
Die Modellierung und Parametrisierung
des Ring Effektes: Einfluß auf die
Bestimmung von stratosphärischen
Spurengasen

M. Vountas

Die Modellierung und Parametrisierung des Ring Effektes: Einfluß auf die Bestimmung von stratosphärischen Spurengasen

M. Vountas

Dissertation zur Erlangung des Grades
Dr. rer. nat.
am Fachbereich Physik der Universität Bremen,
Institut für Umweltphysik

Datum des Kolloquiums : 13.11. 1998

1. Gutachter : Prof. Dr. J. Burrows
2. Gutachter : Dr. habil. G. Kirchner

Prüfer : Prof. Dr. K. Künzi
: Prof. Dr. H. Schwegler

Abstract

In the year 1962 Grainger & Ring discovered that solar FRAUNHOFER lines are less deep in scattered light compared to direct sunlight. This phenomenon is often called “filling-in” or “RING effect.” On one hand there is general interest in this phenomenon, on the other hand the effect produces errors in the trace gas retrieval in the ultraviolet- and visible spectral range, which have to be accounted for. In order to correct for the impact a detailed knowledge of the origin of this effect is therefore necessary. The RING effect is especially important for the Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS) retrieval method. Therefore only DOAS has been used within the framework of this study.

Initially this work focusses on a review of the RING effect and its origin covering the last forty years. A large number of scattering processes have been assessed as potential contributors to the effect from which rotational RAMAN scattering was found to be the most important. The radiative transfer has been extended by this inelastic scattering process in order to determine its impact on the measured amount of light. Previous approaches were hampered by oversimplification. The presented theory of radiative transfer which accounts for rotational RAMAN scattering is complete and not restricted to a special scheme of solution.

In order to compensate spectral signatures induced by the RING effect for trace gas retrievals by means of so-called RING reference spectra, data of an extended radiative transfer model have been used. Besides the possibility of using model data semi-empirical RING reference spectra are utilized in trace gas retrievals. The interpretation of such spectra on the base of theoretical considerations shows weak points, which partially make the quality of these spectra questionable. Differences between modeled and measured RING reference spectra can therefore not only be traced back to deficiencies of the modeling of the effect.

In the course of the validation mostly good agreement of experimental- and model data with model data of this work has been found. Again it could be shown that rotational RAMAN scattering is the predominant source of the RING effect. Especially the comparison with data of the satellite-borne sensor *GOME (Global Ozone Monitoring Experiment)* pointed out good agreement. This is notable, since the comparison was based on the optical depth and not on the RING reference spectra and therefore was free of critical assumptions.

Apart from describing the in-filling of solar FRAUNHOFER lines the RING effect fills-in also gasabsorption lines of appropriate width. The effect depends therefore not only on pressure, temperature and viewing-geometry, but also on the trace gas column itself. In order to account for this problem the separation of solar FRAUNHOFER and gasabsorption lines utilizing the HOTELLING transform has been performed. The method clearly shows that the first principle component corresponds to the in-filling of the solar FRAUNHOFER-, and the second principle component to the in-filling of gasabsorption lines. First results using both principle components in retrievals of NO_2 show good results.

The retrieval of O_3 , NO_2 and BrO using different semi-empirical-, and modeled RING reference spectra lead to significant differences in the column-densities determined. Trials with modeled data resulted in errors of 2.5-5% for the vertical columns of O_3 and NO_2 if significantly different tracegas concentrations have been used for the optical depth and the modeled RING reference spectra. The neglect of a RING reference spectrum lead to errors of 6-10% for the vertical column (the evaluation of BrO is not possible without such reference spectrum). Therefore errors due to erroneous tracegas contents can be similar to completely neglecting the RING reference spectrum at all. The evaluation of BrO has been performed with experimental data only. Therefore the true values for the column density are not known. However, similarities to the NO_2 and O_3 model retrievals could be found, because differences of about 5% could be obtained using a RING reference spectrum with and without containing BrO absorption. Similar impact, as for the BrO evaluation is expected for OCIO, HCHO and SO_2 retrieval since these gases have similar spectral structures. Furthermore they are retrieved utilizing their absorption bands in the UV, which is a spectral region that is strongly influenced by the RING effect.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
I	Hintergrund und Theorie	5
2	Motivation und Chronologie	7
2.1	Die Auffüllung	7
2.2	Die Ursache des RING Effektes	9
3	Mikroskopische Größen	19
3.1	Polarisierbarkeit und Dipolmoment	19
3.2	RAYLEIGH und RAMAN-Streuung	20
	Zusammenfassung von Abschnitt I	27
II	Strahlungstransport	29
4	Strahlungstransport unter Einbeziehung von RRS	31
4.1	Energieverlust	32
4.2	Energiegewinn	33
4.3	Die Energiebilanz	35
5	Lösung der STG	37
5.1	Aufspaltung des Strahlungsfeldes	37
5.2	Die STG für das diffuse Strahlungsfeld	38
5.3	Physikalische Bedeutung der Strahlungsordnung	39
5.4	Die formale Lösung nullter Ordnung	40
5.5	Die formale Lösung höherer Ordnung	40
6	Das Strahlungstransportmodell	43
6.1	Grundlagen von gometran	43
6.2	Charakteristika von gometran	44
7	Messung von RING Referenz Spektren	49
7.1	Der Ansatz nach Solomon <i>et al.</i>	49

INHALTSVERZEICHNIS

8	Modellierung von RING Referenz Spektren	57
8.1	Die Erfordernisse	57
9	Validierung des Modells	61
9.1	Vergleich mit dem <i>GSFC</i> Modell	62
9.2	Vergleich mit <i>GOME</i> Daten	69
9.3	Vergleich mit Bodenmessungen	71
9.4	Vergleich mit dem <i>SAO</i> Modell	73
	Zusammenfassung von Abschnitt II	77
III	Anwendung	79
10	Die Hauptkomponenten der Auffüllung	81
10.1	HOTELLING Transformation	81
10.2	Anwendung auf Modell- und Experimentaldaten	83
11	DOAS und Ring Spektren	89
11.1	Auswertung von Modelldaten: O ₃	90
11.2	Auswertung von vereinfachten Modelldaten: NO ₂	93
11.3	Auswertung von erweiterten Modelldaten: NO ₂	95
11.4	Auswertung von Experimentaldaten: NO ₂	101
11.5	Auswertung von Experimentaldaten: BrO	106
11.6	Aspekte der (DOAS) Auswertung von anderen Gasen	108
	Zusammenfassung von Abschnitt III	111
	Zusammenfassung und Ausblick	113
	Abkürzungen	125
	Allgemeine Abkürzungen	125
	Abkürzungen der Variablen	126
IV	Anhang	129
A	Das solare Spektrum	131
B	Die Streuparameter	135
C	Das Global Ozone Monitoring Experiment	139
D	Die DOAS-Methode	143
E	Lösungstrategie in gometran	147

Kapitel 1

Einleitung

Spätestens seit der Erkenntnis, daß menschliche Einflußnahme negative Auswirkungen auf die lebensbeschützende Ozonschicht hat, besteht kein Zweifel mehr am Nutzen der routinemäßigen (globalen) Messung von Ozon und anderen relevanten Spurengasen. Neben der boden- und flugzeuggestützten, ist die globale satellitengestützte Fernerkundung verschiedenster atmosphärischer Parameter in den letzten zwei Jahrzehnten vorangetrieben worden.

Die Bestimmung der Konzentration einer ganzen Reihe von Spurengasen in der terrestrischen Atmosphäre wird im ultravioletten und sichtbaren (UV-VIS)* Spektralbereich durchgeführt. Die Auswertungsmethoden von spektral aufgelösten Streulichtmessungen im UV-VIS nutzen die Tatsache, daß viele Gase charakteristische spektrale Signaturen im Streulicht hinterlassen. Solche Methoden benutzen die unterschiedliche Tiefe der Absorptionslinien als Maß für die Spurengaskonzentration. In diesem Zusammenhang hat in den letzten Jahren die Differentielle Optische Absorptions Spektroskopie (DOAS) Methode an Bedeutung gewonnen. Diese Methode erfordert die Messung eines Streulichtspektrums, das durch Absorption beeinflusst wurde sowie die Bestimmung eines sogenannten Hintergrundspektrums, welches möglichst unbeeinflusst von der Absorption geblieben sein sollte. Die Bestimmung der Spurengaskonzentrationen wird dann durch Anpassung des Logarithmus des Verhältnisses beider Spektren bezüglich sogenannter Referenzspektren durchgeführt. Dieses Verfahren erweist sich aber als problematisch, da solare FRAUNHOFERlinien und die Absorptionslinien selbst im Streulichtspektrum weniger tief sind als im Hintergrundspektrum. Dieser Effekt wird gemeinhin als Auffüllung oder nach einem seiner Entdecker (Grainger & Ring, 1962) als RING Effekt bezeichnet. Allgemein wird er bei Streulichtmessungen, sowohl in Boden- als auch Satellitengeometrie beobachtet. „Sichtbar“, in Form von Nettostrukturen, wird dieser Effekt (nicht nur) im Rahmen der DOAS Auswertung, wenn aufgefüllte und nicht-aufgefüllte Spektren miteinander verglichen werden. Hierbei handelt es sich nicht um konstante Strukturen, sondern solche, die vom atmosphärischen Zustand und der Beobachtungsgeometrie abhängen.

Jüngere Untersuchungen (Fish & Jones, 1995) zeigten, daß für bestimmte Bedin-

*Alle in dieser Arbeit genutzten Abkürzungen und ihre Erklärung sind im Abschnitt „Allgemeine Abkürzungen“ auf der Seite 125 zu finden.

gungen neben der Auffüllung der FRAUNHOFERlinien auch die Gasabsorptionslinien selbst aufgefüllt werden.

Für beide Auffüllungsarten gilt: bleiben die Strukturen in der Auswertung unberücksichtigt, so sind zum Teil signifikante Auswirkungen zu erwarten.

Stand vor dieser Arbeit/Ziele der Arbeit

Das wissenschaftliche Interesse am RING Effekt hat im wesentlichen drei Schwerpunkte. Zum einen ist die grundsätzliche Frage der physikalischen Prozesse, die den Effekt ausmachen, noch nicht zufriedenstellend beantwortet. Zum anderen sind die Auswirkungen des Effektes auf die Spurengasauswertung nur für sehr vereinfachte Modellannahmen festgestellt worden. Der letzte Schwerpunkt ist die Frage nach der potentiellen Nutzbarkeit des Effektes bzw. seiner Auswirkungen. Letzterer Punkt kann aber kein Schwerpunkt im Rahmen dieser Arbeit sein und muß in Folgearbeiten geklärt werden.

Die beiden ersten Schwerpunkte kommen hier zum Tragen und definieren die Ziele dieser Arbeit.

Ziel I: Seit der Entdeckung des Effektes beschäftigt sich eine Vielzahl an Publikationen mit der Bestimmung der Ursachen des RING Effektes. Die wenigsten Autoren verwenden zwecks Prüfung ihrer Hypothesen Strahlungstransportrechnungen. Nur eine überschaubare Anzahl an Veröffentlichungen nutzt diese Möglichkeit. Allerdings ist keines der gegenwärtig existierenden Modelle in der Lage, komplexe (und damit realistische) atmosphärische Szenarien durchzuspielen, die eigentlich nötig wären, um Modellannahmen zu bestätigen oder zurückzuweisen. Daraus folgte die Motivation zur Entwicklung eines (Strahlungstransport) Modells zur adäquaten Beschreibung des RING Effektes für die boden- sowie satellitengestützte Beobachtungsgeometrie. Mit Hilfe dieses Modells soll (i) getestet werden, welcher physikalische Prozeß (Prozesse) den RING Effekt bedingt und (ii) welche daraus resultierenden Fehler in der Spurengasauswertung zu erwarten sind.

Ziel II: Das zweite Ziel dieser Arbeit ist die Quantifizierung von durch den RING Effekt induzierten Fehlern in der Spurengasauswertung mit der DOAS Auswertungsmethode. Dabei konnten neben Modell- auch Experimentaldaten zum Einsatz kommen. In Ermangelung adäquater Strahlungstransportmodelle, die den RING Effekt einbeziehen, ist die akkurate Quantifizierung der Auswirkung der Auffüllung der Gasabsorptionslinien auf die Spurengasauswertung bisher nicht möglich gewesen. Erst die Nutzung eines komplexen Modells kann ein genaues Verständnis der komplizierten Abhängigkeiten dieser Auffüllungsart vermitteln.

Ziel III: Im Rahmen der DOAS Auswertung wird häufig ein semi-empirisches sogenanntes RING Spektren als Referenzspektrum einbezogen. Es dient als Kompensationsgröße für den RING Effekt. Die zugrundeliegende Annahmen zur Bestimmung eines solchen Spektrums sind bisher nur unter äußerst vereinfachten Randbedingungen

diskutiert worden. Für die Validation von modellierten- mit experimentellen RING Referenz Spektren ist ein genaueres Verständnis des gemessenen Spektrums erforderlich. Ferner vereinfacht ein genaueres Verständnis die Interpretation von Auswertungsergebnisse, die mit den experimentellen RING Referenz Spektren bestimmt wurden.

Ziel IV: Eines der Hauptziele dieser Arbeit ist die Bereitstellung von Daten und Methoden zur Kompensation von Fehlern in der Spurengasauswertung.

Gliederung

Die Arbeit gliedert sich in drei Teile, wobei keine Schwerpunkte auf die Darstellung von Grundlageninformationen gelegt wurden. Entsprechende Informationen sind der einschlägigen Literatur zu entnehmen. Weitere spezifische Informationen zum RING Effekt sind den Literaturverweisen im Abschnitt 2.2 zu entnehmen.

Im ersten Teil „Hintergrund und Theorie“ werden die Grundlagen vermittelt und bereits geleistete Forschungsarbeit im Rahmen einer Literaturrecherche des RING Effektes diskutiert. Die daraus resultierende Annahme, daß Rotations RAMAN Streuung (RRS) von Licht an Sauerstoff- und Stickstoffmolekülen den maßgeblichen Beitrag zum RING Effekt liefert, führt zu der Beschreibung der physikalischen Grundlagen und Eigenschaften dieser Art von Lichtstreuung.

Im zweiten Teil „Strahlungstransport“ wird das integrale Strahlungstransportmodell (STM) definiert, welches der elastischen- und inelastischen Streuung Rechnung trägt. Weiterhin wird ein Lösungsschema der so definierten Strahlungstransportgleichung entwickelt. Dieses Modell wurde in das STM gometran eingebunden. Es folgt daher eine Beschreibung dieses speziellen Modells.

Zwecks Kompensation der spektralen Strukturen des RING Effekt werden sogenannte RING Referenz Spektren gemessen. Zunächst wird daher die Meßmethode erläutert und, basierend auf theoretischen Überlegungen, verschiedene Annahmen kritisch hinterfragt. Ein einfaches Schema zur Generierung von Modell RING Referenz Spektren wird hiernach vorgestellt. Die Validation dient zwei verschiedenen Zwecken: zum einen wird vergleichend geprüft, ob und wie Modelldaten bezüglich unterschiedlicher Modell- und Experimentaldaten abweichen. Zum anderen zeigt sich hier, besonders im Vergleich zu Experimentaldaten, wie gut die Annahme zutrifft, daß RRS den Hauptbeitrag des RING Effektes ausmacht.

Im dritten Teil „Anwendung“ kommen die definierten RING Referenz Spektren in der Auswertung von Spurengasen zum Einsatz. Basierend auf einer erfolgreichen Validation wird zunächst ein Methode vorgestellt, welche beide Auffüllungsformen (die Auffüllung von solaren FRAUNHOFERlinien sowie der Gasabsorptionslinien) voneinander trennen kann. Diese Methode wird auf sowohl Modell- als auch auf Experimentaldaten angewendet. Sie soll in beiden Fällen den Spurengasgehalt in den RING Referenz Spektren nachweisen. Bei Erfolg bietet sie durch ihre Transformationseigenschaf-

ten die Möglichkeit, auch als Parameterisierungsmethode in der Spurengasauswertung eingesetzt zu werden.

Ein wichtiger Aspekt dieser Arbeit ist die Quantifizierung von Fehlern beim Einsatz von verschiedenen RING Referenz Spektren. Daher werden verschiedene Tests durchgeführt, die zum einen das Ziel haben, den absoluten Fehler in Modellrechnungen zu bestimmen, zum anderen zeigen sollen, welche relativen Abweichungen entstehen, wenn verschiedene Spektren auf Experimentaldaten angewendet werden.

Im „Anhang“ werden einige diese Arbeit begleitende Informationen gegeben. Hierzu gehören unter anderem die für die Modellierung genutzten Eingangsdaten, wie z.B. das Sonnenspektrum und spektroskopische Parameter.

Teil I

Hintergrund und Theorie

Kapitel 2

Motivation und Chronologie

Das Sonnenspektrum besteht aus kontinuierlicher Emission mit superpositionierter Linienstruktur, die entweder in Absorption oder Emission erscheint. Die Absorptionslinien werden, nach ihrem Entdecker J. FRAUNHOFER, FRAUNHOFERlinien benannt. Die Eigenschaft, daß solare FRAUNHOFERlinien bei der terrestrischen Messung von Streulicht weniger tief sind als für direkt gemessenes Licht wurde erstmals 1961 von Grainger & Ring (Grainger & Ring, 1962)* beobachtet. Das Phänomen der sogenannten **Auffüllung** wurde in der Folge auf verschiedenste physikalische Prozesse zurückgeführt (siehe Abschnitt 2.2).

Die Motivation für die Untersuchung des RING Effektes ist zweifaltig: Zum einen ist ein **generelles Verständnis der physikalischen Prozesse, die den RING Effekt verursachen**, erforderlich, zum anderen ist die **Auswirkung auf die Spurengasauswertung (insbesondere für die DOAS Auswertungsmethode) signifikant. Eine Kompensation oder Entfernung seines Einflusses ist daher nötig.**

Zunächst wird in diesem Abschnitt das Phänomen des RING Effektes allgemeiner dargestellt. Hiernach wird ein chronologischer Überblick über die relevanten Veröffentlichungen gegeben.

2.1 Die Auffüllung

Allgemein

Wie schon oben erklärt wurde, bezeichnet man die unterschiedliche Tiefe von FRAUNHOFERlinien im direkten- und gestreuten Sonnenlicht auch mit Auffüllung. Die folgende Definition wurde in der Vergangenheit häufig als Maß für die Auffüllung[†] Φ genutzt und stellt eine für Zenitmessungen einfach bestimmbare Größe dar (Harrison, 1974; Bussemer, 1993):

$$\Phi = \left(\frac{I_s}{I_{0s}} \right) - \left(\frac{I_d}{I_{0d}} \right).$$

*Shefov (Shefov, 1959) entdeckte diesen Effekt bereits 1959. Vermutlich wegen fehlender Übersetzung aus dem Russischen geht die Benennung nicht auf ihn zurück.

[†]Alle in dieser Arbeit genutzten Variablen und Operatoren und ihre Erklärung sind im Abschnitt „Abkürzungen der Variablen“ auf Seite 126 zu finden.

Die Indices „s“ und „d“ unterscheiden die Größen für das Streulicht bzw. direkt gemessene Licht. I bezeichnet die gemessene Radianz, I_0 die (differentielle) Irradianz. I_0 erhält man z.B. durch lineare Interpolation über die Ränder der FRAUNHOFERlinien.

Die obere Definition der Auffüllung ist im meßtechnischen Sinne vorteilhaft, allerdings ist für Modelldaten eine andere Definition wesentlich weniger fehlerträchtig und einfacher zu implementieren. Sie basiert auf der Voraussetzung, daß die Modellierung des RING Effektes durch zwei Größen bestimmt wird: (i) die Radianz bei Berücksichtigung des RING Effektes I^+ ; (ii) die Radianz ohne Berücksichtigung des RING Effektes I^- :

$$(2.1) \quad \Phi = \frac{I^+ - I^-}{I^-}.$$

Diese Definition kommt im Rahmen dieser Arbeit mehrfach zum Einsatz. Eine Veranschaulichung zeigt die Abbildung 2.1. Für einen exemplarischen Fall sind mit Hilfe des Strahlungstransportmodells *gometran* die Radianz mit- und ohne Berücksichtigung des RING Effektes[‡] bestimmt worden. Die Berechnungen sind für den Solaratlas von Kurucz *et al.* (1984) bei sehr hoher spektraler Auflösung durchgeführt worden und wurden zum Zweck der Illustration nachträglich mit einem gleitenden Mittelwert geglättet.

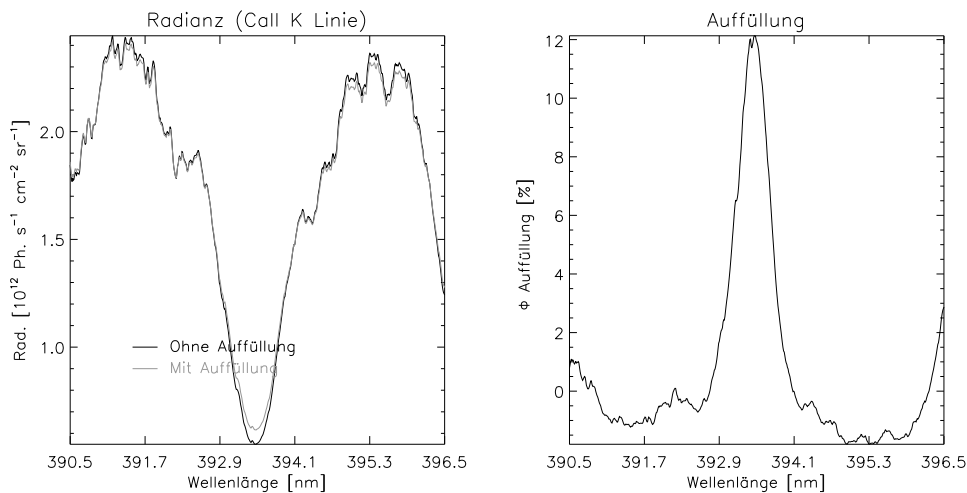


Abbildung 2.1: **Links:** Vergleich der mit *gometran* bestimmten Radianz mit und ohne Berücksichtigung des RING Effektes im Bereich der CaII K Linie; **Rechts:** Die Auffüllung gemäß Gleichung 2.1.

Auffällig ist, daß es neben der verhältnismäßig starken Auffüllung des Zentrums der FRAUNHOFER auch zum "Abbau" der Strahlung an den Rändern der Linie kommt und somit zur negativen Auffüllung (die Radianz I^+ erreicht an diesen Stellen kleinere Werte, als die Radianz I^-).

[‡]Modelliert wurde der RING Effekt auf der Basis von Rotations RAMAN Streuung. Siehe Folgeabschnitte für weitere Erklärungen.

Auswirkungen für die Spurengasauswertung

Mit der Entwicklung der DOAS (*Differentielle Optische Absorptions Spektroskopie*, siehe Anhang D) Methode zeigte sich schon bald, daß die Verhältnissbildung von gemessener Radianz I und dem Hintergrundspektrum I_0 dazu führte, daß spektrale Signaturen auftraten, die auf keine bekannte Absorption zurückgeführt werden konnten. Insbesondere aufgrund der starken Korrelation dieser Strukturen mit den solaren FRAUNHOFERlinien versuchte man sie mit dem RING Effekt zu erklären und nahm an, daß es zu Energieumverteilungseffekten bezüglich der Wellenlänge kommt. Besitzen I und I_0 verschieden stark aufgefüllte FRAUNHOFERlinien, so wird die Verhältnissbildung beider Spektren in etwa die solaren FRAUNHOFERlinien reproduzieren. Es folgten Versuche die (unerwünschten) spektralen Strukturen zu separieren, so daß sie wie ein herkömmliche Absorber an die optische Dicke $\ln(I/I_0)$ angepaßt werden konnten. Die Bezeichnung des Spektrums als RING Referenz Spektrum geschah daher analog zu der der Absorptionsquerschnittspektren.

Ein weit verbreiteter Ansatz zur Bestimmung solcher Spektren ist der semi-empirische Ansatz von Solomon *et al.* (1987) (siehe Abschnitt 7). Alternativ hierzu besteht die Möglichkeit über die Modellierung der Strahlung mit und ohne Berücksichtigung des RING Effektes (siehe Abschnitt 8).

Auffüllung von Gasabsorptionslinien

Neben Auffüllung der FRAUNHOFERlinien findet ebenfalls eine Auffüllung von Gasabsorptionslinien mit geeigneter Halbwertsbreite statt (Fish & Jones, 1995). Diese Form der Auffüllung ist erst seit der Möglichkeit der Modellierung des RING Effektes darstellbar. Abbildung 2.2 zeigt die Ergebnisse der **Modellierung**[§] beider Auffüllungsprozesse: FRAUNHOFERlinien- und Gasabsorptionslinien Auffüllung, sowie deren Überlagerung.

Die Modellierung wurde mit einem extraterrestrischen Sonnenspektrum des *Global Ozone Monitoring Experiment GOME* (siehe Anhang C) durchgeführt. Der Wellenlängenbereich wird üblicherweise für die Auswertung von Stickstoffdioxid (NO_2) benutzt.

Die Auffüllung der NO_2 Absorptionslinien liegt in diesem Wellenlängenbereich nur etwa eine Größenordnung unter der der FRAUNHOFERlinien und kann die Auswertung des Gases beeinflussen.

2.2 Die Ursache des RING Effektes

Seit der Entdeckung des RING Effektes gab es verschiedene Unklarheiten bezüglich der physikalischen Prozesse, die den RING Effekt bedingen. Konsens bestand in den meisten Fällen nur in der Annahme, daß **die zusätzliche Lichtmenge durch Energieumverteilungsprozesse entsteht**. Hierbei wird mehr Energie aus den Flanken der FRAUNHOFERlinien in das Zentrum der Linien transportiert als umgekehrt.

[§]Die Berechnungen wurden mit *gometran* durchgeführt. Zur Berechnung der Auffüllung von Gasabsorptionslinien wurde als Eingangsspektrum für *gometran* ein konstantes Sonnenspektrum gewählt. Weitere Erläuterungen zur Vorgehensweise folgen im Text.

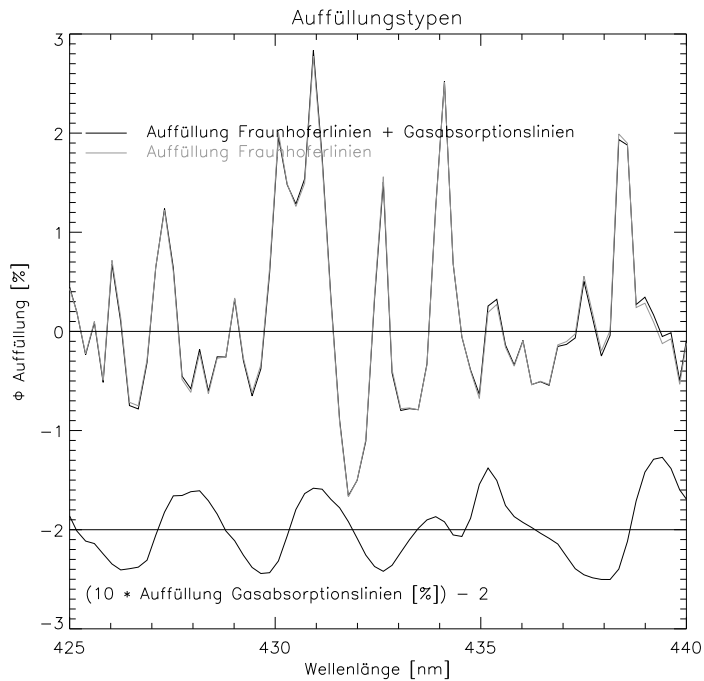


Abbildung 2.2: Vergleich der beiden Auffüllungstypen: FRAUNHOFERlinien- und Gasabsorptionslinienauffüllung, und deren Überlagerung.

Mit den theoretischen Untersuchungen für Zenitmessungen von Kattawar *et al.* (1981) etablierte sich die Meinung, daß im wesentlichen ein physikalischer Prozeß die Auffüllung von FRAUNHOFERlinien bewirkt. Der Schwerpunkt der meisten Untersuchungen ist seltener die Korrektur von Meßspektren, um damit die Auswertung von Spurengasen vorzunehmen, sondern die Bestimmung der Ursprünge des RING Effektes.

In Ermangelung von satellitengestützt-gemessenen Daten zu diesem Effekt legen die meisten Publikationen den Schwerpunkt auf bodengestützte Zenitmessungen. Im wesentlichen spalten sich die Veröffentlichungen in vier Kategorien auf: (i) Schwerpunkt *Messungen*: Publikationen, zu denen hier auch solche gezählt werden, die gemessene Ergebnisse vorhergehender Untersuchungen diskutieren und versuchen, mögliche Erklärungen zu geben, wie z.B. Brinkmann (1968) oder Kattawar *et al.* (1981); (ii) Schwerpunkt *Modellierung*: Veröffentlichungen, die ihren Schwerpunkt auf die numerische Modellierung gelegt haben; (iii) Schwerpunkt *Nutzungsmöglichkeiten*: Publikationen, die beschreiben, welche potentiellen Nutzungsmöglichkeiten unter zur Hilfenahme der Eigenschaften des RING Effektes bestehen; (iv) Schwerpunkt *Bestimmung von Säulengehalten*: Veröffentlichungen, die grundsätzlich bestrebt sind, die gemessenen Streulichtspektren auszuwerten, welches ohne Berücksichtigung des RING Effektes zu Fehlern führen kann.

Im folgenden wird wiederholt auf FRAUNHOFERlinien und ihre Position verwiesen. Eine Liste der untersuchten FRAUNHOFERlinien und ihre Positionen ist dem Anhang A zu entnehmen.

Messungen: Literatur

Die Beobachtung, daß die relative Tiefe von FRAUNHOFERlinien in gestreutem Licht geringer ist als in direktem, geht namentlich zurück auf die Entdeckung von Grainger & Ring (1962), obwohl bereits Shefov (1959) dasselbe Phänomen dokumentierte. Im Jahr 1961 führten Grainger & Ring Messungen durch, deren Ziel es war, das vom Mond reflektierte Streulicht nach möglicher Lumineszenz zu untersuchen. Die Messungen führten sie mit einem astronomischen Teleskop durch, mit dem es nicht möglich war, das *solare* Referenzspektrum aufzunehmen. Zu diesem Zweck „eichten“ sie die Mondmessungen mit Streulicht des Tageshimmels und fanden (zu ihrer Überraschung), daß die FRAUNHOFERlinien geringere Linientiefen aufwiesen als die des Mondlichts. Erwartet hatten sie, daß die Lumineszenz des Mondgesteins zur Auffüllung der FRAUNHOFERlinien führen würde.

Seit Grainger & Ring wurde die Abhängigkeit der Auffüllung der FRAUNHOFERlinien durch bodengestützte Streulichtmessungen hinsichtlich verschiedener Parameter, wie z.B. Bodenalbedo, Sonnenzenitwinkel (SZA) und Bewölkung untersucht.

Grainger & Ring untersuchten die CaIIH- Linie im Mond- und Zenitstreulicht und fanden für den Bewölkungsfall geringere Auffüllungswerte als für einen klaren Himmel. Sie vermuteten Airglow als Grund für die Auffüllung. Einem Effekt, ähnlich den Nordlichterscheinungen, der durch Streuung von Licht an Geo-Coronalen Elektronen (einem Teil des sogenannten Sonnenwindes) entstehen kann.

Einige Autoren, z.B. Spinrad (1964) und McCord (1967), konnten Auffüllung im reflektierten Mondlicht beobachten, von der aber ein gewisser Beitrag auf lunare Lumineszenz zurückgeführt werden konnte.

Noxon & Goody (1965) konnten eine bis heute unverstandene Verringerung der Auffüllung für zunehmende SZA verzeichnen. Hierbei untersuchten sie die Fe- Linie und maßen Auffüllungen von 3% Mittags und 1% Abends. Die SZA- Abhängigkeit konnte in dieser Weise nicht wieder reproduziert werden, und es bleibt fraglich, in wieweit es sich um einen physikalischen oder meßtechnischen[¶] Zusammenhang handelt. Außerdem konnten sie eine Auffüllung der H_α- Linie in der Mittagszeit von 1.5% notieren. Schließlich fanden sie größere Auffüllungswerte für den blauen als für den roten Bereich des Spektrums. Weitere Untersuchungen hinsichtlich der atmosphärischen Quellen des sogenannten RING Effektes an der CaIIK Linie (393.4 nm) aus einem 13km hochfliegenden Flugzeug und bodengestützte Messungen ergaben gleich große relative Auffüllungen. Das von Grainger & Ring angenommene Airglow kann also nicht am RING Effekt teilhaben, da es in großen Höhen erzeugt wird und daher nicht um den gleichen Betrag in den unteren Atmosphärenschichten wachsen kann. Noxon & Goody sind die ersten Autoren, die eine starke Depolarisation in verschiedensten FRAUNHOFERlinien beobachteten. Abschätzungen der Autoren führten zur Vermutung, daß Fluoreszenz an Aerosolen die Beobachtungen hinreichend gut

[¶]Z.B.: (i) Fehlende Nachführung bezüglich des Sonnenazimutwinkel eines polarisationsabhängigen Instrumentes führt zu unterschiedlichen Polarisationsrichtungen, abhängig vom Sonnenstand. (ii) Je nach SZA kann es zu unterschiedlicher Ausleuchtung des Spektrometerspalts kommen. (iii) Durch starke Intensitätsvariabilität während des Tagesverlaufs können Nichtlinearitäten des Verstärkers zu Fehlern führen.

erklären können, während sie aus energetischen Gründen Rotations RAMAN Streuung (RRS) zurückwiesen.

Drei Jahre später wies Brinkmann (1968), ebenso wie Noxon & Goody, die Annahme von Grainger & Ring, die Auffüllung entstünde durch Airglow, zurück, da zum einen die optische Dichte $< 10^{-6}$, zum anderen die Bandbreite von ≈ 0.2 nm dieses Prozesses zu gering ist. Die Annahme von Noxon & Goody, es handle sich um Fluoreszenz an Aerosolen, konnte zu diesem Zeitpunkt durch Brinkmann nicht entkräftet werden. Trotzdem gibt er an, daß der Verlauf und die Größe der Auffüllung durch RRS nahezu vollständig den damaligen Kenntnisstand der Forschung erklären konnte. Er zeigte, daß, im Gegensatz zu dem was Noxon & Goody behaupteten, RAMANGestreute Strahlung stärker als die RAYLEIGH-gestreute depolarisiert ist und somit auch maßgeblich an Umverteilungsprozessen partizipieren kann, wenn nur unpolarisierte Strahlung untersucht würde. Brinkmann räumte ein, daß die von Noxon & Goody beobachtete SZA Abhängigkeit nicht konsistent mit RRS ist.

Im Jahre 1970 diskutierte Hunten (1970) wiederholt die von Noxon & Goody beobachteten Ergebnisse und nahm an, daß die Auffüllung primär durch Bodenreflektion erfolgt, wobei er die Winkelabhängigkeit mit Variationen der relativen Beiträge des Bodens erklärte. Im wesentlichen wurde diese Annahme lediglich durch die Aussage von Noxon & Goody unterstützt, die eine Zunahme des Effektes durch eine weiße Reflektorwand beobachteten.

Pavlov *et al.* (1973) untersuchten die Auffüllung in Abhängigkeit des SZA und fanden eine Verdopplung der Auffüllung bei 80° SZA gegenüber Winkeln im Bereich des Zenits. Ebenso wie Noxon & Goody bestätigten sie eine Zunahme der Auffüllung hin zu kurzen Wellenlängen.

Harrison & Kendall (1974) beobachteten wiederum eine Abhängigkeit des RING Effektes für die CaI-Linie (422.7 nm) vom SZA, wobei sie den Tagesgang von Noxon & Goody bestätigten. Ebenso wie bereits Grainger & Ring fanden sie starke Schwankungen in der Auffüllung für veränderte Wetterbedingungen. Tendenziell beobachteten sie jedoch einen mittleren Abfall mit Zunahme der Bewölkung, wie Grainger & Ring. Weiterhin maßen sie Auffüllungen für Grünflächen bis 1.8% und Schneebedeckung von 3.6%. Direkte Reflektion des Lichts am Schnee ergab verschwindend geringe Auffüllung.

Harrison (1974) modellierte ohne Einbeziehung des Strahlungstransports RRS, Aerosolfluoreszenz, sowie BRIOULLIN Streuung am Boden. Neben RRS vermutete er Aerosolstreuung als möglichen Beitrag zum RING Effekt. BRIOULLIN Streuung am Erdboden wies er wegen zu schmaler Bandbreite zurück. Interessant ist allerdings, daß alle seine Modellergebnisse relativ gute Übereinstimmung mit seinen Experimentaldaten haben.

Clarke & McLean (1975) untersuchten die H_β -Linie polarimetrisch und fanden ebenso wie Noxon & Goody, daß die Polarisation im Bereich der Linienränder stärker ist als die des Linienzentrums.

Chanin (1975) bestätigte diese Annahme durch Experimente mit gestrichenen Reflektorwänden, übersah allerdings die Tatsache, daß praktisch alle erhältlichen Anstriche fluoreszierende Aufheller benutzen (Kattawar *et al.*, 1981). Andererseits konnte er als erster feststellen, daß für die untersuchten Linien (NaD₂-Linie, 589 nm und eine Kalium-Linie, 769.9 nm) eine beobachtbare Vergrößerung der Auffüllung zu ver-

zeichnen war, wenn sich die Bodenalbido vergrößert hatte (im untersuchten Fall durch Schneebedeckung).

Barmore (1975) konnte im selben Jahr wie Chanin für die FeI-Linie (630.15 nm) einen kräftigen Anstieg der Auffüllung mit zunehmenden SZA beobachten. Jedoch maß er nur Licht, welches parallel polarisiert war, und somit ist die Vergleichbarkeit mit den meisten Autoren, die den unpolarisierten Anteil des Lichts gemessen haben, nicht gegeben.

Messungen von Harrison (1976) im langwelligeren Spektrum (Fe-Linie, 432.6 nm und H_{γ} , 434.0 nm) zeigten einen Trend hin zu geringerer Auffüllung im Vergleich zu den Messungen im nahen UV. Für klaren Himmel maßen sie eine Auffüllung der Ca-Linie (422.7 nm) von 1.8% für 30° und 3.8% für 90° SZA. Für die Fe-Linie liegen die Werte bei 1.3% und 3.7%. Die H_{γ} Auffüllung ergab 1.5% und 3.7%. Bemerkenswert ist sicherlich die Aussage von Harrison (1976), daß ein „zufallsähnliches“ Verhalten der Auffüllung während des Tages beobachtet wurde, wenn die Bewölkung zunahm, während an klaren Tagen ein glatter Verlauf gemessen wurde. Die Auffüllung nahm nun mit zunehmenden SZA zu und Harrison (1976) räumte Unzulänglichkeiten bei den Messungen ein, die er und Kendall 1974 veröffentlichten.

Kattawar *et al.* (1981) unterstützten auf *theoretischer* Basis die Annahme von Brinkmann, daß ein Hauptteil der Auffüllung durch RRS verursacht wird. Weiterhin schätzten sie BRIOULLIN Streuung *in Luft* durch bewegte Luftdichteschwankungen als möglichen Beitrag ab. Sie räumen aber ein, daß die von Hunten (1970) geäußerte Theorie, daß BRIOULLIN Streuung an natürlichen Oberflächen, dessen Nachweis bereits bei Labormessungen Schwierigkeiten macht, keinen Beitrag spielen kann^{||}. Weiterhin weisen Kattawar *et al.* (1981) darauf hin, daß im Falle eines durch Bodenreflektion bedingten Effektes eine Abnahme der Auffüllung mit Zunahme des SZA zu erwarten wäre. Aufgrund zu geringer Konzentration von Aerosolen, selbst in stark belasteten Industriegebieten, schlossen sie, daß Aerosolfluoreszenz als Beitrag nicht in Frage kommen kann.

Tade & Tillu (1984) untersuchten den Zusammenhang zwischen dem „Natrium-Dayglow“ im Bereich der NaD-Linie und dem RING Effekt. Für die Morgen- und Abendstunden fanden sie jeweils minimale Auffüllung^{**}. Hierbei ist der Tagesgang keineswegs als ungewöhnlich dargestellt worden, und es bleibt zweifelhaft inwieweit ihre Messungen als repräsentativ zu verstehen sind, insbesondere, da zu diesem Zeitpunkt bereits mehrmals dokumentiert wurde, daß Auffüllung auch in anderen als den Natrium-Linien nachgewiesen wurde und der Ursprung der Auffüllung nicht nur in großen Höhen gesucht werden kann. Der Tagesgang des RING Effektes kann ebenfalls nicht auf Natrium-Dayglow zurückgeführt werden (Burnett *et al.*, 1975).

Solomon *et al.* (1987), siehe auch Abschnitt 7, wandten sich nicht der grundlagenorientierten Untersuchung der Auffüllung zu, sondern stellten auf der Basis von polarimetrischen Messungen ein Verfahren vor, welches den Einfluß des RING Effektes auf die Bestimmung von atmosphärischen Spurengasen durch Analyse von (bodengestützten) Zenitmessungen berücksichtigt. Hierbei nutzten sie die Tatsache, daß

^{||}Ungeachtet dessen wurde bereits durch Harrison & Kendall (1974) der Beweis erbracht, daß Bodeneinflüsse keine maßgebliche Rolle spielen konnten, da die Untersuchung der direkt vom Boden reflektierten Lichtkomponente in der CaI-Linie keinen nennenswerten Beitrag liefern konnte (0.17%)

^{**}Ähnliche Ergebnisse erhielten sie mit einer groben Strahlungstransportabschätzung.

RAYLEIGH- und Rotations RAMAN- gestreutes Licht stark unterschiedliche Polarisationsseigenschaften hat. Dank ihrer relativ einfachen meßtechnischen Realisierung und der Tatsache, daß sie auf einer soliden theoretischen Basis steht, findet diese Methode breiten Anklang, siehe z.B. Richter *et al.* (1994), Fish & Jones (1995).

Clarke & Basurah (1989) unternahmen polarimetrische Tagesgangmessungen in der H_{β} -Linie und fanden für SZA von etwa 48-49° eine stärkere Polarisation im Linienzentrum als in den Rändern, also ein gegenläufiges Resultat zu Clarke & McLean (1975). Dieses Phänomen konnte bis zum heutigen Zeitpunkt nicht geklärt werden.

Lushkin *et al.* (1990) beobachteten im *direkten* Sonnenlicht einen Anstieg der differentiellen optische Dicke in der CaIIH-Linie bei gleichzeitiger Abnahme in der CaIHK-Linie mit steigendem SZA (in benachbarten FRAUNHOFERlinien konnten keine Anomalien verzeichnet werden). Aufgrund des sporadischen Erscheinens ist Airglow möglicherweise der Grund hierfür.

Conde *et al.* (1992) maßen für alle vier Himmelsrichtungen (Azimutwinkel) sowie für den Zenit jeweils unter 60° die Auffüllung der NaD₂-Linie (589 nm) in der Antarktis. Ungewöhnlich hohe Auffüllungen von bis zu 35% für SZA von unter 90° sind dabei eine Konsequenz der hohen Auflösung des genutzten Instrumentes von etwa 25pm. Allerdings sind die Ergebnisse aufgrund des geringen Störabstands SN (engl.: *Signal to Noise*) für tiefstehende Sonne mit großen Meßfehlern behaftet.

Auch sie konnten einen Auffüllungsanstieg für große SZA beobachten. Aufgrund der zum Teil sehr großen Auffüllung kommen sie zum Schluß, daß Aerosolfluoreszenz in der relativ reinen Luft der Antarktis keinen signifikanten Einfluß auf die Messungen haben kann.

Bussemer (1993) wiederholte die Messungen von Conde *et al.* (1992) für die NaD-Linien und führte darüberhinaus Messungen an der H_{β} - Linie durch. Zwecks Vergleich mit Conde *et al.* mußte er allerdings seine Ergebnisse extrapolieren, da recht große Auflösungsunterschiede zwischen den genutzten Instrumenten bestanden. Grundsätzlich fand er gute Übereinstimmung.

Fish & Jones (1995) führten, wie Solomon *et al.*, RING Referenzspektren zwecks Korrektur bei der Auswertung von bodengestützten Zenitmessungen ein und wiesen explizit auf die Tatsache hin, daß ebenso wie solare FRAUNHOFERlinien auch strukturierte Gasabsorptionslinien unter bestimmten Bedingungen aufgefüllt werden können.

Wesentliche Charakteristika des bodengestützt gemessenen RING Effektes sind:

- [C-1] der Abfall (laut z.B. Noxon & Goody (1965)) der Auffüllung mit Anstieg des SZA ist als atypisch zu bezeichnen;
- [C-2] der Anstieg der Auffüllung ist mit dem mittlere Anstieg der Bodenalbedo verbunden.
- [C-3] die Zunahme der Auffüllung für kurze Wellenlängen;
- [C-4] Unklar bleibt nach wie vor, wie die Auffüllung mit der Bewölkung zusammenhängt.

Zusammenfassend zeigen die durchgeführten Messungen sowie begleitende theoretische Untersuchungen, daß **RRS einen maßgeblichen Anteil am RING Effekt hat**. Reine Modellansätze, die auf diesen Überlegungen gründen, werden im folgenden Abschnitt kurz zusammengefasst.

Modellierung: Literatur

Wallace (1972) führte als einer der Ersten Strahlungstransportberechnungen unter Berücksichtigung von RRS und Vibrations RAMAN Streuung an H_2 für die Jupitermonde durch. Die sehr vereinfachte Darstellung des Sonnenspektrums kann die Ergebnisse recht stark verfälscht haben.

Eine ausführliche Beschreibung der Modellierung ist Kattawar *et al.* (1981) sowie Humphreys *et al.* (1984) zu entnehmen. Das zugrundeliegende Strahlungstransportmodell basiert auf der Monte-Carlo Methode. Für die Simulation von Bodenbeobachtungen berücksichtigten Kattawar *et al.* neben RRS auch BRIOULLIN Streuung an Luftmolekülen, wobei die Bandbreite dieses Prozesses bei etwa 10^{-3} nm liegt und damit nur sehr schmale FRAUNHOFERlinien auffüllen kann (weitere Hinweise sind dem Abschnitt 3 zu entnehmen). Relativ gute Übereinstimmung der Modellergebnisse (mit Polarisation) mit Experimentaldaten von Barmore (1975) konnten trotz grober Approximationen (genutzt wurde ein Ein-Schichten-Modell mit reiner Stickstoff-Atmosphäre bei Vernachlässigung von Aerosolstreuung) gefunden werden.

Fish & Jones (1995) führten neben den Messungen nach Solomon *et al.* auch Modellrechnungen mit einem Einfachstreumodell durch. Die Beschreibung ihres Modells (Berücksichtigung von Refraktionseffekten für hohe SZA, sowie die Einbeziehung von RAYLEIGH- und Rotations RAMAN Streuung), ebenso wie die Berechnung von RING- Referenzspektren (siehe Abschnitt 8) ist nicht detailliert genug, um Aussagen zuzulassen, inwiefern die relativ „gute“ Übereinstimmung eine Folge der Güte ihrer Modellierung ist. Ihre Aussagen bezüglich der Genauigkeit der Bestimmung der Vertikalsäulen von atmosphärischen Absorbern mit und ohne Berücksichtigung des RING Effektes liegen zwischen 8% und 12% für NO_2 bei üblichen Beobachtungsgeometrien.

Untersuchungen von Joiner *et al.* (1995) stützten sich auf die Modellierung von RRS auf der Basis eines Mehrfachstreumodells (Lösung nach der „Sukzessive Order of Scattering“ Methode) und fanden im Vergleich zu Meßdaten des SSBUV (*Shuttle borne Solar Backscatter Ultraviolet Experiment*) Instrumentes und des CCR (*Cloud-Cover-Radiometer*) gute Übereinstimmung. Weiterhin lieferte BRIOULLIN Streuung in Luft weniger als 0.01% Auffüllung und wurde daher nicht berücksichtigt. Das genutzte Strahlungstransportmodell ist umfangreich, beinhaltet aber aus Gründen der RING Modellierung keine Aerosolstreuung. Es ist ausführlich dokumentiert, so daß ein Teil der Validierung des in dieser Arbeit vorgestellten Modells mit Daten ihres Modells geschieht (siehe Abschnitt 9).

Bussemer (1993) berücksichtigte in Einfachstreurechnungen RRS und fand im Vergleich zu den Messungen von Conde *et al.* (1992) und Harrison & Kendall (1974) gute Übereinstimmung. Die Erweiterung und Optimierung des Modells von Bussemer wurde durch Haug (1996) durchgeführt. Haug untersuchte insbesondere den Beitrag der Vibrations RAMAN Streuung (VRS) zum RING Effekt. Basierend auf den spektroskopischen Daten von Schrötter & Klöckner (1979) modellierte Haug neben den RRS Übergängen auch den ersten (STOKES'schen) Vibrationübergang ($\Delta v=+1$) im Rahmen des Strahlungstransports. Die resultierenden Linien befinden sich für O_2 in einem Abstand zur Anregungslinie von 1555 cm^{-1} und für N_2 von 2332 cm^{-1} . Dieser Abstand ist deutlich zu groß, um die systematische Auffüllung der FRAUNHOFERlinien erklären zu können. Weiterhin macht die Gesamtenergie des VRS Lichts nur etwa

0.1% der gesamten RAYLEIGH Streuung aus (Young, 1982), was wenigstens eine Größenordnung zu klein ist, um den RING Effekt zu erklären. Andererseits ist der Beitrag zum inelastisch-gestreuten Licht zwar klein, aber existent: der Nachweis, daß VRS einen Anteil am RING Effekt hat, ebenso wie die „Spiegelung“ der FRAUNHOFERLINIEN in einigen nm Entfernung durch eben diesen Streuprozess konnte aber von ihm experimentell nicht erbracht werden.

Chance & Spurr (1997) schlugen ein stark simplifiziertes Modell zur Bestimmung eines RING Referenz Spektrum vor. Zu diesem Zweck falteten sie ein hochaufgelöstes Sonnenspektrum mit RRS Querschnitten (Definition, siehe Abschnitt 3) und führten eine Tiefpaßfilterung durch. Ein so definiertes Spektrum kommt ebenfalls in der Validation der im Rahmen dieser Arbeit bestimmten RING Referenz Spektren zum Einsatz.

Potentielle Nutzungsmöglichkeiten: Literatur

Neben den grundlagenorientierten Veröffentlichungen zur Modellierung des RING Effektes bestehen auch eine Reihe von Veröffentlichungen, die die Nutzung der FRAUNHOFERLINIEN-Auffüllung, insbesondere im Bereich der Ableitung von atmosphärischen Parametern, diskutieren.

Die Ableitung von Aerosolparametern aus RRS- Daten ist bereits durch Price (1977) geschehen.

Die Annahme, daß die Stärke der Auffüllung von FRAUNHOFERLINIEN etwa proportional der mittleren Anzahl der Streuprozesse ist und damit Rückschlüsse auf den Luftdruck am oberen Rand einer Wolke zuläßt, wurde bereits durch Brinkmann (1968) und später durch Wallace (1972) vorgeschlagen. Hierbei nutzt man die Tatsache aus, daß im UV Wolken als stark reflektierende Oberfläche modelliert werden können. Der Druck an der Oberfläche ist also über die mittleren Anzahl der Streuprozesse ableitbar. Dieser Modellansatz wurde bereits erfolgreich für das *SBUV (Solar Backscatter Ultraviolet Experiment)* Instrument durch Park *et al.* (1986) spezifiziert und mit Daten des *THIR (Temperature and Humidity Infrared Radiometer)* validiert. Weiterführende Entwicklungen für das *SSBUV* Instrument und die Validation erfolgten dann durch Joiner *et al.* (1995) und Joiner & Bhartia (n.d.).

Spurengasbestimmung und RING Effekt: Literatur

Wird zwecks Bestimmung von Säulendichten der Spurengase das Verhältnis $\ln(I/I_0)$ benötigt, so wird der RING Effekt die ausgewerteten schrägen sowie vertikalen Säulen beeinflusst haben.

Bereits Solomon *et al.* (1987) schlugen vor, die Auffüllung innerhalb der FRAUNHOFERLINIEN zu isolieren, um sie dann ebenso wie Wirkungsquerschnitte der Spurengase an die (differentielle) optische Dicke anzupassen. Die Isolation der Auffüllung gelang ihnen durch den bereits von Noxon & Goody (1965) sowie Clarke & McLean (1975) untersuchten Zusammenhang der Polarisationsverhältnisse inner- und außerhalb der FRAUNHOFERLINIEN, siehe Abschnitt 7.

Anwendung der nach Solomon *et al.* gemessenen sogenannten „RING- Wirkungsquerschnitte“ finden sich in einer Vielzahl von Veröffentlichungen, siehe z.B. Burrows *et al.* (1996); Richter *et al.* (1994); Haug (1996); Burrows *et al.* (1998b).

Haug (1996) nahm Korrekturen von Absorptionsquerschnitten (NO_2) vor, um der Auffüllung der Absorptionslinien Rechnung zu tragen, was in allen Fällen zu einer Überschätzung der schräge Säulendichte geführt hat.

Zusammenfassung

Das Gros der Veröffentlichungen im Bereich des RING Effektes kommt zu ähnlichen Meßergebnissen. Die meßtechnisch- bestimmten Charakteristika des Effektes können durch Modellansätze, insbesondere dem von Joiner *et al.*, sehr gut durch RRS erklärt werden.

Erste Ansätze zur Nutzung der Eigenschaften von Rotations-RAMAN-gestreuter Strahlung in Anwendung auf reale Daten zeigen ebenfalls die Dominanz von RRS.

Trotz der Wichtigkeit von RRS für den RING Effekt bleibt die Möglichkeit eines (wenigstens marginalen) Einflusses anderer Prozesse. Tests von Joiner *et al.* zeigen verschwindend kleine Beiträge durch BRIOULLIN Streuung für Satellitengeometrie. Für Bodenmessungen modellierte Kattawar *et al.* einen kleinen, aber signifikanten Beitrag. Die untersuchte Linie war allerdings synthetisch und relativ schmal. Die Gruppe stellte einige Jahre später Ergebnisse vor (Humphreys *et al.*, 1984), die ohne BRIOULLIN Streuung modelliert wurden und ebenfalls gut mit Meßdaten übereinstimmten.

Die Unsicherheiten der Modellierung von BRIOULLIN Streuung im Rahmen des Strahlungstransport sowie die zu erwartende geringe Auswirkung auf die FRAUNHOFERlinien (in erster Linie gibt es Auswirkungen auf schmale FRAUNHOFERlinien) rechtfertigt die Vernachlässigung des Prozesses in dieser Arbeit. Weitere Prozesse können aufgrund ihrer insignifikanten Effizienz vernachlässigt werden. Aus diesem Grunde wird in dieser Arbeit RRS als einziger Beitrag zum RING Effekt betrachtet. Der Begriff RRS wird daher zum Teil auch synonym für den RING Effekt benutzt.

Kapitel 3

Mikroskopische Größen

Im vorigen Kapitel ist bereits die entscheidende Bedeutung der Rotations RAMAN Streuung (RRS) für den RING Effekt deutlich gemacht worden. In diesem Abschnitt folgt die Darstellung des physikalischen mikroskopischen Modells, mit dem RRS beschrieben werden kann. Die Grundlage der folgenden Diskussion ist die Annahme, daß die inelastische Streuung von Licht an den zweiatomigen Molekülen, Sauerstoff und Stickstoff, den wesentlichen Beitrag zum RING Effekt liefert. Dies begründet sich im großen Anteil dieser Moleküle an der Gesamtheit der (streuenden) Luftmasse (>99%) der Erdatmosphäre. Die Beschreibung der relevanten Größen basiert auf der Annahme, daß monochromatisches unpolarisiertes Licht gemessen bzw. modelliert wird.

Wie bereits in Haug (1996) wird in dieser Arbeit die Terminologie von Young (1982) genutzt. Hierbei unterscheidet man zunächst die verschobene und unverschobene Spektralkomponente des gestreuten Lichts. Anstelle der Bezeichnung RAYLEIGH Linie für die unverschobene Komponente wird der Begriff CABANNES Linie verwendet. Die thermischen Bewegungen der Gasmoleküle führen bei dünnen Gasen zur Verbreiterung der CABANNES Linie. Im Fall von verdichteten Gasen und Flüssigkeiten spaltet sich die Linie aufgrund von Streuprozessen an fortlaufenden Schallwellen in ein Duplett auf. Es verbleibt eine unverschobene Komponente, die durch Streuung an stehenden Schallwellen entsteht. Man spricht bei diesem Prozeß von BRIOULLIN Streuung. Die Verbreiterung und Aufspaltung ist wie bereits erwähnt unter normalen terrestrischen Bedingungen nicht größer als 10^{-3} nm (Kattawar *et al.*, 1981). Aus diesem Grund wird sowohl die Druckverbreiterung als auch die Aufspaltung in das BRIOULLIN Duplett in dieser Arbeit vernachlässigt. Die CABANNES Linie kann somit als Resultat rein elastischer Streuung betrachtet werden.

3.1 Polarisierbarkeit und Dipolmoment

Für die meisten beobachteten Streuprozesse ist der elektrische Dipol die wichtigste Ursache. Selbst wenn ein Molekül kein permanentes Dipolmoment P hat, ist es doch möglich, daß der Gleichgewichtszustand durch Rotation oder/und asymmetrischer Vibration gestört wird. Eine weitere Ursache eines elektrischen Dipolmoments ist die Induktion. Induzierte Dipolmomente sind die Hauptursache von RAYLEIGH- und RA-

MAN Streuung. Die elektrische Feldstärke* \mathbf{E} und die magnetische Feldstärke \mathbf{H} eines harmonisch oszillierenden Dipols im freien Raum für die Polarkoordinaten r, θ, ϕ ist nach z.B. (Long, 1977):

$$\mathbf{E} = \frac{\pi \mathbf{P} \sin \theta \mathbf{j}}{\lambda^2 \epsilon_0 r}, \quad \mathbf{H} = \frac{\pi c \mathbf{P} \sin \theta \mathbf{k}}{r}$$

wobei λ die Wellenlänge, c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, \mathbf{P} das Dipolmoment, ϵ_0 die dielektrische Konstante ist. \mathbf{j} bzw. \mathbf{k} sind die Einheitsvektoren in E -Feldrichtung und H -Feldrichtung. Der Betrag des POYNTING Vektors ($\mathbf{E} \times \mathbf{H}$) entspricht dann der **Irradianz**. Bildet man die Ableitung der Irradianz nach dem Raumwinkel (oder der Fläche), erhält man die Zielgröße, die **Radianz** I .

Die Dipolstreuung beruht auf dem Dipolmoment, welches definiert ist durch:

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}_{ext}.$$

α ist die Polarisierbarkeit (das Deformationsvermögen) des Dipols (Moleküles) und \mathbf{E}_{ext} ist das von außen angelegte elektrische Feld. Die Polarisierbarkeit ist ein Tensor zweiter Stufe[†].

Grundsätzlich beruht RAMAN Streuung auf der **zeitlich veränderlichen** Polarisierbarkeit (dem Deformationsvermögen) des Moleküles gegenüber der auftretenden Lichtwelle. Bei der Rotation des Moleküles (aber natürlich auch bei der Vibration der Kerne gegeneinander) ändert sich bei Anisotropie die Polarisierbarkeit periodisch. Man betrachtet aus der physikalisch-klassischen Sichtweise die RAMAN Streuung auch als die Folge der Modulation des induzierten Dipolmomentes mit der Rotation bzw. Vibration des Moleküles.

Die Vernachlässigbarkeit der Vibrations RAMAN Streuung im Rahmen der Modellierung des RING Effektes ist bereits durch (Haug, 1996; Burrows *et al.*, 1996) gezeigt worden. Die Gründe hierfür liegen in der geringeren Effektivität der Vibrations gegenüber der Rotations RAMAN Streuung sowie der wesentlich größeren Bandbreite. Es werden daher im Folgenden reine Rotationsübergänge untersucht. Für die in Kapitel 4 dargestellte Berechnung der inelastisch gestreuten Strahlung werden die Streuquerschnitte der Sauerstoff- und Stickstoffmoleküle benötigt. In Hinblick auf den Strahlungstransport in der Erdatmosphäre charakterisieren Streuquerschnitt und Phasenfunktion den Streuprozess vollständig. Der für den Strahlungstransport (siehe Kapitel 4) benötigte Streukoeffizient ist dann einfach über das Produkt des im folgenden dargestellten Streuquerschnitts und der Teilchenkonzentration zu gewinnen.

Die in dieser Arbeit benutzten spektroskopischen Parameter für RRS und RAYLEIGH Streuung sind in Anhang B dargestellt.

3.2 RAYLEIGH und RAMAN-Streuung

Die Theorie der RAYLEIGH und RAMAN Streuung ist in verschiedenen Arbeiten, z.B. (Placzek & Teller, 1933; Placzek, 1934; Weber, 1973; Suschtschinskij, 1974; Long,

*Vektoren sind durch Fettdruckbuchstaben gekennzeichnet

[†]Hier und im weiteren können Terme höherer Ordnung, wie die Hyperpolarisierbarkeit, aufgrund der kleinen Feldstärken vernachlässigt werden

1977) bereits erschöpfend dargestellt worden. Es soll daher im folgenden nur eine kurze Beschreibung der für Modellierung im Strahlungstransport relevanten Größen geschehen.

Es besteht ein direkter Zusammenhang von RAYLEIGH- und RAMAN Streuung: während bei der isotropen (bezüglich der Polarisierbarkeit) RAYLEIGH Streuung, die im folgenden auch mit CABANNES Streuung (Young, 1982) bezeichnet wird, die mittlere Polarisierbarkeit α die Moleküleigenschaften des Streuprozesses wiedergibt, ist es im Falle der RRS die Anisotropie der Polarisierbarkeit γ . Die anisotrope, spektral nicht aufgelöste RAYLEIGH-Streustrahlung (Superskript: „ray“) ist die Summe der Radianz der (isotropen) CABANNES-Streuung (Superskript: „cab“) und der der RRS-Linien (Superskript: „rrs“). Die von einem Molekül RAYLEIGH-gestreuete Radianz bei unpolarisierter Irradianz I_0 ist daher bestimmt durch:

$$I^{\text{ray}}(\lambda; \theta) = I^{\text{cab}}(\lambda; \theta) + \sum_{i=1}^L I^{\text{rrs}}(\lambda_i; \theta) =$$

$$ds d\omega I_0 N \left(\frac{\mathcal{P}^{\text{cab}}}{4\pi} \sigma^{\text{cab}}(\lambda) + \frac{\mathcal{P}^{\text{rrs}}}{4\pi} \sum_{i=1}^L \sigma^{\text{rrs}}(\lambda_i) \right),$$

wobei $d\omega$ das Raumwinkelintervall für die einfallende Irradianz ist, λ die Anregungswellenlänge und λ_i die insgesamt L RRS Linienpositionen. N ist die Teilchenkonzentration, ds das Wegintervall und θ der Streuwinkel, \mathcal{P}^{cab} und \mathcal{P}^{rrs} die Phasenfunktionen, und σ^{cab} sowie σ^{rrs} die Streuquerschnitte der CABANNES Streuung und RRS. Die Abbildung 3.1 zeigt einen fiktiven Versuchsaufbau, der den Zusammenhang der drei Streuprozesse illustriert. Entlang der durch den Kegel dargestellten Beobachtungsrichtung wird ausschließlich Streulicht empfangen. Wenn die resultierenden Photonen durch RAYLEIGH Streuung von ihrer ursprünglichen Ausbreitungsrichtung abgebracht (\rightarrow „Streuung im räumlichen Sinne“) wurden, so entstehen neben der ursprünglichen Energie der Photonen weitere Energieniveaus (\rightarrow „Streuung bezüglich der Energie“). Das charakteristische Muster, die sogenannten STOKES- und ANTI-STOKES Linien, dieser Energieniveaus bildet sich um eine kräftige zentrale Linie aus, welche auch CABANNES Linie genannt wird. Ist die spektrale Auflösung des virtuellen Meßgerätes nicht groß genug, um die STOKES- und ANTI-STOKES Linien über die ganze Bandbreite aufzulösen, so ergibt sich die RAYLEIGH-gestreuete Radianz.

Im folgenden werden die Größen σ^{cab} und \mathcal{P}^{cab} sowie σ^{rrs} und \mathcal{P}^{rrs} näher beschrieben und mit den Größen der „klassischen“ anisotropen RAYLEIGH Streuung σ^{ray} und \mathcal{P}^{ray} in Zusammenhang gebracht.

Größen der RAYLEIGH-Streuung

Die Beschreibung der relevanten Größen für die RAYLEIGH-Streuung wird im folgenden auf der Basis von *klassischen* (nicht-quantenmechanischen) Überlegungen durchgeführt, da auch die praktische Umsetzung auf der Basis der klassischen Repräsentation geschieht[‡].

[‡]Tatsächlich kommt die quantenmechanische Behandlung der elastisch gestreuten isotropen Streuung zu gleichen Ergebnissen wie die klassische Behandlung. Nicht so ist dies allerdings im Fall von RRS (Long, 1977).

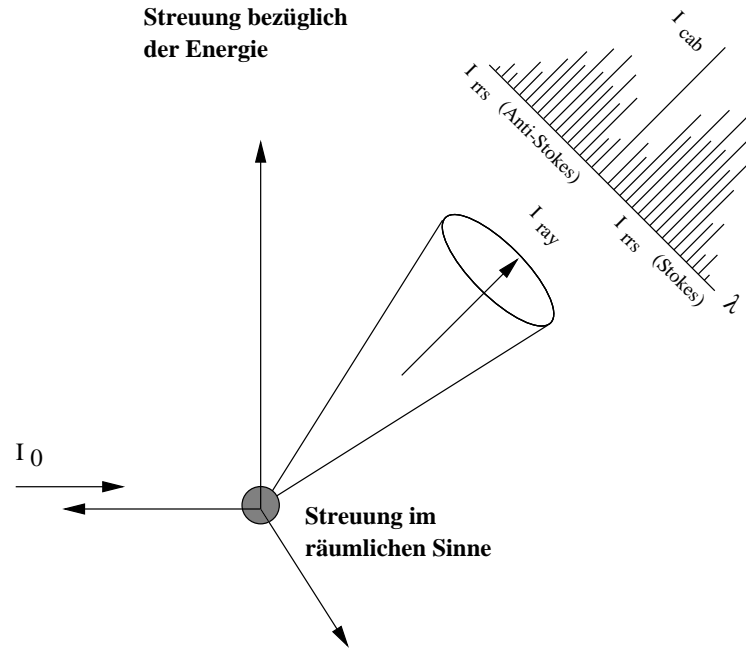


Abbildung 3.1: Illustration des Zusammenhangs von RAYLEIGH- und RAMAN Streuung. Das Verhältnis von CABANNES Linie zu den RRS Linien ist nicht maßstabsgetreu.

CABANNES Streuung (bezüglich der Polarisierbarkeit isotrope RAYLEIGH Streuung): Für die **spektral nicht verschobene** Streustrahlungskomponente ist bei isotroper ($\gamma = 0$) Polarisierbarkeit (der ursprüngliche Ansatz von RAYLEIGH) die Richtungsabhängigkeit gegeben durch die auf 4π normierte Phasenfunktion (Long, 1977):

$$\mathcal{P}^{\text{cab}}(\theta) = \frac{3}{4}(1 + \cos^2 \theta).$$

Die Wellenlängenabhängigkeit wird im (molekularen) Streuquerschnitt

$$\sigma^{\text{cab}}(\lambda) = \frac{128\pi^5}{3\lambda^4} \alpha^2$$

zusammengefaßt. Die makroskopische Größe zur Beschreibung der mittleren Polarisierbarkeit α für Luft ist der Brechungsindex n . Beide sind verknüpft über die sogenannte LORENTZ-LORENZ'sche-Beziehung (in der Näherung für Gase) (Born, 1933):

$$(3.1) \quad \alpha^2 = \frac{(n-1)^2}{4\pi^2 N_0^2}.$$

wobei N_0 die Loschmidtzahl ist. Im folgenden wird allerdings aus Gründen der Übersichtlichkeit auf die Darstellung von α mittels n verzichtet, obwohl diese Schreibweise die in der Literatur gängige ist und auch im Rahmen der Implementierung genutzt wurde.

Anisotrope RAYLEIGH Streuung: Das von RAYLEIGH selbst erweiterte klassische Modell der molekularen Streuung berücksichtigte bereits „nicht-sphärische“ Streuteilchen. Durch die Einbeziehung der nicht-isotropen Polarisierbarkeit hängt die RAYLEIGH Streuung nun von γ ab. Die für die Lichtstreuung in Gasen notwendige räumliche Mittelung der nicht-isotropen Polarisierbarkeit ($\gamma \neq 0$) über alle räumlichen Orientierungen der Streuzentren hatte weiterhin die implizite Einbeziehung der Molekülrotation zur Folge. Die spektrale Auflösung der RRS Linien erfolgt allerdings mit diesem Modell nicht.

Die spektral nicht-aufgelöste Radianz der RAYLEIGH Streuung ist für $\gamma \neq 0$ und unpolarisierte Irradianz unter anderem bestimmt durch die auf 4π normierte Phasenfunktion:

$$(3.2) \quad \mathcal{P}^{\text{ray}}(\theta; \lambda) = \frac{3}{4 + 2\rho(\lambda)} [(1 + \rho(\lambda)) + (1 - \rho(\lambda)) \cos^2(\theta)],$$

wobei ρ die Depolarisation, also die Abweichung von der vollständigen Polarisation von RAYLEIGH-gestreutem Licht bei 90° Streuwinkel angibt (siehe auch Kapitel 7). Sie ist abhängig von α und γ (siehe Anhang B). Der Streuquerschnitt σ^{ray} wird dann:

$$(3.3) \quad \sigma^{\text{ray}}(\lambda) = \frac{128\pi^5}{3\lambda^4} \alpha^2 F_k, \quad F_k = \frac{6 + 3\rho(\lambda)}{6 - 7\rho(\lambda)}.$$

Der Faktor F_k wird in der Literatur häufig als KING Faktor (nach L.V. King (King, 1923)) bezeichnet (siehe Anhang B). Im Rahmen dieser Arbeit kommt den Gleichungen 3.2 und 3.3 besondere Bedeutung bei, da sie in dieser Form auch im STM implementiert sind.

Allgemein besteht die **gesamte** Streustrahlung von räumlich frei orientierbaren Systemen aus zwei Komponenten[§]: einer im räumlichen Sinne isotropen und einer anisotropen Komponente (Long, 1977). Diese sind auf den symmetrischen- bzw. anti-symmetrischen Teil des Polarisierbarkeitstensors zurückzuführen.

Größen der RAMAN-Streuung

Die Intensität einer RRS Linie für einen Übergang zwischen den Rotationsenergieniveaus E_J und $E_{J'}$ hängt für eine Anzahl N streuender Moleküle von der Summe der Besetzungswahrscheinlichkeiten aller Anfangszustände der Rotationsquantenzahl J , den statistischen Gewichtungsfaktoren g_J für die Anfangszustände und der Irradianz I_0 ab. Die in den gesamten Raumwinkel Rotations - RAMAN- gestreute Radianz (Schrötter & Klöckner, 1979) ist:

$$(3.4) \quad I^{\text{rrs}}(\lambda_{J \rightarrow J'}; \theta) = ds d\omega I_0(\lambda) \frac{\mathcal{P}^{\text{rrs}}(\theta)}{4\pi} \sigma^{\text{rrs}}(\lambda_{J \rightarrow J'}) N_J.$$

Für das hier angenommene thermodynamische Gleichgewicht gehorcht die Besetzungswahrscheinlichkeit der BOLTZMANN-Statistik, so daß die Anzahl der Moleküle im Zustand J gegeben ist durch:

[§]Eigentlich sind es drei Komponenten, von denen die dritte durch die räumliche Mittelung verschwindet, siehe Placzek & Teller (1933)

$$N_J = \frac{1}{Z} N g_J (2J + 1) e^{-E(J)/kT}.$$

E_J ist die Energie des Anfangszustandes, k die BOLTZMANN Konstante und T die Temperatur. Z ist die Zustandssumme und wie folgt definiert:

$$Z = \sum_J g_J (2J + 1) e^{-E(J)/kT}.$$

Für den in dieser Arbeit angenommenen starren Rotator ist die Rotationsenergie E als Funktion von J gegeben durch:

$$(3.5) \quad E(J) = hcB_0J(J + 1),$$

wobei h das PLANCK'sche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und B_0 die Rotationskonstante des betrachteten Moleküles im Vibrationsgrundzustand ist. Auf den Streuquerschnitt σ^{rfs} und die Phasenfunktion \mathcal{P}^{rfs} wird im folgenden gesondert eingegangen.

Richtungsabhängigkeit: Die auf 4π normierte Phasenfunktion \mathcal{P}^{rfs} gibt die Richtungsabhängigkeit von RRS (siehe auch Placzek (1934)) an. Für die Einstrahlung von unpolarisiertem Licht ergibt sich:

$$(3.6) \quad \mathcal{P}^{\text{rfs}}(\theta) = \frac{3}{40}(13 + \cos^2 \theta).$$

Streuquerschnitt: σ^{rfs} ist der Streuquerschnitt und kann mit Hilfe der von Placzek begründeten Polarisierbarkeitstheorie[¶] über die Invarianten des Polarisierbarkeitstensors definiert werden. Für die Streuintensität ist das Absolutquadrat der Matrixelemente des Polarisierbarkeitstensors maßgebend. In der Abwesenheit von äußeren Feldern sind für den Zustand J $2J + 1$ Zustände ($M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$) entartet. Daher muß die Summe der Matrixelemente über alle möglichen Zustände der Quantenzahlen M und M' bestimmt und hiernach durch die Entartung des Anfangszustandes ($2J + 1$) dividiert werden. Der Streuquerschnitt ist nach räumlicher Mittelung und Zerlegung der Streustrahlung in sogenannte Spur- und Anisotropiestreuung schließlich (Placzek & Teller, 1933):

$$(3.7) \quad \sigma^{\text{rfs}}(\lambda_{J \rightarrow J'}) = \frac{128\pi^5}{9 \lambda_{J \rightarrow J'}^4} \frac{1}{2J + 1} b_{J \rightarrow J'} \frac{2}{3} \gamma^2.$$

Die Gleichung 3.7 beschreibt die spektrale Abhängigkeit von RRS. Wie schon oben definiert wurde, handelt es sich bei γ um die Anisotropie der Polarisierbarkeit. Die Faktoren $b_{J \rightarrow J'}$ sind abhängig von der Auswahlregel und werden weiter unten definiert.

[¶]Grundvoraussetzungen der Polarisierbarkeitstheorie sind, daß der Elektronengrundzustand nicht entartet ist, sowie der elektronische Zustand bei der Streuung sich nicht ändert.

Die Verschiebungswellenlänge $\lambda_{J \rightarrow J'}$ für den Übergang von J nach J' korrespondiert über die Beziehung $\lambda = hc/E$ mit der Energiedifferenz ΔE zwischen Anfangs- und Endzustand:

$$\lambda_{J \rightarrow J'} = \frac{1}{\frac{1}{\lambda} + \frac{\Delta E_{J \rightarrow J'}}{hc}}.$$

Die Größe der Energiedifferenz und damit der Verschiebungswellenlänge ist bedingt durch die Auswahlregeln.

Auswahlregel: Die Auswahlregel für RRS ist $\Delta J = 0, \pm 2$, wobei $\Delta J = 0$ mit der (starken) spektral unverschobenen CABANNES Linie korrespondiert und $\Delta J = +2$ STOKES-Übergängen, $\Delta J = -2$ ANTI-STOKES-Übergängen entsprechen. Mit Glg. 3.5 und der Auswahlregel ergibt sich für STOKES-Übergänge

$$\Delta E_{J \rightarrow J+2} = -hcB_0(4J + 6),$$

sowie für ANTI-STOKES-Übergänge

$$\Delta E_{J \rightarrow J-2} = hcB_0(4J - 2).$$

Weitere vom Rotationsübergang abhängige Größen sind die Faktoren $b_{J \rightarrow J'}$. Sie entsprechen der Rotationsabhängigkeit der Betragsquadrate der mittleren Matrixelemente des Polarisierbarkeitstensors und werden häufig auch als PLACZEK-TELLER-Koeffizienten bezeichnet. Die Herleitung dieser Faktoren für lineare (aber auch symmetrische Kreisel) Moleküle ist z.B. Placzek & Teller (1933) zu entnehmen und sei hier nur erwähnt:

$$b_{J \rightarrow J+2} = \frac{3(J+1)(J+2)}{2(2J+1)(2J+3)}, \quad b_{J \rightarrow J-2} = \frac{3J(J-1)}{2(2J+1)(2J-1)}.$$

Abbildung 3.2 zeigt exemplarisch RRS Spektren für O_2 und N_2 , wobei die CABANNES Linie nicht dargestellt wurde. Für beide Gase wurden jeweils zwei Wellenlängenbereiche ausgewählt. Hierbei zeigt sich deutlich, daß der Einfluß von RRS zu kürzeren Wellenlängen hin wächst. Der für N_2 charakteristische Intensitätswechsel benachbarter Linien geht auf die statistischen Gewichte g_J zurück. g_J berücksichtigt, daß für die Gesamtwellenfunktion aus Symmetriegründen nur bestimmte Werte des Molekül-Kernspins erlaubt sind. Bei O_2 fehlen für gerade J aus diesem Grund die Linien völlig. Die den Berechnungen zugrundeliegenden Daten sind im Anhang B in Tabelle B.1 zusammengefaßt.

Zusammenfassung

Für die folgende Einbindung in den Strahlungstransport sind alle für die Modellierung von RRS wesentlichen Größen definiert worden, daß heißt: die Phasenfunktion als richtungsbestimmende und der Streuquerschnitt als energiebestimmende Größe. Die enge „Verwandtschaft“ von RAYLEIGH- und RAMAN Streuung spielt in der folgenden Strahlungstransportmodellierung eine wichtige Rolle.

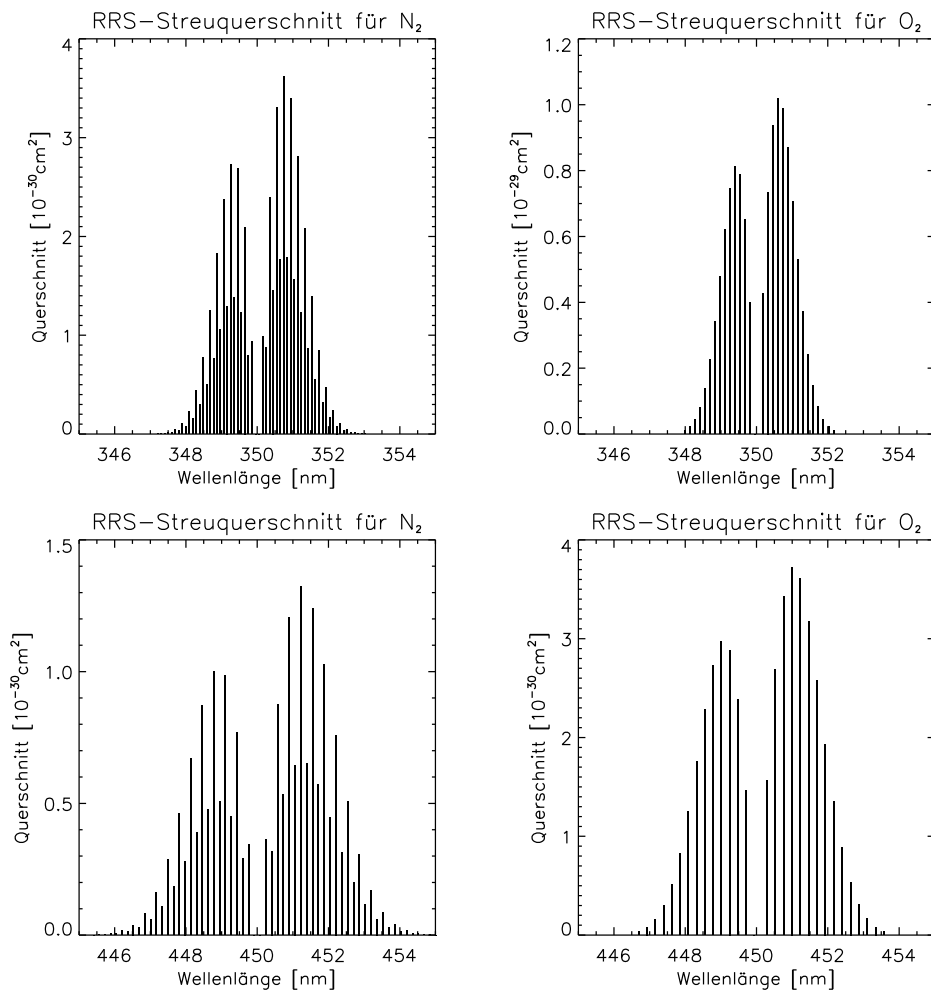


Abbildung 3.2: Exemplarische Darstellung von Rotations- RAMAN Streuquerschnitten für O₂ und N₂ in zwei unterschiedlichen Wellenlängenbereichen für 290 K.

Zusammenfassung von Abschnitt I

In diesem Abschnitt sind im wesentlichen Literaturdaten zusammengestellt worden, die sich mit Messungen und Modellierung des RING Effektes beschäftigten. Zusammenfassungen der Forschungsberichte seit der Entdeckung des Effektes zeigen deutlich, daß nach heutigem Verständnis Rotations RAMAN Streuung (RRS) den Hauptbeitrag zum RING Effekt liefert. Gesicherte Erkenntnisse, daß RRS ausschließlich den RING Effekt erzeugt, gibt es nicht. Dies liegt vor allem daran, daß Rotations RAMAN gestreutes Licht mit einer spektroskopischen Messung nicht ohne weiteres von anderen Streuprozessen oder instrumentellen Einflüssen getrennt werden kann. Trotz Ermangelung gesicherter Erkenntnisse ist im folgenden RRS als alleinige Ursache des RING Effektes angenommen worden.

Im verbleibenden I. Abschnitt wurde das spektroskopische Modell für RRS beschrieben. Hier sind lediglich wohlbekannte Fakten zusammengetragen worden. Allerdings wurde ein besonderes Augenmerk auf die enge Verwandtschaft von RAYLEIGH- und RAMAN Streuung gelegt.

Im folgenden Teil II wird der Strahlungstransport mit RRS beschrieben. Weiterhin wird ein Lösungsansatz der resultierenden Strahlungstransportgleichung vorgestellt. Das Modell wird anschließend validiert.

Teil II

Strahlungstransport

Kapitel 4

Strahlungstransport unter Einbeziehung von RRS

Grundsätzlich beschreibt die Theorie des Strahlungstransports die makroskopische Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung und Materie. Aufgabe ist es die Bilanz der Verluste und Gewinne durch Streuung, Emission und Absorption von Strahlung durch die Materie aufzustellen. Für den UV-VIS Spektralbereich spielt die Emission bis auf wenige Ausnahmen, wie z.B. Dayglow, keine Rolle, daher lassen sich Energiegewinn- und Verlust für diese Arbeit wie folgt spezifizieren: Der **Energiegewinn** entlang einer ausgewählten Blickrichtung innerhalb eines beliebigen Volumens kann nur durch Streuung entstehen. Der **Energieverlust** kann sowohl durch Absorption, also Umwandlung der Strahlungsenergie in eine andere Form, als auch durch Streuung geschehen. Letztere stellt den Verlust durch eine Richtungsänderung der Strahlung vom Beobachter weg dar. Die Strahlungsenergie* ε für ein infinitesimales Wellenlängenintervall $d\lambda$, eine Fläche, da , einen Raumwinkel $d\omega$ und ein Zeitintervall dt hängt mit der sogenannten Radianz I (Strahlungsdichte) wie folgt zusammen:

$$\varepsilon = I da d\lambda d\omega dt.$$

I entspricht einem Proportionalitätsfaktor. Ist er bekannt, so ist auf die Energie, Energiedichte oder den Fluß zurückzuschließen[†]. Zentrale Aufgabe ist es, diese Größe auf der Basis der Energiebilanz mit Hilfe der Strahlungstransportgleichung (STG) zu bestimmen. Die Illustration der Energiebilanz für einen Zylinder zeigt Bild 4.1.

Im folgenden erfolgt die Herleitung der STG unter Berücksichtigung von Rotations RAMAN Streuung (RRS) in der Erdatmosphäre. Grundsätzlich liegt der Modifikation der STG die Aufspaltung der RAYLEIGH gestreuten Lichtenergie in eine spektral verschobene- und eine unverschobene Energiekomponente gemäß der Beschreibung in Abschnitt 3.2 zugrunde. Die spektroskopisch (mikroskopisch) relevanten Annahmen sind in Kapitel 3 dargestellt. Allgemein gehaltene Informationen zur Dispersion der

*Es ist an dieser Stelle üblich auf die explizite Kennzeichnung, daß es sich um eine infinitesimal kleine Größe ($d\varepsilon$) handelt, zu verzichten.

[†]Es ist zu beachten, daß es sich bei oberer Beziehung nicht um eine Definition der Energie handelt. Damit sollte ε auch nicht mit der mikroskopischen Energiegröße des vorherigen Abschnitts verwechselt werden.

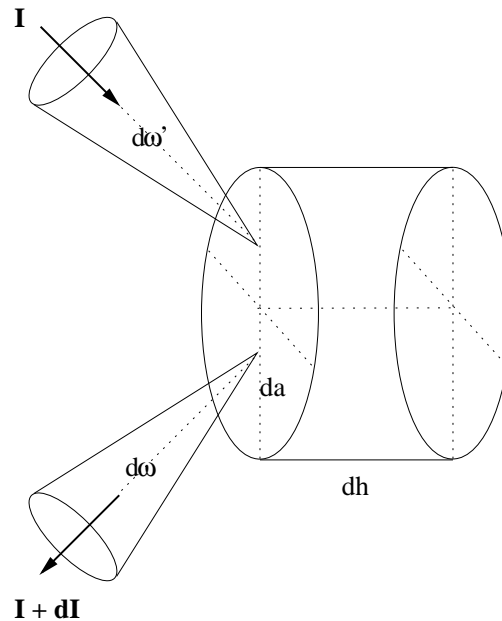


Abbildung 4.1: Illustration des Intensitätsverlust- und Gewinns durch Streuung.

RAYLEIGH Streuung mit einem Ausblick auf den Strahlungstransport sind in Young (1982) zu finden.

In Abschnitt 4.1 wird zunächst die durch RAYLEIGH Streuung geschwächte, in Abschnitt 4.2 die eingebrachte Energie diskutiert. Hiernach wird in Abschnitt 4.3 die Energiebilanz unter Berücksichtigung aller drei Streuprozesse, d.h. RAYLEIGH,- MIE- und RRS, sowie der Absorption aufgestellt. Die so aufgestellte STG erfordert einen **speziellen Lösungsansatz**, der in Abschnitt 5 erörtert wird. Auf Eigenschaften der MIE Streuung kann im Rahmen dieser Arbeit nicht eingegangen werden. Für diesen Themenkreis sei der Leser z.B. auf die Dissertation von Kurosu (1997) verwiesen.

4.1 Energieverlust

Die durchgeführte Untersuchung des Strahlungsfeldes der Erdatmosphäre erfordert die Betrachtung der Strahlungsenergie ε , welche durch ein Flächenelement da in Richtungen innerhalb des Raumwinkelelementes $d\omega$ und des Wellenlängenintervalls $d\lambda$ in der Zeit dt transportiert wird.

Die nach RAYLEIGH Streuung in einem Zylinder der Länge dh und der Grundfläche da in einem Raumwinkel $d\omega$ verbleibende Energie (Superskript „ext“, von Extinktion) in einem Wellenlängenintervall[‡] $d\lambda_k$ und einem Einheitszeitintervall ist beschrieben durch:

$$(4.1) \quad \text{ext} \varepsilon_k^{\text{ray}} = \beta_k^{\text{ray}} dh da I_k d\omega d\lambda_k,$$

[‡]Der Kürze halber wird die Wellenlängenabhängigkeit der Größen durch einen Index ausgedrückt, zum Beispiel: $e_k = e(\lambda_k)$.

wobei β_k^{ray} den RAYLEIGH Streukoeffizienten für die betrachtete Wellenlänge λ_k darstellt. Das Zylindervolumen $dhda$ wird im weiteren mit dV bezeichnet. Auf die explizite Formulierung der Abhängigkeit verschiedener Größen von h wird hier aus Gründen der Übersichtlichkeit zunächst einmal verzichtet.

Die Eigenschaft der RAYLEIGH- gestreuten Strahlung in einen verschobenen und unverschobenen, elastisch gestreuten Anteil zu zerfallen (RRS und CABANNES Streuung, siehe Abschnitt 3), ist in Laborexperimenten zu beobachten, wenn die spektrale Auflösung des Spektrometers ausreichend groß ist[§].

In Gleichung 4.1 geht bereits die Annahme ein, daß zweierlei Prozesse in den Energieverlust durch RAYLEIGH- Streuung eingehen: der Verlust dadurch, daß (a) die Energie aus der untersuchten Richtung herausgestreut wird; (b) die Energie für die Anregungswellenlänge λ_k auf STOKES- und ANTI-STOKES Linien verteilt wird und somit dem untersuchten Wellenlängenintervall $d\lambda_k$ verloren geht. Im Intervall verbleibt lediglich die CABANNES Linie.

Die Aufspaltung von RAYLEIGH- gestreuter Strahlung in Luft in einen Teil (a) und (b) ist, wie bereits in Abschnitt 3 dargestellt, implizit. Die spektrale Abhängigkeit der Verlustenergie, also die RRS Linien, ist nicht relevant, da sie keinen Beitrag innerhalb des relevanten Wellenlängenintervalls $d\lambda_k$ hat.

4.2 Energiegewinn

Die in den Zylinder aus allen Richtungen $d\omega'$ eingebrachte Energie ist im optischen und UV Wellenlängenbereich maßgeblich beeinflusst durch Streuung, da interne Energiequellen nicht vorhanden sind. Bei der Einführung von RRS in die STG kommt zu dem Energiegewinn durch Streuung, die in das untersuchte Volumen gelangt, auch der Teil der Strahlung, der durch Streuung eine Änderung der Wellenlänge erfährt und positiven Beitrag innerhalb des Wellenlängenintervalls $d\lambda_k$ hat.

Unabhängig von der RRS entspricht die RAYLEIGH- gestreute Energie, die in den untersuchten Raumwinkel $d\omega$ fällt, der geschwächten Energie gewichtet mit der Größe $\mathcal{P}^{\text{ray}}(\omega', \omega)d\omega'/4\pi$, wobei \mathcal{P}^{ray} die RAYLEIGH Phasenfunktion ist. Damit ergibt sich die durch Richtungsänderung der Strahlung im untersuchten Volumen gewonnene Energie $\varepsilon_k^{\text{emi}}\varepsilon_k^{\text{ray}}$ aus der Richtung ω' in Richtung ω zu:

$$\varepsilon_k^{\text{emi}}\varepsilon_k^{\text{ray}} = \frac{d\omega'}{4\pi}\beta_k^{\text{ray}}I_k(\omega')\mathcal{P}_k^{\text{ray}}(\omega', \omega)dVd\omega d\lambda_k.$$

Die Integration über alle Raumwinkel ω' im Raumwinkelbereich Ω bestimmt den gesamten Beitrag der durch RAYLEIGH Streuung zu erwarten ist:

$$(4.2) \quad \varepsilon_k^{\text{emi}}\varepsilon_k^{\text{ray}} = \int_{\Omega} \frac{d\omega'}{4\pi}\beta_k^{\text{ray}}I_k(\omega')\mathcal{P}_k^{\text{ray}}(\omega', \omega)dVd\omega d\lambda_k.$$

Im Gegensatz zur vorher besprochenen Schwächung gilt es jetzt, die Zerlegung der RAYLEIGH- gestreuten Energie in elastisch sowie Rotations- RAMAN gestreute vorzunehmen. Es ist für den hier diskutierten Energiegewinn durch „räumliche“ Streuung

[§]Die implizite Einbeziehung von RRS im Originalansatz durch RAYLEIGH wurde ermöglicht durch die räumliche Mittelung der Polarisierbarkeit, welche zu denselben Ergebnissen wie die Einführung rotierender Moleküle führt.

nun zu berücksichtigen, daß die „Wellenlängenstreuung“ durch RRS ihrerseits zu Gewinnen und Verlusten führt:

Gewinn: Dem Energiegewinn durch Umverteilung mittels RRS liegt zugrunde, daß Energie in das untersuchte Intervall $d\lambda_k$ durch STOKES- und ANTI-STOKES- Linien, erregt durch Wellenlängen λ_j , eingetragen wird.

Verlust: Dem Gewinn gegenüber steht der Verlust der Energie durch Energieumverteilung, denn die untersuchte Wellenlänge λ_k repräsentiert ihrerseits eine Anregungswellenlänge für RRS Linien an den Wellenlängen λ_i . Der nach Verlust im Intervall $d\lambda_k$ verbleibende Teil der Energie $\text{emi}_{\varepsilon_k^{\text{el}}}$ wird als rein elastisch- gestreut (CABANNES Streuung, siehe Kapitel 3) betrachtet und ergibt sich gerade als Differenz der „klassisch“ RAYLEIGH- gestreuten Energie und der Summe aller L durch RRS angeregten Energien (STOKES- und ANTI-STOKES). Damit läßt sich die RAYLEIGH- gestreute Energie wie folgt schreiben:

$$\begin{aligned}
 \text{emi}_{\varepsilon_k^{\text{ray}}} &= \text{emi}_{\varepsilon_k^{\text{cab}}} + \text{emi}_{\varepsilon_{j,k}^{\text{rrs}}}, \\
 \text{emi}_{\varepsilon_k^{\text{cab}}} &= + \int_{\Omega} \frac{d\omega'}{4\pi} \beta_k^{\text{ray}} I_k(\omega') \mathcal{P}_k^{\text{ray}}(\omega', \omega) dV d\omega d\lambda_k - \\
 (4.3) \quad & - \int_{\Omega} \frac{d\omega'}{4\pi} \sum_{i=1}^L \beta_{k,i}^{\text{rrs}} I_k(\omega') \mathcal{P}^{\text{rrs}}(\omega', \omega) dV d\omega d\lambda_k, \\
 \text{emi}_{\varepsilon_{j,k}^{\text{rrs}}} &= \int_{\Omega} \frac{d\omega'}{4\pi} \sum_{j=1}^L \beta_{j,k}^{\text{rrs}} I_j(\omega') \mathcal{P}^{\text{rrs}}(\omega', \omega) dV d\omega d\lambda_j.
 \end{aligned}$$

Wobei \mathcal{P}^{rrs} die RRS Phasenfunktion, sowie β^{rrs} , der RRS Streukoeffizienten (siehe Abschnitt 3) ist. Nun werden folgende Abkürzungen eingeführt:

$$\begin{aligned}
 \beta_k^{\text{rrs}} &= \sum_{i=1}^L \beta_{k,i}^{\text{rrs}}, \\
 (4.4) \quad \beta_{j,k}^{\text{rrs}} \otimes I_j &= \sum_{j=1}^L \beta_{j,k}^{\text{rrs}} I_j.
 \end{aligned}$$

Die Reihenfolge der Indizes im Fall der durch RRS emittierten Energie ist wie folgt gewählt worden: **erster Index:** Anregungswellenlänge, **zweiter Index:** angeregte Wellenlänge. Die gesamte durch RAYLEIGH Streuung emittierte Energie ist mit Gleichung

4.3 wie folgt formulierbar:

$$\begin{aligned}
 \text{emi } \varepsilon_k^{\text{ray}} = & \int_{\Omega} \frac{d\omega'}{4\pi} \beta_k^{\text{ray}} I_k(\omega') \mathcal{P}_k^{\text{ray}}(\omega', \omega) dV d\omega d\lambda_k - \\
 (4.5) \quad & - \int_{\Omega} \frac{d\omega'}{4\pi} \beta_k^{\text{rrs}} I_k(\omega') \mathcal{P}^{\text{rrs}}(\omega', \omega) dV d\omega d\lambda_k + \\
 & + \int_{\Omega} \frac{d\omega'}{4\pi} \beta_{j,k}^{\text{rrs}} \otimes I_j(\omega') \mathcal{P}^{\text{rrs}}(\omega', \omega) dV d\omega d\lambda_j.
 \end{aligned}$$

Der Vergleich von Gleichung 4.2 und 4.5 zeigt, daß die Balance der Terme 2 und 3 in Gleichung 4.5 bestimmt, wie stark die emittierte Energie von der "klassisch" RAYLEIGH gestreuten Emissionsenergie abweicht. Diese Balance kann im wesentlichen durch den Radianzunterschied $I_j(\omega') - I_k(\omega')$ gestört werden, nicht aber durch die Wellenlängenabhängigkeit der RRS Querschnitte, die vergleichsweise klein ist.

4.3 Die Energiebilanz

Die Energiedifferenz der in das Volumen einfallenden- und austretenden Strahlungsenergie ist allgemein:

$$(4.6) \quad d\varepsilon = dI da d\omega d\lambda.$$

Die Quellen bzw. Senken der Energie berechnen sich wie oben angegeben durch die Differenz der Energieschwächung- und emission der RAYLEIGH- sowie MIE Streuung $\text{emi } \varepsilon_k^{\text{mie}}$ bzw. $\text{abs } \varepsilon_k^{\text{mie}}$ und der Einführung der Absorption, die nicht durch Streuung hervorgerufen wird:

$$(4.7) \quad d\varepsilon_k = (\text{emi } \varepsilon_k - \text{ext } \varepsilon_k) = dI_k da d\omega d\lambda_k,$$

Wobei:

$$\begin{aligned}
 (4.8) \quad \text{emi } \varepsilon_k &= \text{emi } \varepsilon_k^{\text{ray}} + \text{emi } \varepsilon_k^{\text{mie}} \\
 \text{abs } \varepsilon_k &= \text{abs } \varepsilon + \text{abs } \varepsilon_k^{\text{ray}} + \text{abs } \varepsilon_k^{\text{mie}},
 \end{aligned}$$

wobei $\text{abs } \varepsilon$ gerade die Energieabsorption repräsentiert, die nicht durch Streuung hervorgerufen wird. Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß sich die absorbierte bzw. emittierte Energie durch MIE Streuung entsprechend Gleichung 4.1 und 4.2 ergibt. Zusammen mit den Bilanzgleichungen 4.6, 4.7 und 4.8 ergibt sich mit der (expliziten) Aufführung der Abhängigkeit von h :

$$\begin{aligned}
 (4.9) \quad \frac{dI_k(\varpi)}{dh} = & -e_k(h) I_k(\varpi) + \int_{\Omega} \frac{d\omega'}{4\pi} \beta_k(h) I_k(h; \omega') \tilde{\mathcal{P}}_k(\omega'; \varpi) - \\
 & - \int_{\Omega} \frac{d\omega'}{4\pi} \beta_k^{\text{rrs}}(h) I_k(h; \omega') \mathcal{P}^{\text{rrs}}(\omega', \omega) + \\
 & + \int_{\Omega} \frac{d\omega'}{4\pi} \beta_{j,k}^{\text{rrs}}(h) \otimes I_j(h; \omega') \mathcal{P}^{\text{rrs}}(\omega', \omega)
 \end{aligned}$$

Gleichung 4.9 entspricht der **STG für diffuse Strahlung in einem absorbierenden und streuenden Medium in koordinatenfreier Darstellung unter Vernachlässigung der thermischen Emission**. Weiterhin handelt es sich bei e um den Extinktionskoeffizienten, der definiert ist als Summe des Absorptions- und der Streukoeffizienten, sowie der Abkürzung $\{\varpi\} \equiv \{h, \omega = \mu, \phi\}$, mit μ , dem Cosinus des Zenitwinkels und ϕ , dem Azimutalwinkel. $\tilde{\mathcal{P}}$ ist die gewichtete Phasenfunktion beider *klassischen* Streuprozesse:

$$(4.10) \quad \tilde{\mathcal{P}}_k(\varpi, \omega') = \frac{\beta_k^{\text{ray}}(h)}{\beta_k(h)} \mathcal{P}_k^{\text{ray}}(\omega, \omega') + \frac{\beta_k^{\text{mie}}(h)}{\beta_k(h)} \mathcal{P}_k^{\text{mie}}(\varpi, \omega').$$

Hierbei entspricht \mathcal{P}^{mie} der MIE Phasenfunktion, sowie β^{mie} dem MIE Streukoeffizienten und $\beta = \beta^{\text{mie}} + \beta^{\text{ray}}$, also der Summe aus RAYLEIGH- und MIE Streukoeffizienten. Die STG Gleichung 4.9 gilt es nun zu lösen mit den Nebenbedingungen:

$$(4.11) \quad I_k^-(z_0, \omega) = \pi F_k \delta(\omega - \omega_0), \quad I_k^+(0) = \frac{A}{\pi} \int_{\Omega} d\omega' \mu I_k^-(0, \omega')$$

mit δ der DIRAC'schen Delta-Funktion und I^- beziehungsweise I^+ , der nach unten beziehungsweise nach oben gerichteten Strahlung. Weiterhin ist $\{\omega_0 = \mu_0, \phi_0\}$ mit dem SZA μ_0 , und dem Sonnenazimutalwinkel ϕ_0 . A ist die LAMBERT'sche Bodenalbbedo, z_0 der Oberrand der Atmosphäre und F die solare Irradianz. Es ist leicht zu sehen, daß die modifizierte STG zur Standardgleichung zerfällt (siehe z.B. Chandrasekhar (1960); Sobolev (1975)), wenn RRS in Gleichung 4.9 nicht einbezogen ($\beta^{\text{rrs}} \equiv 0$) wird:

$$\frac{dI_k(\varpi)}{dh} = -e_k(h)I_k(\varpi) + \int_{\Omega} \frac{d\omega'}{4\pi} \beta_k(h) I_k(h; \omega') \tilde{\mathcal{P}}_k(\omega'; \varpi).$$

Zusammenfassung

Die STG für die terrestrische Atmosphäre im UV-VIS und dem nahen IR Spektralbereich ist um RRS erweitert worden. Hierbei ist die bereits in Kapitel 3 eingeführte spektrale Zerlegung der Energie durch RAYLEIGH Streuung für anisotrope Streukörper durchgeführt worden. Die resultierende STG ist für die diffuse Strahlungskomponente in einer streuenden und absorbierenden Atmosphäre ausformuliert worden. Die Gleichung stellt die Grundlage für die in dieser Arbeit bestimmten RING Effekt-Berechnungen dar.

Kapitel 5

Lösung der STG

Die STG, Gleichung 4.9, erfordert neben der Bestimmung der Intensität I für die Wellenlänge λ_k auch jene für alle L Wellenlängen λ_j . Eine Lösung in geschlossener Form existiert nicht, da die Lösungen I für alle Beeinflussungswellenlängen λ_j im Vorfeld nicht bekannt sind*.

Aus diesem Grund folgt die Beschreibung eines iterativen Schemas. Zunächst wird für die STG das Strahlungsfeld in direkte und diffuse Strahlungskomponenten zerlegt. Die STG für das diffuse Strahlungsfeld wird dann zunächst in nullter und dann in erster Näherung gelöst. Die Lösung in zweiter Näherung wird ebenfalls angegeben, obwohl sie in dieser Arbeit nicht zum Tragen kommt.

5.1 Aufspaltung des Strahlungsfeldes

Zwecks Lösung der STG mit den Nebenbedingungen in Gleichung 4.11 wird zunächst die Aufspaltung des Strahlungsfeldes in *direkte* (ungestreuete Strahlung) und *diffuse* (mindestens einmal gestreute Strahlung) Komponente durchgeführt.

$$I^\pm = I_{\text{dir}}^\pm + I_{\text{diff}}^\pm$$

Die direkte nach unten gerichtete Strahlung ist wohlbekannt und ergibt sich aus dem BEER-LAMBERT'schem Gesetz. Sie und die direkte von der Erde reflektierte Komponente sind für den Fall einer plan-parallelen Atmosphäre (keine horizontalen Abhängigkeiten) definiert als:

$$I_{\text{dir},k}^- = F_k e^{-\tau_k/\mu_0} \quad I_{\text{dir},k}^+ = AF_k \mu_0 e^{-\tau_k/\mu_0} e^{-(\tau_{0k}-\tau_k)/\mu},$$

hierbei wurde h (die Zylinderlänge, siehe vorheriger Abschnitt) durch $z\mu^{-1}$ ersetzt. A ist die LAMBERT'sche Bodenbedo (also isotrope Reflektion). Weiterhin ist τ_k die optische Dicke beziehungsweise der gesamten optischen Dicke τ_{0k} :

$$\tau_k(z) = \int_z^{z_0} dz' e(z') \quad \text{und} \quad \tau_{0k} = \tau_k(0).$$

*Hierbei ist erwähnenswert, daß L zusätzliche Gleichungen zur Lösung von Gleichung 4.9 keine Abhilfe schaffen, da jede einzelne Zusatzgleichung wieder die Lösung von L Radianzen $I_j(h;\omega)$, erfordert.

5.2 Die STG für das diffuse Strahlungsfeld

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird im folgenden das Konzept der Quellfunktion eingeführt. Mit ihrer Hilfe läßt sich die STG (Gleichung 4.9) wie folgt zusammengefaßt formulieren:

$$(5.1) \quad \mu \frac{dI_k^{\text{diff}}(\varpi)}{dz} = -e_k(z)I_k^{\text{diff}}(\varpi) + \mathcal{J}_k^{\text{mr}}(\varpi) + \mathcal{Q}_k^{\text{mr}}(\varpi) + \mathcal{J}_k^{\text{rrs}}(\varpi) + \mathcal{Q}_k^{\text{rrs}}(\varpi),$$

wobei hier wie schon im vorhergehenden Abschnitt der Übersichtlichkeit halber die Wellenlänge als Subskript geschrieben worden ist. Die Unterscheidung von nach oben und nach unten gerichteter Strahlung wird hier nicht durchgeführt.

Die Quellfunktion RAYLEIGH- und MIE- gestreuter Strahlung (Superskript: "mr") $\mathcal{J}_k^{\text{mr}} + \mathcal{Q}_k^{\text{mr}}$ ist die Summe der Strahlungsquellen durch Einfachstreuung \mathcal{Q} und Mehrfachstreuung \mathcal{J} . Die Quellen durch RRS sind analog $\mathcal{J}_k^{\text{rrs}} + \mathcal{Q}_k^{\text{rrs}}$. Ausformuliert sind die Quellfunktionen für RAYLEIGH- und MIE gestreute Strahlung:

$$(5.2) \quad \mathcal{Q}_k^{\text{mr}} = \frac{\beta_k}{4} E_{1,k} \tilde{\mathcal{P}}(\omega_0, \varpi) + A\mu_0\beta_k \int_{\Omega} \frac{d\Omega'}{4\pi} \tilde{\mathcal{P}}(\omega', \varpi) E_{2,k}$$

$$\mathcal{J}_k^{\text{mr}} = \int_{\Omega} \frac{d\omega'}{4\pi} \beta_k I_k(\omega') \tilde{\mathcal{P}}(\omega', \varpi),$$

mit den Abkürzungen:

$$E_{1,x}(\omega) = F_x e^{-\tau_x/\mu_0} \quad \text{und} \quad E_{2,x} = F_x e^{-\tau_x/\mu_0} e^{-(\tau_{0x}-\tau_x)/\mu} \quad x \equiv \{i, j, k\}.$$

In die Quellfunktionen für RRS gehen die Skalarprodukte der Strahlung bzw. des solaren Flusses F und der RRS Streukoeffizienten β^{rrs} ein:

$$(5.3) \quad \mathcal{Q}_k^{\text{rrs}} = \left[\frac{\beta_{j,k}^{\text{rrs}}}{4} \otimes E_{1,j} - \frac{\beta_k^{\text{rrs}}}{4} E_{1,k} \right] \mathcal{P}^{\text{rrs}}(\omega_0, \varpi) +$$

$$+ A\mu_0 \int_{\Omega} \frac{d\omega}{4\pi} \left[\beta_{j,k}^{\text{rrs}} \otimes E_{2,j}(\omega') - \beta_k^{\text{rrs}} E_{2,k}(\omega') \right] \mathcal{P}^{\text{rrs}}(\omega', \varpi)$$

$$\mathcal{J}_k^{\text{rrs}} = \int_{\Omega} \frac{d\omega'}{4\pi} \left[\beta_{j,k}^{\text{rrs}} \otimes I_j(\omega') - \beta_k^{\text{rrs}} I_k(\omega') \right] \mathcal{P}^{\text{rrs}}(\omega', \omega).$$

Die Einführung des Operators \mathcal{L}_k und dessen Inversen \mathcal{L}_k^{-1} stellt eine wesentliche Vereinfachung dar. Hierbei ersetzt \mathcal{L}_k die wesentlichen Operatoren der Gleichung 5.1.

$$\mathcal{L}_k \equiv \frac{d}{dz} + e_k(z) - \int_{\Omega} \frac{d\omega'}{4\pi} \beta_k(z) \tilde{\mathcal{P}}(\omega', \varpi).$$

Mit ihm läßt sich die **formale Lösung** von Gleichung 5.1 schreiben als:

$$(5.4) \quad I_k^{\text{diff}} = \mathcal{L}_k^{-1} \{ \mathcal{J}_k^{\text{rrs}} + \mathcal{Q}_k^{\text{mr}} + \mathcal{Q}_k^{\text{rrs}} \}.$$

Der Superskript „diff“ wird von nun an vernachlässigt. Der Term $\mathcal{J}_k^{\text{rrs}}$ ist erst nach Bestimmung aller Lösungen $I_j(\omega')$ bekannt. Die konkrete Lösung I_k ist über ein Iterationsschema zu finden. Beginnend mit der formalen Lösung nullter Ordnung werden die Lösungen bis zur zweiten Ordnung berechnet.

5.3 Physikalische Bedeutung der Strahlungsordnung

Die Abbildung 5.1 veranschaulicht den Begriff der Strahlungsordnung. Für die Illustration ist die Streuung im räumlichen Sinne nicht berücksichtigt worden, sondern ausschließlich die Streuung bezüglich der Wellenlänge. Zunächst wird die Radianz für die untersuchte Wellenlänge λ_k , $I(\lambda_k)$, durch RRS geschwächt. Dies geschieht durch den Verlust der Rotations RAMAN Linien für das Wellenlängenintervall $d\lambda_k$. Die Strahlung nullter und höherer Ordnung berücksichtigt aber auch den Gewinn durch RRS für das Wellenlängenintervall. Dies geschieht durch die Einbeziehung von Anregungswellenlängen λ_j , die mindestens eine Linie induzieren, die in das untersuchte Wellenlängenintervall fällt. Die Verluste für das Wellenlängenintervall $d\lambda_j$ sind nicht explizit dargestellt. Strahlung zweiter Ordnung ist zu berücksichtigen, wenn der Einfluß der Anregungswellenlänge λ_i auf das Wellenlängenintervall $d\lambda_j$ einbezogen wird. Die Verluste für das Wellenlängenintervall $d\lambda_i$ sind nicht dargestellt.

Allgemein ist die Strahlung nullter Ordnung zu interpretieren als Strahlung, die einmal im räumlichen und wellenlängen Sinne gestreut wurde. Die Strahlung erster Ordnung berücksichtigt die Einfachstreuung im wellenlängen Sinne, sowie die Mehrfachstreuung im Raum. Die Strahlung nter Ordnung berücksichtigt die n-fach Streuung im wellenlängen Sinn, sowie Mehrfachstreuung im Raum.

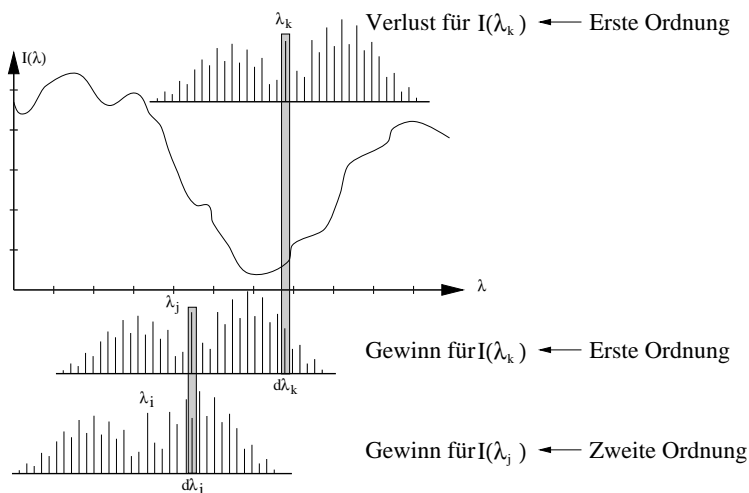


Abbildung 5.1: Illustration der Strahlungsordnung.

5.4 Die formale Lösung nullter Ordnung

Die formale Lösung nullter Ordnung läßt sich durch die Vernachlässigung des Terms $\mathcal{J}_k^{\text{rrs}}$ in Gleichung 5.4 berechnen. Anschaulich kommt dies der Vernachlässigung mehrfach Rotations RAMAN (räumlich-) gestreuter Strahlung gleich. Die Lösung ist demzufolge:

$$I_k^{(0)} = \mathcal{L}_k^{-1} \{ \mathcal{Q}_k^{\text{mr}} + \mathcal{Q}_k^{\text{rrs}} \} = \mathcal{L}_k^{-1} \{ \mathcal{Q}_k^{\text{mr}} \} + \mathcal{L}_k^{-1} \{ \mathcal{Q}_k^{\text{rrs}} \},$$

wobei $\mathcal{L}_k^{-1} \{ \mathcal{Q}_k^{\text{mr}} \}$ die Lösung des Standardproblems, also ohne Berücksichtigung von RRS, ist. Sie wird hier mit I_k^{mr} bezeichnet um auszudrücken, daß nur RAYLEIGH- und MIE Streuung zum Strahlungstransport durch Streuung beigetragen haben. Die Lösung **nullter Ordnung** läßt sich also auch wie folgt formulieren:

$$(5.5) \quad I_k^{(0)} = I_k^{\text{mr}} + I_k^{\text{rrs}}, \quad \text{wobei:} \quad \begin{cases} I_k^{\text{mr}} = \mathcal{L}_k^{-1} \{ \mathcal{Q}_k^{\text{mr}} \} \\ I_k^{\text{rrs}} = \mathcal{L}_k^{-1} \{ \mathcal{Q}_k^{\text{rrs}} \} \end{cases}.$$

Diese Lösung entspricht der Lösung für den Standardfall und einem zusätzlichen Term I_k^{rrs} , der durch Einfachstreuung bezüglich der Wellenlänge von RRS hervorgerufen wurde.

5.5 Die formale Lösung höherer Ordnung

Die Lösung erster Ordnung läßt sich durch Einsetzen des Strahlungsfeldes $I_k^{(0)}$ für alle L Wellenlängen λ_j in $\mathcal{J}_k^{\text{rrs}}$ (Gleichung 5.3) und der folgenden Lösung von Gleichung 5.4 bestimmen. Grundlage für die Berechnung der Lösung erster Ordnung ist somit:

$$(5.6) \quad \mathcal{J}_k^{\text{rrs}} = \int_{\Omega} \frac{d\omega'}{4\pi} \left[\beta_{j,k}^{\text{rrs}} \otimes I_j^{(0)}(\omega') - \beta_k^{\text{rrs}} I_k^{(0)}(\omega') \right] \mathcal{P}^{\text{rrs}}(\omega', \omega).$$

Der hier vorgestellte Lösungsansatz vernachlässigt aufgrund der signifikant kleineren Werte solche Produkte, die quadratisch bezüglich der RRS Streukoeffizienten β^{rrs} sind. In linearer Näherung ergibt sich mit Gleichung 5.6, 5.5 und 5.4 die **Lösung erster Ordnung**:

$$(5.7) \quad I_k^{(1)} = I_k^{(0)} + \mathcal{L}_k^{-1} \left\{ \int_{\Omega} \frac{d\omega'}{4\pi} \left[\beta_{j,k}^{\text{rrs}} \otimes I_j^{\text{mr}}(\omega') - \beta_k^{\text{rrs}} I_k^{\text{mr}}(\omega') \right] \mathcal{P}^{\text{rrs}}(\omega', \omega) \right\}.$$

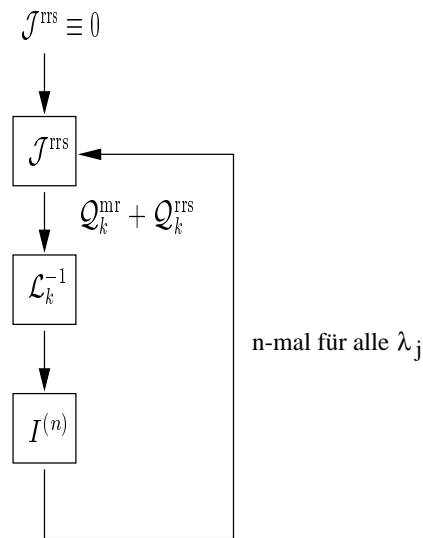
Die Lösung zweiter Ordnung wird bestimmt durch das Einsetzen der Lösung erster Ordnung in quadratischer Näherung in 5.6 anstelle von $I^{(0)}$. Es ergeben sich daher zusätzlich L Wellenlängen für jede der bereits durch RRS induzierten Wellenlängen. Folglich ist das Strahlungsfeld bereits für L^2 Wellenlängen zu bestimmen. Der Vollständigkeit halber ist hier die Lösung in **zweiter Ordnung** angegeben, wobei analog zur Strahlung erster Ordnung alle kubischen Terme hinsichtlich des RRS

Streukoeffizienten vernachlässigt wurden. Nach Berechnung ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 I_k^{(2)} = & I_k^{(1)} + \\
 & + \mathcal{L}_k^{-1} \left\{ \int_{\Omega} \frac{d\omega'}{4\pi} \left[\beta_{j,k}^{\text{rrs}} \otimes I_j^{\text{rrs}}(\omega') - \beta_k^{\text{rrs}} I_k^{\text{rrs}}(\omega') \right] \mathcal{P}^{\text{rrs}}(\omega', \omega) \right\} + \\
 & + \mathcal{L}_k^{-1} \left\{ \int_{\Omega} \frac{d\omega'}{4\pi} \left[\beta_{j,k}^{\text{rrs}} \otimes \mathcal{L}_j^{-1} \left\{ \int_{\Omega} \frac{d\omega'}{4\pi} \beta_{i,j}^{\text{rrs}} \otimes I_i^{\text{mr}}(\omega') \mathcal{P}^{\text{rrs}}(\omega', \omega) \right\} - \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. - \beta_k^{\text{rrs}} \mathcal{L}_k^{-1} \left\{ \int_{\Omega} \frac{d\omega'}{4\pi} \beta_{j,k}^{\text{rrs}} \otimes I_j^{\text{mr}}(\omega') \mathcal{P}^{\text{rrs}}(\omega', \omega) \right\} \mathcal{P}^{\text{rrs}}(\omega', \omega) \right] \right. \\
 & \quad \left. \mathcal{P}^{\text{rrs}}(\omega', \omega) \right\} \\
 & + \mathcal{L}_k^{-1} \left\{ \int_{\Omega} \frac{d\omega'}{4\pi} \left[\beta_{j,k}^{\text{rrs}} \otimes \mathcal{L}_j^{-1} \left\{ \int_{\Omega} \frac{d\omega'}{4\pi} \beta_j^{\text{rrs}} I_j^{\text{mr}}(\omega') \mathcal{P}^{\text{rrs}}(\omega', \omega) \right\} + \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. + \beta_k^{\text{rrs}} \mathcal{L}_k^{-1} \left\{ \int_{\Omega} \frac{d\omega'}{4\pi} \beta_k^{\text{rrs}} I_k^{\text{mr}}(\omega') \mathcal{P}^{\text{rrs}}(\omega', \omega) \right\} \mathcal{P}^{\text{rrs}}(\omega', \omega) \right] \right. \\
 & \quad \left. \mathcal{P}^{\text{rrs}}(\omega', \omega) \right\}.
 \end{aligned}$$

Das Resultat enthält zusätzlich zu der bisherigen Lösung $I_k^{(1)}$ weitere Terme, die quadratisch bezüglich des RRS Streukoeffizienten sind. Solche Terme sind signifikant kleiner als lineare Terme (also der Lösung erster Ordnung). Aus diesem Grunde ist auf die Implementierung der Lösung zweiter Ordnung sowie eine verallgemeinerten Berechnungsvorschrift für die Strahlung **n-ter Ordnung** verzichtet worden.

In dieser Arbeit ist ausschließlich die Strahlung erster Ordnung bestimmt worden. Obwohl die Bestimmung von Termen höherer Ordnung kein prinzipielles Problem darstellt, ist auf die Bestimmung verzichtet worden, da nur RAYLEIGH- und MIE Streuung einen signifikanten Beitrag zum mehrfachgestreuten Strahlungsfeld liefern. Weiterhin stellt bereits die praktische Umsetzung der Gleichung für die Lösung erster Ordnung besonders hohe Ansprüche an die Rechenleistung, da die Lösung der STG, also das komplette Strahlungsfeld (I für alle Höhen und Raumwinkel), für alle L (typischerweise 75: Vergleiche mit Abschnitt 9 und Anhang B) Wellenlängen zu bestimmen ist. Die nebenstehende Abbildung zeigt das Iterationsschema im Überblick.



Zusammenfassung

In diesem Abschnitt ist die **formale Lösung** der STG unter Berücksichtigung der Aufspaltung der RAYLEIGH gestreuten Energie auf der Basis einer iterativen Prozedur durchgeführt worden. Für diese Arbeit ist die Lösung erster Ordnung von Bedeutung.

Diese Lösung ist in Hinblick auf die Realisierung in einem Algorithmus überaus rechenzeitintensiv. So ist die Lösung der Standardaufgabe, also die Bestimmung des Strahlungsfeldes für die RAYLEIGH- und MIE Streuung, entsprechend der Anzahl der berücksichtigten Rotationslinien zu berechnen. Dies bedeutet für die Rechnungen in dieser Arbeit, die L -malige Lösung ($L=75$ Anregungswellenlängen λ_j , vergleiche mit Abschnitt 4) der Standardaufgabe, um die Lösung für die aktuelle Wellenlänge λ_k zu finden.

Die formale Lösung der modifizierten STG zweiter Ordnung ist ebenfalls dargestellt worden. Sie beinhaltet bereits quadratische Terme in Hinblick auf den RRS Koeffizienten. Beiträge durch Strahlung zweiter Ordnung dürfen aufgrund ihrer Größe verglichen mit linearen Termen vernachlässigt werden.

Kapitel 6

Das Strahlungstransportmodell

In diesem Abschnitt wird das Strahlungstransportmodell STM zur Bestimmung der Lösung der durch Einbeziehung von RRS modifizierten STG, dargestellt. Die modifizierte STG ist prinzipiell an kein spezielles Lösungsschema gebunden. In dieser Arbeit wurde die modifizierte STG mit Hilfe des STM `gometran` gelöst. Das STM wurde am *ife/iup* der Universität Bremen entwickelt und ermöglicht die Bestimmung der Radianz für definierte atmosphärische Zustände und eine vorgegebene Geometrie.

Die hohe Genauigkeit sowie die Vielzahl der berücksichtigten physikalischen Prozesse bei großer Rechengeschwindigkeit stellen besondere Stärken des Modells dar. Die ursprüngliche Motivation, die zur Entwicklung des STM `gometran` geführt hat, war die Entwicklung eines Instrumentes zur (Echtzeit-) Auswertung von satelliten- und bodengestützten Meßdaten. Hierbei spielt das STM die Rolle des Vorwärtsmodells. Für die Bestimmung eines atmosphärischen Parameters aus den Meßdaten ist nicht nur die Kenntnis des Strahlungsfeldes am Instrument, sondern auch die Sensitivität des Strahlungsfeldes bezüglich des Parameters wichtig. Letzteres ist durch die Gewichtsfunktionen formalisiert und wird von `gometran` durch eine von V. Rozanov (Rozanov *et al.*, 1996) neuentwickelte Methode schnell und gleichzeitig mit der Bestimmung des Strahlungsfeldes berechnet.

Im folgenden erfolgt eine Beschreibung der Funktionsweise des Modells sowie eine zusammenfassende Darstellung aller berücksichtigten physikalischen Prozesse (vergleiche auch mit Kurosu (1997); Richter (1997a)).

6.1 Grundlagen von `gometran`

Wie bereits im Abschnitt 5 dargestellt erfordert die Lösung der hier modifizierten STG, Gleichung 5.7, ein Iterationsschema, welches in guter Näherung bereits nach dem ersten Schritt abgebrochen werden kann. Zur Bestimmung der (numerischen) Lösung der STG erster Ordnung ist hierbei entsprechend der Anzahl der berücksichtigten Rotationslinien die Standardaufgabe wiederholt zu lösen. Gerade die wiederholte Bestimmung der Standardaufgabe stellt den rechenzeitintensivsten Schritt dar und erfordert einen schnellen Algorithmus. Es wurde unter anderem deswegen das STM `gometran` basierend auf der Methode der **finiten Differenzen** (Barkstrom, 1976; Rozanov *et al.*, 1996) ausgewählt. Das Modell ist gründlich validiert worden

(Rožanov *et al.*, 1997) und Dank seiner Modularität gut geeignet, die entsprechenden zusätzlichen Terme der STG, die durch RRS „erzeugt“ werden, aufzunehmen.

Die numerische Lösung des STG einschließlich RRS ist bestimmt durch im wesentlichen fünf Schritte (siehe Anhang E für Details):

- [S-1] **Die Modellatmosphäre** wird in vertikal- und horizontal homogene Schichten zerlegt. Die direkte und einfachgestreute (nicht vom Erdboden reflektierte) Komponente wird gesondert behandelt (siehe unten: „*Pseudo-sphärische Approximation und Refraktion*“)
- [S-2] **Radianzen und Phasenfunktionen** werden in FOURIER-LEGENDRE Reihen zerlegt, um die Separation der Winkelvariablen μ und ϕ zu ermöglichen.
- [S-3] **Radianzen** werden durch symmetrische und antisymmetrische Summen ersetzt.
- [S-4] **Differentiale** werden durch finite Differenzen ersetzt.
- [S-5] **Summen** über Quadraturpunkte ersetzen Integrale.

Die Lösung der STG erfolgt hiernach durch Lösung eines linearen Gleichungssystems.

6.2 Charakteristika von gometran

Generell bestimmt gometran das **diffuse** Strahlungsfeld, also für alle Höhenschichten sowie Raumwinkel. Für eine ausgewählte Geometrie wird die direkte Strahlung zur diffusen addiert. Licht, welches am Oberrand der Atmosphäre eindringt, kann gemäß der formalen Lösung der STG (beliebiger Ordnung) durch Absorption und Streuung aus der Blickrichtung des fiktiven Beobachters entfernt werden. Quellen der Strahlung entlang der Blickrichtung stellen wiederum Einfach- und Mehrfachstreuung bzw. LAMBERT'sche Bodenreflektion dar.

Die wesentlichen Charakteristika von gometran sind im Einzelnen aufgelistet.

Polarisation: Die Polarisation des Lichts wird nicht berücksichtigt. Das heißt, daß nicht die vier Einzelkomponenten des STOKES-Vektors für jeden Streuprozess berücksichtigt werden, sondern nur das arithmetische Mittel der (inkohärenten) Intensitäten der beiden Schwingungsebenen. Der Grund für diese Beschränkung ist in erster Linie durch die Vervielfachung der Rechenzeit bei Berücksichtigung des STOKES-Vektors und der mit dem Streuprozess verbundenen MULLER Matrix gegeben. Durch die Annahme des rein unpolarisierten Strahlungstransports induzierte Fehler sind für einen relativ großen Wellenlängenbereich durch Haan *et al.* (1987) untersucht worden. Sie ermittelten keine nennenswerten Differenzen unterhalb von 290 nm und oberhalb von 350 nm. In den HARTLEY–HUGGINS Banden betragen die Differenzen allerdings bis zu 5%. Für diese Arbeit spielen diese Differenzen keine Rolle, da sie spektral breitbandig sind und somit in den folgenden Untersuchungen durch ein Polynom kompensiert werden.

Weiterhin wird die Depolarisation der RAYLEIGH Streuung durch die Anisotropie der Polarisierbarkeit der streuenden Moleküle (siehe Abschnitt 3 und Anhang B) berücksichtigt. Sie gibt die zusätzliche Intensität gegenüber isotroper Streuung an.

Pseudo-sphärische Approximation und Refraktion: In nicht-brechenden planparallelen Atmosphären legen alle direkten Sonnenstrahlen die gleiche Strecke zurück. Sie sind für diesen Fall nicht unterscheidbar. Für große Sonnenzenitwinkel ($> 70 - 75^\circ$, vergleiche z.B. mit Eichmann (1995)) muß allerdings die Krümmung der Erdatmosphäre in die Berechnungen der Radianz eingehen. Die lokalen Zenitwinkel hängen nun vom Ort des einfallenden Lichts ab. In einer realen Atmosphäre muß weiterhin bei ausreichend großen Sonnenzenitwinkel die Refraktion durch Dichteunterschiede der einzelnen Höhenschichten berücksichtigt werden. Sowohl die Sphärizität der Atmosphäre als auch die Refraktion werden für die einfachgestreute Strahlungskomponente, die nicht am Boden reflektiert wurde, einbezogen. Da die Berücksichtigung beider Probleme aus Rechenzeitgründen nicht für das gesamte Strahlungsfeld (also auch für die Mehrfachstreuung sowie die vom Boden reflektierte Komponente) durchgeführt wurde, nennt man den Ansatz auch pseudo-sphärische Approximation mit Refraktion. Hinreichend große Genauigkeit hat dieses Verfahren bis zu Sonnenzenitwinkeln von etwa $< 92^\circ$.

Gasabsorption: Die Absorption elektromagnetischer Strahlung ist über den Absorptionskoeffizienten, bzw. Querschnitt eine zum Teil wesentliche Einflußgröße im Strahlungstransport auf die zu ermittelnde Radianz. Die Absorptionsquerschnitte vieler Gase im *GOME* Wellenlängenbereich haben charakteristische Spektralstrukturen, welche vergleichbar mit der spektralen Auflösung des Instrumentes sind. Die Absorptionskoeffizienten bzw. Absorptionsquerschnitte werden daher zur Identifikation und Bestimmung der atmosphärischen Gehalte (Gesamtgehalt, aber auch Vertikalprofile) der Absorber herangezogen.

Es werden zwei verschiedene Typen von Absorptionsspektren (die Dispersion des Absorptionsquerschnittes) unterschieden: (i) die kontinuierlichen Spektren und (ii) die Linienspektren. Erstere enthalten eine Vielzahl an Übergängen, die spektral nicht mehr auflösbar sind. Ihre Absorption kann zwar stark sein, die wellenlängenabhängigkeit der Absorption innerhalb der instrumentellen Auflösung ist allerdings klein bis moderat. Anders ist dies hingegen bei Linienabsorbern. Hier ändert sich der Absorptionsquerschnitt um zum Teil mehrere Größenordnungen in Spektralintervallen, die meist deutlich kleiner sind als die spektrale Auflösung der Meßinstrumente. Linienabsorptionsspektren sind zum Beispiel für O_2 und H_2O relevant und hängen häufig auch stark von Druck und Temperatur ab (Buchwitz, 1998). In dieser Arbeit sind Wellenlängenbereiche untersucht worden, in denen ausschließlich Absorption des Typs (i) vorgelegen hat. Ferner wurden unter anderem auch solche Wellenlängenbereiche untersucht, in denen die Absorptionsspektren zum Teil ausgeprägte Temperaturabhängigkeit aufweisen. Dies ist insbesondere für Ozon in den HARTLEY-HUGGINS Banden, aber auch für NO_2 im sichtbaren Wellenlängenbereich der Fall. In *gometran* wird diese Abhängigkeit über Interpolation auf die Temperatur der aktuellen Höhenschicht berücksichtigt. Die Interpolation ist erforderlich, da die Spektren üblicherweise für ausgewählte (realistische) Temperaturen bestimmt wurden.

In dieser Arbeit ist vorzugsweise mit dem Sonnenspektrum des *GOME* gearbeitet worden. Aus diesem Grund ist es vorteilhaft, veröffentlichte Absorptionsspektren, die ebenfalls mit dem *GOME-FM* (*GOME Flight Model*, das *GOME* Flugmodell) Instrument gemessen wurden, zu benutzen, da die Spektren ähnlichen (idealerweise,

aber nicht notwendigerweise gleichen) instrumentellen Einflüssen unterliegen. Hierzu gehört neben der spektralen Auflösung und Abtastung auch die Sensitivität des Instrumentes bezüglich der Polarisation, Temperatur, etc.

Klimatologie: Für die Bestimmung von Absorptions- und Streukoeffizienten aus den Querschnitten werden neben den Höhenprofilen für Druck und Temperatur auch die Mischungsverhältnisse für die jeweiligen Absorber benötigt. Die zonal bestimmten Monatsmittelwerte sowie mittlere Werte für Aerosolstreu- und Absorptionsparameter bezeichnet man auch als *Klimatologie*. Soweit nicht anders beschrieben sind hier die Daten eines chemischen zweidimensionalen Atmosphärenmodells (Brühl & Crutzen, 1992) des Max-Planck-Instituts für Chemie (MPI) zum Einsatz gekommen. Derzeit sind folgende Absorberprofile in *gomtran* implementiert: BrO, ClO, HCHO, SO₂, NO₂, NO₃, OClO, O₃, O₄. Aerosolspezifische Parameter sind durch die Aerosolklimatologie des Strahlungstransportmodells LOWTRANVII (Kneizys *et al.*, 1986) berücksichtigt worden. In dieser Arbeit sind in erster Linie feste Parameter zur Anwendung gekommen: Ein maritimes Aerosol, mit einer Sichtweite von 23 km in der Grenzschicht und 50 km in der freien Troposphäre. Eine deutlich flexiblere Aerosolparameterisierung wurde durch Hoogen (1995) spezifisch für den *GOME* Wellenlängenbereich entwickelt. Die resultierende Datenbasis war für die verwendete *gomtran* Version nicht verfügbar und wurde daher nicht berücksichtigt.

Aerosolstreuung - Phasenfunktion: Wie bereits oben erklärt sind die Streu- und Absorptionseigenschaften der Aerosole durch die *Klimatologie* bestimmt. Zur vollständigen Beschreibung fehlt die Winkelabhängigkeit der MIE gestreuten Strahlung (in Abschnitt 3 sind die Winkelabhängigkeit sowie der Streuquerschnitt für die beiden anderen in *gomtran* berücksichtigten Streuprozesse, RAYLEIGH Streuung und RRS, beschrieben). Sie wird durch die Phasenfunktion beschrieben. Die Phasenfunktion der MIE Streuung hat keine einfache analytische Form wie etwa RAYLEIGH oder RAMAN Streuung. Als Approximation für Streuprozesse mit starker räumlicher Vorwärtskomponente, wie die MIE Streuung wurde die häufig verwendete HENYEU–GREENSTEIN Phasenfunktion benutzt. Mittels eines Anisotropiefaktors g läßt sich die Stärke der Vorwärtsstreuung parametrisieren. Die HENYEU–GREENSTEIN Phasenfunktion hat folgende Bauform (weitere Information in Abschnitt 9):

$$(6.1) \quad \mathcal{P}^{\text{hg}}(\theta) = \frac{1 - g^2}{(1 + g^2 - 2g \cos \theta)^{3/2}}.$$

Im Prinzip ist es möglich, die exakte MIE Phasenfunktion anstelle der Approximation zu nutzen (Kurosu, 1997), allerdings ist aufgrund ihrer großen angularen Variabilität die Einbeziehung einer großen Anzahl von Stützstellen für die Quadratur nötig (siehe Abschnitt E). Dies führt wiederum zu einer signifikanten Zunahme der Rechenzeit.

Zusammenfassung

Das STM *gomtran* ist vorgestellt worden. Da es sich bei *gomtran* um ein wissenschaftliches Entwicklungswerkzeug handelt, sind verschiedene Ausbaustufen des

Modells in Arbeit oder geplant. Hierbei sei z.B. die Erweiterung der Geometrie auf *Limb*-Beobachtungen (eine Beobachtungsgeometrie, die den Rand der Erdatmosphäre in der Höhe abtastet) oder der Einbeziehung von Wolken (*M. Buchwitz, 1998, pers"onliche Mitteilung*) erwähnt.

Kapitel 7

Messung von RING Referenz Spektren

Solomon *et al.* (1987) beschrieben eine bis heute verbreitete Methode zur Messung von RING Referenz Spektren (häufig auch kurz mit „RING Spektren“ bezeichnet). Sie stellen die Grundlage für die Berücksichtigung der spektralen Signatur des RING Effektes in der Spurengasauswertung dar (siehe z.B. Anhang D).

Ihre Methode **basiert auf polarimetrischen Annahmen** und setzt voraus, daß die Auffüllung durch RRS verursacht wird. Grundlage für die polarimetrischen Annahmen stellten die atmosphärischen Streulichtmessungen von Noxon & Goody (1965) und Clarke & McLean (1975) dar, die zeigen konnten, daß in den Zentren der FRAUNHOFERlinien die Depolarisation sehr groß war (Vergleiche auch mit Kapitel 2.2). Im folgenden soll die Herleitung und Diskussion des Ansatzes nach Solomon *et al.* (1987) erfolgen.

Das Ziel der folgenden Untersuchung ist es, eine Verständnisgrundlage zu schaffen, die einen Vergleich von RING- Meßdaten und simulierten Spektren (bzw. mittels anderer Messtrategie gewonnener RING Referenz Spektren) erlaubt. Es soll daher aufgezeigt werden, unter welchen Bedingungen der Ansatz nach Solomon *et al.* funktioniert und wie die Ergebnisse in Hinblick auf einen Vergleich mit Modellergebnissen zu beurteilen sind.

7.1 Der Ansatz nach Solomon *et al.*

Die Standardformulierung des Ansatzes

Die Grundlage des Messansatzes nach Solomon *et al.* ist die Annahme eines Polarisationsverhältnisses, das additiv aus einem polarisierten und unpolarisierten Anteil besteht. Der polarisierte Teil wird auf RAYLEIGH Streuung, der unpolarisierte auf RRS zurückgeführt. Besonders in Hinblick auf die Diskussion in Kapitel 4 ist dieser Ansatz in verschiedener Hinsicht ungenau: (a) Die RAYLEIGH- gestreute Intensität beinhaltet bereits die Rotations RAMAN- gestreute Intensität. Eine additive Verknüpfung der elastischen Komponente der RAYLEIGH Streuung und RRS wäre somit korrekt. (b) RRS ist nicht vollständig unpolarisiert. (c) Neben der Vernachlässigung von MIE Streuung

basiert der Ansatz auf der Entkopplung der Streuprozesse, also der additiven Verknüpfung der Strahlung für RAYLEIGH, MIE- und RRS. Dies ist nur möglich, wenn **Einfachstreuung** vorliegt, eine Annahme die im sichtbaren Wellenlängenbereich kaum- bzw. gar nicht gültig ist.

Die zu messende Zielgröße, das RING Referenz Spektrum, basiert nach Solomon *et al.* auf der Annahme, daß sich das zu messende Polarisationsverhältnis $R = I_{\parallel}/I_{\perp}$ wie folgt ergibt:

$$(7.1) \quad R \equiv \frac{\sigma_{\parallel}^{\text{ray}} + \sigma^{\text{rrs}}}{\sigma_{\perp}^{\text{ray}} + \sigma^{\text{rrs}}},$$

$$\sigma_{\perp}^{\text{ray}} = C_1 \sigma^{\text{ray}} \quad \sigma_{\parallel}^{\text{ray}} = C_1 C_2 \sigma^{\text{ray}} \cos^2 \theta.$$

$\sigma_{(\parallel, \perp)}^{\text{ray}}$ bezeichnet die mit den Streuquerschnitten σ^{ray} , also der von Polarisation und Streuwinkel θ unabhängigen Größe, gewichteten Phasenfunktionen der RAYLEIGH Streuung für die parallel („ \parallel “) bzw. vertikal („ \perp “) polarisierte **Strahlungskomponente**. C_1 und C_2 sind laut Solomon *et al.* 0.7629 bzw. 0.9324. In sie gehen aufgrund falscher Annahmen bezüglich des Wellenbereichs zu groß gewählte Depolarisationswerte der RAYLEIGH Phasenfunktion ein*. Der RRS Querschnitt σ^{rrs} ist wegen der Annahme der vollständigen Depolarisation nicht mit einem Subskript versehen worden.

Die Gleichungen 7.1 sind in dieser Schreibweise nicht korrekt, da bei der Bestimmung des Polarisationsverhältnisses **Intensitäten** und nicht (gewichtete) **Streuquerschnitte** ins Verhältnis gesetzt werden.

Das Verhältnis von Rotations-RAMAN- zu RAYLEIGH Streuquerschnitt kompensiert spektrale Strukturen des RING Effekts bei Spurengasauswertungen und wird daher häufig als RING Referenz Spektrum bezeichnet. Solomon *et al.* berechnen es aus den Gleichungen 7.1:

$$(7.2) \quad r = \frac{\sigma^{\text{rrs}}}{\sigma_{\perp}^{\text{ray}}} = \frac{C_1(R - C_2 \cos^2 \theta)}{1 - R}.$$

Das so bestimmte RING Referenz Spektrum wird also für unterschiedliche Streuwinkel entsprechend skaliert und ist daher für verschiedene Sonnenstände bestimmbar.

Für $\theta = 90^\circ$ Streuwinkel (in diesem Fall der Sonnenzenitwinkel) ergibt sich das Verhältnis von Rotations-RAMAN- zu RAYLEIGH- Streuquerschnitt, zu:

$$(7.3) \quad r \Big|_{\theta=90^\circ} = \frac{\sigma^{\text{rrs}}}{\sigma_{\perp}^{\text{ray}}} = \frac{C_1 R}{1 - R}.$$

Wobei σ^{rrs} wegen der Annahme der vollständigen Depolarisation nicht mit einem Subskript versehen wurde. Da r in der DOAS Auswertung als skalierbares Referenzspektrum eingeht, ist ein Faktor wie C_1 nicht von Bedeutung.

*Die scheinbar willkürliche Größe der Konstanten rührt von der Definition der Phasenfunktion nach Penndorf (1957). Hinter dem Faktor 0.7629 verbirgt sich die Phasenfunktion für die vertikal polarisierte Komponente der klassischen RAYLEIGH Streuung in der Form: $\mathcal{P}(\theta) = \frac{3}{4+2\rho} [(1+\rho) + (1-\rho) \cos^2 \theta]$ (Gleichung 3.2) bei einem Depolarisationsfaktor $\rho = 0.035$, siehe z.B. Chandrasekhar (1960). Ein Vergleich mit Dispersionsdaten für ρ von Bates (1984) ergibt einen Wellenlängenbereich um 260–270 nm für diese Phasenfunktion, der deutlich jenseits der typischen Spektralbereiche für Zenitbeobachtungen steht. Dasselbe gilt für die horizontal polarisierte Komponente der Phasenfunktion.

Ein entscheidender Vorteil des nach Gleichung 7.2 und 7.3 definierten RING Referenz Spektrums ist die Einfachheit des Messprinzips, denn r hängt ausschließlich vom Polarisationsverhältnis (und dem Streuwinkel) ab, was für die Messung und spätere Datenverarbeitung eine bequeme Grundlage darstellt und somit auch zur „Popularität“ dieser Methode beigetragen hat.

Es stellt sich nun die Frage, welche Bedeutung das nach Gleichung 7.2 gewonnene RING Referenz Spektrum hat, wenn der atmosphärische Strahlungstransport einbezogen wird.

Die erweiterte Formulierung des Ansatzes

Die eigentliche Bedeutung des nach Gleichung 7.2 definierten RING Referenz Spektrums wird erst deutlich, wenn eine Analyse so allgemein wie möglich erfolgt. Da keine analytische Lösung der STG existiert, muß an dieser Stelle **Einfachstreuung** angenommen werden (siehe Abschnitt 4). Die Bodenreflektion, die praktisch auch Beitrag zur Einfachstreuung haben kann, wurde hierbei nicht einbezogen.

Unter Einbeziehung des Strahlungstransports läßt sich das am Boden im Zenit gemessene Polarisationsverhältnis, R , mit der einfachgestreuten Intensität, I , wie folgt schreiben:

$$(7.4) \quad R \equiv \frac{I_{\parallel}^{\text{cab}} + I_{\parallel}^{\text{rrs}} + I_{\parallel}^{\text{mie}}}{I_{\perp}^{\text{cab}} + I_{\perp}^{\text{rrs}} + I_{\perp}^{\text{mie}}}.$$

Hierbei wurde die Strahlungskomponente der (rein) elastischen Molekularstreuung mit $I_{\parallel,\perp}^{\text{cab}}$ bezeichnet, vergleiche mit Kapitel 4. Dieselbe Nomenklatur wurde für die inelastischen Molekularstreuung, RRS, „rrs“, und MIE- (Aerosolstreuung), „mie“, gewählt. Dabei bestimmen sich die jeweiligen Intensitätswerte wie folgt:

$$(7.5) \quad \begin{aligned} I_{\parallel,\perp}^{\text{cab}} &= \int_{z_0}^{z_{\text{max}}} \beta_k^{\text{cab}}(z) F_k \mathcal{P}_{\parallel,\perp}^{\text{cab}} C_k(z) dz \\ I_{\parallel,\perp}^{\text{mie}} &= \int_{z_0}^{z_{\text{max}}} \beta_k^{\text{mie}}(z) F_k \mathcal{P}_{\parallel,\perp}^{\text{mie}} C_k(z) dz \\ I_{\parallel,\perp}^{\text{rrs}} &= \int_{z_0}^{z_{\text{max}}} \beta_{j,k}^{\text{rrs}}(z) \otimes F_j \mathcal{P}_{\parallel,\perp}^{\text{rrs}} C_j(z) dz. \end{aligned}$$

Die Abkürzungen C_k und C_j sind für eine plan-parallele Atmosphäre gegeben durch:

$$\begin{aligned} C_k(z) &= e^{-\tau(\lambda_k, z)/\mu_0} e^{-(\tau_0(\lambda_k) - \tau(\lambda_k, z))/\mu_0} \\ C_j(z) &= e^{-\tau(\lambda_j, z)/\mu_0} e^{-(\tau_0(\lambda_j) - \tau(\lambda_j, z))/\mu_0}, \end{aligned}$$

wobei die optische Dicke und totale optische Dicke mit τ bzw. τ_0 bezeichnet wurden sowie mit $\mu_0 = \cos \theta_0$, dem Cosinus des SZA. Weiterhin sind folgende Abkürzungen

eingeführt worden:

$$(7.6) \quad \beta_k^{\text{cab}}(z)\mathcal{P}_{\parallel,\perp}^{\text{cab}} = [\beta_k^{\text{ray}}(z)\mathcal{P}_{\parallel,\perp}^{\text{ray}} - \beta_k^{\text{rrs}}(z)\mathcal{P}_{\parallel,\perp}^{\text{rrs}}]$$

$$\beta_k^{\text{rrs}} = \sum_{j=1}^L \beta_{k,i}^{\text{rrs}}, \quad \beta_{j,k}^{\text{rrs}} \otimes F_j = \sum_{j=1}^L \beta_{j,k}^{\text{rrs}} F_j.$$

Wie schon in Kapitel 4 ist F_k bzw. F_j der extraterrestrische Fluß für die jeweilige Wellenlänge λ_k bzw. λ_j . β^{mie} , β^{ray} und β^{rrs} , bzw. \mathcal{P}^{mie} , \mathcal{P}^{ray} und \mathcal{P}^{rrs} bezeichnen die Volumenstreuoeffizienten, bzw. Phasenfunktionen für Aerosolstreuung sowie RAYLEIGH- und RRS für die Höhe z . β^{cab} und \mathcal{P}^{cab} entsprechen den Volumenstreuoeffizienten, bzw. Phasenfunktionen für elastische (unverschobene) RAYLEIGH Streuung[†]. Im Sinne der Übersichtlichkeit ist auf explizite Formulierung der Winkelabhängigkeit für die Phasenfunktionen verzichtet worden.

Die beiden Energieumverteilungsprozesse, also die Verteilung der Energie, durch „Wellenlängenstreuung“ von allen λ_j auf λ_k , sowie von λ_k auf alle λ_i , wird durch $\beta_{j,k}^{\text{rrs}}$ beziehungsweise durch β_k^{rrs} erfaßt.

Setzt man nun Gleichung 7.4 in Gleichung 7.2 ein und führt weiterhin die Polarisationsverhältnisse für die elastische Molekularstreuung sowie RRS (Placzek, 1934) ein:

$$(7.7) \quad \frac{I_{\parallel}^{\text{cab}}}{I_{\perp}^{\text{cab}}} = \cos^2 \theta; \quad \frac{I_{\parallel}^{\text{rrs}}}{I_{\perp}^{\text{rrs}}} = \frac{6 + \cos^2 \theta}{7},$$

ergibt sich das gemessene RING Referenz Spektrum:

$$r = \frac{I_{\parallel}^{\text{cab}}(1 - C_2) + I_{\parallel}^{\text{rrs}} \frac{(6 + \cos^2 \theta(1 - 7C_2))}{(6 + \cos^2 \theta)} + I_{\parallel}^{\text{mie}}}{I_{\perp}^{\text{cab}} \sin^2 \theta + \frac{I_{\perp}^{\text{rrs}}}{7} \sin^2 \theta + (I_{\perp}^{\text{mie}} - I_{\parallel}^{\text{mie}})}.$$

Für den Einsatz des RING Referenz Spektrums in der DOAS Auswertung wird ein Polynom höherer Ordnung subtrahiert, um spektrale Breitbandcharakteristika zu entfernen. Solche breitbandigen Strukturen im RING Referenz Spektrum können nur durch „ $\lambda^{-2} - \lambda^{-4}$ -Prozesse“ hervorgerufen werden, während durch die Energieumverteilung, der Breitbandcharakteristik (λ^{-4}) der RRS die „hochfrequente“ Struktur (hochfrequent im Sinne der spektralen Dynamik) der FRAUNHOFERlinien sowie Absorptionslinien aufgeprägt wird. Da ein solches Meßspektrum üblicherweise Anwendung in der DOAS Auswertung (siehe Abschnitt D) findet, ist die Entfernung von breitbandige Strukturen mit Hilfe eines Polynoms höherer Ordnung (Grad 2 bis 3) gewährleistet. Nach Abzug eines Polynoms bezeichnet man r als **differentielles** RING Referenz Spektrum, r'^{\ddagger} :

$$(7.8) \quad r' \approx \frac{I_{\parallel}^{\text{rrs}} \frac{(6 + \cos^2 \theta(1 - 7C_2))}{(6 + \cos^2 \theta)}}{I_{\perp}^{\text{cab}} \sin^2 \theta + \frac{I_{\perp}^{\text{rrs}}}{7} \sin^2 \theta + (I_{\perp}^{\text{mie}} - I_{\parallel}^{\text{mie}})}.$$

[†]Zur Erinnerung: Die elastisch gestreute Energie ergab sich als Differenz der RAYLEIGH-gestreuten sowie der gesamten Rotations- RAMAN- gestreuten Energie, siehe auch Kapitel 4.

[‡]Es ist zu beachten, daß zwar hochfrequente Anteile durch den Term „ $I_{\perp}^{\text{rrs}}/7 \sin^2 \theta$ “ im Nenner verbleiben, diese allerdings signifikant kleiner sind als die nicht-hochfrequenten Terme.

Zu beachten ist bei der Interpretation eines nach Gleichung 7.8 definierten differentiellen RING Spektrums, daß neben der unmittelbaren Streuwinkelabhängigkeit, bestimmt durch die Polarisationsverhältnisse- und Phasenfunktionen (s.u.), noch die Abhängigkeit der optischen Dicke vom SZA hinzukommt.

Aufgrund der Vielzahl atmosphärisch bedeutender Aerosole und ihrer zum Teil stark unterschiedlichen optischen Eigenschaften ist es in praxi nur schwer möglich, für den allgemeinen Fall das Polarisationsverhältnis anzugeben. Allerdings liegt die Depolarisation für ein polydisperses Aerosolgemisch fast immer deutlich höher als für Molekularstreuung (für weitere Details bezüglich der Polarisation des Tageshimmels sei auf Coulson (1988) verwiesen). Weiterhin wird im kurzwelligen- sichtbaren sowie im UV Wellenbereich Aerosoldepolarisation durch Mehrfachstreuung maskiert. In Fällen starker urbaner Aerosolbelastung (z.B. Smog, aber auch Bewölkung) muß sogar eine starke Zunahme der (zusätzlich depolarisierenden) Mehrfachstreuung erwartet werden. **Damit darf für den hier dargestellten simplifizierten Ansatz angenommen werden, daß die Differenz $I_{\perp}^{\text{mie}} - I_{\parallel}^{\text{mie}}$ verschwindet.** Für die Analyse realer gemessener RING Referenz Spektren muß aber beachtet werden, daß bei moderater Aerosolbelastung die Annahme der kompletten Depolarisation der Aerosolstreuung nicht gegeben sein muß (Coulson, 1988)!

Die physikalische Bedeutung des RING Referenz Spektrums nach 7.8 wird deutlich, wenn die Komponenten der Gleichung 7.8 mit 7.5 in eine ausführlichere Form gebracht werden. Neben den spektralen Abhängigkeiten ist auch die Streuwinkelabhängigkeit Gegenstand des Interesses. Daher sind für die Strahlungsterme $I_{\parallel,\perp}^{\text{rrs}}$ und I_{\perp}^{cab} im folgenden die Abhängigkeiten aufgeschlüsselt worden.

Es ergibt sich nun für das RING Referenz Spektrum bei Annahme der vollständigen Depolarisation von Aerosolstreuung und Formulierung der Phasenfunktionen (Kattawar *et al.*, 1981) für die Strahlungsterme

$$(7.9) \quad \mathcal{P}_{\perp}^{\text{cab}} = k^{\text{cab}}, \quad \mathcal{P}_{\perp}^{\text{rrs}} = k_1^{\text{rrs}}, \quad \mathcal{P}_{\parallel}^{\text{rrs}} = k_2^{\text{rrs}} + k_3^{\text{rrs}} \cos^2 \theta$$

folgender Zusammenhang:

$$(7.10) \quad r' = \frac{\int_{z_0}^{z_{\text{max}}} dz \beta_{j,k}^{\text{rrs}}(z) \otimes F_j (k_2^{\text{rrs}} + k_3^{\text{rrs}} \cos^2 \theta) C_j(z)}{\int_{z_0}^{z_{\text{max}}} dz (\beta^{\text{cab}} k^{\text{cab}} + \beta_k^{\text{rrs}}(z) \frac{k_1^{\text{rrs}}}{7}) F_k C_k(z) \sin^2 \theta}$$

Vernachlässigt man weiterhin aufgrund seiner Größe den RRS Term im Nenner und gibt einen SZA von 90° vor, ist das differentielle RING Referenz Spektrum demnach:

$$(7.11) \quad r' \Big|_{\theta=90^\circ} = \frac{I_{\parallel}^{\text{rrs}}}{I_{\perp}^{\text{cab}}} = \frac{\int_{z_0}^{z_{\text{max}}} dz \beta_{j,k}^{\text{rrs}}(z) \otimes F_j k_2^{\text{rrs}} C_j(z)}{F_k \int_{z_0}^{z_{\text{max}}} dz \beta_k^{\text{cab}}(z) k^{\text{cab}} C_k(z)}$$

Diskussion

Grundsätzlich trägt das nach Gleichung 7.10 und 7.11 definierte RING Referenz Spektrum beiden „Auffüllungsarten“ Rechnung: Auffüllung der FRAUNHOFERlinien sowie Auffüllung der molekularen Absorptionslinien.

- [A-1] Die Auffüllung der FRAUNHOFERlinien erfolgt gemäß des Quotienten des extraterrestrischen Flusses (Irradianz) für alle Anregungswellenlängen λ_j , $\sum F_j$ und dem Fluß für die untersuchte Wellenlänge λ_k , $F(\lambda_k)$.
- [A-2] Die Auffüllung der Gasabsorptionslinien ist über das integrale Verhältnis der Funktionen $\sum C_j(z)$ und $C_k(z)$ bestimmt.

Weiterhin gewährleistet das so definierte RING Referenz Spektrum entsprechend kleine Werte für den Fall geringer Dynamik des Sonnenspektrums ($F(\lambda_j) \approx F(\lambda_k)$), sowie schwacher Gasabsorption ($C_j(z) \approx C_k(z)$).

Gleichung 7.11 bestätigt die Annahme, daß im Falle der Einfachstreuung bei 90° das durch $R/(1 - R)$ definierte RING Referenz Spektrum dem Verhältnis RRS- zu elastisch- gestreuter Intensität entspricht. Solomon *et al.* unterscheiden nicht zwischen elastisch- gestreuter- und (klassisch) RAYLEIGH- gestreuter Strahlung. Das von ihnen angegebene Verhältnis entspricht dem der RRS- zu RAYLEIGH- gestreuten Intensität. Nach Solomon *et al.*'s Ansatz ergibt sich das gemessene RING Spektrum s entsprechend Gleichung[§] 7.3. Zwischen der Definition für s gemäß Gleichung 7.3 und der für 90° SZA hier beschriebenen (Gleichung 7.11), unter der Annahme, daß $I_{\perp}^{\text{cab}} + I_{\perp}^{\text{rrs}} = I_{\perp}^{\text{ray}}$, ergibt sich eine Beziehung zwischen r' und s von $r' = s/(1 - s)$. Ist s also klein gegenüber 1, wird die Gleichung sich zu $r \approx s$ reduzieren. Dies gilt allerdings nicht im Bereich tieferer FRAUNHOFERlinien, in denen die Rotations-RAMAN- gestreute Intensität große Werte annehmen kann. Damit ergibt sich eine stärkere Auffüllung (der molekularen Absorptionslinien sowie FRAUNHOFERlinien) als man sie gemäß Formulierung nach Solomon *et al.* erwarten wird.

Im direkten Vergleich von r' und s bleiben allerdings grundsätzliche Unsicherheitsfaktoren, die stark von der atmosphärischen Situation während der Messung abhängen und somit schwer vorhersagbar sind:

- [U-1] Mit Gleichung 7.7 läßt sich eine theoretische Maximaldepolarisation des durch Rotations- RAMAN gestreuten Lichts von 86% berechnen. Fraglich ist, wie sich die Forderung nach vollständiger Depolarisation auf das gemessene RING Referenz Spektrum auswirkt.
- [U-2] Welche Auswirkungen auf das gemessene RING Referenz Spektrum durch Aerosolstreuung zu erwarten sind, bleibt unklar. Unter Normalbedingungen ist sie nicht zu vernachlässigen.
- [U-3] Die depolarisierende Wirkung der Mehrfachstreuung wirkt sich auf das RING Referenz Spektrum aus. Allerdings sind die Unsicherheiten dieser Einflußnahme relativ groß: (i) Welchen Einfluß hat die durch RRS mehrfachgestreute Strahlung? (ii) Wie wirkt sich die Aerosolstreuung im Zusammenhang mit Mehrfachstreuung aus (\rightarrow Wolken)?

[§]Richter *et al.* (1994) merkten an, daß in der Veröffentlichung von Solomon *et al.* die beiden Polarisationskomponenten vertauscht wurden.

Es ist erwähnenswert, daß Richter für die Bestimmung von s bei seinen Messungen den sinnvollen Gültigkeitsbereich der Messungen von RING Referenz Spektren auf 50-90° SZA beschränkt:

- [G-1] da die Polarisierung für $SZA < 50^\circ$ klein ist und damit der Störabstand (SN) zu klein ist;
- [G-2] Da für große $SZA > 90^\circ$ die Integrationszeit entsprechend groß gewählt werden muß, unterscheiden sich die Lichtwege für die Messungen der unterschiedlichen Polarisierungsebenen. Damit können atmosphärische Absorptionen in R erscheinen.

Weiterhin sind aufgrund des kleinen SN Zenitmessungen unterhalb von 320 nm nicht zuverlässig.

Zusammenfassung

Grundsätzlich bleibt zu bemerken, daß trotz zum Teil stark vereinfachender Annahmen das nach Solomon *et al.* definierte RING Referenz Spektrum ein Maß für die Größe des molekular-inelastisch zu molekular-elastisch gestreuten Lichtes darstellt, obwohl, die Referenz **nicht**, wie von Solomon *et al.* behauptet, die gesamte RAYLEIGH-gestreuete Intensität, sondern nach oben durchgeführten Überlegungen nur die (unverschobene) Zentralkomponente der RAYLEIGH Streuung ist. Für Vergleiche eines solchen RING Referenz Spektrums mit anderen ist ein solcher Unterschied zu berücksichtigen.

Unabhängig von der **Interpretation** des RING Referenz Spektrums ist die Unsicherheit, wie das gemessene RING Referenz Spektrum sich durch **Mehrfachstreuung** verändert, da zum einen mehrfachgestreute Strahlung normalerweise recht stark depolarisiert ist, zum anderen auch RRS an der Mehrfachstreuung teilhat. Ein weiterer, entsprechend großen Unsicherheitsfaktor stellt die Aerosolstreuung dar.

Im Abschnitt 9 werden verschiedene Meßspektren zwecks Validation von Modell-daten benutzt. Eines davon ist das im September 1994 durch das *GOME-FM* (*GOME Flight Model*, das *GOME* Flugmodell) gemessene RING Referenz Spektrum, welches gemäß der oben beschriebenen Methode in Delft bei TPD während der *GOME* Kalibrationsphase bestimmt wurde. Die genaue technische Spezifikation und Datenanalyse ist im technischen Bericht von Richter *et al.* (1994) zu finden. Der Bestimmung der RING Referenz Spektren für das bodengestützte Spektrometer in Bremen basiert auf denselben Annahmen, wobei laut Richter *et al.* der SN für die *GOME*-Messungen aufgrund weniger Messungen pro SZA ungünstiger war.

Kapitel 8

Modellierung von RING Referenz Spektren

Die für die Spurengasauswertung notwendige Kenntnis eines RING Referenz Spektrums motivierte die **Messung** solcher Spektren. Andererseits konnte im Abschnitt 7 gezeigt werden, daß verschiedene technische, aber auch theoretische Gründe zu Ungenauigkeiten im gemessenen RING Referenz Spektrum führen können. Im Fall von technischen Beschränkungen stellt die Modellierung den häufig einzigen Weg dar, ein RING Referenz Spektrum zu bestimmen. Dort wo keine technischen Beschränkungen die experimentelle Bestimmung verhindern, stellt die theoretische Bestimmung der RING Referenz Spektren eine wichtige Alternative zu den Messungen dar, da nach wie vor Unklarheiten bezüglich der Interpretation der gemessenen Spektren existieren.

Wie schon gezeigt, wird für die erfolgreiche Berücksichtigung des RING Effektes im Rahmen der Auswertung von optischen Dicken die Einbeziehung der Strahlung, die durch RRS gestreut wurde, benötigt. Die Aufgabe, die an die Modellierung gestellt wird ist daher die genaue Berechnung der ein- oder mehrfachgestreuten Strahlung durch alle beteiligten Streuprozesse.

In diesem Abschnitt erfolgt auf der Basis von einfachen theoretischen Überlegungen die Bestimmung von synthetischen RING Referenzspektren.

Ziel ist es, die Auswertung von Größen durchführen zu können, die durch den RING Effekt beeinflußt wurden. Im folgenden werden die grundsätzlichen Erfordernisse zur Berücksichtigung des RING Effektes in der Spurengasauswertung diskutiert.

Eine der Rahmenbedingungen für diese Arbeit war die Existenz des Strahlungstransportmodells **gomtran**, welches auf der Annahme beruht, daß der terrestrische Strahlungstransport unpolarisiert verläuft. Die folgenden Erläuterungen beziehen sich daher nicht auf Polarisationsberechnungen.

8.1 Die Erfordernisse

Zum Zweck der Bestimmung von modellierten RING Referenz Spektren für Satelliten (Nadir)- und Bodenbeobachtung (Zenit) ist es nötig, die Grundgleichung zur Bestimmung von Spurengasgehalten aus gemessenen optischen Dicken zu formulieren. Die entsprechende Größe, die es auszuwerten gilt, ist die optische Dicke τ .

Nadirmessungen: Für den Fall der satellitengestützten Nadirmessung ist τ als natürlicher Logarithmus des Verhältnisses der gemessenen Radianz, I^+ , die durch RRS beeinflusst wurde, und der Irradianz I_0 . Somit kann die optische Dicke τ^+ definiert werden:

$$\tau^+ = \ln \frac{I^+}{I_0}.$$

Einfache Erweiterung des Argumentes des Logarithmus mit der gemessenen Radianz, die nicht durch RRS beeinflusst wurde, I^- , ergibt

$$\begin{aligned} \tau^+ &= \ln \frac{I^+}{I^-} + \ln \frac{I^-}{I_0} \\ (8.1) \quad &= r + \tau^- \\ \Rightarrow r &= \ln \frac{I^+}{I^-}. \end{aligned}$$

Wobei τ^- der optischen Dicke entspricht, die unbeeinflusst von RRS ist. Damit ist die durch RRS beeinflusste optische Dicke die Summe des RING Referenz Spektrums r und der optischen Dicke, die unbeeinflusst von RRS ist.

Zenitmessungen: Für den Fall der bodengestützten Zenitmessung ergibt sich die optische Dicke τ als natürlicher Logarithmus des Verhältnisses der gemessenen Radianz, die durch RRS beeinflusst wurde, für zwei verschiedene SZA, θ , $I^+(\theta_1)$, $I^+(\theta_2)$. Die durch RRS beeinflusste Meßgröße τ^+ ist also gegeben durch

$$\tau^+ = \ln \frac{I^+(\theta_1)}{I^+(\theta_2)}.$$

Wie schon im Fall der Satellitengeometrie führt die Erweiterung des Argumentes des Logarithmus mit der gemessenen Radianz, die unbeeinflusst durch RRS ist, für beide SZA, $I^-(\theta_1)$ und $I^-(\theta_2)$, zu einer Darstellung, die eine einfache Interpretation erlaubt:

$$\begin{aligned} \tau^+ &= \ln \frac{I^+(\theta_1)}{I^-(\theta_1)} + \ln \frac{I^+(\theta_2)}{I^-(\theta_2)} + \ln \frac{I^-(\theta_1)}{I^-(\theta_2)} \\ (8.2) \quad &= r(\theta_1, \theta_2) + \tau^- \\ \Rightarrow r(\theta_1, \theta_2) &= \ln \frac{I^+(\theta_1)}{I^-(\theta_1)} + \ln \frac{I^+(\theta_2)}{I^-(\theta_2)} \end{aligned}$$

Ebenso wie im Fall der Nadirbeobachtung ist τ^+ also als Summe eines RING Referenz Spektrums und der durch RRS unbeeinflussten optische Dicke τ^- zu verstehen.

Diskussion

Die gemäß der Gleichungen 8.1 und 8.2 definierten RING Referenz Spektren sind mit Hilfe von `gometran`, also einem geeigneten STM, welches die Berücksichtigung von RRS ermöglicht, zu bestimmen. Ein Beispiel für ein gemäß Gleichung 8.1 definiertes RING Referenz Spektrum ist bereits in Abschnitt 2 in Abbildung 2.1 dargestellt.

Die der Auswertung dienende Meßgröße τ^+ wird für Zenit- und Nadirbeobachtung aufgefaßt als additive Zusammensetzung eines Meßspektrums ohne RRS und dem RING Referenz Spektrum r . Dies ist insbesondere für die Anwendung eines RING Referenz Spektrums im DOAS von Interesse, da die Gleichungen 8.1 und 8.2 implizit die gängige Annahme legitimieren, das RING Referenz Spektrum als additiven, anzupassenden Parameter zu betrachten.

Im Fall des nach der Methode von Solomon *et al.* (1987) experimentell bestimmten RING Referenz Spektrums wird dem dargestellten Sachverhalt nur indirekt Rechnung getragen. Denn wie im Kapitel 7 gezeigt wurde, entspricht das RING Referenz Spektrum näherungsweise dem Logarithmus des Verhältnisses von inelastisch- zu elastisch gestreuter Radianz. Nach den oben beschriebenen Überlegungen ist aber ein RING Referenz Spektrum erforderlich, welches den Logarithmus des Verhältnisses der Radianz der Summe aller Streuprozesse zur rein elastisch Gestreuten darstellt.

Kapitel 9

Validierung des Modells

In diesem Abschnitt folgt die Validierung von `gometran` unter Berücksichtigung von RRS. Da der Algorithmus auf theoretisch fundierten, allerdings nicht getesteten Annahmen beruht, ist eine Vielzahl an internen Tests durchgeführt worden. Es seien hier nur zwei erwähnt:

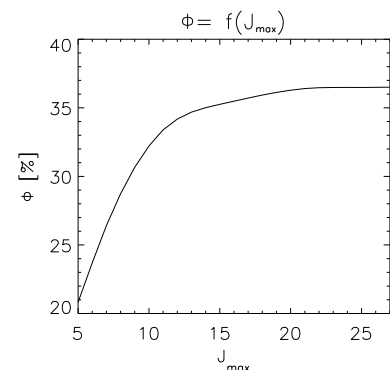
(i) Zunächst wurde die Auffüllung für die CaIK Linie bestimmt, wobei die Auffüllung gemäß Gleichung 2.1 definiert ist als die normierte Differenz zwischen modellierter Radanz mit RRS I^{+rrs} und solcher ohne RRS I^{-rrs} :

$$\Phi = \frac{I^{+rrs} - I^{-rrs}}{I^{-rrs}}.$$

Die Größe Φ stellt hierbei eine Approximation des allgemein definierten RING Spektrums, Gleichung 8.1, für Werte $I^{+rrs}/I^{-rrs} \approx 1$ dar. Für die Auffüllung in der CaIK Linie führt die sukzessive Vergrößerung der maximal zu berücksichtigenden Rotationslinie (schrittweise Vergrößerung der maximalen Rotationsquantenzahl L aus Abschnitt 4) zur **Konvergenz** ab einer Rotationsquantenzahl von 21. Dieses Ergebnis ist erwartet worden, da die Beeinflussung benachbarter Linien zu schwach ist, um das Ergebnis in der untersuchten Linie zu stören. Ähnliche Ergebnisse konnten auch für den langwelligen Wellenlängenbereich reproduziert werden. Mit einem ausreichenden „Sicherheitsrand“ sind daher alle Berechnungen mit einer maximalen Rotationsquantenzahl von 25 durchgeführt worden.

(ii) Die Bestimmung des RING Referenz Spektrum (gemäß der Definition in Abschnitt 8) für eine konstante Irradianz in einer **konservativen** Atmosphäre liefert, wie erwartet, keine Werte.

Den Schwerpunkt dieses Abschnitts stellt der Vergleich mit anderen Mess- und Modelldaten dar. Zunächst findet ein Vergleich der Resultate von `gometran` mit denen eines anderen Modells statt. Weitere Untersuchungen beinhalten den Vergleich mit Experimentaldaten sowie mit Daten eines stark simplifizierten Modells.



9.1 Vergleich mit dem GSFC Modell

Wie bereits in Abschnitt 2.2 erörtert, stehen im Bereich der Modellierung des RING Effektes außerordentlich wenig Modelle zur Verfügung, die ausreichend dokumentiert und validiert wurden. Für einen Vergleich mit einem anderen Modell kommt in erster Linie das Modell einer Gruppe des GSFC (*Goddard Space Flight Center*) der NASA (*National Aeronautics and Space Administration*) in Frage, da das Modell ausführlich beschrieben wurde sowie konkrete Daten von den Autoren (Joiner *et al.*, 1995) erhältlich sind. Der Vergleich mit einem anderen validierten Modell (Kattawar *et al.*, 1981) scheiterte an der unzureichenden Beschreibung und Verfügbarkeit der Daten, die in einen solchen Vergleich eingehen (Burrows *et al.*, 1996).

Das Modell der Gruppe des GSFC (im folgenden mit „GSFC Modell“ bezeichnet) basiert auf der Lösung der STG mittels der „successive order of scattering“- Methode. Sie geht auf einen Vorschlag von Sekera (1961) zurück und löst die STG auf iterativem Weg. Für den ersten Iterationsschritt ergibt sich das primärgestreute Strahlungsfeld, für den zweiten Schritt das sekundärgestreute usw. Die Methode besitzt daher gegenüber anderen numerischen Methoden den Vorteil, daß Ihre Resultate die physikalische Interpretation unterstützen. Ein entscheidender Nachteil ist allerdings, daß die Konvergenz des Verfahrens mit zunehmender Streuteilchendichte des Mediums abnimmt.

Der Vergleich der Modellresultate fokussiert sich auf die Auffüllung der CaIIK Linie (vergleiche mit Anhang A).

Vergleich für simplifizierte Modellannahmen

Die Modellierung des RING Effektes im GSFC Modell erlaubt nicht die Einbeziehung von Aerosolstreuung. Somit wurden die Werte für Φ in der CaIIK in Abhängigkeit des SZA *zunächst* nur für Einfach- und Mehrfachstreuung (im folgenden wird der Begriff Einfachstreuung mit SS und Mehrfachstreuung MS abgekürzt) ohne Aerosolstreuung verglichen.

Die Ergebnisse *beider* Modelle sind im Bereich um 90° SZA vergleichbar, da auch das GSFC Modell eine pseudo-sphärische Approximation (siehe Abschnitt 6) der einfachgestreuten Strahlung berücksichtigt.

Das GSFC Modell wurde ursprünglich zur Bestimmung von RING Spektren für das SSBUV (siehe Abschnitt 2) entwickelt. Die Modellergebnisse sind daher für Nadirbeobachtungen in Satellitengeometrie bestimmt worden. Weiterhin wurde eine konservative Atmosphäre angenommen. Bodenreflektion wurde zunächst nicht einbezogen ($A = 0$). Die vom GSFC Modell genutzten Werte für die Anisotropie der Polarisierbarkeit γ bzw. die Depolarisation ρ (siehe Abschnitt 3 und Anhang B), Druck und Temperatur, sowie das Irradianzspektrum des SSBUV und konkreten Auffüllungswerte wurden freundlicherweise von J. Joiner zur Verfügung gestellt. Der angegebene Wert für ρ lag für den untersuchten Wellenlängenbereich deutlich zu hoch*, wurde aber für diesen Vergleich trotzdem angenommen. Da die gometran Berechnungen auf dem SSBUV Irradianzspektrum als Eingangsgröße beruhen, ist die resultierende Auffüllung nur für die spektrale Auflösung $\text{FWHM} \approx 1.1 \text{ nm}$ (FWHM, engl.: *Full*

*Der Wert für ρ war 0.035, welches mit Gleichung 3.3 und Tabelle B.2 mit einer Wellenlänge von etwa 260 nm korrespondiert!

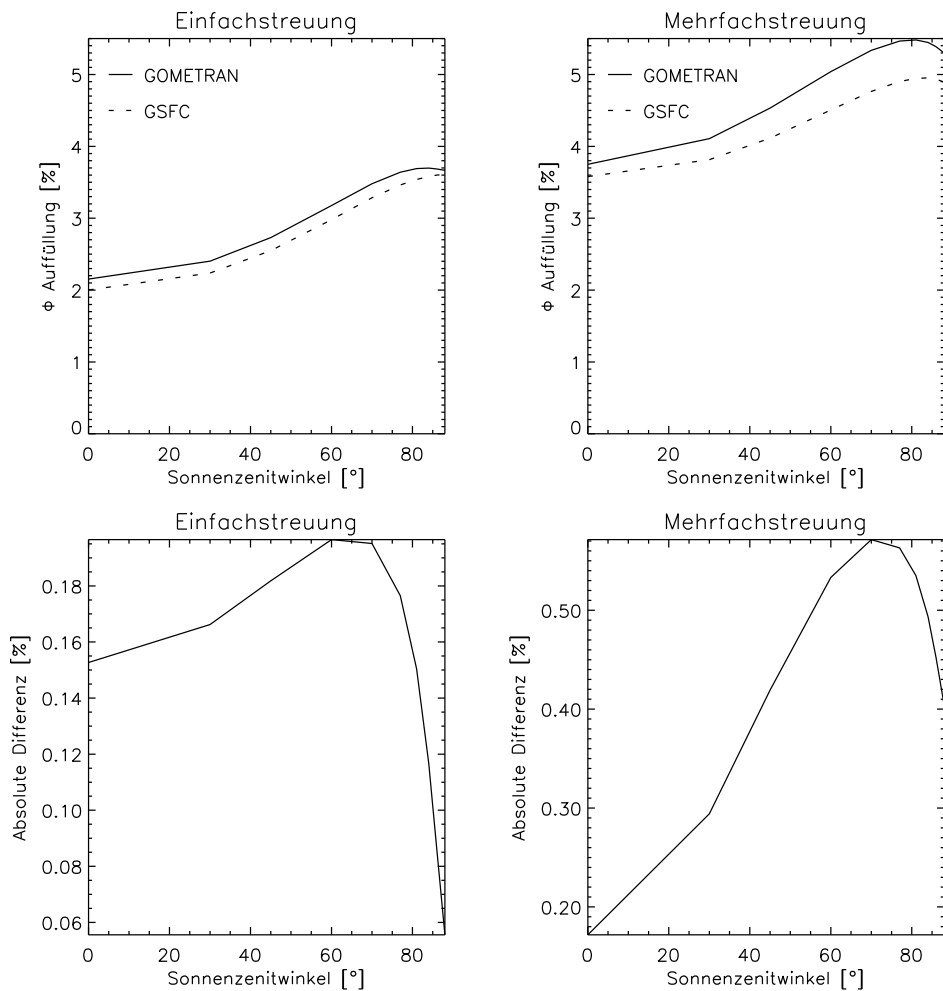


Abbildung 9.1: Vergleich der Auffüllung in der CaIIK Linie von **gometran** und dem **GSFC** Modell von Joiner *et al.* als Funktion des SZA ohne Aerosolstreuung und ohne Bodenreflektion. **Links oben:** Die resultierende Auffüllung beider Modelle nach Berechnungen im Einfachstreuemodus. **Rechts oben:** Wie links, allerdings wurden die Modelle im Mehrfachstreuemodus betrieben. **Unten:** Die absolute Differenz beider Modellergebnisse.

Width at Half Maximum, Halbwertsbreite) des *SSBUV* gültig (nicht dargestellt ist der Einfluß der spektralen Auflösung auf die Auffüllung. Für eine Untersuchung zu diesem Sachverhalt siehe Bussemer (1993)).

Abbildung 9.1 zeigt die Modellergebnisse für SS (links) und MS (rechts) im Vergleich. Beide Modelle führen zu einem Anstieg der Auffüllung mit zunehmenden SZA. Dies korrespondiert mit den Erfahrungen, die die meisten Experimentatoren bei Bodenmessungen machten (Vergleiche mit Abschnitt 2.2).

Vergleich der SS Werte: Der Anstieg der Auffüllung mit dem SZA ist maßgeblich bedingt durch die in Relation zu RAYLEIGH Streuung **isotrope** Phasenfunktion. Einen Überblick über die Phasenfunktionen gibt das Polardiagramm 9.2. Die HENYEY–GREENSTEIN Phasenfunktion ist bereits dargestellt, obwohl Aerosolstreuung an dieser Stelle noch nicht berücksichtigt wird.

Für SS bei Nadirbeobachtung entspricht der SZA gerade dem Streuwinkel. In einem Bereich von 90° Streuwinkel steigen durch die fast isotrope Phasenfunktion von RRS die Wahrscheinlichkeit der inelastischen Streuung und somit die Φ -Werte für SS.

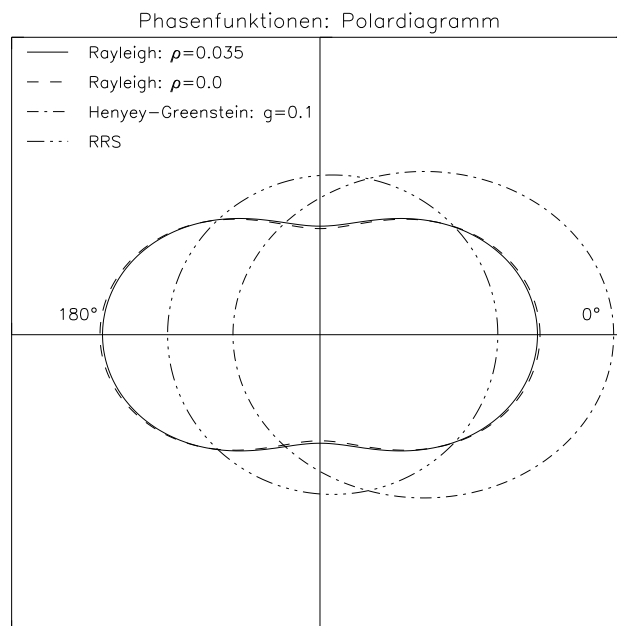


Abbildung 9.2: Vergleich der Phasenfunktionen der beteiligten Streuprozesse. Dargestellt sind die Phasenfunktionen der RAYLEIGH Streuung: \mathcal{P}^{ray} ; der Aerosolstreuung (als Approximation für die MIE Streuung: HENYEY–GREENSTEIN Phasenfunktion, \mathcal{P}^{hg}); und der RRS: \mathcal{P}^{rrs} .

Vergleich der MS Werte: Für MS bestimmt zunächst die SS die SZA Abhängigkeit, aber zusätzlich ist ein Anstieg der Auffüllung gegenüber den SS Auffüllungswerten zu beobachten. Dies korrespondiert mit der Modellvorstellung, daß die Anzahl der inelastischen Streuprozesse steigt. Die Auffüllung für MS steigt zu großen SZA hin schneller als für SS. Auch dieses Verhalten erklärt sich durch die stark-isotrope Phasenfunktion von RRS, da mehrfachgestreute Strahlung (nicht nur aus der Richtung der Sonne, sondern aus allen Richtungen) ähnlich stark gewichtet wird (im Gegensatz zur RAYLEIGH Streuung).

Übereinstimmung der Resultate für beide Streumodi ist als gut zu bezeichnen, wobei erwartungsgemäß die Resultate für SS deutlich besser übereinstimmen als für MS. Da die Komplexität der Lösung für MS wesentlich größer ist als für SS, sind zunehmende Unterschiede zu erwarten gewesen. In beiden Fällen nehmen die Differenzen zu großen Werten für den SZA ab. Dieses Verhalten ist entsprechend stärker ausgeprägt für SS. Maximale Abweichungen sind in beiden Fällen zwischen $60\text{--}80^\circ$ zu beobachten. Der Grund, warum in beiden Fällen gometran Werte durchweg größer sind, konnte bisher nicht vollständig geklärt werden. Eine Schlüsselrolle für die niedrigeren GSFC Werte im Fall der Mehrfachstreuung spielt aber höchstwahrscheinlich die Einbeziehung einer begrenzten Anzahl an Streuprozessen im GSFC Modell: hier wird zwar die Anzahl der Streuprozesse in Hinblick auf Wellenlängenstreuung ebenso wie in gometran auf eins beschränkt (also Streuung erster Ordnung, vergleiche auch mit Kapitel 5), allerdings ist die gesamte Anzahl der Streuprozesse, die ein Photon durchlaufen kann, höchstens acht. Im Vergleich dazu ist die Anzahl der Streuprozesse in gometran nicht beschränkt.

Vergleich bei Einbeziehung von Bodenreflektion und Aerosolstreuung

Ebenso wie gometran erlaubt das GSFC Modell die Einbeziehung von LAMBERT'scher Bodenreflektion. Von J. Joiner wurde Auffüllungswerte in Abhängigkeit des SZA bei drei verschiedenen Bodenalbeden ($A = 0.08, 0.20, 0.95$) bereitgestellt. Zunächst wurde keine Aerosolstreuung einbezogen. Die Berechnungen von Joiner *et al.* (1995) mit Bodenreflektion wurden ausschließlich für MS durchgeführt, daher wurde hier auf eine Unterscheidung von MS und SS verzichtet.

Vergleich der gometran Φ -Werte mit und ohne Bodenreflektion (ohne Aerosolstreuung): Der Vergleich der Abbildungen 9.1 (rechts) und 9.3 (links) zeigt, daß die Auffüllung mit Berücksichtigung von Bodenreflektion für SZA kleiner 40° unter denen ohne Berücksichtigung von Bodenreflektion liegt, was zunächst überraschend ist. Erwartungsgemäß gibt es für kleinere Albeden (0.08 und 0.20) bei großen SZA kaum Unterschiede zu dem Ergebnis ohne Bodenreflektion. Dieses Verhalten war zu erwarten, da für große SZA der Einfluß der Bodenalbedo abnimmt.

Zwischen 20° und 70° SZA liegen die Werte mit Berücksichtigung der Bodenalbedo über denen ohne Bodenreflektion. Dies ist eine Konsequenz des LAMBERT'schen Reflektionsgesetzes, welches in der Herleitung der STG angenommen wurde (siehe Abschnitt 4) und die Einstrahlung auf den Erdboden unter großem Winkel schwächer gewichtet als kleine Winkel (Abhängigkeit: $\cos(\text{SZA})$). Für kleine SZA ist die Auffüllung wiederum kleiner, weil das Maximum der RAYLEIGH Phasenfunktion in Rück-

wärtsrichtung (aber natürlich auch in Vorwärtsrichtung) liegt und somit die „Menge“ des elastisch-gestreuten Lichts $I^{-\text{rrs}}$ entsprechend groß ist.

Vergleich der gometran- Φ Werte mit Bodenreflektion untereinander (ohne Aerosolstreuung): Die Auffüllungswerte Φ der gometran Berechnungen (in Abbildung 9.3, links) sind für mittlere Albeden (wie zum Beispiel $A=0.2$) für SZA bis etwa 40° am kleinsten. Die Bodenalbedo von 0.08 zeigt hier größte Werte, die allerdings immer noch kleiner sind als für Berechnungen ohne Bodenreflektion (Erklärung siehe unten). Dieses Verhalten kehrt sich ab etwa 40° um: es ergeben sich zwar immer noch kleinste Werte für eine Albedo von 0.2, aber das Maximum geht nun über zur größten Albedo ($A=0.95$). Dieses Verhalten zeigt, daß die zusätzliche Lichtmenge durch eine große Albedo nicht notwendigerweise zu einer erhöhten Auffüllung führen muß. Hierfür sind im wesentlichen zwei **kontraproduktive** Prozesse verantwortlich:

- [P-1] Die stark-isotrope RRS Phasenfunktion kommt wie auch bei großen SZA zum Tragen, wenn die LAMBERT'sche Abstrahlung unter großen Winkeln geschieht. Zu Erklärung kann folgendes gedankliches Modell hinzugezogen werden: Die LAMBERT'sche Reflektion führt zur isotropen Abstrahlung. Die reflektierte Strahlung existiert damit auch für sehr große Reflektionswinkel, unabhängig vom Einfallswinkel. Gelangen solche Strahlen in die Sichtlinie des in den Nadir blickenden Sensor, werden sie unter einem großen Winkel gestreut. Dieser **Prozeß gewinnt mit zunehmender Albedo an Bedeutung für die Auffüllung**.
- [P-2] Wie bereits in Abschnitt 5 dargestellt wird die STG für die diffuse Strahlungskomponente bestimmt, die gesamte Strahlung ist allerdings erst nach Addition der direkten Strahlungskomponente vollständig bestimmt. Die direkte nach oben gerichtete Strahlung war:

$$I_{\text{dir}}^+ = AI_{\text{dir}}^- e^{-(\tau_{0k} - \tau_k)/\mu}.$$

Dieser Term wird durch die Addition zur diffusen Strahlung in der Auffüllung Φ nicht gekürzt werden können. Netto verbleibt damit dieser Term daher im Nenner und führt somit zu einer **Verringerung der Auffüllung bei großer Bodenalbedo**. Damit erklären sich auch die allgemein niedrigeren Auffüllungswerte gegenüber den Ergebnisse ohne Bodenreflektion für kleine SZA.

Für kleine SZA ist der Einfluß beider Prozesse ähnlich stark, da ansonsten kleinste Auffüllungswerte für große Albeden und umgekehrt zu erwarten gewesen wären. Mit zunehmendem SZA steigt der Einfluß des erstgenannten Effektes und damit ergeben sich größte Φ Werte für eine Albedo von 0.95.

Vergleich der Φ Werte mit Bodenreflektion der beiden Modelle (ohne Aerosolstreuung): Die Auffüllungswerte von gometran (in Abbildung 9.3, links) liegen wie schon für die Berechnungen ohne Einbeziehung der Bodenalbedo (in Abbildung 9.1, rechts) über denen des GSFC Modells.

Die Einbeziehung der Bodenreflektion verstärkt allerdings die Unterschiede nochmals. Deutlich höhere Werte von gometran für alle Albeden sind für mittlere SZA zu erkennen, während die Differenz zwischen den Modellen für kleine SZA ($< 20^\circ$) und

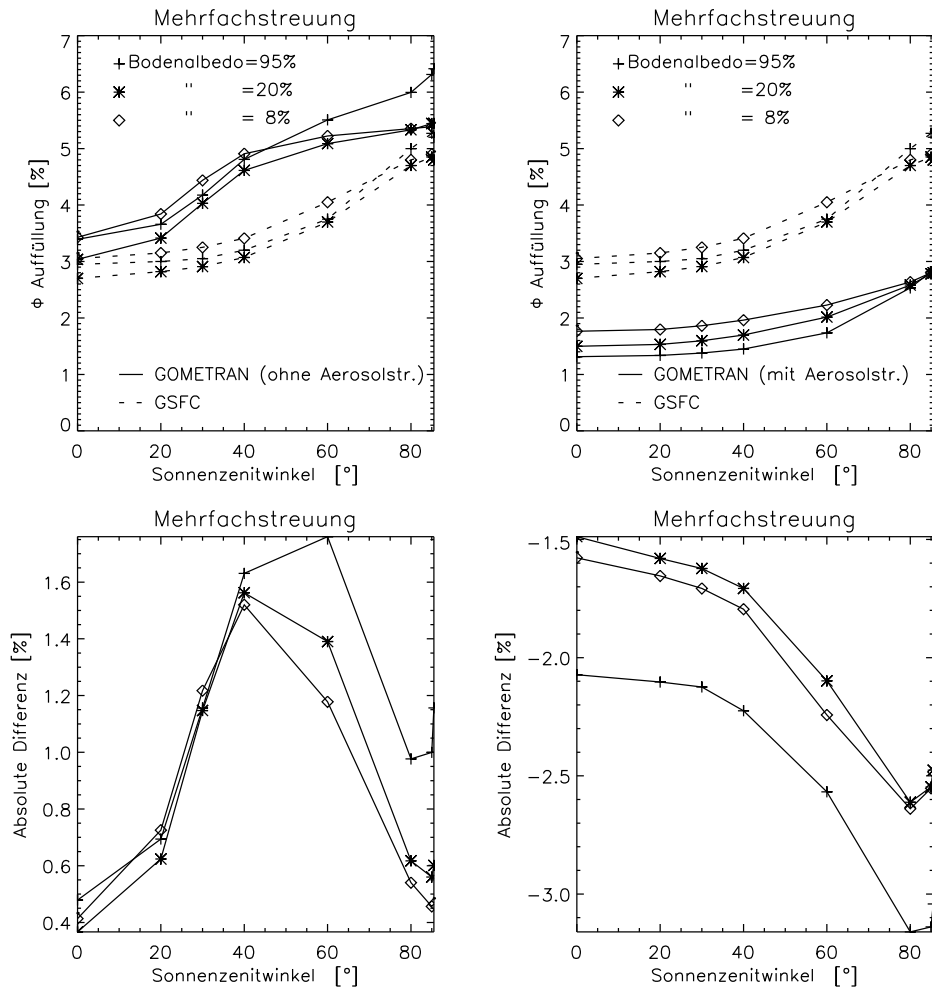


Abbildung 9.3: Vergleich der Auffüllung in der CaIIK Linie von gometran und dem GSFC Modell von Joiner *et al.* als Funktion des SZA mit und ohne Aerosolstreuung. **Links oben:** Die resultierende Auffüllung beider Modelle nach Berechnungen im Mehrfachstreuemodus mit verschiedenen Bodenalbeden ohne Berücksichtigung der Aerosolstreuung. **Rechts oben:** Wie links, allerdings wurde für gometran Modellierung Aerosolstreuung berücksichtigt. **Unten:** Die absolute Differenz beider Modellergebnisse.

große SZA ($> 70^\circ$) kleiner wird. Dieses Verhalten war zu erwarten, da für kleine SZA der Einfluß der Auffüllung abnimmt und für große SZA der Einfluß der Bodenalbedo abnimmt (und damit ähnliche Ergebnisse wie in Abbildung 9.1 zu erwarten sind). Beides führt zu einer Annäherung der Ergebnisse der beiden Modelle. Für moderate Albeden, also Werte wie 0.08 und 0.20, sinkt die Differenz für große SZA wieder (für die Albedo 0.95 sinkt die Differenz ebenso, allerdings nicht signifikant). Dies war zu erwarten, da die Bodenreflektion für große SZA an Bedeutung verliert. Bei beiden Modellen sind die Φ -Werte für eine Albedo von 0.95 bei großen SZA am größten.

Für die große Albedo von 0.95 zeigen sich die Unterschiede beider Modelle deutlicher als für die beiden kleineren Albeden. Die oben erklärte Abstrahlung vom Erdboden unter großen Winkel ist bei *gometran* stärker ausgeprägt als beim *GSFC* Modell.

Die Auffüllung in Abhängigkeit der Bodenreflektion ist bei beiden Modellen bis 40° SZA ähnlich: Für den kleinsten Albedowert (0.08) ergeben sich größte Auffüllungswerte; für eine Albedo von 0.20 sind die Werte am kleinsten; die Auffüllungswerte für eine Albedo von 0.95 liegt zwischen den beiden erstgenannten Ergebnissen. Für SZA größer 40° liegen die Auffüllungswerte von *gometran* für eine Albedo von 0.95 am höchsten. Dies ist beim *GSFC* Modell erst ab 80° zu beobachten.

Die für *gometran* Auffüllungen beobachtete Abnahme der Auffüllung verglichen mit dem Beispiel ohne Reflektion zeigt sich noch deutlicher bei dem *GSFC* Modell. Hier liegen bis etwa 70° SZA alle Auffüllungswerte unter denen ohne Einbeziehung von Bodenreflektion.

Vergleich der *gometran*- Φ Werte mit Bodenreflektion untereinander (mit Aerosolstreuung): Die Auffüllungswerte Φ der *gometran* Berechnungen (siehe Abbildung 9.3, rechts) zeigen hier deutlich, daß die Aerosolstreuung den Effekt der Abstrahlung unter großem Winkel unterdrückt. Der Erklärung hierfür ist die HENYEY–GREENSTEIN Phasenfunktion (siehe Abbildung 9.2), die für Streuwinkel um die 90° kein Minimum wie die RAYLEIGH Phasenfunktion hat und somit die Isotropie der RRS Phasenfunktion nicht zum tragen kommt. Daher ergibt sich der dominante Einfluß der direkt-reflektierten Strahlung und somit die kleinsten Auffüllungswerte für die größte Albedo und umgekehrt. Für sehr große SZA nähern sich die unterschiedlichen Ergebnisse an.

Vergleich der Φ Werte mit Bodenreflektion der beiden Modelle (mit und ohne Aerosolstreuung): Die Abbildung 9.3 rechts oben zeigt, daß die Ergebnisse deutlich unter denen, die ohne Aerosolstreuung[†] gerechnet wurden, liegen. Dies wird mit oben Erklärtem klar: der dominante Einfluß durch die direkt-reflektierte Strahlung ergibt sich in erster Linie eine Schwächung durch die Bodenreflektion. Die Abstrahlung unter großem Winkel ist relativ (zur Aerosolstreuung) betrachtet zu klein, als daß sie signifikanten (positiven) Beitrag zur Auffüllung liefern kann.

Allgemein zeigt sich, daß die Modellierung der Bodenreflektion in *gometran* relativ deutliche Unterschiede in der Auffüllung produziert. Die Einbeziehung von Aerosolstreuung führt zu entsprechend deutlichen Unterschieden.

[†]Zur Erinnerung: das in dieser Arbeit genutzte Standardaerosolszenario war: ein maritimes Aerosol, mit einer Sichtweite von 23 km in der Grenzschicht und 50 km in der freien Troposphäre.

Nicht dargestellt sind Untersuchungen mit unterschiedlich großen Aerosolkonzentrationen- und Typen. Erste Ergebnisse in dieser Richtung zeigen eine große Variabilität der Auffüllung bezüglich Aerosolkonzentration- und Typ.

9.2 Vergleich mit GOME Daten

Ein weiterer wesentlicher Schritt in der Validierung des Modells ist der Vergleich mit **Experimentaldaten**. Für die Validierung des Modells in Satellitengeometrie bieten sich die Daten des *GOME* (*Global Ozone Monitoring Experiment*) an (siehe Anhang C). Die Daten des *GOME* stehen bei relativ hoher spektraler Auflösung (FWHM: 0.22-0.40 nm) zur Verfügung und werden daher ein ausreichend großes Maß an Auffüllung aufweisen.

Dieser Vergleich fokussiert sich wie schon der vorherige Abschnitt auf den Spektralbereich der stärksten FRAUNHOFERlinien im Sonnenspektrum (siehe Anhang A) nämlich den CaII Linien zwischen 390-400 nm. Dieser Wellenlängenbereich ist relativ unbeeinflusst von anderen physikalischen Prozessen und ist damit gut geeignet, die spektralen Strukturen des RING Effekt in fast ungestörter Form darzustellen. Als Vergleichsgröße wurde die optische Dicke $\tau = \ln(I_0/I)$ gewählt, da von *GOME* die Radianz I sowie Irradianz I_0 bestimmt wird.

Zunächst wurde ein wolkenfreies *GOME* Bodenpixel über der Nordsee (Breite/Länge: $71^\circ/343^\circ$) vom 3. September 1995 ausgewählt (Datenfile: 50903113.e11). Dieses Bodenpixel wurde bei 63° SZA gemessen und ist damit ausreichend stark vom RING Effekt beeinflusst. Weiterhin kann für Bodenpixel über offenem Wasser erwartet werden, daß die Aerosolbelastung gering und homogen ist.

Für den Vergleich von modellierten und experimentell bestimmten optischen Dicken wurde die Standardaerosoleinstellung sowie eine Bodenalbedo von 0.05 gewählt.

Genutzt wurde das Irradianzspektrum nach Kurucz *et al.* (siehe Anhang A). Das berechnete Radianzspektrum wurde zunächst auf die *GOME* Auflösung mit der instrumentellen Spaltfunktion (Bos, 1994) gefaltet. Hiernach wurden die Spektralpunkte der hochabgetasteten Modellradianz mit kubischer Spline- Interpolation auf die des *GOME* Spektrums interpoliert. Dies ist unkritisch, da der Abtastabstand des Spektrums von Kurucz *et al.* mehr als 10 mal kleiner ist als der des *GOME* Spektrums. Auch die Wellenlängengitter der beiden *GOME* Spektren wurden per Interpolation einander angepaßt. Nach Verhältnisbildung von I und I_0 und Logarithmierung des Verhältnisses für Modell- und *GOME* Daten können die beiden resultierenden optischen Dicken verglichen werden. Abbildung 9.4 zeigt beide optische Dicken im direkten Vergleich (links) und nach Abzug eines Polynoms dritter Ordnung (rechts). Es ist erwähnenswert, daß Berechnungen ohne Berücksichtigung von RRS in diesem Wellenlängenbereich praktisch keine spektrale Strukturen produzieren, da neben vernachlässigbar kleiner O_3 Absorption nur der RING Effekt Auswirkungen auf hochfrequente Spektralstrukturen hat.

Direkter Vergleich: Im direkten Vergleich stimmen beide Spektren bereits gut überein, wobei eine breitbandige Spektralstruktur beiden optischen Dicken überlagert ist.

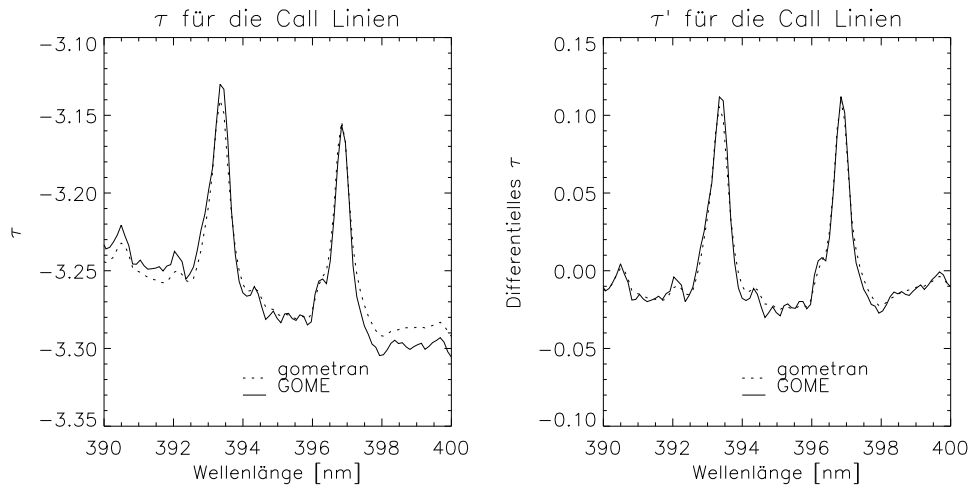


Abbildung 9.4: **Links:** Vergleich der optischen Dicke nach Berechnung mit gometran und Messung mit GOME im Bereich der CaII K und H Linie; **Rechts:** Nach Abzug eines Polynoms dritter Ordnung.

Das gemessene GOME Spektrum weist kleinere Oszillationen auf, die höchstwahrscheinlich auf nicht-durchgeführte relative Wellenlängenkalibration (im folgenden wird der gängige englischsprachige Begriff *Shift & Squeeze*, abgekürzt S&S, gebraucht) zurückzuführen sind. Die Entfernung der breitbandigen Strukturen ist durch Adaption der Streuprozessparameter in den Strahlungstransportrechnungen möglich. Eine solche Art der Entfernung der Unterschiede käme dem Auswertungsschema der sogenannten „FULL Retrieval Method“ (FURM) sehr nahe. Für Vergleichszwecke ist diese aufwendige Methode nicht erforderlich, daher wird hier auf die einfachere DOAS Strategie (siehe Anhang D) zurückgegriffen. Hier wird lediglich die Subtraktion eines Polynoms von der optischen Dicke vorgenommen.

Vergleich nach Abzug eines Polynoms: Bessere Übereinstimmung zwischen beiden Spektren zeigt Abbildung 9.4 rechts. Hier sind beide Spektren nach Abzug eines Polynoms dritter Ordnung in sehr guter Übereinstimmung. Das Polynom dient hierbei der Entfernung breitbandiger Spektralstrukturen, ähnlich dem DOAS Ansatz (siehe auch Anhang D). Diese Strukturen sind maßgeblich durch RAYLEIGH und MIE Streuung bedingt, die einer Wellenlängenabhängigkeit von λ^{-4} bzw. $\lambda^{-(1-2)}$ folgen. Der breitbandige Beitrag von RRS hängt ebenfalls über λ^{-4} von der Wellenlänge ab, ist allerdings deutlich kleiner als die beiden elastischen Streuprozesse und ist daher in der hier dargestellten Skalierung nicht sichtbar.

Die nach Abzug des Polynoms resultierende optische Dicke wird auch „differentielle“ optische Dicke genannt. Die differentiellen Spektren weisen nun nicht mehr deutliche Unterschiede in den Anfangs- und Endbereichen auf. Da es sich bei der Polynomsubtraktion um eine Hochpaßfilterung handelt, konnten durch ein solches Unterfangen die (hochfrequenten) Oszillationen in den GOME Daten nicht unterdrückt werden.

9.3 Vergleich mit Bodenmessungen

Ein weiterer Schritt hinsichtlich der Validierung des Modells ist der Vergleich mit (bodengestützten) Zenitmessungen. Insbesondere für die Auswertung schwach absorbierender Spurengase im sichtbaren und nahen UV Wellenlängenbereich ist die genaue Kenntniss eines RING Referenz Spektrum erforderlich. Wie in Abschnitt 7 dargestellt, stellt die Basis für die experimentelle Bestimmung eines solchen Spektrums der Ansatz von Solomon *et al.* dar. Die Bestimmung eines RING Referenz Spektrums mittels modellierter Daten ist in Abschnitt 8 beschrieben. Im folgenden soll ein modelliertes RING Referenz Spektrum mit zwei verschiedenen RING Referenz Spektrum Messungen in einem für die Auswertung von NO₂ wichtigen Spektralbereich (420 - 450 nm) verglichen werden. Die erste Meßreihe wurde am *iup* der Universität Bremen durchgeführt (der Kürze halber werden im folgenden die Spektren mit *iup*-Spektren bezeichnet), die zweite Messung war eine Kalibrationsmessung mit dem *GOME-FM* (*GOME Flight Model*).

Es ist zu beachten, daß diese Untersuchung **keine detaillierte** Aussage über die Güte des modellierten RING Referenz Spektrum erlaubt, da in diesem Fall die gemessenen Spektren als „richtig“ (unabhängig vom Meßfehler) angenommen werden müßten. Tatsächlich handelt es sich, wie in Abschnitt 7 dargestellt, bei der Bestimmung des RING Referenz Spektrum nach Solomon *et al.* um einen *semi-experimentellen* Ansatz: das heißt, erst die zugrundeliegenden Modellannahmen ermöglichen die Berechnung des Spektrums. Die starken Vereinfachungen in den Modellannahmen stellen die Güte des so bestimmten Spektrums zum Teil in Frage. Andererseits sind diese Art von Spektren weit verbreitet, da sie im Bereich der DOAS Auswertung zu kleinen Residuen führen und somit offensichtlich den RING Effekt in den Daten gut reproduzieren. Der Vergleich der Modell- und „Experimental“-spektren ist daher sicherlich sinnvoll, zeigt aber nur bedingt die Güte der mit *gometran* modellierten RING Referenz Spektrum.

Der Vergleich mit der *GOME-FM* Messung: Diese Messreihe war Bestandteil der Kalibrationphase des *GOME-FM*. Die Messung wurde 1994 in Delft (Niederlande) bei der Firma TPD-TNO durchgeführt. Die Datenanalyse ist in Richter *et al.* (1994) dargestellt. Die Messung wurde durch leichte Bewölkung begleitet (*A. Richter, 1997, pers"onliche Mitteilung*). In Richter *et al.* (1994) wurde bereits dargestellt, daß es Probleme mit dem Störabstand SN aufgrund der genutzten Glasfaseroptik gab. Beste Ergebnisse konnten für den gewählten Aufbau nur für Kanal 2 und 3, nicht aber für Kanal 4 erzielt werden. Der betrachtete Wellenlängenbereich liegt in Kanal 3 (siehe Anhang C) und ist somit geeignet für einen Vergleich. Die Eingangsdaten für *gometran* entsprechen denen des vorherigen Abschnitts.

Abbildung 9.5 links zeigt beide Spektren im Vergleich. Augenscheinlich ist die Übereinstimmung gut. Stärkere Abweichungen voneinander sind für die CaI Linie bei etwa 422 nm zu beobachten. Allerdings weist die Differenz an dieser Stelle eine Struktur auf, die durch eine leichte Verschiebung beider Spektren gegeneinander zu erzeugen ist. Daher ist zu vermuten, daß es sich um eine „künstliche“ Struktur handelt, die auf nicht-durchgeführtes S&S zurückgeht. Ansonsten liegen die Differenzen zwischen etwa ± 0.004 und können nicht ausschließlich auf die Verschiebung der beide Spek-

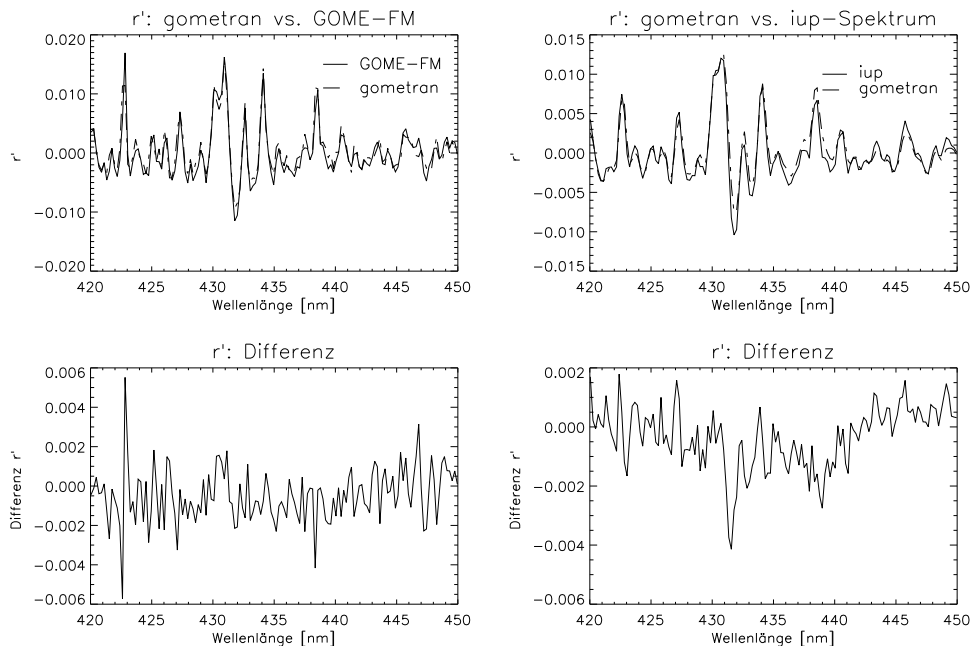


Abbildung 9.5: Vergleich von experimentellen und modellierten differentiellen RING Referenz Spektren. **Links oben:** Vergleich von *GOME-FM* und *gometran* RING Referenz Spektren. **Links unten:** Differenz der beiden Spektren. **Rechts oben:** Vergleich von einem *iup*-Spektrum und *gometran* RING Referenz Spektren.

tren gegeneinander zurückgeführt werden. Typische differentielle optische Dicken von NO_2 (0.04) sind etwa einen Faktor 10 größer als die hier bestimmte Differenzstruktur (vergleiche mit Abschnitt 11). Man muß allerdings entsprechend vorsichtig mit der Interpretation dieser **scheinbar guten Übereinstimmung** sein sein. Wie in Abschnitt 11 noch gezeigt werden wird, kann der Einsatz der verschiedenen RING Spektren in einer DOAS Auswertung von NO_2 durchaus signifikante Unterschiede in der schrägen oder vertikalen Säule produzieren.

Der Vergleich mit *iup*-Messungen: Diese Meßreihe wurde durch A. Richter (Richter, 1997a) an einem klaren Tag im Januar 1995 am *iup* in Bremen nach dem Ansatz von Solomon *et al.* durchgeführt und zur Verfügung gestellt (diese Spektren werden im folgenden auch mit "BRS"- Bremer RING Referenz Spektren bezeichnet). Die Spektren wurden für verschiedene SZA: 55° , 65° , 75° , 82.5° und 87.5° bestimmt. Für den Vergleich wurde ein modelliertes Spektrum für 55° SZA ausgewählt und an das korrespondierende Messspektrum mit linearer Skalierung angepaßt. Die Eingangsdaten des Modells entsprechen im wesentlichen denen des vorherigen Abschnitts, wobei das Sonnenspektrum dem hochaufgelöste Irradianzspektrum nach Kurucz *et al.* entsprach. Die entsprechend hochaufgelösten resultierenden Modellspektren (Radianz mit und ohne RRS) wurden dann mit der für den Tag der Messung bestimmten Spaltfunktion

des Bodenspektrometers gefaltet und gemäß Gleichung 8.2 in Beziehung gesetzt. Die Auflösung des Spektrometers ist ein wenig schlechter als die von *GOME* und liegt bei etwa 0.4 nm. Dies zeigt sich in den glatteren Spektralstrukturen im Vergleich zur *GOME* Auflösung in Abbildung 9.5 (rechts). Die Übereinstimmung von Modell und *iup* Messungen ist besser als der Vergleich von Modellspektren mit dem *GOME-FM* RING Referenz Spektrum. Die S&S Struktur bei 422 nm zeigt sich hier nicht, dafür allerdings eine Struktur unbekannter Herkunft bei etwa 431 nm (an dieser Stelle existieren keine signifikante FRAUNHOFERlinien, siehe Anhang A). Insgesamt ist das Differenzspektrum weniger stark strukturiert als im Vergleich vom Modellspektrum und dem *GOME-FM* Spektrum, was ein Ergebnis der geringeren Auflösung ist. Die Ergebnisse mit RING Referenz Spektren, die für die anderen SZA bestimmt wurden, sind ähnlich.

Wie schon für den Vergleich mit dem *GOME-FM* Spektrum, gilt hier, daß von der Güte der Übereinstimmung nicht auf die Ähnlichkeit der Ergebnisse für die NO₂ Auswertung geschlossen werden darf.

9.4 Vergleich mit dem SAO Modell

Einen weiteren Test stellt der Vergleich von RING Referenz Spektren modelliert mit *gometran* und solchen, die auf anderen Modellen basieren, dar. Zum Vergleich wurde das RING Referenz Spektrum einer Gruppe des SAO (*Harvard Smithsonian Astrophysical Observatory*) von Chance & Spurr (1997) (im folgenden mit „SAO Modell“ bezeichnet) benutzt. Es basiert auf vereinfachenden Annahmen, die den Strahlungstransport vernachlässigen. Das Spektrum berechnet sich in drei Schritten:

- [S-1] zunächst wird ein hochaufgelöstes und -abgetastetes Irradianzspektrum mit RRS- Querschnitten gefaltet. Das Ergebnis bezeichnen Chance & Spurr mit Quellfunktion.
- [S-2] Das Resultat von Schritt 1 wird durch ein ungefaltetes Sonnenspektrum dividiert.
- [S-3] Der natürliche Logarithmus des Verhältnisses wird gebildet.

Das *gometran* RING Referenz Spektrum ist dasselbe wie im vorherigen Abschnitt. Da es für ein *GOME* Irradianzspektrum bestimmt wurde, mußte das SAO Spektrum mit Hilfe der *GOME* Spaltfunktion auf die instrumentelle Auflösung gefaltet werden.

Die Abbildung 9.6 zeigt **zufriedenstellende** Übereinstimmung, wobei allerdings 1% Unterschied bereits die Auswertung von Gasen mit schwachen Absorptionsstrukturen stören kann. Die Übereinstimmung beider Spektren ist allerdings schlechter als der Vergleich des *gometran* RING Referenz Spektrum mit den bodengestützt gemessenen RING Referenz Spektren.

Signifikante Differenzen zwischen den beiden Modellergebnissen sind in erster Linie in Bereichen starker FRAUNHOFERlinien (≈ 422 nm und 438 nm) zu beobachten. Einige der Unterschiede zwischen beiden Modell RING Referenz Spektren sind auf die Vereinfachungen im SAO Modell zurückzuführen. Allerdings werden ebenso Unterschiede aufgrund von nicht durchgeführter S&S hervorgerufen worden sein.

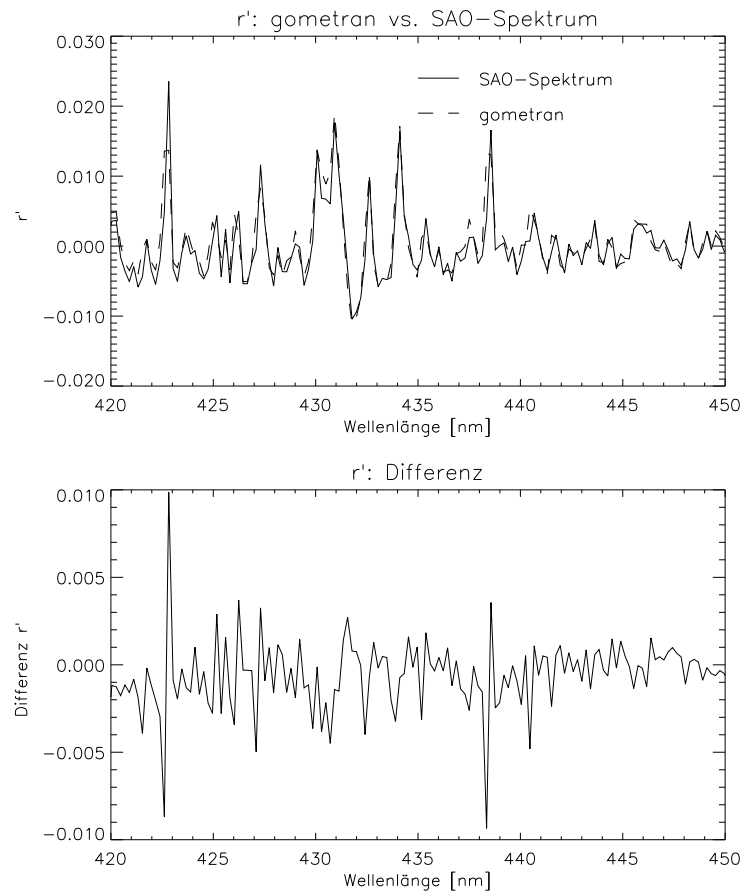


Abbildung 9.6: Vergleich von zwei modellierten differentiellen RING Referenz Spektrum. **Oben:** Vergleich vom SAO und gometran RING Referenz Spektrum. **Unten:** Differenz der beiden Spektren.

Größere Unterschiede sind insbesondere in Bereichen stärkerer Gasabsorption zu erwarten. Auch hier gilt: relativ gute Übereinstimmung der RING Referenz Spektren muß nicht notwendigerweise zu ähnlichen Ergebnissen beim Einsatz in der Auswertung von Spurengasen führen.

Zusammenfassung

Vergleich mit Daten des GSFC Modells: Es konnte gezeigt werden, daß die gometran Auffüllungswerte für SS und MS mit und ohne Bodenreflektion und Aerosolstreuung als Funktion des SZA konsistent mit den Modellvorstellungen sind. Die Abhängigkeit vom SZA kann für SS einfach erklärt werden durch die vergleichsweise isotrope Phasenfunktion der RRS. Die SZA-Abhängigkeit von MS ist maßgeblich durch die von SS bestimmt. Sie wird allerdings durch Mehrfachstreuungsprozesse „moduliert“.

Der (den Realfall stark simplifizierende) Vergleich der *gometran* Ergebnisse für SS und MS ohne Bodenreflektion und Aerosolstreuung mit denen des *GSFC* Modells zeigt gute Übereinstimmung. Größere Differenzen zwischen den Resultaten für MS können durch die begrenzte Anzahl der Streuprozesse im *GSFC* Modell entstanden sein.

Die Auswirkungen auf die Auffüllung nach Einbeziehung von Bodenreflektion in *gometran* sind weitestgehend verstanden. Unklar bleibt, warum das *GSFC* Modell deutlich unterschiedliche Werte für fast alle Szenarien liefert. Ebenso wie schon bei dem Vergleich von MS ohne Bodenreflektion ist möglicherweise die begrenzte Anzahl der Streuprozesse im *GSFC* Modell hierfür verantwortlich. Eine Bestätigung dieser Vermutung mit Hilfe von *gometran* kann nicht gefunden werden, da das STM keinen Einfluß auf diesen Parameter zuläßt.

Die Auswirkungen der Aerosolstreuung sind signifikant zu nennen. Im hier dargestellten Beispiel zeigt sich eine deutliche Verminderung der Auffüllung durch Aerosolstreuung. Dies hat allerdings wenig Auswirkungen auf die Berechnungen im DOAS, da es sich um spektral breitbandige Auswirkungen durch die Aerosolstreuung handelt und somit durch einfache Korrekturen entfernt werden kann.

Vergleich mit Daten des GOME: Der Vergleich der optischen Dicke, die mit *gometran* modelliert wurde und die aus *GOME* Daten gewonnen wurde, zeigt befriedigende Übereinstimmung. Gute Übereinstimmung konnte nach der Entfernung von breitbandigen Spektralstrukturen beider optischen Dicken beobachtet werden.

Vergleich mit Bodenmessungen: Der Vergleich von differentiellen RING Referenz Spektren auf der Basis von mit *gometran* modellierten Spektren und Bodenmessungen ergibt oberflächlich betrachtet gute Übereinstimmung. Die Differenzstruktur ist etwa einen Faktor 10 kleiner als die differentielle optische Dicke des typischen Gases, welches im untersuchten Spektralbereich ausgewertet wird. Andererseits muß hier vorweggenommen werden, daß eine Struktur solcher Größe zu signifikanten Beeinträchtigungen führen kann, wenn sie ausreichend stark mit den Absorptionsstrukturen des untersuchten Gases korreliert.

Vergleich mit dem SAO Modell: Der Vergleich mit einem weiteren Modellspektrum, dem SAO Modellspektrum, weist befriedigende Übereinstimmung auf; die Differenz ist allerdings deutlich größer als für den Vergleich mit den experimentell bestimmten Spektren. Die Gründe hierfür liegen höchstwahrscheinlich in den groben Vereinfachungen, die dem SAO Modell zugrunde liegen.

Zusammenfassung von Abschnitt II

In diesem Abschnitt wurde der Strahlungstransport mit dem spektroskopischen Modell für RRS verbunden. Herleitung und Lösung der modifizierten Strahlungstransportgleichung sind in dieser Form erstmalig durchgeführt und beschrieben worden.

Die konkrete Realisierung des Ansatzes erfolgte im Strahlungstransportmodell *gometran*. Die kurze Beschreibung war ebenfalls Bestandteil dieses Abschnitts.

Zwei verschiedene Definitionen von RING Referenz Spektren sind dargestellt worden. Die eine basiert auf einem semi-experimentellen Ansatz, die andere auf dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Modellansatz.

Ein wesentlicher Schwerpunkt dieses Abschnitts war die Validation der Modellergebnisse. Dies geschah mit Hilfe der oben erwähnten Experimentaldaten, ebenso wie mit Daten aus anderen Modellen. Grundsätzlich kann man die Validation des Modells als erfolgreich betrachten.

Für den Fall der Einfach- und Mehrfachstreuung ohne Aerosolstreuung und Bodenbedo ergab sich gute Übereinstimmung zwischen den Auffüllungsergebnissen von *gometran* und denen eines anderen umfangreichen STM. Größere Abweichungen wurden nach Einbeziehung von Aerosolstreuung und Bodenbedo beobachtet.

Der Vergleich der mit *gometran* modellierten (differentiellen) optischen Dicke und der durch das Satelliteninstrument *GOME* gemessenen in einem Wellenlängenbereich, der praktisch komplett durch eine spektrale RING Signatur bestimmt ist, zeigte sehr gute Übereinstimmung. Zu beachten ist, daß für diesen Vergleich kein experimentelles RING Referenz Spektrum herangezogen werden mußte. Insofern ist dieser Vergleich frei von Unsicherheiten, die die Bestimmung eines RING Referenz Spektrums betreffen (Vergleiche mit Abschnitt 7).

Die Vergleiche von gemessenen und mit *gometran* modellierten RING Referenz Spektren zeigen relativ gute Übereinstimmung, obwohl noch geklärt werden muß, wie sich die verbleibenden Differenzen auf die Spurengasauswertung auswirken (siehe Abschnitt 11).

Der Vergleich von einem *gometran*-modellierten RING Referenz Spektrum mit einem, welches mit Hilfe eines stark simplifizierten Modellansatz bestimmt wurde, zeigte relativ große Unterschiede. Neben den Vereinfachungen war die spektrale Verschiebung und Stauchung der Spektren für die zum Teil recht großen Unterschiede möglicherweise mitverantwortlich.

Im nächsten Teil dieser Arbeit stellt die genauere Analyse der RING Referenz Spektren und deren Anwendung im Rahmen der Spurengasauswertung den Schwerpunkt dar.

Teil III

Anwendung

Kapitel 10

Die Hauptkomponenten der Auffüllung

Wie bereits erwähnt sind RING- Strukturen nicht notwendigerweise nur durch die Auffüllung von solaren FRAUNHOFERlinien bestimmt. Insbesondere in den Wellenlängenbereichen, in denen Spurengasauswertung betrieben wird, ist mit der Auffüllung auch von Gasabsorptionslinien zu rechnen, sofern die Breite solcher Linien im Bereich der halben spektralen Breite des RRS Spektrums liegt. Eine solche Auffüllung stellt, je nach Stärke, eine Beeinträchtigung der Spurengasauswertung dar. Es ist daher erforderlich, ein genaues Verständnis dieses Prozesses zu haben, um ihn gegebenenfalls in der Auswertung berücksichtigen zu können. In diesem Abschnitt ist die Strategie der Trennung beider Hauptkomponenten der Auffüllung: (i) Auffüllung der solaren FRAUNHOFERlinien, (ii) Auffüllung der Gasabsorptionslinien, verfolgt worden.

Sofern die beiden Komponenten voneinander unabhängig sind, ist zu erwarten, daß eine Orthogonalisierung von RING Referenz Spektren zu der gewünschten Separation führt. Im Rahmen dieser Aufgabe ist die HOTELLING Transformation* angewendet worden. In diesem Abschnitt soll daher die Methode näher erläutert werden. Hiernach folgt dann die Anwendung der Methode auf Modell- und Experimentaldaten.

10.1 HOTELLING Transformation

Die HOTELLING Methode hat sich in der Orthogonalisierung von mehrdimensionalen Datensätzen etabliert. Mit Hilfe der Transformation lassen sich lineare Abhängigkeiten aufdecken und somit auch Aussagen darüber treffen, wie groß der Informationsgehalt des Datensatzes ist. Die Methode hat ihren Ursprung in der Stochastik und ist zum Beispiel in Papoulis (1984) beschrieben.

Die statistischen Eigenschaften eines Datensatzes (Ensemble) sind voneinander unabhängig, wenn nur die Hauptdiagonale (die Varianz) der Kovarianzmatrix \mathcal{C} von Null verschiedene Werte besitzt. Die hier gestellte Aufgabe ist es, ein Ensemble mit bekannter Kovarianz so zu transformieren, daß die (physikalischen) Eigenschaften

*Auch bekannt unter Eigenvektortransformation, Hauptachsentransformation oder diskrete Karhunen-Loève Transformation.

des Resultats erhalten bleiben, aber die Kovarianzen verschwinden (das heißt, nur die Hauptdiagonale erhalten bleibt).

Die Kovarianzmatrix \mathcal{C} von insgesamt N Datenvektoren \mathbf{r} ist definiert als:

$$\mathcal{C}_{ij} = \frac{1}{N-1} \sum_{k=1}^N (r_{i,k} - \bar{r}_i)(r_{j,k} - \bar{r}_j).$$

In der hier konkret vorliegenden Aufgabe stellt $r_{i,k}$ das i -te Element (spektraler Messwert) des k -ten Messspektrums von insgesamt N Spektren dar. \bar{r}_i ist der Mittelwert über alle i -ten Elemente der insgesamt N Spektren. Eine andere (bequemere) Schreibweise der Kovarianz(matrix) lautet wie folgt:

$$(10.1) \quad \mathcal{C}_r = \mathbb{E} \{ [\mathbf{r}(\lambda) - \bar{\mathbf{r}}(\lambda)] [\mathbf{r}(\lambda) - \bar{\mathbf{r}}(\lambda)]^T \}.$$

Hier ist \mathcal{C}_r die Kovarianz des Spektrenensembles $\mathbf{r}(\lambda)$. Die fettgedruckte Schreibweise symbolisiert, daß es sich um einen Vektor mit N Elementen handelt, dessen Einträge gerade den Spektren $r(\lambda)$ entsprechen. Die Mittelwerte $\bar{\mathbf{r}}(\lambda)$ werden über die Anzahl der Spektren gebildet. Der Superskript T symbolisiert die Transponierung.

In der selben Weise wie in Gleichung 10.1 läßt sich die Kovarianz auch für einen orthonormalen Datensatz $\mathbf{e}(\lambda)$ formulieren, den es zu bestimmen gilt. Die Transformationsvorschrift $\mathbf{r}(\lambda) \rightarrow \mathbf{e}(\lambda)$ basiert auf dem einfachen linearen Zusammenhang:

$$(10.2) \quad \mathbf{e}(\lambda) = \mathcal{A}[\mathbf{r}(\lambda) - \bar{\mathbf{r}}(\lambda)],$$

wobei \mathcal{A} der Transformationsmatrix entspricht. Nach Einsetzen von Gleichung 10.2 in 10.1 und der Forderung, daß der Zieldatensatz mittelwertfrei ist ($\bar{\mathbf{e}}(\lambda) \equiv 0$), ergibt sich mit $\mathbb{E}\{\mathcal{A}\mathbf{r}\} = \mathcal{A}\mathbb{E}\{\mathbf{r}\}$ und Gleichung 10.1:

$$(10.3) \quad \mathcal{C}_e = \mathcal{A} \mathcal{C}_r \mathcal{A}^T.$$

Da es Aufgabe ist, einen Datensatz \mathbf{e} zu entwickeln, der orthonormal ist, wird seine Kovarianzmatrix \mathcal{C}_e eine Diagonalmatrix sein. Unter der Bedingung, daß die Transformationsmatrix \mathcal{A} orthogonal ist, läßt sich die Gleichung 10.3 auch als **Eigenwertproblem** in Matrixschreibweise auffassen. \mathcal{C}_e ist dann eine Diagonalmatrix, die die Eigenwerte enthält. Die Zeilen von \mathcal{A} enthalten die korrespondierenden Eigenvektoren. Durch die Forderung nach Orthogonalität der (quadratischen) Matrix \mathcal{A} ergibt sich weiterhin, daß die Zeilenvektoren von \mathcal{A} ein *orthonormales* System darstellen.

Die Grundaufgabe für die Schaffung eines orthonormalen Datensatzes mittels HOTELLING Transformation ist es also, die Eigenwerte \mathcal{C}_e und Eigenvektoren \mathcal{A} der Kovarianzmatrix eines Ensemble von Messpektren \mathbf{r} zu bestimmen. Die Größe des damit geschaffenen linear unabhängigen Datenraums ergibt sich schließlich aus dem Signifikanzniveau, welches Eigenwerte unter einem vorgegebenen Schwellwert zurückweist.

Das Verfahren basiert auf dem Ansatz, daß es sich bei den Eingangsspektren um statistische Variablen handelt. Dies ist dieser Arbeit nicht der Fall. Daher sind die physikalischen Eigenschaften der durch die HOTELLING Transformation geschaffenen orthonormalen Basis im nachhinein zu interpretieren.

In dieser Arbeit ist ausschließlich mit einer „nicht zentrierten“ Kovarianzmatrix ($\bar{r}(\lambda) \equiv 0$) für die Eingangsdaten \mathcal{C}_r gearbeitet worden. Dies hat zur Konsequenz, daß die mittleren Eigenschaften des Ensemble nicht in die Bestimmung des orthonormalen Systems eingehen können. Damit kann erreicht werden, daß die signifikanten Eigenvektoren (solche unterhalb des Signifikanzschwellwertes) das gesamte Ensemble besser approximieren als Eigenvektoren, die für eine zentrierte Kovarianz bestimmt wurden.

10.2 Anwendung auf Modell- und Experimentaldaten

Modelldaten

Zum Zweck der Orthogonalisierung von zunächst nur Modelldaten dienten als Eingangswerte für *gometran* die RING Referenz Spektren für verschiedene SZA. Im Rahmen der Validation wurde bereits gezeigt, daß die Amplitude der Auffüllung eine Funktion des SZA ist. Daher kann der Informationsgehalt eines Ensembles durch einen Satz von RING Referenz Spektren für verschiedene SZA parametrisiert werden.

Zu diesem Zweck wurden für verschiedene SZA die RING Referenz Spektren mit *gometran* bestimmt und dienten als quasi-statistisches Ensemble in zwei verschiedenen Wellenlängenbereichen: (i) im Bereich der HUGGINS Banden von Ozon (322-338 nm), (ii) in einem Bereich, der für die NO₂ Auswertung geeignet ist (420-450 nm). Die Berechnungen wurden unter Einbeziehung der Absorption aller in diesen Wellenlängenbereichen einflußnehmenden Gase durchgeführt. Die Höhenverteilung der Spurengaskonzentrationen sowie Druck- und Temperaturprofile sind der MPI Klimatologie (siehe Abschnitt 6, *Klimatologie*) für den Monat September und 70° nördlicher Breite entnommen. Die Berechnungen wurden für elf SZA zwischen 30° und 92° in Nadirgeometrie durchgeführt. Das in die Berechnungen eingehende Sonnenspektrum ist ein GOME Sonnenspektrum (Datenfile: 50903113.e11).

Mit Hilfe der Ensemble wurden die Kovarianzmatrix und deren Eigenwerte sowie Eigenvektoren bestimmt. Die Vorschrift zur Rekonstruktion der RING Referenz Spektren aus den Eigenvektoren ist:

$$r(\lambda; \theta) \equiv \mathbf{r}(\lambda) = \sum_{i=1}^M \mathbf{c}_i e_i(\lambda), \quad \text{mit: } \mathbf{c}_i \equiv c_i(\theta)$$

wobei θ der SZA ist. Die Vektorelemente von \mathbf{r} und \mathbf{c}_i liegen für die ausgewählten SZA vor. Die Summe wird über eine bestimmte Anzahl M gebildet, die maximal der Anzahl der Spektralpunkte L entspricht. Ist $M = L$, dann ist das rekonstruierte Ergebnis $r(\lambda; \theta)$ exakt. Die unbekanntenen Faktoren $c_i(\theta)$ sind Dank der Orthonormalität der Eigenvektoren einfach durch das folgende Skalarprodukt zu bestimmen:

$$\mathbf{c}_i = \sum_{j=1}^L e_i(\lambda_j) \mathbf{r}(\lambda_j).$$

In beiden Wellenlängenbereichen reichten bereits die ersten drei Eigenvektoren, also solche, die die größten Eigenwerte besitzen. Sie repräsentieren die RING Referenz

Spektren adäquat (besser als 0.1%) und stellen daher die **Hauptkomponenten** des Ensemble dar. In funktionaler Schreibweise ist die Rekonstruktion dann wie folgt gegeben:

$$(10.4) \quad r(\lambda; \theta) \approx c_1(\theta) e_1(\lambda) + c_2(\theta) e_2(\lambda) + c_3(\theta) e_3(\lambda).$$

An oberer Gleichung ist gut zu erkennen, daß die Abhängigkeit der Auffüllung vom SZA ausschließlich in die Koeffizienten c_i eingeht, während die Wellenlängenabhängigkeit in den Eigenvektoren verbleibt. Durch dieses Verhalten besteht die interessante Möglichkeit, anstelle des Einsatzes eines RING Referenz Spektrums in der DOAS Auswertung die einzelnen Eigenvektoren zu benutzen (siehe Abschnitt 11).

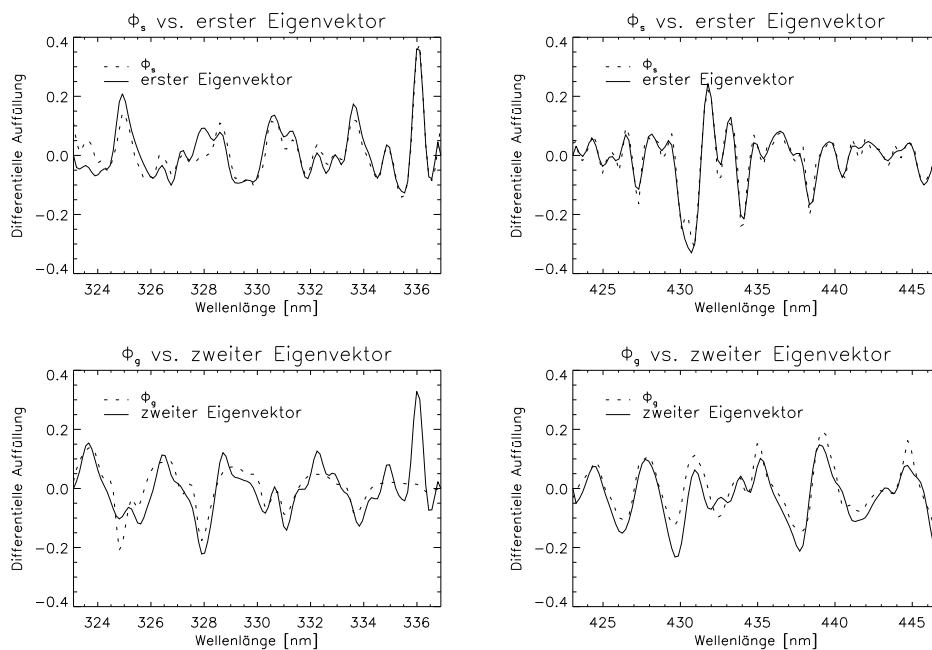


Abbildung 10.1: Vergleich von modellierter Auffüllung mit erstem und zweitem Eigenvektor. **Oben:** Erster Eigenvektor und Auffüllung solarer FRAUNHOFERlinien (Φ_s); **unten:** Zweiter Eigenvektor und Auffüllung von Gasabsorptionslinien (Φ_g). **Links:** für O_3 in der HUGGINS Bande; **Rechts:** für NO_2 in sichtbaren Bereich.

Im nächsten Schritt ist die Berechnung von „reiner“ Auffüllung von FRAUNHOFERlinien mit *gometran* durchgeführt worden. Hierzu wurde die Gasabsorption in der Strahlungstransportmodellierung explizit ausgeschaltet und die Berechnung für einen SZA durchgeführt, der nicht Teil des Ensemble war. Entsprechend wurde nach dem Konstantsetzen des Sonnenspektrums bei der Strahlungstransportmodellierung die „reine“ Auffüllung von Gasabsorptionslinien berechnet. Um untersuchen zu können, ob

- [1.] die Separation der Auffüllung der solaren FRAUNHOFERlinien von der der Gasabsorptionslinien gelungen ist und

[2.] wie beide Hauptkomponenten sich im Eigenvektorraum darstellen,

wurden die beiden Eigenvektoren mit den RING Referenz Spektren für solare FRAUNHOFERlinien Auffüllung sowie für Gasabsorptionslinien (in beiden Wellenlängenbereichen) verglichen. Bild 10.1 zeigt die ersten und zweiten Eigenvektoren im Vergleich zu den RING Referenz Spektren für die getrennten Auffüllungsprozesse.

In beiden Wellenlängenbereichen ist die Übereinstimmung der Auffüllung von solaren FRAUNHOFERlinien mit dem ersten Eigenvektor und Auffüllung der Gasabsorptionslinien mit dem zweiten Eigenvektor signifikant. Der dritte Eigenvektor kann mit keinem der beiden Auffüllungsprozesse direkt in Verbindung gebracht werden. Die Korrelationskoeffizienten für den Vergleich des ersten Eigenvektors mit der FRAUNHOFER Auffüllung, \mathcal{K}_s , und für den Vergleich des zweiten Eigenvektors mit der Auffüllung der Gasabsorptionslinien, \mathcal{K}_g , sind in nebenstehender Tabelle zu finden und zeigen, daß die Übereinstimmung für den NO_2 - Wellenlängenbereich (ii) besser ist für den O_3 - Bereich (i). Die gute „visuelle“ und quantitative Übereinstimmung zeigt, daß:

Wl.bereich	\mathcal{K}_s	\mathcal{K}_g
(i)	0.897	0.724
(ii)	0.960	0.908

[\mathcal{R} -1] die erste Hauptkomponenten (1. Eigenvektor) im wesentlichen der Auffüllung von solaren FRAUNHOFERlinien entspricht,

[\mathcal{R} -2] die zweite Hauptkomponente (2. Eigenvektor) relativ gut der Auffüllung der Gasabsorptionslinien entspricht, allerdings verbleibt eine Reststruktur durch die FRAUNHOFER Auffüllung.

Experimentaldaten

In wie weit die oben genannten Aussagen bezüglich der Hauptkomponenten die Realität wiedergeben, kann mit einem **gemessenen** Ensemble geprüft werden. Hierzu sind die fünf am *iup* gemessenen RING Referenz Spektren (Abkrz.: *BRS*) zum Einsatz gekommen, die bereits in Abschnitt 9.3 beschrieben wurden.

Um eine vergleichbare Basis zwischen Experimental- und Modelldaten (hier abgekürzt mit *SRS*) zu schaffen, sind die Modelldaten zunächst auf dasselbe Wellenlängen- und SZA Gitter interpoliert und linear skaliert worden. Nach HOTELLING Transformation beider Datensätze konnten die ersten beiden Eigenvektoren verglichen werden. Die Korrelation beider erster Eigenvektoren ist groß und liegt bei etwa 0.97. Der Korrelationskoeffizient der zweiten Eigenvektoren liegt deutlich unter dem der ersten Eigenvektoren (0.60), was auch in Abbildung 10.2 eindeutig zu erkennen ist. Trotzdem sind gewisse Ähnlichkeiten der zweiten Hauptkomponenten vorhanden, die vermuten lassen, daß **auch** in den *iup* RING Referenz Spektren spektrale NO_2 Strukturen enthalten sind. Dabei sind verschiedene Ursprünge der NO_2 Signaturen vorstellbar:

[\mathcal{U} -1] Spektrale Strukturen der FRAUNHOFERlinien korrelieren mit spektralen NO_2 Signaturen. Da es sich bei dem Wellenlängenbereich gerade um ein Auswertungsfenster für NO_2 handelt, ist diese Vermutung nicht haltbar. Denn Auswertungsfenster werden allgemein so gewählt, daß geringstmögliche Korrelation mit anderen Parametern ausgeschlossen werden kann.

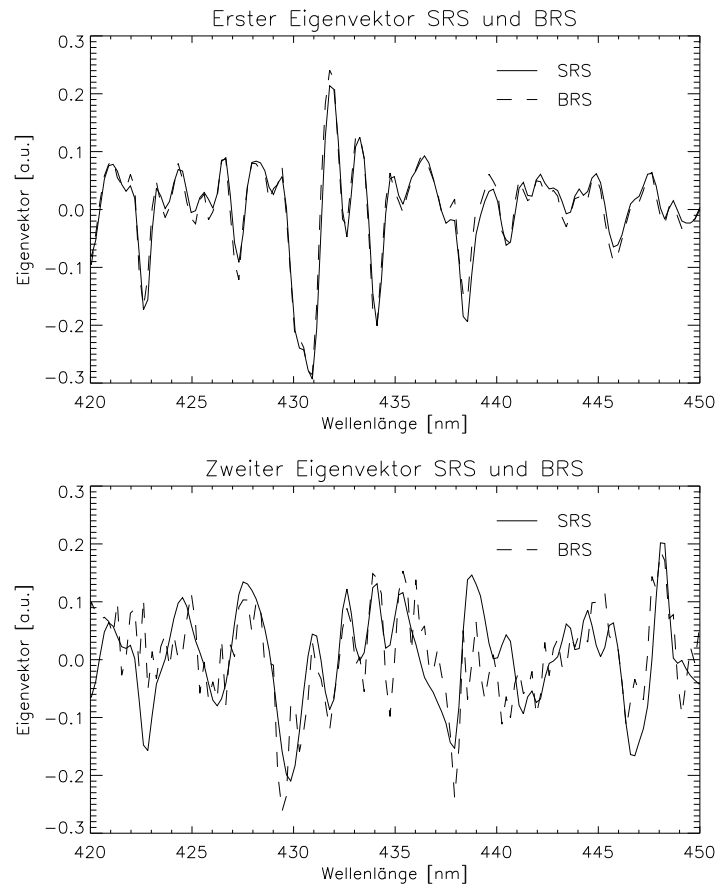


Abbildung 10.2: Vergleich des ersten und zweiten Eigenvektors für Modell- und Experimentaldaten: **Oben:** Erster Eigenvektor für Modelldaten (*SRS*) und *iup* Experimentaldaten (*BRS*); **unten:** Zweiter Eigenvektor für Modelldaten (*SRS*) und *iup* Experimentaldaten (*BRS*).

[U-2] Zwischen der Messung für die beiden Polarisatorstellungen (siehe Abschnitt 7) vergeht technisch bedingt eine gewisse Zeit (Richter (1997a)), die darin resultiert, daß sich, insbesondere bei großen *SZA*, der Lichtweg für beide Polarisationsrichtungen signifikant unterscheidet: die Radianz für beide Polarisationsrichtungen unterschiedliche Luftmassen „gesehen hat“. Es ist vorstellbar, daß diese Unterschiede zu einer NO_2 Signatur im RING Referenz Spektrum führen können.

[U-3] Auffüllung der Gasabsorptionslinien durch den RING Effekt.

Sofern vorhanden muß die Auffüllung der Gasabsorptionslinien in den Experimentaldaten allerdings **nicht** notwendigerweise der der Modelldaten entsprechen. Bereits in Abschnitt 7 konnte gezeigt werden, daß nur unter relativ groben Annahmen die Messung eines RING Referenz Spektrums im Sinne der Definition (Gleichung 8.1 oder 8.2) gilt!

Weiterhin erschweren die beiden erstgenannten Ursachen die Aussage darüber, wie groß der Beitrag der Gasabsorptionsauffüllung in den Experimentaldaten werden kann, da keine Trennung der Effekte möglich ist. Lediglich eine Quantifizierung der „NO₂-Menge“ im Ganzen ist möglich.

Eine lt. A. Richter (A. Richter, 1998, *persönliche Mitteilung*) eher insignifikante, aber weitere mögliche Quelle für zusätzliche NO₂ Spektralstrukturen in den gemessenen RING Referenz Spektren ist die Änderung der troposphärischen NO₂ Säule während der Messung der beiden Polarisations Ebenen.

Die Hauptkomponenten als Maß für den NO₂ Gehalt

Versuche, die Menge an NO₂ im Experimentalsemble exemplarisch für den Wellenlängenbereich (ii) zu quantifizieren und mit der des Modelldatenensembles zu vergleichen, wurden ebenfalls durchgeführt. Hierzu wurden die durch die ersten drei Eigenvektoren approximierten RING Referenz Spektren für Experimental- und Modelldaten in zwei Summanden zerlegt:

$$r(\lambda; \theta) \Rightarrow \begin{cases} \Phi_s(\lambda; \theta) \approx c_1(\theta) e_1(\lambda) \\ \Phi_g(\lambda; \theta) \approx c_2(\theta) e_2(\lambda) + c_3(\theta) e_3(\lambda) \end{cases} .$$

Der erste Summand gibt die Auffüllung der solaren FRAUNHOFERlinien Φ_s wieder, der zweite entspricht in dieser Näherung der Auffüllung der Gasabsorptionslinien Φ_g . Hiernach wurde die Anpassung von Φ_g an NO₂-Absorptionsquerschnitte vorgenommen:

$$\Phi_g \equiv s\sigma_{\text{NO}_2},$$

s stellt einen einfachen linearen Anpassungsfaktor dar, der für verschiedene RING Referenz Spektren als Funktion des SZA bestimmt wurde. Dieser Ansatz setzt voraus, daß der Informationsgehalt bezüglich der NO₂ Signatur ausschließlich in Φ_g konzentriert ist. Die BRS Daten führten zu einer signifikant anderen SZA- Abhängigkeit und Amplitude der s -Werte als für die SRS Daten. Auch die Variation des NO₂ Vertikalprofils und der Bodenbedo für die SRS Daten konnte keine Ähnlichkeit erzeugen. Es kann hieraus geschlossen werden, daß die Auffüllung der Gasabsorptionslinien von NO₂ nicht die einzige Ursache für NO₂ Signaturen in den BRS Daten ist. Nach oben Beschriebenem ([U-2]) stellen der zeitliche Versatz zwischen den Messungen in beiden Polarisations Ebenen und grundsätzliche Definitionsunterschiede die wahrscheinlichsten Gründe für die Unterschiede dar.

Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, daß die HOTELLING Transformation eine geeignete Methode darstellt, die Orthogonalisierung und Parametrisierung eines Datenensembles von RING Referenz Spektren durchzuführen. Die Zerlegung eines Modellensembles in seine Hauptkomponenten zeigte die potentielle Möglichkeit der Trennung der Auffüllung von solaren FRAUNHOFERlinien und Gasabsorptionslinien auf.

Die Anwendung der Methode auf Experimentaldaten bestätigt zum Teil die Ergebnisse für die Modelldaten. Allerdings zeigt eine genauere Untersuchung der Korrelation der zweiten und dritten Hauptkomponente mit den NO_2 Absorptionsquerschnitten, daß offensichtlich relativ große Unterschiede zwischen Experimental- und Modelldaten bestehen.

Technische Gründe sowie grundsätzliche Definitionsunterschiede zwischen Modell- und Experimentaldaten sind wahrscheinlich die Gründe für die Diskrepanzen.

Kapitel 11

DOAS und Ring Spektren

In vielen Auswertungsschemata geht die Reflektivität, also das Verhältnis von Radianz I zu Irradianz I_0 ein. Da FRAUNHOFER und Gasabsorptionslinien Strukturen in I mehr oder weniger stark aufgefüllt wurden, während dies für I_0 (für Satellitenbeobachtungsgeometrie) nicht oder bedingt der Fall ist (für Bodenbeobachtungsgeometrie), kommt es bei der Verhältnisbildung beider Spektren zu Nettostrukturen. Diese Strukturen können, wie in Abschnitt 8 erklärt wurde, mittels RING Referenz Spektrum kompensiert werden. Wie gut diese Kompensation gelingt, ist von verschiedenen Faktoren abhängig, und ist zentrales Thema dieses Abschnittes. Neben der **Auffüllung solarer FRAUNHOFERlinien** ist ein weiterer wichtiger Aspekt der Einfluß der **Auffüllung von Gasabsorptionslinien**. Dieser Effekt hängt von der Tiefe der Absorptionslinie, also einem *a priori* unbekanntem Parameter, ab. Es ist zu erwarten, daß die korrekte Auswertung von Spurengasen besonders in Bereichen starker Absorption erschwert wird.

Die Spurengasauswertung basiert auf der DOAS (*Differentielle Optische Absorptions Spektroskopie*) Methode (siehe Anhang D). Die hier dargestellte Untersuchung hat das Ziel, die grundsätzliche Anwendbarkeit und Genauigkeit verschiedener RING Referenz Spektren zu prüfen und gegebenenfalls zu quantifizieren. Die DOAS Grundaufgabe sei an dieser Stelle dargestellt:

$$\left| \ln I^+ - \ln I_0 + \sum_{i=1}^N A_i \alpha_i V_i + \sum_{j=0}^M x_j \lambda^j + S_r r \right| \rightarrow \min$$

mit:

α_i : Absorptionsquerschnitt des i-ten der insgesamt N Spurengase

A_i : Airmassfaktor des iten Spurengases

I : Radianz

I_0 : Irradianz

λ : Wellenlänge

S_r : Anpassungsfaktor des RING Referenz Spektrum

r : RING Referenz Spektrum

V_i : Vertikalsäule des iten Spurengases

x_j : j-ter Polynomkoeffizient eines Polynoms M-ten Grades.

Die Zielgröße ist im folgenden die schräge oder vertikale Säule des interessierenden Absorbers.

Die Strategie für die Untersuchung sieht wie folgt aus: Es werden modellierte sowie gemessene RING Referenz Spektren auf **gemessene** und **modellerte** Meßdaten angewendet. Verschiedene Wellenlängenbereiche sind für die Tests ausgewählt worden:

- [W-1] Zunächst ist ein O₃ Absorptionsbereich zwischen 325–335 nm ausgewählt worden. In diesem Wellenlängenbereich hat O₃ ähnliche Linienbreiten wie die FRAUNHOFERlinien und ist damit ein Kandidat für die Auffüllung von Gasabsorptionslinien. Weiterhin wird der Airmassfaktor auf seinen Einfluß hinsichtlich der Auffüllung untersucht.
- [W-2] Ein NO₂ Absorptionsbereich zwischen 420–450 nm ist weiterhin ausgewählt worden. In diesem Wellenlängenbereich hat NO₂ ähnliche Linienbreiten wie die FRAUNHOFERlinien und ist daher ein schwieriger Fall für die DOAS Auswertung.
- [W-3] Der BrO Absorptionsbereich liegt zwischen 344–359 nm. In diesem Wellenlängenbereich ist die Absorptionsstärke des Gases wenigstens eine Größenordnung unter dem Beitrag des „RING Signals“. Die Auswertung von Experimentaldaten ist dabei eine besonders große Herausforderung.

Während die Absorptionsstärke von Ozon äußerst stark ist, ist sie für NO₂ moderat und für BrO sehr klein. Damit stellen Untersuchungsschwerpunkte repräsentative Querschnitte typischer Auswertungen dar.

11.1 Auswertung von Modelldaten: O₃

Ozon nimmt eine besondere Rolle in der Auswertung von atmosphärischen Spurengasen im UV ein. Es ist zu erwarten, daß gerade aufgrund der Stärke der (strukturierten) Absorption in einem typischen Auswertungsspektralbereich um 325–335 nm (Teil der sogenannten HUGGINS Banden) die Auffüllung der Gasabsorptionslinien eine nicht unbedeutende Rolle spielt. Ziel der folgenden Untersuchung ist es, diese Hypothese zu prüfen und zu quantifizieren.

Da aufgrund gut bekannter Klimatologien für Ozon die Bestimmung der Vertikalsäule (VC, engl.: *Vertical Column*) mittels Airmassfaktoren kein *prinzipielles* Problem darstellt, wird im folgenden ebenfalls die VC ausgewertet. Es ist allerdings zu beachten, daß die Nutzung eines repräsentativen Airmassfaktors für den gesamten Auswertungsspektralbereich gemäß der Standardaufgabe problematisch ist (Burrows *et al.*, 1998a). Daher ist in dieser Arbeit ausschließlich mit dem Konzept des modifizierten DOAS gearbeitet worden. Hierbei wird der Airmassfaktor für alle auszuwertenden Spektralpunkte bestimmt.

Die Untersuchung beschränkt sich auf Modelldaten von gometran, um Auswirkung der Auffüllung unbeeinflußt von anderen Effekten, wie z.B. die Temperaturabhängigkeit der Absorptionsquerschnitte (Eisinger *et al.*, 1996) diskutieren zu können*.

*Eine Diskussion der Wechselwirkung der verschiedenen atmosphärischen und instrumentellen Effekte mit der Auffüllung der Gasabsorptionslinien sprengt den Rahmen dieser Arbeit.

Die Anwendung auf **Modelldaten** hat den weiteren Vorteil, daß die Zielgröße, also die Säule des ausgewerteten Gases, bekannt ist.

Zusammenfassung der Modellparameter: Die synthetischen Daten wurden im Wellenlängenbereich zwischen 325 - 335 nm unter Einbeziehung der Absorption von ausschließlich O₃ bestimmt. Die Höhenverteilung von Ozon sowie Druck- und Temperaturprofile sind der *MPI* Klimatologie (siehe Abschnitt 6) für den Monat August und 75° südlicher Breite entnommen. Die Berechnungen wurden für 90° SZA in Nadirgeometrie für das Standardaerosolszenario durchgeführt. Die Bodenalbedo betrug 1%. Das in die Berechnungen eingehende Sonnenspektrum ist ein *GOME* Sonnenspektrum (Datenfile: 50827063.e11). Die Airmassfaktoren (siehe Anhang D) für die Überführung von schräger in vertikale Säule wurden mit *gometran* mit und ohne Berücksichtigung von RRS bestimmt.

Zunächst wurde die Bestimmung der auszuwertenden Modellradianz, des RING Referenz Spektrums und der Airmassfaktoren für eine 40%ige Reduktion des gesamten Ozonprofils (VC = 236.3 DU) durchgeführt.

Resultate

Die DOAS Auswertung erfolgte mit dem Programm *kvant* von M. Eisinger (Eisinger, 1998). Der durch verschiedene Auswertungsstrategien resultierende Fehler ist definiert als:

$$e = 100 (VC_{\text{wahr}} - VC_{\text{aus}}) / VC_{\text{wahr}}$$

mit VC_{wahr} dem wahren VC von O₃ und dem Auswertungsergebnis VC_{aus} . Folgende Tabelle 11.2 zeigt die Auswertungsstrategien sowie die damit verbundenen Fehler in der VC von Ozon.

Strategie			Fehler	
	RING Referenz Spektrum	Airmassfaktor	[%]	[DU]
a)	Ohne	ohne RRS	9.2	21.7
b)	Mit (ohne [O ₃])	ohne RRS	6.99	16.5
c)	Mit (adäquate [O₃])	ohne RRS	0.0	0.0
c1)	Mit (inadäquate [O ₃])	ohne RRS	-2.61	-6.2
d)	Ohne	mit RRS	2.47	5.85
d1)	Ohne	mit RRS (inadäquate [O ₃])	-12.35	-29.2
e)	Mit (adäquate [O ₃])	mit RRS	-7.26	-17.2
f)	Mit (ohne FRAUNHOFERlinien)	ohne RRS	-1.02	2.4

Tabelle 11.2: Die aus den verschiedenen Auswertungsstrategien resultierenden Fehler für die VC von O₃ nach Einsatz von Modelldaten.

Die fettgedruckte Zeile (Strategie c) entspricht der Standardprozedur, die idealerweise durchgeführt wird, um Ozon auszuwerten. Es zeigt sich, daß sich für den Idealfall keine Fehler in der ausgewerteten VC ergeben.

a: Die Vernachlässigung des RING Referenz Spektrums zeigt deutlich den Einfluß des Effekts in diesem Spektralbereich. Es ergibt sich ein Fehler zur wahren VC von etwa 9.2%, was 21.7 DU entspricht. Der Fehler setzt sich zusammen aus dem durch die Auffüllung der FRAUNHOFERlinien sowie der der O₃-Absorptionslinien.

Das Vorzeichen des Fehlers ist positiv, was einer Unterschätzung der NO₂ Säule entspricht. Die Begründung hierfür liegt auf der Hand: Die fehlende Kompensation durch das RING Referenz Spektrum führt zu weniger tiefen Linien als nötig. Dies wird vom DOAS Algorithmus als geringere Konzentration ausgewertet.

b: Diese Strategie zeigt auf, was für Fehler zu erwarten sind, wenn keine Auffüllung von Gasabsorptionslinien im RING Referenz Spektrum vorhanden ist. Der Fehler beträgt etwa 7%, entsprechend 16.5 DU.

c und d: Strategien c und d demonstrieren, daß die Einbeziehung von RRS in der Bestimmung des Airmassfaktors keine korrekten Ergebnisse liefert. Strategie d zeigt, daß bei Vernachlässigung des RING Referenz Spektrums die durch RRS verursachte Auffüllung im Airmassfaktor den Fehler durch RRS in der Radianz nicht kompensieren kann. Dies erklärt sich mit dem Ergebnis der Strategien a-c: der gesamte Fehler durch Nichtberücksichtigung eines RING Referenz Spektrums betrug etwa 9% (Strategie a), wobei 7% davon auf den Fehler durch Auffüllung der O₃-Linien entfielen (Strategie b). Setzt man voraus, daß in diesem Wellenlängenbereich sich die Fehler durch FRAUNHOFERlinien,- und Absorptionslinienauffüllung superpositionieren, so "verbleiben" etwa 2.5% für die reine FRAUNHOFERlinien Auffüllung. Dies ist in der Tat der Wert, den man für die Strategie d beobachtet. Untersucht man die Definition des Airmassfaktor (Gleichung D.2) so erkennt man, daß die Verhältnissbildung der Strahlung mit und ohne Absorber zwar die Auffüllung der Gasabsorptionslinien beinhaltet, aber die Auffüllung der FRAUNHOFERlinien sich heraushebt.

Verzichtet man also auf die Einbeziehung des RING Referenz Spektrums, muß gewährleistet sein, daß die Auffüllung der FRAUNHOFERlinien separat im Airmassfaktor miteinbezogen wird.

c1: Ein weiterer Test bestand im Einsatz eines RING Referenz Spektrums, welches für einen deutlich höheren O₃ Gehalt (393 DU) bestimmt wurde. Die Anwendung dieses RING Referenz Spektrums erzeugte einen Fehler von 2.5%. Dieser relativ geringe Fehler deutet an, daß stark aufgefüllte RING Referenz Spektren weniger stark aufgefüllte Radianzspektren nicht zu stark beeinflussen. Nicht dargestellte Modelluntersuchungen zeigen, daß dies auch in ähnlicher Weise der Fall ist, wenn die Radianz mit entsprechend erhöhtem O₃ Gehalt modelliert wird, aber der Gehalt im RING Referenz Spektrum bei 236 DU bleibt.

d1: Die Strategie d1 zeigt deutlich, wie empfindlich der Airmassfaktor auf eine Konzentrationserhöhung reagiert. Dies geschieht wesentlich stärker als bei der Nutzung eines RING Referenz Spektrums mit falschen Annahmen über den Ozongehalt.

e: Diese Strategie stellt lediglich eine Prüfung der Konsistenz der oberen Ergebnisse dar und zeigt, daß die Einbeziehung von RRS in sowohl dem RING Referenz Spektrum als auch im Airmassfaktor keine korrekten Ergebnisse liefert.

f: In diesem Fall wurde ein konstantes Sonnenspektrum für die Bestimmung des RING Referenz Spektrums angenommen. Der O₃-Gehalt wurde korrekt modelliert. Der resultierende Fehler liegt bei nur etwa -1%.

Interessant hierbei ist, daß natürlich das mit der Auswertung verbundene Residuum äußerst groß war. Das Resultat nach geändertem O₃-Gehalt zeigt ähnlich kleine Fehler. Dieses Ergebnis zeigt, daß im wesentlichen die Kompensation der Auffüllung der O₃-Linien Auswirkungen auf die Güte der Auswertung hat.

Die Unterscheidung von O₃ und der Auffüllung der O₃-Linien durch den DOAS Algorithmus ist möglich, obwohl beide ähnliche spektrale Strukturen aufweisen, da durch RRS sich auf den Linienflanken kleine Vertiefungen ausbilden, die auf den negativen Auffüllungseffekt (siehe Abschnitt 2) zurückgehen.

11.2 Auswertung von vereinfachten Modelldaten: NO₂

Die Auffüllung von NO₂ Absorptionslinien wurde bereits von Fish & Jones prognostiziert und durch simplifizierte Modellrechnungen bestätigt. Es stellt sich die Frage, welche Auswirkungen durch die Auffüllung von NO₂- und FRAUNHOFERlinien auf die Auswertung des Gases zu erwarten sind, wenn umfangreichere Modellrechnungen durchgeführt werden. Darüber hinaus ist es interessant zu untersuchen, ob die Auswirkungen, die für O₃ gesehen wurden, ähnlich für einen „moderaten“ Absorber auftauchen.

Auch in dieser Untersuchung wird das Konzept des modifizierten DOAS angewendet. Die Auswertung von NO₂ geschieht in einem typischen Wellenlängenbereich von 420 - 460 nm. In diesem Bereich liegt die Absorptionsstärke bei etwa 1%.

Die Untersuchung beschränkt sich zunächst auf Modelldaten von **gometran**, um Auswirkungen der Auffüllung unbeeinflußt von anderen Effekten diskutieren zu können.

Zusammenfassung der Modellparameter: Die synthetischen Daten wurden im Wellenlängenbereich zwischen 420 - 460 nm unter Einbeziehung der Absorption von ausschließlich NO₂ bestimmt. Die Höhenverteilung von NO₂ sowie Druck- und Temperaturprofile sind der *MPI* Klimatologie (siehe Abschnitt 6) für den Monat September und 70° nördlicher Breite entnommen. Die Berechnungen wurden für 90° SZA in Nadirgeometrie für das Standardaerosolszenario durchgeführt. Die Bodenalbedo betrug 0.05%. Das in die Berechnungen eingehende Sonnenspektrum ist ein *GOME* Sonnenspektrum (Datenfile: 50903113.e11). Die Airmassfaktoren (siehe Anhang D) für die Überführung von schräge in vertikale Säulen wurden mit **gometran** mit und ohne Berücksichtigung von RRS bestimmt. Die (vertikale) Gesamtsäule von NO₂ für das gewählte Szenario betrug $5.396 \cdot 10^{15}$ [Mol. cm⁻²].

Resultate

Der durch verschiedene Auswertungsstrategien resultierende Fehler ist bereits im vorhergehenden Abschnitt definiert worden. Folgende Tabelle 11.3 zeigt die Auswertungsstrategien sowie die damit verbundenen Fehler in der VC von NO₂.

Strategie			Fehler	
	RING Referenz Spektrum	Airmassfaktor	[%]	[*]
a)	Ohne	ohne RRS	3.16	1.71
b)	Mit (ohne [NO ₂])	ohne RRS	4.94	2.66
c)	Mit (adäquate [NO₂])	ohne RRS	0.0	0.0
c1)	Mit (inadäquate [NO ₂])	ohne RRS	-2.45	-1.32
d)	Ohne	mit RRS	-1.77	-0.96
d1)	Ohne	mit RRS (inadäquate [NO ₂])	-1.89	-1.03
e)	Mit (adäquate [NO ₂])	mit RRS	-7.73	-4.17
f)	Mit (ohne FRAUNHOFERlinien)	ohne RRS	-8.11	-4.38

*10¹⁴ Mol. cm⁻²

Tabelle 11.3: Die aus den verschiedenen Auswertungsstrategien resultierenden Fehler für die VC von NO₂ nach Einsatz von Modelldaten.

Die fettgedruckte Zeile (Strategie c) entspricht wieder der Standardprozedur, die idealerweise durchgeführt wird, um NO₂ auszuwerten.

a: Die Vernachlässigung des RING Referenz Spektrums zeigt weniger deutlich den Einfluß des Effekts als für Ozon. Es ergibt sich ein Fehler (eine Unterschätzung) zur wahren VC von etwa 3%. Der Fehler setzt sich zusammen aus dem durch die Auffüllung der FRAUNHOFERlinien sowie der der NO₂-Absorptionslinien.

b: Diese Strategie zeigt auf, was für Fehler zu erwarten sind, wenn keine Auffüllung von Gasabsorptionslinien im RING Referenz Spektrum vorhanden ist. Der Fehler beträgt etwa 5%. Diese Strategie deutet an, welcher Fehler entsteht, wenn die NO₂ Absorption unterschätzt oder vernachlässigt wird, wie z.B. im Fall des SAO Spektrums.

c und d: Strategien c und d demonstrieren, daß die Einbeziehung von RRS in der Bestimmung des Airmassfaktors keine korrekten Ergebnisse liefert. Allerdings ist der Fehler relativ klein. Wie schon für Ozon zeigt sich auch hier, daß die Summe der Fehler für Strategie b und d Strategie etwa dem Fehler für Strategie a entspricht. Somit kann auch diesem Fall der Fehler durch die beiden Auffüllungstypen in guter Näherung superpositioniert werden.

c1: Ein weiterer Test bestand im Einsatz eines RING Referenz Spektrums, welches für einem höheren NO₂ Gehalt (Faktor 1.5 gegenüber dem Referenzszenario) be-

stimmt wurde. Die Anwendung dieses RING Referenz Spektrums erzeugte einen Fehler von 2.45%. Dieser Fehler ist bezogen auf den, der aus der Nicht-Berücksichtigung eines RING Referenz Spektrums entsteht, bereits relativ groß, wenngleich das Vorzeichen umgekehrt ist. Dabei ist erwähnenswert, daß das spektrale Residuum sehr klein ist (Fitfehler < 0.015%, gegenüber > 2.0%, wenn kein RING Referenz Spektrum berücksichtigt wurde). Damit zeigt sich, wie fehlerträchtig die Auswertung sein kann, obwohl das Residuum äußerst klein ist.

d1: Die Strategie d1 zeigt für NO₂ keinen wesentlichen Unterschied zu Strategie d. In diesem Fall ist der Fehler sogar geringer als für die Variation des NO₂ Gehalts im RING Referenz Spektrum.

e: Wie schon in der Untersuchung von Ozon zeigt diese Strategie nochmals, daß die Einbeziehung von RRS in sowohl dem RING Referenz Spektrum als auch im Airmassfaktor keine korrekten Ergebnisse liefert.

f: In diesem Fall wurde ein konstantes Sonnenspektrum für die Bestimmung des RING Referenz Spektrums angenommen. Der NO₂-Gehalt wurde korrekt modelliert. Der resultierende Fehler liegt bei etwa 8.1% und zeigt deutlich, daß die Vernachlässigung der Auffüllung von FRAUNHOFERlinien problematisch ist (im Gegensatz zu Ozon).

Diese Untersuchung zeigte deutlich, daß die beiden Auffüllungsformen für die NO₂ Auswertung im sichtbaren Bereich eine etwa gleich große Rolle spielen. Die folgende Untersuchung stellt eine Erweiterung dar und soll Aufschluß über die SZA-Abhängigkeit der Fehler in der NO₂ Auswertung geben. Ferner soll die Abhängigkeit des Fehlers auch für andere RING Referenz Spektren dargestellt werden.

11.3 Auswertung von erweiterten Modelldaten: NO₂

Ähnlich dem vorherigen Abschnitt soll zunächst die Anwendung von RING Referenz Spektren auf **Modelldaten** geschehen. Im folgenden wird die Auswertung der NO₂ VC an Hand von erweiterten Modelldaten vorgenommen. Die der Auswertung zugrundeliegende optische Dicke und RING Referenz Spektren sind mittels **gometran** bestimmt worden. Weiterhin sind experimentell bestimmte RING Referenz Spektren zum Einsatz gekommen. Die Auswertung wurde mit dem DOAS- Programm von V. Rozanov durchgeführt (V. Rozanov, 1996, pers"onliche Mitteilung).

Zusammenfassung der Modellparameter: Die synthetischen Daten wurden im Wellenlängenbereich zwischen 420 - 460 nm unter Einbeziehung der Absorption von NO₂, O₃, O₄ und OClO bestimmt. Die Höhenverteilung der Spurengaskonzentrationen sowie Druck- und Temperaturprofile sind der *MPI* Klimatologie (siehe Abschnitt 6) für den Monat September und 70° nördlicher Breite entnommen. Die Berechnungen wurden für elf SZA zwischen 30° und 92° in Nadirgeometrie durchgeführt. Das in die Berechnungen eingehende Sonnenspektrum ist ein *GOME* Sonnenspektrum (Datenfile: 50903113.e11). Die Airmassfaktoren (siehe Anhang D) für die Überführung von

schräge in vertikale Säulen wurden mit *gometran* ohne Berücksichtigung von RRS bestimmt. Im folgenden werden die Ergebnisse von Spurengasauswertungen dargestellt, die auf der Grundlage von Modell- sowie Experimentalspektren durchgeführt wurden.

Die RING Referenz Spektren: Vier verschiedene RING Referenz Spektren-Typen r wurden zur Bestimmung der NO_2 VC herangezogen:

- [\mathcal{R} -1] Ein mit *gometran* *simuliertes* RING Referenz Spektrum für jeden SZA, für den schon die optische Dicke modelliert wurde (im folgenden mit „SRS“ abgekürzt);
- [\mathcal{R} -2] Das SAO RING Referenz Spektrum (siehe Abschnitt 9.4) (im folgenden mit „SAO“ abgekürzt);
- [\mathcal{R} -3] Zwei experimentell bestimmte RING Referenz Spektren: (a) Das GOME-FM RING Referenz Spektren (siehe Abschnitt 9.3) (im folgenden mit „FMRS“ abgekürzt); (b) Das *iup* RING Referenz Spektrum: (siehe Abschnitt 9.3) (im folgenden mit „BRS“ abgekürzt).

Weiterhin wurde auf den Einsatz eines RING Referenz Spektrum verzichtet. Für alle nicht mit *gometran* bestimmten Spektren wurde in der DOAS Auswertung S&S berücksichtigt.

Der resultierende Fehler für die VC von NO_2 ist im folgenden definiert wie der in der O_3 Auswertung. Abbildung 11.1 zeigt den Fehler e in der VC von NO_2 für alle vier RING Referenz Spektren und wenn kein RING Referenz Spektrum einbezogen wird. Die Beschreibung der Fehler für die einzelnen RING Referenz Spektren lautet wie folgt:

SRS: Die Auswertung mit dem SRS Spektrum diene lediglich der Konsistenzprüfung, da das Spektrum I^+ , also die Strahlung mit Berücksichtigung von RRS (gemäß der Schreibweise in Kapitel 8) sowohl in die Bestimmung des RING Referenz Spektrums als auch in der optischen Dicke eingeht. Wie erwartet ist e klein, und sein Absolutbetrag ist nicht größer als 0.2%[‡].

SAO: Der Fehler nach Einsatz des SAO RING Referenz Spektrums ist für kleine SZA überraschend klein und erreicht Höchstwerte von etwa 4% für SZA größer als 90%. Die SZA Abhängigkeit ist erwartet worden, da das RING Referenz Spektrum keine Gasabsorptionsstrukturen beinhaltet (siehe Abschnitt 9.4), dafür aber die ausgewertete optische Dicke. Die Strukturen werden größer für zunehmende SZA, und damit wird der Fehler für zunehmende SZA größer.

FMRS & BRS: Nach Anpassung der spektralen Auflösung sind die beiden RING Referenz Spektren im direkten Vergleich sehr ähnlich, daher ist es um so erstaunlicher, daß der Fehler für das FMRS zwischen 19% und 8.5% für 30° und 90° liegen, wobei

[‡]Es ist erwähnenswert, daß die Genauigkeit der VC von NO_2 nicht ebenso groß sein kann wie für die vereinfachte Modellauswertung von O_3 oder NO_2 , da dort nur ein Absorber berücksichtigt wurde.

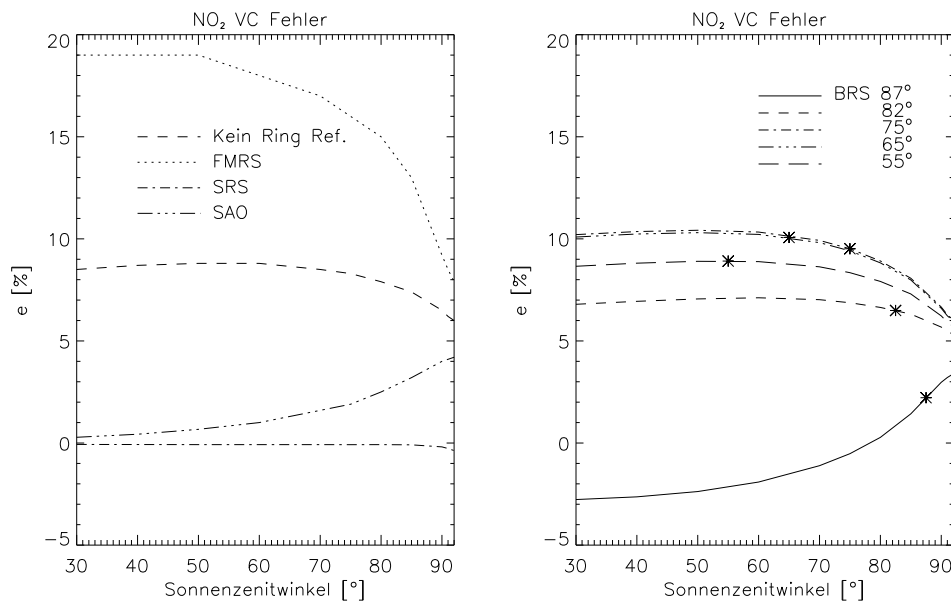


Abbildung 11.1: **Links:** Fehler in der NO₂ VC nach Anwendung von verschiedenen RING Referenz Spektren auf Modelldaten: *FMRS*, *SRS*, *SAO* und der Vernachlässigung eines RING Referenz Spektrums; **Rechts:** Fehler in der NO₂ VC nach Anwendung der am *iup* gemessenen *BRS* Spektren.

der Absolutbetrag des größten Fehlers für *BRS* 11% nicht übersteigt. In beiden Fällen ergeben sich größte Fehler für kleinste *SZA*. Für den Einsatz eines *BRS* Spektrums, welches für 65° oder 75° gemessen wurde, ist der Fehler größer, als wenn kein RING Referenz Spektrum berücksichtigt wurde. Maximalfehler ergeben sich für das bei 75° gemessene *BRS* Spektrum, die zwischen etwa 11% für kleine *SZA* und 6% für große liegen. Kleinste Fehler rangieren um -2.9% für kleine *SZA* und 3.2% für große *SZA*. Die *SZA* Werte, für die die *BRS* Spektren bestimmt wurden, sind in Abbildung zusätzlich durch einen Stern markiert. Sie kennzeichnen die *SZA* Werte, für die die RING Referenz Spektren adäquat sein sollten. Damit ergeben sich kleinste Fehlerwerte für die *BRS* Spektren, die für 82° und 87.5° gemessen wurden.

Keine Einbeziehung eines RING Referenz Spektrum: Der durch die Vernachlässigung des RING Referenz Spektrums resultierende Fehler liegt zwischen 6% für große *SZA* und 8.5% für *SZA* im Bereich um 30°.

Resultate

Es zeigt sich für alle Spektren, die nicht mit *gometran* bestimmt wurden, daß der Fehler bei tiefstehender Sonne (*SZA* > 90°) einem Grenzwert zwischen 3-8% zustrebt. Die vereinfachten Berechnungen mit einem RING Referenz Spektrum ohne NO₂ (Ta-

belle 11.3) lagen bei 5%. Dies kann als Indiz gewertet werden, daß der NO_2 Gehalt (sofern vorhanden) mit zunehmenden SZA weniger Einfluß besitzt.

Im folgenden werden die Ergebnisse untereinander verglichen.

BRS vs. FMRS: Der Grund für das unterschiedliche Verhalten von *BRS* und *FMRS* sind mit größter Wahrscheinlichkeit technische Probleme mit dem *FMRS* und die unterschiedliche Auflösung der Spektren. Die DOAS Auswertung wird üblicherweise für eine Auflösung durchgeführt, die der geringsten Auflösung entspricht, welche in die Auswertung eingeht. Dies ist im hier dargestellten Fall die Auflösung der *BRS* Spektren. Alle weiteren in die Auswertung eingehenden Spektren sind vorzugsweise mit dem *GOME-FM* gemessen worden und haben damit größere Auflösung. Sie müssen also zu Auswertungszwecken auf die Auflösung der *BRS* Spektren heruntergefaltet werden. Durch diese Maßnahme werden kleinere Verschiebungsfehler und Rauschen in der Auswertung erfolgreich unterdrückt (Burrows *et al.*, 1998b).

SRS vs. BRS und FMRS: Aufgrund der signifikant unterschiedlich großen Fehler relativiert sich daher die jeweils gute Übereinstimmung des *BRS* und *FMRS* mit dem *SRS*. Es stellt sich die Frage, welche Gründe für die relativ großen Fehler vorliegen. Die wichtigsten Gründe seien im folgenden aufgelistet:

- [G-1] Bereits in Abschnitt 10 wurde dargestellt, daß technische Gründe vorliegen, die zu einer zusätzlichen NO_2 Signatur in den experimentellen RING Referenz Spektren führen können. Weiterhin können allgemeine Definitionsunterschiede zwischen Modell- und Experimentaldaten zu den beobachteten Unterschiede führen (vergleiche mit Abschnitt 7).
- [G-2] Von der Modellatmosphäre signifikant abweichende atmosphärische Parameter für die experimentellen RING Referenz Spektren wie z.B. die NO_2 VC, Aerosolbelastung oder/und Bodenalbado.
- [G-3] Unterschiedliche Auflösungen des RING Referenz Spektrums und der modellierten optischen Dicke: Die visuelle Inspektion der genutzten Spektren zeigt allerdings, daß ein Auflösungsunterschied zwischen RING Referenz Spektrum und optischer Dicke nicht auszumachen ist.
- [G-4] S&S Fehler: Der S&S Algorithmus wurde erfolgreich validiert (V. Rozanov, 1997, *pers"onliche Mitteilung*), somit ist fraglich, warum die Korrekturen in Bezug auf das RING Referenz Spektrum versagen sollten.
- [G-5] Rauschen: Die visuelle Inspektion zeigt für keines der genutzten RING Referenz Spektren signifikantes Rauschen.

Wie schon in der Anwendung auf vereinfachte Modelldaten (siehe Abschnitt 11.2) wurde auch hier die gezielte Variation bestimmter atmosphärischer Parameter durchgeführt. Mit dieser Strategie sollte auf eine andere Weise geprüft werden, ob die Unterschiede zwischen der Modellatmosphäre für die RING Referenz Spektren und der optischen Dicke ähnliche NO_2 VC-Fehler induzieren kann wie für die experimentellen RING Referenz Spektren.

RING Referenz Spektren für verschiedene Szenarien

Eine Vielzahl an Tests mit RING Referenz Spektren für verschiedene Szenarien in Anwendung auf die oben beschriebene optische Dicke wurden durchgeführt. Hierzu gehörte unter anderem die Variation der NO₂ Konzentration in verschiedenen Höhenschichten sowie der Aerosolbelastung bzw. der Bodenreflektion (also Parameter, die in diesem Wellenlängenbereich entsprechend großen Einfluß haben).

In der DOAS Auswertung sind zwei verschiedene RING Referenz Spektren zum Einsatz gekommen: (i) die im folgenden beschriebenen *SRS* Spektren; (ii) die per HOTELLING Transformation der verschiedenen *SRS* Spektren generierten ersten drei Eigenvektoren, welche unabhängig voneinander skaliert wurden, im folgenden mit *ERS* bezeichnet (vergleiche mit Gleichung 10.4 in Abschnitt 10). Die Ergebnisse für ausgewählte Fälle sind in Abbildung 11.2 dargestellt.

Zunächst wurde das Volumenmischungsverhältnis (VMR) gegenüber der optische Dicke über das **ganze Profil** um 25% erhöht. Für dieses RING Referenz Spektrum ergibt sich ein (negativer) Fehler in der VC von NO₂ für die *SRS*, der langsam auf einen Maximalwert von 1.7% abfällt. Das *ERS* Spektrum kompensiert die Diskrepanz zwischen den Modellatmosphären sehr gut und der Fehler ist nicht größer als 0.5%.

Weiterhin wurde die 25%ige Erhöhung für das troposphärische und stratosphärische NO₂ VMR unterschieden. Während die troposphärische Erhöhung sich kaum auf die ausgewertete VC von NO₂ auswirkt, zeigt sich eine größere Auswirkung für die stratosphärische Erhöhung. Der resultierende Fehler für die stratosphärische Erhöhung entspricht im wesentlichen dem für die Erhöhung des gesamten Profils von NO₂. Die in der Modellierung angenommene Bodenalbedo betrug 5% (was etwa einer Reflektivität von offenem Wasser entspricht), daher ist der in der Troposphäre gestreute- und absorbierte Lichtanteil nicht signifikant. Aus diesem Grund kann eine Erhöhung des troposphärischen NO₂ kaum Auswirkungen haben (*A. Richter, 1996, pers"onliche Mitteilung*). Wie schon im ersten Fall kann das *ERS* Spektrum die Diskrepanz zwischen den Modellatmosphären für die stratosphärische Erhöhung sehr gut kompensieren. Es muß allerdings erwähnt werden, daß die troposphärische NO₂ Konzentration sehr variabel ist und um Größenordnungen schwanken kann (*A. Richter, 1998, pers"onliche Mitteilung*). Es ist in Folgearbeiten zu zeigen, wie gut die *ERS* Spektren auch extreme Unterschiede kompensieren können.

Die Verdopplung der Aerosolbelastung (Standard-Aerosolszenario+100%) für die RING Referenz Spektrum-Modellierung erzeugt keine signifikanten Fehler beim Einsatz der *SRS* Spektren ($e < 0.5\%$). Überraschend ist allerdings der leicht größere Fehler für das *ERS* Spektrum, wobei der Fehler ebenfalls unter 0.8% bleibt. Offensichtlich ist die Parametrisierung über den SZA nicht optimal geeignet, das Verhalten der RING Referenz Spektren bezüglich der Aerosolbelastung wiederzugeben.

Diskussion

Wie schon in Abschnitt 10 dargestellt wurde, konnte keine Modellatmosphäre für die RING Referenz Spektren zu Fehlern in der NO₂ VC führen, wie sie für die Experimentaldaten beobachtet wurden. Dies kann nicht durch die unterschiedliche Beobachtungsgeometrie begründet werden (Experimentaldaten: Zenitbeobachtung; Modellda-

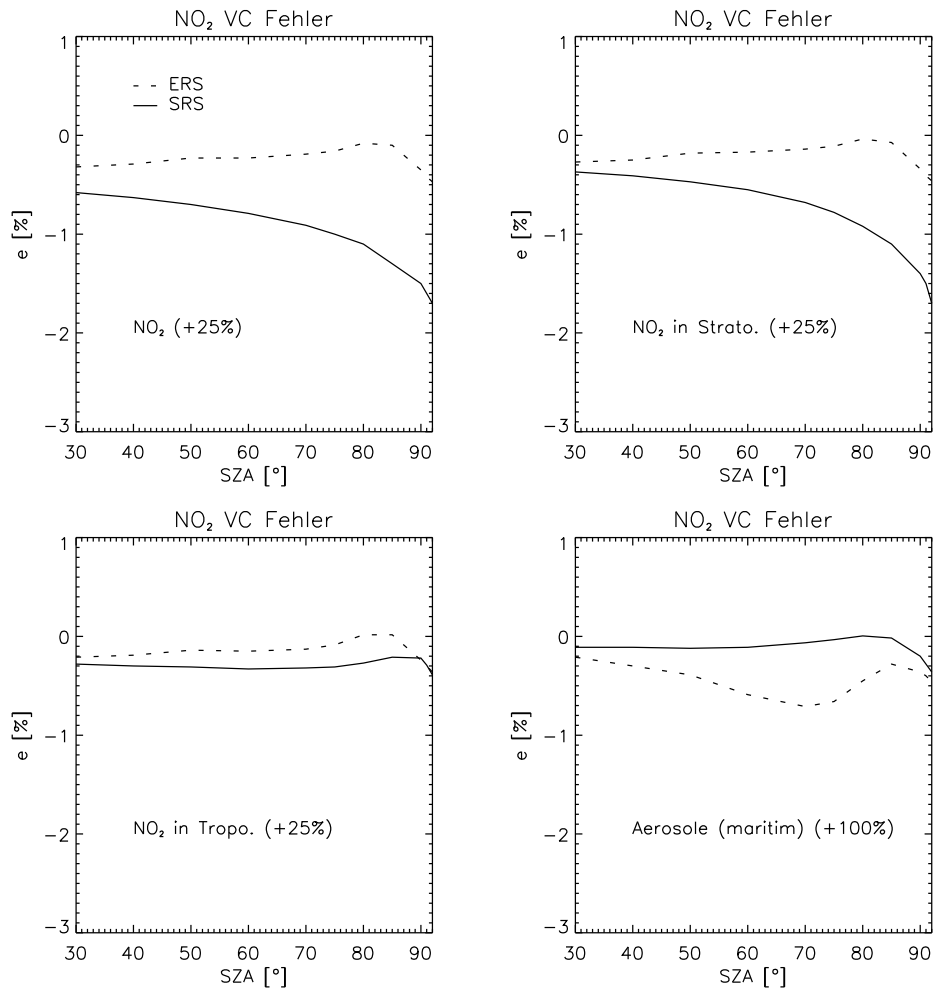


Abbildung 11.2: Fehler in der NO₂ VC nach Anwendung von zwei verschiedenen RING Referenz Spektren auf Modelldaten: *SRS*, *ERS* mit atmosphärischen Parametern, die sich von denen der optischen Dicke unterscheiden. **Links oben:** NO₂ VMR für das ganze Profil um 25% erhöht; **Rechts oben:** NO₂ VMR nur für die Stratosphäre um 25% erhöht; **Links unten:** NO₂ VMR nur für die Troposphäre um 25% erhöht; **Rechts unten:** Überschätzung der Aerosolkonzentration um einen Faktor zwei.

ten: Nadirbeobachtung), da Tests mit modellierten RING Referenz Spektren für die Zenitbeobachtung ähnliche Ergebnisse wie die modellierten RING Referenz Spektren für die Nadirbeobachtung lieferten.

Zum einen ist das Vorzeichen des Fehlers für die hier dargestellten RING Referenz Spektren unterschiedlich verglichen mit dem der Experimentalspektren. Zum anderen ist die Amplitude des Fehlers deutlich geringer und bleibt unter 2%. Fallstudien zeigten nach signifikanter, aber trotzdem realistischer Variation des VMR von NO₂, Bodenbedo, sowie Aerosolbelastung maximale Fehler von $\pm 4\%$.

Eine in praxi kaum zu prüfende Möglichkeit könnte auch das komplizierte Wechselspiel der einzelnen unterschiedlichen atmosphärischen (und instrumentellen) Parameter sein, die einen großen Gesamtfehler ausmachen.

Dies bestätigt nochmals, daß primäre Unterschiede zwischen Experimental- und Modelldaten **nicht** in unterschiedlichen atmosphärischen Zuständen zu suchen sind. Die Vermutung liegt nahe, daß im wesentlichen die schon (in Abschnitt 10) beschriebenen Gründe, wie der *zeitliche Versatz zwischen den Messungen der Polarisations Ebenen* und *prinzipielle Unterschiede* zwischen den gemessenen und modellierten Spektren die Diskrepanzen in den VC produzieren.

Andererseits zeigt die Untersuchung, daß auch Unterschiede in den atmosphärischen Parametern zu Diskrepanzen in den VC führen können. Diese sind allerdings nicht signifikant, wenn sie in Relation zu den Unterschieden für die Experimentaldaten betrachtet werden.

Unklar bleibt zunächst, warum die durch Auffüllung der Absorptionslinien von NO₂ erzeugte Spektralstruktur nicht ähnliche Fehler erzeugt, wie die durch technische Gründe „induzierte“ Struktur in den gemessenen RING Referenz Spektren.

Die Untersuchung zeigt, daß der Einsatz der Hauptkomponenten eines Ensembles an RING Referenz Spektren eine potentielle Möglichkeit der Parametrisierung darstellt, da in den meisten Modellfällen die Hauptkomponenten kleinere Fehler als nicht-adäquate RING Referenz Spektren produzierten. Andererseits besteht in dieser Hinsicht noch Untersuchungsbedarf, da, wie im Fall der Aerosolbelastung gezeigt wurde, nicht jede Parameterisierungsformen für alle Parameter geeignet sein muß.

11.4 Auswertung von Experimentaldaten: NO₂

GOME- Daten

Neben der Auswertung der modellierten optischen Dicken ist es zur Beurteilung der verschiedenen RING Referenz Spektren notwendig, auch experimentelle optische Dicken heranzuziehen. Zwar ist in diesem Fall der resultierende Fehler in der NO₂ VC nicht zu bestimmen, allerdings läßt sich über die Relation der einzelnen NO₂ VC für verschiedene RING Referenz Spektren ein Eindruck gewinnen, ob auch hier die Unterschiede zwischen den VC Werten ähnlich groß sind, wie schon für die Modelldaten.

Ein weiterer Vorteil dieser Strategie ist die Tatsache, daß das FMRS Spektrum nun adäquat in Bezug auf die optische Dicke sein sollte, da beide vom selben Instrument gemessen wurden.

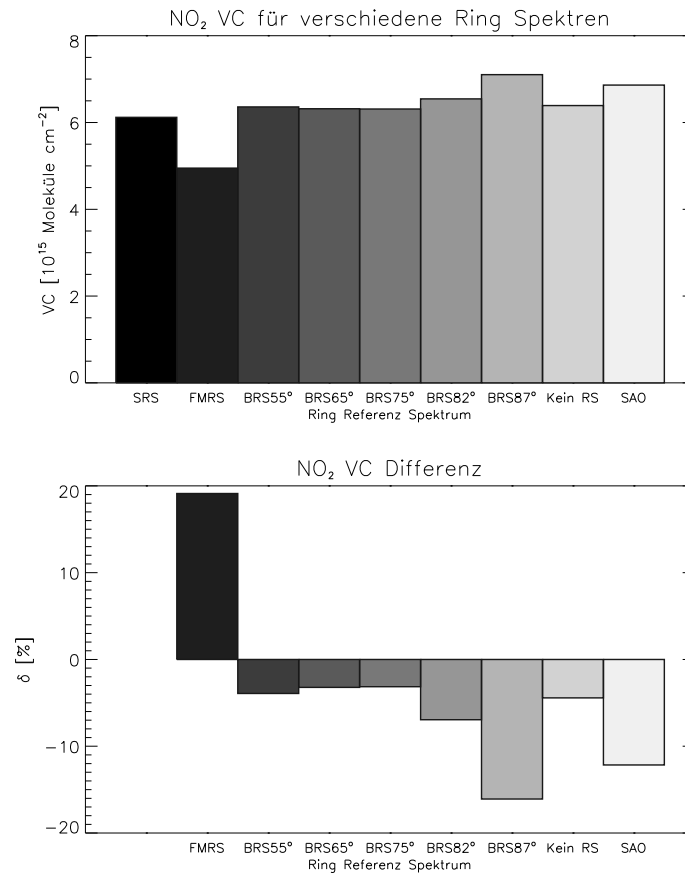


Abbildung 11.3: NO₂ VC Werte und Differenzen nach DOAS Auswertung von GOME Daten (SZA 63°): **Oben:** Auswertungsergebnisse für alle im Text beschriebenen RING Referenz Spektren. Mit den Abkürzungen „BRSX°“ für das BRS RING Referenz Spektrum, welches bei X° SZA gemessen wurde. **Unten:** Die relative Differenz δ der ausgewerteten VC Werte zum SRS Ergebnis.

Die optische Dicke wurde mit den bereits in Abschnitt 9.2 beschriebenen *GOME* Daten bestimmt. Die Auswertung wurde mit verschiedenen RING Referenz Spektren durchgeführt: Einem *SRS* Spektrum für 60° SZA, welches in Abschnitt 11.3 beschrieben wurde, dem (adäquaten) *FMRS* Spektrum, allen *BRS* Spektren, dem *SAO* Spektrum, sowie keinem RING Referenz Spektrum. Das Auswertungsergebnis, also die NO₂ VC, zeigt Abbildung 11.3.

Im Mittel liegt die NO₂ VC bei etwa $6 \cdot 10^{15}$ Molekülen [cm⁻²]. Dabei unterscheiden sich die Ergebnisse je nach eingesetzten RING Referenz Spektrum. Um eine Aussage über die Relation der Ergebnisse zueinander zu machen, wurden sie relativ zu dem VC Wert für das *SRS* Spektrum dargestellt[§]:

$$\delta = 100 (VC_{SRS} - VC_{typ})/VC_{SRS},$$

wobei VC_{typ} die ausgewertete NO₂ VC für die unterschiedlichen RING Referenz Spektren darstellt.

FMRS: Für die δ Werte zeigt sich, wie schon für die Modelltests des vorherigen Abschnitts, ein ähnliches Verhalten. Die Differenz zwischen den Auswertungsergebnissen für das *SRS* und *FMRS* sind wieder etwa 19%.

BRS: Neben dem *FMRS* können größte Abweichungen mit dem *BRS* Spektrum für 87.5° beobachtet werden. Beachtenswert ist die Größe der Differenz ($\approx 16\%$) und ihr Vorzeichen. Während das Vorzeichen für die *FMRS* Abweichung positiv ist, ist sie für alle *BRS* Spektren negativ. Die kleinsten Abweichungen ergeben sich für die *BRS* Spektren, die für 65- und 75° SZA gemessen wurden.

SAO: Das *SAO* Spektrum zeigt für die VC im Vergleich zu den Modellergebnissen deutlich größere Abweichung zu der VC, die mit *SRS* berechnet wurde. Auch diese Abweichung hat negatives Vorzeichen.

Keine Einbeziehung eines RING Referenz Spektrum: Die fehlende Einbeziehung eines RING Referenz Spektrums führt zu Abweichungen zum *SRS* Ergebnis von etwa -5%. Diese Abweichung ist geringer als der beobachtete Fehler für die Modelldaten.

Diskussion

Anstoß zu dieser Untersuchung war unter anderem die Vermutung, daß das *FMRS* in Bezug auf die von *GOME* gemessene optische Dicke optimal sein sollte. In diesem Sinne sollten also instrumentelle Einflüsse minimal sein. Eine Abweichung des *FMRS* Ergebnisses zu dem des *SRS* von 19% übersteigt sogar den Wert, der nach Anwendung auf Modelldaten erhalten wurde (bei 60° war der Fehler etwa 16%). Dies Ergebnis läßt vermuten, daß das *FMRS* doch nicht optimal zu den *GOME* Messungen paßt. Wie bereits früher gezeigt werden konnte, kann der NO₂ Gehalt (oder andere atmosphärische Parameter) im RING Referenz Spektrum keinen solchen Unterschied rechtfertigen.

[§]Hierbei ist zu beachten, daß die Größe δ nur bedingt mit dem Fehler e (siehe vorheriger Abschnitt) verglichen werden kann, da die wahre VC nicht bekannt ist

Die Gründe für den Unterschied könnten die Änderung instrumenteller Parameter (geringfügige Änderungen von z.B. der Auflösung) während der Flugphase sein. Auch die Messung selbst kann bereits fehlerbehaftet gewesen sein. In Abschnitt 7 wurde vorweggenommen, daß das *FMRS* im Vergleich zu den *BRS* Spektren ein kleineres SN besitzt. Weiterhin sind am Tage der Messung Wolkenfelder durchgezogen, die ebenfalls nachteilige Wirkung gehabt haben können (siehe Abschnitt 9.3).

Nur der Einsatz der *BRS* Spektren, die für 55, 65 und 75° SZA gemessen wurden, liefert eine kleinere Abweichung zum *SRS* Ergebnis als die Vernachlässigung eines RING Referenz Spektrums. Obwohl damit nichts über die Güte der Spektren gesagt werden kann, zeigen sie einen vernünftigen Trend, da nämlich der SZA der ausgewerteten optische Dicke mit 63° in diesem Bereich lag. Somit erklärt sich auch die große Abweichung für das *BRS* Spektrum bei 87.5° SZA, welches von allen *BRS* Spektren bei der Anwendung auf Modelldaten kleinste Fehler und damit kleinste Abweichungen von den *SRS* Spektren erzeugte.

Neben der beobachteten Abweichungen in der NO_2 VC zeigt sich im Vergleich zu den anderen eingesetzten RING Referenz Spektren, daß der Anpassungskoeffizient S_r zur Lösung der DOAS Grundgleichung (Gleichung 11), also die schräge Säule des RING Referenz Spektrums, für das *FMRS* signifikant kleiner ist als für die anderen zum Einsatz gekommenen RING Referenz Spektren. Kaum Skalierung erforderte das *SRS* Spektrum. Leichte Skalierung war für das *SAO* Spektrum und die *BRS* Spektren erforderlich. Andererseits konnte grundsätzlich keine Korrelation zwischen S_r und den beobachteten Abweichungen gefunden werden.

***iup*- Daten**

Eine von A. Richter durchgeführte Untersuchung, in der *SRS* Spektren auf am *iup* gemessene Daten angewendet wurden (Richter, 1997a), zeigte deutlich andere Ergebnisse. Neben den *BRS* Spektren wurde die optische Dicke mit Daten des Bremer Spektrometers bestimmt[¶]. Schwerpunktmäßig wurden die schräge Säule (SC, engl.: *Slant Column*) von NO_2 und die Standardabweichung des Residuum σ_R (siehe Anhang D) untersucht.

***BRS*:** Zunächst wurden die *iup* Messungen der optischen Dicke mit den (adäquaten) *BRS* Spektren ausgewertet. Bei Verwendung eines *BRS* Spektrums für den SZA, für den auch die optische Dicke gemessen wurde, war σ_R allerdings in den seltensten Fällen minimal. Hiernach wurden die NO_2 SC Werte als Funktion des SZA für alle *BRS* Spektren mit einem über den SZA gemittelten *BRS* Spektrum verglichen. Relativ große Abweichungen zu den Ergebnissen für das mittlere *BRS* Spektrum ergab sich nur für das *BRS* Spektrum bei 80-90°^{||}. A. Richter führte dieses Verhalten auf mögliche troposphärische NO_2 Verschmutzung zurück, die besonders bei der Messung der *BRS* Spektren bei großen SZA Einfluß hat. Interessant hierbei ist die Tatsache, daß auch der für RING Referenz Spektrum Messungen „sichere“ SZA Bereich zwi-

[¶]Die detaillierte Darstellung dieser Untersuchung ist Richter (1997a), Abschnitt 3.8 zu entnehmen.

^{||}Die Messungen wurden zwischen 50° und 90° SZA in Bereiche von jeweils 10° aufgeteilt, und daraus 4 RING Referenz Spektren für die Bereiche: 50-60°, 60-70°, 70-80°, 80-90° berechnet.

schen 50° und 90° (siehe Abschnitt 7) weder kleinste Residuen erzeugt noch eine „einheitliche SZA-Abhängigkeit“ aufweist.

SRS: Für die Anwendung von mit *gometran* simulierten RING Referenz Spektren wurde die Modellierung an das spezifische Szenario der Messung angepaßt: Nutzung der *MPI* Klimatologie für den Monat Juni bei 70° nördlicher Breite. Als Sonnenspektrum wurde der *FRAUNHOFER* Atlas von Kurucz *et al.* (1984) (siehe Anhang A) verwendet. Die resultierende Radianz, mit und ohne Einbeziehung von RRS wurde hiernach mit der für den Tag der Messung aufgenommenen Spaltfunktion des Spektrometers gefaltet. Die in die Modellierung eingehenden Absorptionsquerschnitte waren dieselben wie die, die für die *DOAS* Auswertung benutzt wurden.

In allen untersuchten Fällen waren die Reststrukturen für die *SRS* Spektren größer als für die *BRS* Spektren. Weiterhin wurden die ausgewerteten Werte für die NO₂ SC mit den Ergebnissen für das mittlere *BRS* Spektrum verglichen. Beim Einsatz des für den ausgewerteten SZA passenden** RING Referenz Spektrums ergaben sich Abweichungen, die verglichen mit der Auswertung mit mittleren *BRS* durchweg größer waren.

Neben der Untersuchung der Güte der *SRS* Spektren für SZA, für die die Spektren berechnet wurden, setzte Richter die Spektren auch für alle anderen SZA ein. Die geringste Abweichung zum Ergebnis für das mittlere *BRS* Spektrum zeigte hierbei das *SRS* Spektrum, das für den kleinsten SZA bestimmt wurde (50°).

Diskussion

In dieser Untersuchung waren die *BRS* Spektren in Bezug auf die ausgewertete optische Dicke adäquat. Obwohl, wie schon in der Auswertung der *GOME* Daten, auch hier die wahren Werte für die schräge bzw. vertikale Säule von NO₂ nicht bekannt sind, zeigt sich, daß die *BRS* Spektren weniger stark streuende Ergebnisse erzeugen als die *SRS* Spektren. Weiterhin sind die Standardabweichungen für die Residuen bei Auswertung mit *SRS* Spektren immer größer als bei der Auswertung mit *BRS* Spektren. Da es sich bei dem für die Modellierung genutzten Sonnenspektrum um den Solaratlas von Kurucz *et al.* handelt, ist damit zu rechnen, daß Fehler in den *SRS* Spektren durch die Verwendung dieses Spektrums induziert wurden. Gründe hierfür sind z.B. (terrestrische) atmosphärische Restabsorptionsstrukturen im Sonnenspektrum, da das Sonnenspektrum am Boden gemessen wurde.

Die ausgewerteten SC Werte für NO₂ sind nach dem Einsatz der *SRS* Spektren für fast alle SZA größer als für nach dem Einsatz der *BRS* Spektren. Dies deutet auf einen gegenüber den *BRS* Spektren höheren NO₂ Anteil hin.

Eine weitere, nicht leicht zu prüfende Möglichkeit, ist der prinzipielle Unterschied zwischen dem Experimental- und Modellansatz.

**Daß hier bei der Definition des RING Referenz Spektrums nur von einem SZA berichtet wird, darf nicht darüber hinwegtäuschen, daß, wie üblich für die Modellierung in Bodengeometrie, tatsächlich zwei SZA verwendet werden (gemäß Definition 8.2). In diesem Fall ist der SZA des Hintergrundspektrums 40°.

Letztendlich kann nur die Zuhilfenahme **unabhängiger Messungen** von NO_2 klären, welche RING Referenz Spektren am besten geeignet sind, um den Einfluß des RING Effektes in der DOAS Spurengasauswertung vollständig zu kompensieren.

11.5 Auswertung von Experimentaldaten: BrO

Aufgrund^{††} der großen FRAUNHOFERlinien- Dichte und der Effizienz von RRS mit Verringerung der Wellenlänge (λ^{-4}) ist der Einfluß des RING Effektes im UV Wellenlängenbereich signifikant. Dies hat insbesondere Auswirkungen auf die Auswertung von Absorbern wie Brommonoxid, BrO, einem Spurengas, dem besondere Bedeutung als Substanz mit großem Ozonzerstörungspotential zukommt. Es hat strukturierte Absorptionsstrukturen im Bereich zwischen etwa 344 – 359 nm. Die differentielle optische Dicke unter detektierbaren Bedingungen liegt in diesem Bereich mit Werten bis etwa 0.001 wenigstens eine Größenordnung unter der des RING Effektes. Eine akkurate Kenntnis des Einflusses des RING Effektes, via des RING Referenz Spektrums, ist daher essentiell. Bei ungenauer Behandlung des RING Effektes im Rahmen der DOAS Auswertung sind entsprechende Fehler für die schräge- oder vertikale Säule von BrO zu erwarten.

Verschiedene Tests wurden durchgeführt, um unter anderem den Einfluß der Auffüllung der Gasabsorptionslinien auf das Auswertungsergebnis zu bestimmen. Die DOAS Auswertung erfolgte mit dem Programm kvant von M. Eisinger (Eisinger, 1998). Die Untersuchung wurde ausschließlich mit GOME Daten des Orbits 1835 (Datenfile: 50827063.e11) durchgeführt. Daher sind nur solche RING Referenz Spektren zum Einsatz gekommen, deren Auflösung dem des GOME Instrumentes entsprechen (FMRS, SRS) oder deren Auflösung deutlich größer ist und somit auf die entsprechende GOME Auflösung gefaltet werden konnte (SAO). Folgende RING Referenz Spektren kamen zum Einsatz:

- [E-1] Mit gometran berechnete SRS Spektren. Die Spektren wurden in diesem Fall nicht mit Hilfe der MPI Klimatologie bestimmt. M. Eisinger (Burrows *et al.*, 1998b) bestimmte Monatsmittelwerte für Temperatur-, Druck-, Ozon VMR-Profile. Gesicherte Angaben bezüglich der Monatsmittelwerte für BrO-Profile liegen nicht vor, daher approximierte er die Profile aufgrund der Kenntnis der wenigen Messungen, die vorliegen. Die RING Referenz Spektren wurden für vier verschiedene BrO-Vertikalsäulen bestimmt: 0 , $1 \cdot 10^{13}$, $3 \cdot 10^{13}$, $10 \cdot 10^{13}$ [Mol. cm^{-2}]. Hierbei stellt letzterer Wert eine große BrO Konzentration dar.
- [E-2] Das (experimentell bestimmte) FMRS Spektrum.
- [E-3] Ein nach A. Richter *modifiziertes* SAO Spektrum (vergleiche mit Definition in Abschnitt 9.4): Schritt [S-1-2] werden ersetzt durch: [S-1] Faltung von hochaufgelöstem- und abgetasteten Irradianzspektrum mit RRS Querschnitten und Faltung mit GOME Spaltfunktion. [S-2] Division der mit Schritt [S-1] berechneten Quellfunktion mit einer von GOME gemessenen solaren Irradianz.

^{††}Teile dieser Untersuchung sind auch Burrows *et al.* (1998b) zu entnehmen.

Diskussion

Aufgrund von sehr großen χ^2 Werten und signifikanten Differenzen in der SC von BrO wurden die Ergebnisse bei Vernachlässigung eines RING Referenz Spektrums nicht dargestellt.

Tabelle 11.4 zeigt die verschiedenen Ergebnisse für ein ausgewähltes Bodenpixel (SZA: 91.9°) im Überblick, wobei als Gütekriterium für die Auswertung χ^2 diente (siehe Anhang D). Weiterhin dargestellt sind die relativen Abweichungen der ausgewerteten SC von BrO im Vergleich zum SRS Spektrum, welches ohne Absorber berechnet wurde. Die Säule für dieses Spektrum betrug $7.073 \cdot 10^{14}$ [Mol. cm⁻²].

RING Referenz Spektrum	χ^2 [10 ⁻⁵]	Δ BrO [%]
SRS, Keine Absorber	11.34	0 (Referenz)
SRS, Ozon	11.35	0.86
SRS, Ozon + BrO (1·10 ¹³)	11.35	1.28
SRS, Ozon + BrO (3·10 ¹³)	11.34	2.15
SRS, Ozon + BrO (10·10 ¹³)	11.32	5.16
SAO	13.61	8.62
GOME-FM	191.7	-11.39

Tabelle 11.4: Vergleich der Ergebnisse nach Einsatz der verschiedenen RING Referenz Spektren.

Ähnliches Verhalten zeigen die über einen Orbit gemittelten χ^2 Werte.

SRS: Alle genutzten SRS Spektren führen zu kleinsten χ^2 Werten, wobei die Variabilität beim Vergleich untereinander sehr gering ist. Der kleinste Wert ist für das SRS Spektrum mit dem größten BrO-Gehalt zu beobachten. Es zeigt sich weiterhin eine nicht zu vernachlässigende Abhängigkeit der SC Werte vom BrO-Gehalt im RING Referenz Spektrum. Insbesondere die BrO Säule, die für die Modellierung der SRS Spektren nötig ist, stellt einen Unsicherheitsfaktor dar. Aus diesem Grund wurde bereits von Burrows *et al.* (1998b) empfohlen, die BrO- DOAS Auswertung ausschließlich mit SRS Spektren durchzuführen, die für eine konservative Atmosphäre bestimmt wurden. Trotzdem bleibt zu bemerken, daß die Auffüllung der Gasabsorptionslinien nicht gering ist, und gerade für den höchsten BrO-Gehalt ergab sich der kleinste χ^2 -Wert (wenngleich alle χ^2 -Werte sehr nah beieinander lagen).

SAO: Das SAO Spektrum weicht ebenso wie schon in der NO₂ Auswertung relativ stark vom SRS Spektrum ab. Allerdings führt die Modifikation (siehe oben) offensichtlich zu einer Annäherung des SAO und SRS Spektrums. Bisher unverstanden ist, warum das SAO Spektrum, welches keine atmosphärischen Absorptionen beinhaltet, trotzdem ähnliche SC Werte produziert wie die SRS Spektren mit starker Absorption (wenngleich der χ^2 Wert größer ist).

GOME-FM: Wie schon in der NO₂ Auswertung zeigt das GOME-FM im Vergleich zu allen anderen RING Referenz Spektren die größten Abweichungen. Auch

hier kehrt sich das Vorzeichen der Abweichung für den SC Wert um, allerdings liegt sie mit etwa 11% unter der Abweichung für NO₂ (19%). Dies geht höchstwahrscheinlich auf den großen SZA zurück (zur Erinnerung: die GOME Daten für die NO₂ Auswertung wurden bei 63° SZA gemessen), denn bereits für die NO₂- Modellergebnisse (siehe Anfang dieses Kapitels: Abschnitt 11.3) zeigte sich, daß die Abweichung des GOME-FM gegenüber den SRS Spektren mit zunehmendem SZA abnahm.

11.6 Aspekte der (DOAS) Auswertung von anderen Gasen

Diese Arbeit kann nur einen Überblick bzw. stichprobenartige Untersuchungen zum Einfluß des RING Effektes auf die Spurengasauswertung geben. Daher muß auf die Analyse für andere relevante Spurengase wie Chlordioxid (OCIO), Formaldehyd (HCHO) oder Schwefeldioxid (SO₂) verzichtet werden. Es lassen sich aber aus dem oben beschriebenen Analysen für O₃, NO₂ und BrO Auswirkungen auf die oben genannten Gase vorhersagen.

OCIO

Wie schon erwähnt ist aufgrund der ähnlichen Auswertungsfenster von BrO und OCIO (357-381 nm) im UV ein ähnlich großer Einfluß auf OCIO zu erwarten wie er für BrO beobachtet wurde.

HCHO

Die Auswertung von HCHO geschieht im UV in einem Wellenlängenfenster um 337–357 nm. Der Einsatz von mit gometran bestimmten RING Referenz Spektren für die Auswertung von HCHO wurde bereits erfolgreich durchgeführt (A. Ladstätter-Weißmayer, 1997, *pers"onliche Mitteilung*). Allerdings wurde keine Untersuchung des Einflusses des RING Referenz Spektrums und der Auffüllung der HCHO-Linien auf die Auswertung der HCHO Säule durchgeführt.

SO₂

Die Auswertung von Schwefeldioxid, SO₂ mittels spektraler Daten des UV ist zwar im Rahmen dieser Arbeit nicht geschehen, allerdings ist die Anwendung von gometran RING Referenz Spektren für dieses Gas bereits relativ weit vorangeschritten (Burrows *et al.*, 1998b).

Aufgrund eines zu geringen SN Wertes (die starke Ozonabsorption führt zu einem zu kleinen Signal) muß auf die bodengestützte Messung eines RING Referenz Spektrums verzichtet werden. Von der meßtechnischen Seite gesehen ist daher die Modellierung von RING Referenz Spektren im für die SO₂ Auswertung relevanten Wellenlängenbereich (315–325 nm) essentiell.

Ähnlich wie schon für BrO ist auch hier die optische Dicke für SO₂ deutlich kleiner als die des RING Referenz Spektrums. Andererseits spielt die Maskierung der spektralen Signatur des Gases durch die starke Ozonabsorption eine entscheidendere Rolle für die Güte der Auswertung als die akkurate Kenntnis des RING Referenz Spektrums.

Trotzdem lassen sich ähnliche Schlüsse wie für die BrO Auswertung ziehen, da die Voraussetzungen ähnlich sind (Linienbreite, FRAUNHOFERlinien Dichte, etc.). Es ist allerdings zu erwarten, daß die Auffüllungseffekte nicht notwendigerweise stark ausgeprägt sein müssen, da die Ozonabsorption die Anzahl der Streuprozesse (und damit die Anzahl der inelastisch gestreuten Photonen) reduziert.

SO₂ wird für satellitengestützte Instrumente meist nur nach Vulkanausbrüchen nachweisbar, die SO₂ in die Stratosphäre injizieren konnten (Eisinger *et al.*, 1997; Burrows *et al.*, 1998b). In diesem Zusammenhang wird insbesondere die Aerosolbelastung eine nicht unbedeutende Rolle für die Bestimmung des RING Referenz Spektrums spielen. Folgearbeiten haben dies noch zu klären.

Zusammenfassung

Auswertung: O₃ Die Kompensation von RRS in den ausgewerteten optischen Dicken ist mit Hilfe von RING Referenz Spektren in der DOAS Auswertung erfolgreich durchgeführt worden.

Im Airmassfaktor darf RRS nicht einbezogen werden, sofern RING Referenz Spektren mitausgewertet werden. Wird RRS in den Airmassfaktoren einbezogen, muß die Auffüllung der FRAUNHOFERlinien getrennt mitberücksichtigt werden. Ist dies nicht der Fall und der Ozongehalt deutlich unterschiedlich zu dem im auszuwertenden Spektrum, werden Fehler über 10% erreicht.

Zu erwartende Fehler, wenn RING Referenz Spektren mit drastisch-falschen Ozongehalten einbezogen werden, sind bei etwa 2.5-3.0% anzusiedeln. Dies ist auch ein Fehlerbereich, der durch falsche Annahmen für die Airmassfaktorbestimmung oder falsche Annahmen bezüglich der Temperaturparameterisierung von Ozonabsorptionsquerschnitten zu erwarten ist.

Beachtenswert ist die Tatsache, daß die Auswertung mit einem RING Referenz Spektrum, welches ausschließlich durch O₃-Linienauffüllung beeinflusst ist, den Fehler durch den RING Effekt maßgeblich reduziert. Dies ist insofern von Bedeutung, als die Güte von RING Referenz Spektren in der Auswertung bezüglich der Größe des resultierenden Residuums bewertet wird. Wenn allerdings ausschließlich diese Auffüllungskomponente berücksichtigt wird, ist das Residuum zwangsläufig relativ groß, da die Auffüllung der FRAUNHOFERlinien in der Amplitude dominant ist, obwohl der resultierende Fehler in der O₃-Säule klein ist. Ein direkter Zusammenhang zwischen dem durch den RING Effekt verursachten Residuum und der Güte der Auswertung ist daher nicht notwendigerweise gegeben, was die Auswertung realer Daten äußerst erschwert.

Auswertung: NO₂ Die Untersuchung von NO₂ geschah auf der Basis von Experimental- und Modelldaten:

Auswertung von Modelldaten: Der Einsatz verschiedener RING Referenz Spektren bei der Auswertung von Modelldaten zeigte das alle eingesetzten RING Referenz Spektren, die für die gleiche (aber auch ähnliche) Modellatmosphäre simuliert wurden wie erwartet sehr kleine Fehler in der NO₂ VC ergeben. Die experimentell bestimmten RING Referenz Spektren zeigte schon größere Fehler für NO₂. Der Einsatz des

FMRS Spektrums erzeugte größte Fehler in der NO_2 Säule, während die am *iup* bestimmten *BRS* Spektren durchweg kleinere (wenn auch nicht vernachlässigbare) Fehler produzierten.

Der Einsatz der via *HOTELLING* Transformation der Modell *RING* Referenz Spektren gefundenen Hauptkomponenten in der Auswertung von Modelldaten zeigte kleine Fehler. Hier zeigte sich die Fähigkeit der Methode, veränderte NO_2 Gehalte in dem eingehenden *RING* Referenz Spektren Ensemble gegenüber der auszuwertenden optischen Dicke zu kompensieren. In Folgearbeiten ist allerdings die Gültigkeit des Verfahrens für andere Spurengase zu untersuchen. Weiterhin müssen Tests für signifikante Differenzen zwischen atmosphärischen Zustand während der Messung der optischen Dicke und dem für die Modellierung des *RING* Referenz Spektren Ensembles durchgeführt werden.

Auswertung von GOME Daten: Obwohl in dieser Untersuchung nicht von Fehlern, sondern nur von Abweichungen gesprochen werden kann, zeigt sich ein „ähnlicher“ Trend wie schon für die Auswertung von Modelldaten. Hier erzeugt das *FMRS* Spektrum die größten Abweichungen in der NO_2 Säule gegenüber dem Ergebnis mit einem *SRS* Spektrum.

Die *BRS* Spektren, die für einen *SZA* bestimmt wurden, der im Bereich des *SZA* der gemessenen optische Dicke liegt, zeigen relativ kleine Abweichungen zu dem Ergebnis, welches mit einem *SRS* Spektrum bestimmt wurde ($< 5\%$).

Auswertung von iup Daten: Die von Richter (1997a) durchgeführte Untersuchung zeigte durchweg relativ große Unterschiede zwischen den Ergebnissen, welche mit *BRS*- und *SRS* Spektren gefunden wurden. Auch die Standardabweichung des Auswertungsresiduums zeigt, daß die *SRS* Spektren bezüglich der (experimentellen) optischen Dicke nicht optimal passen. Die möglichen Gründe hierfür sind vielfältig und können nur durch unabhängige Messungen verifiziert werden.

Auswertung: BrO Die mit *gometran* bestimmten *SRS* Spektren zeigten in der Anwendung auf die Auswertung von *BrO* gute Ergebnisse, gemessen am Qualitätskriterium χ^2 . Auch in dieser Auswertung produziert das *FMRS* recht große Abweichungen zu allen anderen Ergebnissen. Das *SAO* Spektrum produziert mit etwa 7.5% Unterschied zu dem *SRS* Spektrum eine „typische“ Abweichung, die höchstwahrscheinlich auf die fehlende Gasabsorptionslinienauffüllung zurückgeht. Andererseits scheint die Modifikation des *SAO* Spektrums (Division mit *GOME* Spektrum) Verbesserungen der Ergebnisse gebracht zu haben, da der χ^2 -Wert relativ klein war.

Die Variation des *BrO*-Gehalts im *RING* Referenz Spektrum zeigt eine signifikante Bedeutung dieser Größe für die *DOAS*-Auswertung von *BrO*.

Die Absorption von Chlordioxid, *OCIO*, liegt in fast demselben „Fenster“, 352–380 nm, wie die von *BrO*. Ebenso wie auch *BrO* besitzt *OCIO* strukturierte Absorptionslinien, deren Breiten typischen *FRAUNHOFER*linien entsprechen. Es ist daher zu erwarten, daß der Einfluß auf die (*DOAS*-) Auswertung von *OCIO* ebenso groß ist. Ähnliche Auswirkungen wie für *BrO* sind auch für SO_2 und *HCHO* zu erwarten.

Zusammenfassung von Abschnitt III

In diesem Abschnitt kamen die im Abschnitt II beschriebenen und validierten RING Referenz Spektren zum Einsatz.

Zunächst wurde eine Methode, die HOTELLING Transformation, vorgestellt und angewendet, welche die Hauptkomponenten von RING Referenz Spektren voneinander trennen kann. Es zeigte sich, daß im wesentlichen die ersten zwei Hauptkomponenten auf die Auffüllung von FRAUNHOFERlinien und Gasabsorptionslinien zurückgehen. Die Hauptkomponenten von Modelldaten konnten mit zufriedenstellendem Erfolg mit Experimentaldaten verglichen werden.

Der Einsatz der Spektren in der DOAS- Auswertung von verschiedenen Spurengasen wie O_3 , NO_2 und BrO wurde hiernach durchgeführt. Zunächst kamen im reinen Modellversuch mit gometran modellierte RING Referenz Spektren zum Einsatz. Es zeigte sich, daß der RING Effekt nicht unbedeutenden Einfluß auf die Auswertung von O_3 haben kann. Der Einfluß der Auffüllung der O_3 -Absorptionslinien lag bei etwa 7.5%. Andererseits ist die Variation des Ozongehalts für die RING Referenz Spektren keine signifikante Größe. Die Analyse zeigte ferner, daß der Airmassfaktor der Einfachheit halber unbeeinflußt sein sollte vom RING Effekt. Mit geeigneten Korrekturen ist allerdings auch eine Auswertungsstrategie mit beeinflusstem Airmassfaktor möglich. Von Bedeutung ist auch die Tatsache, daß kein direkter Zusammenhang zwischen dem durch den RING Effekt verursachten Residuum und der Güte der O_3 Auswertung bestehen muß.

Eine ausführlichere Untersuchung wurde im NO_2 -Auswertungsbereich durchgeführt. Sowohl modellierte als auch experimentelle RING Referenz Spektren wurden in Bezug auf die Auswertung der Vertikalsäule (VC) von NO_2 untersucht. Erwartungsgemäß erzeugten die Modell-RING Referenz Spektren in Anwendung auf Modelldaten die kleinsten Fehler. Die voneinander getrennten Hauptkomponenten eines Ensembles von modellierten RING Referenz Spektren wurden (im Sinne einer Parametrisierung) auf verschiedene Modellradianzen angewendet. In den meisten Fällen war diese Parametrisierung besser in der Lage, sich auf verschiedene Auswertungsszenarien einzustellen, als nicht-adäquate RING Referenz Spektren. Damit zeigte sich diese Parametrisierung als interessante Alternative zum Einsatz der RING Referenz Spektren selbst, wobei die optimale Parametrisierung für die unterschiedlichen Auswertungsparameter noch zu bestimmen ist. Für die Variation atmosphärischer Parameter bei der Modellierung des RING Referenz Spektrum ergab sich wie schon für die Ozonauswer-

tung kein signifikanter Einfluß, obwohl für bestimmte (realistische) Fälle der Fehler 4% erreichen konnte.

Die Ergebnisse mit Experimental- RING Referenz Spektren sind deutlich unterschiedlich zu denen mit Modell- RING Referenz Spektren (zum Teil bis 19%). Der Grund für die Güte der Modellspektren ist sicherlich nicht nur die Selbstkonsistenz^{‡‡} der Modelldaten, da ähnlich große Differenzen auch bei der Anwendung von Modell- und Experimental- RING Referenz Spektren auf Experimentaldaten zu beobachten waren. In solchen Fällen sollten die Experimentalspektren adäquat bezüglich der auszuwertenden Größe sein. Allerdings läßt sich durch solch eine Untersuchung nur schwer etwas über die Güte der RING Referenz Spektren aussagen, da keine unabhängigen Messungen der ausgewerteten Spurengassäule vorlagen.

Weiterhin wurde BrO aus GOME Daten ausgewertet. Die Ergebnisse zeigten einen ähnlichen Trend der Auffüllung der Absorptionslinien wie schon NO₂ und O₃. Die Ergebnisse der Auswertung von BrO waren im Gegensatz zur Ozonauswertung stärker davon abhängig, welche Gaskonzentration für die Modellierung der RING Referenz Spektren verwendet wurden. Dies zeigt nochmals deutlich, daß der Einfluß der Auffüllung von Gasabsorptionslinien stark abhängig ist vom auszuwertenden Gas und vom atmosphärischem Zustand.

Für die Auswertung von SO₂, HCHO und OCIO sind ähnliche Auswirkungen der beiden Auffüllungstypen zu erwarten, da sie ähnlich stark strukturierte Absorptionsbanden in ähnlichen Wellenlängenbereichen wie die oben beschriebenen Gase besitzen.

^{‡‡}Hiermit ist die Übereinstimmung der Modellparameter bei den RING Referenz Spektren und den ausgewerteten Modelldaten gemeint.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Auffüllung von solaren FRAUNHOFERlinien und Gasabsorptionslinien, der sogenannte RING Effekt, kann die Auswertung von Spurengasen im UV-VIS zum Teil signifikant beeinflussen. Diese Tatsache war eine wesentliche Motivation für diese Arbeit. Ein genaues Verständnis der zugrundeliegenden physikalischen Prozesse war eine Voraussetzung zur erfolgreichen Korrektur des Einflusses auf die Auswertung. Zu diesem Zweck sind in einer ausführlichen Literaturbeschreibung zunächst Arbeiten aufgeführt worden, die den Effekt allgemein beschreiben, aber auch die Modellierung anderer Forschungsgruppen wurde näher untersucht. Bereits nach Sichtung der Literatur erhärtete sich die Annahme, daß Rotations RAMAN Streuung (RRS) von Licht an den Luftmolekülen Sauerstoff und Stickstoff den Hauptbeitrag zum RING Effekt leistet.

Eine der zentralen Aufgaben dieser Arbeit war es, ein Strahlungstransportmodell (STM) weiterzuentwickeln, welches inelastische Streuung in Form von RRS berücksichtigt und damit spektrale RING Effekt Strukturen in der Auswertung kompensieren kann. Die Grundlage für ein solches STM ist die genaue Kenntnis der mikroskopischen Parameter von RRS. Daher ist zunächst die Beschreibung des mikroskopischen Modells durchgeführt worden. Hiernach ist basierend auf diesen Modellannahmen *erstmalig* die Theorie des makroskopischen Strahlungstransports, mit RAYLEIGH- und RRS sowie MIE Streuung vorgestellt worden. Obwohl die resultierende Strahlungstransportgleichung (STG) prinzipiell an kein bestimmtes Lösungsschema gebunden ist, wurde im Anschluß eine iterative Methode zur Lösung der STG unter Einbeziehung von RRS angewendet. Diese Methode wurde in ein existierendes STM eingebunden, mit dem es nun möglich war, sogenannte RING Referenz Spektren zu bestimmen. Diese Spektren sind geeignet, in der Auswertung die Kompensation des RING Effektes vorzunehmen.

Für den Vergleich von Modell- und Experimentaldaten wurden verschiedene Gesichtspunkte der Messung von RING Referenz Spektren nach Solomon diskutiert. Da es sich bei der Messung solcher Spektren um einen semi-empirischen Ansatz handelt, gingen verschiedene Annahmen in die Bestimmung ein. Die Auswirkungen der **verschiedenen Annahmen für das gemessene Spektrum wurden auf Modellebene untersucht**. Die Annahmen sind beispielsweise: Vernachlässigung von Mehrfach- und MIE-Streuung sowie ungenaue Annahmen bezüglich der Polarisations-eigenschaften von RRS. Es zeigte sich, daß sie kritisch hinterfragt werden müssen.

Die Validation des erweiterten STMS wurde in zwei Schritten durchgeführt. Zunächst zeigte der Vergleich mit Daten anderer *Modelle*, daß durchaus Unterschiede zwischen den Ergebnissen bestehen. Diese können aber im wesentlichen auf nicht-

optimal angepaßte Modellatmosphären und Vereinfachungen der andere Modelle zurückgeführt werden. Im zweiten Schritt zeigte der Vergleich zu Experimentaldaten zum Teil sehr gute Übereinstimmung. Insbesondere der erfolgreiche Vergleich mit Daten des Satelliteninstrumentes *GOME* muß als Indiz gewertet werden, daß das STM reale Daten gut beschreibt und damit **RRS zum maßgeblichen Bestandteil den RING Effekt erklärt**. Diese Schlußfolgerung ist möglich, da in den Vergleich direkt gemessene und modellierte Größen eingingen und damit keine kritischen Annahmen den Größen zugrunde lagen, wie z.B. für den Vergleich von RING Referenz Spektren.

Im weiteren wurde die HOTELLING Transformation vorgestellt, welche potentiell in der Lage ist, die Auffüllung von solaren FRAUNHOFERlinien- sowie Gasabsorptionslinien (entsprechender Breite) zu trennen. Zum einen konnte mit dieser Methode der NO_2 Gehalt in den gemessenen RING Referenz Spektren (Zenitmessungen) nachgewiesen werden. Zum anderen bietet diese Methode die Möglichkeit, **RING Referenz Spektren bezüglich verschiedener Größen zu parametrisieren**, eine Möglichkeit, die dann später in der DOAS Auswertung von NO_2 erfolgreich angewendet wurde.

Die Auswirkungen des RING Effektes auf die Auswertung von Spurengasen sind unter anderem mit der DOAS Auswertungsmethode deutlich sichtbar. Die Auswirkungen der Auffüllung von Gasabsorptionslinien und FRAUNHOFERlinien zeigten sich zum Teil deutlich für O_3 , NO_2 und BrO.

Verschiedene Tests wurden mit Modell- und Experimentaldaten durchgeführt, wobei sowohl modellierte als auch experimentell bestimmte RING Referenz Spektren zum Einsatz kamen. Die Güte von RING Referenz Spektren wird in der Auswertung von Experimentaldaten häufig bezüglich der Größe des resultierenden Residuums bewertet. Die modellierten RING Referenz Spektren „**passen**“ (im Sinne eines kleinen Residuums) trotz Anpassung an das Instrument in den seltensten Fällen so gut wie ein durch das selbe Instrument gemessenes Spektrum. Diese Tatsache verleitet zum Einsatz eines Experimentalspektrums. Es konnte aber für theoretische Untersuchungen am Beispiel von O_3 gezeigt werden, daß ein relativ großes, durch den RING Effekt bedingtes Residuum auch genauere Auswertungsergebnisse „begleiten“ kann. Der Einfluß der Menge des Absorbers für die Modellierung des RING Referenz Spektrums liegt bei **realistischen Annahmen für O_3 bei 2.5-5%**. Ähnliche Beobachtungen konnten für BrO gemacht werden. Hier wurden allerdings Experimentaldaten des *GOME* ausgewertet. Somit kann nichts über den Fehler in der BrO-Säule, sondern nur über eine relative Abweichung ausgesagt werden. Die Abweichungen in der **BrO Säule betragen für realistische Einschätzungen 5%**, wenn anstelle eines ohne BrO modellierten RING Referenz Spektrums eines genutzt wurde, welches für eine signifikante BrO-Konzentration bestimmt wurde. In diesem Sinne ist gerade der „Spurengasgehalt“ in gemessenen RING Referenz Spektren kritisch zu beurteilen, da Absorptionsstrukturen unabhängig von der Auffüllung der Gasabsorptionslinien aus technischen Gründen in den Spektren erscheinen können.

Die **Vernachlässigung eines RING Referenz Spektrums** bei der Auswertung von O_3 und NO_2 ergab Fehler zwischen 6-10% in der Vertikalsäule (die Auswertung von BrO ohne RING Referenz Spektrum ist nicht möglich). Daher liegt der Fehler durch einen fehlerhaften Absorbergehalt im RING Referenz Spektrum durchaus im Bereich des Fehlers, wenn das RING Referenz Spektrum vernachlässigt wird.

Um eine klare Aussage darüber machen zu können, inwiefern die Modellierung

der Auffüllung der Gasabsorptionslinien erfolgreich ist, müssen Experimentaldaten ausgewertet werden, die mit unabhängigen, nicht durch den RING Effekt beeinflussten Messungen verglichen werden können.

Für die Gase **OCIO**, **HCHO** und **SO₂** sind ähnliche Auswirkungen wie für die BrO Auswertung zu erwarten, da ähnliche Breiten der Absorptionslinien vorliegen. Weiterhin handelt es sich um Absorber im UV, also einem Spektralbereich, der stark beeinflusst wird durch den RING Effekt.

Die Parametrisierung der Gasabsorptionslinienauffüllung in den RING Referenz Spektren via HOTELLING Transformation scheint der „richtige Weg“ zu sein, die Auswirkungen des RING Effektes auf die Spurengasauswertung zu minimieren. In dieser Hinsicht ist noch zu klären, welche Größen in die Parametrisierung einzugehen haben.

In Hinblick auf das zum Teil noch unverstandene Verhalten des RING Effektes bei Bewölkung ist die Einbindung des erweiterten Strahlungstransportmodells in ein STG geplant, welches die Modellierung von Wolken beinhaltet.

Da sich in den letzten Jahren die Abtastung und Auflösung der spektralen Messungen im UV-VIS Wellenlängenbereich ständig verbessert haben, ist die Genauigkeit, mit der spektrale Absorptionssignaturen im Meßspektrum detektiert werden können, deutlich gestiegen. Andererseits stellen sich Auffüllungsstrukturen für Messungen bei hoher spektraler Auflösung vergrößert dar. Es darf also erwartet werden, daß für zukünftige Generationen von Meßgeräten der RING Effekt von größerer Bedeutung werden kann als er es im Moment schon ist, wenn keine entsprechenden Maßnahmen zur Kompensation oder Korrektur vorgenommen werden.

Literaturverzeichnis

- ALTMANN, K., STREY, G., HOCHBLEICHER, J.G., & BRANDMÜLLER, J. 1972. Simulation des Intensitätsverlaufs im Raman-Spektrum von Sauerstoff unter Berücksichtigung der Spinaufspaltung. *Zeitschrift für Naturforschung*, **27a**(56).
- BARKSTROM, B.R. 1976. A finite difference method of solving anisotropic scattering problems. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **16**, 725–739.
- BARMORE, F.E. 1975. The filling-in of Fraunhofer lines in the day sky. *J. Atmos. Sci.*, **32**, 1489–1493.
- BATES, D.R. 1984. Rayleigh scattering by air. *Planet. Space Sci.*, **32**(6), 785–790.
- BORN, M. 1933. *Optik*. Springer Verlag.
- BOS, A. 1994. *Estimation of GOME's slit function*. Technical Note ER-TN-TPD-GO-0086. TNO-TPD-TU.
- BRINKMANN, R.T. 1968. Rotational Raman scattering in planetary atmospheres. *Astrophys. J.*, **154**, 1087–1093.
- BRÜHL, C., & CRUTZEN, P. 1992. *Chemo-dynamical model of the atmosphere: Profile data base*. Persönliche Mitteilung.
- BUCHWITZ, M. 1998 (Februar). *GOMETRAN: implementation of O₂ and H₂O gas absorptions using line-by-line and band model schemes*. Tech. rept. Institut für Umweltphysik, Universität Bremen.
- BURNETT, C.R., LASHER, R.W., MISKIN, A.S., & SIDES, V.L. 1975. Spectroscopic measurement of sodium dayglow: Absence of a large diurnal variation. *J. Geophys. Res.*, **80**(13), 1837–1844.
- BURROWS, J. P., WEBER, M., BUCHWITZ, M., ROZANOV, V.V., LADSTÄTTER-WEIßENMAYER, A., RICHTER, A., DEBEEK, R., HOOGEN, R., BRAMSTEDT, K., EICHMANN, K.-U., EISINGER, M., & PERNER, D. 1998a. The Global Ozone Monitoring Experiment (GOME): Mission Concept and First Scientific Results. *J. atmos. sci.* accepted for publication.
- BURROWS, J.P., ROZANOV, V.V., VOUNTAS, M., RICHTER, A., PLATT, U., HAUG, H., MARQUARD, L., & CHANCE, K. 1996. *Study of the Ring effect*. Tech. rept. ESA Report, ESA Contract 10996/94/NL/CN.

- BURROWS, J.P., EISINGER, M., & VOUNTAS, M. 1998b. *Design, Development and Upgrading of Prototype Software Tools for Use with ESRIN Atmospheric Reference Processor*. Tech. rept. ESRIN Report, ESRIN Contract 12030/96/I-H-GE.
- BUSSEMER, M. 1993. *Der Ring-Effekt: Ursachen und Einfluß auf die spektroskopische Messung stratosphärischer Spurenstoffe*. M.Phil. thesis, Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg.
- CASPAR, C. 1997. *GOME Channel 2 & 3 Slit function*. Tech. rept. ESA/ESTEC.
- CHANCE, K., & SPURR, R.J.D. 1997. Ring effect studies: Rayleigh scattering, including molecular parameters for rotational Raman scattering and the Fraunhofer spectrum. *Applied Optics*, **36**.
- CHANDRASEKHAR, S. 1960. *Radiative transfer*. Dover.
- CHANIN, M.L. 1975. Filling in of the Fraunhofer lines by scattering on the ground. *J. Geophys. Res.*, **80**, 2859–2862.
- CLARKE, D., & BASURAH, H.M. 1989. Polarisation measurements of the Ring effect in the daytime sky. *Planet. Space. Sci.*, **37**, 627–630.
- CLARKE, D., & MCLEAN, I.S. 1975. Polarisation measurements of the H β line in the blue sky. *Planet. Space. Sci.*, **23**, 557–559.
- CONDE, M., GREET, P., & JACKA, F. 1992. The Ring effect in the sodium D2 Fraunhofer line of dayleight over mawson, Antarctica. *J. Geophys. Res.*, **97**, 11561–11565.
- COULSON, K.L. 1988. *Polarization and intensity of light in the atmosphere*. A. Depaak Publishing.
- EICHMANN, KAI-UWE. 1995. *Optimierung und Validierung des pseudo-sphärischen Strahlungstransportmodells GOMETRAN*. M.Phil. thesis, Universität Bremen.
- EISINGER, M. 1998. *kvant: DOAS Fitting (Program Version 1.22)*. Universität Bremen, AWI - Potsdam.
- EISINGER, M., BURROWS, J.P., & RICHTER, A. 1996. Studies on DOAS Ozone Column Retrieval from the UV and Visible Measurements of GOME. *Pages 161–173 of: GOME geophysical validation campaign, final results workshop proceedings*. WPP-108. ESA.
- EISINGER, M., BURROWS, J.P., RICHTER, A., & LADSTÄTTER-WEISSENMAYER, A. 1997. SO $_2$, OClO, BrO, and other minor trace gases from the Global Ozone Monitoring Experiment (GOME). *In: 3rd ERS symposium, space at the service of our environment, Proceedings*. ESA.
- FISH, D.J., & JONES, R.L. 1995. Rotational Raman scattering and the Ring effect in zenith-sky spectra. *Geophys. Res. Lett.*, **22**(7), 712–716.

- GOODY, R.M., & YUNG, Y.L. 1989. *Atmospheric radiation, theoretical basis*. Second edn. Oxford University Press.
- GRAINGER, J.F., & RING, J. 1962. Anomalous Fraunhofer line profiles. *Nature*, **193**, 762.
- HAAN, J.F., BOSMA, P.B., & HOVENIER, J.W. 1987. The adding method for multiple scattering calculations of polarized light. *Astron. Astrophys.*, **183**, 371–391.
- HARRISON, A.W. 1974. Computed filling-in of Fraunhofer lines 3855Å – 4455Å. *Can. J. Phys.*, **52**, 2030–2036.
- HARRISON, A.W. 1976. Diurnal variation of the Ring effect. *Can. J. Phys.*, **54**, 1000–105.
- HARRISON, A.W., & KENDALL, D.J.W. 1974. Fraunhofer line filling-in (3855Å – 4455Å). *Can. J. Phys.*, **52**, 940–944.
- HAUG, H. 1996. *Raman-Streuung von Sonnenlicht in der Erdatmosphäre*. M.Phil. thesis, Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg.
- HOOGEN, R. 1995. *Aerosol Parameterization in GOMETRAN++*. Tech. rept. IUP-Aerosol-GT++. Institut für Umweltphysik, Universität Bremen.
- HUMPHREYS, T.J., KATTAWAR, G.W., & YOUNG, A.T. 1984. Inelastic scattering in planetary atmospheres. 2: Polarization of the rotational component. *Applied Optics*, **23**(23), 4422–4426.
- HUNTEN, D.M. 1970. Surface albedo and the filling in of Fraunhofer lines in the day sky. *Astrophys. J.*, **159**, 1107–1110.
- JOINER, J., & BHARTIA, P.K. The determination of cloud pressures from rotational Raman scattering in satellite backscatter ultraviolet measurements. *J. geophys. res.*
- JOINER, J., BARTHIA, P.K., CEBULA, R.P., HILSENATH, E., MCPETERS, R.D., & PARK, H. 1995. Rotational Raman scattering (Ring effect) in satellite backscatter ultraviolet measurements. *Applied Optics*, **34**(21), 4513–4525.
- KATTAWAR, G.W., YOUNG, A.T., & HUMPHREYS, T.J. 1981. Inelastic scattering in planetary atmospheres, I, the Ring effect, without aerosols. *Astrophys. J.*, **243**(3), 1049–1057.
- KING, L.V. 1923. On the complex anisotropic molecule in relation to the dispersion and scattering of light. *Proc. Roy. Soc. London*, **A104**, 333–357.
- KNEIZYS, F., SHETTLE, E.P., ABREU, L.W., CHETWYND, J.H., ANDERSON, G.P., GELLERY, W.O., SELBY, J.E.A., & CLOUGH, S.A. 1986. *Users guide to LOW-TRAN 7*. Tech. Rep. AFGL-TR-86-0177, Air Force Geophys. Lab., Hanscom AFB, Mass.

- KUROSU, T. 1997. *Die Modellierung des Strahlungstransports in Wolken für atmosphärische Fernerkundung im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich*. Ph.D. thesis, Institut für Umweltphysik, Universität Bremen.
- KURUCZ, R.L., FURENLID, I., BRAULT, J., & TESTERMAN, L. 1984. *Solar flux atlas from 296 to 1300 nm*. Tech. rept. National Solar Observatory, Sunspot, New Mexico.
- LONG, D.A. 1977. *Raman spectroscopy*. McGraw-Hill.
- LUSHKIN, V.V., ISAKOV, A.A., SVIRIDENKOV, M.A., GORCHAKOV, G.I., & SMIRNOV, A.S. 1990. Spectral transparency anomalies of the earth's atmosphere. *Izvestiya, Atmospheric and Oceanic Physics*, **26**(2).
- MCCORD, T.B. 1967. Observational study of lunar visible emission. *J. Geophys. Res.*, **72**(8), 2087–2097.
- NOXON, J.F., & GOODY, R. 1965. Noncoherent scattering of skylight. *Atm. and Oceanic Phys.*, 257–281.
- PAPOULIS, A. 1984. *Probability, random variables and stochastic processes*. McGraw-Hill.
- PARK, H., HEATH, D.F., & MATEER, C.L. 1986. A possible application of the Fraunhofer line filling-in. *Meteorological Optics, OSA Technical Digest Series*, 70–81.
- PAVLOV, V.E., TEIFEL, YA.A., & GOLOVACHEV, V.P. 1973. Depth of the Fraunhofer lines in the spectrum of the daytime sky. *Soviet Physics - Doklady (Astron.)*, **17**(11), 1038–1039.
- 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), 176–182.
- PLACZEK, G. 1934. Rayleigh-Streuung und Raman-Effekt. *Page 205 of: MARX, G. (ed), Handbuch der Radiologie*, vol. 6. Akademische Verlagsgesellschaft.
- PLACZEK, G., & TELLER, E. 1933. Die Rotationsstruktur der Ramanbanden mehratomiger Moleküle. *Z. Physik*, **81**, 209–258.
- PRESS, W.H., FLANNERY, B.P., TEUKOLSKY, S.A., & VETTERLING, W. T. 1989. *Numerical recipes in FORTRAN*. Cambridge University Press.
- PRICE, M.J. 1977. On probing the outer planets with the Raman effect. *Rev. Geophys.*, **15**, 227–234.
- RICHTER, A. 1997a. *Absorptionsspektroskopische Messungen stratosphärischer Spurengase über Bremen, 53° N*. Ph.D. thesis, Universität Bremen.
- RICHTER, A. 1997b. *Spectra resolution Anomalies in GOME channel 3*. Talk at GOME/SCIAMACHY Working Sessions, Brussels.

- RICHTER, A., DEHN, A., DETERS, B., & BURROWS, J.P. 1994. *Ring measurements during the GOME FM calibration*. Tech. rept. IUP-Ring-FM. Institut für Umweltphysik, Universität Bremen.
- ROZANOV, V.V., KUROSU, T., & BURROWS, J.P. 1996. Retrieval of Atmospheric Constituents in the UV-Visible: A New Analytical Approach for the Calculation of Weighting Functions. *Submitted to J. Quant. Spect. Radiative Transf.*
- ROZANOV, V.V., DIEBEL, D., SPURR, R.J.D., & BURROWS, J.P. 1997. GOMETRAN: A radiative transfer model for the satellite project GOME – the plane-parallel version. *J. Geophys. Res.*
- SARKISSIAN, A., ROSCOE, H.K., FISH, D., ROOZENDAEL, M. VAN, GILL, M., CHEN, H.B., WANG, P., POMMERAU, J.-P., & LENOBLE, J. 1995. Ozone and NO₂ air-mass factors for zenith-sky spectrometers: Intercomparison of calculations with different radiative transport models. *Geophys. res. lett.*, **22**, 1113–1116.
- SCHRÖTTER, H.W., & KLÖCKNER, H.W. 1979. Raman scattering cross sections in gases and liquids. *In: WEBER, A. (ed), Topics in current physics: Raman spectroscopy of gases and liquids*. Springer – Verlag.
- SHEFOV, N.N. 1959. Spectral, electrophotometric and radar investigations of aurorae polaris and night glow. *Pub. Acad. of Sci., UDSSR*, **1**, 25–29.
- SMITH, & JACOBS. 1973. *Introductory astronomy and astrophysics*. Saunders.
- SOBOLEV, V. V. 1975. *Light scattering in planetary atmospheres*. Pergamon Press.
- SOLOMON, S., SCHMELTEKOPF, A. L., & SANDERS, R. W. 1987. On the interpretation of zenith sky absorption measurements. *J. Geophys. Res.*, **92(D7)**, 8311–8319.
- SPINRAD, H. 1964. Lunar luminescence in the near ultra- violet. *Icarus*, **3**, 500–501.
- SUSCHTSCHINSKIJ, M.M. 1974. *Ramanspektren von Molekülen und Kristallen*. Heyden & Son.
- TADE, M.R., & TILLU, A.D. 1984. Ring effect and sodium dayglow. *Adv. Space Res.*, **4(4)**, 139–142.
- VUORILEHTO, A., & KORPELA, S. 1994. *Study of the sun and moon as radiation calibration targets*. Tech. rept. ESA Study Report, Contract Number 10346/93/NL/CN.
- WALLACE, L. 1972. Rayleigh and Raman scattering by H₂ in a planetary atmosphere. *Astrophys. J.*, **176**, 249–257.
- WEBER, A. 1973. High resolution Raman studies of gases. *Pages 543–757 of: ANDERSON, A. (ed), The Raman effect*. Marcel Decker.
- YOUNG, A.T. 1982. Rayleigh scattering. *Physics Today*, 2–8.

Abbildungsverzeichnis

2.1	FRAUNHOFERlinien Auffüllung am Beispiel der CaIIK Linie	8
2.2	Vergleich der beiden Auffüllungstypen	10
3.1	Illustration des Zusammenhangs von RAYLEIGH- und RAMAN Streuung	22
3.2	Rotations- RAMAN Streuquerschnitt für O ₂ und N ₂	26
4.1	Illustration des Intensitätsverlust- und Gewinns	32
5.1	Illustration der Strahlungsordnung	39
9.1	Vergleich der Auffüllung in der CaIIK Linie von gometran und dem GSFC Modell	63
9.2	Vergleich der Phasenfunktionen der Streuprozesse	64
9.3	Vergleich der Auffüllung in der CaIIK Linie von gometran und dem GSFC Modell für verschiedene Albeden und Aerosolkonzentration . .	67
9.4	Vergleich von modellierter und experimenteller optischen Dicke . . .	70
9.5	Vergleich von experimentellen und modellierten differentiellen RING Referenz Spektrum	72
9.6	Vergleich von zwei modellierten differentiellen RING Referenz Spek- trum	74
10.1	Vergleich von modellierter Auffüllung mit erstem und zweitem Eigen- vektor	84
10.2	Vergleich des ersten und zweiten Eigenvektors für Modell- und Expe- rimentaldaten	86
11.1	Fehler in der NO ₂ Säule für Modelldaten	97
11.2	Fehler in der NO ₂ Säule für verschiedene Szenarien	100
11.3	Darstellung der NO ₂ VC, sowie die Differenz nach Auswertung von GOME Daten	102
A.1	Die solare Irradianz nach Kurucz <i>et al.</i> (1984)	134

Abkürzungen

Allgemeine Abkürzungen

Um Mehrfachbedeutungen ausdrücklich zu kennzeichnen, sind eckige Klammern hinter der Abkürzung angegeben worden. Sie enthalten die Anzahl der Bedeutungen.

Abkürzungen	Bedeutung
BRS	In Bremen (<i>iup</i>) gemessenes RING Referenz Spektrum
CCR	Cloud-Cover-Radiometer
DOAS	Differentielle Optische Absorptions Spektroskopie
ERS	European Remote Sensing satellite
ERS[2]	Eigenvektor RING Referenz Spektrum
ESA	European Space Agency
FM	Flugmodell (engl.: Flight Model)
FMRS	RING Referenz Spektrum gemessen mit dem <i>GOME-FM</i>
FWHM	Full Width at Half Maximum (Halbwertsbreite)
GSFC	Goddard Space Flight Center
GOME	Global Ozone Monitoring Experiment
gometran	Radiative TRANSfer Model for GOME instrument
ICFA	Initial Cloud Fitting Algorithm
ife	Institut für Fernerkundung
iup	Institut für Umweltphysik
MS	Mehrfachstreuung (engl.: Multiple Scattering)
NASA	National Aeronautics and Space Administration
RRS	Rotations RAMAN Streuung
SBUV	Solar Backscatter Ultraviolet Experiment
SAO	(Harvard-) Smithsonian Center for Astrophysics
SAO[2]	RING Referenz Spektrum vorgeschlagen von Chance & Spurr
SAS	Relative Wellenlängenkalibration (engl.: Shift & Squeeze)
SC	Schräge Säule (engl.: Slant Column)
SN	Störabstand (engl.: Signal to Noise)
SRS	Mit <i>gometran</i> simuliertes RING Referenz Spektrum
SS	Einfachstreuung (engl.: Single Scattering)
SSBUV	Shuttle borne Solar Backscatter Ultraviolet Experiment
STM	Strahlungstransportmodell
STG	Strahlungstransportgleichung
<i>Fortsetzung auf der nächsten Seite</i>	

<i>Fortsetzung der vorherigen Seite</i>	
Abkürzungen	Bedeutung
SZA	Sonnenzenitwinkel (engl.: Sun Zenith Angle)
THIR	Temperature and Humidity Infrared Radiometer
UV	Ultraviolett
VC	Vertikalsäule (engl.: Vertical Column)
VIS	Sichtbar (engl.: Visible)
VMR	Volumenmischungsverhältnis (engl.: Volume Mixing Ratio)

Abkürzungen der Variablen

Um Mehrfachbedeutungen ausdrücklich zu kennzeichnen, sind eckige Klammern hinter dem Variablennamen angegeben worden. Sie enthalten die Anzahl der Bedeutungen.

Abkürzungen	Bedeutung
Δ	Relative Differenz [%]
Φ	Auffüllung [%]
Ω	Raumwinkel [sr]
α	Mittlere Polarisierbarkeit [cm^{-3}]
$\alpha[2]$	Absorptionsquerschnitt [cm^2]
β	Streukoeffizient [km^{-1}]
$\beta[2]$	LEGENDRE Polynom-Entwicklungskoeffizient
δ	Relative Differenz [%]
$\delta[2]$	DIRAC'sches Delta
γ	Anisotropie der Polarisierbarkeit [cm^{-3}]
ϵ_0	Dielektrische Konstante [$\text{A s V}^{-1} \text{m}^{-1}$]
ε	Energie [J]
λ	Wellenlänge [nm]
μ	Cosinus des Zenitwinkels
μ_0	Cosinus des Sonnenzenitwinkels
ϕ	Azimutkomponente der Polarkoordinaten
ϕ_0	Sonnenazimut
θ	Streuwinkel
θ_0	Sonnenzenitwinkel
σ	Wirkungsquerschnitt [cm^{-2}]
τ	Optische Dicke
τ_0	Optische Dicke entlang der gesamten Atmosphäre
$\tau^{+,-}$	Optische Dicke mit bzw. ohne Einbeziehung von RRS
ρ	Depolarisation
ω	Raumwinkel [sr]
ω_0	Variablentupel $\{\omega_0\} \equiv \{\omega = \mu_0, \phi_0\}$
ϖ	Variablentripel $(\{\varpi\} \equiv \{h, \omega = \mu, \phi\})$
A	LAMBERT'sche Bodenalbedo
$A[2]$	Airmassfaktor
<i>Fortsetzung auf der nächsten Seite</i>	

<i>Fortsetzung der vorherigen Seite</i>	
Abkürzungen	Bedeutung
A	Transformationsmatrix
B_0	Rotationskonstante [m^{-1}]
C	Kovarianzmatrix
E	Elektrische Feldstärke [$V m^{-1}$]
F	Solare Irradianz [$W m^{-2} nm^{-1}$]
$F[2]$	KING Faktor
H	Magnetische Feldstärke [$A m^{-1}$]
H	Antisymmetrische Summe
I	Radianz [$W m^{-2} nm^{-1} sr^{-1}$]
$I^{+,-}$	Radianz mit bzw. ohne Einbeziehung von RRS
$I^{+,-}[2]$	Nach oben bzw. nach unten gerichtete Radianz
I_d	Direkte Radianz
I_s	Gestreute Radianz
I_0	Irradianz [$W m^{-2} nm^{-1}$]
I_{0d}	Direkte Irradianz
I_{0s}	Gestreute Irradianz
J	Rotationsquantenzahl
$J[2]$	Symmetrische Summe
\mathcal{J}	Quellfunktion mehrfachgestreuter Strahlung
K	Gesamtzahl berücksichtigter Spurengase
\mathcal{K}	Korrelationskoeffizient
L	Gesamtzahl der Rotationsquantenzahlen
M	Polynomordnung
$M[2]$	Anzahl der FOURIER Koeffizienten
N	Teilchenkonzentration [$cm^{-2} km^1$]
$N[2]$	Gesamtzahl der Ensembleelemente
N_0	Loschmidtzahl ($2.6874 \cdot 10^{25} [m^{-3}]$)
R	Polarisationsverhältnis
P	Dipolmoment [$C m$]
$P[2]$	LEGENDRE Polynom
\mathcal{P}	Phasenfunktion
Q	Quellfunktion einfachgestreuter Strahlung
S	Schräge Säule [cm^{-2}]
T	Temperatur [K]
V	Volumen [m^3]
$V[2]$	Vertikale Säule [cm^{-2}]
Z	Zustandssumme
a	Zylindergrundfläche [m^2]
b	PLACZEK-TELLER-Koeffizient
c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ($2.9979 \cdot 10^{-8} [m s^{-1}]$)
c	Skalierungskoeffizient für Eigenvektoren
e	Eigenvektoren
e	Extinktionskoeffizient [km^{-1}]

Fortsetzung auf der nächsten Seite

<i>Fortsetzung der vorherigen Seite</i>	
Abkürzungen	Bedeutung
$e[2]$	Eigenvektor
$e[3]$	Fehler [%]
g	Anisotropiefaktor
g_J	Statistische Gewichtungsfaktoren
h	PLANCK'sches Wirkungsquantum ($6.6261 \cdot 10^{-34}$ [J s])
$h[2]$	Zylinderhöhe [m]
i	Wellenlängenindex
$i[2]$	Gasindex
\mathbf{j}	Einheitsvektor in E-Feldrichtung
j	Wellenlängenindex
$j[2]$	Polynomindex
\mathbf{k}	Einheitsvektor in H-Feldrichtung
k	BOLTZMANN Konstante ($1.3807 \cdot 10^{-23}$ [J K ⁻¹])
$k[2]$	Wellenlängenindex
$k[3]$	Ensembleelementindex
l	LEGENDRE Polynomindex
m	FOURIER Reihenindex
n	Brechungsindex
r	Ringspektrum
$\mathbf{r}[2]$	Ringspektrumensemble
$r[3]$	Radialkomponente der Polarkoordinaten [m]
x	Polynomkoeffizient
z	vertikale Höhenvariable [km]
E	Symbol für den Erwartungswert
\mathcal{L}	Symbol für den Strahlungstransportoperator
\otimes	Symbol für das Skalarprodukt

Teil IV

Anhang

Anhang A

Das solare Spektrum

Allgemeines zum Sonnenspektrum

Nach der Harvard-Spektraltypenkategorisierung (bzw. Morgans Leuchtklassifizierung) ist die Sonne ein G2V Stern mit moderater visueller absoluter Helligkeit. Bei einer mittleren Distanz von Erde und Sonne von etwa $1.5 \cdot 10^8$ km ist die spektral integrierte Irradianz eine relativ konstante Größe und korrespondiert mit der Temperatur eines Schwarzkörpers von etwa 5700 K (Goody & Yung, 1989).

Die solare Atmosphäre wird üblicherweise eingeteilt in *Photosphäre*, *Chromosphäre*, sowie *Korona*. Die Sonne ist völlig gasförmig, daher ist der Begriff solare „Atmosphäre“ lediglich eine Terminus, der darüber Aussage gibt, aus welchen Teilen der Sonne elektromagnetische Strahlung empfangen wird.

Das Sonnenspektrum besteht aus kontinuierlicher Emission mit superpositionierter Linienstruktur, die entweder in Absorption oder Emission erscheint. Der sichtbare und infrarote Bereich des photosphärischen Sonnenspektrums weist ausschließlich Absorptionslinien auf, während die Chromosphäre und Korona Emissionslinien im gesamten Bereich haben. Bereits J. FRAUNHOFER fand Anfang des 19. Jahrhunderts auf dem solaren photosphärischen Kontinuum eine große Menge an Absorptionslinien. Die von ihm durchgeführte Klassifikation der Linien fand zunächst einmal ohne genaue Kenntnisse ihrer Herkunft statt. Beginnend im roten Bereich des Sonnenspektrums, benannte er die stärksten Linien mit Großbuchstaben und schwächeren mit Kleinbuchstaben. Bis heute ist diese Nomenklatur gängig, und so werden z.B. die Linien des einfachionisierten Kalziums (CaII)* bei etwa 393- und 396 nm H und K Linie genannt. Das sogenannte FRAUNHOFER Spektrum erstreckt sich bis etwa 165 nm in den ultravioletten Spektralbereich, von dem an chromosphärische und koronale Emission dominieren (Smith & Jacobs, 1973). Die stärksten Linien entstehen in der Chromosphäre durch CaII und Wasserstoff (H_{α}). Durch die rosa Färbung dieser Atmosphärenschicht erhielt sie ihren Namen.

Die Positionen der für diese Arbeit (und darüber hinaus) relevanten Linien sind in Tabelle A.1 zusammengestellt. Die Tabelle beruht auf der Zusammenfassung von fünf Solaratlanten von Vuorilehto & Korpela (1994). Wellenlängen kleiner als 1200 nm sind

*Zur Erinnerung: Neutrales Kalzium wird mit CaI, N-fach ionisiertes Kalzium mit CaN+1 bezeichnet.

Vakuumwellenlängen, während Wellenlängen größer als 1200 nm in Luft bestimmt worden sind.

λ [nm]		λ [nm]	Name	λ [nm]	Name	λ [nm]	Name
237.5200	CoI	238.2030	FeII	238.8650	FeII	239.5250	FeII
240.4660	FeII	242.5640	VL [†]	246.2650	FeI	247.2910	FeI
247.9770	FeI	248.3430	FeI	249.3280	FeI	256.6910	FeII
257.6120	MnII	257.7910	MgI	258.5900	FeI	259.3720	FeII
259.9395	VL	260.7090	FeII	261.1890	FeII	261.3850	FeII
263.0070	MgI	266.6010	CrII	267.9060	FeI	268.9200	CrII
268.9830	VL	272.0900	FeI	272.7550	FeII	273.9560	FeII
274.2400	EL [‡]	274.9320	EL	276.1730	EL	277.9840	EL
279.5400	MgII	280.2300	MgII	285.2130	MgI	287.5300	FeI
288.1580	SiI	288.3720	EL	292.9020	FeI	293.6910	FeI
293.9300	MnII	294.7890	FeI	294.9210	FeII	295.3930	FeI
295.7360	FeI	296.6910	FeI	297.3130	FeI	297.3230	FeI
298.3590	FeI	299.4430	FeI	299.4500	FeI	300.8130	FeI
300.9560	FeI	302.0490	FeI	302.0630	FeI	302.1070	FeI
302.5866	FeI	303.7396	FeI	304.0430	FeI	304.7614	FeI
305.9094	FeI	306.6501	VL	306.7262	VL	308.2168	AlI
308.3749	FeI	309.1071	MgI	309.2851	VL	309.6902	MgI
309.9896	FeI	310.0325	FeI	313.4116	FeI	314.3760	VL
315.7031	FeI	315.8886	CaII	317.9342	CaII	318.0720	EL
319.0899	EL	328.6772	FeI	332.2949	TiII	332.6777	TiII
333.2150	EL	333.6689	MgI	334.9447	TiII	336.1193	TiII
338.0585	NiI	339.2978	NiI	341.4779	NiI	344.0626	FeI
344.1019	FeI	346.5880	FeI	347.5757	FeI	349.0594	FeI
349.2975	FeI	349.7843	FeI	351.5825	NiI	352.4536	NiI
353.3203	FeI	356.5396	FeI	356.6383	NiI	357.0134	FeI
358.1209	FeI	360.8869	FeI	361.8777	FgI	361.9400	NiI
363.1475	EL	364.7851	FeI	368.7466	FeI	370.5577	FeI
371.9947	FeI	372.7634	FeI	373.4370	H	373.7141	FeI
374.9494	FeI	375.0150	H	375.8245	FeI	376.3803	FeI
376.7204	FeI	377.0630	H	379.7900	H	379.9558	FeI
380.6718	MnI	381.5851	FeI	382.0436	FeI	382.5891	FeI
382.7832	FeI	383.2310	MgI	383.5390	H	383.8302	MgI
384.9977	FeI	385.6381	FeI	385.9992	FeI	387.2510	FeI
387.8027	FeI	387.8580	FeI	388.6294	FeI	390.5532	SiI
392.2923	FeI	393.3682	CaIHK	394.4016	AlI	396.1535	AlI
396.8492	CaIIH	400.5354	FeI	403.0753	MnI	403.3072	MnI
404.5825	FeI	406.3605	FeI	407.1749	FeI	407.7724	SrI
410.1748	H δ	413.2067	FeI	414.3878	FeI	421.5539	SrII
422.6740	CaI	423.5949	FeI	425.0085	FeI	425.0750	MgII

Fortsetzung auf der nächsten Seite

[†]VL: Viele Linien

[‡]EL: Einige Linien

Fortsetzung der vorherigen Seite							
λ [nm]		λ [nm]	Name	λ [nm]		λ [nm]	Name
425.4346	CrI	426.0486	FeI	427.1164	FeI	427.1774	FeI
432.5775	FeI	434.0475	H γ	438.3557	FeI	441.5135	FeI
458.1450	EL	470.3003	MgI	486.1342	H β	489.1502	FeI
491.8998	FeI	492.0514	FeI	495.7610	FeI	507.8981	FeI
507.9965	FeI	516.7508	EL	517.2698	MgI	518.3619	MgI
522.6870	FeI	522.7192	FeI	537.1501	FeI	544.6924	FeI
552.8418	MgI	558.6771	FeI	560.2969	FeI	561.5658	FeI
585.8459	CaI	588.9973	NaI	589.5940	NaI	612.2226	CaI
616.2180	CaI	623.0736	FeI	630.1508	FeI	640.0009	FeI
646.2570	CaI	656.2808	H α	741.1162	FeI	746.2342	CrI
778.0568	FeI	783.2208	FeI	791.8383	SiI	793.7150	FeI
799.8953	FeI	838.7782	FeI	849.8062	CaII	854.2144	CaII
866.2170	CaII	868.8642	FeI	873.6040	MgI	877.2884	AlI
879.3350	FeI	880.6775	MgI	882.4234	FeI	886.6943	FeI
889.2738	SiI	892.7392	CaII	902.4380	FeI	902.4700	FeI
925.5790	MgI	925.8280	FeI	931.8220	FeI	943.8730	MgI
946.2940	FeI	988.9050	FeI	1058.5137	SiI	1060.3426	SiI
1066.0990	SiI	1072.7420	SiI	1074.8390	SiI	1078.4570	SiI
1078.6850	SiI	1081.1140	MgI	1082.7140	SiI	1084.3880	SiI
1097.9340	SiI	1098.2100	SiI	1111.9810	FeI	1140.3800	NaI
1142.2380	FeI	1159.1410	SiI	1159.3650	FeI	1160.7590	FeI
1174.8280	Cl	1175.3420	Cl	1182.8240	MgI	1188.4130	FeI
1203.4810	SiI	1227.4050	SiI	1239.3554	SiI	1239.9225	SiI
1268.2620	NaI	1282.1614	H	1310.5644	SiI	1312.7028	AlI
1315.4381	AlI	1329.7483	MnI	1332.2711	MnI	1332.9281	SiI
1451.6169	Fe	1475.3810	FeI	1487.6060	NiI	1504.4358	MgI
1556.2046	SiI	1572.7894	FeI	1632.0775	FeI	1644.9316	FeI
1668.5326	SiI	1672.3527	AlI	1697.4557	FeI	1711.3295	MgI
1945.8319	CaI	1948.9682	FeI	1949.8689	SiI	1978.2198	CaI
1982.0427	CaI	1985.8527	CaI	1986.7642	CaI	1992.2620	CaI
1993.4376	SiI	1993.9185	CaI	1996.7293	CaI	2030.1930	SiI
2030.7496	SiI	2034.9441	SiI	2038.3994	SiI	2267.1984	SiI

Tabelle A.1: Linienpositionen relevanter FRAUNHOFERLinien

Der Solaratlas von Kurucz *et al.*

In dieser Arbeit ist neben den Sonnenspektren des Satellitenexperiments *GOME* auch der mit einem FOURIER-Transform-Spektrometer gemessene Solaratlas von Kurucz *et al.* (1984) zum Einsatz gekommen. Das Spektrum wurde per direkter Sonnenbeobachtung vom Boden gemessen und mußte nachträglich bezüglich atmosphärischer Absorption und instrumenteller Artefakte korrigiert werden (Richter, 1997a). Die Auflösung des Instrumentes liegt für 400 nm bei etwa $0.75 \cdot 10^{-4}$ nm (Resolving

Power: 522.000). Das gesamte Spektrum erfasst den Wellenlängenbereich zwischen 200-800 nm, wobei beispielhaft nur der Bereich zwischen 250-450 nm dargestellt wurde. Der Abtastabstand beträgt 0.01 nm.

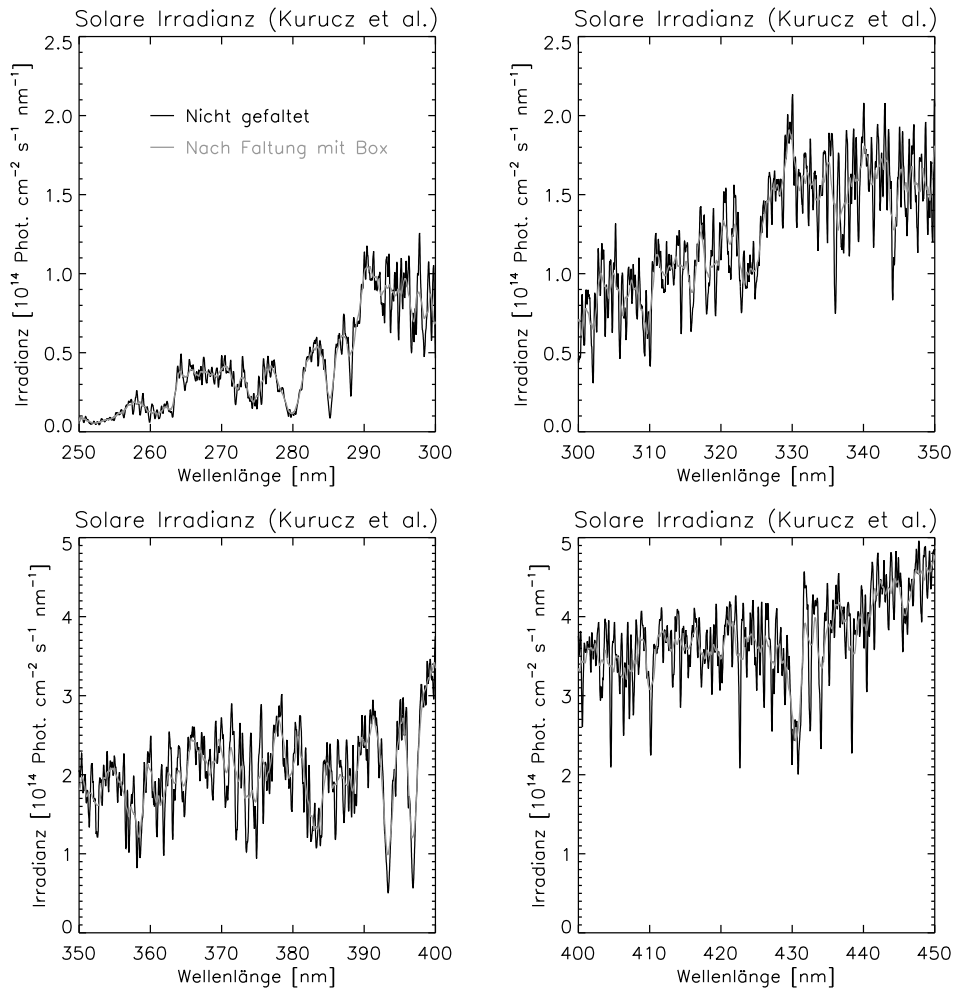


Abbildung A.1: Die solare Irradianz nach Kurucz *et al.* (1984) für den Wellenlängenbereich 250-450 nm. Darstellung ohne Bearbeitung (schwarze Linie: „Nicht gefaltet“) und mit gleitendem Mittelwert (graue Linie: „Box“) mit der Breite von über einem 1 nm.

Anhang B

Die Streuparameter

Wie in Abschnitt 3 dargestellt, spielen die Depolarisation ρ , die Anisotropie der Polarisierbarkeit γ sowie die mittlere Polarisierbarkeit α und der Brechungsindex n eine wichtige Rolle in der akkuraten Bestimmung der RAYLEIGH- und RRS Streuquerschnitte sowie RAYLEIGH Phasenfunktionen. Dieser Abschnitt stellt die Zusammenhänge zwischen den mikroskopischen Parametern α und γ und den makroskopischen ρ und n her und tabelliert solche Werte, die für diese Arbeit relevant sind.

Übersicht zu den Größen

Bates (1984) stellt Datensätze zur Verfügung, die Werte für alle Hauptbestandteile von Luft für beide makroskopische Größen, also die Depolarisation ρ und dem Brechungsindex n in Abhängigkeit der Wellenlänge beinhalteten.

Mikroskopische Moleküleigenschaften gehen in beide makroskopische Größen ein. Zum einen hängt der Brechungsindex nach Gleichung 3.1 von der mittleren Polarisierbarkeit ab, zum anderen ist die Depolarisation ρ gegeben durch (Long, 1977):

$$(B.1) \quad \rho = \frac{6\gamma^2}{45\alpha^2 + 7\gamma^2}.$$

Der RRS Querschnitt σ^{RS} ist seinerseits von γ abhängig (vergleiche mit Gleichung 3.7). Da Bates Daten für ρ und n für Sauerstoff und Stickstoff vorgab, konnte mit Gleichung B.1 und 3.1 einfach auf die korrespondierenden Werte für die Anisotropie für Sauerstoff γ_{O_2} und Stickstoff γ_{N_2} zurückgeschlossen werden.

In Tabelle B.2 sind die Werte für den Brechungsindex, KING Faktor und die Anisotropie der Polarisierbarkeit beider Hauptbestandteile der Luft (Stickstoff und Sauerstoff) angegeben.

RRS

Die Tabelle B.1 faßt die für die Implementierung der RRS-Querschnitte notwendigen spektroskopischen Parameter zusammen. Hierbei sei angemerkt, daß die Luftmoleküle als starre Rotatoren betrachtet wurden (vergleiche mit Abschnitt 3). Die im

O₂-Molekül (im elektronischen Grundzustand $^3\Sigma_g^-$) aufgrund der Spin-Spin Wechselwirkung auftretende Aufspaltung der Rotationsniveaus in Triplets wurde nicht berücksichtigt (Altmann *et al.*, 1972). Durchgeführte Abschätzungen für den Fall der Einfachstreuung zeigten, daß sie wegen ihres geringen Abstands und ihrer geringen Intensität vernachlässigt werden können.

	Kernspin I	Stat.	g		elektronischer Grundzustand	Rotationskonst. [m ⁻¹]
			J gerade	J ungerade		
O ₂	0	Bose	0	1	$^3\Sigma_g^-$	143.780
N ₂	1	Bose	6	3	Σ_g^+	198.973

Tabelle B.1: Kernspin, Rotationskonstanten B_0 und Gewichtungsfaktor g für N₂- und O₂-Moleküle (Haug, 1996; Long, 1977)

RAYLEIGH Streuung

Für die genaue Bestimmung der RAYLEIGH Streuquerschnitte- und Phasenfunktion ist die genaue Kenntnis der makroskopischen Parameter entscheidend. In der folgenden Tabelle B.2 nach Bates (1984) sind die in dieser Arbeit verwendeten Werte für ρ und γ für den Spektralbereich zwischen 200-1000 nm zusammengefaßt.

λ [nm]	$(n - 1) \times 10^4$	F_k	γ_{O_2} [10 ²⁴ cm ³]	γ_{N_2} [10 ²⁴ cm ³]
200	3.421	1.080	2.0342	8.7923
205	3.384	1.077	1.9436	8.6824
210	3.352	1.074	1.8670	8.5819
215	3.323	1.072	1.8013	8.4897
220	3.298	1.070	1.7442	8.4049
225	3.274	1.068	1.6909	8.3268
230	3.252	1.066	1.6433	8.2544
240	3.215	1.064	1.5635	8.1252
250	3.183	1.062	1.4992	8.0133
260	3.156	1.060	1.4464	7.9142
270	3.133	1.059	1.4026	7.8263
280	3.113	1.057	1.3657	7.7487
290	3.095	1.056	1.3340	7.6798
300	3.078	1.055	1.3054	7.6183
310	3.064	1.055	1.2806	7.5632
320	3.051	1.054	1.2592	7.5135
330	3.039	1.053	1.2404	7.4686
340	3.029	1.053	1.2240	7.4279
350	3.019	1.052	1.2094	7.3908
360	3.011	1.052	1.1965	7.3570
370	3.003	1.052	1.1850	7.3261
380	2.996	1.051	1.1747	7.2976
390	2.989	1.051	1.1655	7.2715

Fortsetzung auf der nächsten Seite

<i>Fortsetzung der vorherigen Seite</i>				
λ [nm]	$(n - 1) \times 10^4$	F_k	γ_{O_2} [10^{24}cm^3]	γ_{N_2} [10^{24}cm^3]
400	2.983	1.051	1.1571	7.2474
450	2.959	1.050	1.1255	7.1508
500	2.944	1.049	1.1051	7.0845
550	2.932	1.049	1.0911	7.0354
600	2.924	1.048	1.0814	6.9984
650	2.917	1.048	1.0743	6.9697
700	2.912	1.048	1.0689	6.9470
800	2.904	1.047	1.0613	6.9139
900	2.899	1.047	1.0563	6.8913
1000	2.896	1.047	1.0529	6.8752

Tabelle B.2: Die Dispersion des Brechungsindizes n , des KING Faktors F_k und der Anisotropien der Polarisierbarkeit für N_2 (γ_{N_2}) - und O_2 -Moleküle (γ_{O_2}) nach Bates (1984)

Anhang C

Das Global Ozone Monitoring Experiment

Das *Global Ozone Monitoring Experiment (GOME)* ist ein in Nadir-Richtung blickendes Instrument auf dem zweiten Europäischen Fernerkundungssatelliten (*European Remote Sensing Satellite, ERS-2*). Er befindet sich seit April 1995 in einem polaren sonnensynchronen Orbit und überquert daher den Äquator von Nord nach Süd zu einem festen Zeitpunkt bei festen Beleuchtungsverhältnissen. Bei einer Schwadbreite des *GOME* von 960 km erreicht das Instrument nach drei Tagen globale Abtastung.

Das *GOME* mißt das durch die Erdatmosphäre gestreute bzw. vom Erdboden oder Wolken reflektierte Sonnenlicht in einem Spektralbereich von 240 bis 794 nm mittels Diodenzeilendetektoren. Hierbei wird das über einen schwenkbaren Spiegel einfallende Licht über ein Prisma niedriger spektraler Auflösung auf 4 Wellenlängenkanäle vordispersiert. Mittels Beugungsgitter wird die eigentliche Auflösung des *GOME* erzielt. Die Tabelle C.1 zeigt die spektrale- und für die Spiegelstellung von $\pm 30^\circ$ um den Nadir liegende, räumliche Auflösung des *GOME*.

Kanal	Band	Spektralbereich [nm]	Integrationszeit [s]*	Auflösung	
				spektral [nm]	räumlich [km]
1	A	238–307	1.5	0.22	100 × 960
	B	307–314			
2	A	311–312		0.24	40 × 320
	B	312–404			
3		394–611	0.40		
4		578–794			

Tabelle C.1: Der *GOME* Array Detektor. Die räumliche Auflösung gilt für einen Scan-Winkel von $\pm 30^\circ$. Nach Kurosu (1997)

Die Integrationszeit des Instrumentes bestimmt die räumliche Auflösung. Für den Kanal 1 ist die Integrationszeit 12 s. Dies ergibt ein Sichtfeld am Boden von 960 km in Abtastrichtung und 80 km in Flugrichtung. In dieser Arbeit wird der häufig gebrauchte

* $SZA < 75^\circ$

englische Begriff *Bodenpixel* anstelle des Begriffs „Sichtfeld am Boden benutzt“. Die Integrationszeit von 1.5 s für den Kanal 2 führt zu einem resultierendem Bodenpixel von 320 km in Abtastrichtung und 40 km in Flugrichtung.

Die spektrale Auflösung des Instrumentes ist im wesentlichen bedingt durch die Gitterauflösung sowie den für die Kollimierung des Lichtstrahls notwendigen Instrumentspalt und beläuft sich auf etwa 0.2 nm für den Kanal 1 (238-314 nm) und etwa 0.4 nm für Kanal 4 (578-794 nm).

Die Auflösungsproblematik

Jüngere Untersuchungen (Caspar, 1997) zeigten, daß sich die spektrale Auflösung des *GOME* in der Flugphase gegenüber der Vorflugphase (während der Kalibration (Bos, 1994)) aus noch unbekanntem Gründen geändert hat.

Caspar (1997) ermittelte aus der Differenz von *GOME* Irradianz I_0 und einem (am Boden gemessenen) hochaufgelösten Sonnenspektrum durch Korrelationsanalyse eine Nettoauflösung des *GOME* für das I_0 -Spektrum. Ähnliche Untersuchungen (C. Caspar, 1997, *persönliche Mitteilung*) für das Radianzspektrum I ergaben eine Nettoauflösung, die leicht von der des Irradianzspektrums abwich.

Zuvor hatte bereits Richter (1997b) darauf hingewiesen, daß ein Unterschied zwischen I und I_0 , sofern vorhanden, negative Auswirkungen auf die DOAS Auswertung (siehe Kapitel 11) von schwachen Absorbern wie BrO oder OClO aber auch NO₂ haben würde. Dies wird verständlich, wenn die zentrale Größe der DOAS Auswertung betrachtet wird, nämlich die optische Dichte $\tau = \ln I_0/I$. Bereits geringe Auflösungsunterschiede beider ins Verhältnis gesetzter Spektren werden, sofern nicht explizit berücksichtigt, die Qualität der Auswertung negativ beeinflussen.

Versuche der Auflösungsanpassung von I und I_0 (siehe Burrows *et al.* (1998b)) scheiterten allerdings daran, daß instrumentelle Auflösungsunterschiede zwischen I und I_0 nicht vom RING Effekt unterscheidbar sind. Entsprechende Berücksichtigung des RING Effektes bei Bestimmung der Auflösung für das Radianzspektrum wird den Einfluß des RING Effektes minimieren können, so daß nur instrumentell bedingte Auflösung im I -Spektrum verbleibt. Eine solche Berücksichtigung steht aber zur Zeit noch aus.

GOME und Wolken

Die Beurteilung, ob ein *GOME* Pixel wolkenfrei ist, kann für detaillierte Untersuchungen bezüglich der RING Effektes essentiell sein. Zur Zeit liegt noch keine *gometran* Programmversion vor, die sowohl Wolken als auch den RING Effekt modellieren kann. Daher ist es notwendig sicherzustellen, daß für verwendete *GOME* Daten zum Zeitpunkt der Messung keine Wolkenbedeckung vorlag.

Ein Datenprodukt des *GOME* ist der Wolkenbedeckungsgrad eines Ground Pixels. Der dem Datenprodukt zugrundeliegende Algorithmus ist der ICFA (*Initial Cloud Fitting Algorithm*). Er basiert auf dem Zusammenhang der Transmission im sogenannten O₂ A-Band (bei 760 nm) und der anteiligen Wolkenbedeckung (engl.: fractional

cloud cover). In dieser Arbeit wurden ausschließlich *GOME* Daten für detaillierte Falluntersuchungen genutzt, welche **keine** Wolkenbedeckung nach dem ICFA ergaben.

Anhang D

Die DOAS-Methode

Die Auswertung von Streulichtspektren geschieht in dieser Arbeit auf der Basis der Differentiellen Optischen Absorptions Spektroskopie (DOAS). Ihre Grundzüge sollen in diesem Abschnitt kurz erläutert werden, wobei ausschließlich die Standardmethode diskutiert wird. Relevante Informationen zur Implementierung der Methode in Hinblick auf z.B. relative Wellenlängenkalibration, Wahl der spektralen Fenster und ähnliches sind den ausführlichen Diskussionen in Richter (1997a) und Burrows *et al.* (1998b) zu entnehmen.

Theorie zur Standardmethode

Die zugrundeliegende Gleichung der DOAS Methode ist das BEER-LAMBERT'sche Gesetz. Hierbei ist die durch einen Sensor empfangene Strahlungsdichte einschließlich RRS I^+ bestimmt durch die eingestrahelte Strahlungsdichte I_0 und der optische Dicke τ^- ausschließlich RRS (vergleiche mit Abschnitt 8) entlang des Lichtweges s , sowie einem RING Referenz Spektrum r

$$I^+ = I_0 \exp[-(\tau^- + S_r r)] \text{ mit: } \tau^-(s) = \int ds' e(s') \text{ und } e(s) = \beta(s) + \alpha(s),$$

mit β dem Gesamtstreuoeffizienten und α dem Gesamtabsorptionskoeffizienten. Die Abhängigkeiten der Radianzspektren sowie fast alle der optischen Dicke sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht ausformuliert worden. Die Definition von r ist dem Abschnitt 8 zu entnehmen. Im Realfall „paßt“ das RING Referenz Spektrum nicht optimal zur Messung. Man skaliert zu diesem Zweck das Spektrum mit einem Faktor S_r . Es ist allerdings zu beachten, daß es sich hier um einen empirischen Faktor handelt, dem nur bedingt physikalische Bedeutung zukommt. α und β sind wie folgt definiert:

$$\beta(s) = \beta^{\text{mie}}(s)n^{\text{mie}}(s) + \beta^{\text{ray}}n^{\text{ray}}(s), \quad \alpha(s) = \alpha^{\text{mie}}(s)n^{\text{mie}}(s) + \sum_{i=1}^K \alpha_i(s)N_i(s),$$

mit:

- α_i : Absorptionsquerschnitt des iten der insgesamt K Spurengase
- α^{mie} : Aerosolabsorptionskoeffizient

- N_i : Gaskonzentration
- n^{mie} : Aerosolkonzentration
- β^{mie} : Streuquerschnitt der MIE Streuung
- β^{ray} : Streuquerschnitt der RAYLEIGH Streuung
- n^{ray} : Luftkonzentration

Ziel der Spurengasauswertung ist die möglichst genaue Bestimmung der Teilchenkonzentration N_i des untersuchten Absorbers. In der DOAS Methode geht man hierzu den Weg der Trennung der relevanten hochfrequenten* Absorptionsstruktur und breitbandigen Spektralstrukturen. Breitbandige Strukturen entstehen z.B. durch Streuprozesse, Aerosolabsorption, Bodenreflektion oder instrumentelle Effekte, aber auch einige Gasabsorber haben relativ breitbandiges Absorptionsverhalten wie z.B. das Sauerstoffdimer O_4 . Die breitbandigen Spektralstrukturen werden durch ein angepaßtes Polynom P höherer Ordnung (vom Grade $M \approx 2-4$) entfernt[†]. Das Polynom wird in das BEER-LAMBERT'sche Gesetz miteinbezogen und ersetzt die elastischen Streuprozesse sowie die Aerosolabsorption, da die MIE Streuung eine Wellenlängenabhängigkeit von λ^{-k} ($k = 0 \dots 2$) aufweist und die RAYLEIGH Streuung durch λ^{-4} (siehe Abschnitt 3) bestimmt ist. Somit ergibt sich das BEER-LAMBERT'sche Gesetz wie folgt:

$$I^+ = I_0 \exp \left[- \int ds \sum_{i=1}^K \alpha_i N_i(s) + \sum_{j=1}^M x_j \lambda^j + S_r r \right].$$

Eine weitere entscheidende Annahme des Standard-DOAS-Ansatzes ist es, die Absorptionsquerschnitte als unabhängig vom Lichtweg s zu betrachten und somit aus dem Integral zu ziehen. Dies ist für viele Absorber eine sinnvolle Annahme. In einigen (wichtigen) Fällen wie z.B. O_3 und NO_2 sind die Absorptionsquerschnitte allerdings von der Temperatur abhängig und somit nicht lichtweginvariant. In solchen Fällen behilft man sich mit einer geeigneten Parametrisierung der Temperaturabhängigkeit (Richter, 1997a). Das Integral der Teilchenkonzentration n entlang des Lichtweges wird als schräge Säule S aufgefaßt.

Die **DOAS Grundaufgabe** ist es, die differentiellen Absorptionsstrukturen für den untersuchten Wellenlängenbereich mittels schräger Säulen S_i an die gemessenen Radianzspektren anzupassen so daß folgender Ausdruck minimal wird:

$$(D.1) \quad \left| \ln I^+ - \ln I_0 + \sum_{i=1}^K \alpha_i S_i + \sum_{j=1}^M x_j \lambda^j + S_r r \right| \rightarrow \min$$

Die **Zielgrößen der Standardmethode** sind also die schrägen Säulen S_i für die einbezogenen Absorber. Die Absorptionsquerschnitte α_i sind bereits durch Labormessungen ermittelt. Die Radianzspektren I sowie I_0 sind Streulicht bzw. direktes Sonnenlicht und sind die eigentlichen Meßgrößen. Idealerweise werden α_i , I sowie I_0 mit dem selben Spektrometer gemessen.

*Der Begriff hochfrequent ist in diesem Abschnitt im Sinne der Fouriertransformation zu verstehen. Spektren mit hohen Frequenzanteilen sind somit spektral stark strukturiert.

†Der Begriff „Differentiell“ im Akronym DOAS ist hierdurch begründet, denn die Einbeziehung des Polynoms entspricht gerade einer Hochpaßfilterung und somit einer Differentiation der Messpektren.

Für GOME Messungen steht I_0 als extraterrestrisches Sonnenspektrum zur Verfügung. Für bodengestützte Messung liegt ein solches Sonnenspektrum nicht vor. Man behilft sich häufig mit einem Mittagsspektrum desselben Tages. Dieses Spektrum beinhaltet allerdings einen unbekanntem Anteil Spurengasabsorptionen. Somit ermittelt man nur Differenzen der schrägen Säulen, siehe z.B. Richter (1997a).

Zur Beurteilung der Qualität der Auswertung für die ausgewertete Komponente wird häufig das Residuum (Reststruktur) verwendet. Hierzu vergleicht man die ausgewertete optische Dicke mit der gemessenen, von der die optischen Dicken aller anderer Auswertungskomponenten abgezogen wurden.

Ein weiteres Gütekriterium ist die skalare Größe χ^2 . Sie ist definiert durch:

$$\chi^2 = \sum_{k=1}^L \frac{1}{\sigma_k^2} \left(\ln I_k^+ - \ln I_{0k} + \sum_{i=1}^K \alpha_{ik} S_i + \sum_{j=1}^M x_j \lambda^j + S_r r_k \right)^2$$

Der Summenindex k bezeichnet die Spektralfpunkte. σ ist der für den spektralen Meßpunkt angegebene Fehler. Die Größe χ^2 repräsentiert also die Varianz der Messung gewichtet mit den dazugehörigen reziproken (quadratischen) Messfehlern.

Der Airmassfaktor

Insbesondere für die Vergleichbarkeit von Meßergebnissen ist es nötig, eine universellere Größe als die schräge Säule zu ermitteln. Hierzu dient die vertikale Säule V . Sie gibt die Anzahl der Gasmoleküle innerhalb einer Säule mit der Grundfläche 1 cm^2 an, die vertikal ober- bzw. unterhalb des Beobachtungspunktes liegt. Der Airmassfaktor A ist definiert als das Verhältnis von schräger zu vertikaler Säule und gibt somit an, um wieviel der Lichtweg entlang der Schrägen länger wäre als entlang der Vertikalen. Die Bestimmung von A erfolgt durch folgende Beziehung:

$$(D.2) \quad A_i = \frac{\ln I_{+i}^- / I_{-i}^-}{\alpha_i V_i},$$

wobei I_{+i}^- und I_{-i}^- modellierte Radianzen mit und ohne Einbeziehung des Absorbers i sind, wobei RRS nicht modelliert wird. Sie werden für die geeignete Meßgeometrie und einem angenommenen Vertikalprofil durch ein STM vorbestimmt. Hierbei wird angenommen, daß A näherungsweise unabhängig vom Vertikalprofil ist. Weiterhin gilt die Gleichung D.2 nur für moderate Absorber. Im Falle von z.B. O_3 in den HARTLEY–HUGGINS-Banden unterscheidet sich der Lichtweg beider Spektren I_{+i} und I_{-i} , und die Beiträge anderer Absorber heben sich nicht mehr heraus (Richter, 1997a).

Untersuchungen (Sarkissian *et al.*, 1995) ergaben zum Teil recht unterschiedliche Airmassfaktoren für STM, die Mehrfachstreuung berücksichtigten, im Vergleich zu solchen, die nur die Einfachstreuung von Photonen modellierten. Richter (1997a) konnte einen besonders deutlichen Unterschied insbesondere für große SZA zwischen Einfach- und Mehrfachstreuungairmassfaktor zeigen.

Anhang E

Lösungsstrategie in gometran

Die Lösung der STG durch **gometran** ist bereits in Abschnitt 6 allgemein dargestellt worden. In diesem Abschnitt folgt eine vertiefte Darstellung der mathematischen Methode.

Der grundsätzliche Lösungsansatz von **gometran** basiert auf der Methode der **finiten Differenzen**. Zunächst werden die Entkopplung der azimuthalen Abhängigkeit der Phasenfunktion von der der zenitalen durch Entwicklung der Radianz I in eine FOURIER Reihe sowie der Phasenfunktionen \mathcal{P} aller Streuprozeße in eine LEGENDRE Reihe durchgeführt. Hiernach folgt die Diskretisierung der Zenitvariablen sowie die Unterteilung in Höhenschichten, innerhalb derer die physikalischen Parameter konstant sind.

Separation der azimuthalen Abhängigkeit

Die STG kann in ein System von N Gleichungen überführt werden, wenn eine Separation der azimuthalen Abhängigkeit der Phasenfunktionen \mathcal{P} und Radianz I vorgenommen wird. Zunächst wird die Entwicklung der Radianz rein formal als FOURIER Reihe mit den Entwicklungskoeffizienten I_m vorgenommen (mit $\omega = \{\mu, \phi\}$):

$$(E.1) \quad I(z, \omega) = \lim_{M \rightarrow \infty} \sum_{m=0}^M (2 - \delta_{m0}) I_m(z, \mu) \cos m\phi,$$

\mathcal{P} wird nun in eine LEGENDRE-Reihe bezüglich des Cosinus des Streuwinkels Θ entwickelt:

$$(E.2) \quad \mathcal{P}(z, \cos \Theta) = \sum_{l=0}^M \beta_l(z) P_l(\cos \Theta),$$

mit den LEGENDRE-Polynomen $P_l(\cos \Theta)$ und Entwicklungskoeffizienten $\beta_l(z)$. Die eigentliche Separation der azimuthalen Abhängigkeit der Phasenfunktion ist erst möglich durch die Einführung der assoziierten LEGENDRE-Polynome P_l^m . Die folgende Beziehung (*Vollständigkeitsrelation*) stellt den Zusammenhang zwischen den assozi-

ierten und den herkömmlichen LEGENDRE-Polynomen her:

$$(E.3) \quad P_l(\cos \Theta) = \sum_{m=0}^l (2 - \delta_{m0}) \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(\mu) P_l^m(\mu_0) \cos m\phi.$$

Aus den Gleichungen E.2 und E.3 erhält man:

$$(E.4) \quad \mathcal{P}(z, \omega, \omega_0) = \sum_{m=0}^M (2 - \delta_{m0}) p_m(z, \mu, \mu_0) \cos m\phi,$$

mit

$$p_m(z, \mu, \mu_0) = \sum_{l=m}^M \beta_l(z) \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(\mu) P_l^m(\mu_0).$$

Setzt man nun Gleichung E.1 sowie E.4 in die STG ein, zerfällt sie in M Gleichungen. Jede Einzelne ist mit Hilfe der folgenden Annahmen lösbar und liefert Ergebnisse I_m , die über die oben genannte Summe (Gleichung E.1) die Gesamtradianz ergeben.

Diskretisierung

Nach der Entkopplung von azimutaler und zenitaler Winkelabhängigkeit sind verschiedene Maßnahmen zu ergreifen, um die Diskretisierung relevanter Größen in Hinblick der Implementierung des Modells als numerischer Algorithmus zu ermöglichen.

Finite Differenzen: Ein wichtiger Schritt hinsichtlich der Lösung der STG mittels finiter Differenzen ist die Diskretisierung der Höhenvariablen z . Hierbei wird die Ableitung des Strahlungsfeldes I_m (siehe oben) für $z = z_i$ durch eine „endliche“ Differenz ersetzt:

$$\left. \frac{dI_m(z, \mu)}{dz} \right|_{z=z_i} \approx \frac{I_m(z_{i-1}, \mu) - I_m(z_{i+1}, \mu)}{z_{i-1} - z_{i+1}}.$$

Diskretisierung des Zenitwinkels: Ein weiterer erforderlicher Schritt ist die Diskretisierung des Zenitwinkels. Dieser Schritt ist insofern von Bedeutung, da er Konsequenzen für die Raumwinkelintegration innerhalb der STG haben kann. In gometran wird die GAU'S-Quadratur benutzt. Sie verwendet die Nullstellen der LEGENDRE Polynome (Press *et al.*, 1989). Die Berechnung der Raumwinkelintegrale erfolgt dann in folgender Form:

$$\int_{-1}^{+1} d\mu' \mathcal{P}_m(z; \mu, \mu') I_m(z, \mu') \approx \sum_{k=-J}^{+J} \mathcal{P}_m(z; \mu_l, \mu_k) I_m(z, \mu_k) w_k.$$

w_k sind hierbei die Gewichte der Quadraturpunkte.

Symmetrische- und antisymmetrische Summe: Ein letzter Schritt ist die Einführung sogenannter symmetrischer- und antisymmetrischer Summen für die Strahlung. Sie stellen einen weiteren Aspekt in der Entkopplung der nach oben und nach untengehenden Strahlung I_m^\pm dar. Sie werden abwechselnd auf gerade und ungerade Höenschichtindizes i angewendet. Die symmetrische Summe J gilt für gerade Höenschichtindizes, während die antisymmetrische Summe H auf ungerade Höenschichtindizes angewendet wird:

$$\begin{aligned} J_m(z_i, \mu_l) &= 1/2[I_m^+(z_i, \mu_l) + I_m^-(z_i, \mu_l)] \\ H_m(z_i, \mu_l) &= 1/2[I_m^+(z_i, \mu_l) - I_m^-(z_i, \mu_l)]. \end{aligned}$$

Das gesamte Strahlungsfeld, also die Radianz für jede Höhe z_i , jeden Zenitwinkel μ_l und jede azimuthal-harmonische Komponente m wird schließlich durch die Lösung eines linearen Gleichungssystems gefunden.

Danksagung

Zu Dank bin ich besonders Prof. J. Burrows und Dr. V. Rozanov verpflichtet. Beide haben mich mit manch wertvollem Rat durch diese Arbeit geführt.

Den Kollegen und Freunden, die auf die eine oder andere Weise hilfreiche Kommentare zu dieser Arbeit besteuerten möchte ich ebenfalls danken. Hier sind insbesondere Dr. T. Hunewinkel, Dr. A. Richter, M. Buchwitz sowie Dr. J. Orphal zu nennen.

Ganz besonders danke ich aber meinen Eltern und meiner Freundin für ihre Unterstützung.

Index

- A**
Absorptionskoeffizienten 45
Aerosole 46
Aerosolfluoreszenz 11
Airglow 11
Airmassfaktor 90, 95, 145
Auffüllung 7, 9–17, 61
 Hauptkomponenten 81–88
 von Fraunhoferlinien 7, 89
 von Gasabsorptionslinien . . . 9, 89
- B**
Bremer RING Spektrum . . . *siehe* BRS
Brioullin Streuung 12, 19
BRS 81–110
- C**
Cabannes Streuung 19
CaII 131
- D**
Depolarisation 44
Die Hotelling Transformation 81
Dipolmoment 19
DOAS 70, 143–145
 Auswertung 89–110
 BrO 106
 NO₂ 95–106
- E**
Eigenwertproblem 82
- F**
finiten Differenzen 147
FMRS 89–110
- G**
Gewichtsfunktion 43
GOME 69, 139
 Auflösung 139
- Räumliche 139
 Spektrale 140
 Bodenpixel 140
GOME-FM RING Spektrum . . . *siehe*
 FMRS
gometran 43
- I**
ICFA 140
Irradianz 20
- K**
Klimatologie 46, 83, 91, 93, 95
- L**
Lambert'sche Bodenreflektion . . 37, 65
- O**
Orthogonalisierung 81
- P**
Phasenfunktion 20, 64
 Cabannes 22
 Henyey-Greenstein 46, 64
 Rayleigh 23, 65
 RRS 24, 64
Polarisation 44
Polarisierbarkeit 20
Pseudo-sphärische Approximation . 45
- Q**
Quellfunktion 38
- R**
Radianz 20
Rayleigh Streuung 19
Refraktion 45
relative Wellenlängenkalibration . . 70
Residuum 104, 145
Rotations Raman Streuung . *siehe* RRS

Rotationsquantenzahl 23
 maximale 61
 RRS 19–25

S

SAO 73, 89–110
 SAO RING Spektrum *siehe* SAO
 Solomons Methode 49–55
 Sonnenspektrum 131
 SRS 81–110
 STG 31–36
 RRS 36
 Strahlungstransportgleichung . . . *siehe*
 STG
 formale Lösung 38
 erster Ordnung 40
 nullter Ordnung 40
 zweiter Ordnung 40
 Strahlungstransportmodell 43
 Streuquerschnitt 20
 Cabannes 22
 Rayleigh 23
 RRS 24
 Successive order of scattering 62
 Synthetisches (gometran) RING Spek-
 trum *siehe*
 SRS

W

Wolken 140