Mess- und Zustandsvektor kann geschrieben werden als

$$\mathbf{y}^m = \mathfrak{K} \mathbf{x}, \quad (5.24)$$

wobei  $\mathfrak{K}$  ein nicht-linearer (also von  $\mathbf{x}$  abhängiger) Operator ist. Zu minimieren sind dann die quadratischen Abweichungen

$$e = \|\hat{\mathbf{y}} - \mathfrak{K} \mathbf{x}\|_{\mathbf{S}^{y-1}}^2 \stackrel{!}{=} \min. \quad (5.25)$$

Als Beispiel wird das oben angeführte Verfahren mit statistischer Regularisierung genommen.

Da sich Gleichung (5.24) nicht in zu Gleichung (5.20) äquivalenter Weise invertieren lässt, wird sie mit Hilfe der Gewichtsfunktionsmatrix  $\mathbf{K}_0$  linearisiert, wobei der Index 0 bedeutet, dass der Zustand  $\mathbf{x}_0$  als Linearisierungspunkt verwendet wird. Die Funktion der zugehörigen quadratischen Abweichungen ist für dieses Beispiel

$$e_0 = \|\hat{\mathbf{y}} - \mathbf{y}_0 - \mathbf{K}_0 (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)\|_{\mathbf{S}^{y-1}}^2 + \|\mathbf{x} - \mathbf{x}^a\|_{\mathbf{S}^{a-1}}^2 \stackrel{!}{=} \min \quad (5.26)$$

und hat eine lineare Ableitungsfunktion, deren Nullstelle  $\mathbf{x}_1$  bestimmt werden kann.  $\mathbf{x}_1$  wird als Linearisierungspunkt für die nächste Schätzung verwendet.

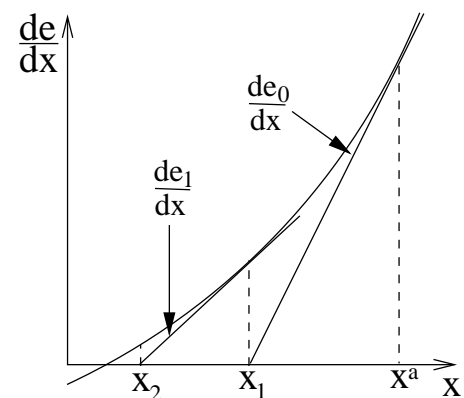


Abbildung 5.4: Illustration des Newton'schen Näherungsverfahrens zur Bestimmung des Minimums der Fehlerfunktion  $e$ , wenn deren Ableitungsfunktion nicht-linear ist.

Die Methode wird iterativ fortgeführt und konvergiert in der  $(n + 1)$ -ten Iteration gegen die Lösung

$$\hat{\mathbf{x}} = \mathbf{x}^a + (S^{a-1} + K_n^T S^{y-1} K_n)^{-1} K_n^T S^{y-1} ((\hat{\mathbf{y}} - \mathbf{y}_n) + K_n (\mathbf{x}_n - \mathbf{x}^a)) . \quad (5.27)$$

Das Verfahrensprinzip ist als *Newton'sches Näherungsverfahren* bekannt und ist in Abbildung 5.4 für ein eindimensionales Problem illustriert, wobei als erster Linearisierungspunkt der A-priori-Zustand  $\mathbf{x}^a$  verwendet wird.

Die in den beiden folgenden Abschnitten vorgestellten Auswertemethoden bauen auf diesem Prinzip auf.

## 5.2 Optimal Estimation

Dieser Abschnitt befasst sich mit einer der beiden im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methoden zur Auswertung vertikaler Höhenverteilungen von Ozonmoleküldichten aus Messdaten im UVS-Bereich des sonnennormierten atmosphärischen Rückstreupektrums. Dazu wird eine Inversionsmethode mit statistischer Regularisierung verwendet. Das zur Auswertung notwendige Modellspektrum ist durch

$$\mathbf{y}^m = \mathfrak{F}(\mathbf{x}, \mathbf{b}) \quad (5.28)$$

gegeben, wobei  $\mathfrak{F}(\mathbf{x}, \mathbf{b})$  eine nicht-lineare Funktion darstellt, entsprechend der Strahlungstransportgleichung. Der Vektor  $\mathbf{b}$  beinhaltet dabei all diejenigen Modellparameter, die während der Auswertung konstant gehalten werden. Zur numerischen Bestimmung von  $\mathfrak{F}(\mathbf{x}, \mathbf{b})$  wird ein Strahlungstransportmodell verwendet. Ziel ist die Inversion der Gleichung (5.28) zur Bestimmung von  $\mathbf{x}$  mit Hilfe eines iterativen Verfahrens. Hierfür ist in der  $n$ -ten Iteration eine Linearisierung um den Linearisierungspunkt  $\mathbf{x}_n$  mit Hilfe der Gewichtsfunktionen  $K_n$  gegeben durch<sup>8</sup>

$$\hat{\mathbf{y}} - \mathbf{y}_n = K_n (\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) + \mathbf{e}_n , \quad (5.29)$$

wobei  $\mathbf{e}_n$  das *spektrale Residuum* ist. Dieses kann als

$$\mathbf{e}_n = (\hat{\mathbf{y}} - \mathbf{y}_n) - K_n (\mathbf{x} - \mathbf{x}_n)$$

geschrieben werden und beinhaltet Modellfehler, Messfehler und Linearisierungsfehler. Als A-priori-Information wird der mittlere Zustand  $\mathbf{x}^a$  mit der Kovarianzmatrix  $S_a$  verwendet. Der Auswerteparameter ist die Differenz zwischen dem Zustandsvektor  $\mathbf{x}$  und  $\mathbf{x}^a$ , oder anders ausgedrückt, der Zustandsvektor in Koordinaten, die um  $\mathbf{x}^a$  verschoben sind, definiert durch

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\varphi} &= \mathbf{x} - \mathbf{x}^a \\ \text{und } \boldsymbol{\varphi}_{n+1} &= \mathbf{x}_{n+1} - \mathbf{x}^a . \end{aligned} \quad (5.30)$$

<sup>8</sup>Die Spezifizierung  $m$  für die Modellstrahlung ist hier und im Folgenden weggelassen; ein Iterationsindex deutet auf Modellstrahlung hin.



$\boldsymbol{\varphi}_{n+1}$  ist derjenige Auswerteparameter, der nach der  $n + 1$ -ten Iteration die *Zielfunktion*

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\Psi} &= \|\mathbf{e}_n\|_{\mathbf{S}^{y-1}}^2 + \|\mathbf{x} - \mathbf{x}^a\|_{\mathbf{S}^{a-1}}^2 \\ &= \mathbf{e}_n^T \mathbf{S}^{y-1} \mathbf{e}_n + \boldsymbol{\varphi}^T \mathbf{S}^{a-1} \boldsymbol{\varphi}\end{aligned}\quad (5.31)$$

minimiert, im Folgenden als  $(n + 1)$ -te Lösung bezeichnet.

Gleichung (5.31) bedeutet in Worten, dass die Norm des spektralen Residuums  $\mathbf{e}_n$ , gewichtet mit der inversen Messkovarianzmatrix  $\mathbf{S}^{y-1}$ , und die Norm des Auswerteparameters  $\boldsymbol{\varphi}$  (Abstand des Zustandsvektors vom mittleren A-priori-Zustand), gewichtet mit der inversen A-priori-Kovarianzmatrix, gleichzeitig minimiert werden.

Die Kovarianzmatrizen bestimmen also, wie stark die Informationsquellen (Messung und A-priori-Statistik) in die Auswertung einbezogen werden.

Die Minimierung der Zielfunktion (5.31) zur Bestimmung der  $(n + 1)$ -ten Lösung beginnt mit der Bedingung

$$\left( \frac{\partial \boldsymbol{\Psi}}{\partial \boldsymbol{\varphi}} \right) \stackrel{!}{=} 0 \quad (5.32)$$

und liefert die Zwischenlösung

$$\begin{aligned}\mathbf{x}_{n+1} &= \mathbf{x}^a + D_n ((\hat{\mathbf{y}} - \mathbf{y}_n) + \mathbf{K}_n (\mathbf{x}_n - \mathbf{x}^a)) \\ \text{mit } D_n &= \hat{\mathbf{S}}_{n+1} \mathbf{K}_n^T \mathbf{S}^{y-1} \\ \text{und } \hat{\mathbf{S}}_{n+1} &= (\mathbf{S}^{a-1} + \mathbf{K}_n^T \mathbf{S}^{y-1} \mathbf{K}_n)^{-1}.\end{aligned}\quad (5.33)$$

$\hat{\mathbf{S}}_{n+1}$  ist die Kovarianzmatrix der Zwischenlösung  $\mathbf{x}_{n+1}$ . Mit  $D_n$  wird die Empfindlichkeit der Auswertung gegenüber spektralen Änderungen ausgedrückt. Die formelle Beschreibung der Ableitung (5.32) findet sich unter Anhang A.1.

Ist nach der  $n$ -ten Iteration Konvergenz eingetreten, so kann die Lösung der Auswertung geschrieben werden als

$$\hat{\mathbf{x}} = \mathbf{x}_{n+1} \quad (5.34)$$

mit der Lösungskovarianzmatrix

$$\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{S}}_{n+1} . \quad (5.35)$$

Wird für die erste Iteration ( $n = 0!$ ) als Linearisierungspunkt der mittlere A-priori-Zustand  $\mathbf{x}^a$  gewählt, was in den meisten Fällen angebracht ist, folgt als erste Lösung

$$\begin{aligned}\mathbf{x}_1 &= \mathbf{x}^a + \hat{\mathbf{S}}_1^{-1} \mathbf{K}_0^T \mathbf{S}^{y-1} (\hat{\mathbf{y}} - \mathbf{y}_0) \\ &= \mathbf{x}^a + D_0 (\hat{\mathbf{y}} - \mathbf{y}_0) .\end{aligned}\quad (5.36)$$

Wird angenommen, dass das verwendete Vorwärtsmodell die Realität korrekt beschreibt und außerdem, dass die verwendete A-priori-Statistik auf der Basis von *Gauß*-Verteilungen das A-priori-Wissen über den atmosphärischen Zustand repräsentiert, handelt es sich bei der mit diesem Verfahren gefundenen Lösung um die wahrscheinlichste. Unter dieser Annahme kann Gleichung (5.36) auch mit Hilfe eines statistischen Ansatzes, nämlich unter Verwendung des *Bayes-Theorems* hergeleitet werden, was für den Fall eines linearen Vorwärtsmodells im Anhang A.2 beschrieben ist. Es zeigt sich, dass unter obiger Annahme  $\mathbf{x}_1$  aus (5.36) im linearen Fall als Erwartungswert eines statistischen Ensembles mit Lösungskovarianzmatrix  $\hat{S}_1$  betrachtet werden kann. In diesem Sinne wird die Lösung in der Literatur als *optimal* bezeichnet gegenüber anderen *nicht-optimalen* Lösungen. Dies hat der Methode die Bezeichnung *Optimal Estimation* (engl., „Beste Schätzung“) gegeben [83] (siehe auch Anhang A.2).

In dem in dieser Arbeit vorgestellten Auswertalgorithmus sind die Komponenten des Auswerteparameters<sup>9</sup>  $\boldsymbol{\varphi}$  auf die Komponenten des mittleren A-priori-Zustandes  $\mathbf{x}^a$  normiert, d.h.

$$\boldsymbol{\varphi}_n = \tilde{\mathbf{x}}_n - \tilde{\mathbf{x}}^a \quad \text{mit} \quad \tilde{x}_{n_j} = \frac{x_{n_j}}{x_j^a} \quad \text{und} \quad \tilde{x}_j^a = \frac{x_j^a}{x_j^a} = 1. \quad (5.37)$$

Als Elemente der A-priori-Kovarianzmatrix müssen dann

$$\hat{S}_{j,k}^a = \frac{1}{x_j^a} S_{j,k}^a \frac{1}{x_k^a}$$

verwendet werden. Die Elemente  $\tilde{K}_{n_i,j}$  der entsprechenden Gewichtsfunktionsmatrix ergeben sich aus der Näherung der Spektraldifferenz

$$\begin{aligned} y_i - y_{0_i} &= \sum_j^N K_{n_i,j} (x_{n_j} - x_j^a) \\ &= \sum_j^N K_{n_i,j} x_j^a \frac{x_{n_j} - x_j^a}{x_j^a} \end{aligned}$$

zu

$$\tilde{K}_{n_i,j} = K_{n_i,j} x_j^a.$$

Wenn im Folgenden von relativen Auswerteparametern die Rede ist, dann sind die gemäß Gleichung (5.37) gemeint. Analoges gilt für die Gewichtsfunktionen.

Grundsätzlich können sich die Auswertergebnisse für relative und absolute Parameter, oder allgemein ausgedrückt, für unterschiedliche Parametrisierungen

<sup>9</sup>Für die Komponenten des Zustandsvektors wird der Index  $j$  verwendet. Der spektrale Index ist nach wie vor  $i$ .

derselben Auswertegrößen im Auswerteresultat niederschlagen. Denn auch wenn es sich, wie im obigen Fall, lediglich um verschiedene Einheiten handelt, können die zugehörigen A-priori-Kovarianzmatrizen unterschiedlichen Einfluss auf die Gewichtung der eingehenden Informationen untereinander haben, d.h. der minimale Abstand zum A-priori-Zustand (Minimum-Norm) hängt von den gewählten Einheiten ab [98]. Es sei jedoch vorweggenommen, dass sich bei der Auswertung von Ozonprofilen in dieser Arbeit diese unterschiedliche Gewichtung nicht bemerkbar gemacht hat.

### 5.3 Informationsmatrix-Methode

Die *Entropie*  $S$  einer Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P(\mathbf{x})$  ist ein Maß für die Information über den Zustand  $\mathbf{x}$  eines Systems und ist definiert als [93]

$$S(P) = - \sum_k^{N^z} P_k \ln P_k, \quad (5.38)$$

wobei  $P_k$  die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten des  $k$ -ten von  $N^z$  möglichen Zuständen des Systems ist.

Wie im vorigen Abschnitt sei der Zustand  $\mathbf{x}^a$  als mittlerer atmosphärischer Zustand mit Kovarianzmatrix  $S^a$  als A-priori-Information gemäß einer *Gauß*-Verteilung gegeben. Wiederum werden die Messung  $\hat{\mathbf{y}}$  und die Lösung  $\hat{\mathbf{x}}$  nach ihrer Auswertung als Mittelwerte von *Gauß*-Verteilungen mit Kovarianzmatrizen  $S^y$  und  $\hat{S}$  angenommen. Der *Informationsgewinn*  $H$  aufgrund der Auswertung der Messung  $\hat{\mathbf{y}}$  kann dann ausgedrückt werden als Differenz der Entropien des Zustandes  $\mathbf{x}$  vor und nach der Messung und ist gegeben durch [87]

$$\begin{aligned} H &= S(P(\mathbf{x})) - S(P(\mathbf{x}|\mathbf{y})) \\ &= \frac{1}{2} \ln |S^a| - \frac{1}{2} \ln |\hat{S}| \\ &= \frac{1}{2} \ln |S^a \hat{S}^{-1}|. \end{aligned} \quad (5.39)$$

Es habe die Auswertung des Zustandes  $\mathbf{x}$  nach dem Optimal Estimation-Verfahren mit Hilfe der Messung  $\hat{\mathbf{y}}$  wie in Abschnitt 5.2 beschrieben nach der  $n$ -ten Iteration die Zwischenlösung  $\mathbf{x}_{n+1}$  ergeben. Wird die Lösungskovarianzmatrix  $\hat{S}_{n+1}$  aus Gleichung (5.33) in (5.39) eingesetzt, so ergibt sich

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2} \ln \left| S^a (S^{a-1} + K_n^T S^{y-1} K_n)^{-1} \right| \\ &= \frac{1}{2} \ln \left| E + S^a K_n^T S^{y-1} K_n \right|, \end{aligned} \quad (5.40)$$

wobei  $E$  die Einheitsmatrix des Zustandsraumes darstellt. Mit der Definition einer *Informationsmatrix* [93] entsprechend

$$W_n = S^a K_n^T S^{y-1} K_n \quad (5.41)$$

kann (5.40) geschrieben werden als

$$H = \frac{1}{2} \ln |E + W_n| . \quad (5.42)$$

Unter Einbeziehung elementarer Eigenschaften von Determinanten ist (5.42) äquivalent zu

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2} \ln \left( \prod_l^{N^e} (1 + \lambda_{n_l}) \right) \\ &= \frac{1}{2} \sum_l^{N^e} \ln (1 + \lambda_{n_l}) . \end{aligned} \quad (5.43)$$

Dabei sind die  $\lambda_{n_l}, l \in \{1, \dots, N^e\}$  die *Eigenwerte* der Informationsmatrix  $W_n$  für die  $n$ -te Iteration. Diese ergeben sich aus der Bestimmung der zugehörigen *Eigenvektoren*  $\psi_{n_l}, l \in \{1, \dots, N^e\}$ , für die gilt

$$W_n \psi_{n_l} = S^a K_n^T S^{y-1} K_n \psi_{n_l} = \lambda_{n_l} \psi_{n_l}, \quad l = 1, \dots, N^e . \quad (5.44)$$

Gleichung (5.43) sagt aus, dass ein Maß für den Informationsgewinn  $H$  der  $n$ -ten Iteration mit Hilfe der Eigenwerte  $\lambda_{n_l}$  der Informationsmatrix  $W_n$  ausgedrückt werden kann. Diejenigen Terme aus Gleichung (5.43) tragen zum Informationsgewinn bei, die Eigenwerte größer oder gleich 1 enthalten (siehe dazu auch [87]).

Man erhält dieses Ergebnis auch bei Betrachtung der transformierten Variablen

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{x}} &= S^{a-\frac{1}{2}} \mathbf{x} \quad \text{und} \\ \tilde{\mathbf{y}} &= S^{y-\frac{1}{2}} \mathbf{y} \end{aligned} \quad (5.45)$$

mit der Einheitsmatrix als jeweiliger Kovarianzmatrix (gleichbedeutend einer Standardisierung auf eine Normalverteilung) und der Gewichtsfunktionsmatrix

$$\tilde{K}_n = S^{y-\frac{1}{2}} K_n S^{a\frac{1}{2}} . \quad (5.46)$$

mit  $\tilde{K}_n^T \tilde{K}_n = W_n$ . Das bedeutet, diejenigen Eigenvektoren der Informationsmatrix, die Varianzen größer oder gleich 1 besitzen, variieren stärker als das Messrauschen.

Es seien  $N^p$  Eigenwerte mit  $\lambda_{n_l} \geq 1$  gegeben. Die entsprechenden Eigenvektoren  $\psi_{n_l}$ ,  $l \in \{1, \dots, N^p\}$  können dann dazu verwendet werden, die Zwischenlösung aus dem Optimal Estimation-Verfahren  $\mathbf{x}_{n+1}$  mit folgender Entwicklung zu approximieren:

$$\mathbf{x}_{n+1} = \mathbf{x}^a + \sum_l^{N^p} \beta_{n+1_l} \psi_{n_l}. \quad (5.47)$$

Ein Verfahren zur Bestimmung der *Eigenvektorkoeffizienten*  $\beta_{n+1_l}$ ,  $l \in \{1, \dots, N^p\}$  bedeutet dabei eine Alternative zum *Optimal Estimation*-Verfahren, die als *Informationsmatrix*-Methode bezeichnet wird [89]. Das Verfahren wurde am ife entwickelt und wird bei der Ableitung von Ozonprofilen aus GOME-Spektren bevorzugt. Bei diesem Verfahren werden nur unabhängige Parameter ausgewertet, deren Anzahl sich am Informationsgehalt der Messung orientiert.

Die Angabe eines Ausdrucks zur Bestimmung der Eigenvektorkoeffizienten erfordert die Einführung eines weiteren Vektorsystems  $\xi_{n_l}$ ,  $l \in \{1, \dots, N^p\}$ , definiert durch

$$\xi_{n_l} = \mathbf{K}_n^T \mathbf{S}^{y-1} \mathbf{K}_n \psi_{n_l}. \quad (5.48)$$

Die Vektoren  $\xi_{n_l}$  sind orthogonal zu den Eigenvektoren  $\psi_{n_l}$ , d.h.

$$\psi_{n_l}^T \xi_{n_k} = \delta_{l,k} v_{n_l}. \quad (5.49)$$

Dieser Zusammenhang wird im Anhang B.2 verdeutlicht. Eine Beziehung zur Bestimmung der Eigenvektorkoeffizienten  $\beta_{n+1_l}$ ,  $l = 1, \dots, N^p$  kann jetzt unter Verwendung der Orthogonalität aus (5.49) hergeleitet werden (siehe Anhang B). Es ergibt sich

$$\beta_{n+1_l} = \frac{\lambda_{n_l}}{v_{n_l} (1 + \lambda_{n_l})} \psi_{n_l}^T \mathbf{K}_n^T \mathbf{S}^{y-1} [\hat{\mathbf{y}} - \mathbf{y}_n + \mathbf{K}_n (\mathbf{x}_n - \mathbf{x}^a)]. \quad (5.50)$$

Die Iterationsvorschrift (5.50) in Verbindung mit (5.47) führt analog zu dem in Abschnitt 5.2 vorgestellten Verfahren nach Konvergenz zur Lösung  $\hat{\mathbf{x}}$ . Im Anhang B wird die Gleichung (5.50) der *Informationsmatrix*-Methode aus den Gleichungen der *Optimal Estimation*-Methode abgeleitet.

In den GOME-Messspektren liegen häufig Strukturen vor, die im Strahlungstransportmodell nicht berücksichtigt werden. Diese kommen zustande durch Diskrepanzen zwischen dem realen atmosphärischen Zustand und den Modellparametern, die nicht im Rahmen der Auswertung korrigiert werden, oder auch atmosphärischen und Instrumenteneigenschaften, die nicht ins Modell einfließen (Wolken,  $\text{NO}_\gamma$ -Emissionen, Kalibrationsfehler, usw.). Aus Sicht des Auswerteprogramms inkonsistente Daten führen beim *Optimal Estimation*-Verfahren zu Instabilitäten. Das liegt daran, dass die Anzahl der verwendeten Auswerteparameter, die bei diesem Verfahren zur Beschreibung des Ozonprofils notwendig sind, den Rang der Gewichtsfunktionenmatrix weit übersteigt (siehe Abschnitt 5.1).

Der entscheidende Vorteil der *Informationsmatrix*-Methode gegenüber der *Optimal Estimation*-Methode ist die Anpassung an den Informationsgehalt der Messung durch Reduzierung der Auswerteparameter. Dadurch bleibt das Verfahren auch bei fehlerhaften Spektren in der Regel stabil. Die nicht berücksichtigten spektralen Strukturen führen aber zu Fehlern im Auswerteresultat. Die Reduzierung der Anzahl von Auswerteparametern hat außerdem eine Reduzierung der Rechenzeit beim *Informationsmatrix*-Verfahren zur Folge. Unter idealen Bedingungen, d.h. bei im obigen Sinne unverschmutzten Spektren, erhält man mit beiden Verfahren nahezu gleiche Ergebnisse.

## 5.4 Konvergenzkriterium und $\chi^2$ -Test

Ein Kriterium zum Abbruch der Iteration bei Konvergenz liefert das fehlergewichtete Quadrat der Differenz der Zustandsvektoren oder der Modellspektren, entsprechend

$$\begin{aligned} d_x^2 &= (\mathbf{x}_n - \mathbf{x}_{n+1})^T \hat{\mathbf{S}}^{-1} (\mathbf{x}_n - \mathbf{x}_{n+1}) \ll N_P \quad \text{bzw.} \\ d_y^2 &= (\mathbf{y}_{n-1} - \mathbf{y}_n)^T \mathbf{S}^{y-1} (\mathbf{y}_{n-1} - \mathbf{y}_n) \ll M \quad , \end{aligned} \quad (5.51)$$

wobei  $N_P$  die Dimension des Zustandsvektors ist und  $M$  die Dimension der Spektren. Im Auswerteprogramm ist der Spektrenvergleich maßgeblich, wobei der durch Gleichung (5.51) ausgedrückte Wert vom Benutzer bestimmt werden kann.

Die Qualität des nach der Konvergenz erhaltenen Zustands wird mit Hilfe eines  $\chi^2$ -Anpassungstests ermittelt. Der  $\chi^2$ -Wert ist dabei definiert durch

$$\chi^2 = (\mathbf{y} - \mathbf{y}_{n+1})^T \mathbf{S}^d^{-1} (\mathbf{y} - \mathbf{y}_{n+1}) \approx m \quad , \quad (5.52)$$

wobei  $\mathbf{S}^d$  die Kovarianzmatrix der Differenz von Modellspektrum und Messspektrum darstellt, gegeben durch

$$\mathbf{S}^d = \mathbf{S}^y (\mathbf{S}^y + \mathbf{K}_{n+1} \mathbf{S}^a \mathbf{K}_{n+1}^T)^{-1} \mathbf{S}^y \quad . \quad (5.53)$$

Der  $\chi^2$ -Wert ist allgemein als ein Parameter definiert, der Auskunft über die Übereinstimmung von beobachteten Verteilungen und ihren theoretischen Erwartungswerten gibt. Zu gegebenen Wahrscheinlichkeits-Schwellwerten ( $\alpha$ -Quantilen) existieren zugehörige theoretische  $\chi^2$ -Werte, bei deren Überschreiten die Hypothese, es handele sich im vorliegenden Fall nicht um die erwartete Verteilung, angenommen wird. Bei Überschreitung des  $\chi^2$ -Wertes zum 95 %- $\alpha$ -Quantil wird die Hypothese, das beobachtete Phänomen verhalte sich wie nach der theoretischen Verteilung zu erwarten wäre (*Null-Hypothese*), mit 95 %-iger Wahrscheinlichkeit abgelehnt [59].

# Kapitel 6

## Fernerkundung atmosphärischer Ozonverteilungen

Die bisherigen theoretischen Betrachtungen der Auswerteverfahren (Kapitel 5) sind allgemein und können auf verschiedene Problemstellungen und Messverfahren angewandt werden. Dabei sind die *Messgeometrie*, die Eigenschaften des *Messobjekts* und die Verwendung von *A-priori-Information* entscheidende Faktoren, die die Grenzen des möglichen Informationsgewinns des Verfahrens bestimmen. In diesem Kapitel werden einige Aspekte und Fragestellungen diskutiert, die sich auf das in dieser Arbeit betrachtete Messverfahren beziehen. Hier wird insbesondere die Problematik bei der Messung troposphärischen Ozons beschrieben.

### 6.1 Beschreibung des *BUV*-Messsystems

Primäre Informationsquelle zur Bestimmung von Spurengaskonzentrationen aus *GOME*-Messspektren ist ein bekanntes Absorptionsverhalten des Spurengases und die bekannten Streueigenschaften der Atmosphäre, beides in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Das *GOME*-Instrument stellt ein großes Angebot spektraler Messergebnisse im *UVS*-Bereich zur Verfügung. Es ist daher für die Untersuchung des Informationsgehaltes spektral hochaufgelöster Messungen im Hinblick auf vertikale Ozonverteilungen prädestiniert (siehe auch Kapitel 4).

Die spektralen Messergebnisse bei  $M$  verschiedenen Wellenlängen ( $\lambda_i$ ) werden in Form eines  $M$ -dimensionalen Vektors  $\hat{y}$  beschrieben, dessen Elemente sich aus der jeweils gemessenen Sonnenirradianz  $I_i^{irr}$  und der von der Erdatmosphäre zurückgestreuten, gemessenen Strahlung  $I_i^{rad}$  am Oberrand der Atmosphäre ergeben:

$$\hat{y}_i = \ln I_i^{rad} - \ln I_i^{irr} + \ln \pi . \quad (6.1)$$

Für den Vektor  $\hat{y}$  wird im Folgenden die Bezeichnung *Messvektor* oder *Messgröße* verwendet, analog zum Messvektor der Auswerteverfahren aus Kapitel 5.

Die Beschreibung des untersuchten atmosphärischen Zustandes wird unter anderem durch die gewünschte Genauigkeit bestimmt, mit der das Auswertergebnis dargestellt werden soll. Die mathematisch präziseste Beschreibung des Zustandes ist durch eine kontinuierliche Funktion gegeben, mit der sich die Elemente des Messvektors als

$$y_i = \int_0^{\infty} K_{n_i}(z) [x(z) - x_n(z)] dz \quad (6.2)$$

darstellen lassen. Dabei ist die Linearisierung um den Linearisierungspunkt  $\mathbf{x}_n$  im unendlich dimensionalen Zustandsraum mit Hilfe der Gewichtsfunktion  $K_{n_i}(z)$  eingeflossen (siehe Abschnitt 5.2). Gleichung (6.2) ist ein Beispiel einer *Fredholm*-Integralgleichung erster Ordnung mit Kern  $K_{n_i}(z)$ . Die Inversion eines Systems von *Fredholm*-Integralgleichungen ist ein schlecht gestelltes Problem [87]. Zur Beschreibung des atmosphärischen Zustandes muss man sich auf einen Zustandsraum mit endlicher Dimension beschränken, da die numerische Realisation eine endliche Anzahl von Zustandselementen erfordert. Die Einbeziehung einer bereits vor der Messung bekannten Statistik über den atmosphärischen Zustand in Form von A-priori-Information ist erforderlich, um eine eindeutige Lösung zu erhalten.

### **BUV-Messgeometrie**

Bei der Messung eines *UVS*-Spektrums durch *GOME* ist die Messgeometrie fest gegeben<sup>1</sup>. Die Strahlenquelle (Sonne) und der Detektor (*GOME*) befinden sich auf der gleichen Seite des Messobjektes (Atmosphäre). Abbildung 6.1 stellt die Messanordnung schematisch dar (siehe auch Abbildung 3.1). Diese Anordnung kann nur unter der Voraussetzung ausreichend effektiver Streuung innerhalb der Atmosphäre Profilinformationen liefern. Ein reflektierender Untergrund ist dabei günstig für die Bestimmung des Ozongehalts besonders unterhalb des Ozonmaximums, da er das Signal-zu-Rausch-Verhältnis von Strahlung aus diesem Bereich erhöht.

### **Prinzip der Ozonprofilerkennung**

Im *UVS*-Bereich des Spektrums spielt Ozon als Absorber die einflussreichste Rolle. Die Absorption der Ozonmoleküle variiert im Bereich der *Hartley-Huggins*-Banden (ca. 250 nm bis 340 nm) um mehrere Größenordnungen. Auch aufgrund der Absorption im Bereich der *Chappuis*-Banden (ca. 410 nm bis 600 nm) können Ozoneinflüsse auf die Strahlung detektiert werden. Intensitätsmessungen an Spektralpunkten, an denen sich das Absorptionsverhalten von Ozon unterscheidet, liefern Informationen über die vertikale Verteilung des Ozons. Das liegt, wie

<sup>1</sup>Hier einmal abgesehen von der Abtastung der Atmosphäre durch *GOME* (siehe Kapitel 4).



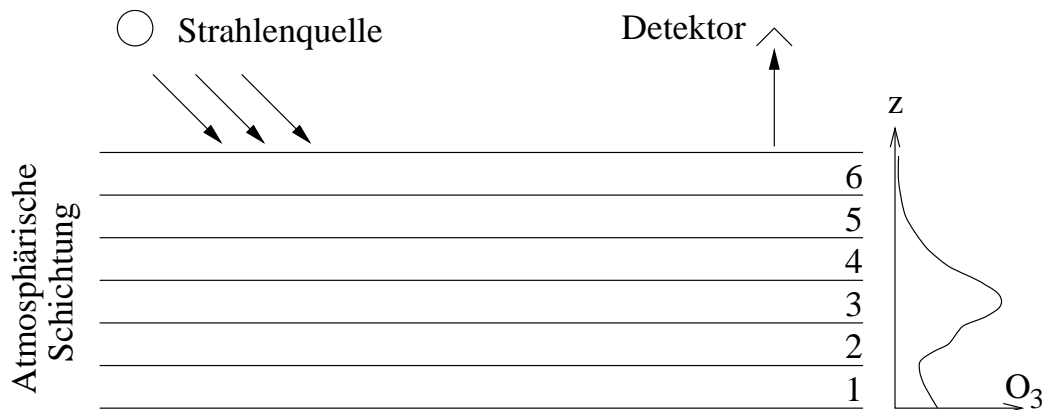


Abbildung 6.1: Messgeometrie beim BUV-Verfahren. Als Beispiel wurde die Atmosphäre in sechs Schichten eingeteilt. Rechts ist schematisch eine typische Ozondichteverteilung dargestellt.

bereits in Abschnitt 2.3 erwähnt, daran, dass schwach absorbierte Strahlung in tiefere Atmosphärenschichten vordringen kann, als Strahlung, die einer stärkeren Absorption unterliegt. Voraussetzung zur Messung dieser Strahlung ist der Einfluss der *Rayleigh*-Streuung, der mit zunehmender Wellenlänge stark abnimmt. Durch ihre  $\lambda^{-4}$ -Abhängigkeit beeinflusst die *Rayleigh*-Streuung die Eindringtiefe der Strahlung in die Atmosphäre in ähnlicher Weise, wie die Absorption im Bereich der *Hartley-Huggins*-Banden des Ozon, führt aber im Gegensatz zu dieser zu einer Verstärkung der Strahlungsintensität, die am Oberand der Atmosphäre gemessen wird. Dieses Zusammenspiel von Absorption und Streuung führt zu dem bereits in Abschnitt 2.3 beschriebenen atmosphärischen Rückstreuungsspektrum.

Ohne die Rückstreueigenschaften der Atmosphäre würde an ihrem Oberrand keine Strahlung unterhalb etwa 310 nm gemessen werden, da diese durch Ozonmoleküle vollständig absorbiert werden würde. Es würden daher praktisch keine Informationen über das Ozonprofil in den Messungen vorhanden sein. An dieser Stelle sei erwähnt, dass aus dem gleichen Grund bodengestützte *UVS*-Messungen nur bedingt Ozonprofilinformationen enthalten, da sie in der Regel<sup>2</sup> keine Strahlung messen, die zum überwiegenden Teil oberhalb des Ozonmaximums oder auch überwiegend darunter durch Absorption abgeschwächt wurde. Die Strahlung muss immer die gesamte Atmosphäre durchdringen. Nur durch Messungen am Oberrand der Atmosphäre können die Ozonabsorptions- und *Rayleigh*-Streueigenschaften für die Bestimmung von Ozonprofilen optimal genutzt werden. Die Detektierung von Ozon unterhalb des Ozonmaximums ist dabei, wie sich zeigen wird, problematisch.

<sup>2</sup>Eine Ausnahme bildet die bereits im ersten Kapitel erwähnte *Umkehrmethode* [35].

## 6.2 Gewichtsfunktionen

Die Gewichtsfunktionen beschreiben die Reaktion der Messgröße auf Änderungen des zugehörigen Auswerteparameters. Die Ozonabsorptions- und *Rayleigh*-Streueigenschaften beeinflussen in prägender Weise das Aussehen der Gewichtsfunktionen<sup>3</sup> des Ozons im Bereich der *Hartley-Huggins*-Banden. Wird die am Oberrand der Atmosphäre gemessene Strahlung betrachtet, so verlagern sich ausgehend von 255 nm (maximale Ozonabsorption, siehe Abbildung 2.3) die Minima der Ozongewichtsfunktionen<sup>4</sup> in niedrigere Höhen. Die Minima der Ozongewichtsfunktionen liegen dort, wo die Verminderung der am Oberrand der Atmosphäre gemessenen Strahlung aufgrund von Ozonabsorption maximal ist. Eine gleichmäßige Verteilung der Minima schmaler Gewichtsfunktionen über den gesamten Höhenbereich der Atmosphäre wäre zur Auswertung von Ozonprofilen mit gleichmäßig guter vertikaler Auflösung wünschenswert.

### Abhängigkeit vom Profil

Eine gleichmäßige Verteilung der Ozongewichtsfunktionsminima wäre näherungsweise gegeben, wenn Ozon konstant über die Höhe verteilt wäre. Dann könnten aus *BUV*-Spektralmessungen maximale Information über die Ozonvertikalverteilung gewonnen werden. Allerdings besteht in diesem Fall daran wenig Interesse. Je stärker ein Konzentrationsmaximum von Ozon ausgebildet ist, desto eher steigt auch der Informationsbedarf über die Vertikalverteilung. Andererseits ist es zunehmend schwerer, unterhalb dieses Maximums höhenaufgelöste Informationen zu erhalten. Gemessene Strahlung, die von unterhalb einer Schicht maximaler Ozonkonzentration gekommen ist, ist in der Regel in dieser Schicht maximal absorbiert worden<sup>5</sup>. Zudem hat Strahlung, die im *BUV*-Verfahren gemessen wird, jede oberhalb der Streuhöhe liegende Schicht zweimal durchdrungen. Es ist also kein Gewichtsfunktionsminimum unterhalb des Konzentrationsmaximums gegeben und damit keine schwerpunktmäßige Zuordnung einer Messung zur dortigen Konzentration. In der Methodik des hier verwendeten Auswerteverfahrens ist die Schätzung des Gesamtzongehaltes unterhalb des Maximums durch den Vergleich des Gehaltes oberhalb mit der Gesamtsäule impliziert. Dabei findet, wie im Folgenden gezeigt wird, eine starke Gewichtung des troposphärischen Ozons statt.

### Abhängigkeit von weiteren Parametern

Neben Ozon selbst haben weitere höhenabhängige Parameter Einfluss auf die Ozongewichtsfunktionen. Hierzu gehören das Temperaturprofil und die *Rayleigh*-Streuung. Die atmosphärische Temperatur variiert stark mit der Höhe. Außerdem

<sup>3</sup>Eine allgemeine Einführung der Gewichtsfunktionen findet sich in Kapitel 5.1.

<sup>4</sup>Hierbei sind Gewichtsfunktionen relativer Parameter gemeint, wie weiter unten erklärt wird.

<sup>5</sup>Eine Ausnahme dieser Regel wird weiter unten beschrieben.

bestimmt die Temperatur eines Luftvolumens die Absorptionseigenschaften des in ihm enthaltenen Ozons im Bereich der *Huggins*-Banden. Weiterhin sind die aufgrund von *Mehrfachstreuung* bei verschiedenen Wellenlängen unterschiedlich langen Strahlungswege besonders durch die unteren Atmosphärenschichten in Zusammenhang mit der Ozonprofilauswertung von Interesse, denn mit zunehmendem Strahlungsweg durch eine Atmosphärenschicht steigt die Ozonabsorption in dieser Schicht an.

## Interpretation

Bei der Auswertung der Ozonprofile liefern lokale Gewichtsfunktionsminima je nach Ausprägung der vertikalen Struktur mehr oder weniger Informationen, da sie bezogen auf eine Höhe die Absorption bei der zugehörigen Wellenlänge entsprechend stärker bzw. schwächer wichten. Ist hier von Gewichtsfunktionsminima die Rede, so sind in dieser Arbeit Minima von Gewichtsfunktionen für Auswerteparameter gemeint, die in Größen relativ zum A-priori-Profil angegeben sind (relative Gewichtsfunktionen).

Allgemein hängt die Form der Gewichtsfunktionen von der gewählten Einheit ab, in der der betrachtete Parameter ausgedrückt wird. Abbildung 6.2 stellt als Beispiel Ozongewichtsfunktionen im Bereich zwischen 250 nm und 680 nm dar, normiert auf das Maximum ihres Betrages. Diese und die im Folgenden dargestellten Funktionen wurden für ein April-Szenario mittlerer Breite bei  $61^\circ$  SZW berechnet. Die unten angeführten Aussagen lassen sich in qualitativer Hinsicht und unter durchschnittlichen Bedingungen auf die meisten Szenarien mittlerer Breiten anwenden.

Die Einheit der zu Abbildung 6.2 gehörigen Auswerteparameter ist in diesem Beispiel die absolute Ozonteilchenzahldichte. Aufgetragen ist also die Verminderung der Messgröße (relativ zur maximalen Änderung), wenn sich die Ozonteilchendichte in einer bestimmten Schicht um ein Molekül  $[\text{km}^{-1} \text{cm}^{-2}]$  erhöht. Für Wellenlängen kürzer als etwa 315 nm nimmt diese Änderung zum Boden hin

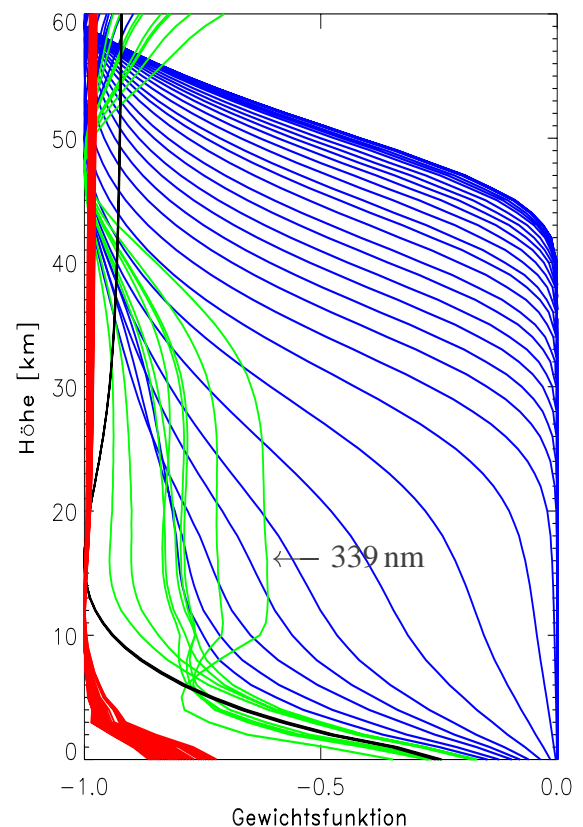


Abbildung 6.2: Normierte Gewichtsfunktionen von Ozon für Wellenlängen von 250 nm bis 680 nm und für absolute Änderungen der Teilchendichte (250-315 nm: blau, 315 nm-339 nm: grün, 365.37 nm-370 nm: schwarz, 550-680 nm: rot).

kontinuierlich ab (blaue Kurven in Abbildung 6.2). Für Gewichtsfunktionen ab 315 nm (grüne Kurven) taucht bei etwa 47 km Höhe ein lokales Minimum auf. Aufgrund der zunehmenden Temperaturabhängigkeit in diesem Spektralbereich bildet sich das in dieser Höhe liegende stratosphärische Temperaturmaximum in den Gewichtsfunktionen ab. Außerdem entsteht unterhalb 30 km durch den Einfluss von Mehrfachstreuung ein lokales Minimum. Ein grosser Anteil der Strahlung durchdringt absorbierende Schichten mehrfach, da bei den zugehörigen Wellenlängen die *Rayleigh*-Streueigenschaften der durchdrungenen Luft noch relevant sind und sich mit nach unten zunehmendem Druck verstärken. Der Wert des lokalen Mehrfachstreuminimums nimmt zu 339 nm hin gegenüber dem absoluten Minimum zu (der Betrag fällt ab). Unterhalb etwa 10 km bildet sich eine weitere Minimumstruktur heraus. Betrachtet man die Ozonabsorptionsquerschnitte (siehe Abbildung 2.4), so liegt die Gewichtsfunktion für 339 nm zwischen zwei Absorptionsmaxima, ein Bereich, in dem die Temperaturabhängigkeit der *Huggins*-Banden besonders ausgeprägt ist. Man erkennt deutlich die lokale Verminderung der Messgröße im Bereich der Troposphäre. Sie rührt von der nach unten zunehmenden Temperatur und damit zunehmenden Ozonabsorption her. Für Wellenlängen größer als 365,37 nm wird im Strahlungstransportmodell GOMETRAN die Temperaturabhängigkeit vernachlässigt, da der Einfluss auf die Strahlung gering ist. Die Gewichtsfunktionen sind in Abbildung 6.2 schwarz eingezeichnet. Sowohl in 47 km Höhe als auch in der Troposphäre verschwinden die lokalen Minima.

Die in Abbildung 6.2 rot dargestellten Gewichtsfunktionen gehören zu den schwach absorbierenden *Chappuis*-Banden. Der *Rayleigh*-Streuanteil ist hier vernachlässigbar. Nahezu die gesamte Atmosphäre ist gleichmäßig von dieser Strahlung erfüllt. Die Gewichtsfunktionen sind fast über die gesamte betrachtete Höhe konstant.

Werden relative Änderungen der Ozonteilchendichte in Einheiten des A-priori-Profiles untersucht, so beschreiben die zugehörigen Gewichtsfunktionen die Änderung der Messgröße (6.1) bei Erhöhung der Ozonkonzentration um das A-priori-Profil. Dies ist gleichbedeutend mit der gesamten Strahlungsabschwächung durch Ozonabsorption bei Vorliegen des A-priori-Profiles. Diese Gewichtsfunktionen sind in Abbildung 6.3 für das oben genannte Szenario dargestellt. Ihre Minima liegen an Orten derjenigen Konzentration mit dem größten Einfluss auf die Verminderung der Messgröße. Die Lage dieser Orte ist aus der rechten Darstellung von Abbildung 6.3 ersichtlich. Profilverteilungen sind für diese Orte in den zugehörigen Messungen maximal. Eine gleichmäßige Verteilung der Minima zeigt sich im Höhenbereich zwischen 48 km und 20 km. Die unteren Gewichtsfunktionsminima stauen sich bei 20 km Höhe. Diese Position wird im Wesentlichen durch die Lage des Ozonkonzentrationsmaximums bestimmt. Prinzipiell kann sich durch den Einfluss der Mehrfachstreuung und durch die Ozonabsorptionsverstärkung bei erhöhten troposphärischen Temperaturen das Minimum einzelner Gewichtsfunktionen oberhalb 340 nm auch in die Troposphäre verlagern.

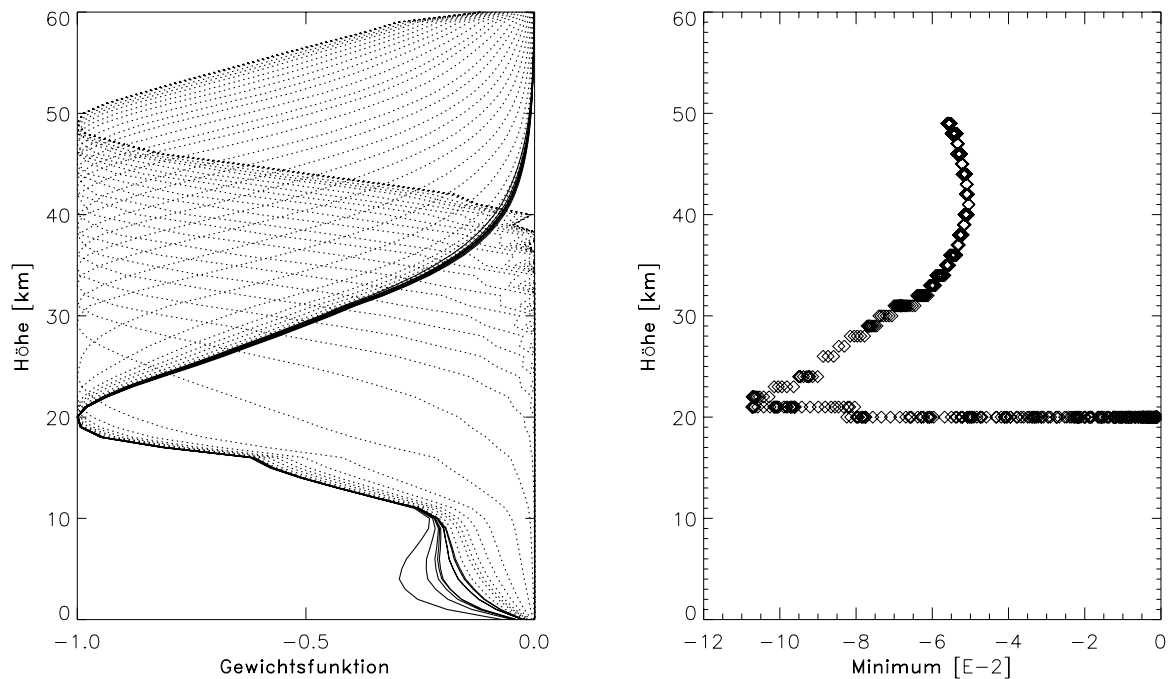
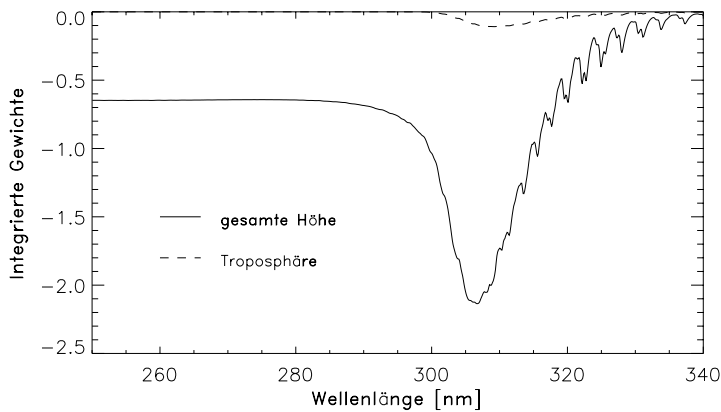


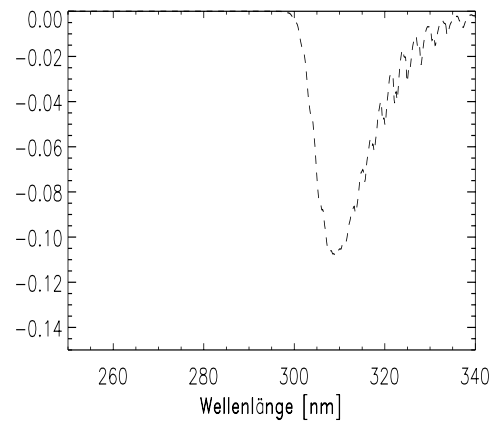
Abbildung 6.3: Links: Normierte Gewichtsfunktionen von Ozon für den Wellenlängenbereich von 250 nm bis 340 nm für relative Änderungen der Teilchendichte (250-315 nm: gepunktet, 315-340 nm: durchgezogen). Die rechte Abbildung zeigt die Lage der Minima.

Im Vergleich hierzu zeigen Ozongewichtsfunktionen des *SBUV*-Verfahrens innerhalb des troposphärischen Bereichs (abgesehen von den Intervallrändern) keine lokalen Minima [86]. Die Temperaturabhängigkeit der Ozonabsorptionsquerschnitte ist kaum nutzbar, da sich die *SBUV*-Messpunkte oberhalb 315 nm an den Absorptionsmaxima orientieren (317,5 nm, 331,2 nm und 339,8 nm).

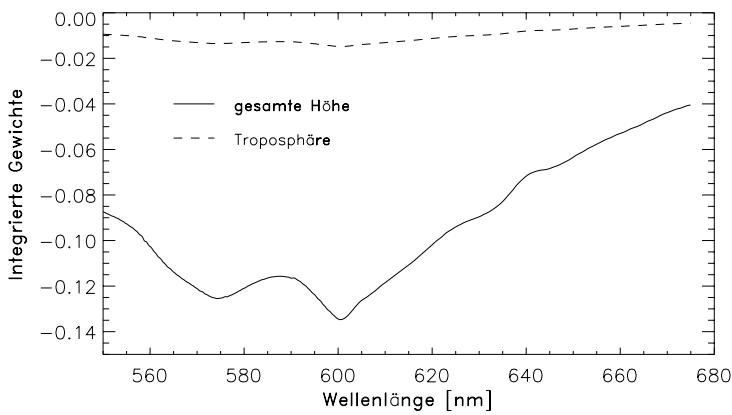
Zur besseren Übersicht wurden die obigen Gewichtsfunktionen normiert dargestellt, da sich ihre Maximalbeträge abhängig von der Wellenlänge (entsprechend der *Rayleigh*-Streuung und den Absorptionsquerschnitten) stark unterscheiden. Um den Effekt des gesamten Ozonprofils auf die Messstrahlung zu veranschaulichen, werden in Abbildung 6.4 über die Höhe integrierte Gewichtsfunktionen in Abhängigkeit von der Wellenlänge gezeigt (*Gewichtsfunktionsspektrum*). Da die Gewichtsfunktionen für relative Auswerteparameter (s.o.) angeben, wie sich der gesamte Ozongehalt einer betrachteten Schicht auf die Messgröße auswirkt, zeigt beispielsweise das Integral über die gesamte betrachtete Atmosphärenhöhe den Effekt der gesamten Ozonsäule an; das Integral über den Bereich der Troposphäre gibt analog Auskunft über den Einfluss troposphärischen Ozons. Die Beiträge des Gesamt Ozons (Integration von 0 km bis 60 km) und des troposphäri-



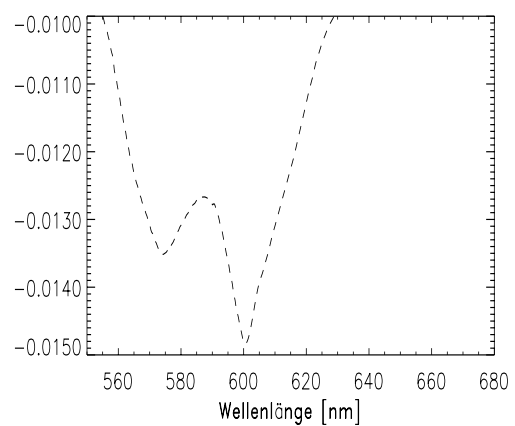
(a) Hartley-Huggins-Bereich



(b) Nur troposphärische Beiträge



(c) Chappuis-Bereich



(d) Nur troposphärische Beiträge

Abbildung 6.4: Über die Höhenbereich 0-60 km sowie 0-10 km integrierte Gewichtsfunktionen (integrierte Gewichte) für relative Auswerteparameter. Sie sind ein Maß für den Beitrag des troposphärischen und gesamten Ozons zur Verminderung der Messgröße durch Absorption.

schen Ozons (Integration von 0 km bis 10 km) zur Verminderung der Messgröße sind in Abbildung 6.4 separat dargestellt.

Es zeigt sich, dass der Einfluss der troposphärischen Ozonkonzentration ab etwa 300 nm stark zunimmt. Das Hauptgewicht zur Auswertung troposphärischer Ozonkonzentrationen (unterhalb 10 km) beruht bei dem betrachteten Szenario auf Messungen<sup>6</sup> bei 305-310 nm. Seine Ausprägung hängt von der Amplitude des Ozonmaximums gegenüber dem troposphärischen Ozon ab, aber auch vom SZW. Je größer der SZW ist, desto weniger UV-Strahlung dringt in die Troposphäre, da die Strahlenwege durch die Schicht maximaler Ozonkonzentration zunehmen. Die Ozonabsorption bei Wellenlängen größer als 320-330 nm verliert schnell an

<sup>6</sup>Die Einbeziehung der Messfehler in die Gewichtung wird an dieser Stelle nicht betrachtet.

Einfluss auf die Messungen im Vergleich zu kürzeren Wellenlängen. Der Effekt sowohl des gesamten als auch des troposphärischen Ozons auf Messungen im Bereich des Maximums der *Chappuis*-Banden ist um den Faktor 5 bis 10 geringer als im *UV*-Bereich. Dabei muss beachtet werden, dass die Einflüsse vieler Messungen bei verschiedenen Wellenlängen und mit Gewichtsfunktionen ähnlicher Form sich summieren.

## 6.3 Verwendung von A-priori-Wissen

Eine wesentliche Voraussetzung des hier beschriebenen Messverfahrens ist das Vorhandensein von *A-priori-Wissen*. Der Ausdruck *A-priori-Wissen* bedeutet in diesem Zusammenhang „Wissen über einen atmosphärischen Zustand bevor dieser durch eine Messung verifiziert wird“. „Verifizierung einer Größe“ bedeutet dabei, den vorhandenen Informationsgehalt über diese Größe zu vermehren. Bei der Bestimmung einer Größe bedeutet das Vernachlässigen von *A-priori-Wissen* über diese Größe grundsätzlich, sich um vorhandene Information nicht zu kümmern. Das hier beschriebene Verfahren kann sich diesen „Luxus“ leider nicht leisten. Die Einbeziehung wie auch immer quantifizierten Vorwissens zur Regularisierung des schlecht gestellten Problems ist für die Auswertung unverzichtbar. „*The only way of solving the problem is by making use of some kind of extra a priori information. (The alternativ is to find a different problem to solve.)*“ [84].

Bei dem hier beschriebenen Messverfahren wurde versucht, *A-priori-Wissen* in Form eines geeigneten statistischen Datensatzes einfließen zu lassen, der hier als *A-priori-Information* bezeichnet wird. Dieser Datensatz stellt einen Ansatz dar, das vorhandene Wissen über den untersuchten atmosphärischen Zustand geeignet zu quantifizieren.

Die Art der Quantifizierung von *A-priori-Wissen* bestimmt in hohem Maße die Qualität der Auswertung. Je mehr sich die verwendete *A-priori-Information* an der Gesamtheit des vorhandenen *A-priori-Wissens* über den Zustand des Interesses orientiert, desto besser. Man kann zum Beispiel alle oder zumindest eine Vielzahl unter gleichen zeitlichen und örtlichen Rahmenbedingungen (Jahreszeit, Breitengrad) in der Vergangenheit durchgeführten atmosphärischen Messungen statistisch auswerten, wozu auch die Quantifizierung der Rahmenbedingungen gehört. Die Zusammenstellung und Verwendung eines solchen Datensatzes wäre zur Qualitätsverbesserung globaler Satellitendaten sicher sinnvoll, ist aber nicht Bestandteil dieser Arbeit.

Bei dem in dieser Arbeit vorgestellten Auswerteverfahren wird die Klimatologie des atmosphärischen 2-dimensionalen Modells des *MPI*-Mainz [11] verwendet, die auch in die offizielle Prozessierung der operationellen *GOME*-Datenprodukte eingeht. Der *MPI*-Datensatz wird als Grundlage für die Mittelwerte der *A-priori-Information* verwendet. Die Mittelwerte wurden sowohl jahreszeit- als auch breitengradabhängig modelliert [11]. Andere vorhandene Datensätze bieten

möglicherweise sinnvolle Alternativen zu der hier verwendeten Klimatologie. Im Zusammenhang mit der Ozonprofilauswertung laufen hierzu bereits Untersuchungen am *ife*.

Die Konstruktion der A-priori-Kovarianzmatrix als zweitem Teil der A-priori-Information erfolgte unter der Annahme, dass die in der Realität gegebene Statistik der Ozonprofile sich mit Hilfe einer *Gauß*-Verteilung mit den Modellprofilen als Erwartungswert beschreiben lässt (näheres dazu in Abschnitt 8.3).



# Kapitel 7

## Ableitung troposphärischen Ozons

Nach der bisherigen Beschreibung der Gewichtsfunktionen bezieht sich die Information, die jede Messung über den Ozongehalt einer Schicht maximal liefern kann, scheinbar nicht auf das Gebiet unterhalb 20 km Höhe, insbesondere nicht auf die Troposphäre. Da die Ozonabsorptionsquerschnitte im Spektralbereich der *Huggins*-Banden für verschiedene Temperaturen variieren, folgt eine merkbare Temperaturabhängigkeit der Strahlung am Oberrand der Atmosphäre in diesem Spektralbereich. Die Ausnutzung dieser Temperaturabhängigkeit zur Auswertung von *UVS*-Spektren hinsichtlich von Ozongehalten insbesondere der Troposphäre ist durch Chance und Burrows (1997) [22] angeregt worden.

In diesem Kapitel wird gezeigt, dass sich das absolute Minimum der Ozongewichtsfunktionen bei ausreichend kleinem Ozonabsorptionsquerschnitt unter Umständen, begünstigt durch Mehrfachstreuung und hohe troposphärische Temperaturen, in die Troposphäre verlagert. Es wird untersucht, ob diese Erscheinung für die Auswertung des troposphärischen Ozons mit *GOME*-Messungen genutzt werden kann.

### 7.1 Troposphärische Gewichtsfunktionen

Auch bei verstärkter Absorption in einer troposphärischen Schicht durch Mehrfachstreuung und höhere Temperaturen haben troposphärische Ozonkonzentrationen in der Regel nur relativ wenig Einfluss auf die Messungen. Entsprechend sind die Auswerteresultate von den Ergebnissen oberhalb etwa 20 km Höhe abhängig. Eine Separierung troposphärischer und stratosphärischer Ozoninformationen erscheint zunächst kaum möglich, da das Maximum der Ozonkonzentration in der Stratosphäre liegt.

Auch wenn der Anteil der Mehrfachstreustrahlung sowie der durch troposphärische Temperaturgradienten hervorgerufene Anteil an der gemessenen atmosphärischen Radianz bei Betrachtung der Gewichtsfunktionen gering ist, bleibt zu untersuchen wie sich die Berücksichtigung beider Effekte in Verbindung mit genauen Messungen auf die Ozonprofilauswertung auswirkt.

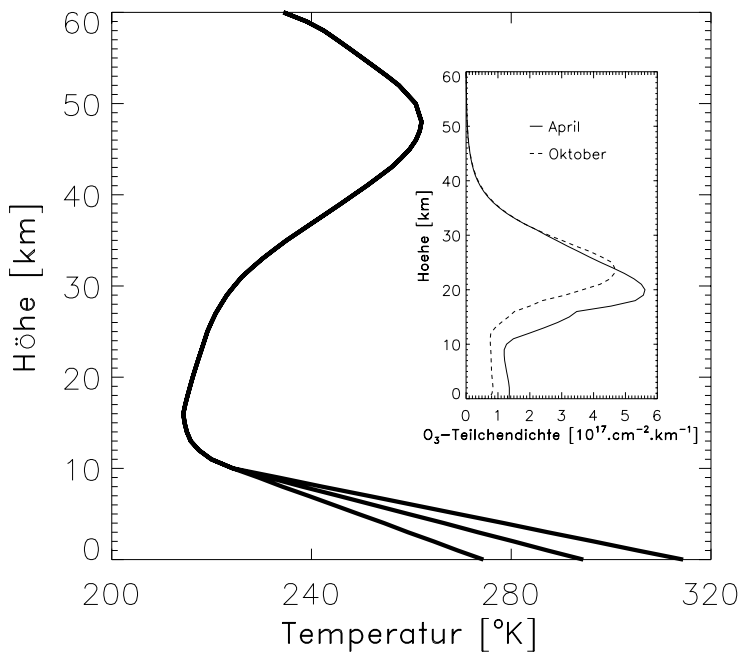


Abbildung 7.1: Temperaturszenario für die Untersuchung der Auswirkung einer warmen Troposphäre auf die Ozongewichtsfunktionen. Kleines Bild: Ozonprofile der betrachteten April- und Oktoberszenarios.

Dazu wird nochmal auf den Verlauf der Absorptionsquerschnitte des Ozons in Abbildung 2.4 hingewiesen. Die logarithmische Darstellung betont mit zunehmender Wellenlänge eine Strukturvertiefung, das heißt, die relative Änderung der Absorptionsquerschnitte nimmt zu. Gleiches gilt auch für den Einfluss der Temperatur, denn zu großen Wellenlängen hin kommen die Erhöhungen der Absorptionsquerschnitte aufgrund von Temperaturerhöhungen immer mehr in den Bereich der Absorptionsquerschnitte selbst. Dies kann, besonders in Fällen, in denen die bodennahe Temperatur sehr viel höher ist als die maximale Temperatur der Stratosphäre, zu einem absoluten troposphärischen Gewichtsfunktionsminimum führen.

Um zu untersuchen, in welchen Fällen ein solcher Verlauf eintritt, wurden Gewichtsfunktionen für April- und Oktoberszenarios mittlerer geographischer Breiten der *MPI*-Klimatologie [11] bei vier verschiedenen *SZW* berechnet. Die Temperaturprofile wurden im Bereich der Troposphäre wie in Abbildung 7.1 dargestellt vorbereitet. Sie sind oberhalb einer Höhe von 10 km identisch und weisen unterhalb drei unterschiedliche Verläufe mit niedriger (etwa 0 °C), moderater (etwa 20 °C) und hoher Bodentemperatur (etwa 40 °C) auf. Im Folgenden wird anhand eines der betrachteten Fälle das Aussehen der Gewichtsfunktionen illustriert. Von dieser Darstellung qualitativ abweichende Ergebnisse werden an entsprechender Stelle beschrieben.

Wie im vorigen Kapitel ist auch bei diesem Beispiel das Aprilszenario bei 61° *SZW* Grundlage der Berechnungen. Abbildung 7.2 zeigt integrierte Gewichtsfunktionen (siehe Abschnitt 6.2) im Spektralbereich von 355-365 nm für ein synthetisches Szenario mit einer Temperatur von 40 °C am Boden. Troposphärische Anteile sind denen der gesamten Atmosphäre gegenübergestellt. Letztere weisen deutliche Strukturen aufgrund der *Huggins*-Banden auf. Die hohe Temperatur der Troposphäre bewirkt in deren Gewichtsfunktionsanteil (durchgezogene Linie) eine Abschwächung der Struktur aufgrund der Absorptionserhöhung zwischen den Maxima der Absorptionsquerschnitte. Diese

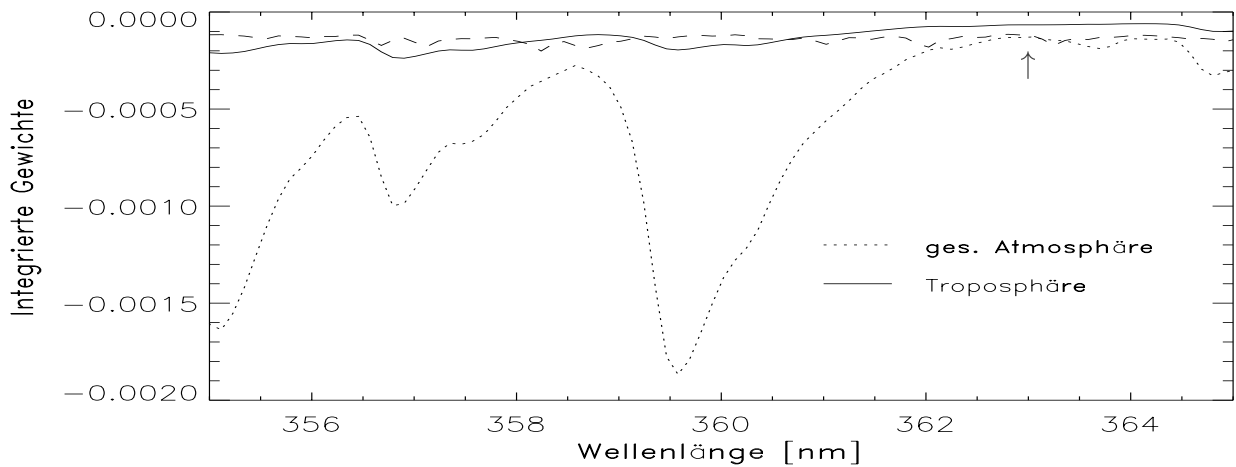


Abbildung 7.2: Wie Abbildung 6.4 für eine warme Troposphäre ( $40^{\circ}\text{C}$  am Boden). Die theoretische GOME-Nachweisgrenze, in deren Verlauf sich dominante Strukturen abzeichnen (z.B.  $\text{NO}_2$ ), ist ebenfalls aufgetragen (gestrichelt).

Absorptionserhöhung wiederum führt zu einem größeren Verhältnis vom troposphärischen zum gesamtatmosphärischen Anteil. Das Verhältnis des troposphärischen zum stratosphärischen Anteil ist für die Modellrechnungen bei etwa 363 nm am größten (Abbildung 7.2, Pfeil). Dies wurde bei allen betrachteten Szenarien beobachtet.

Abbildung 7.4 stellt den Effekt der troposphärischen Erwärmung auf die Gewichtsfunktionen dar. Für Wellenlängen größer als etwa 315 nm vergrößert sich der Betrag der Gewichtsfunktion, d.h. durch die Erwärmung der Troposphäre vermindert sich in diesem Spektralbereich die Radianz. Bei 363 nm bewirkt die Erhöhung der Temperatur am Boden von  $0^{\circ}\text{C}$  auf  $40^{\circ}\text{C}$  etwa eine Verdoppelung der troposphärischen Gewichtsfunktionsanteile.

Abbildung 7.3 zeigt, dass für die zugehörige Gewichtsfunktion ein absolutes Minimum in der Troposphäre auftaucht. Zum Bereich oberhalb 340 nm gehörende Gewichtsfunktionen sind rot abgebildet. Zu großen Wellenlängen hin im Bereich der Huggins-Banden verstärkt sich aufgrund der Temperaturabhängigkeit das lokale Minimum der Troposphäre

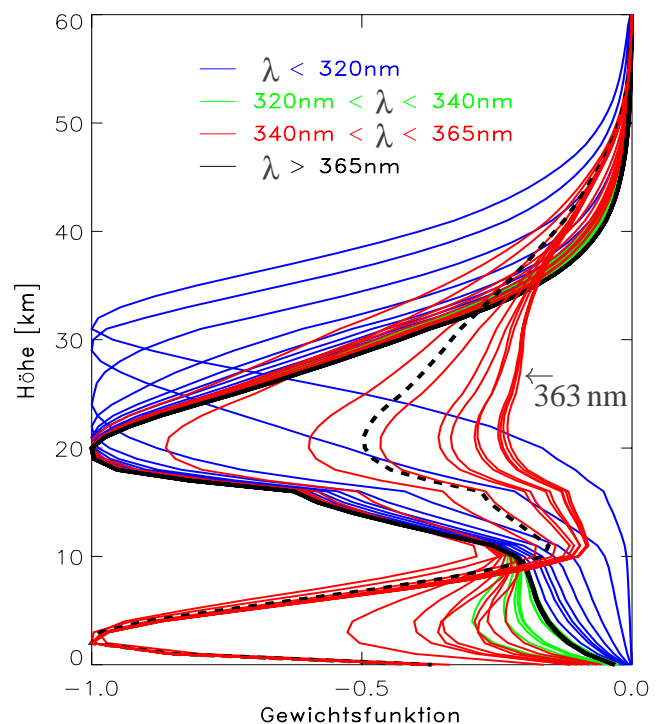


Abbildung 7.3: Wie Abbildung 6.3 (300-315 nm: blau, 315-339 nm: grün, 340-365 nm: rot,  $>365$  nm: schwarz). Gestrichelte Linie: siehe Text.

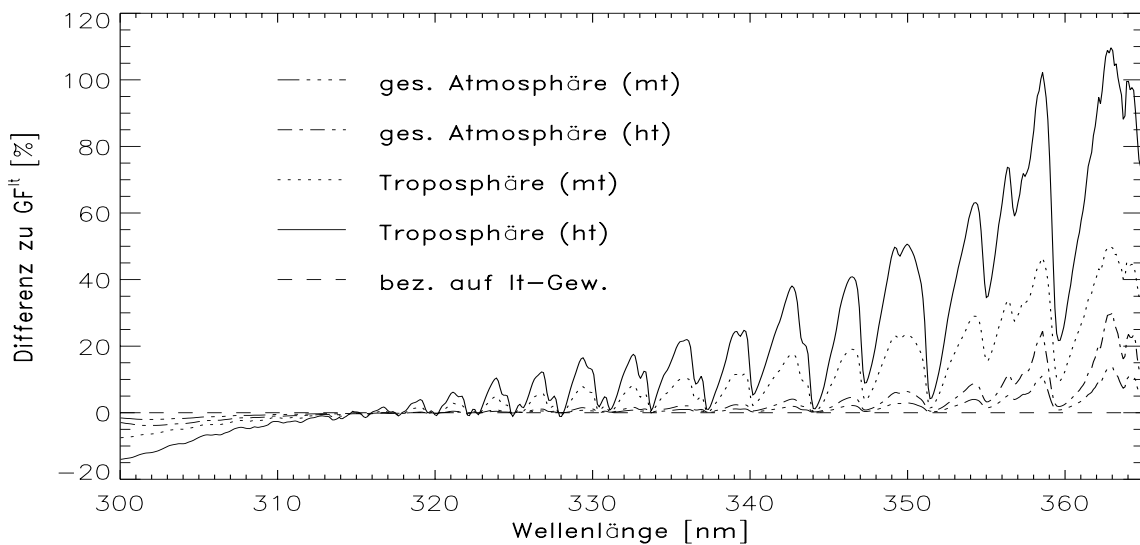


Abbildung 7.4: *Relative Änderungen der Gewichtsfunktionen aufgrund troposphärischer Erwärmung. lt: 0° C Bodentemperatur; mt: 20° C Bodentemperatur; ht: 40° C Bodentemperatur.*

deutlich gegenüber dem der Stratosphäre und wird schließlich kleiner. Die zu 363 nm gehörige Gewichtsfunktion hat ein ausgeprägtes Minimum in 2 km Höhe. Bei dieser Betrachtung normierter Ozongewichtsfunktionen muss bedacht werden, dass die Beträge der Absorptionsquerschnitte zum längerwelligen Spektralbereich stark abnehmen. Die Temperaturabhängigkeit wird ab etwa 365 nm nicht mehr in den Modellrechnungen berücksichtigt, da der Einfluss auf die Strahlung bereits vernachlässigbar ist. Die zugehörigen Gewichtsfunktionen sind in Abbildung 7.3 schwarz dargestellt. Dabei zeigt sich, dass ohne Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit das troposphärische Gewichtsfunktionsminimum verschwindet.

Die beschriebene höhenabhängige Form der Ozongewichtsfunktion kann dann der Auswertung troposphärischen Ozons dienen, wenn sich die zugehörigen spektralen Signale vom Messrauschen im betrachteten Spektralbereich abheben. Die Abbildung der Signaländerungen in der Messgröße aufgrund von Gesamt Ozon bzw. troposphärischem Ozon ist durch die integrierten Gewichte gegeben, wie sie in Abbildung 7.2 dargestellt sind. Sie können direkt mit der *theoretischen Nachweisgrenze* für Absorption, wie sie sich für das GOME-Spektrometers ergibt, verglichen werden. Diese *theoretische Nachweisgrenze* bestimmt, welche Absorptionen das Messverfahren idealerweise noch auflösen kann. Sie entspricht einer Standardabweichung und definiert somit einen Bereich im Raum der Änderungen der Messgröße  $y$ , dessen untere Grenze in Abbildung 7.2 dargestellt ist

(gestrichelte Linie<sup>1</sup>). Die Abschätzung der theoretischen Nachweisgrenze, wie sie für dieses Beispiel vorgenommen wird, ist in Anhang G beschrieben.

Der Vergleich der Änderung der Messgröße aufgrund troposphärischen Ozons mit der theoretischen Nachweisgrenze macht deutlich, dass bei Wellenlängen größer als etwa 358 nm die troposphärischen Merkmale überwiegend innerhalb des Bereiches liegen, der durch die theoretische Nachweisgrenze definiert ist. Dies gilt insbesondere dort, wo die Temperaturabhängigkeit stark ist (Minima der Absorptionsquerschnitte, geringe Strahlungsänderung). Die spektralen Merkmale in Zusammenhang mit den troposphärischen Gewichtsfunktionsminima aus Abbildung 7.3 können für Einzelmessungen also nicht aufgelöst werden.

Wird die Summe von Messungen mit ähnlichen Gewichtsfunktionen bei einem Vergleich mit der theoretischen Nachweisgrenze betrachtet, so ergibt sich ein anderes Bild. Messungen mit ähnlichen Gewichtsfunktionen tragen gemeinsam zum Informationsgewinn über etwa gleiche Ozonparameter bei. Speziell werden hier Gewichtsfunktionen betrachtet, deren Integral im Bereich der Troposphäre 30 % des Gesamtgewichtes der zugehörigen Messung bei der Auswertung ausmacht. Es wird also zunächst wie bisher die Summe der Gewichte aus dem Bereich der Troposphäre gegenüber derjenigen der gesamten Atmosphäre für jede Einzelmessung betrachtet. Ist deren Verhältnis 30 % oder größer, d.h. mindestens 30 % der registrierten Ozonabsorption fand ausschließlich in der Troposphäre statt, so werden alle diese Gewichtsfunktionen aufsummiert. Für das hier betrachtete Szenario mit hoher Bodentemperatur gilt das für 46 Einzelmessungen. Es ergibt sich die in Abbildung 7.3 gestrichelt dargestellte Gewichtsfunktion. Diese hat ihr absolutes Minimum in etwa 3 km Höhe. Das stratosphärische Minimum in 20 km Höhe ist nur etwa halb so stark ausgebildet. In diesem und ähnlichen Fällen wird im Folgenden vom *troposphärischen Signal* gesprochen.

Die theoretischen Nachweisgrenzen werden entsprechend aufsummierter Messungen mit mindestens 30 % troposphärischem Einfluss berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.1 zusammen mit den aufsummierten troposphärischen und gesamten Gewichtsfunktionen für alle betrachteten Szenarios aufgeführt. Die eingerahmten Angaben verdeutlichen, für welche Fälle die Absorption durch troposphärisches Ozon ausreichend stark ist, um detektiert werden zu können.

Es zeigt sich, dass die troposphärischen Signale umso deutlicher aus dem Bereich der theoretischen Nachweisgrenze herausragen, je niedriger der SZW ist, je höher die troposphärische Temperatur ist und je mehr troposphärisches Ozon vorliegt (vergleiche die betrachteten Ozonprofile für April und Oktober, Abbildung 7.1). Bei einem SZW von 90° sind Gewichtsfunktionen mit troposphärischem Minimum nicht vorhanden. Bei den Rechnungen mit einer Bodentemperatur von 0°C sind die troposphärischen Signale, wenn wie gefordert vorhanden, zu niedrig. Bei einem SZW von sowohl 50° als auch 61° (nicht aufgeführt) unterschreiten die troposphärischen Signale im Test signifikant die theoretische Nachweisgrenze.

---

<sup>1</sup>Aufgetragen ist das 1- $\sigma$ -Signifikanzniveau.

	SZW	$T^B$ [°C]	M	$\sum^M K$ [%]	$\sum^M K^{trp}$ [%]	$\sigma^{tn}$ [%]
April	50°	0	14	-0.14	-0.05	0.05
		20	36	-0.61	-0.22	0.08
		40	52	-1.30	-0.50	0.09
	75°	0	0	-	-	-
		20	4	-0.06	-0.02	0.03
		40	20	-0.45	-0.15	0.08
	90°	0	0	-	-	-
		20	0	-	-	-
		40	0	-	-	-
Oktober	50°	0	0	-	-	-
		20	18	-0.18	-0.06	0.05
		40	37	-0.53	-0.19	0.08
	75°	0	0	-	-	-
		20	0	-	-	-
		40	4	-0.05	-0.02	0.03
	90°	0	0	-	-	-
		20	0	-	-	-
		40	0	-	-	-

Tabelle 7.1: Integrierte Gewichtsfunktionen, summiert für Messungen mit mindestens 30% troposphärischem Einfluss. Die Gewichtsfunktionen wurden integriert über die gesamte Atmosphäre ( $K$ ) und die Troposphäre ( $K^{trp}$ ). Anzahl betrachteter Messungen:  $M$ , zugehörige theoretische Nachweisgrenze:  $\sigma^{tn}$ , Bodentemperatur:  $T^B$ . Die gerahmten Werte zeigen an, in welchen Fällen das troposphärische Signal ausserhalb der Nachweisgrenze liegt.

Dies zeigt, dass sich die troposphärischen Ozonkonzentrationen charakteristisch im gemessenen Spektrum bemerkbar machen.

## 7.2 Auflösungsfunktionen

Eine aussagekräftige Größe zur Analyse eines Messsystems stellt die bereits in Abschnitt 5.1 eingeführte Auflösungsmatrix dar. Abbildung 7.5 (links) zeigt Auflösungsfunktionen der Ozonprofilparameter für eine Auswertung mit Aprilszenario bei 50° SZW, in deren Berechnung Messungen der Spektralbereiche 250-365 nm (Hartley-Huggins-Banden) und 560-672 nm (Chappuis-Banden) eingehen. Die rechte Abbildung stellt für jeden Ozonprofilparameter (mittlere Konzentrationen für 61 äquidistante Höhenschichten) die Summe der zugehörigen Gewichte jeder Messung dar. Im Idealfall sollte diese Summe 1 betragen. Kor-

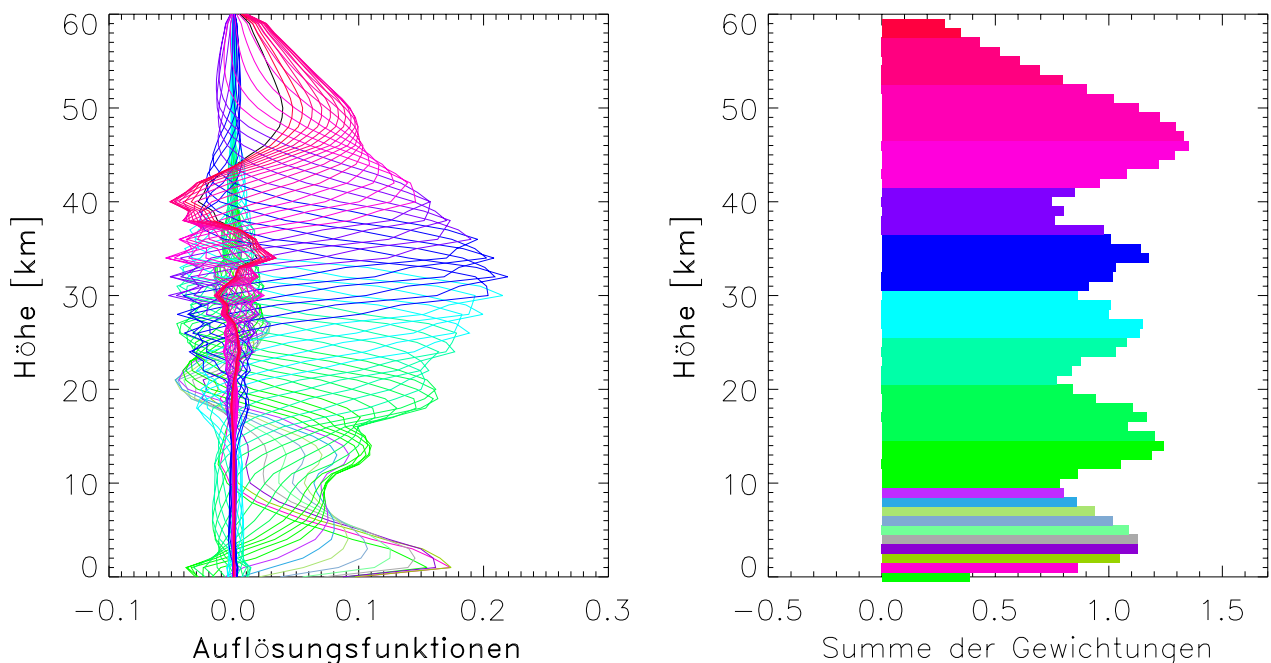


Abbildung 7.5: Auflösungsfunktionen für Messungen in den Spektralbereichen 250-365 nm und 560-672 nm (links) und die Summe ihrer Elemente für jeweils feste Höhen (rechts).

relationen der Mess- und Auswerteparameter sowie der Einfluss von A-priori-Information führen jedoch zu Abweichungen.

Die Auflösungsfunktionen zeigen, dass troposphärische Ozonkonzentrationen zum Auswerteresultat unterhalb 10 km mit einem großen Gewicht beitragen. Die lokalen Maxima einzelner Auflösungsfunktionen in der Troposphäre sind deutlich zu erkennen. Sie haben ihren Ursprung in der Zunahme der Ozonabsorption der Troposphäre aufgrund von Mehrfachstreuung und zunehmender Temperatur. Sie beschreiben mit welchem Gewicht troposphärische Ozonabsorption über die Messung in die Auswertung einfließt, die somit Information über troposphärisches Ozon liefert. Diese Strukturen sind in den Auflösungsfunktionen des *SBUV*--Verfahrens nicht ausgebildet [7]. Die deutliche Ausprägung der Auflösungsfunktionen im Bereich der Troposphäre wird durch Hinzunahme von Messungen im Spektralbereich der *Chappuis*-Banden unterstützt.

Weiterhin zeigt sich an den Auflösungsfunktionen mit Maximum in der Troposphäre, dass sie teilweise negative Werte oberhalb 20 km besitzen. Dieses weist auf die Korrelation mit Schichten oberhalb 20 km hin. Es bedeutet, dass durch die Gewichtung stratosphärische Ozonkonzentrationen im Resultat der Troposphäre zugeschlagen werden und umgekehrt. Außerdem zeigen die Summen aller jeweils einer Höhe zugeordneten Werte (die Elemente jeweiliger Spaltenvektoren

der Auflösungsmatrix), dass insbesondere auf das Auswertergebnis der Troposphäre überwiegend aus Informationen der Messung geschlossen wird.

Die Interpretation der Auflösungsmatrix basiert auf der Annahme, dass das verwendete Modell und die Statistiken der Parameter die Realität korrekt repräsentieren. Sie macht keine Aussagen über Auswertefehler aufgrund von Diskrepanzen in diesen Größen.

### 7.3 Auswertungen mit warmer Troposphäre

Das stratosphärische Ozonkonzentrationsmaximum führt zu starken Temperaturerhöhungen verglichen mit einer hypothetischen Atmosphäre ohne Ozon. In der unteren Troposphäre sind die Temperaturen häufig noch höher als in der Stratosphäre. In diesem Abschnitt wird untersucht, ob sich die Troposphäre in einem solchen Fall im *UV*-Bild so von der Stratosphäre abhebt, dass der Einfluss auf das troposphärische Auswerteresultat bemerkbar wird. Dabei werden für Testauswertungen drei verschiedene troposphärische Temperaturverläufe angesetzt, die teilweise deutlich über denen der Klimatologie liegen.

Für die Testauswertungen wird ein Ozonprofil generiert, das sich gegenüber dem A-priori-Profil deutlich unterscheidet (*True*-Profil). Die Form dieser *Störung* ist in den Abbildungen 7.6 a) und b) erkennbar. Mit dem Testszenario wird zu jeder der drei Temperaturprofile ein Messspektrum erzeugt und ausgewertet. Diese Beschreibung greift vor auf die Anwendung des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten FURM-Verfahrens, das in Kapitel 8 vorgestellt wird. Ähnliche Tests werden später in Kapitel 9 durchgeführt. Die Teststrategie ist dort näher erläutert.

Zur Auswertung werden, bis auf eine Ausnahme, Messungen aus dem Spektralbereich 250-365 nm verwendet, um die Nutzbarkeit der Ozongewichtsfunktionen oberhalb 340 nm zu prüfen. Abbildung 7.6 zeigt die Ergebnisse (*Fits*) bei moderater (a) und hoher troposphärischer Temperatur (b), wenn das Temperaturprofil bekannt ist (Fit 1). Es ist deutlich zu erkennen, dass der Ozongehalt der warmen Troposphäre besser ermittelt werden konnte.

Ist das Temperaturprofil nicht bekannt, d.h. wird das A-priori-Temperaturprofil zur Auswertung benutzt und die Temperatur im Auswerteprozess korrigiert (dies wird später in Kapitel 8 beschrieben), ergeben sich die in Abbildung 7.6 als Fit 2 bezeichneten Ergebnisse. Diese müssen zu ihrer Beurteilung mit dem *Fit* bei bekanntem Temperaturprofil (Fit 1) verglichen werden. Bessere Übereinstimmungen mit dem *True* als dort sind auf Fehler im Temperaturprofil zurückzuführen und als zufällig anzusehen.

Das durch Fit 2 gegebene scheinbar gute Ergebnis in der warmen Troposphäre im Vergleich zum *True*-Profil geht einher mit starken Abweichungen in der Stratosphäre. Diese Abweichungen kommen aufgrund der Differenzen zwischen Modell- und *True*-Temperaturen zustande. Der Vergleich der *Fits* bei kalter (hier nicht dargestellt), moderater (Abbildung 7.6 a) und warmer Troposphäre (b) zeigt,



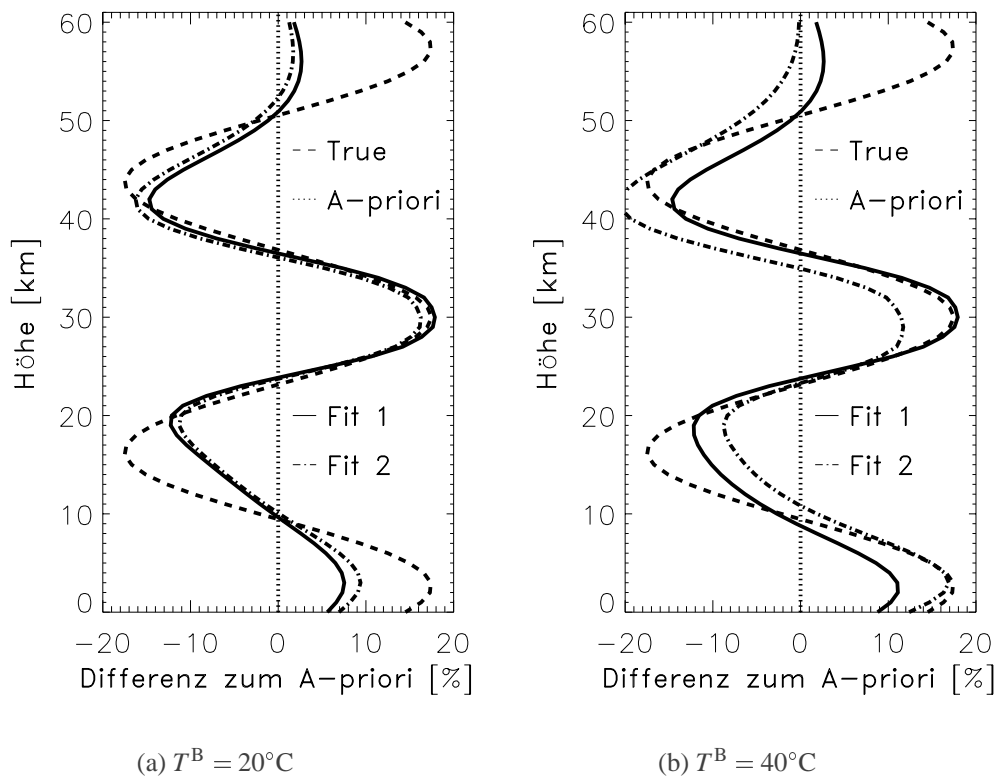


Abbildung 7.6: Auswerteresultate bei verschiedenen troposphärischen Temperaturen. Temperatur am Boden ( $T^B$ ) links:  $20^\circ\text{C}$ , rechts:  $40^\circ\text{C}$ . Fit 1: T-Profil bekannt, Fit 2: T-Profil unbekannt.

dass höhere troposphärische Temperaturen zur Verbesserung des Fits führen, wenn das Temperaturprofil bekannt ist. Bei unbekanntem Temperaturprofil kann im Fall moderater Temperatur noch eine Verbesserung erzielt werden (Fit 2 bei a). Eine signifikante Abweichungen vom A-priori-Temperaturprofil führt hingegen zu schlechten Resultaten (Fit 2 bei b).

Werden Messungen aus dem Spektralbereich 340-365 nm nicht verwendet, wird ein vom Fit 2 bei (a) kaum abweichendes Resultat erzielt. Anders ausgedrückt hat die Hinzunahme von Messungen aus dem Spektralbereich 340-365 nm kaum Auswirkungen auf das Ergebnis. Dies liegt an den schwachen Ozongewichtsfunktionen oberhalb 340 nm. Diese sind zwar, wie weiter oben gezeigt wurde, hinsichtlich ihrer Höhenabhängigkeit gute Informationsquellen (siehe Abschnitt 7.1). Aufgrund ihrer geringen spektralen Ausprägung besteht aber die Gefahr der Korrelation mit anderen Auswerteparametern (z.B. Aerosol), was zu Fehlervergrößerungen führen kann.

#### Fazit

Der Test zeigt, dass eine gegenüber der Stratosphäre deutlich wärmere Troposphä-

re zu einer besseren Auswertung troposphärischer Ozonkonzentrationen führen kann, wenn die Temperatur als Auswerteparameter korrigiert wird und wenn die Temperaturabweichungen vom A-priori nicht signifikant sind.

Außerdem kann gesagt werden, dass *UV*-Messungen oberhalb 340 nm in diesem Beispiel keinen erkennbaren positiven Effekt auf das Ergebnis haben.

## 7.4 Messung der *Huggins*-Strukturen

In den Gewichtsfunktionsspektren von Ozon (siehe Abbildung 6.4, siehe auch Abbildung 7.8) bilden sich deutlich die Strukturen der *Huggins*-Banden ab. Welche Bedeutung hat die Messung dieser Strukturen für die Auswertung von Ozonprofilen?

Die Auswertung von Ozonprofilen ist auch auf der Basis von Messungen möglich, deren spektrale Auflösung das Erkennen der *Huggins*-Strukturen kaum ermöglicht, sondern nur die breitere Struktur des *Hartley*-Kontinuums. Die Ergebnisse der Auswertung werden jedoch verbessert, wenn die Messung kleinkaligerer spektraler Merkmale die Unterscheidung von Effekten verschiedener atmosphärischer Parameter erlaubt.

Werden *GOME*-Messungen nach der Größe der Gewichtsfunktionen umgeordnet, verschwinden die spektralen Strukturen in Folge der *Huggins*-Banden. Sichtbar werden sie nur aufgrund der gewählten Reihenfolge der Messungen bezüglich der Wellenlängenordnung. Die Reihenfolge der Messungen spielt für das Auswerteverfahren zunächst aber keine Rolle. Diesem eher trivialen Sachverhalt wird hier darum Aufmerksamkeit geschenkt, da beispielsweise bei der *DOAS*-Auswertemethode für Gesamtsäulendichten, die sich auf Bereiche einzelner *Huggins*-Strukturen beschränkt, diese Strukturen essentiell relevant sind. Hier müssen die zur Auswertung nötigen unterschiedlichen Absorptionseigenschaften auf einer kleineren spektralen Skala gefunden werden (siehe hierzu auch Anhang E).

Es können Übereinstimmungen der spektralen Strukturen verschiedener Parameter auftreten. Das Erkennen solcher Strukturen, d.h. die Messung der Strahlung mit entsprechend hoher spektraler Auflösung, ist für die Ozonprofilauswertung deshalb von Vorteil, um die Ozoneffekte auf die Messstrahlung von Effekten anderer Spurengase und besonders von Effekten mit eher breitbandigem (glatterem) Charakter gut unterscheiden zu können.

Auch in den Gewichtsfunktionen breitbandiger Auswerteparameter tauchen aufgrund des nicht-linearen Einflusses von Ozon auf die Messgröße Abbilder der *Huggins*-Strukturen auf. Dies ist als Beispiel in Abbildung 7.7 für stratosphärisches Aerosol dargestellt. Aufgrund dieser *Huggins*-Strukturen können Aerosol- und Ozoneinflüsse im *UV* teilweise schlecht unterschieden werden, was zu Korrelationen mit den Ozonparametern führen kann.

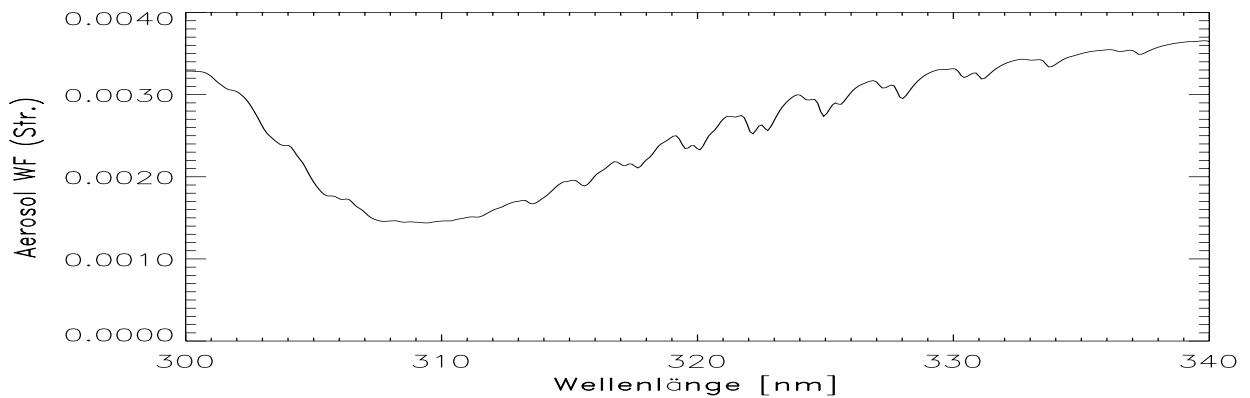


Abbildung 7.7: Gewichtsfunktionsspektrum (WF) des stratosphärischen Aerosols.

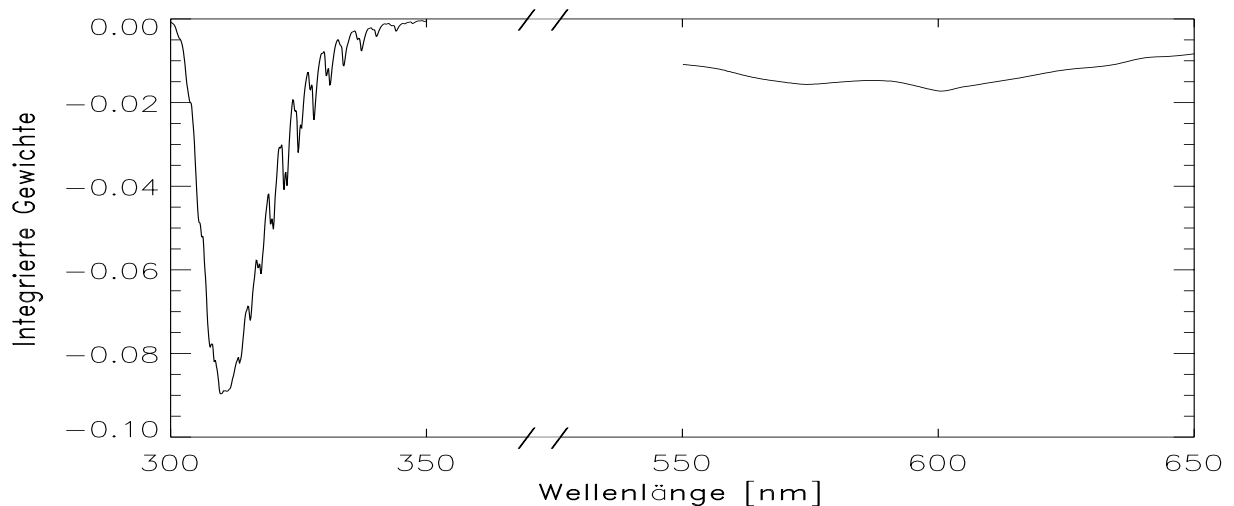


Abbildung 7.8: Beispiel eines Ozongewichtsfunktionsspektrums im UV- und sichtbaren Spektralbereich.

## 7.5 Messungen in den *Chappuis*-Banden

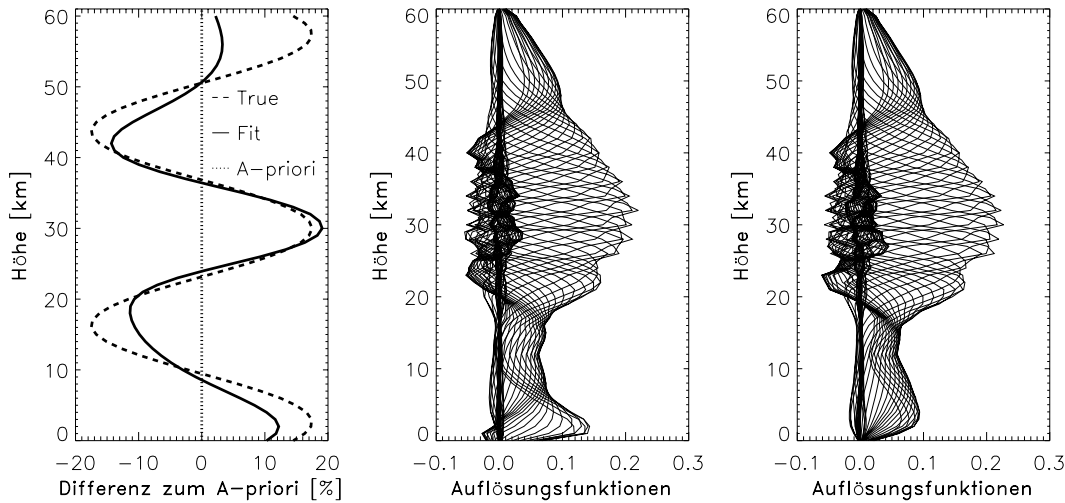
Für sich genommen sind Messungen in den *Chappuis*-Banden zur Auswertung von Ozonprofilen nicht ausreichend. Dafür können zwei Gründe genannt werden:

1. Der Wertebereich der Absorptionsquerschnitte und Gewichtsfunktionen ist gegenüber dem im UV schmaler und die zugehörigen Werte sind kleiner.

2. Die *Rayleigh*-Streukoeffizienten sind sehr klein, die Rückstreuungseigenschaften werden im Wesentlichen von der Bodenalbedo bestimmt.

Punkt 1 wird durch Abbildung 7.8 verdeutlicht. Sie zeigt das Ozongewichtsfunktionsspektrum für das weiter oben bereits verwendete Aprilszenario bei 61° SZW.

Messungen in den *Chappuis*-Banden sind als Informationsquelle für die Ozon-

(a)  $T^B = 20^\circ\text{C}$ 

(b) Auflösungsfunktionen mit Chappuis.

(c) Auflösungsfunktionen ohne Chappuis.

Abbildung 7.9: Auswerteresultate zum Testszenario unter Abschnitt 7.3 (Temperatur am Boden:  $20^\circ\text{C}$ ) bei Hinzunahme von Chappuis-Messungen. Abbildung b) zeigt die zugehörigen Auflösungsfunktionen. Abbildung c) zeigt die Auflösungs-funktionen, wenn nur UV-/Mes-/sun/-gen benutzt werden.

gesamtsäulendichte auch für die Ozonprofilauswertung von Bedeutung. Sie tragen zusammen mit ausgewerteten Ozonkonzentrationen oberhalb des Konzentrationsmaximums zur Auswertung des Ozons unterhalb bei. Es muss aber bedacht werden, dass die Absorptionsstrukturen der Chappuis-Banden sehr viel breiter sind, als diejenigen der Huggins-Banden (siehe Abbildung 7.8). Dadurch besteht in der Auswertung die Gefahr der Korrelation mit Parametern, deren Gewichtsfunktionspektren eher breitbandigen Charakter aufweisen (Aerosol, Rayleigh-Streuung, Bodenalbedo).

Im Folgenden wird an einem Beispiel gezeigt, wie sich Messungen im Spektralbereich der Chappuis-Banden als Ergänzung der Messungen im UV-Spektralbereich auf die Ozonprofilauswertung auswirken können, wenn außer dem Ozonprofil alle anderen atmosphärischen Parameter bekannt sind. Wieder wird wie in Abschnitt 7.3 verfahren, unter Hinzunahme von fünf Messungen aus dem Spektralbereich 560-672 nm. Als Testszenario dient das in Abschnitt 7.3 verwendete mit moderater troposphärischer Temperatur. Abbildung 7.9 zeigt das Resultat (a) und die zugehörigen Auflösungsfunktionen (b). Das Ergebnis fällt verglichen mit Abbildung 7.6 a) im Bereich der Troposphäre besser aus.

Die Messungen im UV-Spektralbereich sind aufgrund der größeren Gewichtsfunktionen relevanter für die Ozonprofilauswertung, als die im Chappuis-Bereich. Die Auflösungsfunktionen in Abbildung 7.9 b) (siehe auch Abbildung 7.5) zeigen,

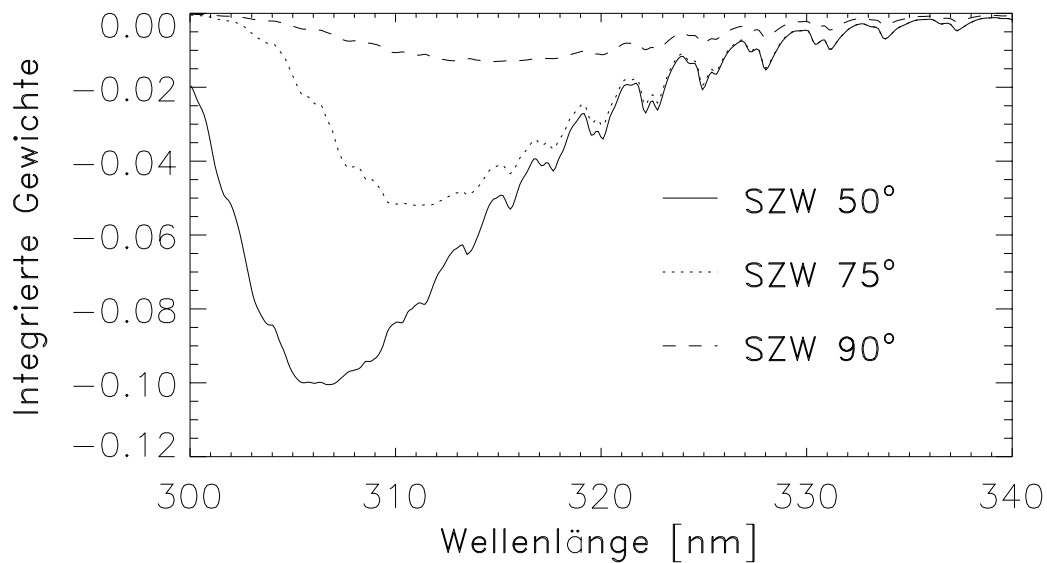


Abbildung 7.10: Ozongewichtsfunktionsspektren bei  $50^\circ$ ,  $75^\circ$  und  $90^\circ$  SZW.

dass sich durch die *Chappuis*-Messungen die Strukturen, die ihre Ursache wie gezeigt in den *UV*-Messungen haben, deutlich verschärfen, verglichen mit der Auswertung ohne *Chappuis*-Messungen (Abbildung 7.9 c).

Die Bedeutung von Messungen im Spektralbereich der *Chappuis*-Banden wird weiterhin dann interessant, wenn große *SZW* bei der Messung vorliegen, da dann immer weniger der stärker absorbierten *UV*-Strahlung die Troposphäre erreicht. Abbildung 7.10 stellt die integrierten Gewichtsfunktionen für drei Szenarien dar, die sich nur durch den Sonnenzenitwinkel unterscheiden ( $50^\circ$ ,  $75^\circ$  und  $90^\circ$ ). Mit zunehmendem *SZW* nimmt der Einfluss der *UV*-Strahlung ab, da sich der verlängerte Absorptionsweg durch die Atmosphäre in diesem Spektralbereich stark bemerkbar macht. Dabei verschiebt sich das Maximum zu längeren Wellenlängen, wobei es sich deutlich vermindert. Mit zunehmendem *SZW* gewinnen jedoch immer mehr die schwach absorbierten Wellenlängen und damit auch die *Chappuis*-Messungen als zusätzliche Informationsquelle Bedeutung, da immer weniger *UV*-Strahlung die Troposphäre erreicht.

## Zusammenfassung

Aus der Betrachtung der Gewichtsfunktionen ergibt sich:

Die warme Troposphäre des betrachteten Szenarios unterstützt die Bildung lokaler Minima der Gewichtsfunktionen. Die Troposphäre hebt sich dadurch in den Mesungen von der Stratosphäre ab. Dies wird begünstigt durch hohe Temperaturen gegenüber der Stratosphäre, geringe Sonnenzenitwinkel und hohe troposphärische Ozonkonzentrationen.

Die feinskalige Modellierung der *Huggins*-Strukturen ist zur Unterscheidung der spektralen Beiträge von Aerosol- und Ozon von Bedeutung. Es ist zu untersuchen, ob die spektrale Ähnlichkeit der Gewichtsfunktionen von Ozon und stratosphärischem Aerosol zu Korrelationen der zugehörigen Auswerteparameter führt.

Die Auflösungsfunktionen zeigen, dass troposphärische Ozonkonzentrationen deutlich zum Auswerteresultat unterhalb 10 km beitragen. Dies ist eine Verbesserung gegenüber Standardverfahren. Grund hierfür ist erstens die Bereitstellung vermehrter spektraler Information durch das *GOME*-Spektrometer, was Strukturen aufgrund temperaturabhängiger Ozonabsorption einschließt. Zweiter Grund ist die korrekte Modellierung der Mehrfachstreuung, besonders bei der Berechnung der Gewichtsfunktionen.

Die Messungen im *UV*-Bereich sind aufgrund der größeren Gewichtsfunktionen relevanter als im *Chappuis*-Bereich. Die Einbeziehung von Messungen im Bereich der *Chappuis*-Banden liefert Informationen über die Ozongesamtsäule. Sie ergibt eine Verschärfung der Auflösungsfunktionen im Bereich der Troposphäre. Ist außer dem Ozonprofil der atmosphärische Zustand bekannt, führt dies zu einem verbesserten troposphärischen Ergebnis.

Weiterhin ist besonders bei hohen *SZW*, wenn der Einfluss troposphärischen Ozons auf Messungen im *UV* nachläßt, die Verwendung von *Chappuis*-Messungen sinnvoll. Mit zunehmendem *SZW* gewinnt immer mehr die schwächer absorbierte Strahlung und damit auch *Chappuis*-Messungen als zusätzliche Informationsquelle Bedeutung.

An der Form der Auflösungsfunktionen zeigen sich bereits Korrelationen der Ozonkonzentrationen betrachteter atmosphärischer Schichten, insbesondere zwischen der Troposphäre und der unteren Stratosphäre.

**Teil III**

**Algorithmus**





# Kapitel 8

## Auswerteprogramm FURM

Mit der Entwicklung des Programms FURM zur Auswertung atmosphärischer Ozonprofile wurde auf der Basis des *Optimal Estimation*-Algorithmus ein Auswerteverfahren entwickelt, dem spezifischen Messsystem angepasst und dabei deutlich verbessert. Die theoretischen Grundlagen dieses Algorithmus wurden in Teil II erläutert.

In diesem Kapitel werden die FURM-Auswerteparameter sowie die Eingabe- und Ausgabeparameter des Strahlungstransportmodells beschrieben (Abschnitte 8.1 bzw. 8.2). In Abschnitt 8.3 wird ein Überblick über den FURM-Programmablauf gegeben. Daran orientierend werden die Funktionsweisen von FURM aufgeführt und beschrieben. Hierzu zählen die Vorbereitung der Messspektren und der A-priori-Information, das Iterationsschema und der Konvergenz- und Qualitätstest. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels wird beschrieben, wie zur Auswertung realer *GOME*-Spektren die Variation der geometrischen Parameter und der Bodenbedo während der Abtastung simuliert wird.

### 8.1 Auswerteparameter

Zielgrößen der Auswertung sind neben höhen aufgelösten Ozonteilchendichten folgende Parameter:

- Die über die Höhe integrierten Extinktionskoeffizienten (*Rayleigh*- und Aerosol-Optische Dicken),
- die als wellenlängenunabhängig angenommene mittlere Bodenbedo,
- ein über die Höhe konstanter Temperaturprofil-Verschiebungsparameter,
- die  $\text{NO}_2$ -Gesamtsäulendichte und
- ein Skalierungsparameter zur Berücksichtigung des *Ring*-Effektes

Diese Parameter werden als *skalare Parameter* bezeichnet, da im Unterschied zum Ozonprofil sich jeweils nur ein Wert auf den gesamten betrachteten Atmosphärenbereich bezieht (mit Ausnahme zweier Aerosolparameter, die für den stratosphärischen bzw. den troposphärischen Höhenbereich definiert sind). Zur Auswertung werden die differentiellen Ozonteilchendichten und die Werte der skalaren Parameter im Zustandsvektor  $\varphi$  (siehe Kapitel 5) zusammengefasst. Im Folgenden werden die Parametrisierung des Ozonprofils und die skalaren Parameter beschrieben.

### Parametrisierung des Ozonprofils

Mit *Ozonprofil* ist in der Auswertung die vertikale Verteilung der Ozonteilchendichte [ $\text{cm}^{-2} \text{km}^{-1}$ ] für 61 äquidistante Höhenlevel von 0-60 km gemeint. Diese Werte gehen in das Auswerteprogramm als 61-dimensionaler Vektor ein. Für die Abschätzung der Zwischenlösungen in jedem Iterationsschritt der Auswertung wird für jede Höhe die relative Differenz zum zugehörigen A-priori-Wert gebildet (siehe Kapitel 5.2).

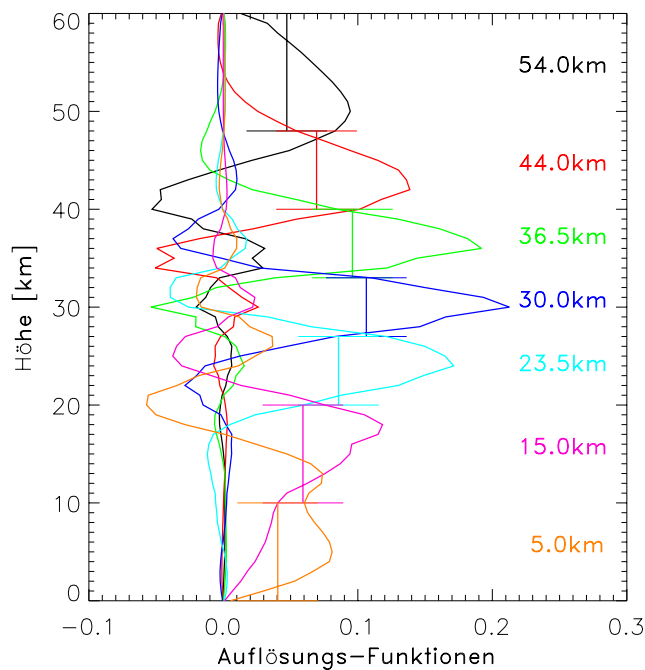


Abbildung 8.1: Wahl der Schichtdarstellung anhand typischer Auflösungs-funktionen.

Neben dem genannten Vektor der Ozonverteilung werden die Ergebnisse der Auswertung als mittlere Teilchendichten für einen festen Satz von sieben atmosphärischen Schichten angegeben, die den Bereichen 0-10 km, 10-20 km, 20-27 km, 27-33 km, 33-40 km, 40-48 km und 48-60 km entsprechen. Die Einteilung orientiert sich an Abschätzungen der Halbwertsbreiten von Auflösungs-funktionen, die mit typischen Szenarien berechnet wurden.

Abbildung 8.1 stellt einen Beispielsatz solcher Auflösungs-funktionen dar. Die gewählte Schichteneinteilung ist als Balken mit zugehöriger mittlerer Schichthöhe angegeben. Sie orientiert sich an der vertikalen Auflösung des Auswerteverfahrens (siehe dazu auch Abschnitt 5.1). Die Ergebnisse der weiter unten (Kapitel 10) beschriebenen Fehleranalyse sind für diese

Schichtung angegeben. In der Beschreibung der Programmentwicklung im fol-

genden Kapitel wird teilweise auch die Darstellung mit 61 Höhenniveaus verwendet, um die Auswerteresultate verschiedener Tests detailliert vergleichen zu können.

### Skalare Auswerteparameter

Die in der Strahlungstransportgleichung auftauchenden Absorptions- und Streukoeffizienten sind Grundlage für die Berücksichtigung der Eigenschaften der Luftmoleküle und Aerosolpartikel. Sie werden als skalare Auswerteparameter bei der Bestimmung von Ozonprofilen eingesetzt. Die gegebenen Koeffizienten werden jeweils auf das Auswertungshöhengitter mit 61 Höhenlevel linear interpoliert. Außerdem werden durch lineare Interpolation zwischen 4 spektralen Stützstellen (200 nm, 300 nm, 337,1 nm und 550 nm), für die die Aerosolkoeffizienten bekannt sind (siehe Anhang D), die Koeffizienten auf dem jeweils betrachteten Wellenlängengitter bestimmt (siehe Abbildung 8.3). Die durch GOMETRAN berechneten Gewichtsfunktionen beziehen sich zunächst auf die Variation der Streu- und Absorptionskoeffizienten an den spektralen Stützstellen. Als Auswerteparameter kommen die Koeffizienten an diesen Stützstellen in Frage. Genau wie die Extinktions- und Absorptionskoeffizienten werden auch die Gewichtsfunktionen an den spektralen Zwischenpunkten durch lineare Interpolation ermittelt. Zum Verständnis sei betont, dass ein Wert der Gewichtsfunktion eines Aerosolparameters (z.B. des Streukoeffizienten bei 300 nm) an einem Zwischenpunkt (z.B. bei 340 nm) aussagt, wie die Modellstrahlung bei 340 nm aufgrund der Berechnungsweise variiert, wenn der Streukoeffizient bei 300 nm sich verdoppelt. Weiterhin ist erwähnenswert, dass dieser Wert im beschriebenen Beispiel gleich Null ist, denn aufgrund des Interpolationsverfahrens hat der gewählte Parameter an dieser Stelle keinen Einfluss; die Stützstelle bei 337,1 nm liegt dazwischen. Die Werte der Aerosolgewichtsfunktionen sind also nur zwischen benachbarten Stützstellen ungleich Null. Diese Eigenschaft der GOMETRAN-Aerosolgewichtsfunktionen wurde herausgestellt, da sie nur mit dem mathematischen Konstrukt interpretierbar ist, während die Gewichtsfunktionen der sonstigen Parameter eine physikalische Interpretation erlauben.

Aufgrund ihres linearen Zusammenhanges mit der Strahlung können die Gewichtsfunktionen durch Summation zusammengefasst werden und gehören dann zu entsprechend aufsummierten Parametern. Dies wurde auf verschiedene Arten getestet. Testergebnisse werden für zwei Beispiele gezeigt:

1. Die Summation aller Aerosolgewichtsfunktionswerte (1 Parameter für die Aerosol-Optische Tiefe der Atmosphäre).
2. Die Summation der Aerosolgewichtsfunktionswerte oberhalb und unterhalb von 10 km Höhe, die hier den stratosphärischen bzw. troposphärischen Aerosolen zugeordnet werden.

Die Berechnung der Temperaturgewichtsfunktionen bezieht sich in der hier verwendeten Version von GOMETRAN ausschließlich auf die Variation der Strah-

lung aufgrund der temperaturabhängigen Absorptionsquerschnitte der *Huggins*-Banden des Ozons. Variationen aufgrund von Teilchendichteänderungen wird nur mit Hilfe eines skalaren *Rayleigh*-Auswerteparameters Rechnung getragen. Die Temperaturgewichtsfunktionen sind als Einzige bezogen auf absolute Größen. Die Temperaturgewichtsfunktionen werden über die Höhe der Atmosphäre aufsummiert, so dass der skalare Auswerteparameter die mittlere absolute Temperaturänderung angibt. Die entsprechende Temperaturkorrektur ist additiv.

Die Bodenalbedo wird im Strahlungstransportmodell als wellenlängenunabhängig angenommen. Die Erdoberfläche wird wie ein *Lambertscher*-Strahler mit isotroper Reflektivität betrachtet. Die Einbindung der Bodenalbedo als skalarem Parameter in die Auswertung erfolgt mit Hilfe der zugehörigen Gewichtsfunktionen analog den anderen skalaren Parametern.

Zwar werden im Rahmen der Abtastsimulation verschiedene vom Beobachtungswinkel abhängige Albeden verwendet, diese werden allerdings durch arithmetische Mittelung auf einen Parameter mit zugehörigem Gewichtsfunktionspektrum zurückgeführt.

Der Vektor  $\mathbf{x}$  der betrachteten Auswerteparameter setzt sich zusammen aus Ozonteilchendichten für  $N_L = 61$  äquidistante Höhenschichten sowie dem von Fall zu Fall unterschiedlichem Satz von  $N_{SP}$  skalaren Parametern, maximal aber den Parametern<sup>1</sup> *Rayleigh* (RAY), stratosphärisches und troposphärisches Aerosol (AERSTR bzw. AERTRO), Bodenalbedo (ALB), Temperatur (TMP),  $\text{NO}_2$  (NO2) und *Ring* (RNG). Damit ergibt sich für  $\mathbf{x}$  eine maximale Dimension von  $N_p = N_L + N_{SP} = 68$ . Die Definition des *Ring*-Spektrums und dem zugehörigen *Ring*-Parameter wird im nächsten Abschnitt gesondert beschrieben.

## Ring-Parameter

Die Modellierung des in Abschnitt 3.3 beschriebenen Effektes aufgrund inelastischer Rotations-Raman-Streuung (*Ring*-Effekt) geschieht in dieser Arbeit mit Hilfe von *Ring*-Spektren  $\mathbf{y}^{rng}$ . Für die Berechnung der *Ring*-Spektren wurde am *ife* eine spezielle Version des Strahlungstransportmodells GOMETRAN entwickelt [20]. Die in dieser Arbeit benutzten *Ring*-Spektren wurden mit diesem GOMETRAN-Derivat berechnet [106]. Die Definition des *Ring*-Spektrums ist in Anhang D.1 beschrieben.

Unter Verwendung des *Ring*-Spektrums  $\mathbf{y}^{rng}$  lässt sich der Messvektors inklusive der *Ring*-Strukturen nach dem  $n$ -ten Iterationsschritt annähern durch

$$\hat{\mathbf{y}} = \mathbf{y}_n + \mathbf{K}_n(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) + \mathbf{y}^{rng} x^{rng} + \mathbf{e}_n \quad (8.1)$$

(vergleiche mit (5.29)). Das *Ring*-Spektrum kann in dieser Formulierung als Gewichtsfunktion des *Ring*-Parameters  $x^{rng}$  interpretiert werden. Entsprechen die

<sup>1</sup>Die optional ermöglichte Hinzunahme von Parametern für  $\text{O}_4$ , ClO oder BrO wird hier nicht dargestellt.

*Ring*-Strukturen im Messspektrum denen im so berechneten Modellspektrum, ergibt sich nach der Auswertung  $x_{ring} \approx 1$ .

Das für die Auswertung adequate *Ring*-Spektrum, das einer für verschiedene SZW berechneten Auswahl entnommen wird (siehe Anhang D.1), wird auf das verwendete Spektralgitter lineare interpoliert.

## 8.2 Modellparameter

### Eingabe

Zu den Eingabedaten des Auswerteprogramms zählen insbesondere diejenigen Parameter, die speziell in das Strahlungstransportmodell einfließen. Dazu gehören die Ozonabsorptionsquerschnitte. Diese wurden mit dem *GOME*-Spektrometer im Labor für verschiedene Temperaturen bestimmt [19]. Die Temperaturabhängigkeit der Ozonabsorptionsquerschnitte unterhalb etwa  $365\text{ nm}$  im Spektralbereich der *Huggins*-Banden wird näherungsweise beschrieben durch die *Bass-Paur*-Approximation [4]:

$$\begin{aligned} a(z, \lambda, T) &= A_0(\lambda) * (1 + A_1(\lambda) * T(z) + A_2(\lambda) * T(z)^2) * 1.e - 20 \\ &= (A_0(\lambda) + A_0(\lambda) * A_1(\lambda) * T(z) + A_0(\lambda) * A_2(\lambda) * T(z)^2) * 1.e - 20 \\ &= B_0(\lambda) + B_1(\lambda) * T(z) + B_2(\lambda) * T(z)^2 \end{aligned} \quad (8.2)$$

	$a$	Absorptionsquerschnitt [ $\text{cm}^2$ ]
mit	$A_0, A_1, A_2$	Polynomkoeffizienten
	$T$	Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]
	$B_0, B_1, B_2$	GOMETRAN Modellparameter

Es gilt dabei

$$\begin{aligned} B_0(\lambda) &= A_0(\lambda) * 1.e - 20 \\ B_1(\lambda) &= B_0(\lambda) * A_1(\lambda) \\ B_2(\lambda) &= B_0(\lambda) * A_2(\lambda) . \end{aligned} \quad (8.3)$$

Aus Labormessungen der Absorptionsquerschnitte bei verschiedenen Temperaturen wurden für die Bereichen der temperaturabhängigen *Huggins*-Banden zugehörige Polynomkoeffizienten  $A_0$ ,  $A_1$  und  $A_2$  verifiziert [81]. Diese werden im Auswerteprogramm eingelesen und vor der Übergabe an GOMETRAN in die Koeffizienten  $B_0$ ,  $B_1$  und  $B_2$  nach (8.3) umgerechnet. Optional können auch die entsprechenden Daten von *Bass-Paur* (1984) ausgewählt werden. Aus diesen Daten werden im Programm die Absorptionsquerschnitte entsprechend den Temperaturen in den betrachteten Höhen nach Gleichung 8.2 berechnet.

Die im Programm verwendeten Absorptionsquerschnitte für  $\text{NO}_2$  wurden ebenfalls am *ife* gemessen [17].

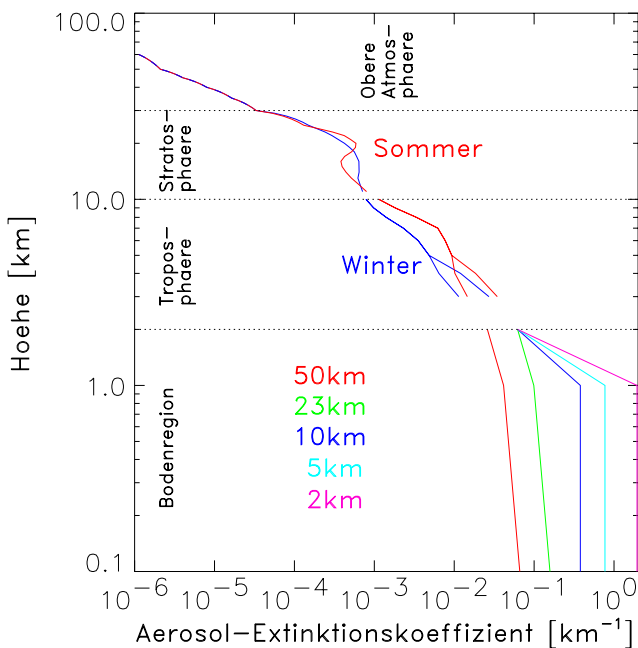


Abbildung 8.2: Aerosol-Extinktionsprofile der LOWTRAN-Datenbank [60].

verschiedene Extinktionskoeffizienten gegeben. Dabei werden Werte entsprechend der Zeiträume Frühling/Sommer und Herbst/Winter unterschieden. Außerdem sind unterschiedliche Situationen für den Eintrag vulkanischer Aerosole vorgeesehen.

Neben den Aerosol-Extinktions- und -absorptionskoeffizienten müssen die Grenzhöhen der Aerosolregime als Untergrenzen der Regime 1-3 angegeben werden. Für die Beschreibung der spektralen Abhängigkeit der Aerosoleigenschaften werden Parameter für die Extinktion und die Absorption für vier Wellenlängenstützstellen (200 nm, 300 nm, 337,1 nm und 550 nm) angegeben. Für jede der spektralen Stützstellen und für jeden betrachteten Höhenbereich sind Extinktions- und Absorptionsparameter für eine Vielzahl unterschiedlicher Aerosoltypen gegeben. Der Abhängigkeit der Aerosoleigenschaften vom atmosphärischen Feuchtegehalt wird Rechnung getragen, indem Extinktionen für relative Feuchtegrade von 0%, 70%, 80% und 99% in der troposphärischen Region unterschieden werden. Die angegebenen Werte sind auf das Referenzextinktionsprofil normiert. Die Koeffizienten bei den verbleibenden Stützstellen werden also durch Multiplikation mit dem Referenzprofil bestimmt. Die Aerosoltypeneinstellung sowie die Auswahl des Referenzextinktionsprofils kann für einen Großteil der vorgegebenen Parameter der Datenbank in einer Kontrolldatei festgelegt werden. Außerdem gehen in das Strahlungstransportmodell die *Henryey-Greenstein*-Phasenfunktionskoeffi-

Die Parameter zur Modellierung der Aerosoleinflüsse im Strahlungstransport (Extinktions- und Absorptionskoeffizienten) entstammen der Aerosoldatenbank zum Strahlungstransportmodell LOWTRAN [60]. Zur Parametrisierung der Aerosol-Extinktions- und -absorptionseigenschaften ist die Atmosphäre in vier Höhenbereiche (Regime) unterteilt, und zwar 30-100 km (obere Atmosphäre, Regime 1), 10-30 km (Stratosphäre, Regime 2), 2-10 km (Troposphäre, Regime 3) und 0-2 km (Bodennähe, Regime 4) (siehe Abbildung 8.2). Der Datensatz enthält Referenzextinktionsprofile für eine Wellenlänge von 550 nm auf einem 34er Höhengitter. Das jeweils verwendete Profil wird durch lineare Interpolation auf das GOMETRAN-Höhengitter abgebildet. Für jeden der 4 Höhenbereiche sind je nach Jahreszeit ver-

zienten (Asymmetriekoeffizienten) [46] ein. Eine Auflistung der LOWTRAN-Aerosol-Parameter findet sich in Anhang F.

Die Information über die Absorptionseigenschaften der betrachteten Spurengase (dies sind für die Ozonprofilauswertung im *UVS*-Spektralbereich bis auf Ausnahmefälle nur Ozon und  $\text{NO}_2$ ) fließt über Spektren der Absorptionsquerschnitte ein, die der Literatur entnommen sind [4, 17, 19]. Insbesondere die Ozonabsorptionsquerschnitte sind vor Beginn der *ERS-2*-Mission mit dem *GOME*-Spektrometer (*GOME*-Flight-Model) am *ife* bestimmt worden. Dies bietet den Vorteil, dass aufgrund der Kompatibilität der orbitalen Messungen und der Labormessung, auf der die Absorptionsmodellierung beruht, eine explizite Einbeziehung der *GOME*-Instrumentenfunktion nicht mehr erforderlich ist. Die Absorptionsquerschnitte sind mit einer Abtastrate von ca. 100 Spektralpunkten pro Nanometer gespeichert. Den zur Modellspektrenrechnung verwendeten Spektralpunkten werden Absorptionsquerschnitte mit Hilfe eines Interpolationsverfahrens zugeordnet.

Während beim Aerosol das Teilchenzahlprofil direkt im Extinktionsparameter impliziert ist, geht es bei den Molekülen und Spurengasen über Druck-, Temperatur und über *VMR*-Profile ein (Volume Mixing Ratio, engl., Volumen-Mischungsverhältnis). Diese Daten werden einer Klimatologie des *MPI*-Mainz [11] entnommen. Spurengasprofile stehen dort u.a. für  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{ClO}$ ,  $\text{BrO}$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{HCHO}$  und  $\text{OCIO}$  zur Verfügung. Benötigt werden in dieser Arbeit die  $\text{O}_3$ - und  $\text{NO}_2$ -Profile. Bei starkem Spurengasvorkommen einzelner Messungen können die atmosphärischen Szenarien optional für die Modellierung ergänzt werden. Die Spurengasteilchendichteprofile müssen im Vorwärtsmodell bei der Berechnung der optischen Dicken noch mit Absorptionsquerschnitten multipliziert werden. Die *VMR*-Werte der *MPI*-Klimatologie sind für ein 34er Höhengitter gegeben und werden auf das *GOMETRAN*-Höhengitter interpoliert. Mit Hilfe der gegebenen Druck- und Temperaturdaten wird unter Verwendung des *Idealen Gasgesetzes* für jede Höhe  $z$  eine Teilchendichte  $N(z)$  berechnet:

$$N(z) = \frac{L_A P(z)}{RT(z)}. \quad (8.4)$$

Dabei ist  $L_A$  die Lochschmidt- oder Avogadro-Zahl.  $R$  ist die universelle Gaskonstante,  $P(z)$  und  $T(z)$  sind der Druck- bzw. die Temperatur in der Höhe  $z$ . Als Einheit für die Teilchendichte wird  $[\text{cm}^{-2} \text{km}^{-1}]$  verwendet, was adequat zur Höheneinheit  $[\text{km}]$  ist. Eine Übersicht der wichtigsten Eingabeparameter gibt Tabelle 8.1.

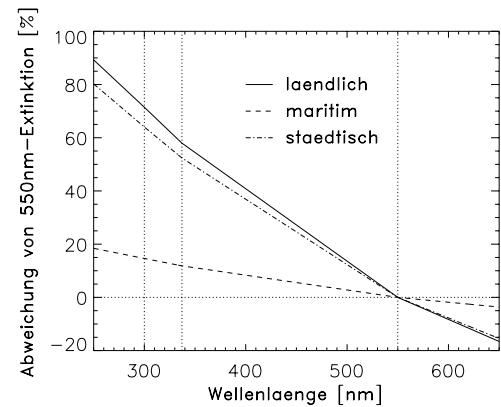


Abbildung 8.3: LOWTRAN-Spektren der Extinktionen dreier Aerosoltypen. Angegeben ist die prozentuale Abweichung von der Extinktion bei 550 nm [60].

	<b>Aerosol</b>	<b>Spurengase</b>	<b>Alle Moleküle</b>
Phasenfunktion	<i>Henyey-Greenstein</i> (HG) [46]		<i>Rayleigh</i>
Streukoeffizienten	HG aus LOWTRAN [60] (für 6 Wellenlängen), Interpolation		<i>Rayleigh</i>
Absorptionskoeffizienten	HG aus LOWTRAN (für 6 Wellenlängen), Interpolation	aus Labormessungen [4, 17, 19]	
Profile	LOWTRAN (Extinktion)	<i>MPI</i> -Klimatologie [11], Berechnung des Teilchendichteprofiles	<i>MPI</i> -Klimatologie, Umrechnung VMR- in Teilchendichteprofile

Tabelle 8.1: Wichtigste Eingabeparameter des Strahlungstransportmodells GOMETRAN.

## Ausgabe

Die GOMETRAN-Modellstrahlung  $I_i^{\text{GT}}$  für  $M$  Wellenlängen  $\lambda_i$  geht in Form eines  $M$ -dimensionalen Vektors  $\mathbf{y}^m$  mit den Komponenten

$$y_i^m = \ln I_i^{\text{GT}} \quad (8.5)$$

in die Auswertung ein.  $y_i^m$  bezieht sich auf einen solaren Fluss  $I_i^{\text{irr}} = \pi F_i$  mit  $F_i = 1$ . Radianzen zur Erzeugung simulierter Messdaten können berechnet werden, indem die GOMETRAN-Modellstrahlung  $I^{\text{GT}}$  entsprechend

$$I_i^{\text{rad,m}} = I_i^{\text{GT}} \exp I_i^{\text{rng}} \frac{I_i^{\text{irr}}}{\pi}$$

in Erdradianzen umgerechnet wird, wobei  $I^{\text{rng}}$  das *Ring*-Spektrum ist (Anhang-D.1).

Gleichzeitig mit der Modellstrahlung liefert GOMETRAN die für die Auswertung wichtige Gewichtsfunktionsmatrix  $K$ , deren Elemente definiert sind durch

$$K_{i,j} = \frac{\partial y_i^m}{\partial x_j}, \quad (8.6)$$

wobei  $x_j$  der  $j$ -te auszuwertende atmosphärische Parameter ist. Die theoretischen Grundlagen zur Berechnung der Gewichtsfunktionsmatrix werden bei Rozanov (1997) [92] beschrieben.



## 8.3 Programmablauf

Abbildung 8.4 gibt einen schematischen Überblick über die prinzipielle Struktur des Auswerteprogramms FURM. Nach dem Einlesen der GOME-Messdaten und der Vorbereitung des Messvektors und seiner Kovarianzmatrix werden die Klimatologiedaten, sowie Ring- und Absorptionsquerschnitte eingelesen. Aus den Klimatologiedaten wird der A-priori-Zustandsvektor gebildet. Aus den zugehörigen Fehlerannahmen wird die A-priori-Kovarianzmatrix berechnet. Die A-priori-Information liefert gleichzeitig die erste Schätzung des atmosphärischen Zustandsvektors. Mit diesem wird das erste Modellspektrum  $\mathbf{y}^a$  und die zugehörige Gewichtsfunktionsmatrix  $K_0$  berechnet. Die Iterationsschleife beginnt mit einer Shift-And-Squeeze-Korrektur (SAS) (s.u.) und der Schätzung des Zustandsvektors  $\mathbf{x}_{n+1}$  ( $n = 0$ ). Dieser ist als Zustand  $\mathbf{x}_n$  Ausgangspunkt der folgenden Iteration ( $n = 1$ ). Nach Berechnung des zugehörigen Spektrums  $\mathbf{y}_n$  wird zunächst jedoch entschieden, ob die Schätzung der aktuellen Iteration zur Konvergenz führt. Wenn ja, wird im Rahmen eines Qualitätstests berechnet, ob mit der Schätzung das Messspektrum im Rahmen der Messfehler modelliert werden kann und damit der geschätzte Zustand eine Lösung ist. Ist noch keine Konvergenz erreicht, beginnt eine neue Iterationsschleife.

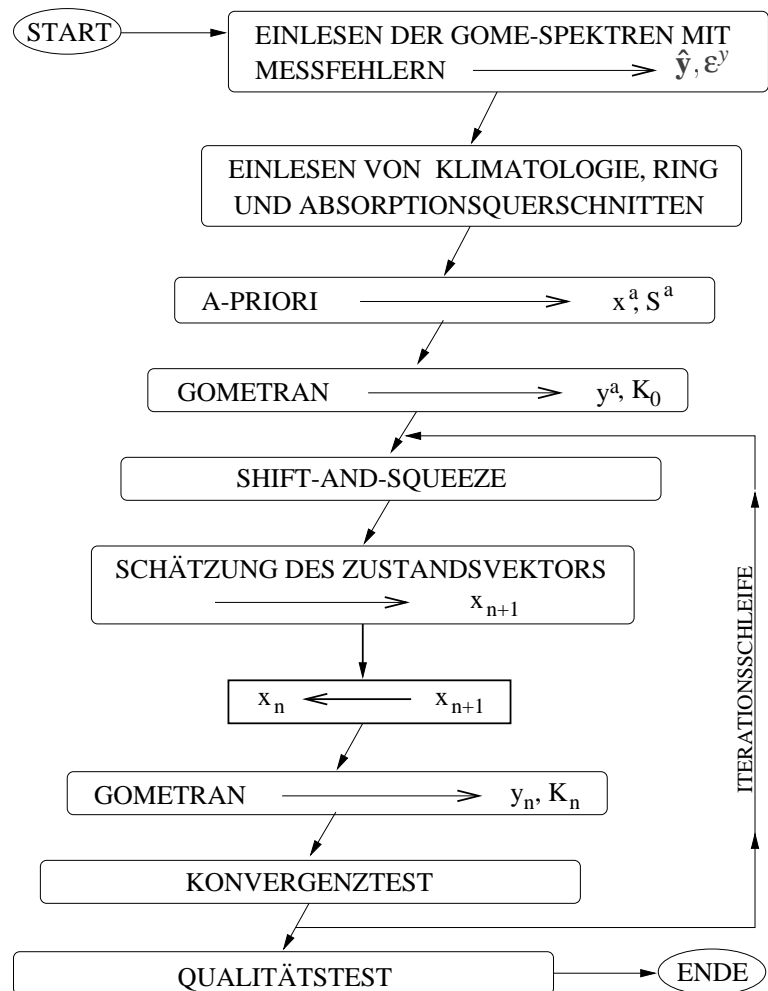


Abbildung 8.4: Schematischer Überblick über den FURM-Auswertalgorithmus. Die aufgeführten Größen sind wie in Kapitel 5 beschrieben definiert. Ein detailliertes Flussdiagramm findet sich im Anhang C.

### Vorbereitung der Messspektren

Die in dieser Arbeit verwendeten Spektrendateien wurden mit Hilfe eines Extraktionsprogramms [?] aus binär gespeicherten GOME-Dateien extrahiert und

entsprechend den Anforderungen des Auswerteprogramms gefiltert und umformatiert. Die enthaltenen Daten sind im Wesentlichen Zeitangaben, geographische und geometrische Daten, ein Spektrum der Sonnenirradianz [Photonen  $\text{nm}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ] und ein Spektrum der Erdradianz [Photonen  $\text{nm}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{sr}^{-1}$ ]. Für die Spektren sind absolute Messfehler angegeben. Das Erdspektrum ist das arithmetische Mittel der *GOME*-Messungen eines wie in Kapitel 4 definierten Profelpixels.

Die Radianzen  $I_i^{\text{rad}}$  und die Irradianzen  $I_i^{\text{irr}}$  werden mit zugehörigen Messfehlern im ersten Programmteil von FURM eingelesen (siehe Abbildung 8.4). Der Messvektor  $\hat{y}$  wird aus den Werten der Radianz und der Irradianz bestimmt (Gleichung (6.1)). Dieser Messvektor ist eine zur Modellstrahlung (Gleichung (8.5)) analoge Größe.

Durch Zusammenfassen mehrerer spektraler Messpunkte lassen sich die Signal-zu-Rausch-Verhältnisse bei gleichzeitiger Glättung des Spektrums erhöhen. Dazu werden die Werte innerhalb spektraler Umgebungen jedes Messpunktes gemittelt. Desweiteren wird die zu den Messspektren gehörige Messkovarianzmatrix  $S^y$  aus den Messfehlern für die Radianz und die Irradianz bestimmt (siehe Anhang G).

## A-priori-Information

Der als A-priori-Information bezeichnete Datensatz besteht aus den Mittelwerten der betrachteten Auswerteparameter, die der *MPI*-Modell-Klimatologie [11] entnommen werden, und ihren Kovarianzen. Letztere werden zusammengefasst in der A-priori-Kovarianzmatrix  $S^a$ . Diese wird als symmetrische  $(N_P \times N_P)$ -dimensionale Matrix wie folgt konstruiert:

$$S_{i,j}^a = \sigma^a \exp^{-|z_i - z_j|/r} \quad , i, j = 1, \dots, N_L \quad (8.7)$$

wobei  $z_i$  die Höhe des  $i$ -ten betrachteten Atmosphärenniveaus,  $\sigma^a$  die A-priori-Standardabweichung und  $r$  den *Korrelationsradius* darstellen. Gleichung 8.7 wurde in Verbindung mit einem Korrelationsradius von 5,2 km aus einer statistischen Untersuchung von Ballonsondenmessungen über Berlin entwickelt [97, 90, 8]. In dieser Arbeit wurde für die relative A-priori-Standardabweichung für jede der 61 Höhenlevel des Ozonprofils ein Wert von  $\sigma^a = 0,3$  angenommen. Ähnliche Annahmen über Ozonprofilkovarianzen finden sich bei Rodgers (1987) [85].

Die Elemente der Kovarianzmatrix bezüglich der skalaren Parameter werden für die Diagonale vorgegeben (Varianzen  $\sigma_{\text{SP}}^a$ ) und sind in den Nicht-Diagonalen Null. Die skalaren Parameter werden also a priori als untereinander und als vom Ozonprofil stochastisch unabhängig angenommen. In Tabelle 8.2 sind die A-priori-Standardabweichungen aufgeführt, die für die skalaren Parameter angenommen werden. Diese und alle folgenden Angaben sind bis auf die Temperatur relativ zu den jeweiligen A-priori-Annahmen in Prozent angegeben.

Parameter	RAY	AERS	AERT	ALB	RNG	NO2	TMP
A-priori-Standardabw. [%]	10	50	50	50	100	50	5 (*)

Tabelle 8.2: Annahmen der A-priori-Standardabweichungen der skalaren Parameter RAY (Rayleigh-Streuung), AERS (stratosphärisches Aerosol), AERT (troposphärisches Aerosol), ALB (Bodenalbedo), RNG (Ring), NO2 (NO<sub>2</sub>) und TMP (Temperatur). Die Werte sind bis auf die Temperaturstandardabweichung (\*, [K]) in Prozent angegeben.

Die A-priori-Kovarianzmatrix wird also zusammenfassend beschrieben durch

$$S_{i,j}^a = \begin{cases} \sigma^{a2} \exp^{-|z_i - z_j|/r} & i, j \leq N_L \\ \sigma_{SP}^{a2} & i = j \wedge N_L < i, j \leq N_P \\ 0 & i \neq j \wedge ((i > N_L) \vee (j > N_L)) \end{cases}$$

Die Generierung der A-priori-Kovarianzmatrix findet im Unterprogramm APRIORI (siehe Abbildung 8.4) statt, nachdem die Klimatologie-, Ring- und Absorptionsquerschnittsdaten eingelesen wurden.

### Shift-And-Squeeze

Die bei den hier betrachteten spektroskopischen Messungen auftauchenden charakteristischen Strukturen sind durch quantenmechanische Prozesse verursachte Linienspektren (siehe Abschnitt 2.4). Ihre qualitative Form ist durch die Lage der Intensitätsmaxima und -minima festen Wellenlängen zugeordnet. Sowohl die Kalibration der GOME-Irradianz als auch die der Radianz findet im Rahmen der GOME-Daten-Prozessierung mit Hilfe der Absorptionslinien einer Referenzlichtquelle statt (siehe Kapitel 4). Allerdings finden Irradianz- und Radianzmessungen verschieden oft und zu verschiedenen Zeiten statt. In den jeweiligen Zwischenzeiten haben sich die für die Intensitätsmessung und die Wellenlängenzuordnung verantwortlichen Diodenzeilen aufgrund von Temperaturschwankungen verschoben und verformt. Der resultierende SAS-Effekt kann erhebliche Konsequenzen haben. Bereits Diskrepanzen in der Wellenlängenzuordnung in der Größenordnung von  $10^{-2} nm$  haben Einfluss auf die Ozonprofilauswertung. Noch gravierender können die Unterschiede zur Kalibration der Labormessungen von Absorptionsquerschnitten sein, die den Modellrechnungen zugrundeliegenden. Eine SAS-Korrektur ist daher ein wichtiger Bestandteil der Auswertung. Sie ist im Auswerteprogramm in dem Modul SHIFT-AND-SQUEEZE realisiert (siehe Abbildung 8.4).

In jedem Iterationsschritt der Auswertung müssen das Irradianzspektrum, das Ring-Spektrum, das Spektrum der Ozongewichtsfunktionen, sowie optional weitere am Auswertungsprozess beteiligte Spektren einer SAS-Korrektur unterzogen

werden. Dabei dient das Radianzspektrum als Referenz. Der Messvektor  $\hat{\mathbf{y}}$  wird mit den korrigierten Spektren ebenfalls in jeder Iteration neu berechnet.

## Iterationsschema

Im Unterprogramm ITERATE wird die Schätzung des Zustandsvektors  $\mathbf{x}_{n+1}$  aufgrund des Messspektrums  $\hat{\mathbf{y}}$ , des Modellspektrums  $\mathbf{y}_n$ , der Gewichtsfunktionsmatrix  $K_n$  und der vorherigen Schätzung  $\mathbf{x}_n$  entsprechend der Gleichung (5.33) oder den Gleichungen (5.47) und (5.50) durchgeführt, je nach verwendeter Auswertemethode. Dabei wird mit Hilfe der geschätzten relativen Änderungen der Ozonteilchendichten und dem A-priori-Mittel das Ozonprofil als GOMETRAN-Eingangsparameter berechnet. Für die skalaren Parameter werden in den ersten beiden Iterations-Schritten die A-priori-Daten als GOMETRAN-Eingangsparameter bzw. das unkorrigierte *Ring*-Spektrum für die Modellspektrenermittlung verwendet. In den folgenden Iterationen können die A-priori-Daten jeweils wahlweise für jeden skalaren Parameter auch mit Hilfe der geschätzten relativen Änderungen korrigiert werden (Eingangsparameterkorrektur). Das Auslassen der Eingangsparameterkorrektur für einen skalaren Auswerteparameter muss im Konvergenztest als spektrale Korrektur mit Hilfe der zugehörigen Gewichtsfunktion berücksichtigt werden. Die Anpassung findet also wahlweise bereits im Parameterraum statt, so dass die Nicht-Linearität zwischen  $\mathbf{x}$  und  $\mathbf{y}$  berücksichtigt wird, oder als lineare Approximation erst im Spektrenraum.

## Konvergenz- und Qualitätstest

Der Konvergenztest für alle spektralen Zwischenresultate sowie der Qualitätstest nach der Konvergenz (siehe Abbildung 8.4) werden wie in Abschnitt 5.4 beschrieben durchgeführt. Die Routine benutzt tabellierte  $\chi^2$ -Werte für verschiedene Anzahlen von Freiheitsgraden  $F$  der betrachteten Verteilungen, wobei teilweise zwischen den Ergebnissen interpoliert wird. Die Kovarianzmatrix  $S^d$  der spektralen Differenzen wird durch die Messkovarianzmatrix  $S^y$  multipliziert mit einem einzugebenden Faktor angenähert. Für Freiheitsgrade  $F > 100$  wird der  $\chi^2$ -Wert berechnet nach

$$\chi_{\text{th}}^2 = \frac{1}{2}(G + \sqrt{2F - 1})^2$$

wobei  $F$  der Anzahl  $M$  der spektralen Messungen entspricht.  $G$  ist der Wert einer normalverteilten Zufallsvariable  $g$ , so dass die Wahrscheinlichkeit  $P(g < G) = \alpha$  gilt ( $G = 1.645$  entspricht dem 95%- $\alpha$ -Quantil) [59].

## 8.4 Abtastsimulation

Während der Aufnahme eines Messspektrums zur Ozonprofilauswertung durch das *GOME*-Spektrometer wird im überwiegend verwendeten Messmodus die Atmosphäre quer zur Satellitenbewegungsrichtung 12 Sekunden lang abgetastet. In dieser Zeit bewegt sich der Satellit 80 km voran. Dabei variiert der Abtastwinkel von etwa  $-31^\circ$  (Blickrichtung Osten) bis  $+31^\circ$  (Blickrichtung Westen). Der erfasste räumliche Bereich entspricht einer Fläche von etwa  $100 \times 960 \text{ km}^2$  und wird hier als *Profilpixel* bezeichnet (siehe Kapitel 4).

Im Auswertungsprozess wird die Abtastung angenähert, indem die Resultate der Strahlungstransportrechnungen verschiedener (im Abtastbereich äquidistanter) Beobachtungswinkel arithmetisch gemittelt werden. Dabei werden sowohl die Modellspektren als auch die Gewichtsfunktionen der Auswerteparameter gemittelt. Es wird davon ausgegangen, dass die zeitliche Integration während der Aufnahme eines *GOME*-Spektrums durch eine arithmetische Mittelung ausreichend gut beschrieben ist. Die Anzahl simulierter Abtastschritte  $N_s$  kann gewählt werden.

Unter Zuhilfenahme der *PMD*-Messungen kann eine Abschätzung der Bodenalbedo vorgenommen werden [10]. Eine solche Abschätzung der Bodenalbedo aus Werten der *PMD*-Messungen ist phänomenologisch zu sehen und ist ein erster Ansatz zur Berücksichtigung der Beobachtungswinkelabhängigkeit bei der Auswertung von *GOME*-Spektren. So erhaltene typische Werte der Bodenalbedo (ohne Eisbedeckung) bewegen sich zwischen 2 % und 10 % für wolkenfreie Beobachtungsgebiete und können als realistisch eingeschätzt werden.



# Kapitel 9

## Entwicklung und Optimierung

Die erste Entwicklungsversion von FURM basierte auf der Modifikation eines Programms zur Auswertung von Ozongesamtsäulen [31]. Das Verfahren beruhte auf der *Optimal Estimation*-Methode (Abschnitt 5.2). Diese Methode kommt auch bei der Auswertung von *SBUV*-Messungen zur Anwendung [7] und wurde im Rahmen einer *ESA*-Studie [18] als geeignet für die Auswertung von vertikalen Ozoninformationen aus *UVS* Spektren bestätigt. Ausgehend von der Erweiterung dieses Programms auf Ozonkonzentrationen in mehreren atmosphärischen Schichten hat sich ein eigenständiges Softwarepaket herausgebildet. Das integrierte Strahlungstransportmodell *GOMETRAN*, das ursprünglich auf paralleler Geometrie basierte, wurde später durch eine erweiterte Version mit sphärischer Geometrie ersetzt.

Allgemein geht die Anpassung des Modellspektrums an das Messspektrum mit umso geringeren Fehlern im Ozonprofil einher, je besser die Verursacher spektraler Differenzen identifiziert und als Auswerteparameter in den *Fit* integriert werden können. In der Entwicklungssphase von FURM wurde anhand von Sensitivitätsuntersuchungen geprüft, wie sich Variationen einzelner Parameter auf das Auswerteresultat auswirken. Größen, auf die das Messsystem empfindlich reagiert, werden, wenn möglich, als Auswerteparameter in den spektralen Anpassungsprozess integriert. Dieser spektrale Anpassungsprozess wird im Folgenden als *Fit* bezeichnet. Die spezifischen Lösungsansätze zur Integration einzelner Parameter richten sich nach deren charakteristischen spektralen Merkmalen in Verbindung mit den Gewichtsfunktionen. Obwohl die letztendlich gewählten Parametrisierungen nicht notwendigerweise optimal sind, wird der zugehörige Findungsprozess hier als *Optimierung* bezeichnet, im Sinne der Findung verbesserter Möglichkeiten auf dem Weg zum optimalen Zustand.

Um die Resultate der Entwicklungsstufen von FURM zu überprüfen, werden mit bekannten Zustandsparametern simulierte Messspektren verwendet. Die Parametersätze, die bei der Simulation verwendet worden sind, und diejenigen am Ausgangspunkt der Auswertung unterscheiden sich nur bei den Größen, deren Einfluss im Einzelfall gezielt untersucht wird.

Erfahrungen mit gemessenen *GOME*-Spektren wiesen auf Verbesserungsmöglichkeiten des Programms hin. Sie verdeutlichten zum Beispiel die Notwendigkeit des *Ring*-Parameters sowie des *SAS*-Moduls. Bei einzelnen Entwicklungsschritten wurden Konfigurationen wie die betrachteten Spektralbereiche, die Anzahl verwendeter Messungen, das Aerosolszenario usw. im Wesentlichen unverändert belassen um die Auswirkungen neuer Module und Parameter zu studieren. Trotzdem wurde hier und da vereinzelt eine neue Strategie versucht oder testweise an einem „Schräubchen gedreht“. Andersherum wurden auch im Laufe systematischer Optimierungsanalysen teilweise als notwendig erkannte Programmergänzungen umgesetzt. Optimierung, Entwicklung und Anwendung von FURM auf dem Weg zu seiner jetzigen Reife sind also keineswegs thematisch oder zeitlich voneinander zu trennen sondern verliefen mehr oder weniger verschachtelt bzw. parallel. In den folgenden Abschnitten soll versucht werden anhand von Testbeispielen mit der aktuellen FURM-Version die wesentlichen Entwicklungs- und Optimierungsstufen aufzuzeigen und zu veranschaulichen.

## 9.1 Teststrategie

Das Testen des Auswerteprogramms ist erforderlich, da nach strukturellen Veränderungen die Richtigkeit der Ergebnisse überprüft werden müssen. Fehler werden gegebenenfalls diagnostiziert und lokalisiert („debugging“). Außerdem werden mit Testszenarien Weiterentwicklungen zur Programmverbesserung überprüft.

Bei diesen Tests wird das Manko eines unbekanntes atmosphärischen Zustandes umgangen, indem die auszuwertenden Spektren von einem Vorwärtsmodell unter Verwendung eines bekannten atmosphärischen Testszenarios simuliert werden. Zum Simulieren der Testspektren wird am besten das Auswerteprogramm selbst, das heißt das in ihm implementierte Vorwärtsmodell, benutzt. Dabei ist von vornherein sichergestellt, dass Abweichungen in den Auswerteresultaten nicht aufgrund von Unstimmigkeiten bei den Eingangsparametern oder Diskrepanzen der Ergebnisse verschiedener Vorwärtsmodelle hervorgerufen wurden.

Bei der Fehlersuche in den Auswerteprozeduren ist die Qualität der Modellspektren hinsichtlich der Realitätsbeschreibung zunächst zweitrangig. Unabhängig davon, wie realistisch das Modell die Messspektren im Detail beschreibt, ist für die Ausarbeitung erster Auswertungsroutinen wichtig, dass die Gewichtsfunktionen korrekt berechnet werden. Die ersten Auswertungsroutinen konnten so bereits entwickelt werden lange bevor sich die Modellspektren mit den von *GOME* aufgenommenen Spektren messen mussten.

Erst wenn in einer Entwicklungsstufe ein fehlerfreier Zustand erreicht wurde, rückte die Qualität der Resultate ins Blickfeld. Bei der Ermittlung des real möglichen Informationsgewinns mit Hilfe simulierter Messungen spielt der Grad der Übereinstimmung des Vorwärtsmodells mit der Realität natürlich eine entscheidende Rolle. Vergleiche des hier verwendeten Strahlungstransportmodells



GOMETRAN mit anderen, teilweise validierten Modellen zeigen sehr gute Übereinstimmungen [18, 36].

Ein Vergleich der Auswerteresultate mit dem in die Simulation eingegangenen Parametersatz gibt Auskunft über die Ergebnisqualität. Dieser Parametersatz wird im Folgenden mit *True* (engl., „wahr“) bezeichnet.

Als *True*-Ozonprofil wird in dieser Beschreibung das A-priori-Profil aus der MPI-Klimatologie plus einer *Störung*, bezeichnet mit  $\mathbf{e}^3$ , verwendet. Der Begriff *Störung* bezeichnet also die relative Differenz zwischen dem *True*- und dem A-priori-Zustand, d.h. die primär auszuwertende Größe.  $\mathbf{e}^3$  ist der dritte Eigenvektor der A-priori-Kovarianzmatrix  $\mathbf{S}^a$ . Die ersten vier dieser Eigenvektoren sind in Abbildung 9.1 dargestellt.  $\mathbf{e}^3$  ist gleichzeitig Vektor einer Orthogonalbasis des durch  $\mathbf{S}^a$  aufgespannten Raumes. Dieser Raum beinhaltet alle Differenzen vom mittleren atmosphärischen Zustand  $\mathbf{x}^a$ , die in der simulierten Realität a priori möglich sind. Eine solche Differenz lässt sich also als Linearkombination von Eigenvektoren der A-priori-Kovarianzmatrix darstellen, wobei die zugeordneten Eigenwerte ein Maß für die statistische Varianz der Eigenvektorkoeffizienten angeben [84].

Die  $\mathbf{e}^3$ -Störung ist hier gewählt worden, da sie als relativ glatte Änderung gegenüber dem A-priori-Profil zur visuellen Beurteilung der Testergebnisse gut geeignet ist. Bei Tests im Rahmen der Entwicklung und Optimierung wurden auch andere Störungen ( $\mathbf{e}^2$ ,  $\mathbf{e}^4$ , ..) getestet. Die zugehörigen Resultate sind ähnlich den hier beschriebenen und hier nicht aufgeführt. Es muss bedacht werden, dass solche Störung vergleichsweise unwahrscheinlich sind<sup>1</sup> und die Auswertung des zugehörigen Messspektrums daher (der Glattheit zum Trotz) zu großen *Glättungsfehlern* führen kann (hierzu mehr in Kapitel 10). In diesem Sinne ist die gewählte Störung als *Worst-Case-Szenario* zu charakterisieren.

Als Klimatologie für die Tests wird ein Frühjahrszenario mittlerer Breite (50° N) mit einem April-Ozonprofil bei einem Sonnenzenitwinkel von 50° verwendet. Zusätzlich wird bei der Untersuchung zur Auswahl der spektralen Messungen ein Winter-Szenario höherer Breite (60° N) mit einem Februar-Ozonprofil bei 75° Sonnenzenitwinkel gewählt. Die verwendeten Wellenlängengitter und Fehlerangaben stammen aus

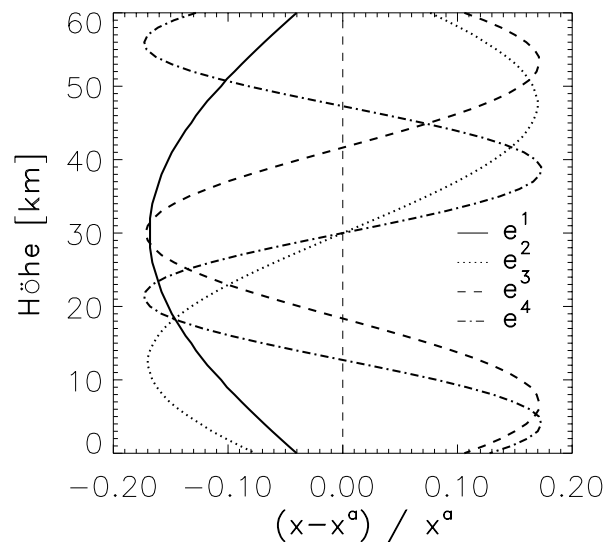


Abbildung 9.1: Die ersten vier Eigenvektoren der A-priori-Kovarianzmatrix.

<sup>1</sup>Alle Koeffizienten außer dem des Störungsvektors sind Null.

typischen *GOME*-Spektren. Die Wellenlängengitter geben gleichzeitig die maximale spektrale Abtastrate für die Auswertungen vor.

Die Annahmen über die relativen A-priori-Standardabweichungen, die den Variationen der skalaren Parameter im Test zugrundeliegen, sind in Tabelle 8.2 aufgeführt.

Durch die Art der Messspektrensimulation können für die Auswertung mehr oder weniger optimale Voraussetzungen geschaffen werden. Startkonstellation in Abschnitt 9.2 ist ein mit einer  $e^3$ -Störung wie beschrieben simuliertes, unverraushtes Messspektrum. Bis auf das Ozonprofil gehen alle Parameter in die Simulation genauso ein wie in die Auswertung. Das Ozonprofil und die *Ring*-Korrektur werden als Auswerteparameter berücksichtigt. Ausgehend von dieser Situation werden die Bedingungen verschärft (Störung einzelner Auswerteparameter oder anderer Modellparameter bei der Simulation, Korrumpierung der Spektren und Parameter, *SAS*-Simulation usw.), wobei verschiedene Lösungsansätze dargestellt werden.

## 9.2 Testbeschreibungen

### Der perfekte Fall

Als *perfekt* wird hier der Fall bezeichnet, bei dem fast vollständige Kenntnis über einen atmosphärischen Zustand besteht, mit Ausnahme des Ozonprofils. Der Test soll zeigen, ob Informationen über die vertikale Ozonverteilung im betrachteten Spektralbereich gut durch das Messsystem erhalten werden können. Dabei steht wiederum die Frage im Vordergrund, ob Ozonkonzentrationen aus tieferen atmosphärischen Schichten bei gegebenen Gewichtsfunktionen vom Messsystem prinzipiell identifiziert werden können. Fragen nach Fehlern des Verfahrens oder nach einem Maß für die vertikale Auflösung kann der Test nicht beantworten.

Das für den Test simulierte Messspektrum wird gleich dem Strahlungsfeld am Oberrand der Atmosphäre im Instrumentenblickfeld gesetzt, d.h. Einflüsse des Messgerätes sind nicht vorhanden. Die Satellitenbewegung und die Abtastung des Instruments quer zur Flugrichtung werden ebenfalls nicht betrachtet. Da das simulierte Messspektrum von dem Strahlungstransportmodell erzeugt wird, das auch in der Auswertung verwendet wird, kann es auch durch selbiges ohne spektrales Residuum innerhalb des Auswerteprogramms reproduziert werden. Im Lösungsprofil auftretende Fehler sind also weder durch Messrauschen oder andere instrumentelle Effekte (z.B. *SAS*) noch durch Diskrepanzen zwischen den Modellrechnungen und der Realität verursacht. Die statistischen Angaben über die Messfehler behalten natürlich weiterhin ihre Gültigkeit und sind nach wie vor für den Auswertungsprozess notwendig. Zur Simulation des Messspektrums wird als Albedo ein Wert von 10 % angesetzt, der Sonnenzenitwinkel beträgt

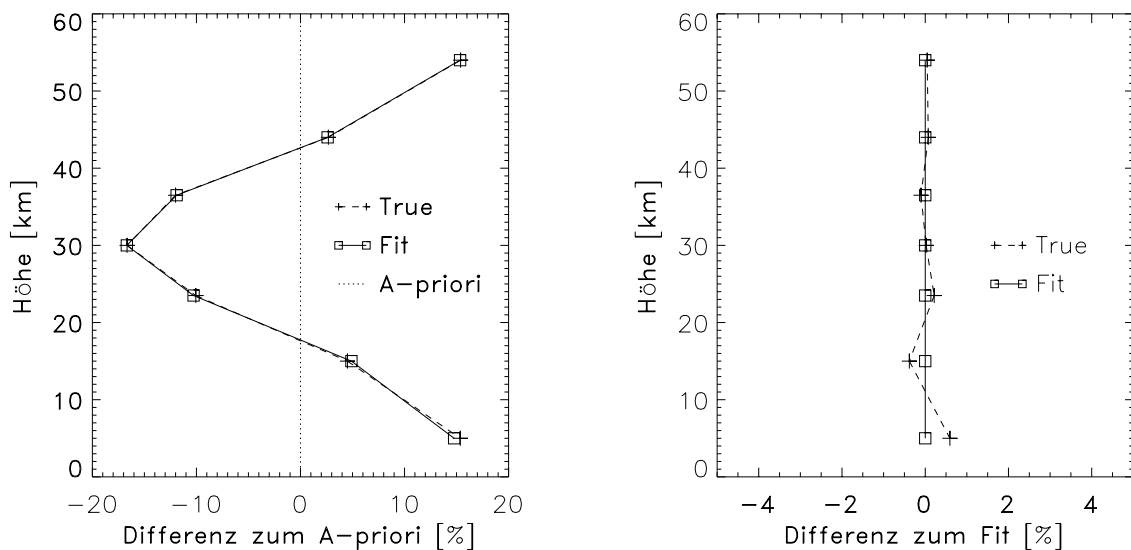


Abbildung 9.2: Perfekter Fit, Auswertung von 761 spektralen Messungen im Bereich 250-340 nm, als Parameter wurden nur Ozon und Ring korrigiert.

50°. Insgesamt werden 761 Spektrale Messungen zwischen 250 nm und 340 nm einbezogen.

Das Ergebnis aus dem Versuch, ein solcherart gebautes Messspektrum mit der *Optimal Estimation*-Methode auszuwerten, ist in Abbildung 9.2 dargestellt. Das linke Bild zeigt die Differenzen des *True*- und des Lösungsprofils vom A-priori-Profil. Damit ist also implizit die Form des Vektors  $e^3$ , der als Störung angesetzt ist, in der 12-Schichten-Darstellung illustriert. Im rechten Bild ist die Differenz zwischen dem Lösungsprofil und dem *True*-Profil angegeben. Die Differenzen liegen für alle betrachteten Schichtgehalte unterhalb von 1 %. Alle auftretenden Fehler im Lösungsprofil sind durch die Angaben der Differenzen zum *True*-Profil gegeben, d.h. sie weisen keine zufälligen Komponenten auf. Daher sind keine Fehlerbalken angegeben.

### Fazit

Die bei diesem Test auftretende Abweichung zeigt exemplarisch das Auswertungspotential für Ozonprofile, das durch die Qualität der A-priori-Information und durch den Informationsgehalt des Messspektrums gegeben ist. Letzterer hängt ab von der in Kapitel 6 diskutierten Form der Gewichtsfunktionen in Verbindung mit der Messgenauigkeit. Die Lösung kann mit dem hier beschriebenen Auswerteverfahren und gegebenem Spektralbereich nicht besser sein.

Besonders zu betonen ist das gute Ergebnis in der troposphärischen Schicht. Dies zeigt, dass aus der Sicht der Gewichtsfunktionen Messungen, wie *GOME* sie liefert, zur Vermehrung des Informationsgehaltes über troposphärisches Ozon

Fenster	Bereich	Anzahl Messpunkte	Spektrale Auflösung
1	290nm-311nm	194	$\approx 0.5\text{nm}$
2	315nm-340nm	219	$\approx 0.5\text{nm}$
3	315nm-380nm	578	$\approx 0.5\text{nm}$
4	250nm-290nm	4 sel.	$\leq 10\text{nm}$
5	250nm-306nm	8 sel.	10-1nm
6	250nm-340nm	12 sel.	$\approx 1\text{nm}$
7	560nm-672nm	5 sel.	$\approx 1\text{nm}$

Tabelle 9.1: *Definierte Spektralfenster (sel. = selektiert).*

genutzt werden können. Zur weiteren Beurteilung müssen die Genauigkeit der Messungen und der Einfluss zusätzlicher Parameter (Aerosol, Temperatur, usw.) betrachtet werden.

### Auswahl der Messungen

Das *GOME*-Instrument führt in dem hier zur Ozonprofilauswertung betrachteten Spektralbereich von 250-672 nm Messungen bei etwa 2700 Spektralkpunkten durch. Diese liegen im Abstand von etwa 0,1 nm (Kanal 1 und 2) bzw. 0,2 nm (Kanal 3 und 4). Der hier beschriebene Test dient dazu, aus diesem umfangreichen spektralen Datensatz eine für die Ozonprofilauswertung geeignete Auswahl zu treffen. Kriterien hierfür sind, neben der Rechengeschwindigkeit (Verkleinerung des Datensatzes), Eigenschaften des Ozons (Absorptionsbanden), des Strahlungstransportmodells (keine Modellierung von  $\text{NO}_\gamma$ -Emissionen und  $\text{H}_2\text{O}$ -Absorption) und des Spektrometers (spektrale Fehler). Aus dem gesamten Spektralbereich werden hierfür verschiedene Intervalle (spektrale Fenster) für die Auswertung simulierter Messspektren definiert. Innerhalb dieser spektralen Fenster werden unterschiedlich viele Messpunkte selektiert, wobei wiederum verschieden viele Einzelmessungen durch Mittelung zusammengefasst werden (siehe Abschnitt 8.3). Alle betrachteten Fenster sind in Tabelle 9.1 aufgelistet, wobei sich die angegebene spektrale Auflösung zum Teil aus der Zusammenfassung von Einzelmessungen ergibt.

Im Gegensatz zum weiter oben beschriebenen Perfekt-Test wird im Spektralbereich 250-290 nm von vornherein nur eine begrenzte Anzahl von Messungen betrachtet. Die Einschränkung wird im Hinblick auf in diesem Bereich auftretenden Emissionsstrukturen ( $\text{NO}_\gamma$ -Emissionen) vorgenommen [43]. Diese Strukturen werden in der Modellierung nicht berücksichtigt.

Aufgrund der niedrigen Signale in diesem Spektralbereich und dem durch thermisch bedingten Dunkelstrom zusätzlich vergrößerten Messfehlern (siehe auch Anhang G) wird die Zusammenfassung von Einzelmessungen bis zu etwa 10 nm

Spezifikation	Spektralfenster Nr.	Kurzbeschreibung			
		Bereich 1.1	Bereich 1.2	Bereich 2	Bereich 3
a	8	SBUV-Strategie			
b	8,9	SBUV-Strategie			sel.
c	6,7	sel.	sel.	sel.	sel.
d	5,2,7	sel.	sel.	alle	sel.
e	5,3,7	sel.	sel.	alle	sel.
f	4,1,2,7	sel.	alle	alle	sel.
g	4,1,2	sel.	alle	alle	
h	4,1,3,7	sel.	alle	alle	sel.
i	4,1,3	sel.	alle	alle	
j	4,1,7	sel.	alle		sel.
k	1,2,7		alle	alle	sel.
l	1,2		alle	alle	
m	1,3,7		alle	alle	sel.
n	1,3		alle	alle	

Tabelle 9.2: *Untersuchte Spektralkombinationen (Kanal 1.1: 250-290 nm, Kanal 1.2: > 290 nm, Bereiche 2 und 3 entsprechend den Kanälen 2 und 3) mit z.T. selektierten Messpunkten (sel.).*

(bei 255 nm) ausgeweitet. Zum Teil fallen dadurch  $\text{NO}_y$ -Strukturen wieder in den verwendeten Messbereich. Eine Untersuchung zur optimalen Nutzung dieses Spektralbereiches für die Auswertung der oberen Stratosphäre wird in dieser Arbeit nicht vorgenommen. Hier wird sich im Wesentlichen auf die Ergebnisse der übrigen Stratosphäre und besonders der Troposphäre konzentriert. Die gewählten vier Messpunkte (zentrale Wellenlängen) im Spektralbereich 250-290 nm entsprechen denen, die auch bei der Auswertung von SBUV-Messungen verwendet wurden (255,5 nm, 273,5 nm, 283,0 nm und 287,6 nm, siehe Abschnitt 4.3).

Weiterhin wird der GOME-Messbereich zwischen 311-315 nm nicht betrachtet. In diesem Fenster liegt der Überlappbereich der Kanäle 1B und 2. Die Messungen beider Kanäle sind hier teilweise unterschiedlich, was auf die problematischere Kalibration im Randbereich zurückgeführt werden kann. Auswertungen echter GOME-Spektren waren daher bei Aussparung dieses Spektralbereiches in Einzelfällen stabiler und mit geringeren Residuen behaftet.

Die so definierten Fensterbereiche werden zur Auswertung von zwei verschiedenen Szenarios ( $50^\circ$  SZW,  $50^\circ$  geographische Breite und  $75^\circ$  SZW,  $60^\circ$  geographische Breite) bei je zwei verschiedenen Störungen ( $e^3$  und  $e^4$ ) unterschiedlich kombiniert. Bei der Auswertung werden alle skalaren Parameter (siehe Abschnitt 8.1) einbezogen. Alle betrachteten Kombinationen der Spektralfenster sind in Tabelle 9.2 aufgeführt. Die Kombination a entspricht dabei der Auswahl, wie sie auch bei der Auswertung von SBUV-Messungen getroffen wurde. Im Kanal 3 werden fünf Messpunkte bei 560 nm, 580 nm, 605 nm, 615 nm und 672 nm über

etwa 1 nm gemittelt verwendet. Dabei wird der Bereich des Maximums der *Chappuis*-Absorptionsquerschnitte abgedeckt, wobei dort vorhandene starke H<sub>2</sub>O-Strukturen vermieden werden.

Alle Tests werden sowohl mit dem *Optimal Estimation*-Verfahren als auch mit der *Informationsmatrix*-Methode durchgeführt, so dass insgesamt 112 verschiedene Fälle untersucht werden. Die Resultate der Auswertungen werden hinsichtlich der Differenzen zum *True*-Profil verglichen. Die Ergebnisse aller betrachteten Fälle mit e<sup>3</sup>-Störung, die mit der *Optimal Estimation*-Methode ausgewertet wurden, sind in Abbildung 9.3 dargestellt. Die Kombinationen *f*, *g*, und *a* hervorgehoben sind. Als Auswahlkriterium werden RMS-Werte (Abbildung 9.3, rechts) zu Hilfe genommen, berechnet nach

$$\sum^{rms} = \sqrt{\frac{1}{N_l} \sum_{j=1}^{N_l} \left( \frac{2(\hat{x}_j - x_j^t)}{(\hat{x}_j + x_j^t)} \right)^2}.$$

Sie beziehen sich auf die Troposphäre und auf die gesamte Atmosphäre, wobei die jeweils zugehörige Anzahl von Höhenpunkten mit  $N_l$  bezeichnet ist.

Es zeigt sich, dass die Auswertung mit der Auswahl *f* die geringsten Abweichungen zum *True* aufweist. Dabei fällt die Auswertung des Szenarios mit hohem SZW im Hinblick auf die Troposphäre durch die Hinzunahme von Messungen aus Kanal 3 (*Chappuis*-Banden, Auswahl/*f*) deutlich besser aus (vergleiche mit Auswahl/*g*, Abbildung 9.3). Weiterhin ist das Ergebnis, das sich mit der *SBUV*-Strategie ergibt (Auswahl *a*), mit deutlich größeren Abweichungen, insbesondere in der troposphärischen Schicht, verbunden. Die Tests mit der *Informationsmatrix*-Methode und auch mit der e<sup>4</sup>-Störung ergaben ähnliche Resultate, die zu gleichen Schlussfolgerungen führen.

### Fazit

Aufgrund der in dieser Untersuchung erhaltenen Resultate werden im Weiteren, wenn nicht anders angegeben, die Auswahl *g* und die Auswahl *f* (siehe Tabelle 9.2) für die Auswertung verwendet. Zu Vergleichszwecken wird innerhalb der später beschriebenen Fehleranalyse auch die Auswahl *a* hinzugezogen.

## Aerosolparameter

Das Strahlungstransportmodell GOMETRAN liefert sowohl für Aerosolstreu- als auch für Aerosolabsorptionskoeffizienten Gewichtsfunktionen für jeweils vier Parameter<sup>2</sup>. Diese Parameter sind definiert als die relative Änderung der Streu- bzw. Absorptionskoeffizienten an den vier im Strahlungstransportmodell verwendeten Aerosolstützstellen.

<sup>2</sup>Während zur Berechnung der Modellstrahlung Extinktions- und Absorptionskoeffizienten benötigt werden, basieren die Aerosolgewichtsfunktionen auf Streu- und Absorptionskoeffizienten.

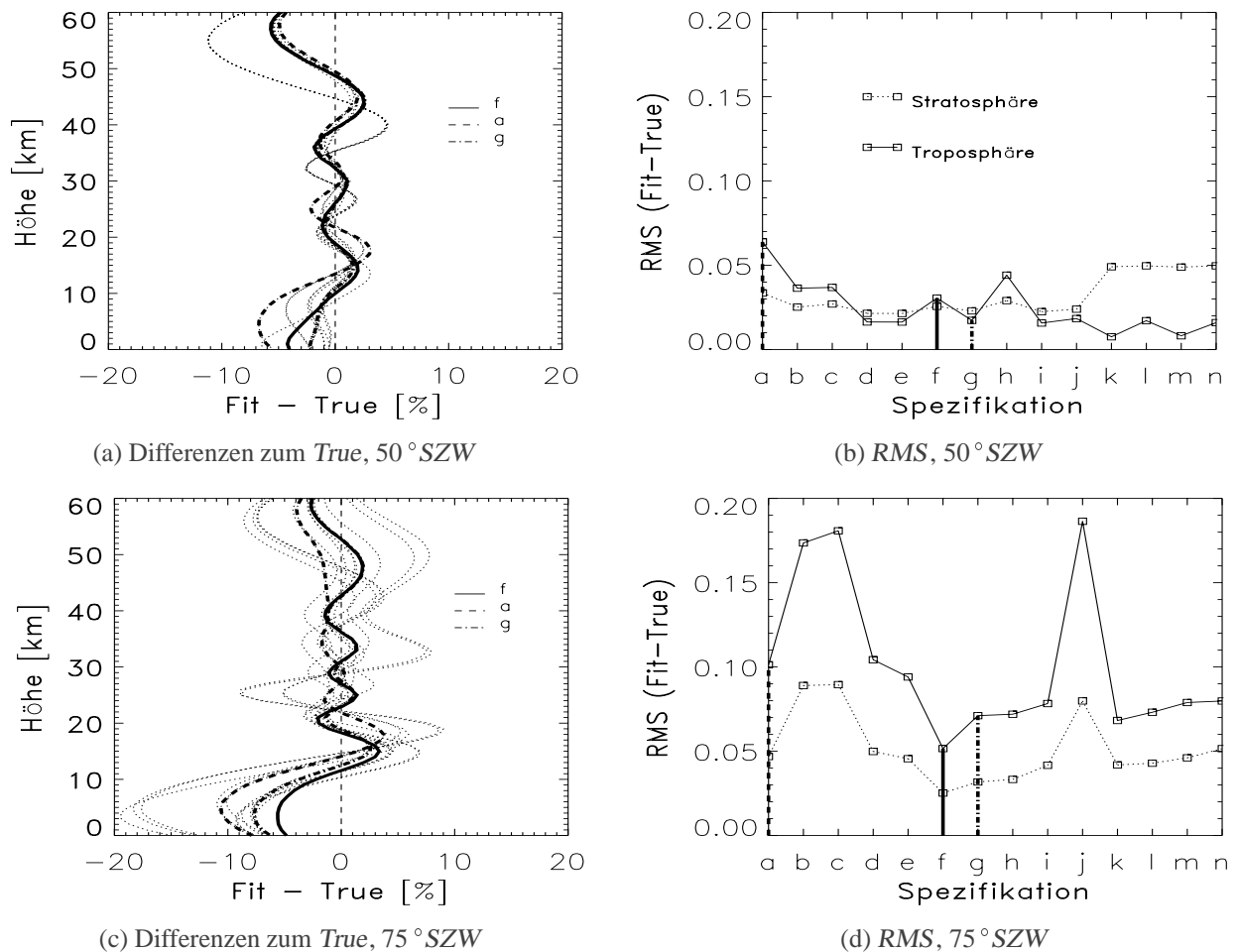


Abbildung 9.3: Differenzen zum True und RMS (Root Mean Square) nach Auswertungen mit Messungen wie in Tabelle 9.2 angegeben (Auswahl f, g und a sind hervorgehoben). Dargestellt sind die Ergebnisse mit  $e^3$ -Störung.

In der hier beschriebenen Analyse werden bodennahe Aerosoltypen für maritime und städtische Luftmassen für verschiedene Zeiträume bei einer Sichtweite von 10 km betrachtet. Für die sonstige troposphärische Region werden die einer relativen Feuchte von 80% entsprechenden Werte bei einer Sichtweite von 23 km benutzt. Stratosphärische und höher gelegene Regionen werden mit einem Aerosoleintrag simuliert, der für die jeweilige Jahreszeit normal ist („Hintergrund-Szenario“). Andere, wie zum Beispiel die vulkanischen Szenarien, werden in dieser Arbeit nicht betrachtet. Mit dieser Untersuchung wird ein großer Teil der bei langfristigen globalen Beobachtungen vorkommenden Situationen abgedeckt.

Um dem Informationsgehalt im Messspektrum bezüglich der breitbandigen Streuungs- und Absorptionsmerkmale durch Aerosolpartikel gerecht zu werden, wird die Anzahl der Auswerteparameter eingeschränkt. Dazu wird die Summe

aller Streu- und Absorptionsgewichtsfunktionen über die vier spektralen Stützstellen und über alle Höhen gebildet. Damit kann der zugehörige Auswerteparameter als gesamte optische Dicke der Atmosphäre aufgrund von Streu- und Absorptionsabschwächung interpretiert werden. Als weitere Option wird der Integrationsbereich aufgeteilt in 0-10 km und 10-60 km, so dass je ein Auswerteparameter näherungsweise troposphärische bzw. stratosphärische Strahlungsabschwächung repräsentiert.

Ein Test beider Möglichkeiten wird im Folgenden dargestellt, bei dem zunächst für die Messspektrumsimulation die Extinktionskoeffizienten im Höhenbereich zwischen 10 km und 30 km um 20 % vermindert und diejenigen zwischen 2 km und 10 km um 20 % erhöht werden. In diesem und im folgenden Test sind alle Koeffizienten mit 1 %-iger Standardabweichung zufällig gestört. Für das Bodenaerosol wird ein städtisches Szenario verwendet.

Wieder richtet sich die Aufmerksamkeit auf das Ozonprofilergebnis. Abbildung 9.4 a) veranschaulicht die Abweichungen von Lösungsprofil und *True*-Profil, wenn keine Aerosolauswerteparameter verwendet werden. Der troposphärische Ozongehalt der Lösung liegt um fast 50 % (die Hälfte des A-priori-Wertes!) unter dem *True*-Ozongehalt. Nach oben hin liegen die Abweichungen zwischen 10 % und 20 %. Die Aktivierung des Aerosolauswerteparameters für die gesamte Atmosphäre vermindert die Abweichungen ca. um die Hälfte, wie Abbildung 9.4 b) zeigt. Eine weitere Verbesserung bringt die Anwendung der troposphärischen und stratosphärische Auswerteparameter wie oben definiert (siehe Abbildung 9.4 c)). Die Abweichungen betragen 4 % (Troposphäre) und weit weniger.

Ähnlich verhält es sich bei einer 20 %-igen Verminderung der Extinktionskoeffizienten in der 2-10 km-Schicht und einer Erhöhung um 20 % in der Bodenschicht (Abbildung 9.5). Diese Störung hat andere und erheblichere Auswirkungen auf die Strahlung. Der Einsatz getrennter Aerosolparameter für die Stratosphäre und die Troposphäre erzielt auch hier die unter den Betrachtungen besten Resultate. Mit Ausnahme der oberen Schicht sind deutlich Verbesserungen erkennbar, insbesondere in der Troposphäre. Trotz der in Verbindung mit  $e^3$  starken Störung des atmosphärischen Zustands liegen die Abweichungen nicht signifikant außerhalb des Fehlerbereiches<sup>3</sup>

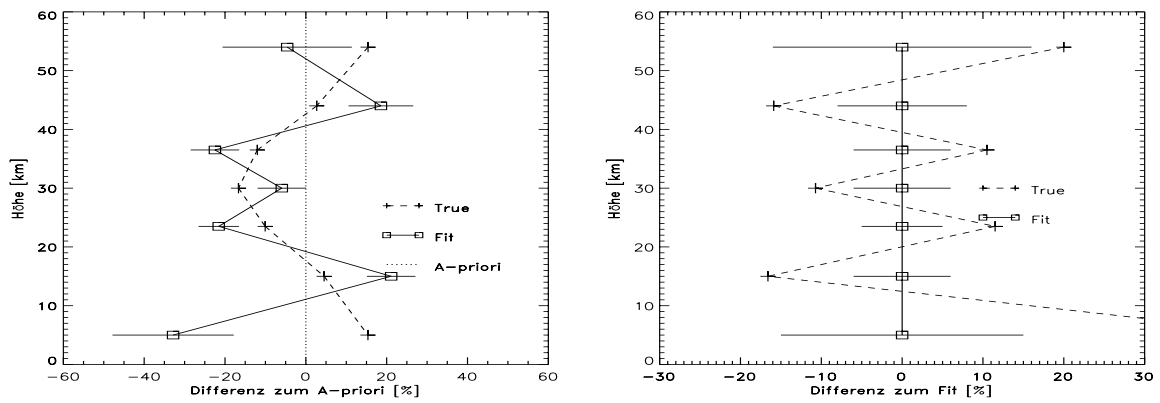
Hier nicht dargestellte Tests mit anderer Parameterdefinition, d.h. mit anderen Kombinationen der gegebenen Gewichtsfunktionen zeigen schlechtere Resultate. Als Beispiel kann hier die Parametrisierung mit Schwerpunkt auf den Wellenlängenstützstellen statt auf eine höhenbezogene Aufteilung genannt werden.

### Fazit

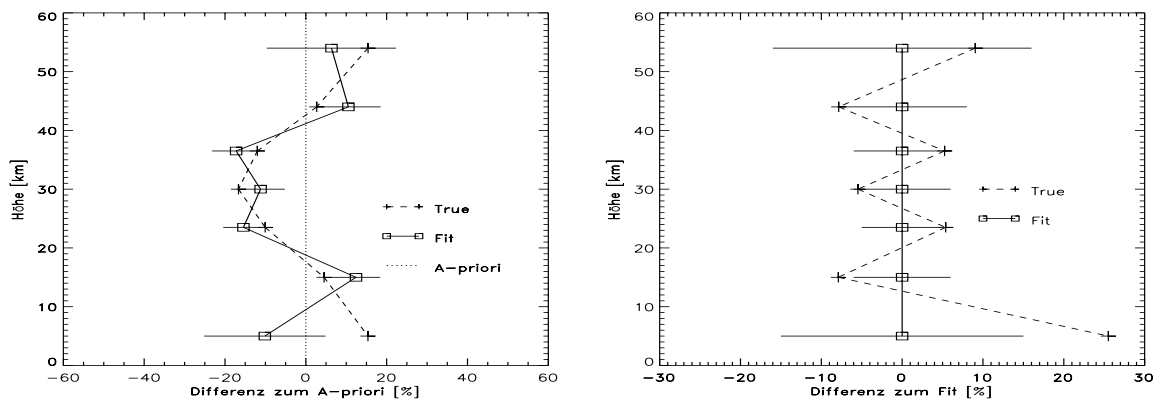
Der Test zeigt, dass selbst starke Störungen, die in den Aerosolzustandsparametern bei der Simulation der Messspektren angesetzt werden, in der Auswertung im Rahmen akzeptabler Fehler der Ozonprofile berücksichtigt werden können. Hier-

<sup>3</sup>Die Fehlerangaben sind bereits Ergebnisse der in Kapitel 10 beschriebenen Fehleranalyse (sie beinhalten auch Modellparameterfehler; siehe dort).

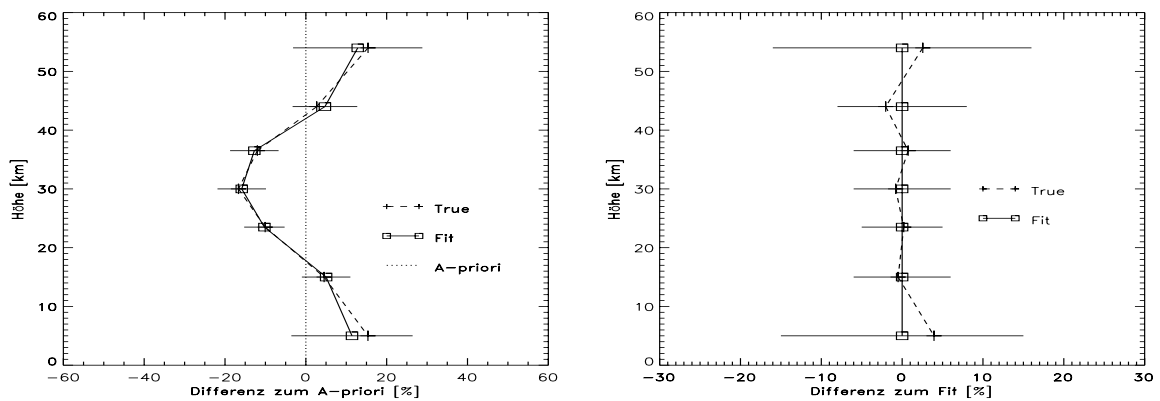




(a) Ohne Aerosolkorrektur

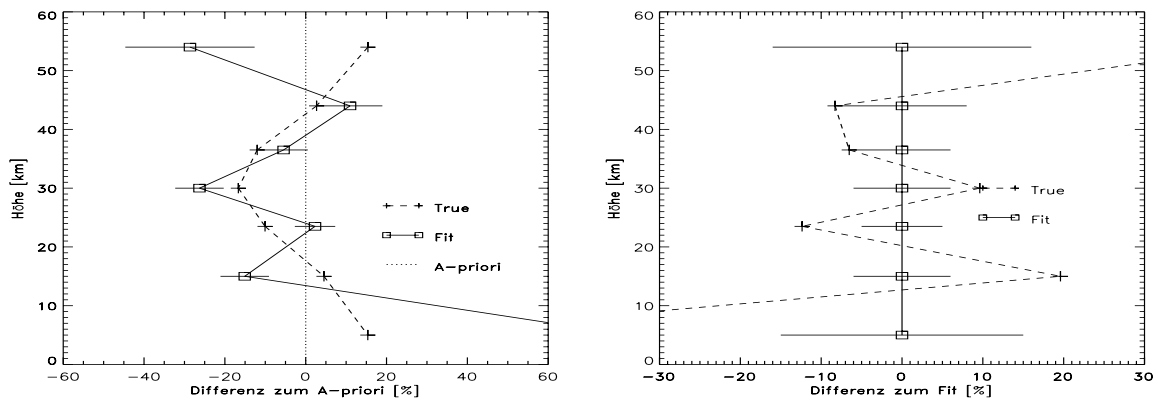


(b) Ein Aerosolparameter

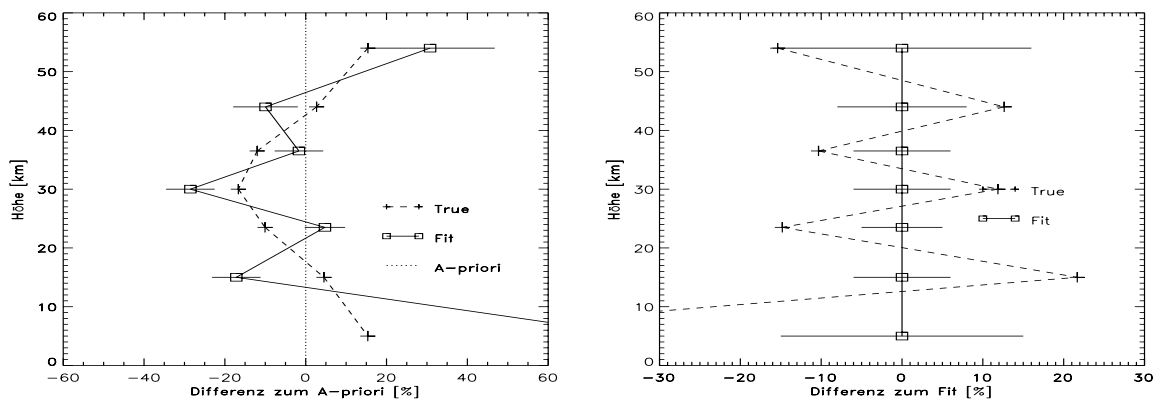


(c) Troposphärische und stratosphärische Aerosolkorrektur

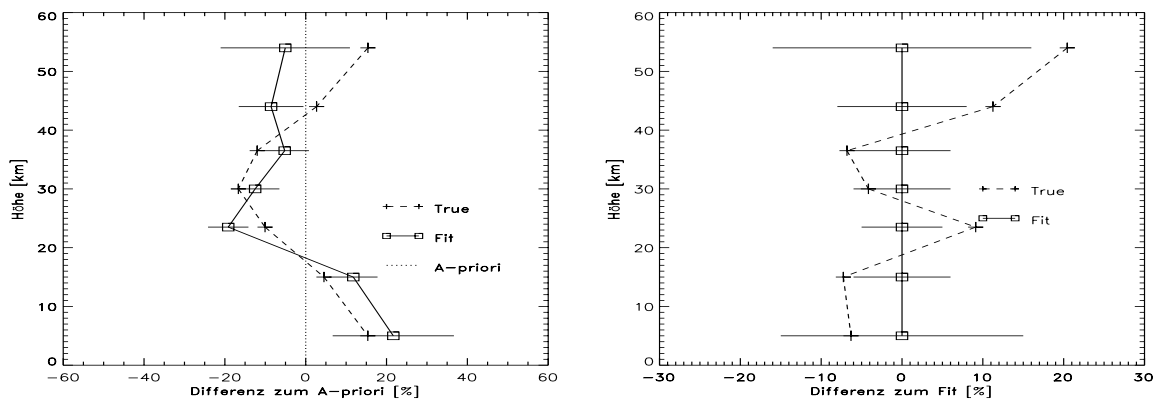
Abbildung 9.4: Störungen der Aerosolextinktion: -20% in Regime 2 (10-30km), +20% in Regime 3 (2-10km). Ozon-Störung:  $e^3$ , städtisches Bodenaerosol.



(a) Ohne Aerosolkorrektur



(b) Ein Aerosolparameter



(c) Troposphärische und stratosphärische Aerosolkorrektur

Abbildung 9.5: Störungen der Aerosolextinktion: -20% in Regime 3 (2-10km), +20% in Regime 4 (0-2km). Ozon-Störung:  $e^3$ , städtisches Bodenaerosol.

zu muss der Aerosoleinfluss für die Troposphäre (0-10 km) und die Stratosphäre (10-60 km) separat betrachtet werden.

## Bodenalbedo

Die Bodenalbedo geht im hier verwendeten Strahlungstransportmodell skalar ein. Der Erdboden wird als *Lambert*-Oberfläche angenommen. Die real vorhandene Wellenlängenabhängigkeit und die Abhängigkeit vom Reflektionswinkel (*Bidirectional Reflectance*) werden nicht berücksichtigt.

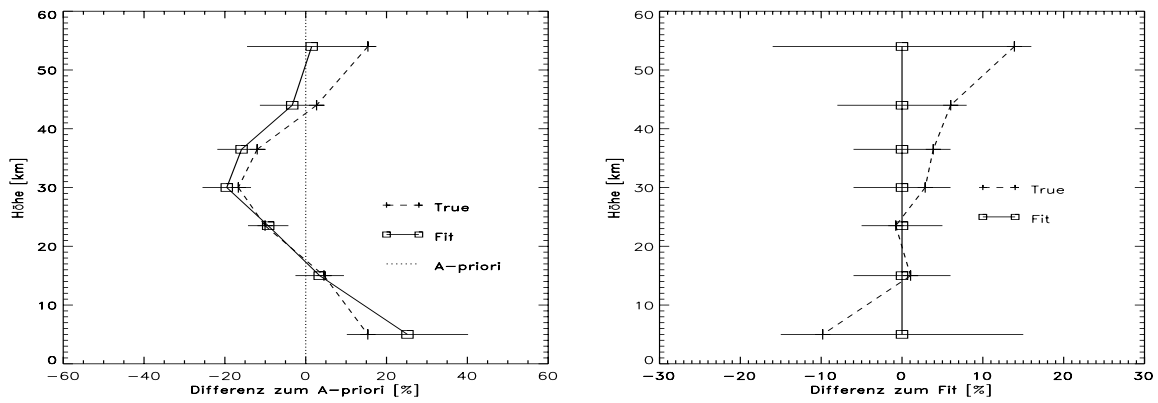
Der räumlichen Variation der Bodenalbedo wird im Programm durch eine Abschätzung mit Hilfe der *PMD*-Messungen des *GOME*-Instruments Rechnung getragen. Dies geschieht im Rahmen eines Verfahrens zur Simulation der *GO-ME*-Abtastung der Atmosphäre, welches in Abschnitt 8.4 beschrieben wurde und weiter unten in Abschnitt 9.3 getestet wird.

## Druck- und Temperaturparameter

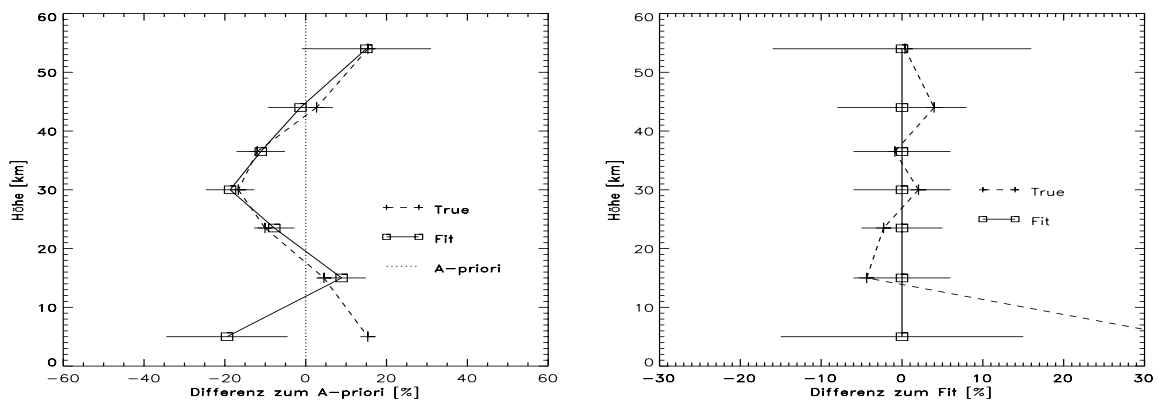
Alleine um die Temperaturabhängigkeit der *Huggins*-Banden des Ozons für die Auswertung troposphärischen Ozons nutzen zu können erscheint der Versuch sinnvoller Störungen der Temperatur in der Auswertung zu berücksichtigen. Außerdem deuten starke Gewichtsfunktionen des *Rayleigh*-Parameters an, dass bereits leichte Störungen des Druckprofils große Fehler im ausgewerteten Ozonprofil verursachen können. Das folgende Beispiel zeigt, dass sowohl Druck als auch Temperaturschwankungen durch skalare Auswerteparameter der Temperatur und der *Rayleigh*-Koeffizienten berücksichtigt werden können.

Zunächst wird ein Beispiel für die Auswirkung einer gegenüber dem Klimatologie-Temperaturprofil 1 %-igen systematischen Erhöhung der Temperatur gegeben. Die bei der Auswertung eines so simulierten Messspektrums auftretenden Abweichungen des Lösungsprofils vom *True*-Profil zeigt Abbildung 9.6 a). Die spektralen Effekte der Temperaturerhöhung können nur durch Variation der Ozonkonzentration ausgeglichen werden. Dies führt zur Überschätzung der troposphärischen Ozonkonzentration von fast 10 %, während die Konzentrationen oberhalb 27 km unterschätzt werden.

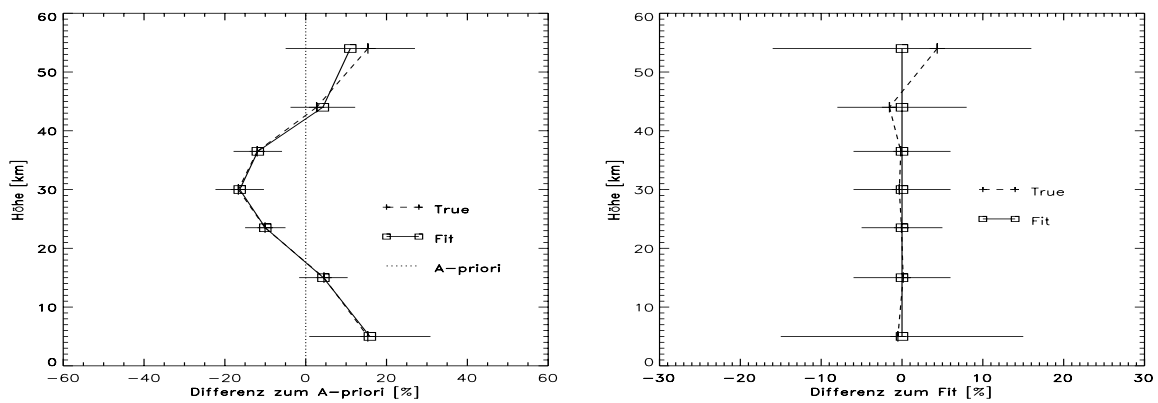
Das folgende Beispiel zeigt die Auswirkungen einer 1 %-igen positiven Störung des Bodendrucks bei gleichzeitiger im Mittel 1 %-iger zufälliger Druckstörung in jeder der 61 Modellatmosphärenhöhen. In Abbildung 9.6 sind die Ergebnisse dargestellt. Die Druckveränderung hat im Strahlungstransportmodell im Wesentlichen Einfluss auf die *Rayleigh*-Streuung. Im kurzwelligen *UV*-Bereich unterhalb 300 nm ist diese maximal, wobei ihre Gewichtsfunktionen verglichen mit denen der anderen Parameter mit Abstand am stärksten sind. Auf Änderungen der *Rayleigh*-Streuung reagiert das Auswerteprogramm daher mit stratosphärischen Ozonvariationen, die in diesem Beispiel bei etwa 2-4 % liegen. Die größten Abweichungen tauchen aber in der Troposphäre auf. Abbildung 9.6 b) zeigt eine



(a) Systematische Temperaturstörung, ohne Korrektur.



(b) Systematische und zufällige Druckstörung, ohne Korrektur.



(c) Systematische und zufällige Druck- und Temperaturstörung mit Korrektur.

Abbildung 9.6: Druck- und Temperaturstörungen von 1 % des Klimatologiewertes (Temperatur in [K]).

fast 40 %-ige Abweichung des Lösungsprofils vom *True*-Profil in der untersten Schicht. Dies liegt, wie sich im nächsten Kapitel zeigen wird, an der Korrelation der Troposphäre und der unteren Stratosphäre. Weiterhin bewirkt das gestörte Druckprofil Fehler im Mehrfachstreuterm und damit im troposphärischen Ozon.

Die in Abbildung 9.6 b) auftauchenden Schwankungen der Differenzen zum *True*-Profil sind erklärbar durch die räumlich und spektral überlappenden Gewichtsfunktionen der Ozonparameter. Spektrale Fehler haben in einer bestimmten Höhe ihre maximale Auswirkung auf die Schätzung der Ozonkonzentration, wirken sich aber je nach Ausdehnung der zugehörigen Gewichtsfunktionen auch auf die Resultate für benachbarte Schichten aus. Die resultierenden Schwankungen im Lösungsprofil stellen einen grundsätzlichen Charakterzug der Lösungsprofile dar, bei deren Auswertung spektrale Fehler eingehen. Ihr Aussehen wird durch den Einfluss der A-priori-Information und durch fehlerbehaftete spektrale Residuen bestimmt.

Im folgenden Beispiel werden bei der Messspektrensimulation das Druck- und Temperaturprofil wie oben systematisch und zufällig gestört. Zur Berücksichtigung der resultierenden Artefakte wird als FURM-Auswerteparameter eine skalare Temperatur eingeführt, die als Verschiebungskorrektur für alle betrachteten Höhen definiert ist. Um Einflüsse auf die *Rayleigh*-Extinktionskoeffizienten zu berücksichtigen, sei es durch Variationen der gesamten Moleküldichte oder des Druckes, wird ein skalarer multiplikativer *Rayleigh*-Parameter verwendet<sup>4</sup>. Gehen neben den Ozonkonzentrationen auch diese skalaren Parameter in den Fit ein, ergibt sich als Lösung das in Abbildung 9.6 c) dargestellte Profil, bei dem die vorher aufgetauchten Differenzen fast vollständig verschwinden.

#### Fazit

Der Test zeigt, dass Variationen des Druckprofils und des Temperaturprofils durch die definierten skalaren *Rayleigh*- bzw. Temperaturparameter berücksichtigt werden können, so dass Fehler im Ozonprofil stark reduziert werden.

---

<sup>4</sup>Die Berechnung der zugehörigen Gewichtsfunktionen für diese Parameter ist in das GOMETRAN-Modul implementiert.

### 9.3 Ozonvariationen im Abtastbereich

Im Folgenden wird exemplarisch untersucht, was ein ausgewertetes Ozonprofil hinsichtlich der Ozonverteilung im Bereich eines *GOME*-Profilpixels (siehe Kapitel 4) repräsentiert. Die spektralen Auswirkungen der horizontalen Variation der Ozonkonzentration entlang des Abtastbereiches werden in diesem Test angenähert durch Messspektrumsimulationen für 15 äquidistante Beobachtungswinkel zwischen  $-30^\circ$  (Blickrichtung Osten) und  $+30^\circ$  (Blickrichtung Westen). Es wird angenommen, dass mit  $N_s = 15$  Abtastschritten die Diskretisierungsfehler gegenüber einer kontinuierlichen Abtastung klein sind. Für jeden Beobachtungswinkel werden Ozonkonzentrationen in den Höhen  $z_j, j = 1, \dots, N_l$  definiert durch

$$x_{i,j}^t = x_j^b \left[ 1 + 0,15 \left( \frac{j-1}{N_l-1} \right)^{1,5} \times \left( \left( \frac{i-1}{N_s-1} \right) - 0,5 \right) \right],$$

wobei der Index  $i$  für den  $i$ -ten betrachteten Beobachtungswinkel des *GOME*-Spektrometers steht ( $i = 1, \dots, N_s$ ). Für die ersten vier Schritte der Abtastsimulation wird als Basisprofil  $\mathbf{x}^b = \mathbf{x}^a + \mathbf{e}^3$  verwendet, wobei  $\mathbf{x}^a$  das A-priori-Profil aus der Klimatologie und  $\mathbf{e}^3$  der dritte Eigenvektor der A-priori-Kovarianzmatrix ist.

Zusätzlich wird eine sprunghafte Konzentrationsänderung simuliert durch Änderung des Basisprofils  $\mathbf{x}_1^b$  nach dem vierten Schritt entsprechend

$$x_i^b = (x_i^a + e_i^3) \left[ 1 - 0,03 \left( \left[ 2 \left( \left( \frac{i-1}{N_L-1} \right)^6 - 0,5 \right) \right]^2 - 1 \right) \right].$$

Diese Beschreibung ist rein hypothetisch. Sie folgt qualitativ der Vorstellung, dass in diesem Fall die Konzentration horizontal nicht-linear und vertikal von oben nach unten zunehmend stärker variiert. Die 15 so berechneten Ozonprofile wurden zusammen mit der zugehörigen Albedo und den geometrischen Daten zur Simulation von jeweils einem Spektrum herangezogen. Aus diesem Spektrumsatz wurde ein Messspektrum durch arithmetische Mittelung erzeugt. Bei der Auswertung dieses Messspektrums wurden 5 Abtastschritte wie in Abschnitt 8.4 beschrieben simuliert. Die verwendete Verteilung von Ozonprofilen im Abtastbereich ist in Abbildung 9.7 grün-gepunktet (oben) zusammen mit dem Auswertergebnis (rot, Fit 1) dargestellt. Der Mittelwert der *True*-Ozonverteilung in Abbildung 9.7 ist durchgezogen grün dargestellt und dient als Referenz. Ein auf der Grundlage dieses Profils ohne Abtastsimulation berechnetes Messspektrum wurde zum Vergleich ebenfalls ausgewertet (rot-gestrichelt, Fit 2). Die Lösungen beider Tests mit und ohne Abtastsimulation sind in der unteren Abbildung gegenübergestellt.

Es zeigt sich, dass das Lösungsprofil unter obigen Annahmen als das arithmetische Mittel der horizontalen Ozonverteilung interpretiert werden kann. Dabei entsprechen die auftretenden Abweichungen in etwa den Fehlern bei der Auswertung eines simulierten Spektrums auf Grundlage des Mittelwertes der verwendeten *True*-Profile ohne Betrachtung der räumlichen Abtastung.

Als weiteres Ergebnis dieses Abtastsimulationstests ist erwähnenswert, dass ein wie oben beschrieben simuliertes Messspektrum nicht ohne Berücksichtigung der *GOME*-Abtastung ausgewertet werden kann. Ein entsprechender Versuch führt zu Instabilitäten und zum Abruch des Auswerteprogramms. Instabilitäten können insbesondere dann auftreten, wenn durch spektrale Residuen hervorgerufene Fehler zu widersprüchlichen Informationen über den atmosphärischen Zustand führen.

Auswertungen echter *GOME*-Spektren zeigen allerdings, dass durchaus vernünftige Resultate auch ohne Abtastsimulation erzielt werden (später in Teil IV werden Beispiele gezeigt). Dies spricht dafür, dass die Ozonprofile, wie sie hier angenommen werden, im Abtastbereich unrealistisch stark variieren.

Die in folgenden theoretischen Untersuchungen verwendeten Messspektren werden ohne Betrachtung einer Variation der Ozonprofile im Profelpixel simuliert.

#### Fazit

Mit Hinblick auf das Ergebnis dieses Tests wird angenommen, dass alle folgenden Testergebnisse in guter Näherung auch auf den Fall einer Abtastungsmessung mit realistischer Ozonprofilvariation im Profelpixel angewendet werden können.

Ergebnisse der Auswertungen von *GOME*-Spektren werden als arithmetische Mittel der im Bereich des Profelpixels vorliegenden Ozonprofile interpretiert.

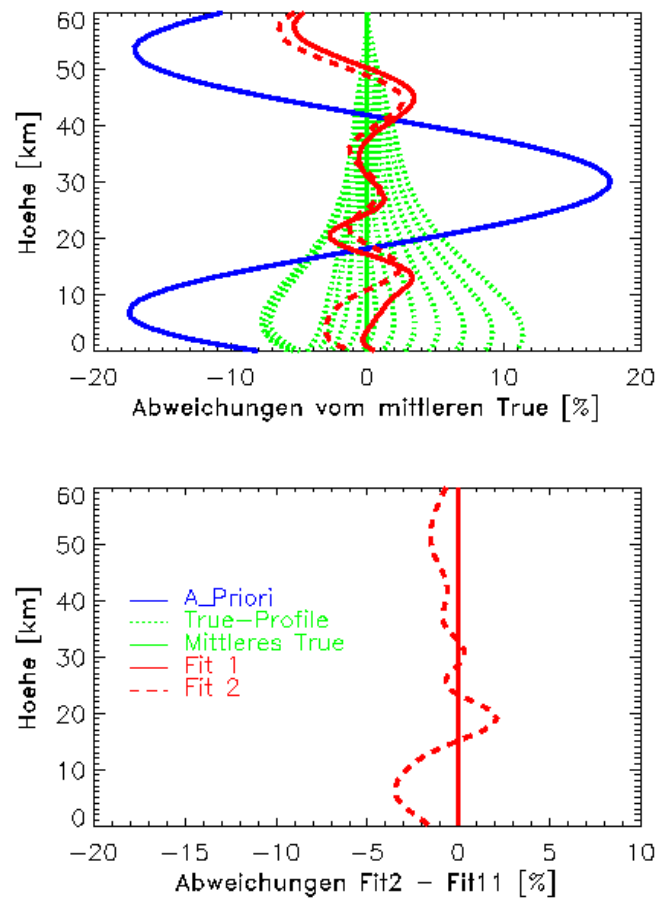


Abbildung 9.7: Oben: Auswerteresultat bei Abtastung variierender Ozonprofile im Profelpixel (Fit 1, rot) als Differenz zum Mittelwert im Profelpixel (durchgezogen grün). Unten: Auswertung eines Messspektrums, das auf Basis des Mittelwertes im Profelpixel simuliert wurde, also ohne Ozonprofilvariation (Fit 2, rot-gestrichelt, auch oben aufgetragen). Dargestellt ist die Differenz zum obigen Ergebnis.

## 9.4 Zusammenfassung

Im FURM-Auswerteprogramm sind das *Optimal Estimation*- und das *Informationmatrix*-Verfahren spezifisch für die Auswertung von *UVS*-Spektren des Satelliteninstruments *GOME* realisiert. Eine Erweiterung hinsichtlich der Spektralbereiche und Anforderungen anderer Satellitenspektrometer im *UVS*-Bereich (z.B. *SCIAMACHY*) ist optional nicht vorgesehen, aber prinzipiell möglich. Im Rahmen der speziell hier betrachteten Auswertungen ist FURM ein flexibles Werkzeug, das auch für den Einsatz im operationellen Bereich verwendet werden kann. Aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit hat sich aus den untersuchten Parametrisierungen der atmosphärischen Parameter und spektralen Auswahlmöglichkeiten der Messungen für die weiter unten beschriebene Fehleranalyse folgendes Vorgehen als geeignet erwiesen:

### Auswerteparameter:

- 61 Ozonkonzentrationsparameter<sup>5</sup> für äquidistante Höhenlevel im Bereich 0-60 km.
- Je ein skalarer Parameter für *Rayleigh*-Streuung, stratosphärische und troposphärische Aerosolextinktion, Bodenalbedo, Temperatur und NO<sub>2</sub>.
- Ein skalarer *Ring*-Parameter zu jedem betrachteten Spektralfenster.

### Verwendete Spektralfenster:

- 250-290 nm (Messpunkte bei 255,5 nm, 273,5 nm, 283,0 nm und 287,6 nm, Zusammenfassung von Messungen in Intervallen von 10 nm bis 1 nm)
- 290-311 nm (etwa 190 Messpunkte mit je etwa 0.5 nm breiten Zusammenfassungsintervallen)
- 315-340 nm (etwa 210 Messpunkte mit je etwa 0.5 nm breiten Zusammenfassungsintervallen)
- 560-672 nm (Messpunkte bei 560.0 nm, 580.0 nm, 605.0 nm, 615.0 nm und 672.0 nm, je etwa 1 nm breiten Zusammenfassungsintervallen)

Im Folgenden werden diese Einstellungen als *f-Setup* bezeichnet. Werden die Messungen im Bereich der *Chappuis*-Banden des Ozons nicht benutzt, wird vom *g-Setup* gesprochen. Innerhalb der Fehleranalyse werden außerdem Fehler zur *SBUV*-Auswertestrategie geschätzt. Die zugehörigen Einstellungen werden als *a-Setup* bezeichnet.

---

<sup>5</sup>Zur Darstellung der Resultate werden die Ozonprofile entsprechend 12 definierter Schichten unterschiedlicher Dicke (0-10 km, 10-20 km, 20-27 km, 27-33 km, 33-40 km, 40-48 km und 48-60 km) zusammengefasst.



# Kapitel 10

## Fehlerbetrachtung

Die Ergebnisse der hier beschriebenen Auswertung atmosphärischer Parameter aus simulierten und realen Spektralmessungen werden in Form des Lösungsvektors  $\hat{\mathbf{x}}$  in Verbindung mit einer geschätzten Standardabweichung  $\hat{\sigma}$  als Fehlerangabe dargestellt. Die Bestimmung der Lösungsvektoren ist in den vorigen Abschnitten geschildert worden. In diesem Teil wird ein Verfahren zur Bestimmung des Auswertefehlers  $\epsilon$  des betrachteten Zustandsvektors beschrieben. Dabei werden die mittleren Fehler  $\hat{\epsilon}$  in Verbindung mit deren Standardabweichung  $\hat{\sigma}$  geschätzt.

Einen aussagekräftigen Anteil an der Untersuchung von Fehlern eines Messverfahrens können Sensitivitätsstudien haben, wie sie in Kapitel 9 beschrieben wurden. Dies gilt insbesondere dann, wenn die Ursachen von Artefakten, die im Auswerteresultat oder im spektralen Residuum auftreten, zu identifizieren sind. Solche Studien wurden z.B. im Rahmen des *GOME*-Projektes betrieben, als es um die Anforderungen des operationellen Auswerteverfahrens *DOAS* (siehe Anhang E) an die *GOME*-Messspektren ging.

In dieser Arbeit dienten die Sensitivitätsstudien aus Kapitel 9 dazu, eine geeignete Parametrisierung für das Auswerteverfahren zu finden und diese zu begründen. Darüber hinausgehende Untersuchungen sind im Falle der Ozonprofilauswertung äußerst komplex und nicht Bestandteil dieser Arbeit. Die im Laufe dieser Arbeit gemachten Erfahrungen deuten darauf hin, dass es in der Regel schwierig ist, Fehler im Ozonprofil aufgrund ihrer Größe oder ihrer räumlichen Verteilung bestimmten Fehlerquellen zuzuordnen. Zugehörige Aktivitäten am *ife* im Rahmen des *GOME*-Projektes beschränken sich bisher auf einzelne Fragestellungen in Verbindung mit echten *GOME*-Messspektren (z.B. Einfluss fehlerhafter Kalibration, Wolken, usw.).

Ziel der Analyse ist zum Einen die Ermittlung von Fehlergrenzen der aus *GOME*-Spektren erhaltenen Ozonprofile. Diese Ergebnisse werden bei der Bewertung der Auswerteresultate in Teil IV herangezogen. Zum Anderen wird in der Fehleranalyse die Strategie, auf der ältere *BUV*-Messverfahren basieren, verglichen mit der hier angewendeten. Dies dient der Beurteilung troposphärischer Ozonauswertungen.

## 10.1 Genauigkeit der Messspektren

In die Gewichtung der spektralen Messungen zur Auswertung des Ozonprofils gehen neben den Gewichtsfunktionen, die ein Maß für die Messempfindlichkeit sind, die Messvarianzen als Maß für die Messgenauigkeit ein (siehe Abschnitt 5.2, Gleichung (5.33)).

Für die Berechnung der Messvarianzen werden die Angaben der Genauigkeit von Irradianz- und Radianzmessungen, angegeben im extrahierten *GOME*-Datenprodukt, verwendet. Innerhalb des Auswerteprogramms müssen die zum Messvektor  $\hat{y}$  (Gleichung (6.1)) gehörigen Fehler berechnet werden. Sie werden im Folgenden als Messfehler bezeichnet, auch wenn sie sich nicht auf die direkten Messgrößen Radianz und Irradianz beziehen. Nach dem *Gauß*schen Fehlerfortpflanzungsgesetz ergibt sich in Zusammenhang mit Gleichung (6.1) für den Messfehler:

$$\sigma_i^y = \sqrt{\left(\frac{\sigma_i^{\text{rad}}}{I_i^{\text{rad}}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_i^{\text{irr}}}{I_i^{\text{irr}}}\right)^2} \quad (10.1)$$

Die primären Einzelmessungen benachbarter Spektralpunkte werden als unkorreliert angenommen, auch wenn Licht einer Wellenlänge mehrere Pixel der zugehörigen Diodenzeile beleuchtet, beschrieben durch die *GOME-Spaltfunktion*. Der resultierende Einfluss einer Messung auf benachbarte Pixel ist aber gering<sup>1</sup>. Zur Erhöhung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses und zur Glättung des Spektrums (insbesondere im Rahmen der *SAS*-Korrektur) werden mehrerer Einzelmessungen zu einem Messwert zusammengefasst. Ein Überlappen zugehöriger Spektralbereiche führt zu Korrelationen der zusammengefassten Messgrößen, die in den Nebendiagonalen der Messkovarianzmatrix  $S^y$  auftauchen. Die Varianzen der Messfehler stehen in der Diagonalen der Messkovarianzmatrix (siehe Anhang G).

Abbildung 10.1 stellt die Messfehler im Rahmen einer Testauswertung dar (gepunktet). Außerdem aufgetragen ist das spektrale Residuum nach Konvergenz. Die Anpassung der Modellrechnungen  $\mathbf{y}^m$  an das simulierte Messspektrum ist im Rahmen der Messfehler erfolgt<sup>2</sup>. Die mit Pfeilen markierten Begrenzungen kennzeichnen die bei der Auswertung verwendeten spektralen Bereiche. Die berechneten Fehlerwerte der Messgröße liegen ab 305 nm nahezu konstant bei etwa 0.0006 (entsprechend 0.06%). Für die Auswertung troposphärischen Ozons bedeutet das, dass in diesem Spektralbereich keine der verwendeten Messpunkte aufgrund eines kleineren Messfehlers bevorzugt gewichtet wird. Die Höhe des Messfehlers hat unter diesen Umständen lediglich Einfluss auf das Gewichtungsverhältnis von Messung und A-priori-Information. Unterschiedlich gewichtete Einflüsse einzel-

<sup>1</sup>Dies bestimmt auch die hohe spektrale Auflösung von *GOME*.

<sup>2</sup>Das Messspektrum ist nicht verrauscht.

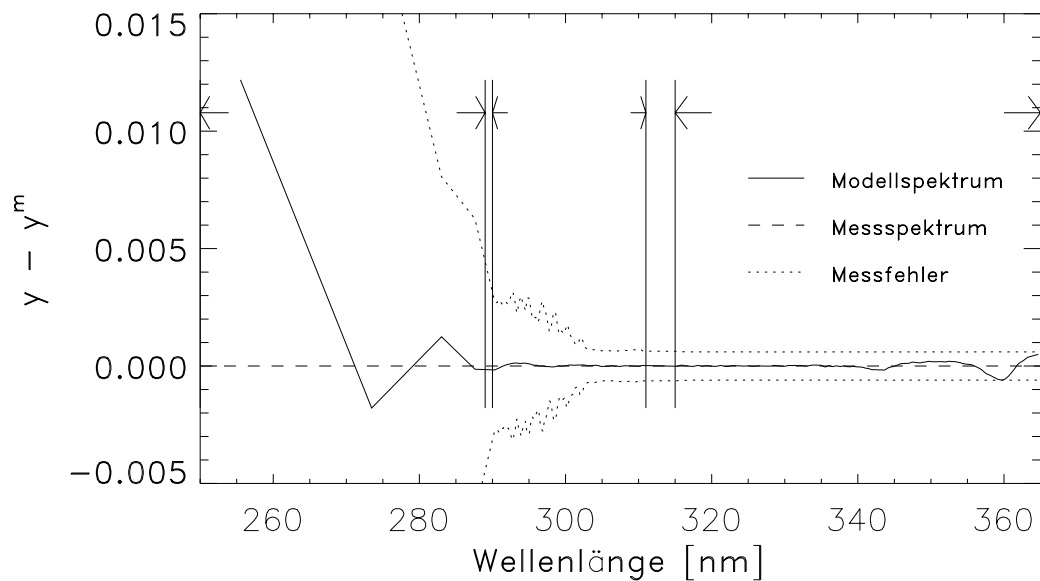


Abbildung 10.1: *Spektrales Residuum zwischen dem Modell- und dem Messspektrum nach Konvergenz in einer Testauswertung (mit spektralem Rauschfehler). Die verwendeten Spektralfenster sind durch Vertikallinien begrenzt, die durch Pfeile markiert sind (g-Setup).*

ner Messungen auf das Ergebnis der Auswertung sind ausschließlich durch die Gewichtsfunktionen bestimmt.

## 10.2 Fehleranalyse

In der hier beschriebenen Fehleranalyse werden alle relevanten eingehenden Parameter variiert, um im Rahmen einer statistischen Analyse vieler Auswertergebnisse Aussagen über deren Fehlerbereich machen zu können. Die Variation der auszuwertenden Parameter orientiert sich an deren A-priori-Varianzen. Parameter, die Quellen für systematische Fehler darstellen (z.B. fehlerhafte Absorptionsquerschnitte), werden ebenfalls im Rahmen angenommener Bereiche variiert. Die am Ende erhaltenen Fehlerbereiche können als Maß für die Genauigkeit der Auswertresultate interpretiert werden, welches systematische Fehler der untersuchten Parameter einschließt. Es wird dabei angenommen, dass die *GOME*-Spektren im Rahmen der angegebenen Messfehler korrekt sind, d.h. systematische Fehler, hervorgerufen durch fehlerhafte Kalibration oder Polarisationskorrektur, werden im Rahmen dieser Arbeit nicht behandelt. Weiterhin wird angenommen, dass das verwendete Strahlungstransportmodell die Realität richtig beschreibt.

## Fehlerkomponenten

Nach der Konvergenz des Auswerteverfahrens im  $n$ -ten Iterationsschritt läßt sich mit Hilfe der Auflösungsmatrix  $A_n$  der geschätzte Zustandsvektor  $\hat{\mathbf{x}} = \mathbf{x}_{n+1}$  als gewichtetes Mittel aus dem A-priori-Zustand  $\mathbf{x}^a$  und dem *True*-Zustand  $\mathbf{x}^t$  auffassen [86], was mit Gleichung (5.23) für den linearen Fall bereits gezeigt wurde. Wird mit  $\varepsilon_n^y$  der spektrale Fehler einbezogen, so läßt sich aus (5.23), angewendet auf den nicht-linearen Fall, ein Ausdruck für den Fehler der Auswertung  $\varepsilon$  ableiten:

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}^t \\ &= A_n \mathbf{x}^t + (E - A_n) \mathbf{x}^a - \mathbf{x}^t + D_n \varepsilon_n^y \\ &= (A_n - E) (\mathbf{x}^t - \mathbf{x}^a) + D_n \varepsilon_n^y\end{aligned}\quad (10.2)$$

wobei  $D_n$  die Empfindlichkeit der Auswertung gegenüber spektralen Änderungen ist (siehe Gleichung (5.33)). Der spektrale Fehler kann unterteilt werden in den Anteil  $\varepsilon^y$ , verursacht durch das Messrauschen (s.o.), den Anteil  $\varepsilon^{\text{mp}}$ , der durch Fehler in den Modellparametern hervorgerufen wird, und den Anteil  $\varepsilon^{\text{vm}}$ , der sich aus den Diskrepanzen zwischen dem Vorwärtsmodell und der Realität ergibt. Der Fehleranteil  $\varepsilon^{\text{vm}}$  wird, wie bereits erwähnt, in dieser Fehleranalyse nicht betrachtet. Durch Einsetzen der anderen Anteile des spektralen Fehlers in (10.2) läßt sich der Auswertefehler  $\varepsilon$  zusammengesetzt aus einem *Glättungsfehler*, einem *Modellparameterfehler* und einem *Rauschfehler* wie folgt schreiben [86]:

$$\varepsilon = \underbrace{(A_n - E) (\mathbf{x}^t - \mathbf{x}^a)}_{\text{Glättungsfehler}} + \underbrace{D_n \varepsilon^{\text{mp}}}_{\text{Modellparameterfehler}} + \underbrace{D_n \varepsilon^y}_{\text{Rauschfehler}} \quad (10.3)$$

Innerhalb der Fehleranalyse wird die Standardabweichung  $\hat{\sigma}$  des Auswertefehlers sowie der Mittelwert  $\hat{\varepsilon}$  mit Hilfe der Testgesamtheit geschätzt. Im Folgenden sind mit mittleren Abweichungen, wenn nicht explizit erwähnt, diese mittleren Differenzen  $\hat{\varepsilon}$  zwischen den Resultaten und den jeweiligen *True*-Zuständen gemeint. Analog werden die  $\hat{\sigma}$  in der Regel kurz als Standardabweichungen bezeichnet.

Der *Glättungsfehler* beruht auf der Variabilität derjenigen Komponenten des Zustandsvektors, die nicht durch das Messsystem erkannt werden. Die einbezogenen A-priori-Annahmen wirken sich bezogen auf das Ozonprofil glättend aus. Die bereits in Gleichung (5.33) implizierte Lösungskovarianzmatrix  $\hat{S}$  beinhaltet die statistischen Parameter für die Summe aus Glättungsfehler und Rauschfehler und wird oftmals allein als Grundlage einer Fehlerabschätzung des *Optimal Estimation*-Verfahrens herangezogen. Modellparameterfehler werden oftmals nicht betrachtet oder pauschal abgeschätzt.

Die hier beschriebene Fehleranalyse bezieht sich auf das *Informationsmatrix*-Verfahren. Sie wird in zwei Teilen durchgeführt. Im ersten Teil wird eine statistische Abschätzung der Summe aus Glättungsfehler und Modellparameterfehler

aufgrund der Gesamtheit der Testauswertungen vorgenommen. Die Messspektren sind dabei unverrauscht und ohne SAS-Simulation erzeugt. Gleichzeitig werden die Korrelationen der Auswerteparameter untereinander berechnet.

Der Rauschfehler wird für die meisten Fälle im zweiten Teil separat geschätzt. Hierzu wird die zugehörige Kovarianzmatrix

$$S^N = D_n^T S^y D_n \quad (10.4)$$

berechnet. Im Zusammenhang mit dem Messrauschen wird auch der SAS-Fehler betrachtet, der sich aus den spektralen Residuen nach der SAS-Korrektur ergibt. Zu seiner Bestimmung wurde für einen Fall ebenfalls eine statistische Analyse einer großen Gesamtheit durchgeführt. Der SAS-Fehler wird aufgrund seiner spektralen Feinstruktur und seines Charakters dem Rauschfehler zugeschlagen und ist in den zugehörigen Angaben enthalten. Dazu werden beide Fehlerquellen separat untersucht und die Fehlersumme durch Addition der einzelnen Fehlerquadrate abgeschätzt. Dies basiert auf der Annahme der stochastischen Unabhängigkeit der Fehler.

Letzteres Vorgehen wurde auch bei der separaten Betrachtung von Glättungsfehler und Modellparameterfehler zum Einen sowie dem Rauschfehler auf der anderen Seite angewendet. Die Annahme stochastisch unabhängiger Fehler wird für Einzelfälle durch jeweils kombinierte Fehleruntersuchungen untermauert, indem die Summe der zugehörigen geschätzten Varianzen mit der geschätzten Varianz der Fehlersumme verglichen wird.

## Strategie der Fehleranalyse

Grundlage des ersten Teils der Fehleranalyse ist die Simulation einer großen Zahl von Messspektren auf der Basis verschiedener GOMETRAN-Szenarien, wobei die darin eingehenden Parametersätze um den zugehörigen Wert des jeweiligen Szenarios variiert werden. Die erzeugte Gesamtheit von Messspektren wird ausgewertet. Für die Menge der erhaltenen Lösungen werden die zugehörigen Standardabweichungen und Korrelationen geschätzt.

Eine Alternative zu diesem Verfahren ist die Bestimmung der einzelnen Fehlerkomponenten im Rahmen einer formellen Fehleranalyse [86], bei der die zu jedem Eingangsparameter gehörigen Gewichtsfunktionen numerisch bestimmt und mit Hilfe geschätzter Parameterkovarianzmatrizen die zugehörigen Fehler linear approximiert werden. Das hier verwendete Verfahren hat im Gegensatz dazu den Vorteil, dass einerseits die Nicht-Linearität des Strahlungstransportmodells mit einbezogen wird. Andererseits gehen Kovarianzen, die sich aus der Kopplung der eingehenden Parameter im Strahlungstransport ergeben, implizit in die Abschätzung ein. Außerdem zeigt sich, ob das Auswerteprogramm bei der Anwendung vieler Kombinationen verschieden starker Variationen der Eingangsparameter stabil ist. Ein Nachteil ist der für solche Studien in der Regel zu veranschlagende

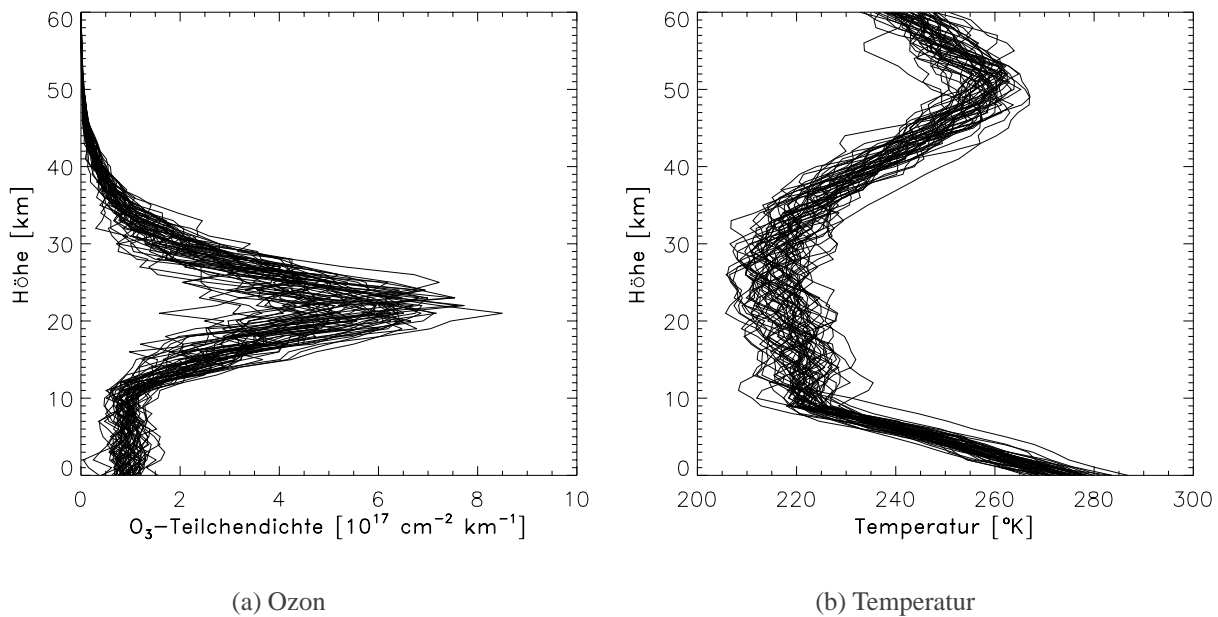


Abbildung 10.2: Beispiele von Testmengen simulierter Ozon- und Temperaturprofile.

Zeitaufwand. Um einen ausreichend großen Umfang von Datensätzen für statistische Untersuchungen in angemessener Zeit zu erhalten, sind für die Simulationen und Auswertungen mit FURM hohe Rechnerkapazitäten Voraussetzung.

Für alle betrachteten Parameter wird angenommen, dass ihre Variationen auf der *Gauß*-Statistik basieren. Für die Variation der Eingangsparameter werden die in Tabelle 10.1 angegebenen Standardabweichungen angewendet. Die jeweiligen Störungen wurden mit Hilfe eines Zufallsgenerators ermittelt.

Die Ozon- und Temperaturprofile werden höhenabhängig variiert. In Kapitel 9 wurde zur Erzeugung eines gegenüber dem A-priori-Ozonprofil veränderten *True*-Profils der dritte Eigenvektor der A-priori-Kovarianzmatrix verwendet. Eine realistischere Simulation ist durch die Verwendung von Linearkombinationen aller Eigenvektoren der A-priori-Kovarianzmatrix unter Berücksichtigung ihrer Eigenwerte gegeben. Die Eigenwerte sind dabei ein Maß für die statistische Varianz des zugehörigen Eigenvektors. Diese Varianzen werden herangezogen, um unter Verwendung des Zufallsgenerators die Koeffizienten der Linearkombinationen zu bestimmen. Für die Ozon- und Temperaturprofile werden dabei Kovarianzmatrizen verwendet, die wie unter Abschnitt 8.3 beschrieben generiert werden. Dabei wird für Ozonprofile die A-priori-Kovarianzmatrix entsprechend einer Standardabweichung von 30 % und einem Korrelationsradius von 5 km verwendet [90]. Für die Temperaturkovarianzmatrix wird eine Standardabweichung von 5 K und ein Korrelationsradius von ebenfalls 5 km angenommen. Zum Vergleich der Resultate des skalaren Temperaturverschiebungsparameters mit den *True*-Profilen wurden

Parameter	Standardabw. [%]	Parameter	Standardabw. [%]/[K]
Aerosol-Koeff. (Reg. 1)	10	Druck	5
Aerosol-Koeff. (Reg. 2)	10	Temp.-Profil	5 K (*)
Aerosol-Koeff. (Reg. 3)	30	albedo	40
Aerosol-Koeff. (Reg. 4)	30	Ring	50
Aerosol-Teilchendichte	20		
O <sub>3</sub> -Absorptionsquerschnitte	2	O <sub>3</sub> -Profil	30 (*)
NO <sub>2</sub> -Absorptionsquerschnitte	2	NO <sub>2</sub> -Säule	40
ClO-Absorptionsquerschnitte	2	ClO-Säule	40
BrO-Absorptionsquerschnitte	2	BrO-Säule	40

Tabelle 10.1: Standardabweichungen zur Variation der Eingangsparameter bei der Simulation der Messspektren (\* höhenabhängige Variation, siehe Abbildung-10.2).

die jeweiligen Differenzen zwischen dem A-priori-Profil und dem True-Profil über alle Höhen arithmetisch gemittelt. Als Profilstestgesamtheit für Ozon und Temperatur ergeben sich beispielsweise für 50 verschiedene Linearkombinationen die in Abbildung 10.2 dargestellten Testmengen. Diese Beispiele basieren auf den MPI-Klimatologieprofilen für Oktober auf 40° N. Die Tests wurden durchgeführt für 8 verschiedene Szenarien, jeweils mit dem *f*-, dem *g-Setup* und teilweise auch mit dem *a-Setup* (siehe Abschnitt 9.4). Für den SZW wurden 50° und 75°, für die mittlere Albedo wurden 10 % und 30 % angesetzt. Es wurden Auswertungen mit Aerosolszenarien aus dem LOWTRAN-Aerosoldatensatz [60] für städtisches und für den Zeitraum April auch für maritimes Bodenaerosol getestet. Bei einer Anzahl von 100 Auswertungen pro Szenario wurden somit insgesamt 2400 Einzelauswertungen durchgeführt.

Die Abschätzung der aus Messrauschen und SAS-Residuen resultierenden Fehler erfolgt aufgrund der Analyse einer geeigneten Anzahl von Messspektren, die durch individuelle SAS-Simulationen und Korruption durch Messrauschen erzeugt werden. Dabei werden Variationen der SAS-Parameter und der Radianz- und Irradianzspektren unter Verwendung eines Zufallsgenerators bestimmt.

Bis auf die Temperatur werden alle betrachteten Größen relativ zum zugehörigen A-priori-Mittelwert in % angegeben. Die angegebenen Fehler sind als Standardabweichungen einer Gauß-Wahrscheinlichkeitsverteilung entsprechend einem 1- $\sigma$ -Vertrauensintervall zu interpretieren. Alle Differenzen und Fehler für Ozonprofile wurden für die unter Abschnitt 8.1 definierten Parameter als mittlere Teilchendichte pro Schichtdicke und Einheitsfläche berechnet. Die Grenzen der betrachteten, aneinander liegenden Schichten wurden festgelegt in den Höhen 60km, 48km, 40km, 33km, 27km, 20km, 10km und 0km.

## Spektrale Fehler durch Messrauschen und SAS

Zur Untersuchung der spektralen Fehler, die durch das Messrauschen in Verbindung mit SAS-Effekten (siehe Abschnitt 8.3) verursacht werden, wird ebenfalls eine statistische Analyse durchgeführt.

Dabei wird zunächst ein Wellenlängengitter 100 verschiedenen SAS-Transformationen unterworfen. Diese werden als SAS-Wellenlängengitter bezeichnet. Koeffizienten zur Transformation werden mit Hilfe eines Zufallsgenerators derart bestimmt, dass die Wellenlängenverschiebung zu den betrachteten Messpunkten etwa  $\pm 0.01$ - $0.02$  nm beträgt. Für das originale Wellenlängengitter werden dann Modellradianzen berechnet und dem SAS-Wellenlängengitter zugewiesen. Die Werte des zugehörigen Modellradianzspektrums nach dem SAS-Einfluss werden dann durch Interpolation auf das ursprüngliche Wellenlängengitter bestimmt.

Vor und nach dieser SAS-Simulation werden die Spektren gesichert. Nachdem die simulierten Spektren mit Hilfe des SAS-Moduls korrigiert worden sind, werden sie mit den unbehandelten verglichen. Für die spektralen Residuen, die nach der SAS-Korrektur noch vorhanden sind, werden auf Basis der 100 Tests Kovarianzen berechnet.

Diese Prozedur wird mit und ohne Einbeziehung zufälligen Rauschens durchgeführt. So kann beurteilt werden, wie groß der SAS-Rest im Vergleich zum Messrauschen ausfällt. Weiterhin kann die Kovarianzmatrix, die unter Einbeziehung des Messrauschens berechnet wurde, verglichen werden mit derjenigen ohne Messrauschen, wobei zu letzterer die Rauschkovarianz addiert wird. Der Test wurde mit zwei verschiedenen Szenarien jeweils in den Spektralbereichen 290-311 nm und 315-340 nm durchgeführt.

Abbildung 10.3 stellt die Standardabweichung der Residuen ohne (gestrichelt) und mit Betrachtung von Messrauschen (durchgezogen) dar. Außerdem ist das Messrauschen alleine (punkt-gestrichelt) und die berechnete Gesamtstandardabweichung dargestellt (gepunktet), letztere berechnet mit Hilfe der Addition von Mess- und SAS-Varianzen.

Die drei Fehlerspektren mit eingeschlossenem Messrauschen unterscheiden sich in allen betrachteten Fällen nur gering. In dieser Arbeit werden daher spektrale Fehler durch SAS- und Messrauschen als stochastisch unabhängig behandelt. Der Fehler aufgrund von Messrauschen spielt dabei gegenüber den Glättungs- und Modellparameterfehlern weniger eine Rolle. Bei der Analyse der Glättungs- und Modellparameterfehler wurden SAS-Merkmale nicht in die Simulation der Messspektren einbezogen. Mit Ausnahme der Varianzen sind SAS-Kovarianzen nicht weiter betrachtet worden.



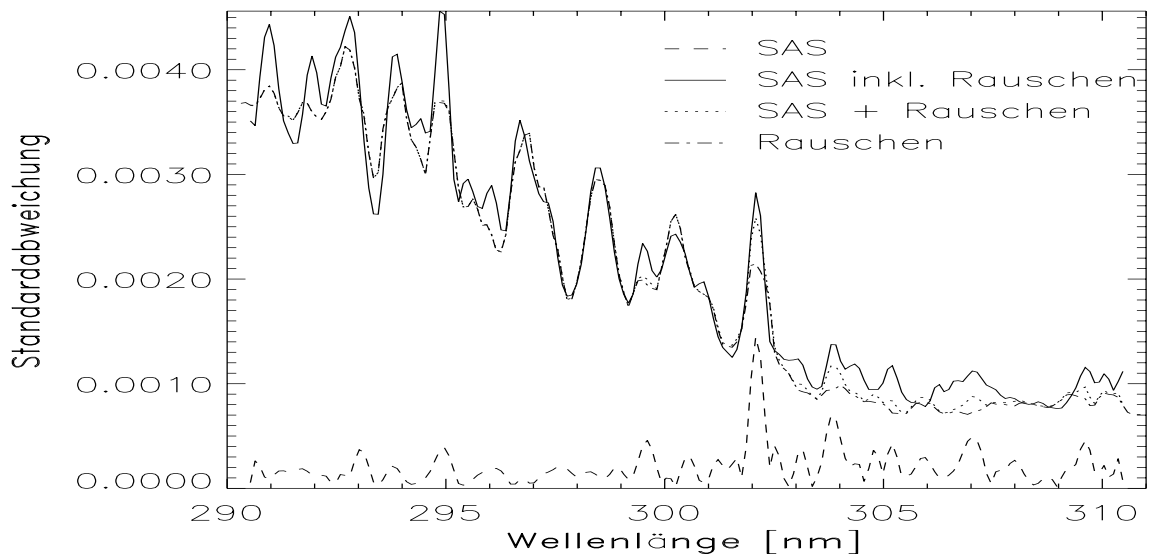


Abbildung 10.3: Fehler in der spektralen Messgröße aufgrund von Messrauschen und SAS, ausgedrückt in geschätzten Standardabweichungen.

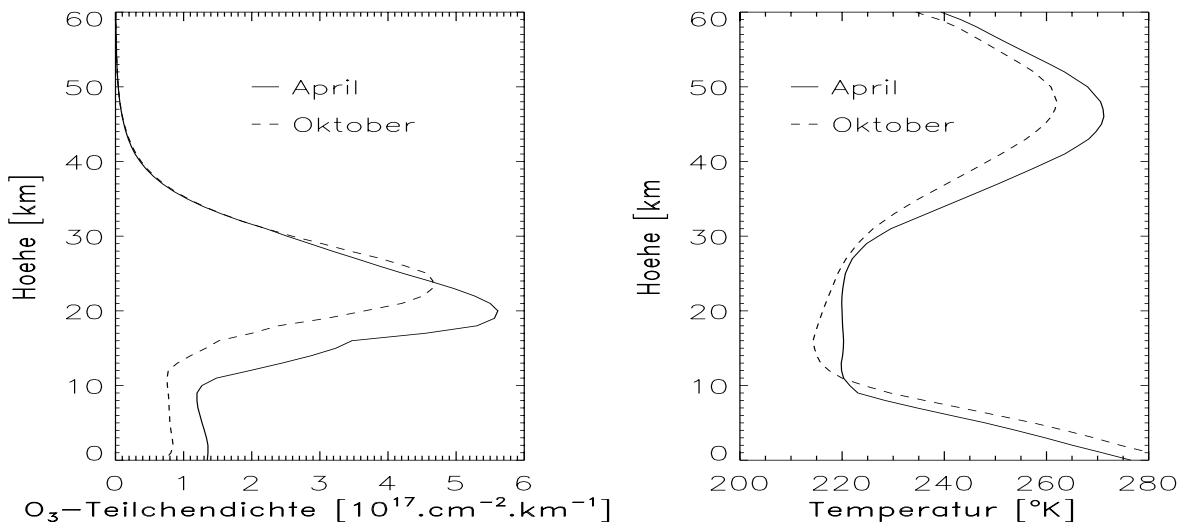
## Glättungs- und Modellparameterfehler

Als Basis für die Simulation der Messspektren werden Klimatologieprofile für April und Oktober bei 50° bzw. 40° nördlicher Breite verwendet. Diese sind in Abbildung 10.4 dargestellt. Während sich das Maximum der Ozonteilchendichte im Oktober bei 24 km Höhe befindet, liegt es im April um 4 km niedriger. Weiterhin wird deutlich, dass die Ozongesamtsäulendichte im Oktober deutlich niedriger ausfällt, als im April. Die Temperaturen oberhalb 11 km Höhe sind beim Oktober-Szenario niedriger als beim April-Szenario, wobei in der oberen Stratosphäre Differenzen von mehr als 10 K vorkommen.

Abbildung 10.5 veranschaulicht ein Beispiel aus der Testgesamtheit der Ergebnisse, wobei die Ozonprofile auf das programm-interne äquidistante 1-km-Höhengitter bezogen sind. Dargestellt sind die Ergebnisse für Szenarien bei einem SZW von 75° mit maritimem (a und b) und städtischem Aerosolgehalt (c und d), wobei bei a und c mit dem *g-Setup* und bei b und d mit dem *f-Setup* ausgewertet wurde (siehe Tabellen 9.1 und 9.2).

Die Darstellung soll einen visuellen Eindruck der Variabilität der generierten Ozonprofile und der zugehörigen Auswerteresultate vermitteln. Die Abbildungen 10.5 a) und b) zeigen zudem, dass die Hinzunahme der *Chappuis*-Messungen eine Verbesserung im Bereich der Troposphäre bewirken kann. Im Fall von in der Bodenschicht vorkommendem Einfluss städtischen Aerosols (c und d) zeigt sich demgegenüber eine Verschlechterung.

Allgemeingültige Aussagen lassen sich anhand solcher Einzeltests nicht belegen, und es finden sich auch Beispiele, bei denen die Hinzunahme der *Chappuis*-



(a) Ozon

(b) Temperatur

Abbildung 10.4: April- und Oktober-Szenarien ( $50^\circ$  bzw.  $40^\circ$  Nord) für Ozon und Temperatur.

Messungen bei beiden Aerosolszenarien keine sichtbare Verschlechterung oder eine Verbesserung erbrachte. Die statistische Analyse kann hier mehr Klarheit verschaffen.

Zunächst werden Ergebnisse der Analyse von April-Szenarien dargestellt. Die Abbildung 10.6 zeigt die Ergebnisse aus 100 Auswertungen bei einem SZW von  $50^\circ$  und einer Albedo von 10% mit maritimem Aerosolszenario. In diesem ersten Fall wurde das *a-Setup* zur Auswertung verrauschter Spektren verwendet.

Dargestellt sind die geschätzten Standardabweichungen der *Fit*- und *True*-Teilchendichten mit der mittleren Differenz als Referenz (durch verbundene große Quadratsymbole hervorgehobene Nulllinie) in Abhängigkeit von der Höhe. Die durchgezogenen Horizontallinien kennzeichnen das aus 100 Auswertungen geschätzte  $1-\sigma$ -Vertrauensintervall aufgrund von Glättungs-, Modellparameter- und Rauschfehlern, eingeschlossen durch vertikale Begrenzungslinien. Die kleinen Quadratsymbole zeigen die A-priori-Standardabweichung an. Die Symbole sind auf die Mitte jeder der betrachteten Schichten bezogen angeordnet. Die Punkte der mittleren Abweichung des *True*-Profils vom *Fit*-Ergebnis sind durch eine gestrichelte Linie verbunden. Bei den folgenden Beispielen werden die Ergebnisse der Fehlerabschätzungen analog dargestellt. Neben den linksseitigen Fehlergrenzen sind die zugehörigen Werte nochmal in Zahlen angegeben. Für das *a-Setup* (*SBUV*-Strategie) ergibt sich insbesondere in der Toposphäre ein mittlerer relativer Fehler von 16%.

Zum Vergleich mit den *a-Setup*-Ergebnissen sind die Ergebnisse bei gleichem Szenario unter Verwendung des *g-Setups* in Abbildung 10.7 dargestellt. In den

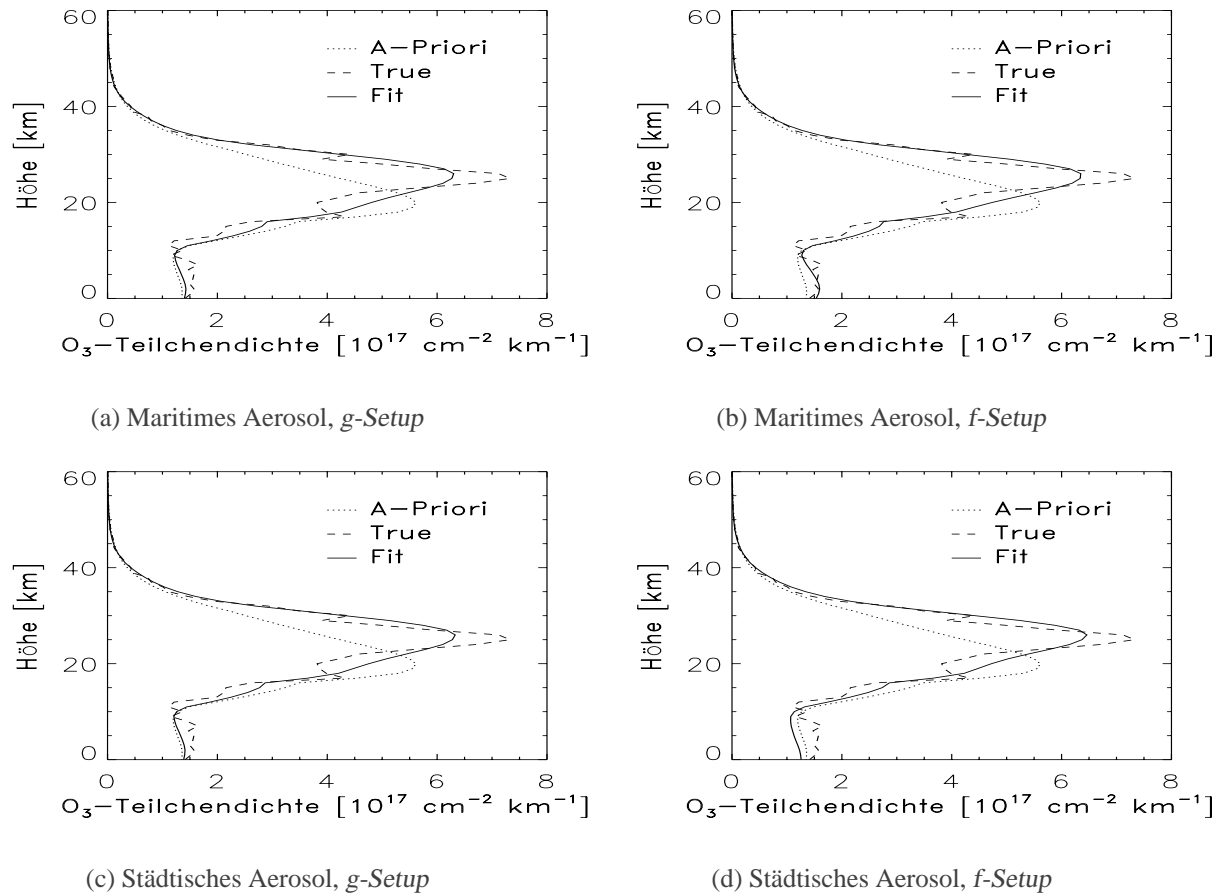
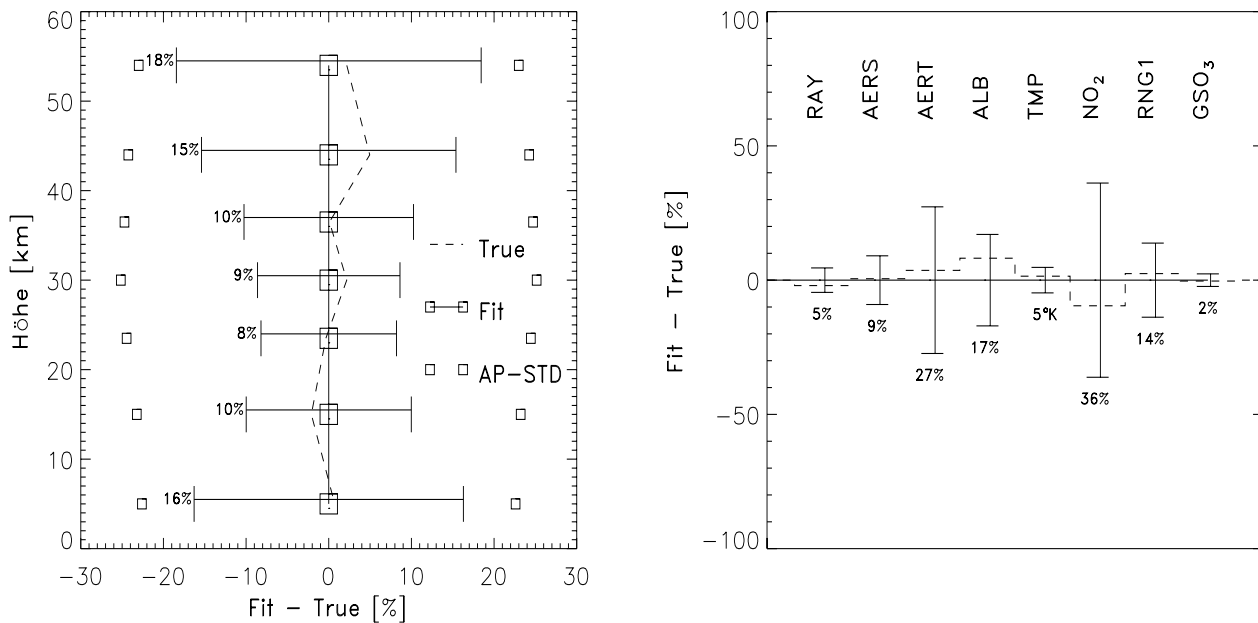


Abbildung 10.5: Beispielresultate für ein True-Profil bei maritimem und städtischem Aerosol (a, b bzw. c,d), ausgewertet mit *g-* und *f-Setup* (a, c bzw. b, d), SZW 75°.

Tests zu a und b sind die Rauschfehler durch Verwendung verrauschter Spektren in den dargestellten Fehlerbereichen impliziert. Zusätzlich wurde hier der Bereich im dritten Spektralfenster auf 365 nm erweitert.

An dieser Stelle soll noch einmal betont werden, dass alle Fehlerangaben relativ zum zugehörigen A-priori-Wert zu sehen sind. In absoluten Einheiten sind die Fehler in der Troposphäre gegenüber denjenigen in der Stratosphäre zunächst als gering zu bezeichnen. Dabei darf nicht vergessen werden, dass die Regularisierung durch die A-priori-Annahmen in der Troposphäre schärfer ist.

Aus dem Vergleich der Ergebnisse der Abbildungen 10.6 und 10.7 lässt sich folgern, dass insgesamt mit dem *g-Setup* deutlich bessere Ergebnisse erzielt werden als mit dem *a-Setup*, wobei insbesondere in der Troposphäre ein Fehler von 10% gegenüber 16% geschätzt wird. Auffällig ist die Verbesserung von 8% auf 5% Fehler im Bereich des Ozonkonzentrationsmaximums. In der obersten Schicht ergeben sich für beide Strategien ähnliche Fehler, da im kurzen UV--



(a) Differenzen der Ozonprofile

(b) Differenzen der skalaren Parameter

Abbildung 10.6: 100 Auswertungen, SZW 50°, Bodenalbedo 10%, maritimes Aerosolszenario, a-Setup (SBUV-Messpunkte). Mittlere Differenzen zum True mit Fehlerbalken (Gesamtfehler). Die Messspektren wurden inklusive Messrauschen simuliert.

Bereich auf gleiche Messpunkte zurückgegriffen wird (siehe Abschnitt 9.2). Es wird betont, dass der Vergleich der Auswertungen mit *a-Setup* und *g-Setup* kein Vergleich der Mess- oder Auswertemethoden *SBUV* und *GOME* bzw. *FURM* darstellt! Es wird mit dem *a-Setup* lediglich die beim *SBUV*-Verfahren verwendete Auswahl spektraler Messungen verwendet, wobei die spektrale Auflösung von 1,1 nm durch Zusammenfassung von Messpunkten bezüglich des *GOME*-Spektralgitters simuliert wird und der spektrale Fehler mit 0,5 % wie bei *SBUV* angegeben gesetzt wird. Ansonsten wird das *FURM*-Verfahren in Verbindung mit *GOMETRAN* und den beschriebenen *APriori*-Annahmen (siehe unter Abschnitt 8.3) benutzt.

Mit *GOMETRAN* werden Gewichtsfunktionsberechnungen bei gleichzeitiger Berechnung der Mehrfachanteile der Strahlung durchgeführt. Dies alleine liefert zusätzliche Informationen über troposphärische Ozonkonzentrationen, was anhand der Gewichts- und Auflösungsfunktionen (siehe Kapitel ??) erkennbar ist. Ähnliche Merkmale sind in den *SBUV*-Gewichtsfunktionen nicht zu erkennen. Informationen über troposphärische Ozonkonzentrationen können mit dem *SBUV*-Verfahren daher nicht gewonnen werden.

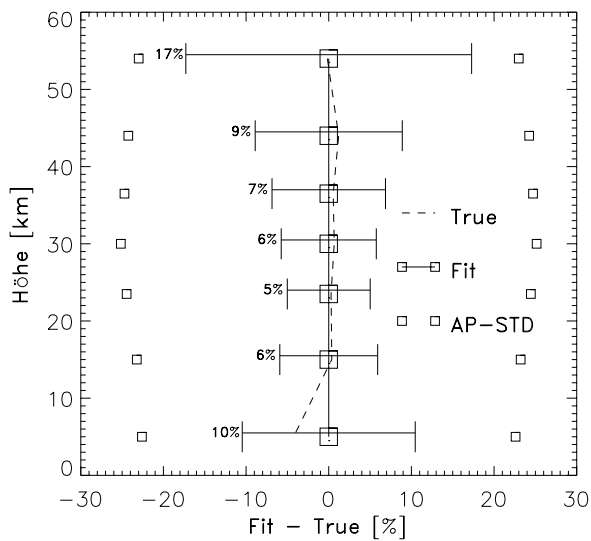
Bei den Abbildungen 10.7 c und d wurden unverrauschte Spektren verwendet

und die separat bestimmten Rauschfehler nachträglich einbezogen. Letztere sind durch gepunktete Horizontallinien dargestellt (Glättungs- plus Modellparameterfehler entsprechen der durchgezogenen Horizontallinie, Vertikalbalken begrenzen den Gesamtfehler). Für die Abbildungen 10.7 c und d wurden keine verrauschten Messspektren verwendet. Bei der hier wie oben beschriebenen nachträglichen Ergänzung des Fehlers um den Rauschfehler bleibt die Standardabweichung bis auf die oberste Schicht in Vergleich zum Ergebnis bei a bzw. b in etwa erhalten. Dies spricht für die stochastische Unabhängigkeit der Fehler. Letztere gilt aber mindestens für die oberste Schicht nicht mehr, da hier der spektrale Fehler durch Dunkelstromanteile so groß ist, dass spektrale Parametermerkmale „verschluckt“ werden. Ohne Erweiterung auf 365 nm (c) sind die mittleren Abweichungen der Ozonkonzentrationen mit 2 % vergleichsweise unauffällig. Der troposphärische Aerosolfehler geht ohne die spektrale Erweiterung deutlich auf 21 % zurück.

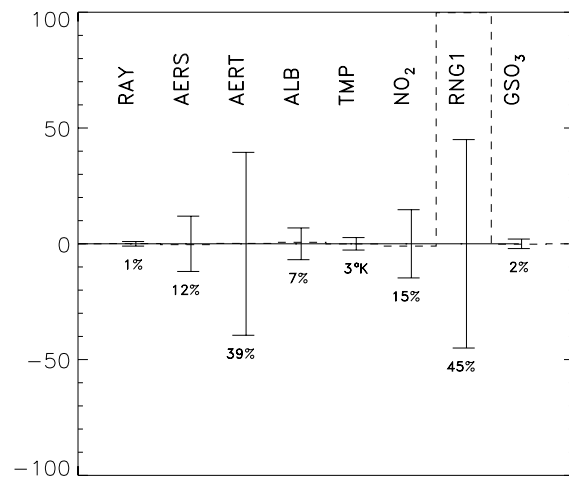
Als weiterer Test mit dem obigen Szenario wurde mit der spektralen Erweiterung wie für die Abbildungen 10.7 a und b (bis 365 nm) ausgewertet (hier nicht dargestellt). Dabei zeigt sich außer im troposphärischen Aerosol (25 % Fehler statt 39 %), und der oberen Ozonkonzentration (12 % statt 17 %) kaum ein Unterschied zu den Ergebnissen mit verrauschten Spektren. Dies bedeutet, dass die Modellparameterfehler derart dominieren, dass der *UV*-Spektralbereich größer als 340 nm bei den angenommenen Variationen der Modellparameter trotz der spektralen Merkmale troposphärischen Ozons (siehe Abschnitt 7.1) für dessen Auswertung nicht genutzt werden kann.

Ein Parameter mit starkem Einfluss auf die Größe der Fehler ist der Sonnenzenitwinkel. Im folgenden Beispiel ist der *SZW* auf  $75^\circ$  erhöht. Erneut wird als Grundlage zunächst ein maritimes Aerosolszenario verwendet. Die Abbildungen 10.8 a und b zeigen die Fehlerabschätzung bei Auswertung mit dem *g-Setup*. Der troposphärische Fehler hat sich mit 14 % deutlich erhöht. Dieser Effekt ist auf den verlängerten Absorptionsweg durch die Stratosphäre zurückzuführen. Wie bereits gezeigt wurde, vermindert sich aus diesem Grund der *UV*-Einfluss auf die Messstrahlung mit zunehmendem *SZW* bei gleichzeitiger Verschiebung des Maximums ins längere *UV* (siehe Abbildung 7.8). Dies erhöht den Einfluss zusätzlicher Messungen, auch wenn diese nur schwache Gewichtsfunktionen (*Chappuis*-Messungen) haben, die zudem keine Profilinformatoren enthalten. Daher wurde in den Abbildungen 10.8 c und d das *f-Setup* getestet. Es zeigt sich eine deutliche Reduzierung des Fehlers im troposphärischen Ozons auf nur noch 8 %. Es bildet sich ähnlich wie beim *g-Setup* eine geringe mittlere Abweichung vom *True*-Profil von etwa -4 % (*True* ist gestrichelt!) heraus. Dies geht einher mit einer mittleren Erhöhung des troposphärischen Aerosols von 13 %.

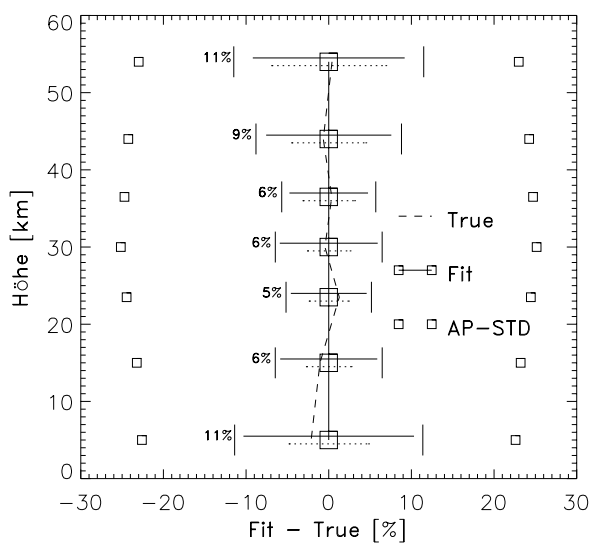
Dieses Verhalten zeigt sich bei Verwendung des *f-Setup* verstärkt, wenn das maritime Aerosol gegen städtisches ausgetauscht wird (siehe Abbildung 10.9). Die Erhöhung des troposphärischen Fehlers auf jetzt 15 % mit dem *g-Setup* (a) ist vermutlich der dort erhöhten mittleren Aerosolextinktion in Verbindung mit den *Huggins*-Strukturen in den Aerosolgewichtsfunktionen zuzuschreiben. Der Effekt



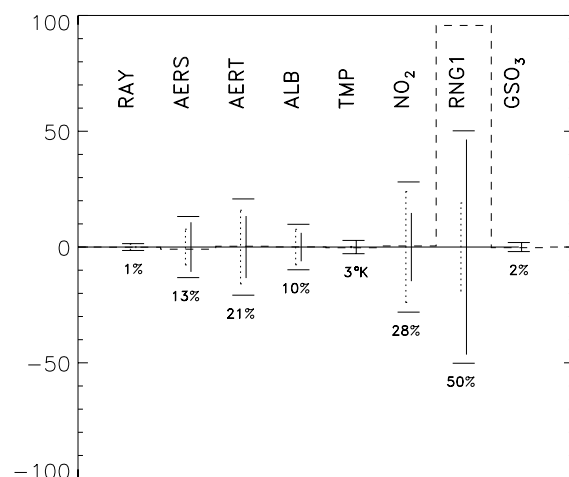
(a) Differenzen der Ozonprofile, Spektren mit Messrauschen. Das  $g$ -Setup wurde bis 365 nm erweitert.



(b) Differenzen der skalaren Parameter zu a)

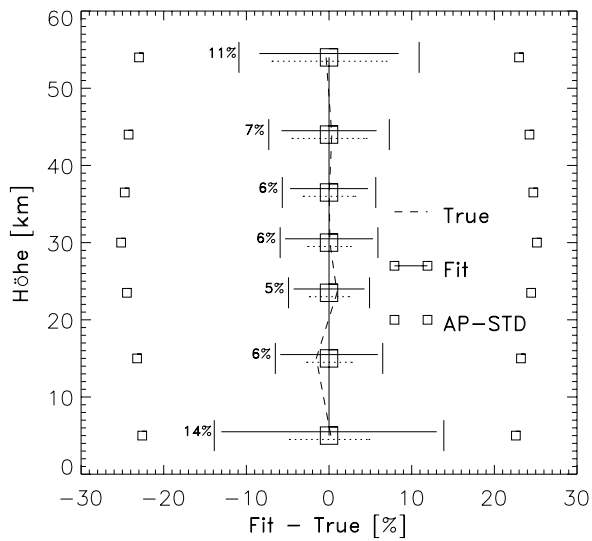


(c) Differenzen der Ozonprofile, Spektren ohne Messrauschen,  $g$ -Setup

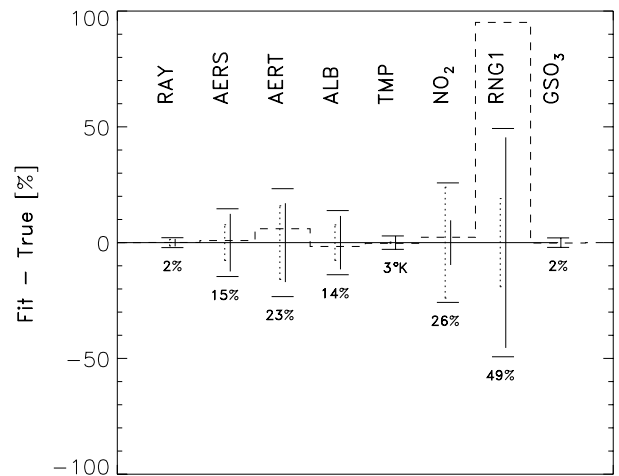


(d) Differenzen der skalaren Parameter zu c)

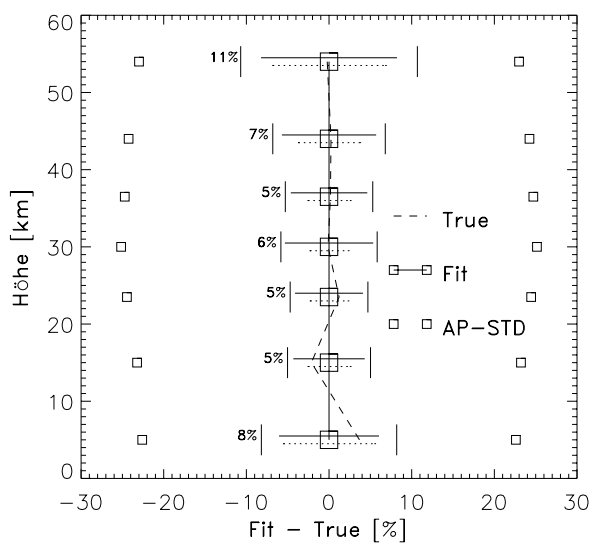
Abbildung 10.7: 100 Auswertungen, SZW  $50^\circ$ , Albedo 10%, maritimes Aerosol-szenario,  $g$ -Setup. a und b: Differenzen zum True mit Fehlerbalken. Auswertung mit verrauschten Messspektren und Erweiterung des  $g$ -Setup-Spektralbereiches bis 365 nm. c und d:  $g$ -Setup, Rauschfehler separat betrachtet. a und c: Der Fehler durch Messrauschen ist durch gepunktete Querbalken, der Modellparameterfehler ist durch durchgezogene Querbalken angegeben. Der Gesamtfehlerbereich ist durch Vertikallinien eingegrenzt. An seinem linken Rand ist der Gesamtfehler in [%] angegeben. b und d: analog um  $90^\circ$  gekippt.



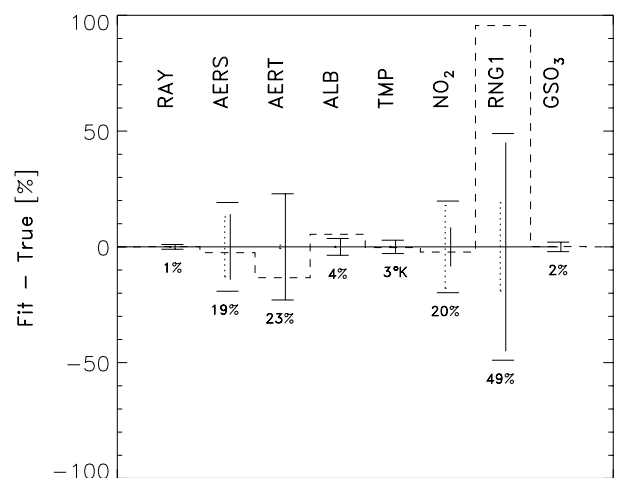
(a) Differenzen der Ozonprofile, *g-Setup*



(b) Differenzen der skalaren Parameter, *g-Setup*



(c) Differenzen der Ozonprofile, *f-Setup*



(d) Differenzen der skalaren Parameter, *f-Setup*

Abbildung 10.8: 100 Auswertungen, SZW 75°, Albedo 10%, maritimes Aerosolszenario. a und b: Auswertung mit *g-Setup*. c und d: Auswertung mit *f-Setup* (inkl. Chappuis).

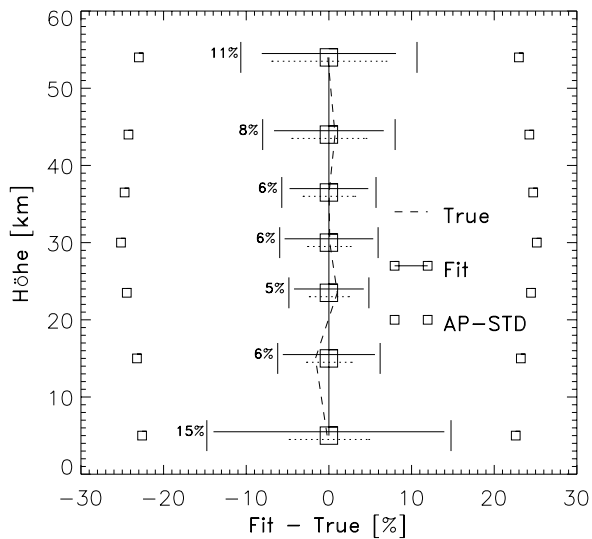
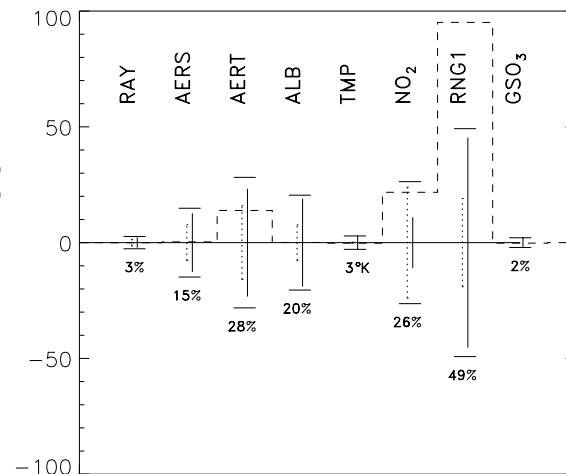
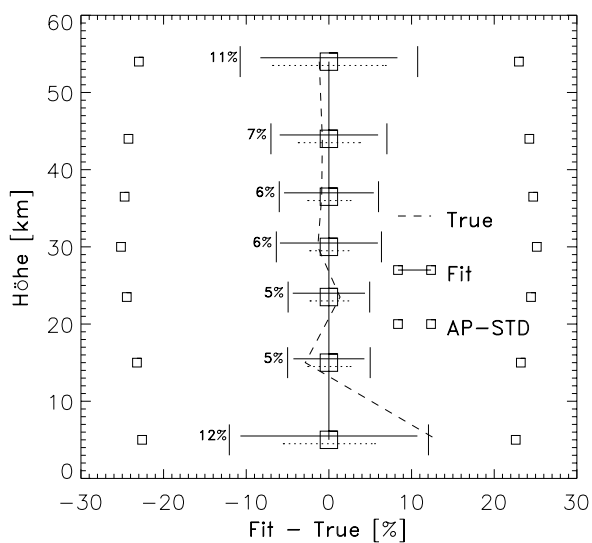
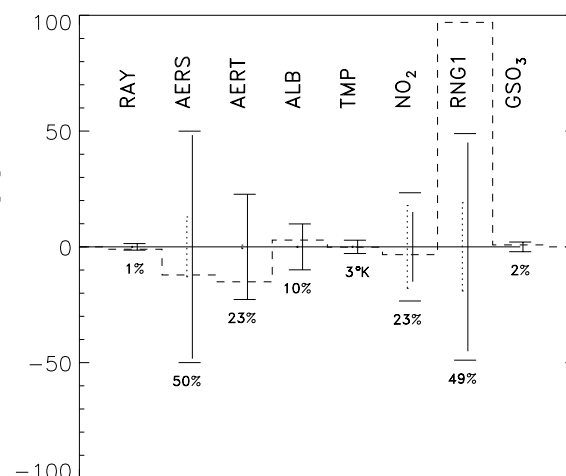
(a) Differenzen der Ozonprofile, *g-Setup*(b) Differenzen der skalaren Parameter, *g-Setup*(c) Differenzen der Ozonprofile, *f-Setup*(d) Differenzen der skalaren Parameter, *f-Setup*

Abbildung 10.9: 100 Auswertungen, SZW 75°, Albedo 10%, städtisches Aerosolszenario. a und b: Auswertung mit *g-Setup*, c und d: Auswertung mit *f-Setup*.



wird dadurch verstärkt, dass die Variationen der skalaren Parameter relativ in [%] vorgegeben werden, d.h. bei Erhöhung der mittleren Aerosolextinktion entsprechend dem städtischen Szenario erhöht sich die zugehörige absolute Varianz und damit möglicherweise auch die Varianz für Ozon verglichen mit dem maritimen Szenario.

Werden die *Chappuis*-Messungen hinzugezogen (*f-Setup*, c und d) vermindert sich die geschätzte Standardabweichung deutlich, die mittlere Abweichung vom *True*-Profil vergrößert sich allerdings auf -13 %. Gleichzeitig wird troposphärisches Aerosol im Mittel um 15 % überschätzt. Auffällig ist hier die starke Erhöhung der Standardabweichung für stratosphärisches Aerosol auf 50 %! Dies entspricht der angenommenen A-priori-Standardabweichung. Die Tatsache, dass in der Bodenschicht städtisches Aerosol vorliegt, führt also dazu, dass stratosphärische Aerosolvariationen nicht mehr gesehen werden.

## Korrelationen

Für alle in der Fehleranalyse betrachteten Testmengen werden Schätzwerte für die Korrelationskoeffizienten der Auswerteparameter berechnet. Die im Folgenden dargestellten Ergebnisse beziehen sich auf Untersuchungen, bei denen zur Simulation der Messspektren, wie bereits diskutiert, Fehler durch Messrauschen nicht einbezogen wurden. Im Gegensatz zur Varianz wird bei der Berechnung der Korrelationskoeffizienten eine nachträgliche Einbeziehung der Variationen durch Messrauschen nicht einbezogen. Es zeigt sich daher, dass umso größere Korrelationskoeffizienten resultieren, je geringer die unabhängigen zufälligen Variationen der zugehörigen Parameter sind. Es muss also berücksichtigt werden, dass Korrelationskoeffizienten, die nach Auswertungen mit unverrauschten Messspektren berechnet werden, größer ausfallen als solche die sich mit verrauschten Messspektren ergeben. Als auffällig groß werden hier Korrelationskoeffizienten betrachtet, deren Betrag 0,5 übersteigt.

## Kopplung von Troposphäre und oberer Stratosphäre

Die Abbildungen 10.10 und 10.11 stellen die Korrelationskoeffizienten von Ergebnissen dar, die mit dem April-Szenario bei einem SZW von  $75^\circ$  mit dem *f-Setup* bzw. dem *g-Setup* ausgewertet wurden.

Für die Korrelationskoeffizienten der Parameter troposphärisches Aerosol (AERT) und troposphärisches Ozon (0-10 km) bei Verwendung des *f-Setup* ergibt sich ein relativ geringer Wert (siehe Abbildung 10.10, mitte), während der Korrelationskoeffizient zwischen stratosphärischem Aerosol und Ozon größer ist als 0,5.

Die Ergebnisse zu Ozonkonzentrationen der Schichten 27-20 km und 20-10 km sind stark untereinander anti-korreliert, dagegen aber nahezu unkorreliert mit der troposphärischen Ozonkonzentration (siehe Abbildung 10.10, oben). Gleichzeitig erweist sich in diesem Test die Konzentration des troposphärischen Ozons stark

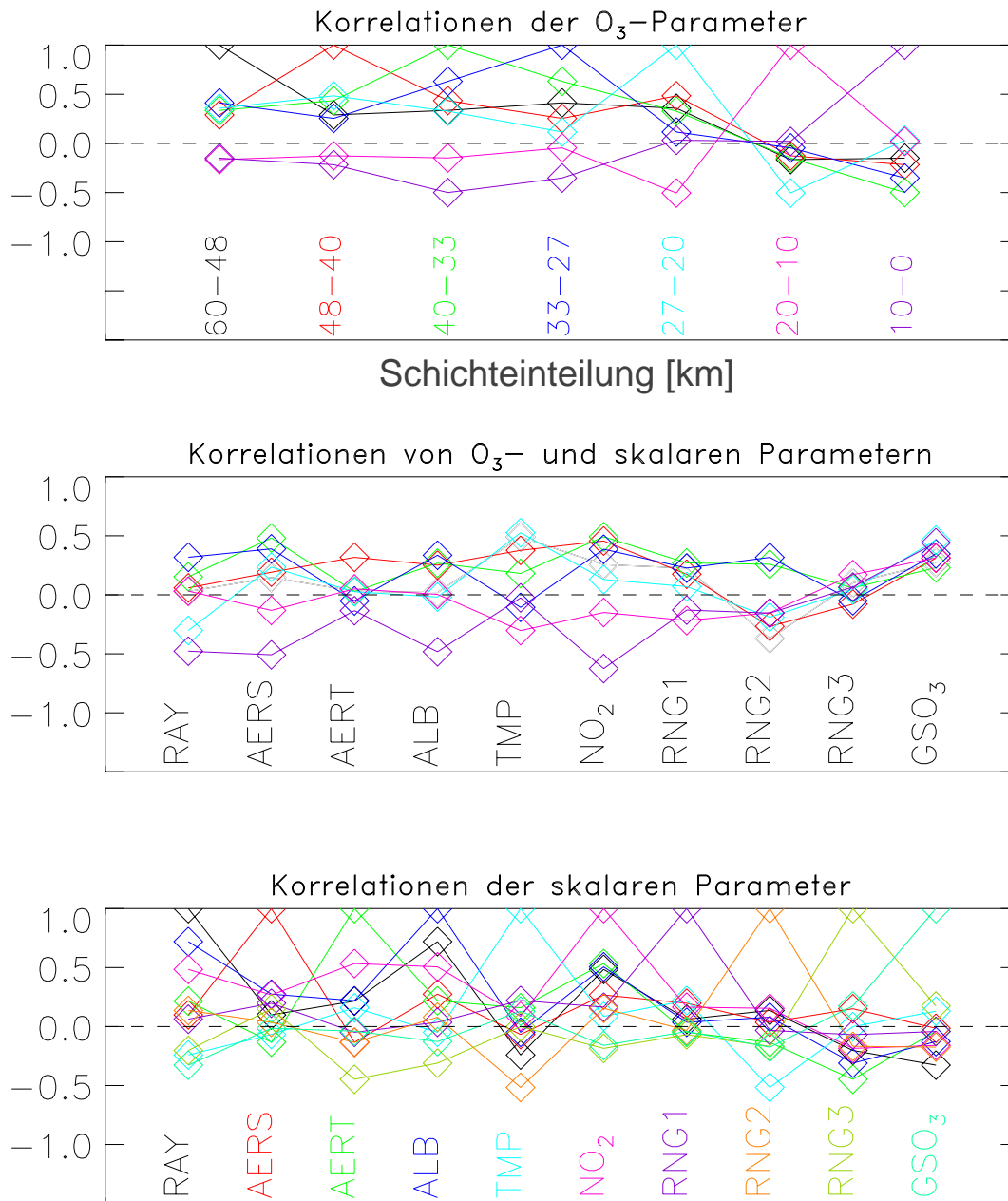


Abbildung 10.10: Schätzung der Korrelationen der 100 Auswertungen zu Abbildung 10.9 (April-Szenario, 75° SZW, f-Setup). Oben: Korrelationen der Ozonparameter untereinander. Farbzuordnung entsprechend der Beschriftungsfarbe. Mitte: Korrelationen der skalaren Parameter mit den Ozonparametern. Farbzuordnung wie oben. Unten: Korrelationen der skalaren Parameter untereinander. Die Farben sind hier den skalaren Parametern zugeordnet (siehe Abszissenbeschriftung).

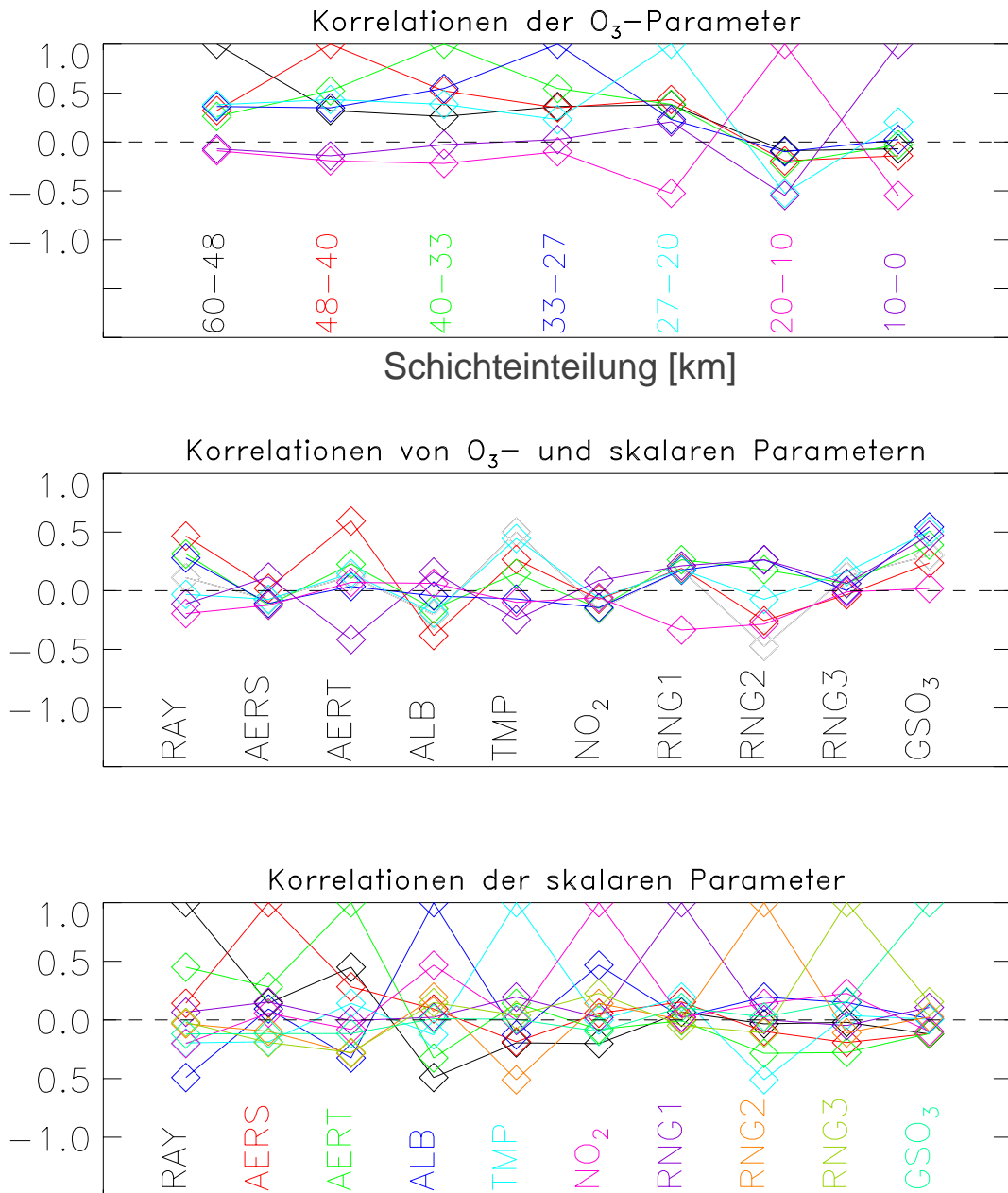


Abbildung 10.11: Schätzung der Korrelationen aus 100 Auswertungen mit g-Setup (April-Szenario, 75° SZW). Farbzuordnungen wie bei Abbildung 10.10.

anti-korreliert (etwa -0,5) mit dem Ozongehalt der Schicht 40-33 km, und etwas weniger mit deren Nachbarschichten.

Dies weist darauf hin, dass Kombination von Gewichtsfunktionen stratosphärischen Aerosols und troposphärischen städtischen Aerosols im spektralen Anpassungsprozess zu besonders großen Fehlern im troposphärischen Ozon führen können. Dieser Zusammenhang scheint in diesem Fall durch die Entkopplung der troposphärischen und stratosphärischen Aerosolgewichtsfunktionen zu resultieren. Die alternative Verwendung nur eines Aerosolparameters kann, wie bereits gezeigt wurde (siehe Abbildung 9.5), ebenfalls zu großen Fehlern besonders in der Troposphäre führen.

Entscheidender Faktor für diese Kopplung ist in diesem Test die Hinzunahme von *Chappuis*-Messungen. Diese führen zu einer großen mittleren Abweichung im troposphärischen Ozon, da das Auswerteverfahren in diesem Spektralbereich nur schlecht zwischen troposphärischen Ozon- und Aerosoleffekten unterscheiden kann.

Ohne die *Chappuis*-Messungen sind die Troposphäre und die obere Stratosphäre hinsichtlich der Ozonresultate wieder entkoppelt. Dies kann anhand der Korrelationskoeffizienten bei Verwendung des *g-Setups* für dieses Szenario gezeigt werden. Diese sind in Abbildung 10.10 dargestellt. Die Anti-Korrelation des troposphärischen Ozons mit der Ozonkonzentration oberhalb 20 km verschwindet nahezu völlig. Stattdessen tritt eine Anti-Korrelation mit der Nachbarschicht mit einem Korrelationskoeffizienten von etwa -0,5 auf.

Das beschriebene Merkmal ist im Rahmen dieser Untersuchung nur bei dem hohen SZW ( $75^\circ$ ) zu erkennen und auch nur in Verbindung mit städtischem Aerosol.

Werden die Korrelationen der Parameter für Oktober betrachtet (ohne Abbildung), so zeigt sich bei hohem SZW und städtischem Bodenaerosol das gleiche Kopplungsmerkmal wie für April, jedoch noch verstärkt. Mit Ausnahme der 27-20 km-Schicht steigen die Korrelationen insgesamt an, wobei die skalaren Parameter untereinander jetzt eher positiv korreliert sind. Wieder fällt die Kopplung des troposphärischen Ozons mit dem Ozon der Stratosphäre bei Verwendung des *f-Setup* auf. Wieder verschwindet dieses Merkmal mit *g-Setup* analog zu den April-Ergebnissen.

### Korrelation mit $\text{NO}_2$

Bei Betrachtung der Abbildung 10.10 fällt auf, dass der Korrelationskoeffizient der Parameter troposphärisches Ozon und  $\text{NO}_2$  (Gesamtsäule) deutlich unter -0,5 liegt, wenn zur Auswertung das *f-Setup* verwendet wurde. Wird hingegen das *g-Setup* benutzt (Abbildung 10.11) ist die entsprechende Korrelation nur leicht ausgebildet. Die Absorptionsquerschnitte von  $\text{NO}_2$  und Ozon im Spektralbereich der *Chappuis*-Banden (siehe Abbildung 2.3) verlaufen für Wellenlängen größer als 580 nm asymptotisch ähnlich. Diese Ähnlichkeit ergibt sich auch im Verlauf

der Gewichtsfunktionen. Im betrachteten Spektralbereich um das Maximum der *Chappuis*-Banden liegen vier der fünf Messpunkte des *f-Setups* (580 nm, 605 nm, 615 nm und 672 nm). Dies führt dazu, dass beim spektralen Anpassungsprozess in der Auswertung die genannten Parameter schlecht unterschieden werden können und somit die beobachtete Korrelation auftritt.

Ein Test mit einem alternativen Satz von Messpunkten zwischen 500 nm und 580 nm zeigt, dass die besagte Korrelation zwar nahezu verschwindet, die troposphärischen Fehler im Ozon aber deutlich zunehmen (21%). In diesem Fall steigt die Korrelation troposphärischen Aerosols mit Ozon (0-10 km und 40-48 km) merkbar an. Die weiter oben beschriebene Kopplung wird mit dem alternativen Setup nicht mehr beobachtet.

### April-Ergebnisse

In den Abbildungen 10.12 und 10.13 sowie 10.14 und 10.15 sind die Fehlerabschätzungen aus allen Tests mit dem April-Szenario und städtischem Aerosol angegeben. Diese werden als Fehlerabschätzung mit Ausnahme der obersten Schicht auch für die Ergebnisse der in Teil IV beschriebenen Fallstudie (hauptsächlich mit Daten aus April 96/97) verwendet, da sie die oberen Grenzen aller abgeschätzten Fehler für den betrachteten Zeitraum darstellen.

In den Abbildungen 10.12 und 10.13 sind gegenüber den vorigen Darstellungen zusätzlich die maximalen und minimalen Abschätzungen der Standardabweichungen und mittleren Abweichungen aufgenommen. Diese sind in den folgenden Abbildungen analog angegeben. Bei den Darstellungen der Ozonprofilfehler sind außerdem am linken Rand die Verhältnisse zwischen den Standardabweichungen nach und vor der Auswertung (*A-priori*) angegeben, die ein Maß für den Informationsgewinn darstellen. Je kleiner das Verhältnis, desto größer ist der Informationsgewinn.

Die Ergebnisse aller betrachteten Tests für das April-Szenario sind in den Tabellen 10.2 bis 10.5 aufgelistet. Die geschätzten Standardabweichungen der betrachteten Profilschichten und die zugehörigen mittleren Abweichungen stehen in Tabelle 10.2 (*g-Setup*) und Tabelle 10.3 (*f-Setup*). Die Tabellen 10.4 und 10.5 umfassen analog die Ergebnisse der betrachteten skalaren Auswerteparameter.

### Oktober-Ergebnisse

Die bisherigen Beschreibungen beschränkten sich im Wesentlichen auf die Ergebnisse der Fehleranalyse mit April-Szenario (siehe Abbildung 10.4). Die Untersuchungen mit städtischem Bodenaerosol wurden auch für die Klimatologiedaten des Zeitraums Oktober durchgeführt. Damit soll der Einfluss des atmosphärischen Zustandes auf die Genauigkeit der Auswertergebnisse aufgezeigt werden.

Die betrachteten Verhältnisse der unterschiedlichen Szenarien aus April und Oktober sind interessant für die Verwendung in der Fehleranalyse. Aufgrund des

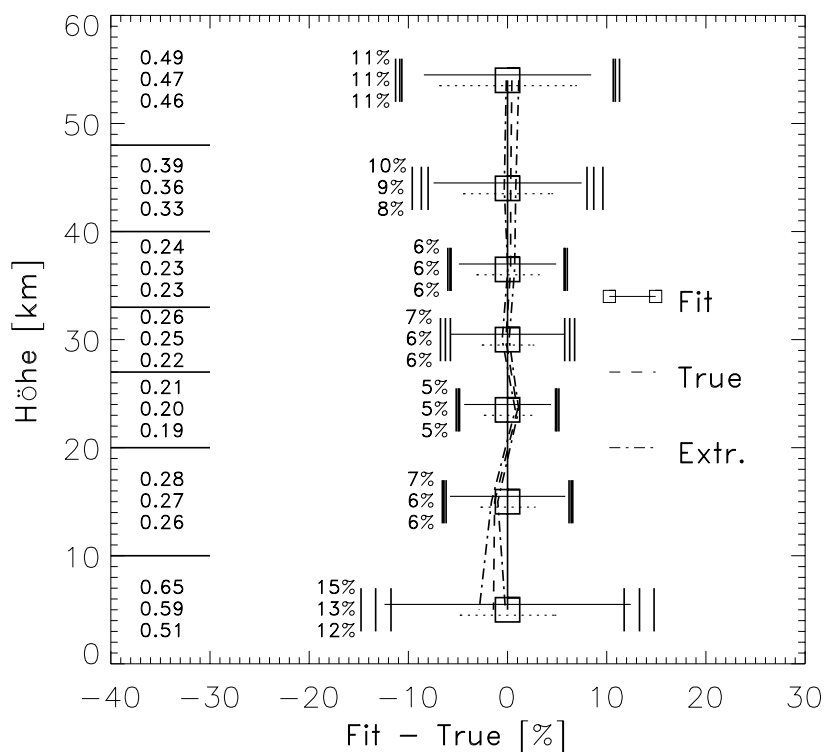


Abbildung 10.12: Gesamtstatistik der Ozonprofile für April bei städtischem Aerosolszenario mit g-Setup. Die Vertikallinien stellen die maximal, mittleren und minimalen Gesamtfehlerbereiche aller zugehörigen Tests dar (mit expliziter Fehlerangabe am linken Rand). An der Ordinate sind die Verhältnisse von mittlerem Fehler zur A-priori-Standardabweichung als Maß für den jeweiligen Informationsgewinn angegeben. Die Minima und Maxima der jeweiligen mittleren Abweichungen vom True (Extr.) sind punkt-gestrichelt dargestellt.

geringeren Ozongehaltes im Oktober gelangt mehr UV-Strahlung in den Bereich der Troposphäre. Dies wird noch verstärkt durch das geringe Temperaturniveau in der Stratosphäre, da die temperaturabhängigen Ozonabsorptionsquerschnitte sich mit niedrigen Temperaturen teilweise vermindern. Weiterhin liegen die troposphärischen Temperaturen beim betrachteten Oktober-Szenario um 8-10 K höher als im April, was wiederum zu erhöhter Absorption durch Ozon in der Troposphäre führt. Beides spricht zunächst für positive Voraussetzungen zur Auswertung des troposphärischen Ozons im Oktober. Andererseits ist die Gesamtmenge an Ozonmolekülen in der Troposphäre im Oktober deutlich niedriger als im April, was ein entsprechend niedrigeres troposphärisches Signal zur Folge hat.

Ein weiterer Gesichtspunkt sind die aufgrund der schwächeren Ozonabsorption in der Oktober-Stratosphäre gleichfalls schwächer ausfallenden Gewichtsfunk-

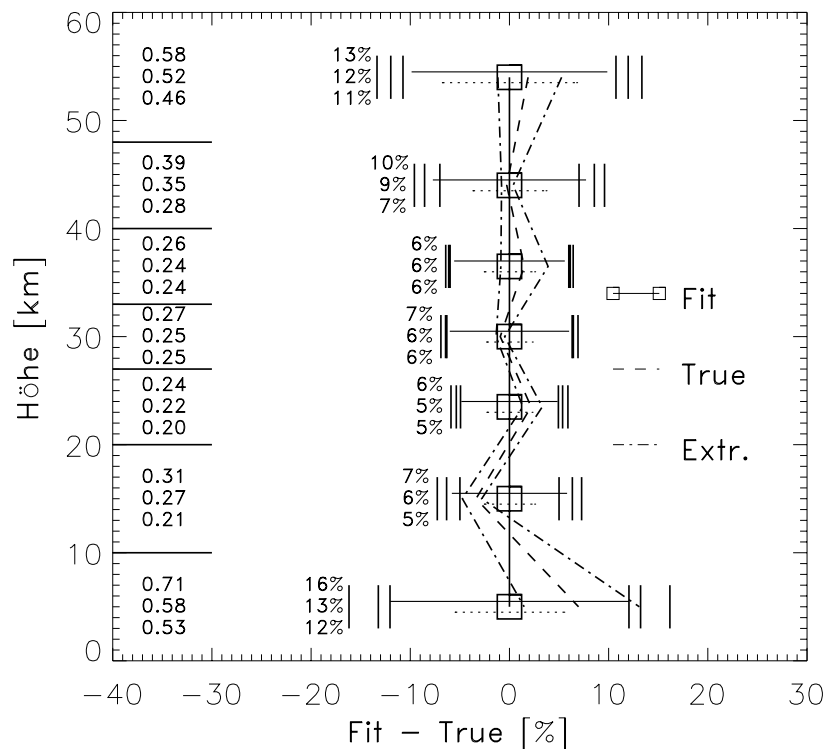


Abbildung 10.13: Gesamtstatistik der Ozonprofile für April bei städtischem Aerosolszenario mit *f-Setup* (Darstellung analog zu Abbildung 10.12).

tionen, was äquivalent einer geringeren Empfindlichkeit der Messung gegenüber stratosphärischem Ozon ist.

Die weiter oben genannten im Vergleich zum April-Szenario starken Korrelationskoeffizienten äußern sich im Fall des Oktober-Szenarios in großen Fehlern (Abbildungen 10.16 und 10.17). Mit *f-Setup* können aus der Troposphäre und insbesondere über stratosphärisches und troposphärisches Aerosol praktisch keine Informationen mehr gewonnen werden. Sogar die sonst zuverlässig erkannten *Ring*-Parameter aus dem zweiten und dritten Spektralfenster weisen in dieser Konstellation Fehler bis 19 % auf.

Mit *g-Setup* sind die Fehler etwas größer, als im April. Lediglich der Albedoparameter und die Ozonkonzentration in der unteren Stratosphäre fallen mit Steigerungen der mittleren Fehler von 14 % auf 22 % bzw. 6 % auf 11 % etwas aus dem Rahmen.

Mittlere Abweichungen der skalaren Parameter

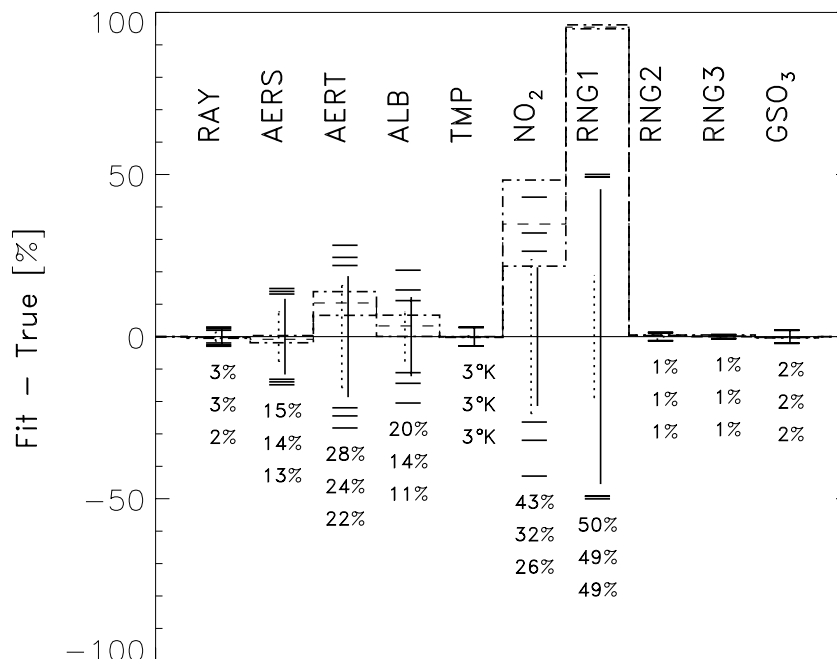


Abbildung 10.14: Gesamtstatistik der skalaren Parameter für April bei städtischem Aerosolszenario (g-Setup). Die Darstellung ist bei Abbildung 10.12 beschrieben, aber um 90° gekippt.

### 10.3 Zusammenfassung

Die zunächst betrachtete Fehlerabschätzung aufgrund der Tests mit dem April-Szenario ergibt tendenziell geringere Werte als diejenige für Oktober. Die Standardabweichungen der Ozonkonzentrationen zwischen 40 km und 10 km Höhe liegen für fast alle Testfälle mit 10 % mittlerer Bodenalbedo zwischen 5 % und 6 %, mit Ausnahme des städtischen Aerosolszenarios bei 50° SZW (6 % bis 7 %). In der Troposphäre ergeben sich mit *f-Setup* Standardabweichungen von 9 % und 13 % (maritimes bzw. städtisches Aerosolszenario). Ohne *Chappuis*-Messungen (*g-Setup*) wurden 12 % bis 13 % geschätzt.

In der obersten der betrachteten Schichten ergeben sich mit *f-Setup* und *g-Setup* Standardabweichungen von 12 % bzw. 11 % (48-60 km), in der Schicht darunter (40-48 km) ergibt sich in beiden Fällen ein Fehler von 8-9 %.

Die mittleren Abweichungen  $\hat{\epsilon}$  liegen bei Messungen mit *f-Setup* tendenziell höher. Dies trifft insbesondere auf den troposphärischen Bereich bei 75° SZW und starkem Aerosoleinfluss zu. Im Fall eines SZW von 75° und 10 % Bodenalbedo ergab sich bei maritimen Aerosolszenario jedoch in der Standardabweichung eine



Mittlere Abweichungen der skalaren Parameter

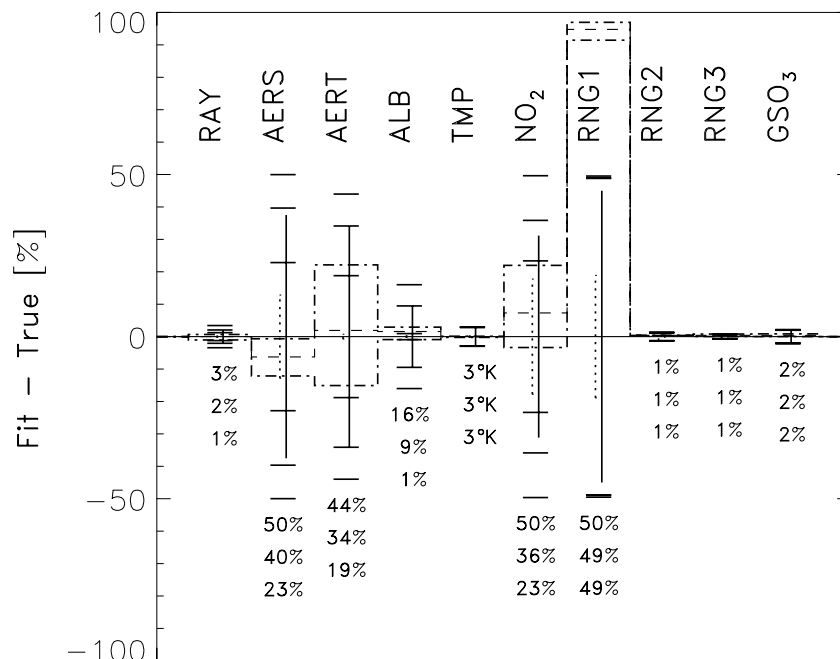


Abbildung 10.15: Gesamtstatistik der skalaren Parameter für April bei städtischem Aerosolszenario (wie bei Abbildung 10.14, aber für Tests mit *f-Setup*).

6%ige Verbesserung und bei städtischem Aerosol eine 3%ige Verbesserung durch Hinzunahme von *Chappuis*-Messungen (*f-Setup*). Im letzteren Fall ergeben sich aber starke mittlere Abweichungen ( $\hat{\epsilon} = -13\%$ ).

Der *Rayleigh*-Parameter konnte in der Regel ohne mittlere Abweichungen mit maximal 3% Fehler bestimmt werden.

Höhere mittlere Abweichungen mit *f-Setup* finden sich ebenfalls bei den troposphärischen und stratosphärischen Aerosolparametern. Hier sind auch die Standardabweichungen  $\hat{\sigma}$  höher als bei Verwendung des *g-Setups*. Insgesamt kommen bei maritimem und städtischem Aerosolszenario 18% bzw. 40% Standardabweichung für das *g-Setup* und zweimal 14% für das *f-Setup* heraus. Für die Standardabweichung des troposphärischen Aerosols ergibt sich analog 27% bzw. 34% und 20% bzw. 24%.

Bei 75°SZW und städtischem Aerosol sind mit *f-Setup* die Standardabweichungen der Bodenalbedo hoch (10% und 16%), ansonsten sind sie tendentiell deutlich niedriger als bei Verwendung des *g-Setup*.

Die Standardabweichung für den Temperaturverschiebungsparameter liegt durchgehend bei 3 K, wobei bis auf eine Ausnahme keine mittleren Abweichungen auftreten.

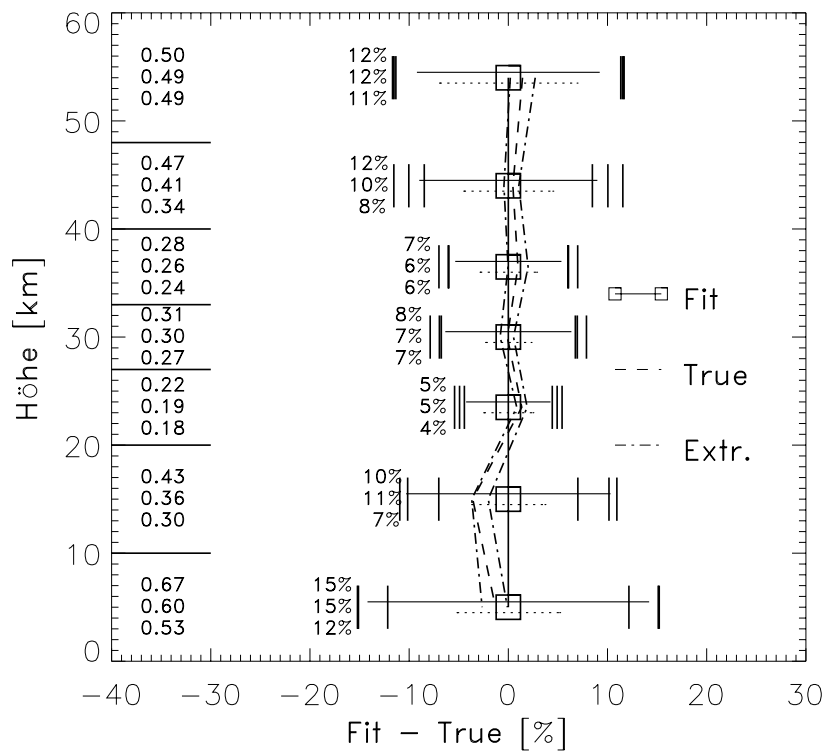
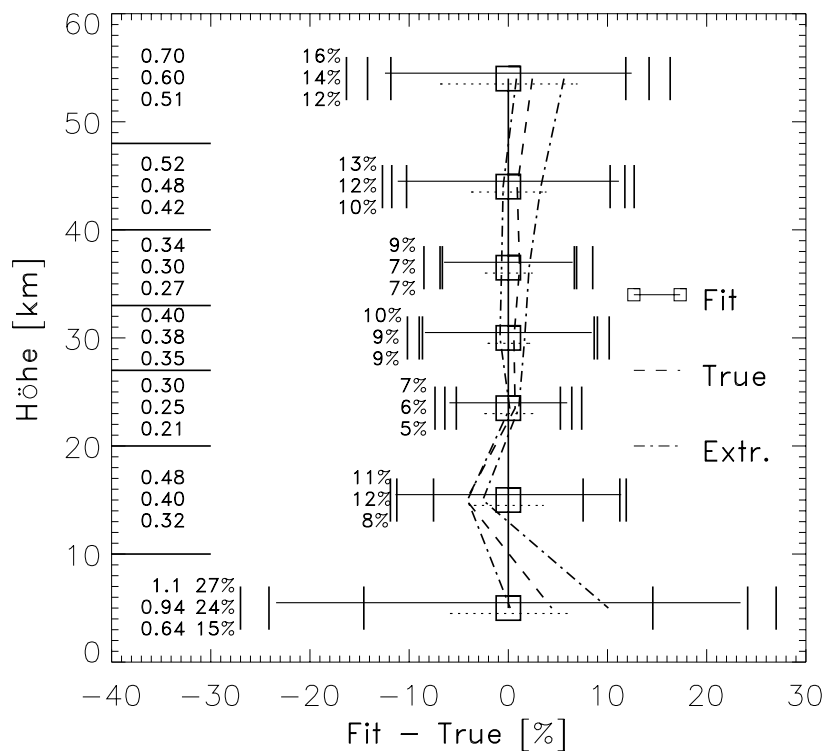
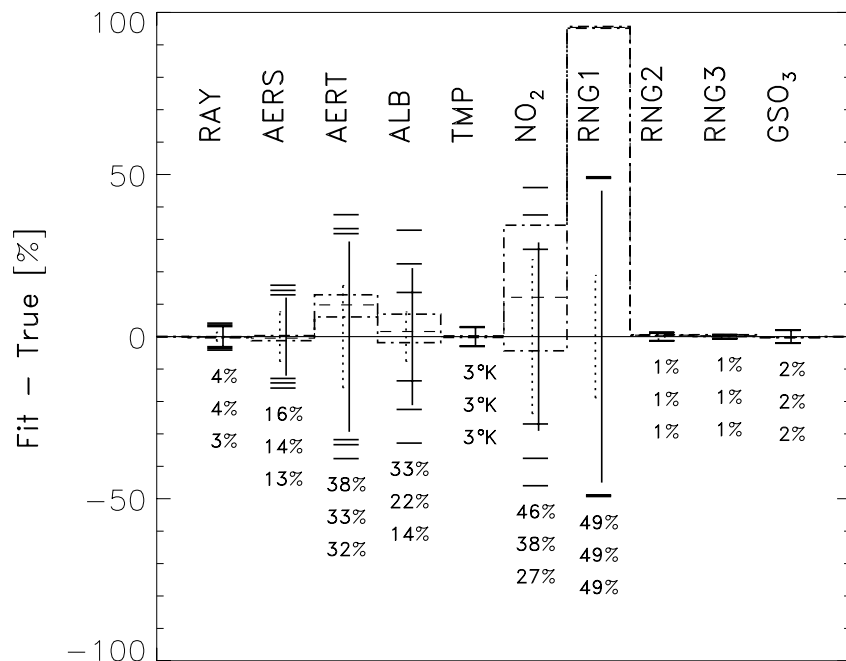
(a) *g-Setup*(b) *f-Setup*

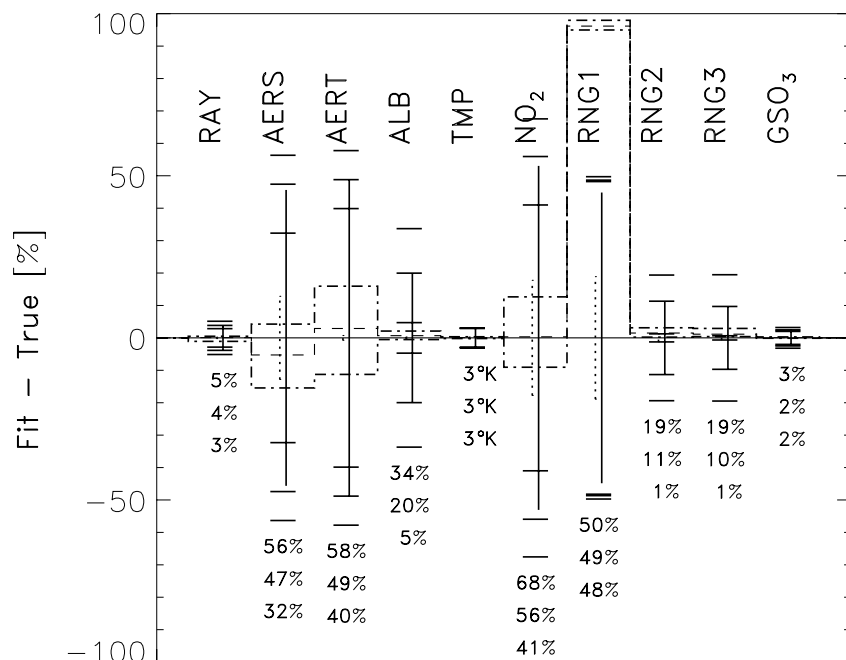
Abbildung 10.16: Gesamtstatistik der Ozonprofile für Oktober bei städtischem Aerosolszenario (Darstellung analog zu Abbildung 10.12).

Mittlere Abweichungen der skalaren Parameter



(a) g-Setup

Mittlere Abweichungen der skalaren Parameter



(b) f-Setup

Abbildung 10.17: Gesamtstatistik der skalaren Parameter für Oktober bei städtischem Aerosolszenario (Darstellung analog zu Abbildung 10.14).

	SZW	Alb. [%]		Schichtbereich [km]							
				60-48	48-40	40-33	33-27	27-20	20-10	10-0	
Städtisches Bodenaerosol	50°	10	$\hat{\sigma}$	11	9	6	7	5	6	13	
			$\hat{\epsilon}$	-1	0	0	1	-1	1	3	
	50°	30	$\hat{\sigma}$	11	10	6	7	5	7	12	
			$\hat{\epsilon}$	-1	0	-1	0	-1	1	2	
	75°	10	$\hat{\sigma}$	11	8	6	6	5	6	15	
			$\hat{\epsilon}$	0	-1	0	0	-1	2	0	
	75°	30	$\hat{\sigma}$	11	8	6	6	5	7	14	
			$\hat{\epsilon}$	0	-1	0	0	-1	1	0	
	Gesamtfehler (siehe Abbildung 10.12)										
		→		$\hat{\sigma}$	11	9	6	6	5	6	13
Maritimes Bodenaerosol	50°	10	$\hat{\sigma}$	11	9	6	6	5	6	11	
			$\hat{\epsilon}$	0	1	0	0	-1	1	2	
	50°	30	$\hat{\sigma}$	11	9	6	6	5	6	10	
			$\hat{\epsilon}$	0	1	0	0	-1	1	2	
	75°	10	$\hat{\sigma}$	11	7	6	6	5	6	14	
			$\hat{\epsilon}$	0	0	0	0	-1	2	0	
	75°	30	$\hat{\sigma}$	11	8	6	6	5	7	13	
			$\hat{\epsilon}$	0	0	0	0	-1	1	0	
	Gesamtfehler										
		→		$\hat{\sigma}$	11	8	6	6	5	7	12

Tabelle 10.2: Fehler des FURM-Ozonprofils bei Verwendung des g-Setups.

Die  $\text{NO}_2$ -Gesamtsäule ist in allen Fällen extrem fehlerbehaftet mit  $\hat{\sigma} > 20\%$ . Bei Verwendung des *f-Setup* konnte eine relativ hohe Korrelation mit dem troposphärischen Ozon festgestellt werden.

Der *Ring*-Parameter im ersten Fenster (250 nm bis 290 nm) wurde im Test mit 50 % Standardabweichung variiert und konnte in keinem Fall ausgewertet werden (50 % zufälliger Fehler bei -95 % systematischer Abweichung). Dies liegt an der starken Glättung durch Zusammenfassung vieler Messungen in diesem Bereich bei gleichzeitig schwachen *Ring*-Strukturen. Da die *Ring*-Strukturen positiv wie negativ sind, werden sie besonders stark geglättet.

Die *Ring*-Parameter der Fenster 2 und 3 werden ohne mittlere Abweichung auf 1 % genau wieder ausgewertet. Die Genauigkeit für die Ozongesamtsäulendichte (TOZ) ergab sich zu 2 %.

Im Oktober ergeben sich insgesamt größere Fehler, wobei hier insbesondere der troposphärische und stratosphärische Aerosolparameter in Verbindung mit dem troposphärischen Ozongehalt bei hohem SZW und *f-Setup* (mit *Chappuis*-Messungen) herausgestellt werden soll.

	SZW	Alb. [%]		Schichtbereich [km]							
				60-48	48-40	40-33	33-27	27-20	20-10	10-0	
Städtisches Bodenaerosol	50°	10	$\hat{\sigma}$	13	10	6	7	6	7	16	
			$\hat{\epsilon}$	-4	1	-2	1	-3	3	-1	
	50°	30	$\hat{\sigma}$	12	9	6	6	5	7	12	
			$\hat{\epsilon}$	-5	0	-4	1	-3	5	-5	
	75°	10	$\hat{\sigma}$	11	7	6	6	5	5	12	
			$\hat{\epsilon}$	1	1	1	1	-1	3	-13	
	75°	30	$\hat{\sigma}$	12	9	6	6	5	6	12	
			$\hat{\epsilon}$	1	0	-1	0	-1	3	-9	
	Gesamtfehler (siehe Abbildung 10.13)										
		→		$\hat{\sigma}$	12	9	6	6	5	6	13
Maritimes Bodenaerosol	50°	10	$\hat{\sigma}$	12	8	6	6	5	6	11	
			$\hat{\epsilon}$	-3	0	-2	1	-3	3	2	
	50°	30	$\hat{\sigma}$	14	8	6	6	6	7	10	
			$\hat{\epsilon}$	-1	3	-2	2	-3	4	-3	
	75°	10	$\hat{\sigma}$	11	7	5	6	5	5	8	
			$\hat{\epsilon}$	0	0	0	0	-1	2	-4	
	75°	30	$\hat{\sigma}$	11	7	6	7	5	5	8	
			$\hat{\epsilon}$	-3	-2	-2	-2	0	1	3	
	Gesamtfehler										
		→		$\hat{\sigma}$	12	8	6	6	5	6	9

Tabelle 10.3: Fehler des FURM-Ozonprofils bei Verwendung des *f*-Setups.

Diese Kombination hat sich auch im April als anfällig erwiesen. Dies ist z.T. begründbar durch den im Vergleich zu den *Hartley-Huggins*-Strukturen eher breitbandigen Charakter der *Chappuis*-Banden. Je feiner Spektralmerkmale strukturiert sind, desto eher können sie sich auch gegen die Kombinationsmöglichkeiten breitbandigerer Komponenten „erwehren“.

Allerdings zeigt die deutliche Verbesserung in der Standardabweichung des troposphärischen Ozons mit *f*-Setup, dass der Einsatz der *Chappuis*-Messungen bei Abnahme des Gewichtes der UV-Messungen mit zunehmendem SZW weiter untersucht werden sollte. Insbesondere vorgeschlagen wird hier eine Beschränkung der Aerosolvariation auf einen Parameter sowie die Einbeziehung einer größeren Zahl spektraler Messungen im *Chappuis*-Bereich.

	SZW	Alb. [%]		RAY	AER STR	AER TRO	ALB	TEMP	NO <sub>2</sub>	RNG 1	RNG 2	RNG 3	TOZ	
Städtisches Bodenaerosol	50°	10	ô	2	13	22	13	3	30	50	1	1	2	
			ê	0	2	-9	-2	0	-35	-96	0	0	0	
	50°	30	ô	2	13	23	11	3	43	50	1	1	2	
			ê	0	2	-7	-5	0	-48	-96	0	0	0	
	75°	10	ô	3	15	28	20	3	26	49	1	1	2	
			ê	0	0	-14	0	0	-22	-95	0	0	0	
	75°	30	ô	3	15	25	12	3	27	49	1	1	2	
			ê	0	0	-12	-7	0	-34	-95	0	0	0	
	Gesamtfehler (siehe Abbildung 10.14)													
		→		ô	3	14	24	14	3	32	49	1	1	2
Maritimes Bodenaerosol	50°	10	ô	1	13	21	10	3	28	50	1	1	2	
			ê	0	1	0	0	0	0	-96	0	0	0	
	50°	30	ô	2	13	19	8	3	27	50	1	1	2	
			ê	0	1	1	0	0	-2	-96	0	0	0	
	75°	10	ô	2	15	23	14	3	26	49	1	1	2	
			ê	0	-1	-6	2	0	-2	-95	0	0	0	
	75°	30	ô	3	15	19	8	3	25	50	1	1	2	
			ê	0	-1	-3	0	0	-3	-95	0	0	0	
	Gesamtfehler													
		→		ô	2	14	20	10	3	26	49	1	1	2

Tabelle 10.4: Fehler in den skalaren Parametern bei Verwendung des g-Setups.

	SZW	Alb. [%]		RAY	AER STR	AER TRO	ALB	TEMP	NO <sub>2</sub>	RNG 1	RNG 2	RNG 3	TOZ	
Städtisches Bodenaerosol	50°	10	$\hat{\sigma}$	1	38	44	3	3	50	50	1	1	2	
			$\hat{\epsilon}$	-1	9	-22	-3	0	2	-94	0	0	0	
	50°	30	$\hat{\sigma}$	1	23	19	1	3	32	49	1	1	2	
			$\hat{\epsilon}$	-1	1	-7	-1	0	-22	-91	0	-1	0	
	75°	10	$\hat{\sigma}$	1	50	23	10	3	23	49	1	1	2	
			$\hat{\epsilon}$	1	12	15	-3	0	3	-97	0	0	-1	
	75°	30	$\hat{\sigma}$	3	43	44	16	3	35	49	1	1	2	
			$\hat{\epsilon}$	0	3	6	1	0	-12	-96	0	0	-1	
	Gesamtfehler (siehe Abbildung 10.15)													
		→		$\hat{\sigma}$	2	40	34	9	3	36	49	1	1	2
Maritimes Bodenaerosol	50°	10	$\hat{\sigma}$	0	17	20	1	3	22	50	1	1	2	
			$\hat{\epsilon}$	-1	1	16	-2	0	17	-94	0	0	0	
	50°	30	$\hat{\sigma}$	1	17	36	1	3	37	49	1	1	2	
			$\hat{\epsilon}$	0	-1	-7	0	1	-10	-94	0	0	0	
	75°	10	$\hat{\sigma}$	1	19	23	4	3	20	49	1	1	2	
			$\hat{\epsilon}$	0	2	13	-5	0	2	-96	0	0	0	
	75°	30	$\hat{\sigma}$	3	19	27	2	3	20	49	1	1	2	
			$\hat{\epsilon}$	-1	4	26	0	0	7	-94	0	0	0	
	Gesamtfehler													
		→		$\hat{\sigma}$	1	18	27	2	3	26	49	1	1	2

Tabelle 10.5: Fehler in den skalaren Parametern bei Verwendung des f-Setups.





**Teil IV**

**Fallstudien**



# Kapitel 11

## Ausgesuchte Fälle

Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Verfahren zur Auswertung von Ozonprofilen wird in diesem Kapitel auf einzelne *GOME*-Spektren angewendet, die im April 1997 über Mittel- und Südeuropa aufgenommen wurden. Es werden Beispiele von FURM-Auswertungsergebnissen präsentiert, für die Ozonsondenmessungen vorliegen, die im gleichen Zeitraum im Profelpixelgebiet vorgenommen wurden. Die Ergebnisse werden nahezu unbehandelt gegenübergestellt, um die Güte der *GOME*-Ozonprofile qualitativ zu illustrieren.

Da das Verfahren die Modellierung von Wolkeneinflüssen nicht vorsieht, werden aus dem betrachteten *GOME*-Datensatz Spektren selektiert, deren zugehörige Profelpixel als wolkenfrei klassifiziert werden können. Es muss gefordert werden, dass die betrachteten Bereiche wolkenfrei sind, da das in dieser Arbeit entwickelte und analysierte FURM-Verfahren keine Wolkeneinflüsse berücksichtigt. Eine visuelle Vorauswahl wolkenfreier Profelpixel erfolgt unter Zuhilfenahme räumlich hochaufgelöster Beobachtungen im sichtbaren Spektralbereich des Spektrometers *AVHRR* (Advanced Very High Resolution Radiometer, Kanal 1) [74], das auf den amerikanischen Forschungssatelliten *NOAA-11*, *NOAA-12* und *NOAA-14* stationiert ist.

Die Klassifizierung „wolkenfrei“ einzelner Profelpixel erfolgt (ebenfalls visuell) über die *PMD*-Messungen des *GOME*-Spektrometers. Relativ geringe Werte mit geringer Varianz deuten auf wolkenfreie Szenarien hin. Für alle derart ausgewählten Profelpixel ergibt die Abschätzung der Bodenalbedo mit Hilfe der *PMD*-Messungen, wie sie in Abschnitt 8.4 beschrieben wurde, Werte unter 10 %.

Das Wolkenkriterium alleine bewirkt in der Regel eine starke Filterung der zur Verfügung stehenden *GOME*-Spektren. Neben der Wolkenfreiheit ist ein weiteres starkes Filterkriterium das Vorhandensein von Ozonprofilen aus Ballonsondenmessungen, die mit den Resultaten der FURM-Auswertung verglichen werden können. In der ersten Aprilhälfte des Jahres 1997 waren die meteorologischen Bedingungen durch eine stabile, ausgedehnte Hochdruckwetterlage geprägt, so daß drei wolkenfreie Profelpixel mit Sondenmessung gefunden wurden. Zwei der drei Sondenmessungen sind vom Tag der zugeordneten *GOME*-Messung.

Die Sondenprofile werden mit Hilfe von chemischen Nasszellen in-situ aufgenommen. Ein Beispiel für die Funktionsweise dieser Messmethode ist bei de Beek (1993) beschrieben [28]. Es wird gefordert, dass der Startpunkt der Vergleichsmessung der jeweiligen Ozonsonde innerhalb des betrachteten Profelpixels liegt und der Start zeitlich nicht länger als einen Tag von der *GOME*-Messung entfernt ist. Die hier verwendeten Messergebnisse von Ballonsonden wurden der *NADIR*-Datenbank (NILU's Atmospheric Database for Interactive Retrieval) des *NILU* (Norwegisches Institut für Luftuntersuchungen) entnommen [75].

Die Sondenprofile sind mit einer *Gauß*-Gewichtungsfunktion mit 1 km Halbwertsbreite geglättet und in 1 km-Abständen aufgetragen. Werte oberhalb der maximalen Sondenhöhe wurden zu Testzwecken mit zunehmender Höhe asymptotisch dem zugehörigen Ozonprofil der *MPI*-Modellklimatologie angenähert. Außerdem werden für die Ergebnisse der Sondenprofile mittlere Ozonkonzentrationen entsprechend der 12-Schichten-Einteilung der *FURM*-Ozonprofile (siehe Abschnitt 8.1) berechnet und dargestellt. Alle betrachteten Sonden erreichten eine Höhe von mehr als 27 km, so dass mindestens die Ergebnisse im Bereich der unteren drei *FURM*-Profilschichten bei der Gegenüberstellung betrachtet werden können. Die maximal erreichten Sondenhöhen sind im Einzelfall angegeben. Die Sondenprofile und die mit *FURM* ausgewerteten Ozonprofile werden entsprechend der 12-Schichten-Einteilung dargestellt (Schichtergebnisse). In der folgenden Beschreibung des Vergleichs werden die Schichten von unten nach oben abgezählt. Als Fehlerangaben der mit *FURM* ausgewerteten Ozonprofile werden die in der Fehleranalyse ermittelten Resultate verwendet.

Abbildung 11.1 stellt das Gebiet des Profelpixels einer *GOME*-Beobachtung über Spanien und dem westlichen Mittelmeer am 2. April 1997 dar. Am gleichen Tag fand eine Ozonsondenmessung ausgehend von einer Messstation in Madrid statt, deren Trajektorie im kleinen Bild in Abbildung 11.1 dargestellt ist (Startplatz in der Bildmitte). Ozonsondenmessungen dauern bis zum Erreichen der Maximalhöhe typischerweise 2-3 Stunden. Die betrachteten Ozonsonden haben sich im Verlauf ihrer Messung nicht weiter als 100/km von ihrem Startplatz entfernt. Bei der Gegenüberstellung von Sondenmessungen und *FURM*-Auswertungsergebnissen aus *GOME*-Spektren muss bedacht werden, dass die Messzeitenräume und die beobachteten Luftmassen sich unterscheiden. Das *FURM*-Ozonprofil wird hier als arithmetischer Mittelwert der im Beobachtungsgebiet in den betrachteten Höhen vorgelegenen Ozonkonzentrationen angesehen (siehe Abschnitt 9.3).

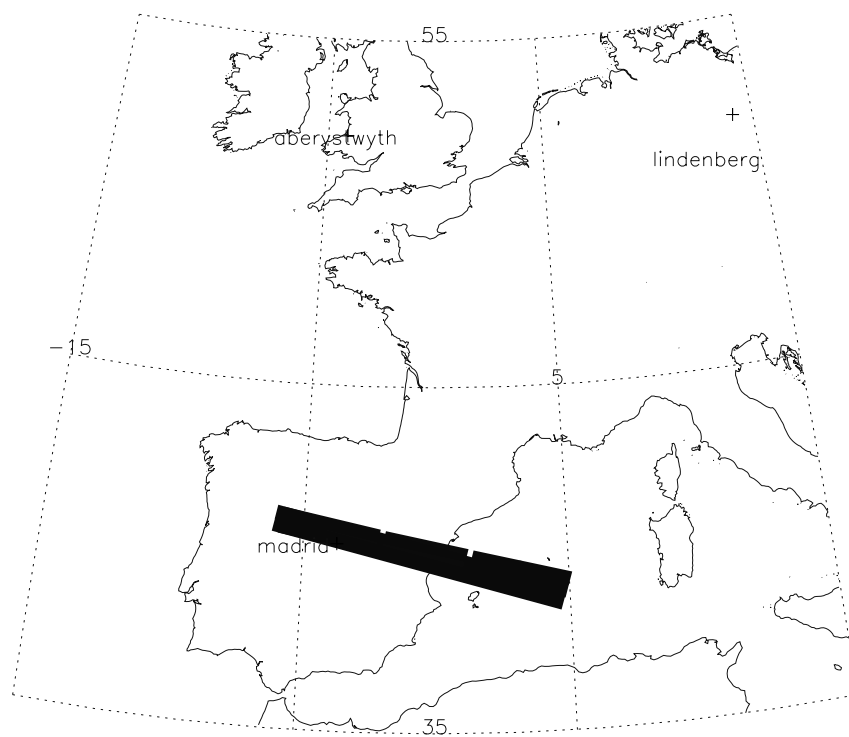


Abbildung 11.1: Beobachtungsgebiet einer GOME-Messung vom 2. April 1997 über Spanien und dem westlichen Mittelmeer. Kleines Bild: Abbildung der Trajektorie einer Ozonsondenmessung vom gleichen Tag, ausgehend von Madrid.

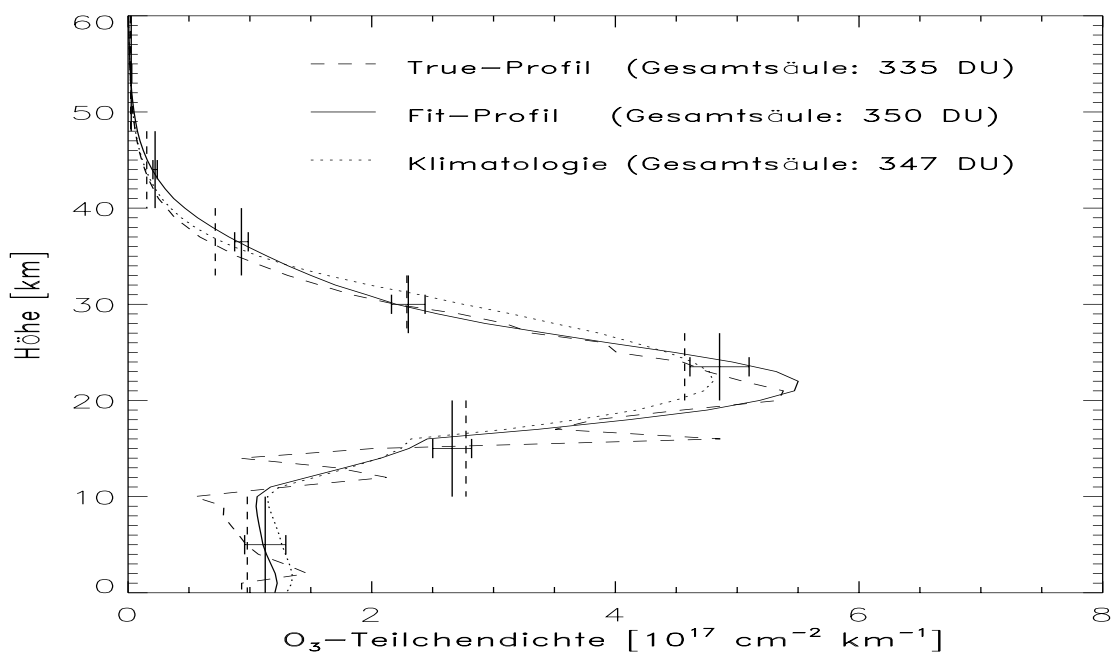


Abbildung 11.2: Auswertung der GOME-Messung vom 2. April 1997 über Madrid. Das gestrichelte Profil stellt das Ergebnis einer Ballonsondenmessung vom gleichen Tag dar (maximale Höhe der Sondenmessung: 31,9 km).

## Madrid

Das Ergebnis der Auswertung des Profelpixels aus Abbildung 11.1 ist in Abbildung 11.2 dargestellt. Der *Fit* ist bezogen auf das Auswertungshöhengitter (61-Höhenlevel, durchgezogene Linie) dargestellt. Ausgehend vom Klimatologieprofil (gepunktete Linie), das als A-priori-Information verwendet wurde, orientiert sich der *Fit* unterhalb 27 km Höhe tendentiell in Richtung des Sondenprofils (gestrichelt). Die Ergebnisse der Sondenmessung, umgerechnet in Schichten, liegen für die troposphärische und darüberliegende Schicht innerhalb des  $1\sigma$ -Vertrauensintervalls und für die Schicht von 20–27 km knapp ausserhalb. Die Übereinstimmung beider Profilmessungen muss damit als sehr gut beurteilt werden.

## Lindenberg

Der in Abbildung 11.3 dargestellte *Fit* wurde aus der Auswertung einer GOME-Beobachtung vom 1. April 1997 über Ostdeutschland und Polen erhalten. Im Gegensatz zu den anderen betrachteten Fällen wurde das GOME-Spektrometer hier im *Static Scanning*-Modus betrieben (siehe Kapitel 4). Das bedeutet, dass das abgetastete Gebiet am Boden einer Fläche von etwa  $2 \times 120 \text{ km}^2$  entspricht. Es bedurfte in diesem Fall keiner Abtastsimulation bei der Auswertung, wie sie für

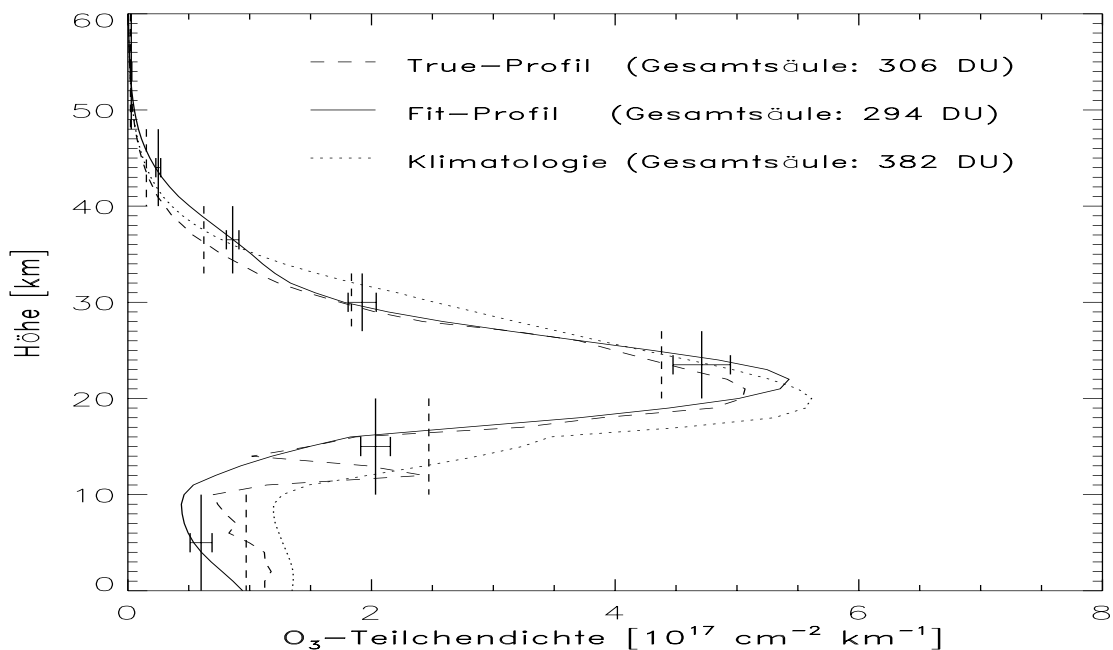


Abbildung 11.3: Auswertung einer GOME-Messung vom 1. April 1997 über Lindenberg. Die dargestellte Ballonsondenmessung ist vom folgenden Tag (maximale Höhe der Sondenmessung: 32.9 km).

die sonstigen Fälle vorgenommen wurde. Zum Vergleich mit dem Auswerteresultat steht in diesem Fall eine Sondenmessung vom folgenden Tag zur Verfügung, die in Lindenberg bei Berlin gestartet wurde, etwa 500 km westlich des Pixelzentrums. Der Vergleich mit dem Sondenprofil fällt schlechter aus, als im vorigen Fall. Es können aufgrund der erreichten Sondenhöhe die unteren vier Schichten betrachtet werden. Die Schichtergebnisse des Sondenprofils liegen für die unteren beiden Schichten außerhalb des 2- $\sigma$ -Vertrauensintervalls. Dies kann der schlechteren räumlichen und zeitlichen Koinzidenz der Messungen zugeschrieben werden. In den beiden Schichten oberhalb 20 km fällt der Vergleich deutlich besser aus.

Auffällig am Sondenprofil ist eine oberhalb der Tropopause erkennbare stark ausgeprägte Spitze. Diese rührt her von Ozoneinträgen aus höheren Breiten infolge von Transportprozessen, die durch starke Nord-Süd-Winde in diesen Breiten (*Jet-Streams*) hervorgerufen werden. Eine ähnliche Struktur wurde auch bei anderen Sondenprofilen in Mitteleuropa beobachtet. Das FURM-Verfahren kann solche Strukturen aufgrund der relativ schwachen Gewichtsfunktionen in dieser Höhe kaum auflösen.

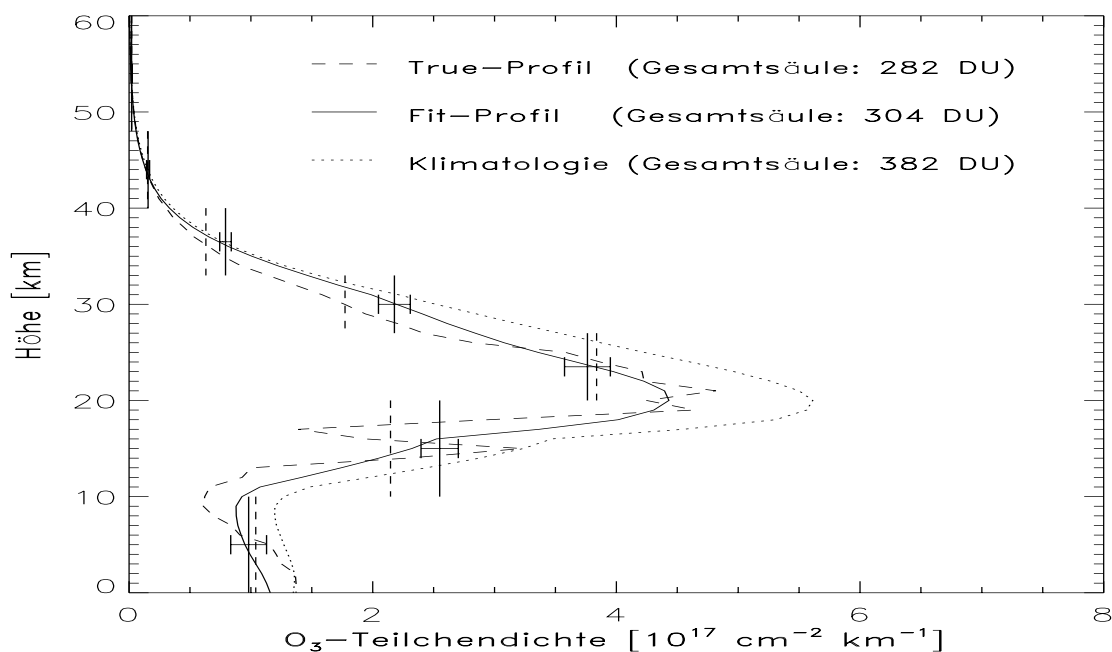


Abbildung 11.4: Auswertung einer GOME-Messung vom 10. April 1997 über Aberystwyth (England). Das Profil der Ballonsondenmessung ist vom gleichen Tag (maximale Höhe der Sondenmessung: 34,0 km).

## Aberystwyth

Das Spektrum zum dritten Fallbeispiel wurde von GOME am 10. April 1997 über Süd-England aufgenommen. Für diesen Tag liegt ebenfalls eine Sondenmessung vor, die sich zum Vergleich eignet (Aberystwyth, England). Die Höhe der obersten Sondenmessung beträgt hier 34,0 km, so dass die unteren vier Werte der Schichtdarstellung verglichen werden können. Es ergeben sich sehr gute Übereinstimmungen für die untere und die dritte Schicht, während die Ergebnisse der zweiten und vierten Schicht für die Sonde außerhalb des  $2\text{-}\sigma$ -Vertrauensintervalls der FURM-Auswertung liegen.

## Zusammenfassung der Ergebnisse

Die drei betrachteten Fallbeispiele zeigen, dass mit Hilfe des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Verfahrens zur Ozonprofilauswertung gute Resultate im Vergleich zu unabhängigen Messungen mit Ballonsonden erhalten werden. Eine zugehörige ausführliche Vergleichsstudie erfordert die Berücksichtigung der verschiedenen Messzeiträume und beobachteten Luftmassen. Weiterhin muss für aussagekräftige Vergleichsresultate eine Vielzahl von Messungen betrachtet werden, was ohne die Berücksichtigung von Wolkeneinflüssen nur schwer realisierbar



ist. Eine solche Studie geht über den Rahmen dieser Arbeit hinaus. Zur Zeit werden entsprechende Aktivitäten am *ife* vorgenommen.

Trotz der guten Ergebnisse tauchen für die untersuchten Fälle Residuen zwischen dem Messspektrum und dem Modellspektrum auf, die weit außerhalb des Messfehlerbereiches liegen. Mit dem *Fit* konnte das Gütekriterium des FURM-Qualitätstests (siehe Abschnitt 5.4) nicht erfüllt werden.

Gründe für diese spektralen Residuen unterhalb 290 nm können in der Vernachlässigung der  $\text{NO}_y$ -Emissionen begründet sein. Spektrale Residuen im Bereich oberhalb 290 nm sind vermutlich im Wesentlichen Ursache von Kalibrationsfehlern der *GOME*-Datenprozessierung. Verschiedene Ansätze zur sinnvollen Berücksichtigung dieser spektralen Artefakte wurden bereits am *ife* getestet, wodurch die Residuen stark vermindert werden konnten. Ein Beispiel ist eine von der offiziellen *GOME*-Datenprozessierung unabhängige Polarisationskorrektur. Die in dieser Arbeit angestellten theoretischen Untersuchungen legen in Verbindung mit den Ergebnissen der Fallstudie die Vermutung nahe, dass die Hauptursache von Abweichungen der Profile in der Prozessierung der *GOME*-Spektren zu suchen ist.

In dieser Studie konnte gezeigt werden, dass das hier entwickelte FURM-Verfahren hinsichtlich der ausgearbeiteten Fehlerangaben auf *GOME*-Spektren anwendbar ist und gute Ergebnisse liefert.



## **Teil V**

# **Zusammenfassung und Ausblick**



# Kapitel 12

## Zusammenfassung

Dieses Kapitel gibt einen abschließenden Überblick über den Inhalt der Arbeit. In einem Fazit werden die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit kurz zusammengefasst.

Das Prinzip der *BUV*-Messungen und deren Auswertung sind spätestens seit Ende der sechziger Jahre ein bekanntes Werkzeug zur Vermessung der atmosphärischen Ozonverteilung. Die Einführung der Halbleitermesstechnik in Form von Diodenzeilenspektrometern in diesen Bereich hat die Leistungsfähigkeit der Messung in Bezug auf spektraler Auflösung und Abtastung derart erhöht, dass eine Überprüfung der bisher anerkannten Grenzen des *BUV*-Messverfahrens ansteht. Die Grenze, bis zu der bisher höhenaufgelöste Informationen über Ozon von Satelliten aus ermittelbar schienen, wurde in etwa bei 20 km Höhe angegeben [7]. Für die darunter liegende Schicht ist mit der bisher ausgereiftesten *BUV*-Methode, dem *SBUV*-System der *NASA*, ein Säulengehalt ermittelbar.

Die Messungen des Diodenzeilenspektrometers *GOME* auf *ERS-2* ergeben in Verbindung mit dem Strahlungstransportmodell *GOMETRAN* zusammen mit in der jüngsten Zeit entwickelten großen Computerkapazitäten eine hohe Kapazität zur Überprüfung der genannten 20 km-Grenze und zur Weiterentwicklung der *BUV*-Methode. Zur Ergänzung dieses Fundaments wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein Auswerteverfahren entwickelt, dessen numerische Realisation im Computerprogramm *FURM* mündete.

Die Motivation und Grundlagen zu dessen Erstellung wurden in den ersten beiden Teilen dieser Arbeit ausführlich beschrieben. Dabei wurde in der zweiten Hälfte von Teil II dazu übergegangen, die spezifische Methode der *BUV*-Auswertung im Zusammenhang mit *GOME*-Messungen zu beleuchten. Insbesondere die theoretisch zu erwartenden Resultate im Hinblick auf Informationen über troposphärische Ozonkonzentrationen wurden dabei qualitativ herausgearbeitet.

Es stellte sich heraus, dass prinzipiell ein verbesserter Informationsgewinn gegenüber dem Standardverfahren *SBUV* auf der Basis des *FURM*-Auswertesystems erwartet werden kann. Dafür spricht zum Einen die große Anzahl der Messungen insbesondere im längerwelligen *UV* ( $\gtrsim 320$  nm) und im sichtbaren Spektralbereich der *Chappuis*-Banden des Ozons, deren Abtastungsrate und Auf-

lösung charakteristische spektrale Feinstrukturen erkennbar werden lassen. Zu diesen Strukturen gehören auch die *Hartley-Huggins*-Banden des Ozons mit ihrer Temperaturabhängigkeit, durch die in Verbindung mit dem Temperaturprofil Höheninformation über Ozon in das *BUV*-Spektrum einfließt. Dieser Zusammenhang wurde anhand der Gewichtsfunktionen insbesondere im Bereich um 363 nm deutlich gemacht, bei denen im Fall einer gegenüber der Stratosphäre deutlich wärmeren Troposphäre der überwiegende Einfluss auf die *BUV*-Strahlung vom troposphärischen Ozon herrührt. Zur Überprüfung der Messbarkeit dieser troposphärischen Merkmale wurde eine Abschätzung der Nachweisgrenze von Absorption für das *GOME*-Spektrometer durchgeführt. Es zeigte sich, dass der Einfluss troposphärischen Ozons auf die *GOME*-Messspektren im Idealfall messbar ist. Dies gilt besonders dann, wenn eine gegenüber der Maximaltemperatur der Stratosphäre höhere bodennahe Temperatur vorliegt. Außerdem wird die Messbarkeit der troposphärischen spektralen Merkmale durch niedrige Sonnenzenitwinkel begünstigt.

Im Zusammenhang mit der temperaturabhängigen Ozonabsorption im Bereich der *Huggins*-Banden wurde ein Auswertungstest, durchgeführt, bei dem außer dem Temperatur- und dem Ozonprofil alle atmosphärischen Parameter bekannt waren. Dabei deutete sich an, dass merkbare Verbesserungen erwartet werden können, wenn das reale Temperaturprofil nicht signifikant vom A-priori abweicht und die Temperatur durch einen skalaren Verschiebungsparameter korrigiert wird. Der gleiche Test unter Hinzunahme von spektralen Messungen im Bereich der *Chappuis*-Banden zeigte eine deutliche Verbesserung der Auswertung.

Es wurde an dieser Stelle auf die Möglichkeit von Einschränkungen des Auswertevermögens aufgrund von Ähnlichkeiten in den spektralen Empfindlichkeiten der verschiedenen einzubeziehenden Auswerteparameter hingewiesen. Diese ergeben sich insbesondere durch die Abbilder der im betrachteten Spektralbereich dominanten Ozonstrukturen, denen die nicht-lineare Natur des Strahlungstransports zugrundeliegt. Sie führen zu Korrelationen der Auswerteparameter und dazu, dass die Qualität der Auswertung troposphärischen Ozons beeinträchtigt werden kann.

Nähere praktische Erfahrungen zu den erarbeiteten Feststellungen wurden bereits im Laufe der in Teil III dokumentierten Entwicklungs- und Optimierungsphase gemacht. Hier zeigte sich, auf welche atmosphärischen Parameter die Ozonprofilauswertung merkbar reagiert und wie diese in den Auswertungsprozess integriert werden können. Parallel dienten Sensitivitätstests unterschiedlicher Parametrisierungsansätze der einfließenden Größen dazu, auf dem Weg zu einer optimalen Kombination aller Komponenten und Optionen (*Setup*) möglichst weit voranzuschreiten. Die Auswirkungen der gewählten Korrekturparameter wurden an Einzeltests aufgezeigt.

Es bildeten sich schließlich zwei *Setups* heraus, die als geeignet für eine ausführliche Fehleranalyse des Messverfahrens bewertet wurden. Sie wurden mit *g-Setup* und *f-Setup* bezeichnet. Das Unterscheidungsmerkmal des *f-Setups* ge-

genüber dem *g-Setup* ist dabei die Einbeziehung von fünf spektralen Messpunkten aus dem Bereich um das Maximum der *Chappuis*-Banden. Die gewählten Spektralpunkte zwischen 560 nm und 672 nm liegen im Bereich der maximalen Absorptionsquerschnitte und sind zwischen den dort vorhandenen H<sub>2</sub>O-Strukturen angeordnet, so dass die Variabilität für weitere spektrale Kombinationen im Bereich des Absorptionsmaximums ohne gleichzeitige Berücksichtigung der Wasserabsorption eingeschränkt ist.

Mit diesen Einstellungen wurde eine Fehleranalyse auf der Basis einer Vielzahl von Messsimulationen mit variierenden Parametern durchgeführt. Die verschiedenen Testgesamtheiten basierten auf zwei unterschiedlichen Messzeiträumen, Sonnenzenitwinkeln und variablen Zustandsparametern. Aussagen über Auswertefehler wurden über eine statistische Auswertung gewonnen.

Dabei stellte sich heraus, dass Auswertungen von *GOME*-Messspektren mit dem *FURM*-Verfahren zu deutlich schlechteren Ergebnissen gelangen, wenn eine dem *SBUV*-Verfahren angelehnte Strategie (*a-Setup*) hinsichtlich der Auswahl verwendeter Spektralmessungen angewendet wird.

Weiterhin wurde gezeigt, dass Einzelauswertungen deutliche Verbesserungen der Ozonprofilresultate in der Troposphäre nach sich ziehen können, wenn das *f-Setup* mit *Chappuis*-Messungen verwendet wird. Dies bestätigt sich in der statistischen Analyse bei Vorliegen eines Szenarios mit maritimem Bodenaerosol in jedem der betrachteten Fälle, insbesondere bei hohem Sonnenzenitwinkel. Bei Modellierung einer stärker aerosolhaltigen Bodenschicht aus städtischer Quelle zeigt die Analyse mit der gewählten Aerosolparametrisierung bei einem hohen Sonnenzenitwinkel deutliche Verschlechterungen der troposphärischen Ozonresultate. Dabei stach diese Kombination speziell im Oktober hervor, da Aerosolinformationen und troposphärische Ozonkonzentrationen praktisch nicht mehr erkannt wurden.

Als Ursache wurde mittels einer Korrelationsanalyse eine Kopplung zwischen den troposphärischen Ozonergebnissen und den Ergebnissen in der oberen Stratosphäre ermittelt, wenn *Chappuis*-Messungen eingesetzt werden. Das Oktoberergebnis ist in diesem Zusammenhang schlechter, da zu dieser Zeit durch den geringen troposphärischen Ozongehalt geringere troposphärische Effekte im Messspektrum auftauchen. Dabei sollte erwähnt werden, dass das Ozon der Troposphäre im Gegensatz zu dem der Stratosphäre dann interessant ist, wenn es besonders hohe Werte annimmt. Weiterhin wird die Auswertung troposphärischen Ozons mit *Chappuis*-Messungen, wie sie hier vorgenommen wurde, beeinträchtigt durch eine erhöhte Korrelation mit NO<sub>2</sub> bei hohem Sonnenzenitwinkel (75°).

Einzeluntersuchungen im Rahmen der Fehleranalyse haben ergeben, dass für die Auswertung mit verrauschten Messspektren gegenüber der mit unverrauschten nur geringe Unterschiede auftauchen. Der Grund hierfür ist die Dominanz der Modellparameterfehler im Ozonprofil aufgrund der simulierten Variation der Eingangsparameter. Daraus läßt sich schließen, dass auch bei einer weiteren Vergrößerung des *Signal-zu-Rausch-Verhältnisses* gegenüber dem *GOME*-Spektrometer

sich die Qualität von Ozonprofilen, die mit FURM ausgewertet werden, nicht verbessert. Dies läßt sich auf der Grundlage der hier angestellten Untersuchungen auch für zukünftige satellitengestützte Spektrometer, die im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich messen, behaupten. Die Vorteile einer hohen spektralen Auflösung zur Auswertung von Ozonprofilen sind mit *GOME* ausgeschöpft.

Es wird erwartet, dass eine Verminderung des Betrags der theoretischen Nachweisgrenze für Absorption durch Verwendung kleinerer Integrationszeiten möglich ist, ohne die Qualität ausgewerteter Ozonprofile wesentlich zu vermindern. Dadurch kann für *GOME* eine höhere räumliche Auflösung gegenüber dem jetzigen Messmodus erzielt werden.

Auf der Grundlage aller betrachteten Fälle der Fehleranalyse wurden Fehlergrenzen für die Auswertung von Ozonprofilen aus *GOME*-Spektren mit FURM abgeschätzt. Der Wert für Schicht 1 wurde dabei gegenüber den in Kapitel 10 angegebenen Resultaten erhöht. Dies ergibt sich aus der Tatsache, dass aufgrund des erhöhten Messrauschens im Kanal 1A des *GOME*-Spektrometers spektrale Absorptionsmerkmale stark betroffen sind. Die Fehler aufgrund von Messrauschen können dann nicht, wie in der Fehleranalyse vorgenommen, als stochastisch unabhängig behandelt werden. Dies trifft, nach Tests mit simuliertem Messrauschen, auf Schicht 1 zu. Aufgrund dieser Tests wurde eine Fehlererhöhung von 5 % geschätzt.

Im letzten Teil der Arbeit wird durch eine Validation von Einzelauswertungen echter *GOME*-Spektren die hohe Qualität der FURM-Ozonprofilauswertung aufgezeigt. Es zeigte sich anhand von Vergleichen mit Ballonsondenmessungen bis etwa 30-35 km Höhe in drei Fällen gute Übereinstimmungen auf einem 2- $\sigma$ -Signifikanzniveau im Höhenereich der Sondenmessungen.

## Schlussfolgerung

Angesichts der in dieser Arbeit erhaltenen Resultate besteht von Seiten des Autors kein Zweifel, dass es sich bei dem entwickelten Verfahren in Verbindung mit *GO-ME*-Messungen um eine bedeutende Weiterentwicklung der *BUV*-Messmethode handelt.

Die Erfahrungen mit dem FURM-Verfahren zur Auswertung von Ozonprofilen aus gemessenen *GOME*-Spektren lassen in Zusammenhang mit den Ergebnissen der hier dokumentierten Fehleranalyse den Schluss zu, dass stratosphärisches und troposphärisches Ozon in guter Qualität aus *UVS* Nadir-Beobachtungen von *GOME* erhalten werden können. Besonders deutlich ist die gegenüber früheren Erfahrungen mit der *SBUV*-Technik verbesserte Qualität des troposphärischen Ozongehaltes.

Prinzipiell kann eine Auswertung von Ozonprofilen, wie sie in dieser Arbeit erfolgt, großflächig Aufklärung über Höhenbereiche erbringen, in denen hohe Ozonverluste auftreten. Dies war bisher wie in der hier vorgestellten Qualität



nicht möglich. Für Phänomene wie dem Ozonloch, insbesondere aber für Untersuchungen im Bereich der Arktis, in der hohe Ozonverluste noch lokal begrenzt vorkommen, wäre dies von großem Nutzen.

Eine im Rahmen dieses Projektes unterstützte Fehleranalyse des für die operationelle *GOME*-Datenauswertung verwendeten *DOAS*-Programms zur Bestimmung von Ozongesamtsäulendichten hat ergeben, dass bei der *DOAS*-Methode für diesen Zweck die *Huggins*-Banden besser geeignet sind als die *Chappuis*-Banden. Letztere wurden im Bereich 443 nm bis 500 nm angewendet. Ein Ausweiten auf diesen Spektralbereich sowie eine mögliche Kombinierte Anwendung der *FURM*- und *DOAS*-Ansätze erscheint daher wenig vielversprechend.

Die *DOAS*-Methode hat bisher im Hinblick auf operationellen Einsatz in der Satellitendatenauswertung einen entscheidenden Geschwindigkeitsvorteil. Eine Auswertung in einer Geschwindigkeit, die der Datenerfassung entspricht, ist Voraussetzung für den operationellen Einsatz. Dies stellt besonders im Bereich der Satellitenfernerkundung erhöhte Anforderungen an ein Auswerteprogramm. Bereits im Frühjahr 1997 haben im Rahmen der arktischen Wintermesskampagne quasi-operationelle Auswertungen von *GOME*-Daten stattgefunden („Near Real-Time“). Das bereits in seiner jetzigen Version für solche Aufgaben gewachsene *FURM*-Verfahren, wie es im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde, lässt weitergehende Geschwindigkeitsoptimierungen zu. In Verbindung mit dem heutigen Standard von Hochleistungscomputern ist somit der operationelle Einsatz von *FURM* und damit die ständige globale Beobachtung vertikaler Ozonverteilungen möglich.

## Fazit

- Mit dem *FURM*-Verfahren zur Auswertung von Ozonprofilen wird ein verbesserter Informationsgewinn gegenüber dem Standardverfahren *SBUV* erzielt. Dies bedeutet eine hochwertige Weiterentwicklung des *BUV*-Messverfahrens.
- Anstrengungen zu einer weiteren Vergrößerung des *Signal-zu-Rausch-Verhältnisses* gegenüber dem des *GOME*-Spektrometer sind nicht notwendig. Die Vorteile einer hohen spektralen Auflösung im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich zur Auswertung von Ozonprofilen mit dem *FURM*-Verfahren sind mit *GOME* ausgeschöpft.
- Der Einfluss troposphärischen Ozons auf die *GOME*-Messspektren im Idealfall messbar von dem der Stratosphäre zu unterscheiden.
- Im Fall einer gegenüber der Stratosphäre deutlich wärmeren Troposphäre kann sich im Idealfall eine Verbesserung im Auswerteresultat des troposphärischen Ozons ergeben.

- Die Hinzunahme von spektralen Messungen im Bereich der *Chappuis*-Banden kann eine deutliche Verbesserung der Auswertung von Ozonprofilen bewirken, besonders in der Troposphäre.

Aus allen Ergebnissen der Fehleranalyse werden folgende Fehlergrenzen für die Auswertung von Ozonprofilen aus *GOME*-Spektren mit FURM abgeschätzt (1- $\sigma$ -Vertrauensintervall):

Schicht 1	60-48 km	16 %
Schicht 2	48-40 km	8 %
Schicht 3	40-33 km	6 %
Schicht 4	33-27 km	6 %
Schicht 5	27-20 km	5 %
Schicht 6	20-10 km	6 %
Schicht 7	10-0 km	15 %

# Kapitel 13

## Ausblick

Trotzdem wird erwartet, dass die Auswertungen von Ozonprofilen aus *GOME*-Spektren sich in Zukunft noch deutlich verbessern. Diese Vermutung ist auf der Erkenntnis begründet, dass ausser den hier angesprochenen spektralen Fehlern in den *GOME*-Spektren weitere fehlerhafte Artefakte vorhanden sind, die korrigiert werden können. Untersuchungen hierzu sind im Gange. Mögliche verbleibende Fehlerquellen sind:

- Fehlerhafte Kalibration der *GOME*-Spektren,
- Degradierung optischer Komponenten im solaren Strahlengang,
- im *GOME*-Spektrum erkennbare  $\text{NO}_y$ -Emissionen im Spektralbereich von Kanal 1A,
- Etalonstrukturen,
- Spatial aliasing,
- unvollständige Polarisationsmodellierung für Mehrfachstreuung.

Weiterhin sind folgende Arbeiten im Rahmen der zur Zeit andauernden Projekte geplant oder am Laufen:

- ➔ Wolkenmodellierung im implementierten Vorwärtsmodell sowie Einführung von Wolken-Auswerteparametern
- ➔ Konzentration von unabhängigen Ozonprofilmessungen (Ballonsonden, SA-GE) als Grundlage für Verbesserungen der globalen A-priori-Statistik
- ➔ Verwendung weiterer Klimatologien (Temperatur, Ozonprofile,...)
- ➔ Validierung von FURM mit Ballonsondenmessungen und *SBUV*-Ozonprofilen

- ➔ Weitergehende Einbindung der FURM-Auswertung von *GOME*-Daten innerhalb von Messkampagnen besonders der Polargebiete und mittlerer Breiten der nördlicher Hemisphäre
- ➔ Erstellung von Ozonprofilkarten aller betrachteten Schichten, insbesondere der Troposphäre

**Teil VI**  
**Anhang**



# Anhang A

## Mathematik zu Optimal-Estimation

### A.1 Die Ableitung der Zielfunktion

Zur Bestimmung der Schätzung des Zustandsvektors  $\mathbf{x}_1$  muß zunächst mit Hilfe des verwendeten Vorwärtsmodells das zum Anfangszustand <sup>1</sup>  $\mathbf{x}_0$  gehörige Modellspektrum

$$\mathbf{y}_0 = F(\mathbf{x}_0)$$

mit den Gewichtsfunktionen  $K_0$  berechnet werden. Die Differenz zwischen Messspektrum und Modellspektrum ist gegeben durch

$$\mathbf{f}_0 = \hat{\mathbf{y}} - \mathbf{y}_0 .$$

Der spektrale Fehler ist somit

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_0 &= \mathbf{f}_0 - K_0(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) \\ &= \mathbf{f}_0 - K_0(\mathbf{x} - \mathbf{x}^a - \mathbf{x}_0 + \mathbf{x}^a) \\ &= \mathbf{f}_0 - K_0(\boldsymbol{\varphi} - (\mathbf{x}_0 - \mathbf{x}^a)) , \end{aligned}$$

oder unter Verwendung des Auswerteparameters aus (5.30)

$$\mathbf{e}_0 = \mathbf{f}_0 - K_0\boldsymbol{\varphi} + K_0\boldsymbol{\varphi}_0 .$$

Weiter wird definiert

$$\tilde{\mathbf{f}}_0 = \mathbf{f}_0 + K_0\boldsymbol{\varphi}_0 , \tag{A.1}$$

so dass

$$\mathbf{e}_0 = \tilde{\mathbf{f}}_0 - K_0\boldsymbol{\varphi} .$$

---

<sup>1</sup>engl. „First guess“.

Die zu minimierende Zielfunktion ist dann

$$\begin{aligned}\Psi &= \|\mathbf{e}_0\|_{S^{y-1}}^2 + \|\boldsymbol{\varphi}\|_{S^{a-1}}^2 \\ &= \mathbf{e}_0^T S^{y-1} \mathbf{e}_0 + \boldsymbol{\varphi}^T S^{a-1} \boldsymbol{\varphi}.\end{aligned}\quad (\text{A.2})$$

Die erste Ableitung der Zielfunktion  $\Psi$  nach  $\boldsymbol{\varphi}$  ist für ein Minimum an der Stelle  $\boldsymbol{\varphi}_1$  gegeben durch

$$\left. \frac{\partial \Psi}{\partial \boldsymbol{\varphi}} \right|_{\boldsymbol{\varphi}_1} = \nabla_{\boldsymbol{\varphi}} \Psi \Big|_{\boldsymbol{\varphi}_1} = 0.$$

Ausmultiplizieren des ersten Terms der rechten Seite von (A.2) ergibt

$$\begin{aligned}\mathbf{e}_0^T S^{y-1} \mathbf{e}_0 &= (\tilde{\mathbf{f}}_0 - \mathbf{K}_0 \boldsymbol{\varphi})^T S^{y-1} (\tilde{\mathbf{f}}_0 - \mathbf{K}_0 \boldsymbol{\varphi}) \\ &= (\tilde{\mathbf{f}}_0^T S^{y-1} \tilde{\mathbf{f}}_0) \\ &\quad - (\tilde{\mathbf{f}}_0^T S^{y-1} \mathbf{K}_0 \boldsymbol{\varphi}) \\ &\quad - ((\mathbf{K}_0 \boldsymbol{\varphi})^T S^{y-1} \tilde{\mathbf{f}}_0) \\ &\quad + ((\mathbf{K}_0 \boldsymbol{\varphi})^T S^{y-1} (\mathbf{K}_0 \boldsymbol{\varphi})) \\ &= (\tilde{\mathbf{f}}_0^T S^{y-1} \tilde{\mathbf{f}}_0) \\ &\quad - (\tilde{\mathbf{f}}_0^T S^{y-1} \mathbf{K}_0 \boldsymbol{\varphi}) \\ &\quad - (\boldsymbol{\varphi}^T \mathbf{K}_0^T S^{y-1} \tilde{\mathbf{f}}_0) \\ &\quad + (\boldsymbol{\varphi}^T \mathbf{K}_0^T S^{y-1} \mathbf{K}_0 \boldsymbol{\varphi}).\end{aligned}\quad (\text{A.3})$$

Die Ableitungen der Einzelterme aus (A.3) nach  $\boldsymbol{\varphi}$  an der Stelle  $\boldsymbol{\varphi}_1$  lauten

$$\begin{aligned}\nabla_{\boldsymbol{\varphi}} (\tilde{\mathbf{f}}_0^T S^{y-1} \tilde{\mathbf{f}}_0)_{\boldsymbol{\varphi}_1} &= 0 \\ \nabla_{\boldsymbol{\varphi}} (\tilde{\mathbf{f}}_0^T S^{y-1} \mathbf{K}_0 \boldsymbol{\varphi})_{\boldsymbol{\varphi}_1} &= \mathbf{K}_0^T S^{y-1} \tilde{\mathbf{f}}_0 \\ \nabla_{\boldsymbol{\varphi}} (\boldsymbol{\varphi}^T \mathbf{K}_0^T S^{y-1} \tilde{\mathbf{f}}_0)_{\boldsymbol{\varphi}_1} &= \mathbf{K}_0^T S^{y-1} \tilde{\mathbf{f}}_0 \\ \nabla_{\boldsymbol{\varphi}} (\boldsymbol{\varphi}^T \mathbf{K}_0^T S^{y-1} \mathbf{K}_0 \boldsymbol{\varphi})_{\boldsymbol{\varphi}_1} &= 2(\mathbf{K}_0^T S^{y-1} \mathbf{K}_0 \boldsymbol{\varphi}_1).\end{aligned}\quad (\text{A.4})$$

Die Ableitung des zweiten Terms aus Gleichung (A.2) an der Stelle  $\boldsymbol{\varphi}_1$  lautet

$$\nabla_{\boldsymbol{\varphi}} (\boldsymbol{\varphi}^T S^{a-1} \boldsymbol{\varphi})_{\boldsymbol{\varphi}_1} = 2S^{a-1} \boldsymbol{\varphi}_1.\quad (\text{A.5})$$

Gleichungen (A.4) und (A.5) zusammengefasst ergeben also

$$-\mathbf{K}_0^T S^{y-1} \tilde{\mathbf{f}}_0 - \mathbf{K}_0^T S^{y-1} \tilde{\mathbf{f}}_0 + 2\mathbf{K}_0^T S^{y-1} \mathbf{K}_0 \boldsymbol{\varphi}_1 + 2S^{a-1} \boldsymbol{\varphi}_1 = 0,$$

das heißt

$$\mathbf{K}_0^T S^{y-1} \mathbf{K}_0 \boldsymbol{\varphi}_1 + S^{a-1} \boldsymbol{\varphi}_1 = \mathbf{K}_0^T S^{y-1} \tilde{\mathbf{f}}_0.\quad (\text{A.6})$$



Gleichung (A.6) ist äquivalent zu

$$(S^{a-1} + K_0^T S^{y-1} K_0) \boldsymbol{\varphi}_1 = K_0^T S^{y-1} \tilde{\mathbf{f}}_0 .$$

Es ergibt sich schließlich

$$\boldsymbol{\varphi}_1 = (S^{a-1} + K_0^T S^{y-1} K_0)^{-1} K_0^T S^{y-1} \tilde{\mathbf{f}}_0 .$$

Einsetzen von  $\boldsymbol{\varphi}$  aus (5.30) und  $\tilde{\mathbf{f}}_0$  aus (A.1) führt schließlich auf

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_1 &= \mathbf{x}^a + (S^{a-1} + K_0^T S^{y-1} K_0)^{-1} K_0^T S^{y-1} (\mathbf{f}_0 + K_0 \boldsymbol{\varphi}_0) \\ &= \mathbf{x}^a + (S^{a-1} + K_0^T S^{y-1} K_0)^{-1} K_0^T S^{y-1} ((\hat{\mathbf{y}} - \mathbf{y}_0) + K_0 (\mathbf{x}_0 - \mathbf{x}^a)) . \end{aligned}$$

$\mathbf{x}_1$  ist die Schätzung des Zustandsvektors nach der ersten Iteration.

Bei einer linearen Abhängigkeit der Messung  $\mathbf{y}$  vom Zustandsvektor  $\mathbf{x}$  ist durch  $\mathbf{x}_1$  die Least-Squares Lösung mit statistischer Regularisation gegeben.

Im Fall einer nicht-linearen Abhängigkeit, was im Fall des hier benutzten Vorwärtsmodells zutrifft, müssen mit der gefundenen Lösung ein Modellspektrum  $y_1$  und neue Gewichtsfunktionen  $K_1$  für die nächste Iteration zur Bestimmung der Schätzung  $\mathbf{x}_2$  berechnet werden.

Für die Schätzung des Zustandsvektors nach der  $(n + 1)$ -ten Iteration ergibt sich entsprechend der Gleichung (A.1)

$$\boxed{\mathbf{x}_{n+1} = \mathbf{x}^a + (S^{a-1} + K_n^T S^{y-1} K_n)^{-1} K_n^T S^{y-1} (\mathbf{f}_n + K_n (\mathbf{x}_n - \mathbf{x}^a))} .$$

## A.2 Die wahrscheinlichste Lösung

Die Messung  $\mathbf{y}$  und der Zustandsvektor  $\mathbf{x}$  können aufgefasst werden als Zufallsvariablen mit Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen  $P_y$  bzw.  $P_x$  mit

$$\begin{aligned} P_y &= P(\bar{\mathbf{y}}, S^y) \\ P_x &= P(\bar{\mathbf{x}}, S^x) , \end{aligned} \tag{A.7}$$

wobei  $\bar{\mathbf{y}}$  und  $\bar{\mathbf{x}}$  die Erwartungswerte von  $\mathbf{y}$  bzw.  $\mathbf{x}$  sind und  $S^y$  bzw.  $S^x$  ihre Kovarianzmatrizen. Wird angenommen, dass beide Größen einer Gauß-Verteilung genügen, gilt

$$\begin{aligned} P_y(\mathbf{y}') &= c_1 e^{-\frac{1}{2} ((\mathbf{y}' - \bar{\mathbf{y}})^T S^{y-1} (\mathbf{y}' - \bar{\mathbf{y}}))} \\ P_x(\mathbf{x}') &= c_2 e^{-\frac{1}{2} ((\mathbf{x}' - \bar{\mathbf{x}})^T S^{x-1} (\mathbf{x}' - \bar{\mathbf{x}}))} , \end{aligned} \tag{A.8}$$

oder auch

$$\begin{aligned} -2 \ln P_y(\mathbf{y}') &= (\mathbf{y}' - \bar{\mathbf{y}})^T S^{y-1} (\mathbf{y}' - \bar{\mathbf{y}}) + c_3 \\ -2 \ln P_x(\mathbf{x}') &= (\mathbf{x}' - \bar{\mathbf{x}})^T S^{x-1} (\mathbf{x}' - \bar{\mathbf{x}}) + c_4 , \end{aligned} \tag{A.9}$$

wobei mit  $\mathbf{y}'$  das Ereignis  $\mathbf{y} \in \{\mathbf{y} \mid \mathbf{y}' \leq \mathbf{y} \leq \mathbf{y}' + d\mathbf{y}\}$  und mit  $\mathbf{x}'$  das Ereignis  $\mathbf{x} \in \{\mathbf{x} \mid \mathbf{x}' \leq \mathbf{x} \leq \mathbf{x}' + d\mathbf{x}\}$  gemeint ist.  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$  und  $c_4$  sind Konstanten.

Wären  $\mathbf{y}$  und  $\mathbf{x}$  voneinander stochastisch unabhängig, so wäre die Wahrscheinlichkeit, dass die Ereignisse  $\mathbf{y}'$  und  $\mathbf{x}'$  gleichzeitig eintreten, gegeben durch das Produkt ihrer Einzelwahrscheinlichkeiten:

$$P_{yx}(\mathbf{y}', \mathbf{x}') = P_y(\mathbf{y}') P_x(\mathbf{x}').$$

Nun sind beide Größen voneinander abhängig, was die Möglichkeit eröffnet, die eine Größe, nämlich  $\mathbf{x}$ , durch Messung der anderen, nämlich  $\mathbf{y}$ , genauer zu bestimmen<sup>2</sup>. In diesem Fall gilt

$$P_{yx}(\mathbf{y}', \mathbf{x}') = P_y(\mathbf{y}' \mid \mathbf{x}') P_x(\mathbf{x}') = P_x(\mathbf{x}' \mid \mathbf{y}') P_y(\mathbf{y}'). \quad (\text{A.10})$$

$P_y(\mathbf{y}' \mid \mathbf{x}')$  ist dabei die *bedingte* Wahrscheinlichkeit für das Ereignis „ $\mathbf{y}'$  tritt unter der Bedingung ein, dass  $\mathbf{x}'$  bereits eingetreten ist“ und  $P_y(\mathbf{y}' \mid \mathbf{x}')$  ist die bedingte Wahrscheinlichkeit für das Ereignis „ $\mathbf{x}'$  tritt unter der Bedingung ein, dass  $\mathbf{y}'$  bereits eingetreten ist“. Das letztere Ereignis beschreibt den Fall einer durchgeführten atmosphärischen Fernerkundungsmessung, aus der Schlüsse über den vorgelegenen Zustand der Atmosphäre gezogen werden sollen. Gleichung (A.10) sagt also in Worten aus, dass das Produkt der bedingten Wahrscheinlichkeiten mit den jeweiligen Wahrscheinlichkeiten für die Bedingung gleich der Wahrscheinlichkeit für das gleichzeitige Eintreten der Ereignisse  $\mathbf{y}'$  und  $\mathbf{x}'$  ist.

Aus Gleichung (A.10) läßt sich

$$P_x(\mathbf{x}' \mid \mathbf{y}') = \frac{P_y(\mathbf{y}' \mid \mathbf{x}') P_x(\mathbf{x}')}{P_y(\mathbf{y}')} . \quad (\text{A.11})$$

ableiten, bekannt als Bayes'sches Theorem. Gleichung (A.11) kann geschrieben werden als

$$-2 \ln P_x(\mathbf{x}' \mid \mathbf{y}') = -2 \ln P_y(\mathbf{y}' \mid \mathbf{x}') - 2 \ln P_x(\mathbf{x}') + c_5 , \quad (\text{A.12})$$

wobei  $P_y(\mathbf{y}')$  in der Konstanten  $c_5$  implizit enthalten ist.

Unter der Annahme, dass  $\mathbf{x}'$  eingetreten ist, kann mit Hilfe eines (hier linearen) Vorwärtsmodells der Mittelwert  $\bar{\mathbf{y}} = \mathbf{K} \mathbf{x}'$  berechnet werden. Mit

$$-2 \ln P_y(\mathbf{y}' \mid \mathbf{x}') = (\mathbf{y}' - \mathbf{K} \mathbf{x}')^T \mathbf{S}^y^{-1} (\mathbf{y}' - \mathbf{K} \mathbf{x}') \quad (\text{A.13})$$

ist damit ein Ausdruck für die bedingte Wahrscheinlichkeit  $P_y(\mathbf{y}' \mid \mathbf{x}')$  gegeben, der Wahrscheinlichkeit, dass die Messung  $\mathbf{y}'$  zufällig im Rahmen der Messkovarianz  $\mathbf{S}^y$  von einem Mittelwert  $\mathbf{K} \mathbf{x}'$  abweichend sein kann.

<sup>2</sup>„Genauer“ meint hier, dass  $\mathbf{x}$  im Rahmen der A-priori-Statistik bereits bekannt ist. Zur Erinnerung: dies ist, wie in Kapitel 5 ausgeführt, eine Voraussetzung, um aus der Messung von  $\mathbf{y}$  eine eindeutige Zuordnung zu  $\mathbf{x}$  zu gewinnen.

Der Mittelwert für  $\mathbf{x}$  sei bereits a-priori bekannt als  $\bar{\mathbf{x}} = \mathbf{x}^a$  zusammen mit seiner Kovarianzmatrix  $S^a$ .

Werden nun Gleichung (A.13) und der Ausdruck für  $P_x(\mathbf{x}')$  aus Gleichung (A.9) in Gleichung (A.12) eingesetzt, ergibt sich

$$\begin{aligned} -2 \ln P_x(\mathbf{x}' | \mathbf{y}') &= (\mathbf{y}' - \mathbf{K}\mathbf{x}')^T S^{y-1} (\mathbf{y}' - \mathbf{K}\mathbf{x}') + (\mathbf{x}' - \bar{\mathbf{x}})^T S^{x-1} (\mathbf{x}' - \bar{\mathbf{x}}) + c_6 \\ &= (\mathbf{y}' - \mathbf{K}\mathbf{x}')^T S^{y-1} (\mathbf{y}' - \mathbf{K}\mathbf{x}') + (\mathbf{x}' - \mathbf{x}^a)^T S^{a-1} (\mathbf{x}' - \mathbf{x}^a) + c_6. \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

Die linke Seite dieser Gleichung läßt sich aber andererseits durch den Mittelwert und die Kovarianzmatrix von  $\mathbf{x}$  nach der Messung ausdrücken, aus Konsistenzgründen mit  $\mathbf{x}_1$  bzw.  $S_1$  bezeichnet:

$$-2 \ln P_x(\mathbf{x}' | \mathbf{y}') = (\mathbf{x}' - \mathbf{x}_1)^T S_1^{-1} (\mathbf{x}' - \mathbf{x}_1) + c_7. \quad (\text{A.15})$$

Vergleicht man die in  $\mathbf{x}'$  quadratischen Terme aus Gleichung (A.14) und Gleichung (A.15) wie folgt

$$\mathbf{x}'^T \mathbf{K}^T S^{y-1} \mathbf{K} \mathbf{x}' + \mathbf{x}'^T S^{a-1} \mathbf{x}' = \mathbf{x}'^T S_1^{-1} \mathbf{x}',$$

so ergibt sich

$$S_1^{-1} = \mathbf{K}^T S^{y-1} \mathbf{K} + S^{a-1}. \quad (\text{A.16})$$

Ein Vergleich der linearen Terme aus Gleichung (A.14) und Gleichung (A.15) ergibt

$$\begin{aligned} (-\mathbf{K}\mathbf{x}')^T S^{y-1} \mathbf{y}' + \mathbf{x}'^T S^{a-1} (-\mathbf{x}^a) &= \mathbf{x}'^T S_1^{-1} (-\mathbf{x}_1) \\ \mathbf{K}^T S^{y-1} \mathbf{y}' + S^{a-1} \mathbf{x}^a &= S_1^{-1} \mathbf{x}_1. \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

Einsetzen von Gleichung (A.16) in (A.17) ergibt nach Umstellung

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_1 &= (\mathbf{K}^T S^{y-1} \mathbf{K} + S^{a-1})^{-1} (\mathbf{K}^T S^{y-1} \mathbf{y}' + S^{a-1} \mathbf{x}^a) \\ &= (\mathbf{K}^T S^{y-1} \mathbf{K} + S^{a-1})^{-1} \mathbf{K}^T S^{y-1} \mathbf{y}' - (\mathbf{K}^T S^{y-1} \mathbf{K} + S^{a-1})^{-1} \mathbf{K}^T S^{y-1} \mathbf{K} \mathbf{x}^a \\ &\quad + (\mathbf{K}^T S^{y-1} \mathbf{K} + S^{a-1})^{-1} S^{a-1} \mathbf{x}^a + (\mathbf{K}^T S^{y-1} \mathbf{K} + S^{a-1})^{-1} \mathbf{K}^T S^{y-1} \mathbf{K} \mathbf{x}^a \\ &= (\mathbf{K}^T S^{y-1} \mathbf{K} + S^{a-1})^{-1} \mathbf{K}^T S^{y-1} (\mathbf{y}' - \mathbf{K} \mathbf{x}^a) \\ &\quad + (\mathbf{K}^T S^{y-1} \mathbf{K} + S^{a-1})^{-1} (\mathbf{K}^T S^{y-1} \mathbf{K} + S^{a-1}) \mathbf{x}^a, \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

also schließlich

$$\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}^a + (\mathbf{K}^T S^{y-1} \mathbf{K} + S^{a-1})^{-1} \mathbf{K}^T S^{y-1} (\mathbf{y}' - \mathbf{K} \mathbf{x}^a). \quad (\text{A.19})$$

Dies ist schon der zu Gleichung (5.36) äquivalente Ausdruck, wenn  $\mathbf{x}_1$  durch  $(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}^a)$  und  $\mathbf{x}^a$  durch  $(\mathbf{x}^a - \mathbf{x}^a) = 0$ , sowie  $\mathbf{y}'$  durch  $(\mathbf{y}' - \mathbf{y}_0)$  ersetzt werden.

Der gefundene Ausdruck für den Mittelwert zur Wahrscheinlichkeitsverteilung (A.10) stellt implizit die wahrscheinlichste Lösung dar, denn bei angenommener *Gauß*-Verteilung ist an der Stelle des Mittelwertes die Wahrscheinlichkeitsdichte maximal. Gleichung (A.19) kann also auch erhalten werden, wenn auf herkömmliche Weise nach dem Maximum der Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung aus Gleichung (A.10) bzw. dem Minimum (Vorzeichen!) aus Gleichung (A.14) gesucht wird. Letztgenanntes kommt einer Minimierung quadratischer Abweichungen gleich (der rechte Term aus Gleichung (A.14) entspricht der Zielfunktion, beschrieben durch Gleichung (5.31) für  $n = 0$ , siehe Kapitel 5.2 und Anhang A.1).

# Anhang B

## Mathematik zur Informationsmatrix-Methode

### B.1 Die Eigenvektor-Entwicklungskoeffizienten

Ausgehend von Gleichung (A.6) gilt für die  $(n + 1)$ -te Iteration

$$\mathbf{K}_n^T \mathbf{S}^{y-1} \mathbf{K}_n \boldsymbol{\varphi}_{n+1} + \mathbf{S}^{a-1} \boldsymbol{\varphi}_{n+1} = \mathbf{K}_n^T \mathbf{S}^{y-1} \tilde{\mathbf{f}}_n .$$

$\boldsymbol{\varphi}$  als Entwicklung nach Eigenvektoren  $\boldsymbol{\Psi}$  der Informationsmatrix  $W = \mathbf{S}^a \mathbf{K}^T \mathbf{S}^{y-1} \mathbf{K}$ :  
Aus Gleichung (5.47) folgt mit  $\boldsymbol{\varphi}_{n+1} = \mathbf{x}_{n+1} - \mathbf{x}^a$

$$\boldsymbol{\varphi}_{n+1} = \sum_l^{N^p} \beta_{n+1,l} \boldsymbol{\Psi}_{n_l} .$$

wobei  $\beta_{n+1,l}$  der zu bestimmende Entwicklungskoeffizient des  $l$ -ten Eigenvektors  $\boldsymbol{\Psi}_{n_l}$  für die  $(n + 1)$ -te Iteration ist<sup>1</sup>. Einsetzen von  $\boldsymbol{\varphi}_{n+1}$  (der Index  $n + 1$  wird bis auf weiteres weggelassen) aus Gleichung (B.1) in Gleichung (A.6) ergibt

$$\mathbf{K}_n^T \mathbf{S}^{y-1} \mathbf{K}_n \sum_l^{N^p} \beta_l \boldsymbol{\Psi}_{n_l} + \mathbf{S}^{a-1} \sum_l^{N^p} \beta_l \boldsymbol{\Psi}_{n_l} = \mathbf{K}_n^T \mathbf{S}^{y-1} \tilde{\mathbf{f}}_n . \quad (\text{B.1})$$

Einsetzen von  $\xi$  Gleichung (5.48) in Gleichung (B.1) ergibt

$$\sum_l^{N^p} \beta_l \xi_{n_l} + \mathbf{S}^{a-1} \sum_l^{N^p} \beta_l \boldsymbol{\Psi}_{n_l} = \mathbf{K}_n^T \mathbf{S}^{y-1} \tilde{\mathbf{f}}_n . \quad (\text{B.2})$$

---

<sup>1</sup>der Index der Eigenvektoren  $\boldsymbol{\Psi}_n$  und der Vektoren  $\xi_n$  bezeichnet deren Berechnung mit den Gewichtsfunktionen  $\mathbf{K}_n$ , welche wiederum für den Zustand  $\mathbf{x}_n$  berechnet wurden. Der Index  $n + 1$  steht für Größen, die in der  $n + 1$ -ten Iteration neu geschätzt werden ( $\mathbf{x}_{n+1}$ ,  $\beta_{n+1}$ ).

Außerdem folgt aus der Definition für  $\xi$  in Zusammenhang mit Gleichung (5.44)

$$\begin{aligned}\xi_{n_l} &= S^{a-1} S^a K_n^T S^{y-1} K_n \Psi_{n_l} \\ &= S^{a-1} \lambda_{n_l} \Psi_{n_l},\end{aligned}$$

was äquivalent ist zu

$$\frac{1}{\lambda_{n_l}} \xi_{n_l} = S^{a-1} \Psi_{n_l} \quad (\text{B.3})$$

Gleichung (B.3) eingesetzt in Gleichung (B.2) ergibt

$$\sum_l^{N^p} \beta_l \xi_{n_l} + \sum_l^{N^p} \frac{\beta_l}{\lambda_{n_l}} \xi_{n_l} = K_n^T S^{y-1} \tilde{\mathbf{f}}_n. \quad (\text{B.4})$$

Gleichung (B.4) wird mit dem  $k$ -ten Eigenvektor  $\Psi_{n_k}$  multipliziert:

$$\sum_l^{N^p} \beta_l \xi_{n_l}^T \Psi_{n_k} + \sum_l^{N^p} \frac{\beta_l}{\lambda_{n_l}} \xi_{n_l}^T \Psi_{n_k} = \Psi_{n_k}^T K_n^T S^{y-1} \tilde{\mathbf{f}}_n, \quad (\text{B.5})$$

wobei  $k \in \{1, \dots, N^p\}$  beliebig fest gewählt ist. Aus der Orthogonalität von  $\xi$  und  $\psi$  (Gleichung (5.49), siehe auch Abschnitt B.2) folgt nun zusammen mit Gleichung (B.5)

$$\begin{aligned}\beta_k v_{n_k} + \frac{\beta_k}{\lambda_{n_k}} v_{n,k} &= \Psi_{n_k}^T K_n^T S^{y-1} \tilde{\mathbf{f}}_n \\ \beta_k v_{n_k} \left(1 + \frac{1}{\lambda_{n_k}}\right) &= \Psi_{n_k}^T K_n^T S^{y-1} \tilde{\mathbf{f}}_n \\ \beta_k v_{n_k} \left(\frac{1 + \lambda_{n_k}}{\lambda_{n_k}}\right) &= \Psi_{n_k}^T K_n^T S^{y-1} \tilde{\mathbf{f}}_n.\end{aligned}$$

Damit ergibt sich für den  $k$ -ten Eigenwertkoeffizienten in der  $n+1$ -ten Iteration (hier wieder mit Iterationsindex):

$$\beta_{n+1_k} = \left(\frac{\lambda_{n_k}}{v_{n_k} (1 + \lambda_{n_k})}\right) \Psi_{n_k}^T K_n^T S^{y-1} \tilde{\mathbf{f}}_n.$$

## B.2 Orthogonalität der Vektoren $\psi$ und $\xi$

Wird die Definition  $G = K_n^T S^{y-1} K_n$  verwendet, so kann für den  $k$ -ten Eigenvektor Gleichung (5.44) geschrieben werden als <sup>2</sup>

$$(S^a G \Psi_k)^T = \lambda_k \Psi_k^T \quad (\text{B.6})$$

<sup>2</sup>Der Iterationsindex wird hier weggelassen.

und Gleichung (5.48) als

$$\mathbf{G}\boldsymbol{\psi}_l = \boldsymbol{\xi}_l, \quad (\text{B.7})$$

wobei  $k, l \in \{1, \dots, N^p\}$  beliebig fest gewählt sind. Gleichung (B.6) wird mit  $\boldsymbol{\xi}_l$  multipliziert:

$$(\mathbf{S}^a \mathbf{G} \boldsymbol{\psi}_k)^T \boldsymbol{\xi}_l = \lambda_k \boldsymbol{\psi}_k^T \boldsymbol{\xi}_l \quad (\text{B.8})$$

Die erste Gleichung aus (B.8) kann geschrieben werden als

$$\boldsymbol{\psi}_k^T \mathbf{G}^T \mathbf{S}^{aT} \boldsymbol{\xi}_l = \lambda_k \boldsymbol{\psi}_k^T \boldsymbol{\xi}_l \quad (\text{B.9})$$

Da  $\mathbf{S}^a$  symmetrisch ist, ist (B.9) äquivalent zu

$$\boldsymbol{\psi}_k^T \mathbf{G}^T \mathbf{S}^a \boldsymbol{\xi}_l = \lambda_k \boldsymbol{\psi}_k^T \boldsymbol{\xi}_l \quad (\text{B.10})$$

Wird Gleichung (B.3), geschrieben als  $\mathbf{S}^a \boldsymbol{\xi}_l = \lambda_l \boldsymbol{\psi}_l$ , eingesetzt in (B.10), folgt

$$\lambda_l \boldsymbol{\psi}_k^T \mathbf{G}^T \boldsymbol{\psi}_l = \lambda_k \boldsymbol{\psi}_k^T \boldsymbol{\xi}_l. \quad (\text{B.11})$$

Aufgrund der Symmetrie von  $\mathbf{G}$  folgt aus Gleichung (B.7)

$$\mathbf{G}\boldsymbol{\psi}_l = \mathbf{G}^T \boldsymbol{\psi}_l = \boldsymbol{\xi}_l \quad (\text{B.12})$$

Gleichung (B.12) eingesetzt in (B.11) ergibt

$$\lambda_l \boldsymbol{\psi}_k^T \boldsymbol{\xi}_l = \lambda_k \boldsymbol{\psi}_k^T \boldsymbol{\xi}_l,$$

oder auch

$$(\lambda_l - \lambda_k) \boldsymbol{\psi}_k^T \boldsymbol{\xi}_l = 0.$$

Da gilt

$$\lambda_l \neq \lambda_k \quad \forall l \neq k,$$

folgt die Orthogonalität

$$\boldsymbol{\psi}_k^T \boldsymbol{\xi}_l \begin{cases} = 0 & \forall l \neq k \\ \neq 0 & l = k. \end{cases}$$





# **Anhang C**

## **FURM-Flussdiagramm**

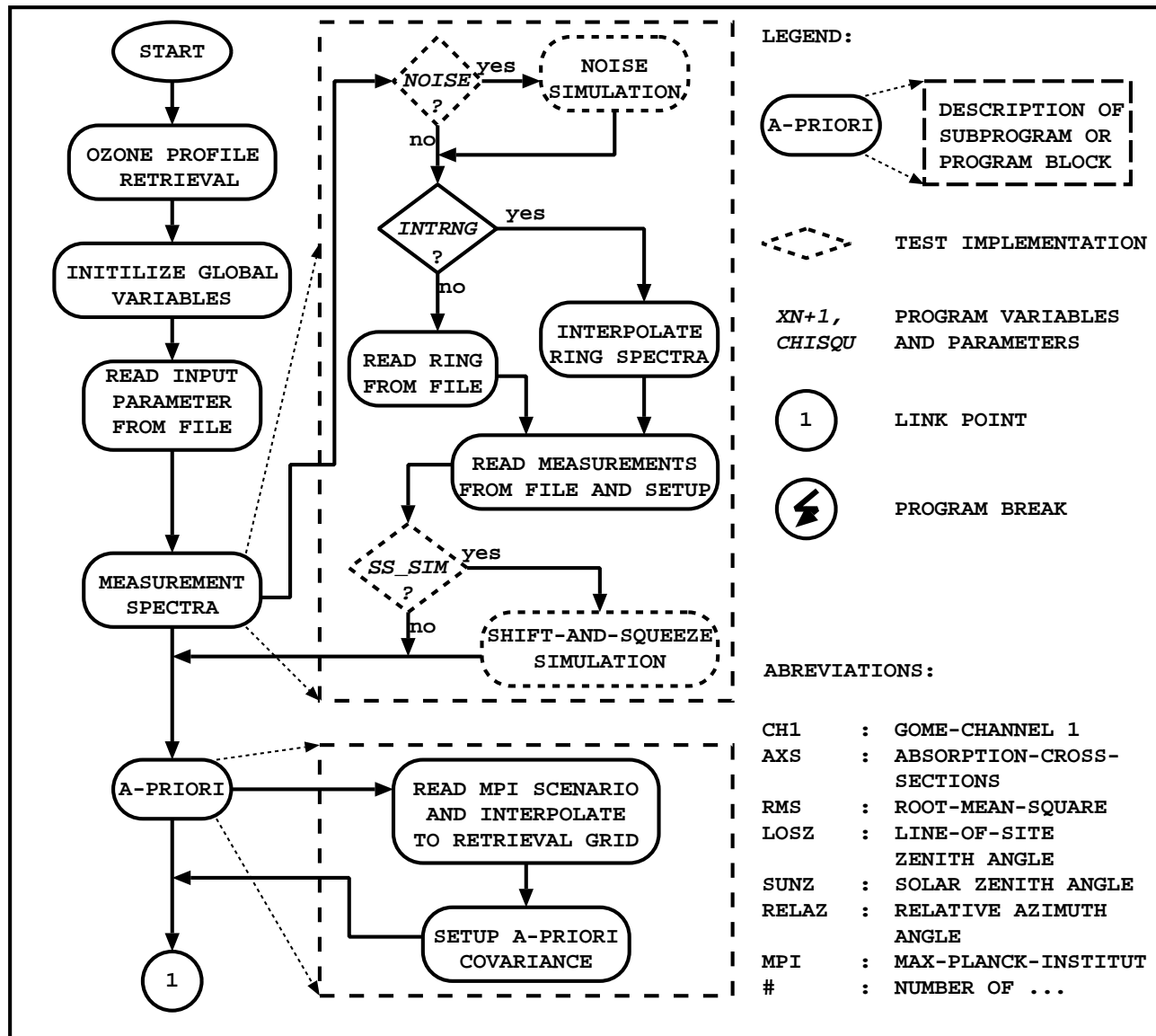


Abbildung C.1: Flussdiagramm des FURM-Algorithmus: Hauptteil – Instruktionen und Eingangsdaten.

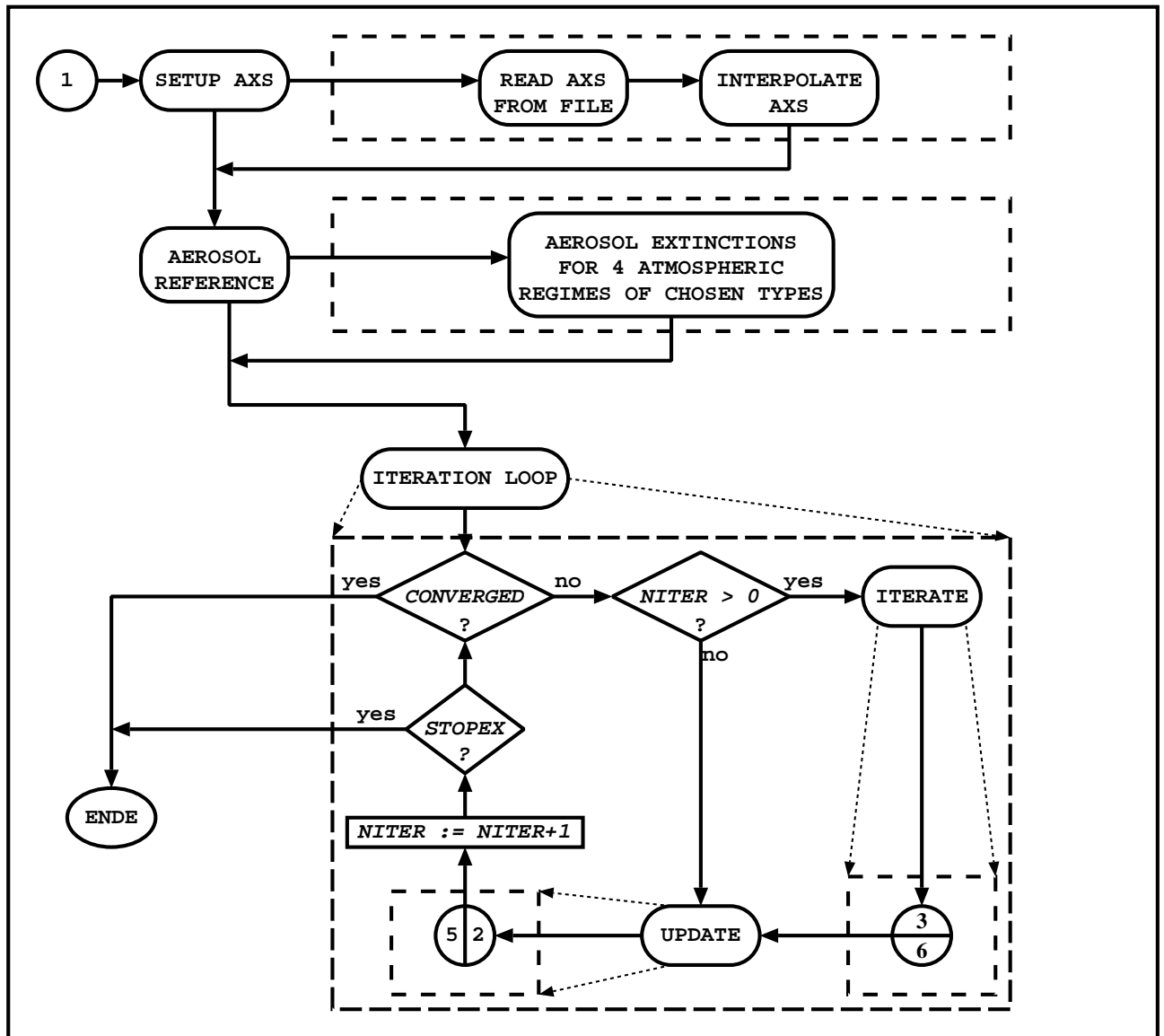


Abbildung C.2: Flußdiagramm des FURM-Algorithmus: Hauptteil – Fortsetzung mit Iterations-Schleife

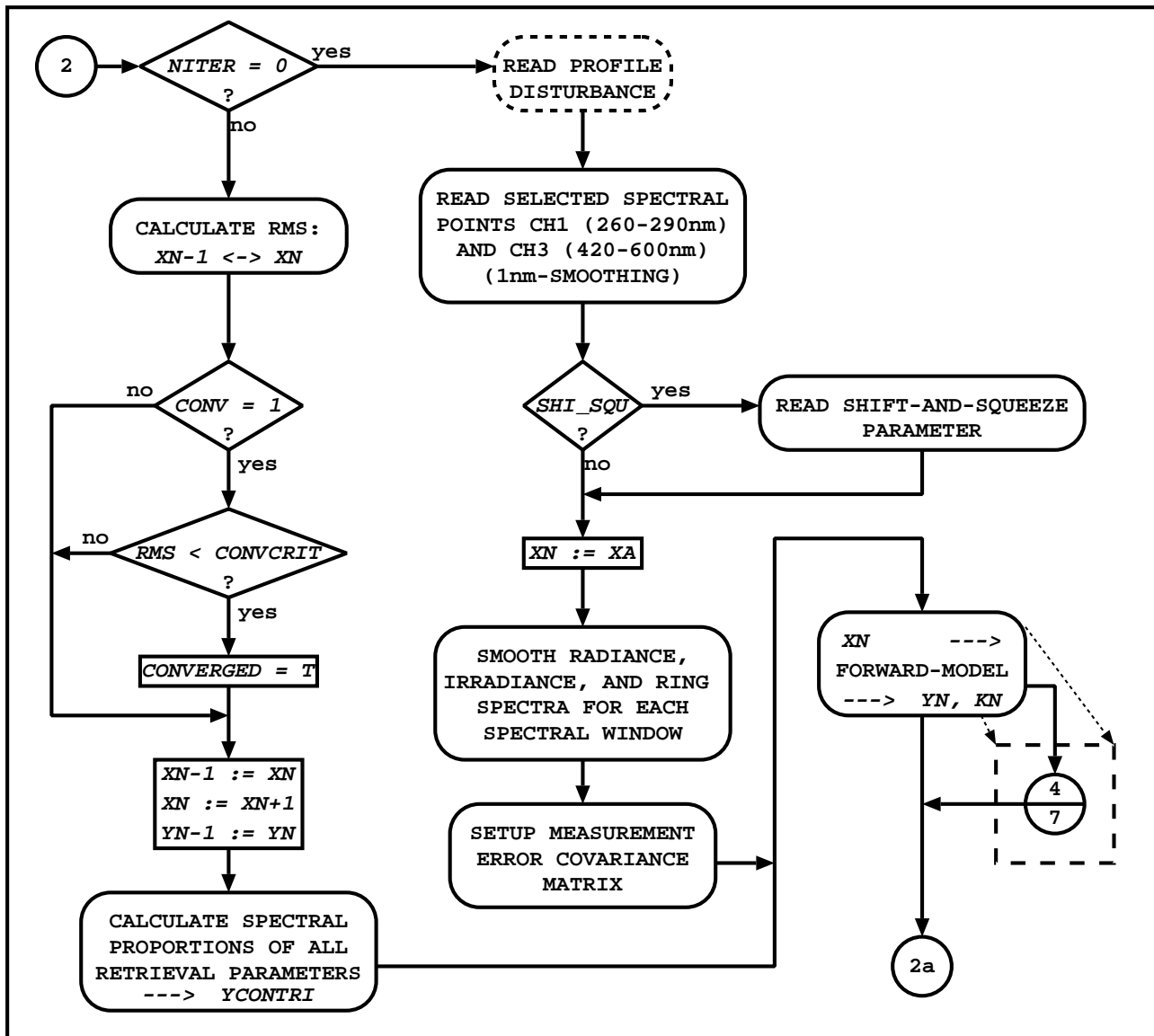


Abbildung C.3: Flußdiagramm des FURM-Algorithmus: Das Unterprogramm „Update“ bis zur Spektrenmodellierung.

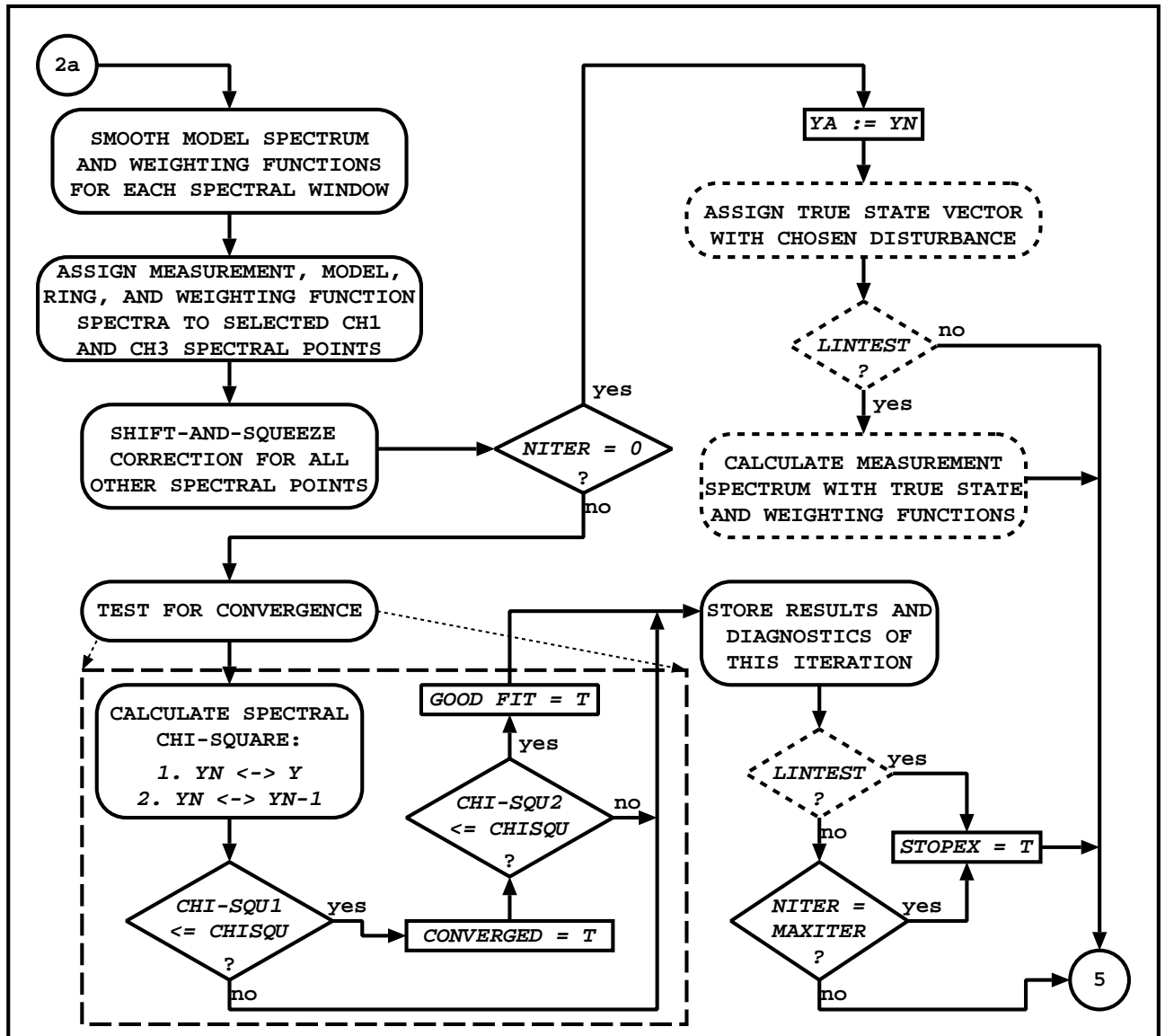


Abbildung C.4: Flußdiagramm des FURM-Algorithmus: Das Unterprogramm „Update“ – Shift-and-Squeeze, Diagnose der Spektren und Speichern der Ergebnisse.

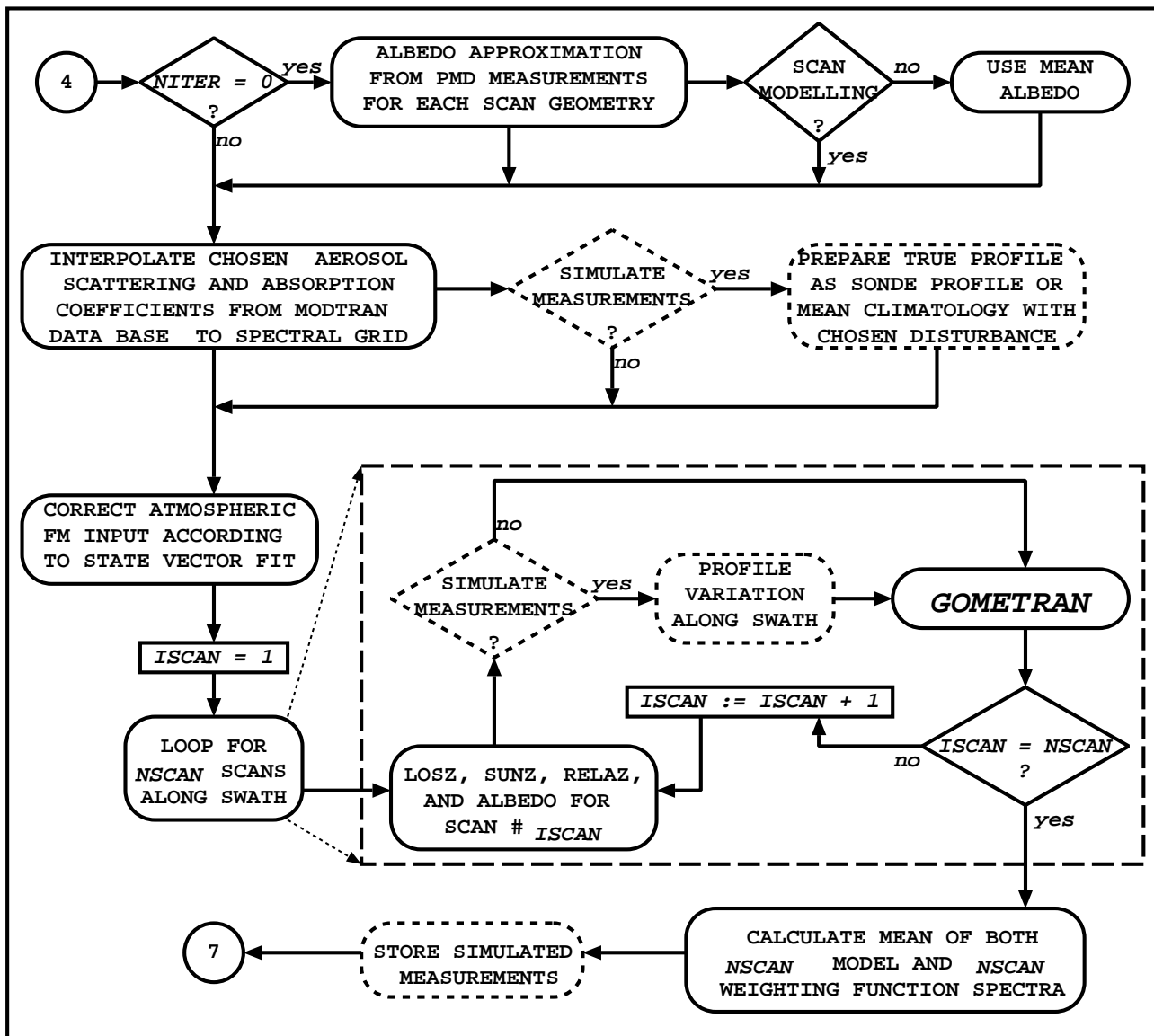


Abbildung C.5: Flußdiagramm des FURM-Algorithmus: Das Unterprogramm „Forward Model“ mit dem Vorwärtsmodell GOMETRAN.

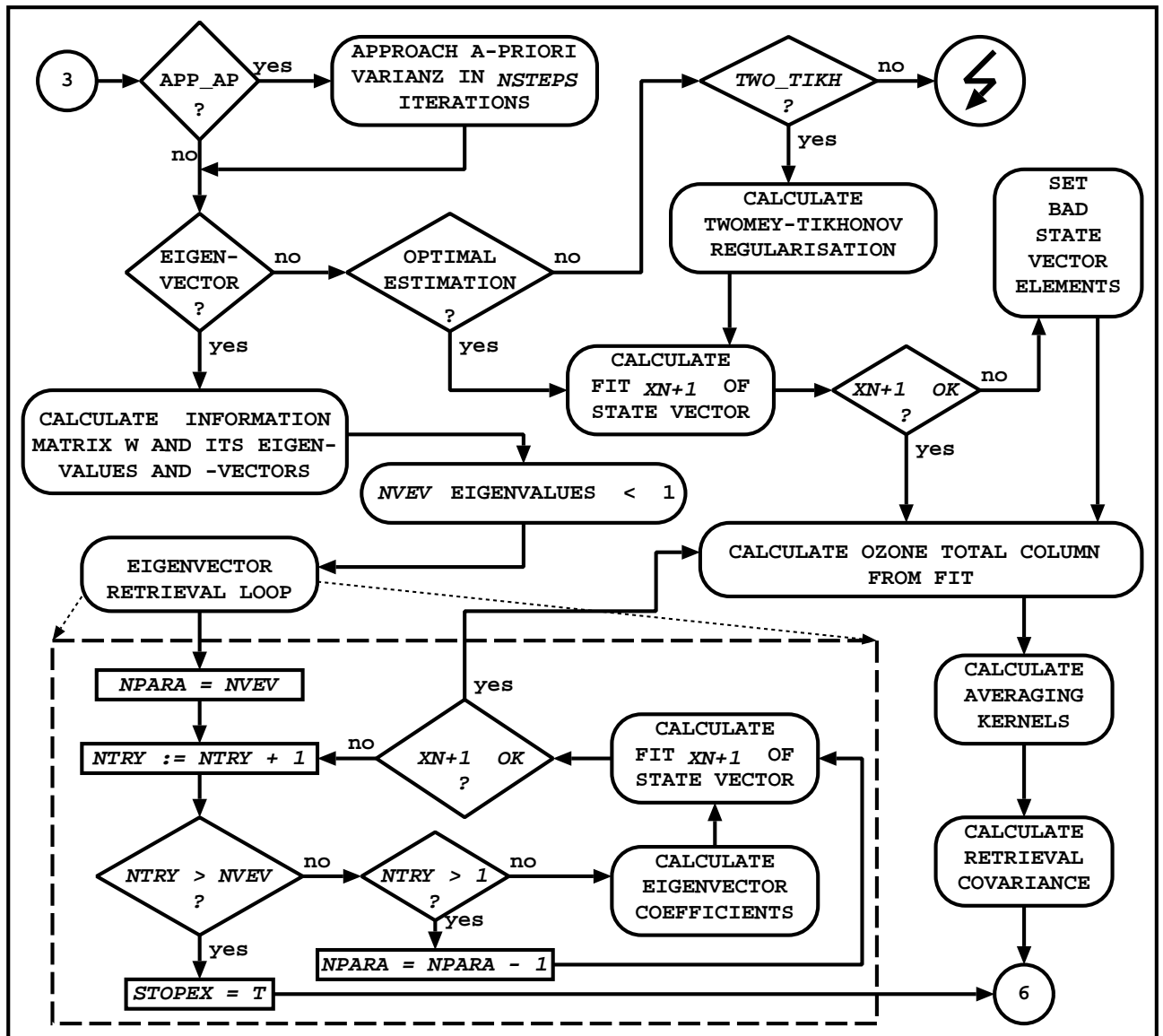


Abbildung C.6: Flußdiagramm des FURM-Algorithmus: Das Iterations-Unterprogramm „Iterate“.





# Anhang D

## Strahlungstransportmodell

### GOMETRAN

Im Strahlungstransportmodell GOMETRAN wird die Strahlungstransportgleichung (Gleichung (3.4)) numerisch gelöst. Die Lösung ist durch das komplette diffuse Strahlungsfeld gegeben. Das Programm gibt nur die diffuse Strahlung am Oberand der Atmosphäre in Beobachtungsrichtung zuzüglich des Bodenterms (Gleichung (3.2)) aus. Die programm-interne Bereitstellung des gesamten Strahlungsfeldes führte zu einer weiterentwickelten Version von GOMETRAN, mit der aktinische Strahlungsflüsse und Photolyseraten bestimmt werden [9]. Dieses Programm wird z.Zt. in ein chemisches Atmosphärenmodell eingebunden [100].

Die bereits im vorigen Abschnitt angedeutete Mie-Phasenfunktion kommt in der aktuellsten Version von GOMETRAN (GOMETRAN++3.0) sowohl zur Beschreibung der Aerosolstreuvorgänge [48, 49] als auch in Verbindung mit verschiedenen Wolkenparametrisierungen zur Anwendung. Diese Version bildet die Grundlage für ein geplantes Wolkendetektionsprogramm zur Wolkenklassifizierung und Bestimmung der Wolkenobergrenze [62]. Weiterhin wird derzeit die Möglichkeit untersucht, die Berücksichtigung von Wolkeneinflüssen auch in die Ozonprofilauswertung einfließen zu lassen [50].

### Eigenschaften von GOMETRAN

GOMETRAN berechnet für endlich viele Höhengschichten und Zenitwinkel das diffuse Strahlungsfeld, d.h. mindestens einmal innerhalb der Atmosphäre gestreute Strahlung, und addiert hierzu die direkte Strahlung, die vom Boden reflektiert wurde. Das mathematische Prinzip basiert auf der *Finite-Differenzen-Methode* [63, 3] und wird bei Rozanov (1997) [91], Kurosu (1997) [62] sowie in einem *ife*-internen Bericht [12] detailliert beschrieben.

Die Strahlungstransportmodellierung beinhaltet Lichtbrechung, wobei gleichzeitig Korrekturen zur Berücksichtigung einer sphärischen Atmosphäre zur An-

wendung kommen [36]. Es wird sowohl die entsprechend den Streuwahrscheinlichkeiten zu erwartende Mehrfachstreuung durch Moleküle und Aerosolpartikel als auch Strahlungsabschwächung durch molekulare Absorption modelliert. Die Reflektionseigenschaften des Bodens werden wie die einer Lambertschen Oberfläche behandelt. Für die Auswertung von Ozonprofilen aus Satellitendaten wird insbesondere die Strahlung am Oberand der Atmosphäre in Instrumentenblickrichtung ausgegeben. Dafür werden bezüglich der in die Auswertung eingehenden Parameter simultan Gewichtsfunktionen berechnet.

Im Strahlungstransportmodell nicht explizit berücksichtigt sind die einer bei jedem Streuprozess möglichen Polarisationszustände der Streustrahlung. Eine solche Beschreibung des Strahlungstransportes würde die Einbeziehung aller Strahlungskomponenten in Form eines *Stokes-Vektors* erfordern. Weiterhin nicht berücksichtigt sind Wolkeneinflüsse in Form von Streuung und Reflektion an Wolkentröpfchen bzw. Wolkenoberflächen.

## D.1 Ring-Modellierung

Die Werte der in dieser Arbeit verwendeten *Ring*-Spektren sind für jede Wellenlänge  $\lambda_i$  definiert durch

$$y_i^{\text{rng}} = \ln \left( \frac{I_i^{+\text{R}}}{I_i^{\text{R}}} \right). \quad (\text{D.1})$$

$I_i^{\text{R}}$  bezeichnet dabei die modellierte atmosphärische Radianz ohne Berücksichtigung von Rotations-Raman-Streuung, während für die Berechnung der Radianz  $I_i^{+\text{R}}$  die Modellierung dieser inelastischen Streuprozesse aktiviert war.

Zur Herleitung von (D.1) wird angenommen, dass sich die Messgröße<sup>1</sup>  $\hat{y}$  zur planetaren Albedo  $I_{\text{rad}} / I_{\text{irr}}$  ausdrücken lässt durch

$$\ln \left( \frac{I^{\text{rad}}}{I^{\text{irr}}} \right) = \ln \left( \frac{I^{+\text{R}}}{I^{\text{irr}}} \right), \quad (\text{D.2})$$

wobei  $I^{+\text{R}}$  eine Modellradianz bei Berücksichtigung der *Ring*-Struktur in Verbindung mit der solaren Irradianz  $I^{\text{irr}}$  darstellt. Es wird nun angenommen, dass der Beitrag durch den *Ring*-Effekt gut mit Hilfe der Differenz zweier Modellradianzen  $I_r^{+\text{R}}$  und  $I_r^{\text{R}}$  angenähert werden kann, die mit bzw. ohne Modellierung von Rotations-Raman-Streuung in Verbindung mit der solaren Modellstrahlung  $I_{\text{mod}}^{\text{irr}}$  berechnet wurden [106]. Der Ausdruck in Gleichung (D.2) kann dann wie folgt approximiert werden:

$$\ln \left( \frac{I^{\text{rad}}}{I^{\text{irr}}} \right) \approx \ln \left[ \frac{I^{\text{R}} + (I_r^{+\text{R}} - I_r^{\text{R}})}{I_{\text{mod}}^{\text{irr}}} \right]. \quad (\text{D.3})$$

<sup>1</sup>Der Index für die Wellenlänge wird hier weggelassen. Messfehler werden nicht berücksichtigt.

Der Term auf der rechten Seite aus (D.3) lässt sich umformen:

$$\begin{aligned} \ln \left[ \frac{I^{-R} + (I_r^{+R} - I_r^{-R})}{I_{\text{mod}}^{\text{irr}}} \right] &= \ln \left[ \frac{I^{-R}}{I_{\text{mod}}^{\text{irr}}} + \frac{(I_r^{+R} - I_r^{-R})}{I_{\text{mod}}^{\text{irr}}} \right] \\ &= \ln \left[ \frac{I^{-R}}{I_{\text{mod}}^{\text{irr}}} + \frac{I_r^{-R}}{I_{\text{mod}}^{\text{irr}}} \left( \frac{I_r^{+R}}{I_r^{-R}} - 1 \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{D.4})$$

Wird  $I^{-R} \approx I_r^{-R}$  angenommen, ergibt sich

$$\begin{aligned} \ln \left[ \frac{I^{-R}}{I_{\text{mod}}^{\text{irr}}} + \frac{I_r^{-R}}{I_{\text{mod}}^{\text{irr}}} \left( \frac{I_r^{+R}}{I_r^{-R}} - 1 \right) \right] &\approx \ln \left[ \frac{I^{-R}}{I_{\text{mod}}^{\text{irr}}} \left( 1 + \frac{I_r^{+R}}{I_r^{-R}} - 1 \right) \right] \\ &= \ln \left[ \frac{I_r^{-R}}{I_{\text{mod}}^{\text{irr}}} \frac{I_r^{+R}}{I_r^{-R}} \right]. \end{aligned} \quad (\text{D.5})$$

Nach nochmaliger Umformung lassen sich die Messgrößen darstellen durch

$$\ln \left( \frac{I^{\text{rad}}}{I_{\text{irr}}} \right) = \ln \left( \frac{I^{-R}}{I_{\text{mod}}^{\text{irr}}} \right) + \ln \left( \frac{I_r^{+R}}{I_r^{-R}} \right). \quad (\text{D.6})$$

Der zweite Term auf der rechten Seite von (D.6) entspricht den Werten des Ring-Spektrums  $y^{\text{ng}}$ , definiert durch Gleichung (D.1).

Für die Implementierung von Ring-Strukturen in den Auswertungsprozess wurden die genannten Radianzen für ein festes Szenario und 11 verschiedene SZW im Wellenlängenbereich zwischen 240 nm und 500 nm berechnet, wobei hochabgetastete Absorptions-Spektren verwendet wurden. Die Berechnungen erfolgten auf demselben Wellenlängengitter mit einer Abtastrate von 0,01 nm.



# Anhang E

## DOAS-Auswertung der Ozongesamtsäulendichte

Die atmosphärische *Ozongesamtsäulendichte* (engl.: *Totale Ozone*) ist die Menge aller Ozonmoleküle senkrecht über einer Fläche relativ zu dieser Fläche. Sie wird also in der Einheit einer Länge ausgedrückt. Speziell für die Ozongesamtsäulendichte wurde die Einheit *DU* (*Dobsen Unit*) definiert. Eine Ozongesamtsäulendichte von 1 *DU* entspricht 0.01 *mm* Höhe eines Gasvolumens der Grundfläche *A*, das unter *Normalbedingungen* die in der Atmosphäre über der Bodenfläche *A* vorhandene Menge reinen Ozons enthält. 300 *DU* Ozongesamtsäulendichte entsprechen zum Beispiel einer Höhe von 3 *mm* eines solchen Volumens, einer solchen Säule.

Ein Verfahren zur Auswertung von Ozongesamtsäulendichte aus *GOME*--Spektren ist die *DOAS*-Methode (**D**ifferential **O**ptical **A**bsorption **S**pectroscopy). Mit dieser Methode wurden bereits Auswertungen von *UV*- und sichtbaren Spektren durchgeführt [82, 77, 96]. Ein am *ife* entwickeltes Auswertprogramm, das auf der *DOAS*-Methode basiert, bildet in Verbindung mit *GOMETRAN* die Basis für die operationelle, d.h. routinemäßige, Auswertung der *GOME*-Spektren bei der *DLR* in Oberpfaffenhofen.

Die Auswertung von Gesamtsäulendichten mit der *DOAS*-Methode besteht aus zwei Teilschritten. Im ersten Schritt wird die gesamte Teilchendichte innerhalb einer entlang des Strahlenweges verlaufenden Säule bestimmt (*Schräge Säule*). Im zweiten Teil wird mit Hilfe von *GOMETRAN* das Verhältnis dieses Ergebnisses zur Vertikalsäule abgeschätzt, bezeichnet durch den **Air Mass Factor** (*AMF*).

Die Radianz am Oberand der Atmosphäre kann für eine Atmosphäre, die ausschließlich aus Absorbern besteht, beschrieben werden durch das *Beer-Lambert*-Gesetz:

$$I^{\text{rad}}(\lambda) = \frac{I^{\text{irr}}(\lambda)}{\pi} \cdot e^{-\sigma_1(\lambda) \cdot SC_1 - \sigma_2(\lambda) \cdot SC_2 - \dots} \quad (\text{E.1})$$

wobei  $\sigma_i$  der Absorptionsquerschnitt des  $i$ -ten betrachteten Spurengases ist.  $SC_i$  bezeichnet die *Schräge Säule* und  $I^{\text{irr}}$  ist die von der Sonne eingestrahlte Irradianz. Die Einflüsse auf die Strahlung, die durch Streuprozesse verursacht werden, werden als breitbandige Merkmale durch Anpassung eines Polynoms an die Daten berücksichtigt. Dadurch werden die durch molekulare Absorption hervorgerufenen Strukturen des Spektrums als *Differentielle Strukturen* separiert:

$$\ln(I(\lambda)) = \ln(I_0(\lambda)) - \sigma_1(\lambda) \cdot SC_1 - \sigma_2(\lambda) \cdot SC_2 - B_1 - B_2 \cdot (\lambda - \lambda_0) - B_3 \cdot (\lambda - \lambda_0)^2 \quad (\text{E.2})$$

Gleichung (E.2) ergibt sich aus (E.1) durch Bilden des Logarithmus. Die rechte Seite aus (E.2) wird an den Logarithmus der durch *GOME* gemessenen Radianz durch ein *Least-Squares*-Verfahren angepasst. Das Ergebnis wird durch den *AMF* dividiert, um ein Ausdruck für die vertikale Gesamtsäulendichte zu erhalten. Der *AMF*  $L_i$  der absorbierenden Substanz  $A_i$  wird bestimmt mit Hilfe der Gleichung

$$L_i(\lambda) = \frac{1}{\sigma_i(\lambda) \cdot VC_{si}} \cdot \ln \left( \frac{I_{s-A_i}(\lambda)}{I_{s+A_i}(\lambda)} \right), \quad (\text{E.3})$$

wobei  $VC_{si}$  die vertikale Gesamtsäulendichte des Profils eines zu verwendenden Klimatologieszenarios darstellt.  $I_{s-A_i}$  ist die Modellradianz, die sich ohne Berücksichtigung des Absorbers ergibt und  $I_{s+A_i}$  ist die Modellradianz mit Einbeziehung des Absorbers.

Zur Abschätzung der Fehler des ersten Teils, der Auswertung der *Slant Columns*, wurde am *ife* eine Fehleranalyse für verschiedene atmosphärische Szenarien unter Berücksichtigung methodischer und instrumenteller Fehlerquellen durchgeführt [30]. Dabei wurden simulierte Messungen u.a. der spektralen Bereiche 325 nm bis 335 nm im UV, sowie 443 nm bis 470 nm und 443 nm bis 500 nm im Sichtbaren ausgewertet. Das erste Spektralfenster liegt im Bereich der *Huggins*-Banden des Ozons, die beiden letztgenannten Fenster sind aus dem Bereich der *Chappuis*-Banden des Ozons und beinhalten auch zur Auswertung verwertbare  $\text{NO}_2$ -Strukturen. Die Ergebnisse der Fehleranalyse sind in Tabelle E.1 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass für die Auswertung von Ozongesamtsäulendichten mit der *DOAS*-Methode Messungen aus dem Bereich der *Huggins*-Banden aufgrund geringerer zufälliger und systematischer Auswertefehler besser geeignet sind als solche aus dem Bereich der *Chappuis*-Banden.

Bei den Auswertemethoden *DOAS* und *FURM* werden Spurengasgehalte aus UV/sichtbaren Spektren ermittelt, indem Modell- und Messstrahlung unter gleichzeitiger Variation der interessierenden Parameter bei der Modellierung einander angepasst werden. Beide Modellierungsansätze sind dabei mehr oder weniger gute Approximationen der Realität. Beim *DOAS*-Verfahren kann die Strahlungsmodellierung beschrieben werden durch eine Separierung der breitbandigen Streustrukturen und der differentiellen Absorptionsstrukturen durch ein Polynom, was

Spektralbereich [nm]	Fehler [%]	
	zufällig	systematisch
325 nm bis 335 nm	3,1	< 1,0
443 nm bis 470 nm	3,8	2,7
443 nm bis 500 nm	3,9	1,9

Tabelle E.1: Ergebnisse der DOAS-Fehleranalyse für die Auswertung schräger Säulen [30].

eine lineare Darstellung der Strukturen in Abhängigkeit der schrägen Säulen der Absorber erlaubt, sowie der nachfolgenden Umrechnung in Vertikalsäulen durch Abschätzung des *AMF*. Bei FURM wird ein Spektralbereich betrachtet, der sich stark ändernde Ozonabsorptionsquerschnitte beinhaltet, was prinzipiell die Auswertung vertikaler Ozonverteilungen ermöglicht. Dies erfordert die Integration des Strahlungstransportmodells in eine *Newton*-Iteration, wobei bei jeder Strahlungsberechnung alle betrachteten atmosphärischen Parameter berücksichtigt werden und durch eine schrittweise Linearisierung mit ihren Gewichtsfunktionen die individuelle Strahlungsanpassung erfolgt.

Die Manifestierung verschieden starker Absorptionen im Spektrum stellen die primäre Informationsquelle über Spurengasgehalte dar. Im eingeschränkten DOAS-Spektralbereich sind daher für die Auswertung von Ozongesamtsäulen die Absorptionsstrukturen der *Huggins*-Banden von zentraler Bedeutung. Bei FURM wird zusätzlich der Bereich des *Hartley*-Kontinuums in die Auswertung eingeschlossen. Messungen der Strukturen in den *Huggins*-Banden sind nur noch in sofern von Bedeutung, dass die dort vorkommende Temperaturabhängigkeit der Informationsgewinnung dienlich ist. Außerdem bestehen an Punkten äquivalenter Absorptionsstärke des *Hartley*-Kontinuums andere *Rayleigh*-Streueigenschaften.





## **Anhang F**

### **Die LOWTRAN-Aerosol- Parametrisierung**

Aerosol-Extinktionsprofil-Parameter			
Schicht	Bezeichnung	Bedeutung	Zeitraum
0-2 km	HZ2K	5 Sichtweiten: 50 km,23 km,10 km,5 km,2 km	
>2-10 km	FAWI50	50 km Sichtweite	Herbst/Winter
	FAWI23	23 km Sichtweite	Herbst/Winter
	SPSU50	50 km Sichtweite	Frühling/Sommer
	SPSU23	23 km Sichtweite	Frühling/Sommer
>10-30 km	BASTFW	Stratosphärischer Hintergrund	Herbst/Winter
	VUMOFW	moderat vulkanisch	Herbst/Winter
	HIVUFW	stark vulkanisch	Herbst/Winter
	EXVUFW	extrem vulkanisch	Herbst/Winter
	BASTSS	Stratosphärischer Hintergrund	Frühling/Sommer
	VUMOSS	moderat vulkanisch	Frühling/Sommer
	HIVUSS	stark vulkanisch	Frühling/Sommer
	EXVUSS	extrem vulkanisch	Frühling/Sommer
>30-100 km	UPNATM	normale obere Atmosphäre	
	VUTONO	Übergang von vulkanisch zu normal	
	VUTOEX	Übergang von vulkanisch zu extrem	
	EXUPAT	extreme obere Atmosphäre	

Tabelle F.1: Die LOWTRAN-Aerosol-Parameter

# Anhang G

## Messkovarianzmatrix

Die Transformation der Strahlung, die ins *GOME*-Spektrometer eindringt, in Radianzen und Irradianzen radiometrischer Einheiten kann mathematisch durch zwei Funktionen  $f_1$  und  $f_2$  wie folgt beschrieben werden:

$$N^{\text{el}} \xrightarrow{f_1} \xi \xrightarrow{f_2} I. \quad (\text{G.1})$$

Dabei ist  $N^{\text{el}}$  die Anzahl der durch die Strahlung im Halbleiterelement ausgelösten Elektronen,  $\xi$  ist das registrierte *digitale Signal* in  $[\text{BU s}^{-1}]$  (BU: *binary units*) und  $I$  steht für die Radianz bzw. die Irradianz in radiometrischen Einheiten.

Die Transformation  $f_1$  der Elektronenanzahl<sup>1</sup> in das digitale Signal wird durch

$$\xi = \frac{1}{N^{\text{bu}t}} N^{\text{el}} \quad (\text{G.2})$$

beschrieben.  $N^{\text{bu}} = 937[\text{BU}^{-1}]$  ist die Anzahl von Elektronen, für die eine Binäreinheit definiert ist [33].  $t$  ist die Integrationszeit in [s].

Die Transformation  $f_2$  (*Kalibration*) kann durch

$$I = \frac{1}{c} \xi \quad (\text{G.3})$$

beschrieben werden, wobei  $c$  ein wellenlängenabhängiger *Kalibrationsfaktor* ist, der die spektrale und die absolute radiometrische Kalibration beinhaltet [33]. Fehler, die über die Kalibration in die Radianz oder die Irradianz eingehen, werden als systematische Fehler bezeichnet. Diese werden hier nicht betrachtet.

Die Standardabweichung der Elektronenzahl ergibt sich für jeden spektralen Messpunkt wie folgt:

$$\sigma^{\text{el}} = \sqrt{N^{\text{bu}t} \xi} \quad (\text{Shot Noise}). \quad (\text{G.4})$$

---

<sup>1</sup>Aus technischen Gründen beinhaltet der zugehörige gemessene Strom einen konstanten Zuschlag (*Offset*), der hier nicht betrachtet wird.

Hieraus resultiert ein zufälliger Fehler im binären Signal, beschrieben durch

$$\begin{aligned}\sigma^{\text{sn}} &= \frac{\partial f_1}{\partial N^{\text{el}}} \sigma^{\text{el}} \\ &= \frac{1}{N^{\text{bu}_t}} \sqrt{N^{\text{bu}_t} \xi}\end{aligned}\quad (\text{G.5})$$

Weitere Komponenten des zufälligen Fehlers im binären Signal ergeben sich aus einem thermisch bedingten *Dunkelstrom* ( $\sigma^L$ ) sowie dem *Digitalisierungsrauschen* ( $\sigma^D$ ). Für die durch  $(\sigma^\xi)^2$  beschriebene Varianz des binären Signals gilt dann

$$(\sigma^\xi)^2 = (\sigma^{\text{sn}})^2 + (\sigma^L)^2 + (\sigma^D)^2. \quad (\text{G.6})$$

## Theoretische Nachweisgrenze

Der Dunkelstrom und das Digitalisierungsrauschen sind im Spektralbereich 355-365 nm äußerst gering [33]. Für diesen Spektralbereich kann unter Vernachlässigung von Dunkelstrom- und Digitalisierungseffekten eine theoretische Nachweisgrenze für Absorption für das *GOME*-Spektrometer abgeschätzt werden. Es ergibt sich dann bezogen auf die Radianz und die Irradianz

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{th}}^I &= \frac{\partial f_2}{\partial \xi} \frac{\partial f_1}{\partial N^{\text{el}}} \sigma^{\text{el}} \\ &= \frac{1}{N^{\text{bu}_t c}} \sqrt{N^{\text{bu}_t} \xi}.\end{aligned}\quad (\text{G.7})$$

(G.7) kann unter Verwendung von (G.2) umgeformt werden zu

$$\sigma_{\text{th}}^I = \sqrt{\frac{I}{N^{\text{bu}_t c}}}. \quad (\text{G.8})$$

Zur Abschätzung der theoretischen Nachweisgrenze für die Messgröße  $y$  wird (G.8) mit den Integrationszeiten und Kalibrationsfaktoren für die Radianz und die Irradianz in Gleichung (10.1) eingesetzt. Diese Nachweisgrenze kann direkt mit den Gewichtsfunktionen von Ozon verglichen werden.

## GDP-Fehlerangaben

Die Fehlerangaben in den extrahierten *GDP-level-1*-Dateien (*GOME* Data Products) werden im Rahmen der operationellen Level-0-1-Prozessierung abgeschätzt [33]. Bei der Umformatierung extrahierter *GOME*-Radianzen in Dateien zur Ozonprofilauswertung werden die jeweils angegebenen Fehler der acht *GOME*-Bodenpixel (Kanäle 2B und 3) in mittlere Fehler umgerechnet, die einem Profilverfahren

entsprechen (siehe Abbildung 4.2):

$$\sigma^{I^{\text{rad}}} = \frac{1}{8} \sqrt{\sum_{i=1}^8 (\sigma_i^{I^{\text{rad}}})^2}. \quad (\text{G.9})$$

Werden  $\tilde{N}^s$  bezogen auf das Wellenlängengitter benachbarte Messwerte in einem Intervall um den  $i$ -ten Messwert gemittelt, so gilt  $N_i^s = 2\tilde{N}_i^s + 1$ . In den Nebendiagonalen der Messkovarianzmatrix  $S^y$  tauchen Kovarianzen ungleich Null dann auf, wenn die Mittelungsintervalle zugeordneter Messpunkte überlappen. Die Elemente der Messkovarianzmatrix  $S^y$  werden dann wie folgt aus den Varianzen  $\sigma_k^2$  der gemittelten Einzelmessungen berechnet:

$$\hat{\sigma}_{ij}^2 = \frac{1}{(2\tilde{N}_i^s + 1)} \frac{1}{(2\tilde{N}_j^s + 1)} \sum_{k=j-\tilde{N}_j^s}^{i+\tilde{N}_i^s} \sigma_k^2 \quad (\text{G.10})$$

Das heißt, die Kovarianz der Mittelwerte jeweiliger Bereiche um den  $i$ -ten und  $j$ -ten Spektralpunkt berechnet sich aus der Summe der Kovarianzen der Einzelmessungen im Überlappbereich, geteilt durch das Produkt der Anzahl Messpunkte zugehöriger Intervalle.



# **Anhang H**

## **Tabellen der *SBUV*-Fehler**

Nummer der Schicht $L =$	Höhe des Zentrums [km]	Druck im Zentrum [hPa]	Druckbereich		Standard- abw. [%]	A-priori	
			Grenze nach oben	unten		Korrelation mit Schicht $L + 1$	$L + 2$
12	-	-	0,0	0,247	12	-	
11	56,5	0,35	0,247	0,495	10	0,0	
10	51,0	0,7	0,495	0,990	8	0,0	0,0
9	45,4	1,4	0,99	1,98	8	0,0	0,0
8	40,2	2,8	1,98	3,96	8	0,56	0,0
7	35,2	5,6	3,96	7,92	8	0,61	0,0
6	30,4	11,2	7,92	15,8	10	0,55	0,0
5	25,8	22,4	15,8	31,7	10	0,45	0,0
4	21,3	44,8	31,7	63,3	15	0,45	-0,55
3	17,0	89,6	63,3	127	25	0,45	-0,55
2	12,5	179	127	253	35	0,0	-0,55
1	5,5	507	253	1013	25	0,0	-0,55

Tabelle H.1: Schichteinteilung bei der SBUV-Ozonprofilauswertung mit A-priori-Annahmen[7]



Höhe [km]	Druck [hPa]	Fehler [%]
59,4	0,3	10
55,5	0,4	7
53,8	0,5	6
51,0	0,7	6
48,3	1,0	6
45,0	1,5	6
43,0	2	5
39,5	3	5
37,6	4	5
36,0	5	5
33,5	7	5
31,0	10	5
28,3	15	6
26,5	20	7
23,8	30	9
22,0	40	11
20,5	50	12
18,4	70	13
16,3	100	15

Tabelle H.2: *Ergebnisse einer SBUV-Fehleranalyse. Angegeben ist der relative Fehler für VMR-Profile (Volume Mixing Ratio) [7]. Die Höhenangaben wurden mit Hilfe der Angaben aus Tabelle H.1 durch lineare Interpolation bestimmt.*

Nummer der Schicht $L =$	Höhe des Zentrums [km]	Druck im Zentrum [hPa]	Druckbereich		Validation		Geschätzte Genauig- keit [%]
			Grenze nach oben	unten	Differenz		
					sys. [%]	Std.-abw. [%]	
9	45,4	1,4	0,99	1,98			<8
8	40,2	2,8	1,98	3,96			<8
7	35,2	5,6	3,96	7,92			<8
6	30,4	11,2	7,92	15,8	0,5	8,4	<8
5	25,8	22,4	15,8	31,7	-0,6	7,2	<8
4	21,3	44,8	31,7	63,3	-1,7	7,1	<8
3	17,0	89,6	63,3	127	-1,1	17	<15
2	12,5	179	127	253	0,7	24	<15

Tabelle H.3: Ergebnisse einer statistischen Vergleichsanalyse mit SBUV- und Ballonsondenprofilen aus Payern und Hohenpeissenberg. [6].

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Aufbau der Atmosphäre . . . . .	16
2.1	Strahlungsleistung der Sonne . . . . .	22
2.2	<i>GOME</i> -Spektren . . . . .	24
2.3	Absorptionsquerschnittsspektren . . . . .	25
2.4	Ozon-Absorptionsquerschnitte . . . . .	28
3.1	Strahlungstransport in der Atmosphäre . . . . .	30
3.2	<i>Ring</i> -Spektrum . . . . .	35
4.1	Polarer Orbit . . . . .	37
4.2	<i>GOME</i> -Abtastung . . . . .	39
4.3	<i>GOME</i> -Aufbau . . . . .	41
5.1	Baum . . . . .	48
5.2	Regularisierung . . . . .	54
5.3	Statistische Regularisierung . . . . .	55
5.4	Newton . . . . .	57
6.1	<i>BUV</i> -Messgeometrie . . . . .	67
6.2	Normierte Ozongewichtsfunktionen 1 . . . . .	69
6.3	Normierte Ozongewichtsfunktionen 2 . . . . .	71
6.4	Integrierte Gewichtsfunktionen 1 . . . . .	72
7.1	Warme Troposphäre . . . . .	76
7.2	Integrierte Gewichtsfunktionen 2 . . . . .	77
7.3	Normierte Ozongewichtsfunktionen 2 . . . . .	77
7.4	Integrierte Gewichtsfunktionen 4 . . . . .	78
7.5	Auflösungsfunktionen . . . . .	81
7.6	Auswertung warmer Troposphäre . . . . .	83
7.7	Aerosolgewichtsfunktion . . . . .	85
7.8	<i>Chappuis</i> -Gewichtsfunktionsspektrum . . . . .	85
7.9	Auswertung mit <i>Chappuis</i> -Messungen . . . . .	86
7.10	Abhängigkeit vom <i>SZW</i> . . . . .	87
8.1	Profildarstellung . . . . .	92

8.2	Aerosolextinktionsprofile . . . . .	96
8.3	Aerosolextinktionsspektrum . . . . .	97
8.4	FURM-Schema . . . . .	99
9.1	Eigenvektoren von $S^a$ . . . . .	107
9.2	Perfekter Fall . . . . .	109
9.3	Spektrale Auswahl . . . . .	113
9.4	Aerosolstörungen 1 . . . . .	115
9.5	Aerosolstörungen 2 . . . . .	116
9.6	Druck- u. Temperaturstörungen . . . . .	118
9.7	Abtastung . . . . .	121
10.1	Spektrales Residuum . . . . .	125
10.2	Testmengen von Ozon- und Temperaturprofilen . . . . .	128
10.3	SAS-Rauschen . . . . .	131
10.4	April- und Oktober-Szenarien . . . . .	132
10.5	Beispielresultate . . . . .	133
10.6	Gesamtfehler mit <i>a-Setup</i> . . . . .	134
10.7	Glättungs- und Modellparameterfehler . . . . .	136
10.8	Glättungs- und Modellparameterfehler . . . . .	137
10.9	Glättungs- und Modellparameterfehler . . . . .	138
10.10	Korrelationen im April mit <i>f-Setup</i> . . . . .	140
10.11	Korrelationen im April mit <i>g-Setup</i> . . . . .	141
10.12	Statistik der April-Ozonprofile . . . . .	144
10.13	Statistik der April-Ozonprofile . . . . .	145
10.14	Statistik der skalaren Parameter (April) . . . . .	146
10.15	Statistik der skalaren Parameter (April) . . . . .	147
10.16	Statistik der Oktober-Ozonprofile . . . . .	148
10.17	Statistik der skalaren Parameter (Oktober) . . . . .	149
11.1	Madrid-Profilpixel . . . . .	159
11.2	Fall Madrid . . . . .	160
11.3	Lindenberg-Profil . . . . .	161
11.4	Fall Aberystwyth 1 . . . . .	162
C.1	FURM-Flussdiagramm 1 . . . . .	188
C.2	FURM-Flußdiagramm 2 . . . . .	189
C.3	FURM-Flußdiagramm 3 . . . . .	190
C.4	FURM-Flußdiagramm 4 . . . . .	191
C.5	FURM-Flußdiagramm 5 . . . . .	192
C.6	FURM-Flußdiagramm 6 . . . . .	193

# Tabellenverzeichnis

3.1	Parameter der Strahlungstransportgleichung . . . . .	36
4.1	<i>GOME</i> -Detektoren . . . . .	40
4.2	<i>GOME</i> und <i>SBUV</i> . . . . .	43
7.1	Troposphärischer Einfluss . . . . .	80
8.1	Parameter des Strahlungstransportmodells GOMETRAN . . . . .	98
8.2	Skalare A-priori-Annahmen . . . . .	101
9.1	Definierte Spektralfenster . . . . .	110
9.2	Untersuchte Spektralkombinationen . . . . .	111
10.1	Standardabweichungen . . . . .	129
10.2	Fehler des FURM-Ozonprofils mit <i>g-Setup</i> . . . . .	150
10.3	Fehler des FURM-Ozonprofils mit <i>f-Setup</i> . . . . .	151
10.4	Fehler in den skalaren Parametern mit <i>g-Setups</i> . . . . .	152
10.5	Fehler in den skalaren Parametern mit <i>f-Setups</i> . . . . .	153
E.1	<i>DOAS</i> -Fehler . . . . .	201
F.1	LOWTRAN-Aerosol-Parameter . . . . .	204
H.1	<i>SBUV</i> -Schichtung . . . . .	210
H.2	<i>SBUV</i> -Fehlerangaben . . . . .	211
H.3	<i>SBUV</i> Validation . . . . .	212



# Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
<i>DOAS</i>	Differential Optical Absorption Spectroscopy
<i>ESA</i>	European Space Agency
<i>NOAA</i>	National Oceanic and Atmospheric Administration
<i>AVHRR</i>	Advanced Very High Resolution Radiometer
<i>NILU</i>	Norwegisches Institut für Luftuntersuchungen
<i>NADIR</i>	NILU's Atmospheric Database for Interactive Retrieval
<i>UARS</i>	Upper Atmosphere Research Satellite
<i>NASA</i>	National Aeronautics and Space Administration
<i>BUV</i>	Backscattering Ultra-Violet
<i>SBUV</i>	Solar Backscattering Ultra-Violet
<i>SSBUV</i>	Shuttle- <i>SBUV</i>
<i>TOMS</i>	Total Ozone Mapping Spectrometer
<i>FURM</i>	Full Retrieval Method
<i>GOME</i>	Global Ozone Monitoring Experiment
<i>SCIAMACHY</i>	SCanning Imaging Absorption spectromETER for Atmospheric CHartographY
<i>ERS</i>	European Remote Sensing Satellite
<i>MPI</i>	Max-Planck-Institut
<i>ife</i>	Institut für Fernerkundung
<i>AMF</i>	Air Mass Factor
<i>PMD</i>	Polarization Monitoring Device
<i>IR</i>	Infrarot
<i>UV</i>	Ultraviolett
<i>UVS</i>	Ultraviolett bis sichtbar
<i>IFOV</i>	Instantaneous Field Of View
<i>RMS</i>	Root Mean Square
<i>SZW</i>	Sonnenzenitwinkel
<i>VMR</i>	Volume Mixing Ratio





# Literaturverzeichnis

- [1] Anderson, G. P., Barth, C. A., Cayla, F., and London, J. (1969). Satellite observations of the vertical ozone distribution in the upper stratosphere. *Ann. Geophys.*, 25:341–345.
- [2] Backus, G. and Gilbert, F. (1970). Uniqueness in the inversion of inaccurate gross earth data. *Phil. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A*, 266:123–192.
- [3] Barkstrom, B. R. (1976). A finite difference method of solving anisotropic scattering problems. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 16:725–739.
- [4] Bass, A. M. and Paur, R. J. (1984). The ultraviolet cross-sections of ozone: the temperature dependence. In *Proceedings of the Quadrennial Ozone Symposium, Halkidiki, Greece*, pages 606–610. D. Reidel, Dordrecht.
- [5] Bates, D. R. and Nicolet, M. (1950). The photochemistry of atmospheric water vapor. *Journal of Geophysical research*, 55:301.
- [6] Bhartia, P. K., Klenk, K. F., Fleig, A. J., Wellemeyer, C. G., and Gordon, D. (1984). Intercomparison of NIMBUS 7 solar backscattered ultraviolet ozone profiles with rocket, balloon, and Umkehr profiles. *Journal of Geophysical Research*, 89:5227–5238.
- [7] Bhartia, P. K., McPeters, R. D., Mateer, C. L., Flynn, L. E., and Wellemeyer, C. (1996). Algorithm for the estimation of vertical ozone profiles from the backscattered ultraviolet technique. *Journal of Geophysical Research*, 101(13):18793–18806.
- [8] Biryulina, M. S. (1981). Modelling of a priori ensembles for inverse problems and the stability of optimal designed ozone satellite experiments. *Meteor. and Hydrol.*, N 4:45–51. in Russian.
- [9] Blindauer, C., Rozanov, V. V., and Burrows, J. P. (1995). Actinic flux and photolysis frequency comparison computations using the model PHOTOGT. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 24:1–24.

- [10] Bramstedt, K., Weber, M., and Burrows, J. P. (1997). RGB color imaging of PMD measurements from GOME. Persönliche Mitteilung.
- [11] Brühl, C. and Crutzen, P. (1991). The MPI two-dimensional atmospheric model - trace gas profiles. Persönliche Mitteilung.
- [12] Buchwitz, M. (1997). GOMETRAN++ user's guide. Interner Bericht, Institut für Umweltphysik, Universität Bremen.
- [13] Burrows, J. P. (1997). Degradierung optischer Komponenten im GOME-Strahlengang. Persönliche Mitteilung.
- [14] Burrows, J. P., Buchwitz, M., Eisinger, M., Rozanov, V. V., Richter, A., Weber, M., and Ladstädter-Weissenmayer, A. (1997a). The global ozone monitoring experiment (GOME): Mission, instrument concept & first scientific results. In *Third ERS Symposium on Space at the service of our environment, Florence, Italy*, volume II, pages 585–590.
- [15] Burrows, J. P., Chance, K. V., Crutzen, P. J., van Dop, H., Geary, J. C., Johnson, T. S., Harris, G. W., Isaksen, I. S. A., Moortgat, G. K., Muller, C., Perner, D., Platt, U., Pommereau, J.-P., and Rohde, H. (1988a). SCIAMACHY – a european proposal for atmospheric remote sensing from the ESA polar platform. Published by the Max-Planck-Institute for Chemistry, 55122 Mainz, Germany.
- [16] Burrows, J. P., Crutzen, P. J., Chance, K. V., Geary, J. C., and F. Goutail, T. S., Harris, G. W., Moortgat, G. K., Muller, C., Perner, D., Platt, U., Pommereau, J.-P., Schneider, W., and Simon, P. (1988b). SCIAMini - a european proposal for atmospheric remote sensing from the ESA polar platform. Published by the Max-Planck-Institute for Chemistry, 55122 Mainz, Germany.
- [17] Burrows, J. P., Dehn, A., Deters, B., Himmelmann, S., Richter, A., Voigt, S., and Orphal, J. (1997b). Atmospheric remote-sensing reference data from GOME: part 1. temperature-dependent absorption cross-sections of NO<sub>2</sub> in the 231-794 nm range. accepted for publication, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*.
- [18] Burrows, J. P., Diebel, D., Kerridge, B., Munro, R., Pemberton, D., Platt, U., and Frank, H. (1994). A study of methods for retrieval of atmospheric constituents. Forschungsbericht, Final Report ESA Contract 9687/91/NL/BI, European Space Agency, ESA/ESTEC, PO Box 299, 2200 AG Noordwijk, The Netherlands.
- [19] Burrows, J. P., Richter, A., Dehn, A., Deters, B., Himmelmann, S., Voigt, S., and Orphal, J. (1997c). Atmospheric remote-sensing reference data from GOME: part 2. temperature-dependent absorption cross-sections of O<sub>3</sub> in the 231-794 nm range. submitted to *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*.

- [20] Burrows, J. P., Rozanov, V. V., Vountas, M., Richter, A., Platt, U., Haug, H., Marquard, L., and Chance, K. (1996). Study of the Ring effect. Forschungsbericht, final report, ESA Report, ESA Contract 10996/94/NL/CN.
- [21] Burrows, J. P., Weber, M., Buchwitz, M., Rozanov, V. V., Ladstädter-Weissenmayer, A., Richter, A., de Beek, R., Hoogen, R., Bramstedt, K., and Eichmann, K.-U. (1997d). The global ozone monitoring experiment (GOME): Mission concept and first scientific results. *Journal of the Atmospheric Sciences*. submitted.
- [22] Chance, K. and Burrows, J. P. (1997). Satellite measurements of atmospheric ozone profiles, including tropospheric ozone, from ultraviolet/visible measurements in the nadir geometry: a potential method to retrieve tropospheric ozone. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 57(4):467–476.
- [23] Chandrasekhar, S. (1960). *Radiative Transfer*. Dover Publications Inc., New York.
- [24] Chapman, S. (1930). On ozone and atomic oxygen in the upper atmosphere. *Phylos. Mag.*, 10:369.
- [25] Chu, W. P. and McCormick, M. P. (1979). Inversion of stratospheric aerosol and gaseous constituents from spacecraft solar extinction data in the 0.38–1.0  $\mu\text{m}$  region. *Applied Optics*, 18:1404–1413.
- [26] Crutzen, P. J. (1970). The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content. *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, 96:320.
- [27] Crutzen, P. J. (1992). Atmosphäre, Klima, Umwelt; Einführung. *Spektrum der Wissenschaft, Sonderheft*.
- [28] de Beek, R. (1993). Vergleich von Totalozondaten verschiedener Meßmethoden. Master's thesis, Universität Bremen, Kufsteiner Str., NW1, D-28359 Bremen.
- [29] Deters, B. (1996). *Bestimmung von Absorptionsspektren atmosphärisch relevanter Bromverbindungen im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich*. Civillier, Göttingen. Dissertation, Universität Bremen.
- [30] Diebel, D., de Beek, R., Burrows, J. P., Kerridge, B., Munro, R., Platt, U., Frank, H., Marquard, L., Hahne, A., Wintzer, M., and Muirhead, K. (1995). Tracegas Study - detailed analysis of the retrieval algorithms selected for the level 1 - 2 processing of GOME data. Forschungsbericht, final report, ESA, Contract 10728/94/NL/CN.
- [31] Diebel, D. and Munro, R. (1994). A total column retrieval program including GOMETRAN. Persönliche Mitteilung.

- [32] Dirnagl, K. and Kleinschmidt, J. (1987). Ozonwirkungen auf den Menschen. *Promet – Meteorologische Fortbildung – Ozon I und II*, 1/2:53–55.
- [33] DLR (1996). GOME level 0 to 1 algorithm description. Technischer Report.
- [34] DPA/EPD (1997). Montrealer Protokoll gilt als vorbildlich. [www.zdf.msnbc.de](http://www.zdf.msnbc.de).
- [35] Dütsch, H. U. (1986). Die Geschichte der atmosphärischen Ozonforschung. *Promet – Meteorologische Fortbildung – Ozon I*, 4:3–6.
- [36] Eichmann, K. U. (1995). Optimierung und Validierung des pseudo-sphärischen Strahlungstransportmodells GOMETRAN. Master's thesis, Universität Bremen, Kufsteiner Str., NW1, D-28359 Bremen.
- [37] Fabian, P. (1992). *Atmosphäre und Umwelt*. Springer.
- [38] Farman, J. C., Gardner, B. G., and Franklin, J. D. (1985). Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal  $ClO_x$  and  $NO_x$  interaction. 315.
- [39] Fishman, J., Brackett, V. G., Browell, E. V., and Grant, W. B. (1996). Tropospheric ozone derived from TOMS/SBUV measurements during TRACE A. *Journal of Geophysical Research*, 101:24069–24082.
- [40] Fishman, J., Fakhruzzaman, K., Cros, B., and Nganga, D. (1991). Identification of widespread pollution in the southern hemisphere deduced from satellite analysis. *Science*, 252:1693–1696.
- [41] Fishman, J., Watson, C. E., Larson, J. C., and Logan, J. A. (1990). Distribution of tropospheric ozone determined from satellite data. *Journal of Geophysical Research*, 95:3599–3617.
- [42] Fleig, A. J., McPeters, R. D., Bhartia, P. K., Schlesinger, B. M., Cebula, R. P., Klenk, K. F., Taylor, S. L., and Heath, D. F. (1990). Nimbus 7 solar backscatter ultraviolet (SBUV) ozone products user's guide. Technical Report 1234, NASA.
- [43] Frederik, J. E. and Abrams, R. B. (1981). Model studies of nitric oxide fluorescence in the earth backscattered spectrum. *Planet. Space Sci.*, 30(113):137–145.
- [44] Goody, R. M. and Yung, Y. L. (1964). *Atmospheric Radiation: I. Theoretical Basis*. Oxford University Press, New York, 2 edition.
- [45] Grainger, J. F. and Ring, J. (1962). Anomalous Fraunhofer line profiles. *Nature*, 193:762.

- [46] Henyey, L. C. and Greenstein, J. L. (1941). Diffuse radiation in the galaxy. *Astrophys. J.*, 93:70–83.
- [47] Hilsenrath, E., Cebula, C., M.T.DeLand, K.Laamann, S.Taylor, C.Wellemeyer, and P.K.Bhartia (1995). Calibration of the NOAA 11 solar backscatter ultraviolet (SBUV/2) ozone data set from 1989 to 1993 using in-flight calibration data and SSBUV. *Journal of Geophysical Research*, 100:1351–1366.
- [48] Hoogen, R. (1995a). Aerosol parameterization in GOMETRAN++. Interner Bericht, Institut für Umweltphysik, Universität Bremen.
- [49] Hoogen, R. (1995b). Mie theory outline & iupmie user's guide. Interner Bericht, Institut für Umweltphysik, Universität Bremen.
- [50] Hoogen, R. (1997). Ozonprofil-Auswertung unter Berücksichtigung von Wolkeneinflüssen. Persönliche Mitteilung.
- [51] Hudson, R. D., Kim, J.-H., and Thompson, A. M. (1995). On the derivation of tropospheric column ozone from radiances measured by the total ozone mapping spectrometer. *Journal of Geophysical Research*, 100:11137–11145.
- [52] Iocenas, V. A. (1968). Determining the vertical ozone distribution in the upper atmospheric layers from satellite measurements of ultraviolet solar radiation scattered by the earth's atmosphere. *Geomag. Aeron.*, 8:403–407.
- [53] Iribane, J. V. and Cho, H. R. (1980). *Atmospheric Physics*. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht.
- [54] Jiang, Y. and Yung, Y. L. (1996). Concentrations of tropospheric ozone from 1979 to 1992 over tropical Pacific South America from TOMS data. *Science*, 272:714–716.
- [55] Joens, J. A. (1994). An assignment of the structured features in the Hartley band absorption spectrum of ozone. *J. Chem. Phys.*, 100(5):3407–3414.
- [56] Joiner, J. and Barthia, P. K. (1997). Accurate determination of total ozone using SBUV continuous spectral scan measurements. *Journal of Geophysical Research*, 102:12957–12969.
- [57] Katayama, D. H. (1979). New vibrational quantum number assignments for the uv absorption bands of ozone based on the isotope effect. *J. Chem. Phys.*, 71(2):815–820.
- [58] Kim, J. H., Hudson, R. D., and Thompson, A. M. (1996). A new method of deriving time-averaged tropospheric column ozone over the tropics using total ozone mapping spectrometer (TOMS) radiances: Intercomparison and analysis using TRACE A data. *Journal of Geophysical Research*, 101:24317–24329.

- [59] Kinder, H. P., Osius, G., and Timm, J. (1982). *Statistik für Biologen und Mediziner*. Vieweg, Braunschweig.
- [60] Kneizys, F., Shettle, E. P., Abreu, L. W., Chetwynd, J. H., Anderson, G. P., Gellery, W. O., Selby, J. E. A., and Clough, S. A. (1988). Users guide to LOWTRAN7. Technical report, Airforce geophysical laboratory, Hanscom, MA, USA. Report AFGL-TR-88-0177.
- [61] Krasnopol'skiy, V. A. (1966). The ultraviolet spectrum of solar radiation reflected by the terrestrial atmosphere, and its use in determining the total content and vertical distribution of atmospheric ozone. *Geomag. Aeron.*, 6:236–242.
- [62] Kurosu, T., Rozanov, V. V., and Burrows, J. P. (1997). Parameterization schemes for terrestrial water clouds in the radiative transfer model GOMETRAN. *Journal of Geophysical Research*. accepted for publication.
- [63] Lenoble, J. (1985). *Radiative Transfer in Scattering and Absorbing Atmospheres*. A. DEEPAK Publishing, Hampton, Virginia, USA.
- [64] London, J., Frederick, J. E., and Andersson, G. P. (1977). Satellite observations of the global distribution of stratospheric ozone. *Journal of Geophysical Research*, 82:2543–2556.
- [65] Manney, O. L., Froidevaux, L., Santee, M. L., Zurek, R. W., and Waters, J. W. (1997). MLS-observations of Arctic ozone loss in 1996-97. *Geophysical Research Letters*, 24(22):2697–2700.
- [66] Mateer, C. L. (1987). Satellitenmessungen des Ozonprofils. *Promet – Meteorologische Fortbildung – Ozon II und III*, 1/2:14–20.
- [67] McCartney, E. J. (1983). *Absorption and Emission by Atmospheric Gases – The Physical Processes*. John Wiley & Sons, New York.
- [68] McElroy, M. B., Salawitch, R. J., Wofsy, S. C., and Logan, J. A. (1986). Antarctic ozone hole: Reductions due to synergistic interactions of chlorine and bromine. *Nature*, 321:759–763.
- [69] Megie, G., Cox, R. A., and Wayne, R. P. (1997). Background. ISBN 92-827-9719-8.
- [70] Menke, W. (1984). *Geophysical Data Analysis: Discrete Inverse Theorie*. Academic, San Diego, California, USA.
- [71] Molina, L. T. and Molina, M. J. (1987). Production of  $\text{Cl}_2\text{O}_2$  from the self-reaction of the ClO radical. *J. Phys. Chem.*, 91:433–436.

- [72] Molina, M. J. and Rowland, F. S. (1974). Stratospheric sink for chlorofluoromethanes, chlorine atom catalysed destruction of ozone. *Nature*, 249:810.
- [73] Müller, R., Crutzen, P. J., Groöß, J. U., Brühl, C., III, J. M. R., Gernandt, H., McKenna, D. S., and Tuck, A. F. (1997). Severe chemical ozone loss in the Arctic during the winter of 1995-1996. *Nature*, 389:709–712.
- [74] NERC (1998). Dundee satellite research station. <http://www.sat.dundee.ac.uk>.
- [75] NILU (1998). im Internet: <http://www.nilu.de>.
- [76] Penndorf, R. (1957). Tables of the refractive index for standard air and the Rayleigh scattering coefficient for the spectral region between 0.2 and 20.0 microns and their application to atmospheric optics. *J. Opt. Soc.*, 47:176–182.
- [77] Perner, D. and Platt, U. (1980). Absorption of light in the atmosphere by collision pairs of oxygen (O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. *Geophys. Res. Lett.*, 7:1053–1056.
- [78] Portmann, R. W., Solomon, S., Fishman, J., Olson, J. R., and Briegleb, J. T. K. B. (1997). Radiative forcing of the earth's climate system due to tropical tropospheric ozone production. *Journal of Geophysical Research*, 102:9409–9416.
- [79] Rawcliffe, R. D. and Elliott, D. D. (1966). Latitude distribution of ozone at high altitudes, deduced from a satellite measurement of the earth radiance at 2840Å. *Journal of Geophysical Research*, 71:5077–5089.
- [80] Rex, M., and N. R. P. Harris, M., von der Gathen, P., Lehmann, R., Braathen, G. O., Reimer, E., Beck, A., Chipperfield, M. P., Alfier, R., Allaart, M., O'Connor, F., Dier, H., Dorokhov, V., Fast, H., Gil, M., Kyrö, E., Litynska, Z., Mikkelsen, I. S., Molyneux, M., Nakane, H., Notholt, J., Rummukainen, M., Viatte, P., and Wenger, J. (1997). Prolonged stratospheric ozone loss in the 1995-96 Arctic winter. *Nature*, 389:835–838.
- [81] Richter, A. (1995). GOME-FM relative absorption cross sections. Persönliche Mitteilung.
- [82] Richter, A. (1997). *Absorptionsspektroskopische Messungen stratosphärischer Surengase über Bremen, 53° N*. PhD thesis, Universität Bremen.
- [83] Rodgers, C. D. (1976). Retrieval of atmospheric temperature and composition from remote measurements of thermal radiation. *Reviews of Geophysics and Space Physics*, 14(4):609–624.

- [84] Rodgers, C. D. (1977). Statistical principles of inversion theory. In *Inversion methods in atmospheric remote sounding*, pages 117–134. Academic Press.
- [85] Rodgers, C. D. (1987). A general error analysis for profile retrieval. In *RSRM'87 – Advances in Remote Sensing Retrieval*, pages 285–297. A. DEE-PAK Publishing.
- [86] Rodgers, C. D. (1990). Characterization and error analysis of profiles retrieved from remote sensing measurements. *Journal of Geophysical Research*, D5:5587–5595.
- [87] Rodgers, C. D. (1997). Inverse methods for atmospheric sounding: Theory and practise. unveröffentlichtes Manuskript im Internet, <http://www.atm.ox.ac.uk/user/rodders>.
- [88] Roedel, W. (1992). *Physik unserer Umwelt*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
- [89] Rozanov, V. V. (1995a). Informationsmatrix-Methode. Persönliche Mitteilung.
- [90] Rozanov, V. V. (1995b). Korrelationsradius aus statistischen Analysen von Ozonprofilmessungen. Persönliche Mitteilung.
- [91] Rozanov, V. V., Diebel, D., Spurr, R. J. D., and Burrows, J. P. (1997a). GOMETRAN: A radiative transfer model for the satellite project GOME – the plane-parallel version. *Journal of Geophysical Research*. in press.
- [92] Rozanov, V. V., Kurosu, T., and Burrows, J. P. (1997b). Retrieval of atmospheric constituents in the UV visible: A new quasi-analytical approach for the calculation of weighting functions. in press, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*.
- [93] Shannon, C. E. and Weaver, W. (1962). *The Mathematical Theory of Communication*. University of Illinois Press, Urbana.
- [94] Singer, S. F. (1956). Geophysical research with artificial earth satellites. *Advances in Geophysics*, 3:301–367.
- [95] Singer, S. F. and Wentworth, R. (1957). A method for the determination of the vertical ozone distribution from a satellite. *Journal of Geophysical Research*, 62:299–308.
- [96] Solomon, S., Schmeltekopf, A. L., and Sanders, W. R. (1987). On the interpretation of zenith sky absorption measurements. *Journal of Geophysical Research*, D92:8311–8319.



- [97] Spönach, D. and Döhler, W. (1975). Statistische Charakteristik der Vertikalprofile von Temperatur und Ozon und ihre Kreuzkorrelation über Berlin. Geol. Geophys. Veröffentlichung, B.II, H. 19.
- [98] Stengel, R. F. (1994). *Optimal control and estimation*. Dover Publications, New York.
- [99] Stolarsky, R. S., Krueger, A. J., Schoeberl, M. R., McPeters, R. D., Newman, P. A., and Alpert, J. C. (1986). Nimbus 7 satellite measurements of the springtime Antarctic ozone decrease. *Nature*, 322:808–811.
- [100] Trentmann, J., Eyring, V., Bovensmann, H., and Burrows, J. (1997). Influence of refraction on polar photochemistry – simulations with the new photochemical model BRAPHO. In *Proceedings of the Fourth European Symposium on Ozone Research, Schliersee*.
- [101] Twomey, S. (1977). *Introduction to the Mathematics of Inversion in Remote Sensing and Direct Measurements*. Elsevier Scientific Publishing Company, 2 edition.
- [102] Urban, J. (1997). *Messungen der stratosphärischen Spurengase ClO, HCl, O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O und OH mittels flugzeuggetragener Submillimeterradiometrie bei 650 und 2500 GHz*. PhD thesis, Universität Bremen.
- [103] v. Ditfurth, H. (1972). *Im Anfang war der Wasserstoff*. Hoffmann und Campe, Hamburg.
- [104] von der Gathen, P., Gernandt, H., Neuber, R., and Rex, M. (1995). Ozone deficits in the lower and middle stratosphere of the Arctic polar vortex. In *Air pollution research report 56, Polar stratospheric ozone, Proceedings of the third European workshop 18 to 22 September 1995, Schliersee, Bavaria, Germany*, pages 569–573.
- [105] Vountas, M., Rozanov, V., and Burrows, J. (1997a). Ring effect: Impact of rotational raman scattering on radiative transfer in earth's atmosphere. accepted for publication, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*.
- [106] Vountas, M., Rozanov, V. V., and Burrows, J. P. (1997b). Synthetic Ring spectrum. Persönliche Mitteilung.
- [107] Weber, M., Burrows, J., and Cebula, R. (1998). GOME solar UV/VIS irradiance measurements between 1995 and 1997 – first results on proxy solar activity studies. *Solar Physics*, 177:63–77.
- [108] WMO (1995). Scientific assessment of ozone depletion: 1994. Global Ozone Research and Monitoring Project Report, Geneva.

- [109] Wohlgemuth, J. (1997). *Entwicklung optimaler Verfahren zur Inversion der Strahlungstransfergleichung im Submillimeterwellenbereich*. PhD thesis, Universität Bremen.