

**Strahlungstransport- und Inversions-Algorithmen
zur Ableitung atmosphärischer Spurengasinformationen
aus Erdfernerkundungsmessungen in Nadirgeometrie
im ultravioletten bis nahinfraroten Spektralbereich
am Beispiel SCIAMACHY**

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

vorgelegt von

Dipl. Phys. Michael Buchwitz

Institut für Fernerkundung / Institut für Umweltphysik
Fachbereich 1, Physik und Elektrotechnik
Universität Bremen

Datum des Kolloquiums : 12. Mai 2000

1. Gutachter : Prof. Dr. J. P. Burrows

2. Gutachter : Prof. Dr. J. Bleck-Neuhaus

Weitere Prüfer : Prof. Dr. K. Künzi
: Prof. Dr. C. C. Noack

*Für meine Familie:
Meiner lieben Frau Martina
und unseren Kindern Daniel, Lara und Julia,
meiner Mutter Etta Buchwitz und
meinem Vater Alfred Buchwitz,
welcher leider viel zu früh verstorben ist.*

Abstract

Radiative transfer and inversion algorithms for the retrieval of atmospheric trace gas total column amounts from satellite nadir radiance measurements in the UV/visible/near-infrared spectral region

During the last years and decades issues related to the physics and chemistry of the Earth's atmosphere have attracted much scientific and public interest, such as the appearance of the "ozone hole" above Antarctica, the recognized adverse influence of humankind on the Earth's climate system, and tropospheric air pollution.

In order to understand past, present, and potential future impacts of human activities on the Earth's atmosphere, measurements are required that cover the full spatial and temporal variability of the atmosphere, as well as models, which should ultimately be able to closely reproduce the measurements and to reliably forecast the state of our atmosphere, assuming, e.g., possible future anthropogenic trace gas emission fluxes. This is an ambitious task due to the complexity of the Earth's atmosphere itself and its interaction with other components of the Earth's system, such as the oceans, the cryosphere, and the biosphere. In addition, extraterrestrial components, such as the sun, play important roles. Nevertheless, much progress has been made towards a better understanding of many important processes related to the physics and chemistry of the atmosphere, especially during the last decades, e.g., through the development of satellite instruments measuring on the global scale, and the development of climate models and chemo-dynamical models of the troposphere and stratosphere.

This work aims at contributing to this important field by the development of inversion algorithms which enable key atmospheric parameters to be derived from the spectral earthshine radiance and extraterrestrial solar irradiance measurements in the ultra-violet, visible, and near-infrared spectral regions of a new generation of remote sensing satellite spectrometers such as *GOME* and *SCIAMACHY*.

An essential part of almost any inversion algorithm, which aims to retrieve information from indirect measurements, is an accurate and fast forward model that relates the desired geophysical parameters to the directly measured quantities. For this purpose, a *correlated k (c-k) distribution* radiative transfer scheme has been developed and implemented in the radiative transfer model *GOMETRAN*. The extended model is called *SCIATRAN* and covers the spectral region 240-2400 nm. It enables the fast and accurate simulation of spectral radiances as measured or to be measured by the new multi-channel moderate

resolution diode array satellite spectrometers *GOME/ERS-2* (240-790 nm) and *SCIAMACHY/ENVISAT-1* (240-2380 nm). The *c-k* scheme is based on parameters that can be interpreted as mean absorption cross-sections representative for narrow spectral intervals (< 1 nm) of the “line-absorbers” CO, CO₂, CH₄, H₂O, N₂O, and O₂. This method enables time-consuming monochromatic *line-by-line* calculations to be avoided. The representative cross-sections are determined using an appropriate exponential sum fitting of transmittance functions (*ESFT*) scheme.

This study is the first detailed investigation of the *c-k* method as applied to sub-nanometer resolution and covers nearly the entire solar spectral region. A new method is presented that enables overlapping line-absorption to be considered in *c-k* mode for arbitrary spectral correlation of the individual line-absorber absorption cross-sections. The usually adopted statistical assumptions (e.g., the multiplication property of band transmittances) cannot be applied here, as they result in large radiance errors at the required spectral resolution, which is significantly higher than in previous studies. This newly developed so called α -mixing scheme is based on a linear combination of two radiances calculated separately, essentially assuming correlation and anti-correlation of the individual monochromatic absorption cross-sections. As there are no constraints or limitations related to overlapping gases, the new α -mixing scheme is considered to be more flexible than any previous *c-k* method developed to take overlapping line-absorption into account.

The *c-k* scheme enables the concentration of each molecular absorber to be varied individually during the retrieval process, as required. The *c-k* scheme is fully compatible with the important *GOMETRAN/SCIATRAN* feature to determine weighting functions quasi-analytically. This eliminates the need to rely on time consuming numerical perturbation procedures for weighting function calculations. This is particularly important for fast and accurate atmospheric constituents retrieval.

The *c-k* radiances agree with *line-by-line* reference radiances within approximately 1-2% for the entire spectral region where line-absorption is relevant for *SCIAMACHY* (440-2400 nm). This accuracy is shown to be limited by the correlation assumption related to inhomogeneous atmospheres inherent in the *c-k* method. The speed of the *c-k* calculations relative to *line-by-line* calculations mainly depends on the channel dependent spectral resolution of the instruments. For *SCIAMACHY* the *c-k* calculations are up to 800 times faster than the *line-by-line* calculations.

Using the new radiative transfer model *SCIATRAN*, a novel approach has been investigated for trace gas vertical column retrieval from spectrally resolved nadir radiances. This is particularly relevant for extracting the column information of important trace gases such as CO, CH₄, CO₂, H₂O, and N₂O from the global *SCIAMACHY* near-infrared nadir measurements. This new method can be characterized as a weighting function modified *DOAS* (Differential Optical Absorption Spectroscopy) approach (*WFM-DOAS*) as it is based on trace gas total column and temperature weighting functions and extracts the trace gas information only from differential spectral features by including a low order polynomial in the linear fit. This scheme enables multiple scattering to be considered which is shown to be important even in the near-infrared spectral region around 2 μ m. The *WFM-DOAS* approach has been investigated in detail using simulated *SCIAMACHY* channel 8 nadir measurements focusing on global CO total column retrieval. It has been shown that the retrieval problem is sufficiently linear to pre-calculate all radiance and weighting

function reference spectra (look-up table approach). This enables time consuming on-line radiative transfer simulations to be completely avoided for the inversion of the large amount of *SCIAMACHY* nadir radiance data (about one spectrum per second).

SCIATRAN along with an accurate instrument signal-to-noise model has been used to estimate the vertical column retrieval precisions (statistical measurement errors) of the trace gases CO, CH₄, CO₂, H₂O, and N₂O, to be derived from *SCIAMACHY* channel 7 (1940-2040 nm) and channel 8 (2265-2380 nm) nadir measurements. The 1- σ total column retrieval precisions are generally better than 1% for CO₂, CH₄, and H₂O and better than 10% for CO and N₂O. These results show that important information concerning the global distribution and variability of these trace gases can be derived from *SCIAMACHY*. The potential of *SCIAMACHY* to measure regional anthropogenic CO₂ and CH₄ emission fluxes has been investigated. Both are important greenhouse gases to be monitored and reduced according to the Kyoto Protocol of the UN Framework Convention on Climate Change.

This PhD thesis is written in German. However, most of the results have also been published in English in the following scientific conference and journal papers:

Buchwitz, M., V. V. Rozanov, J. P. Burrows, Development of a correlated-k distribution band model scheme for the radiative transfer program GOMETRAN / *SCIATRAN* for retrieval of atmospheric constituents from *SCIAMACHY* / ENVISAT-1 data, *Proceedings of SPIE*, Vol. 3495, Conference on Satellite Remote Sensing of Clouds and the Atmosphere III, Editor/Chair: J. E. Russell, 171-186, European Symposium on Remote Sensing, Barcelona, Spain, 21 - 24 Sep. 1998. [14]

Burrows, J. P., M. Weber, M. Buchwitz, V. Rozanov, A. Ladstätter-Weißenmayer, A. Richter, R. de Beek, R. Hoogen, K. Bramstedt, K.-U. Eichmann, M. Eisinger, D. Perner, The Global Ozone Monitoring Experiment (GOME): Mission Concept and First Scientific Results, *Journal of the Atmospheric Sciences*, Vol. 56 No. 2, 151-175, 1999. [20]

Buchwitz, M., V. V. Rozanov, J. P. Burrows, A correlated-k distribution scheme for the radiative transfer model GOMETRAN / *SCIATRAN*: Accuracy, speed, and applications, *Proceedings ESAMS'99 - European Symposium on Atmospheric Measurements from Space*, 18-22 January 1999, WPP-161, 765-770, ESTEC, Noordwijk, The Netherlands, 1999. [15]

Buchwitz, M., V. V. Rozanov, J. P. Burrows, A correlated-k distribution scheme for overlapping gases suitable for retrieval of atmospheric constituents from moderate resolution radiance measurements in the visible/near-infrared spectral region, *Journal of Geophysical Research*, in press, 2000. [17]

Buchwitz, M., V. V. Rozanov, J. P. Burrows, A near infrared optimized DOAS method for the fast global retrieval of atmospheric CH₄, CO, CO₂, H₂O, and N₂O total column amounts from *SCIAMACHY* / ENVISAT-1 nadir radiances, *Journal of Geophysical Research*, in press, 2000. [16]

Inhaltsverzeichnis

Motivation und Ziele der Arbeit	1
I Grundlagen	7
Überblick	9
1 Die Erdatmosphäre	11
1.1 Die Erdatmosphäre	11
1.1.1 Vertikale Struktur der Erdatmosphäre	11
1.1.2 Atmosphärenchemische Aspekte	13
1.1.3 Folgen menschlicher Einflüsse	15
1.2 Die Spurengase CO, CO ₂ , CH ₄ , H ₂ O und N ₂ O	22
1.2.1 Kohlenmonoxid (CO)	22
1.2.2 Kohlendioxid (CO ₂)	24
1.2.3 Methan (CH ₄)	26
1.2.4 Wasserdampf (H ₂ O)	27
1.2.5 Distickstoffoxid (N ₂ O)	28
1.2.6 Tabellarische Übersicht	29
2 Das Satellitenspektrometer <i>SCIAMACHY</i>	31
2.1 Überblick	31
2.2 Das <i>SCIAMACHY</i> -Instrument	35
2.3 Operationelle Datenprodukte	40
2.4 Der Vorgänger: Das <i>GOME</i> -Instrument	41
3 Der ultraviolette bis nahinfrarote Spektralbereich	43
3.1 Spektroskopische Grundlagen	43

3.2	Das atmosphärische Spektrum	44
4	Strahlungstransport in der Erdatmosphäre	51
4.1	Überblick	51
4.2	Das Strahlungstransportmodell <i>GOMETRAN</i>	53
4.2.1	Molekulare Absorption	54
4.2.2	Rayleigh- und Raman-Streuung	55
4.2.3	Aerosole	57
4.2.4	Wolken	58
4.2.5	Erdoberfläche	59
4.3	Die Methode der Finiten Differenzen	59
4.3.1	Die <i>STG</i> in planparalleler Geometrie	61
4.3.2	Randbedingungen	62
4.3.3	Aufspaltung in direkte und diffuse Strahlung	63
4.3.4	Die <i>STG</i> für das diffuse Strahlungsfeld	64
4.3.5	Randbedingungen für die diffuse Strahlung	65
4.3.6	Separation der Azimut-Abhängigkeit	66
4.3.7	Transformation in <i>J</i> und <i>H</i> Funktionen	69
4.3.8	Diskretisierung der <i>STG</i>	71
4.3.9	Finite Differenzen Gleichungssystem	74
4.3.10	Struktur der Matrixgleichung	76
4.4	Gewichtsfunktionen-Berechnung	77
4.5	Polarisation	80
5	Inversions-Algorithmen für <i>SCIAMACHY</i>-Messungen	85
5.1	Inversionstheorie	85
5.1.1	Problemstellung	86
5.1.2	Linearisierung des Inversionsproblems	87
5.1.3	Inversionsverfahren für lineare Probleme	87
5.1.4	Inversionsverfahren für nicht-lineare Probleme	89
5.2	Inversions-Algorithmen zur Auswertung der Nadir-Messungen . .	90
5.2.1	Der operationelle <i>GOME-DOAS</i> -Algorithmus	90
5.2.2	Der operationelle <i>IAS</i> Algorithmus	109
5.2.3	Messung von Ozon-Vertikalprofilen	110
5.3	Inversions-Algorithmen für die Limb- und Okkultationsmessungen	110

II	Schnelle Parametrisierung von Linienabsorptionen	111
	Überblick	113
6	Das Vorwärtsmodell-Problem für Linienabsorber	115
6.1	Definition der Zielgröße	115
6.2	Parametrisierungsansatz für Linienabsorber	116
7	Die <i>line-by-line</i> Methode	121
7.1	Berechnung monochromatischer Absorptionsquerschnitte	121
8	Die <i>correlated-k</i> Methode	127
8.1	Einfacher Fall einer homogenen Atmosphäre	128
8.2	Fall der vertikal inhomogenen Atmosphäre	130
9	Ein neuer Ansatz zur Lösung des Problems überlappender Linienabsorber	133
9.1	Bisher verwendete Methoden	133
9.2	Das neue α -mixing Schema	135
10	Berechnung der <i>c-k</i> / <i>ESFT</i> Koeffizienten	139
10.1	Instrumentenauflösung und Abtastfrequenz	139
10.2	Lösung des <i>ESFT</i> -Problems	140
10.3	Die <i>c-k</i> / <i>ESFT</i> Datenbank	143
11	Validation des <i>c-k</i> Schemas	147
11.1	Genauigkeit der <i>ESFT</i> -Transmissionsfits	147
11.2	Vergleich der <i>c-k</i> mit der <i>line-by-line</i> Strahlung	149
11.2.1	Spektral isolierte Linienabsorber	150
11.2.2	Überlappende Linienabsorber: α -mixing Schema	153
11.3	Fehleranalyse der <i>c-k</i> Strahlung	161
11.4	Geschwindigkeitsgewinn	162
11.5	Gewichtsfunktionen	164
11.6	Vergleich mit <i>MODTRAN</i> / <i>DISORT</i>	166

III Untersuchungen zur Spurengas-Auswertung im nahinfraroten Spektralbereich	169
Überblick	171
12 Strahlungstransport im Spektralbereich um 2,3 μm	173
12.1 Einfluss der Streuung an Luftmolekülen und Teilchen	173
12.2 Bedeutung der Rotations-Raman-Streuung	178
12.3 Bedeutung der thermischen Strahlung	181
13 Der WFM-DOAS Vertikalsäulen Auswerte-Algorithmus	183
13.1 Die WFM-DOAS Gleichung	184
13.2 Retrieval-Studien am Beispiel CO	188
13.3 Look-up table Ansatz	194
13.4 Iteratives WFM-DOAS	195
13.5 Wolkenproblematik	196
13.6 Untersuchungen zur N_2O -, CH_4 - und H_2O Auswertung	196
14 Statistische Fehler der Vertikalsäulen-Messungen	201
15 Untersuchung zur Nutzung von SCIAMACHY zur Messung regionaler Treibhausgas-Emissionen	209
16 Wasserdampf-Retrieval im Spektralbereich um 700 nm	215
IV Zusammenfassung und Ausblick	219
Zusammenfassung und Ausblick	221
V Anhang	225
A Standard Aerosolszenario	227
B Repräsentativer AMF: least squares Minimierungen	229
B.1 Berechnung von AMF_{rep}	229
B.2 Berechnung von $\text{AMF}_{\text{rep, exakt}}$	231

C	Instrumenten Spalt-Funktionen	233
D	Die Laplace-Transformierte der Strahlung	235
E	<i>MODTRAN</i> / <i>AFGL</i> Vertikal-Profile	237
F	Detaillierte <i>WFM-DOAS</i> Ergebnisse	247
G	<i>SCIAMACHY</i> Signal-zu-Rausch Instrumenten-Modell	259
	G.1 <i>SCIAMACHY</i> Kanal 7	260
	G.2 <i>SCIAMACHY</i> Kanal 8	261
H	Akronyme	271
I	Verzeichnis der mathematischen Symbole	275
	Abbildungsverzeichnis	277
	Tabellenverzeichnis	281
	Literaturverzeichnis	283

Motivation und Ziele der Arbeit

Die Erdatmosphäre spielt für das Leben auf der Erde aus einer Vielzahl von Gründen eine zentrale Rolle, von denen hier nur einige genannt seien:

- Sie liefert den zum Atmen nötigen Sauerstoff (O_2).
- Sie schützt durch die Ozonschicht - das O_3 -Molekül absorbiert nahezu die gesamte Sonnenstrahlung im Spektralbereich unterhalb etwa $\lambda = 300 \text{ nm}$ - aber auch durch den in ihr vorhandenen molekularen Sauerstoff (O_2 , $\lambda < 240 \text{ nm}$) und Stickstoff¹ vor der gefährlichen Strahlung aus dem Weltraum, insbesondere vor der der Sonne.
- Sie sorgt durch den natürlichen Treibhauseffekt (H_2O , CO_2 , CH_4 , N_2O und andere) und durch die Umverteilung von Wärme von der Äquatorregion zu den Polen (H_2O in gasförmiger, flüssiger und fester Form) für relativ angenehme Temperaturen am Erdboden.
- Sie sorgt mittels OH und anderen hochreaktiven Radikalen sowie durch Niederschläge dafür, dass sich Schadstoffe nicht beliebig in der Atmosphäre anreichern können.

In den letzten Jahren bzw. Jahrzehnten ist die Atmosphäre in den Blickpunkt des allgemeinen Interesses gelangt. Dies liegt insbesondere an menschlichen Aktivitäten, die sich in erwiesener oder vermuteter Weise negativ auf den gegenwärtigen Zustand der Atmosphäre - und somit auch auf die Qualität des Lebens auf der Erde - auswirken. Als Stichworte seien hier die Ozonproblematik, die Klimaproblematik, der saure Regen, sowie allgemein die Problematik der troposphärischen Luftverschmutzung durch toxische Emissionen von Industrie, Verkehr, Landwirtschaft sowie großflächigen Biomasseverbrennungen genannt.

Um beurteilen zu können, welchen Einfluss der Mensch auf die Atmosphäre in der Vergangenheit genommen hat, derzeit nimmt, und in Zukunft nehmen könnte, sind zwei Dinge unverzichtbar: einerseits Messungen, welche die Atmosphäre in ihrer

¹Strahlung mit Wellenlängen unterhalb 100 nm wird durch molekularen Stickstoff, aber auch durch atomaren und molekularen Sauerstoff, bereits oberhalb etwa 100 km absorbiert.

ganzen räumlichen und zeitlichen Variabilität erfassen, und andererseits physikalische und chemische Modelle der Atmosphäre und der mit ihr in Wechselwirkung stehenden Systeme, wie z.B. der Ozeane. Idealerweise sollten diese Modelle in der Lage sein, die Beobachtungen der Gegenwart und der Vergangenheit zu reproduzieren und zuverlässige Voraussagen über zukünftige Entwicklungen zu ermöglichen. An der Verwirklichung dieser ehrgeizigen Aufgabe wird weltweit intensiv gearbeitet, z.B. im Rahmen der Entwicklung von Satelliteninstrumenten, Klimamodellen und chemo-dynamischen Modellen von Troposphäre und Stratosphäre. Unser Verständnis der atmosphärischen Prozesse ist in den letzten Jahrzehnten enorm gewachsen; das Ziel einer umfassenden und genauen Modellierung des komplexen Systems Erdatmosphäre ist aber noch nicht erreicht.²

Vor diesem Hintergrund gesehen soll diese Arbeit einen Beitrag dazu leisten, genaue globale Messungen einer Vielzahl wichtiger atmosphärischer Spurengase - aber auch anderer Parameter, wie z.B. Aerosole - über einen langen Zeitraum hinweg zu ermöglichen. Konkret dient sie der Auswertung der Messdaten einer neuen Generation von Satellitenspektrometern, welche im ultravioletten bis nahinfraroten Spektralbereich die von der Erde zurückgestreute solare Strahlung mit relativ hoher spektraler Auflösung messen bzw. in naher Zukunft messen werden. Speziell sind dies die Instrumente *SCIAMACHY* auf dem *ENVISAT-1* Satelliten (Start voraussichtlich Mitte 2001) und *GOME* auf *ERS-2*, welches bereits erfolgreich seit Mitte 1995 Daten über die Erdatmosphäre liefert. Nachfolge-Instrumente sind bereits geplant, wie z.B. *GOME-2* auf der *METOP*-Satellitenserie, einer neueren Generation von polarumlaufenden Wettersatelliten, deren Start um das Jahr 2004 erfolgen soll. Diese Instrumente stellen einen wichtigen europäischen Beitrag insbesondere zum Verständnis der Atmosphären-Chemie und -Physik und der Überwachung (*monitoring*) unserer Atmosphäre dar. Hervorzuheben ist hier insbesondere die Fähigkeit dieser Instrumente, globale Informationen auch über die untersten Schichten der Atmosphäre, die sogenannte Troposphäre, zu gewinnen.

Die Auswertung der Strahlungsmessungen dieser Spektrometer basiert auf der Anpassung simulierter Strahlung an die gemessene Strahlung. Hierzu benötigt man ein Strahlungstransportmodell und einen geeigneten Inversions- oder Anpassungs-Algorithmus. Die mittels Strahlungstransportsimulation berechnete Modellstrahlung hängt von einer Vielzahl von Parametern ab, unter anderem von den gesuchten Atmosphärenparametern selbst. Der Satz von Modellparametern, welcher zur besten Übereinstimmung mit der gemessenen Strahlung führt, wird - vereinfacht gesagt - innerhalb gewisser Fehlergrenzen mit den gesuchten wahren Atmosphärenparametern identifiziert. Dieses Vorgehen erfordert einerseits genaue Strahlungstransportmodelle, welche alle relevanten physikalischen Prozesse hinreichend genau modellieren, und andererseits Inversions-Algorithmen, welche

²„Although it has been over a decade since the development of first three-dimensional global chemistry-transport models (CTMs), and significant progress has been made in that time, they can still be considered to be in their early stages of development“ (*Crutzen et al. 1999 [27]*).

sich möglichst robust bzgl. störender Parameter verhalten sollten, welche ebenfalls den Strahlungstransport - und damit die Messgröße - beeinflussen und somit negativ mit den gesuchten Parametern interferieren können.

Die Parameter, um deren Bestimmung es in dieser Arbeit konkret gehen soll, sind die Vertikalsäulen der Spurengase Kohlenmonoxid (CO), Kohlendioxid (CO₂), Methan (CH₄), Wasserdampf (H₂O), Distickstoffmonoxid (N₂O) und Ozon (O₃). Unter einer Vertikalsäule ist hier das vertikal integrierte Anzahldichte-Konzentrationsprofil zu verstehen, auch als Gesamtsäule bezeichnet (Einheit: Anzahl der Moleküle pro Flächeneinheit). Die genannten Spurengase spielen alle z.B. im Rahmen der Klima- und der Ozonproblematik eine wichtige Rolle.

Es gibt verschiedene Fernerkundungs- und *in-situ* Methoden, mit denen diese Gase in der Atmosphäre gemessen werden können. Jede ist mit typischen Vor- aber auch Nachteilen behaftet. Der große Vorteil der Satellitenmessungen ist die globale Erfassung der gesamten Atmosphäre innerhalb relativ kurzer Zeiträume. Messungen vom Boden, vom Ballon oder vom Flugzeug aus können unter Umständen eine höhere Genauigkeit oder eine bessere räumliche und zeitliche Auflösung erreichen, den Gesamtzustand der Atmosphäre erfassen sie jedoch nicht. Insofern können sich die verschiedenen Messmethoden gegenseitig gut ergänzen. Nur durch eine optimale Kombination verschiedener Datensätze kann letztlich ein umfassendes quantitatives Verständnis der komplexen Vorgänge in der Atmosphäre erzielt werden.

Schwerpunkt dieser Arbeit ist die (Weiter-) Entwicklung und Anwendung eines Strahlungstransport-Simulationsprogramms, welches letztlich allen Anforderungen der *SCIAMACHY*-Datenauswertung gerecht werden soll. Konkret wurde im Rahmen dieser Arbeit das Strahlungstransportmodell *GOMETRAN* (Spektralbereich: 240-440 nm) zum Strahlungstransportmodell *SCIATRAN* (240-2400 nm) erweitert, und zwar im Wesentlichen bzgl. des Spektralbereichs. Im Vordergrund stand hierbei die schnelle und gleichzeitig genaue Berücksichtigung molekularer (Linien-) Absorptionen der Gase CO, CO₂, CH₄, H₂O, N₂O und O₂, in dieser Arbeit kurz als **Linienabsorber** bezeichnet.³ Diese Gase sind die dominierenden atmosphärischen Absorber solarer Strahlung im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich. Die Absorptionen dieser Gase zeigen eine sehr

³„Linienabsorber“ bezeichnet in dieser Arbeit ein im Spektralbereich von *SCIAMACHY* absorbierendes Molekül, dessen hochaufgelöstes Absorptionsspektrum - also hinreichende Spektrometerauflösung vorausgesetzt - einzelne Linien (Übergänge) zeigt. Die Linien sollen also nicht so dicht liegen, dass das Absorptionsspektrum quasi ein Kontinuum bilden. Ein im Spektralbereich von *SCIAMACHY* absorbierendes Molekül, dessen Absorptionsquerschnitt in guter Näherung auf der Skala der spektralen Ausflösung von *SCIAMACHY* konstant ist, wird in dieser Arbeit - in Abgrenzung zu den Linienabsorbern - mit „Kontinuumabsorber“ bezeichnet. Im Spektralbereich von *SCIAMACHY* ist diese Zuordnung eindeutig, sodass hier ein absorbierendes Molekül entweder ein Linienabsorber ist oder ein Kontinuumabsorber. Abbildung 7.1 zeigt den Absorptionsquerschnitt des Linienabsorbers H₂O und Abbildung 5.2 den des Kontinuumabsorbers O₃.

starke Wellenlängen-, Druck- und Temperaturabhängigkeit, da einzelne Übergänge (Linien) spektral aufgelöst werden können - im Gegensatz z.B. zu Ozon oder zu NO_2 im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich, welche daher hier in Abgrenzung zu den Linienabsorbern als **Kontinuumabsorber** bezeichnet werden. Insbesondere die starke Wellenlängenabhängigkeit erfordert aufgrund der benötigten feinen Wellenlängenabtastung einen extrem großen Rechenzeitaufwand bei der numerischen Lösung der (monochromatischen) Strahlungstransportgleichung, welcher ohne die in dieser Arbeit entwickelte schnellere Methode in der Größenordnung von Tagen oder sogar Wochen nur für die Berechnung eines einzelnen *SCIAMACHY*-Spektrums liegen würde. Eine einzelne Messung (der quasi-kontinuierlichen Messesequenz) dauert jedoch nur etwa eine Sekunde. Falls Nicht-Linearitäten berücksichtigt werden müssen, erfordert die Auswertung einer einzelnen Messung sogar die Berechnung mehrerer simulierter Spektren sowie deren Ableitungen.

Der erste Schritt bei der Lösung des in dieser Arbeit untersuchten Datenauswerteproblems, die exakte Berechnung der Messspektren in Abhängigkeit von den Modellatmosphären-Parametern sowie von der Bodenreflektion, stellt - im Prinzip - ein bereits gelöstes Problem dar. Die Standardmethoden erfordern jedoch, wie bereits erläutert, eine für die Datenauswertung unakzeptabel hohe Rechenzeit. Das eigentliche Ziel dieser Arbeit ist daher die drastische Verringerung der Rechenzeit - und zwar ohne dass dies gleichzeitig zu einem signifikanten Genauigkeitsverlust führt. Die Methode, die dies leistet, wird im zweiten Teil dieser Arbeit vorgestellt. Im dritten Teil dieser Arbeit wird dann mit Hilfe des neuen Strahlungstransportmodells *SCIATRAN* ein genauer und schneller Algorithmus zur globalen Bestimmung der Vertikalsäulen der Spurengase CO , CO_2 , CH_4 , H_2O und N_2O aus den Nadir-Messungen im nahinfraroten Spektralbereich von *SCIAMACHY* vorgestellt und untersucht, einschließlich einer Abschätzung der statistischen Messfehler aufgrund des endlichen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses der Strahlungsmessungen. Basierend auf diesen Untersuchungen wird dann abgeschätzt, mit welcher Genauigkeit sich regionale Treibhausgas-Emissionen aus den *SCIAMACHY*-Messungen ableiten lassen.

Gliederung der Arbeit

Diese Arbeit gliedert sich in drei Teile und einen Anhang. Dieser enthält im Wesentlichen Tabellen und Abbildungen sowie mathematische Herleitungen, welche den Hauptteil der Arbeit ergänzen.

Teil I führt in die Grundlagen der Arbeit ein. Kapitel 1 enthält eine kurze Beschreibung der Chemie und Physik der Erdatmosphäre. Insbesondere wird hierbei auf wichtig aktuelle Probleme - wie die Klima- und Ozonproblematik - einge-

gangen. Kapitel 2 stellt das für diese Arbeit zentrale Satelliteninstrument *SCIAMACHY* vor. Auf den in dieser Arbeit untersuchten Spektralbereich 240-2400 nm (ultraviolett - nahinfrarot) wird in Kapitel 3 eingegangen, insbesondere bezüglich der in diesem Spektralbereich absorbierenden atmosphärischen Gase. Kapitel 4 gibt einen Überblick über den atmosphärischen Strahlungstransport und das in dieser Arbeit verwendete Verfahren zur Lösung der Strahlungstransportgleichung. Abschließend wird in Kapitel 5 auf Grundlagen der Inversionstheorie eingegangen sowie insbesondere auf den „Standard-DOAS“ Algorithmus zur Ableitung von vertikal integrierten Spurengaskonzentrationen (kurz Vertikalsäulen oder Gesamtsäulen genannt) aus Streulichtmessungen im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich. Dieser Algorithmus, welcher nun bereits viele Jahre für die Auswertung von Bodenmessungen des im Zenit gestreuten Sonnenlichts verwendet wird, wurde im Rahmen der *GOME*-Auswertung zum ersten Mal für die Ableitung atmosphärischer Informationen aus Messungen vom Weltraum aus eingesetzt. Der wesentliche Punkt dieses Abschnitts, der deutlich über wohlbekannte Grundlagen hinausgeht, ist eine knappe Darstellung des *GOME-DOAS* Algorithmus, insbesondere bzgl. der Bestimmung eines repräsentativen Airmass-Faktors (*AMF*) für den allgemeinen Fall, dass der *AMF* innerhalb des gewählten spektralen Fitfensters von der Wellenlänge abhängt. Diese Wellenlängenabhängigkeit muss z.B. bei den *GOME*-Ozonmessungen im ultravioletten Spektralbereich berücksichtigt werden. Der *DOAS*-Algorithmus bildet auch den Ausgangspunkt für den im dritten Teil dieser Arbeit vorgestellten neuen Algorithmus zur Ableitung von Vertikalsäulen aus Messungen im nahinfraroten (*NIR*) Spektralbereich. In diesem Spektralbereich kann der Standard-DOAS-Algorithmus nicht für die Datenauswertung verwendet werden.

Teil II enthält eine detaillierte Beschreibung der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Algorithmen zur schnellen Berechnung von spektral gemittelter Strahlung in Spektralbereichen mit stark wellenlängenabhängiger Absorption („Linienabsorptionen“). Schwerpunkt hierbei ist die Anwendung und Erweiterung eines Verfahrens, welches es erlaubt, die extrem rechenzeitaufwendigen *line-by-line* Rechnungen zu vermeiden. In Kapitel 6 wird das hier zu lösende Strahlungstransportproblem beschrieben sowie die Grundlage des im Rahmen dieser Arbeit verfolgten Lösungsansatzes präsentiert. In Kapitel 7 wird die *line-by-line* Standard-Methode zur Lösung dieses Problems vorgestellt, welche jedoch sehr rechenzeitintensiv ist und sich daher nur für Referenzrechnungen eignet. Daher wird in den Kapiteln 9 und 10 ein neu entwickeltes beschleunigtes Verfahren vorgestellt, welches auf der sogenannten *correlated-k distribution* Methode basiert. Diese Methode wird in Kapitel 8 vorgestellt. Sie wird im Rahmen dieser Arbeit erstmals für eine relativ hohe spektrale Auflösung verwendet, untersucht und erweitert. Sie basiert auf der Verwendung von Parametern, welche als repräsentative Absorptionsquerschnitte für Spektralintervalle interpretiert werden können. Eine umfangreiche Datenbank dieser Parameter (*ESFT*-Koeffizienten), welche nahezu

den gesamten solaren Spektralbereich abdeckt, wurde im Rahmen dieser Arbeit angelegt und bzgl. ihrer Genauigkeit untersucht. Besonders interessant hierbei ist ein neuentwickeltes Verfahren, welches es gestattet, diese Koeffizienten auch im Falle überlappender Linienabsorber - mit nahezu der Genauigkeit der *line-by-line* Referenzrechnungen - für Strahlungstransportsimulationen verwenden zu können. Dies war vorher nicht möglich, da die bisher verwendeten Methoden entweder eine zu geringe Flexibilität besitzen - und somit für die geplante Datenauswertung nicht anwendbar sind - oder bei der hier benötigten relativ hohen spektralen Auflösung zu große Strahlungsfehler verursachen. In Kapitel 11 werden die *correlated-k* Resultate bzgl. Genauigkeit und Geschwindigkeit mit Referenzrechnungen verglichen.

Teil III behandelt Anwendungen des im zweiten Teils dieser Arbeit entwickelten Strahlungstransportschemas, insbesondere bzgl. der Ableitung von Informationen über die Spurengase CO, CO₂, CH₄, H₂O und N₂O aus den *SCIAMACHY* Kanal 7 und 8 Nadir-Messungen im Bereich 1,9-2,4 μm . Kapitel 12 enthält einige wichtige grundlegende Untersuchungen zum Strahlungstransport in diesem Spektralbereich, so z.B. zur Bedeutung der (Vielfach-) Streuung und der thermischen Emission. In Kapitel 13 wird ein neuer, sehr schneller Algorithmus zur Ableitung von Spurengas-Vertikalsäulen vorgestellt (*WFM-DOAS*-Verfahren) und exemplarisch bzgl. globaler CO-Messungen quantitativ untersucht. In Kapitel 14 werden mittels eines *SCIAMACHY* Signal-zu-Rausch Instrumentenmodells und simulierten Radianzspektren die statistischen Fehler der aus den *SCIAMACHY* Nadir-Messungen abzuleitenden Vertikalsäulen der Spurengase CO, CO₂, CH₄, H₂O und N₂O bestimmt. Basierend auf diesen Untersuchungen wird in Kapitel 15 abgeschätzt, mit welcher Genauigkeit regionale Treibhausgas-Emissionen mittels *SCIAMACHY*-Messungen bestimmt werden können. Abschließend wird im Kapitel 16 ein alternativer Algorithmus zur Ableitung von Wasserdampf-Vertikalsäulen vorgestellt, welcher bereits erfolgreich zur Auswertung der *GO-ME*-Daten eingesetzt werden konnte. Hierbei wurde zum ersten Mal das im zweiten Teil dieser Arbeit vorgestellte *c-k* Schema für die Auswertung realer Messdaten eingesetzt.

Abschließend erfolgt eine Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse und ein Ausblick auf zukünftige Weiterentwicklungen und Einsatzmöglichkeiten der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Strahlungstransport- und Inversions-Algorithmen.

Teil I

Grundlagen

Überblick zu Teil I

Dieser Teil führt in die Grundlagen der vorliegenden Arbeit ein:

- In **Kapitel 1** sind die für diese Arbeit grundlegenden atmosphärenphysikalischen und -chemischen Hintergrundinformationen zusammengestellt.
- In **Kapitel 2** wird das für diese Arbeit relevante Satellitenspektrometer *SCIAMACHY* beschrieben.
- In **Kapitel 3** wird eine Übersicht über den ultravioletten (*UV*), sichtbaren und nahinfraroten (*NIR*) Spektralbereich gegeben.
- In **Kapitel 4** wird die Strahlungstransportgleichung und das in dieser Arbeit verwendete numerische Lösungsverfahren vorgestellt, einschließlich einer Übersicht der für den Strahlungstransport relevanten physikalischen Effekte.
- In **Kapitel 5** werden die üblicherweise verwendeten Ansätze zur Messdateninversion diskutiert und die geplanten Verfahren zur Ableitung atmosphärischer Informationen aus den *SCIAMACHY*-Messungen vorgestellt. Hierbei wird insbesondere auf den *DOAS*-Algorithmus eingegangen.

Kapitel 1

Die Erdatmosphäre

1.1 Die Erdatmosphäre

Dieses Kapitel gibt einen kurzen Überblick über die Erdatmosphäre, insbesondere im Hinblick auf die Rolle der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Spurengase Kohlenmonoxid (CO), Kohlendioxid (CO₂), Methan (CH₄), Wasser(dampf) (H₂O), Distickstoffoxid (N₂O) und Ozon (O₃). Dieses Kapitel soll zugleich die Motivation für die vorliegende Arbeit näher erläutern, welche - kurz gesagt - darin besteht, dass die genannten Gase eine zentrale Bedeutung bei einer Vielzahl wichtiger atmosphärenphysikalischer und -chemischer Prozesse besitzen, welche insbesondere eine wichtige Rolle für das Leben auf der Erde spielen. Aufgrund damit verbundener offener Fragen stellen diese Prozesse einen zentralen Gegenstand der aktuellen Forschung dar. Als Stichworte seien hier die Klimaproblematik („Treibhauseffekt“), die Problematik der stratosphärischen Ozonabnahme (in seiner dramatischsten Ausprägung als das jährlich wiederkehrende „Ozonloch“ über der Antarktis) und die troposphärische Ozonzunahme (photochemischer Smog, „Sommersmog“) erwähnt.

1.1.1 Vertikale Struktur der Erdatmosphäre

Die Erdatmosphäre besteht zu etwa 78 Volumenprozent aus Stickstoffmolekülen (N₂) und zu etwa 21% aus Sauerstoffmolekülen (O₂), sowie einer Vielzahl gasförmiger Spurenstoffe (Edelgase, H₂O, O₃, CH₄, CO₂, N₂O, CO, OH, etc.), deren Volumenmischungsverhältnisse (VMR) im Sub-Prozent-Bereich liegen. Trotz ihrer geringen Konzentration von zum Teil nur wenigen Molekülen pro Millionen Luftmoleküle (kurz ppm = parts per million (by volume)) oder sogar Größenordnungen geringer, spielen viele dieser Spurenstoffe eine bedeutende Rolle für die Physik und Chemie der Erdatmosphäre, so unter anderem für das Wettergeschehen, für den meridionalen Wärmetransport (von den Tropen zu den Polen), den

natürlichen und den anthropogenen Treibhauseffekt, die Ozonchemie in Stratosphäre und Troposphäre sowie für die Selbstreinigungskraft (Oxidationskapazität) der Troposphäre. Alle diese Effekte und Faktoren bestimmen maßgeblich auch die Lebensbedingungen auf der Erde. Neben den gasförmigen Bestandteilen befinden sich auch flüssige und feste Teilchen in der Atmosphäre, die sogenannten Aerosole. Unter diese Definition fallen streng genommen auch die Wolken, welche aus flüssigem oder gefrorenem Wasser bestehen; diese werden aber üblicherweise nicht als Aerosole klassifiziert. Die Aerosole und die Wolken zeigen eine große räumliche und zeitliche Variabilität.

Die Anzahl der Luftmoleküle pro Volumeneinheit nimmt näherungsweise exponentiell mit der Höhe ab. Hierbei halbiert sich der Druck etwa alle 5 Kilometer. Etwa 50% aller Luftmoleküle befinden sich also in den untersten 5 Kilometern der Atmosphäre und etwa 90% unterhalb von 17 Kilometern. Im Gegensatz zum vertikalen Druckprofil ist das Temperaturprofil keine monoton fallende Funktion der Höhe (siehe Anhang E). In den unteren 10-17 km (je nach Breitengrad) fällt die Temperatur mit etwa 6 Grad/km vom Boden bis zur sogenannten Tropopause ab. Danach steigt die Temperatur bis zur Stratopause, welche sich in etwa 50 km befindet, wieder an. Der Temperaturanstieg wird hier im Wesentlichen durch die Absorption solarer UV-Strahlung durch Ozon verursacht.

Die Schicht vom Boden bis zur Tropopause wird als **Troposphäre** bezeichnet. Diese ist durch die Wärmeabgabe des Erdbodens an die bodennahen Luftschichten thermisch relativ instabil geschichtet. Hieraus resultiert die gute vertikale Durchmischung der Troposphäre. Hier, insbesondere in den untersten 0,5-2 Kilometern, der sogenannten planetaren Grenzschicht (*boundary layer*), findet das uns bekannte Wettergeschehen statt. Der Bereich zwischen Grenzschicht und Tropopause wird als freie Troposphäre bezeichnet.

Die Schicht zwischen der Tropopause und der Stratopause wird als **Stratosphäre** bezeichnet. Hier nimmt die Temperatur mit zunehmender Höhe zu, was zu einer sehr stabilen Schichtung (Inversion) führt. Der Austausch von Luftmassen zwischen Troposphäre und Stratosphäre ist relativ gering, weshalb beide Schichten in erster Näherung getrennt voneinander betrachtet werden können. Diese Trennung darf aber nicht überinterpretiert werden, da Wechselwirkungen, wie der Austausch von Luftmassen, zwar begrenzt sind, aber dennoch eine wichtige Rolle spielen. So steigen z.B. Spurenstoffe wie Methan, Distickstoffoxid, Wasserdampf oder die Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) teilweise bis in die Stratosphäre auf und beeinflussen dort direkt oder indirekt - durch die aus ihnen chemisch gebildeten Produkte - die Ozonschicht, sowie über den Treibhauseffekt die Strahlungsbilanz der Erde.¹ In diesem Rahmen spielen die noch relativ schlecht verstandenen Aus-

¹Für den Treibhauseffekt ist entscheidend, dass die Gase, welche die thermische Abstrahlung von Erdboden und bodennahen Luftschichten behindern, einerseits in den Spektralbereichen absorbieren, welche ansonsten relativ transparent sind, und andererseits, dass hohe Konzentrationen dieser Gase gerade in den Höhenschichten vorliegen, in denen die Temperatur niedrig ist. Dies ist

tauschprozesse zwischen der Troposphäre und der Stratosphäre eine Rolle, welche ein wichtiger Gegenstand der aktuellen Forschung sind (siehe hierzu *Crutzen et al. 1999* [27], *Solomon 1999* [124], *Holton et al. 1995* [51]).

Oberhalb der Stratopause fällt die Temperatur dann wieder in der sogenannten **Mesosphäre** ab, und zwar bis zur Mesopause in etwa 90 km Höhe. Oberhalb der Mesopause, in der **Thermosphäre**, steigt die Temperatur wieder an, und zwar überwiegend aufgrund der Absorption der solaren Strahlung durch molekularen Sauerstoff.

1.1.2 Atmosphärenchemische Aspekte

In diesem und auch in den folgenden Abschnitten sollen einige atmosphärenchemisch relevante Reaktionen diskutiert werden, wobei schwerpunktmäßig auf die Rolle der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Spurengase Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan, Wasserdampf, Distickstoffoxid und Ozon eingegangen werden soll. Näheres zur Chemie der Atmosphäre kann z.B. *Wayne 1991* [138], *Röth 1994* [108], *Amanatidis et al. 1997* [1], *Solomon 1999* [124] und *Crutzen et al. 1999* [27] entnommen werden, welche auch die Basis für die folgende Darstellung bilden.

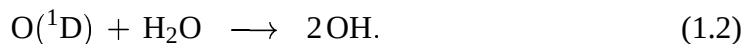
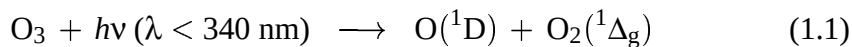
Die Behandlung der Chemie der unteren bis mittleren Atmosphäre folgt üblicherweise der bereits vorgestellten Aufteilung der Atmosphäre in Troposphäre und Stratosphäre. Das atmosphärenchemisch dominierende Molekül der Troposphäre ist das **Hydroxylradikal** (OH), bzw. bei Dunkelheit das NO₃-Radikal. NO₃ wird bei Tagesanbruch rasch photolysiert, wohingegen die OH-Bildung hinreichend Licht voraussetzt. Die Chemie der Stratosphäre rankt sich hingegen um das für den Schutz der Biosphäre vor der solaren UV-Strahlung so wichtige **Ozon**, welches allerdings auch in der Troposphäre eine wichtige Rolle spielt, nämlich unter anderem als Vorläufer des OH-Radikals.

OH wird als das „Waschmittel der Atmosphäre“ bezeichnet, da es ein sehr reaktiver Oxidant ist, der viele ansonsten langlebige Substanzen in wasserlösliche Spezies überführt, welche dann durch Niederschläge rasch aus der Troposphäre ausgewaschen werden können. Auf diese Weise wird sehr effektiv das Anwachsen einer Vielzahl schädlicher wasserunlöslicher Spurengase verhindert. Die **Chemie der Troposphäre** ist außerordentlich komplex und umfasst hunderte von chemischen Spezies und deren Reaktionen untereinander. Im Folgenden wird daher nur ein sehr kleiner Auszug der Chemie der Troposphäre gegeben.

Die Photolyse von troposphärischem Ozon ist der kritische Schritt zur OH-Erzeug-

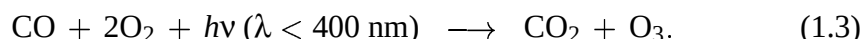
insbesondere in der oberen Troposphäre, in der Tropopausenregion, aber auch in der unteren und mittleren Stratosphäre der Fall.

gung. Hierbei spielt auch der Wasserdampf eine wichtige Rolle:

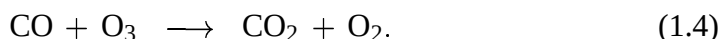


Trotz extrem geringer Konzentrationen von nur etwa 4 OH-Molekülen pro 10^{14} Luftmolekülen am Boden, entsprechend etwa 10^6 Molekülen pro Kubikzentimeter, initiiert OH nahezu alle Oxidationsprozesse in der unteren Atmosphäre. Allerdings können nur ein Bruchteil der angeregten Sauerstoffatome ($\text{O}(^1\text{D})$) mit H_2O reagieren, da Konkurrenzreaktionen existieren, wie die Überführung in den Grundzustand $\text{O}(^3\text{P})$ durch Stoßprozesse (*quenching*) und nachfolgende Reaktion - des nun nicht mehr angeregten Sauerstoffatoms - mit molekularem Sauerstoff zurück zu Ozon.

Ozon selbst kann in der Troposphäre über die NO_2 -Photolyse gebildet werden ($\lambda < 400 \text{ nm}$). NO_2 wiederum entsteht u.a. aus NO, welches z.B. Bestandteil der Autoabgase ist. Bei der troposphärischen Ozonproduktion spielt NO_2 die Rolle eines Katalysators. Verbraucht wird bei dieser Reaktion letztlich Kohlenmonoxid, welches z.B. auch in Autoabgasen enthalten ist. Die Nettoreaktion ist die Folgende (weitere Details siehe Abschnitt 1.1.3):

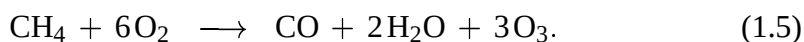


Allerdings ist es auch möglich, dass Ozon effektiv durch die Reaktion mit CO abgebaut wird, und zwar dann, wenn sich das $[\text{NO}]/[\text{O}_3]$ Konzentrations-Verhältnis unterhalb eines kritischen Schwellenwertes befindet. Die Nettoreaktion hierbei ist:



Die wichtigsten Senken für das OH-Radikal sind CO (siehe Reaktion (1.12)) und CH_4 . Von einem Anstieg dieser Gase erwartet man netto Verluste von OH und somit eine **Verringerung der Selbstreinigungskraft** der Troposphäre. Bei dieser Betrachtung muss allerdings berücksichtigt werden, dass das Vorhandensein von CO auch eine Voraussetzung für die O_3 -Bildung und somit auch für die Bildung des OH-Radikals ist.

Neben der unvollständigen Verbrennung fossiler Brennstoffe und weiteren Quellen, wie der Biomasseverbrennung, ist auch die **Methanoxidation** eine wichtige Quelle für troposphärisches CO. Die Methanoxidation besteht aus einer Vielzahl von Teilreaktionen, bei denen auch die Stickoxide eine wichtige Rolle spielen. Eine relevante Nettoreaktion ist (Roedel 1992 [107]):



Es gibt eine Vielzahl ähnlicher Prozesse mit anderen Verzweigungen (siehe z.B. Crutzen et al. 1999 [27] und Röth 1994 [108]). Auch hierbei wird troposphärisches

Ozon gebildet. Dieser Ozonerzeugung liegt aber letztlich auch wieder die NO_2 -Photolyse zugrunde, welche die einzige bekannte Reaktion ist, die zur Bildung von troposphärischem Ozon führt. Das Methan wird allerdings nur sehr langsam oxidiert. Die troposphärische Lebensdauer von Methan liegt bei mehreren Jahren. Die Lebensdauer von CO beträgt mehrere Monate. N_2O reagiert in der Troposphäre praktisch gar nicht.

Gase mit langer Lebensdauer wie N_2O , CH_4 oder die FCKW (wie CCl_3F , CCl_2F_2 und CH_3Cl) können bis in die **Stratosphäre** aufsteigen, dort photolysiert werden, und somit direkt oder indirekt an katalytischen Ozonabbauprozessen mittels der sogenannten NO_x -, HO_x - oder ClO_x -Zyklen teilnehmen. Auf diese Prozesse wird im Zusammenhang mit der Ozonproblematik im folgenden Abschnitt näher eingegangen werden.

1.1.3 Folgen menschlicher Einflüsse

In den letzten Jahren sind eine Reihe atmosphärenphysikalischer- und -chemischer Prozesse, die durch menschliche Aktivitäten ausgelöst bzw. verstärkt worden sind, in den Blickpunkt des allgemeinen Interesses gelangt, da sie sich negativ auf die Biosphäre auswirken bzw. auswirken können. Im Folgenden soll kurz auf zwei dieser Problemkreise - nämlich die Klima- und die Ozonproblematik - näher eingegangen werden. Hierbei soll insbesondere auf die Rolle der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Spurengase eingegangen werden.

Wie bereits im vorangehenden Abschnitt (bzgl. der chemischen Reaktionen) angedeutet, stehen viele Prozesse in der Atmosphäre in Wechselwirkung miteinander. So gibt es auch eine Vielzahl von Kopplungen zwischen der Klima- und der Ozonproblematik: Einerseits dadurch, dass viele Gase, welche bei der Ozonproblematik eine zentrale Rolle spielen, direkt oder indirekt die Konzentration der Treibhausgase mitbestimmen (bzw. selber Treibhausgase sind), aber andererseits auch durch dynamische Effekte, verursacht z.B. durch die Abkühlung der mittleren Atmosphäre - insbesondere der unteren Stratosphäre - aufgrund der dortigen Zunahme von Treibhausgasen (vermehrte Abstrahlung der höheren Luftschichten in den Weltraum). Die beobachtete Abkühlung der unteren Stratosphäre von etwa 0,6 K/Dekade seit etwa 1979 ist auch - oder sogar im Wesentlichen - auf die dortige Abnahme von Ozon zurückzuführen. Diese Abkühlung kann zu einer Stabilisierung des arktischen und antarktischen Vortex führen, wodurch der stratosphärische Ozonabbau verstärkt werden kann (*Shindell et al. 1998 [120]*). Dadurch kann die für die nächsten Jahrzehnte, aufgrund des weltweiten Rückgangs der FCKW-Produktion, erwartete Regeneration der Ozonschicht verzögert werden.

Klimaproblematik

Unter dem Treibhauseffekt versteht man in erster Linie einen natürlichen Effekt, der dafür sorgt, dass auf der Erde relativ angenehme Temperaturen herrschen. Ohne diesen **natürlichen Treibhauseffekt** wäre die bodennahe Mitteltemperatur etwa 33 Grad geringer (-18 anstelle +15 Grad Celsius). Die sich auf der Erde einstellende Mitteltemperatur ergibt sich aus dem Gleichgewicht von aufheizenden und abkühlenden Prozessen. Die Aufheizung wird durch Absorption solarer Strahlung durch Erdboden und Atmosphäre verursacht, die Abkühlung erfolgt durch die thermische (infrarot) Abstrahlung der Erde in den Weltraum. Die kurzwelligere solare (Ein-) Strahlung im Spektralbereich zwischen 0,3 - 3 μm wird hierbei nahezu ungehindert bis zum Erdboden durchgelassen. Ausnahmen hiervon bildend die Spektralbereiche, in denen es eine relativ starke Wasserdampfabsorption gibt. Die thermische Abstrahlung des Erdbodens bzw. der bodennahen Luftschichten wird hingegen durch atmosphärische Absorption in höheren Luftschichten stark behindert, wodurch diese Strahlung effektiv wieder Richtung Erdboden zurück„reflektiert“ wird². Atmosphärische Gase, die Absorptionsbanden im Spektralbereich der thermischen Abstrahlung besitzen (zwischen etwa 4 - 40 μm , hierbei insbesondere im spektralen Fenster um 10 μm), führen daher zur Erwärmung von Erdboden und bodennahen Luftschichten. Am natürlichen Treibhauseffekt sind vor allem die Gase Wasserdampf (zu etwa 62%), Kohlendioxid (22%), Ozon (7%), sowie Distickstoffoxid (4%) und Methan (2,5%) beteiligt (Wayne 1991 [138], Roedel 1992 [107]).

Zusätzlich zum natürlichen Treibhauseffekt, der über die natürlichen - also im Wesentlichen durch die vorindustriellen - Konzentrationen der Treibhausgase definiert ist (vor etwa 1850), treten nun **anthropogene Beiträge** hinzu. Zu nennen sind hier insbesondere CO_2 (Anstieg seit vorindustrieller Zeit um etwa +30% bis 1992), CH_4 (+145%) und N_2O (+15%) (IPCC 1995 [61]). Diese beobachteten Trends werden menschlichen Aktivitäten zugeschrieben, hauptsächlich der Verbrennung fossiler Brennstoffe (Erdöl, Erdgas und Kohle) sowie Änderungen der Landnutzung und der Landwirtschaft. Die Wachstumsraten dieser Gase haben sich aus derzeit nicht genau verstandenen Gründen Anfang der 90er Jahre verringert. Die natürliche Variabilität dieser Gase, eine der möglichen Erklärungen für diese Beobachtungen, ist jedoch noch nicht genau genug bekannt. Der positive Strahlungsantrieb³ der langlebigen Spurengase von 2,45 W/m^2 wird hauptsächlich durch CO_2 (1,56 W/m^2), CH_4 (0,47 W/m^2) und N_2O (0,14 W/m^2) verur-

²Genauer gesagt: Die Zunahme der Treibhausgase in den höheren kalten Luftschichten verursacht durch eine Zunahme der isotropen thermischen Strahlung - entscheidend ist hier das Produkt aus Planckfunktion und Spurengasabsorption - eine Zunahme der Abstrahlung der höheren Schichten Richtung Erdboden.

³*direct radiative forcing*: Änderung der Energiebalance des Systems Erde-Erdatmosphäre; ein einfaches Maß für einen das Klimasystem ändernden Mechanismus, hier der Erhöhung einer Spurengaskonzentration (IPCC 1995 [61]).

sacht (*IPCC 1995* [61]). Diese Werte charakterisieren den Klimaeffekt dieser Gase. Sie beziehen sich auf den Konzentrationsanstieg dieser Spurengase von vorindustrieller Zeit bis zum Jahr 1992. Eine Beibehaltung der gegenwärtigen CO₂-Emissionen würde zu einer Verdopplung der CO₂-Konzentration bzgl. der vorindustriellen Konzentration (280 ppm) in etwa 100 Jahren führen. Eine Stabilisierung der Konzentrationen von CH₄ und N₂O auf das gegenwärtige Niveau würde einer Reduktion der anthropogenen Emissionen um 8% bei CH₄ und mehr als 50% bei N₂O erfordern. Da hiermit kurzfristig nicht zu rechnen ist, muss auch für die nächsten Jahre bzw. Jahrzehnte mit einem weiteren deutlichen Anstieg der Treibhausgas-Konzentrationen gerechnet werden (siehe hierzu auch Kapitel 15).

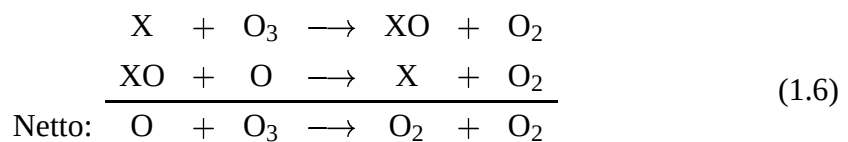
Obwohl der direkte Treibhauseffekt von CO sehr klein ist, können sich erhöhte CO-Konzentrationen indirekt auf das Klima auswirken, und zwar über eine erhöhte Methankonzentration aufgrund einer CO induzierten Verminderung von OH, der wichtigsten CH₄-Senke. Abschätzungen haben ergeben, dass durch diese Effekte die Klimawirkung von CO in den nächsten 15 Jahren durchaus vergleichbar mit der von N₂O werden kann (*Daniel und Solomon 1998* [29]).

Während der letzten 100 Jahre ist die globale Mitteltemperatur um etwa 0,5 Grad gestiegen, der Meeresspiegel um etwa 10-25 cm. Das *IPCC* (Intergovernmental Panel on Climate Change), ein von der UNEP (United Nations Environment Program) und der WMO (World Meteorological Organization) gebildetes Expertengremium, schätzt den weiteren Anstieg der Temperaturen bei einem weiteren moderaten Anstieg der Treibhausgaskonzentrationen auf 2 Grad in den nächsten 100 Jahren (etwa 3,5 Grad im schlimmsten Fall) (*IPCC 1995* [61]). Des Weiteren wird in diesem Zusammenhang mit einem weiteren Anstieg des Meeresspiegels um 50 cm gerechnet sowie mit einer Verstärkung der Wetterextreme (Stürme, Trockenheiten, Überflutungen, etc.). Diese Schätzungen sind allerdings mit großen Unsicherheiten behaftet, im Wesentlichen aufgrund der ungenau bekannten zukünftigen Emissionen, ungenau bekannter (weiteren) Quellen und Senken, direkten und indirekten klimarelevanten Aerosol- und Wolkeneffekten sowie einer Vielzahl von komplexen Rückkopplungsmechanismen (z.B. bzgl. Wolken, Ozean, Seeis, Vegetation, etc.), wie z.B. den nicht-linearen Wechselwirkungsprozessen zwischen der Atmosphäre und der Atlantikströmung (im Extremfall kann sogar ein Zusammenbrechen des Golf-Stromes nicht ausgeschlossen werden (siehe hierzu *Rahmstorf und Ganopolski 1999* [99])).

Ozonproblematik

Etwa 90% des atmosphärischen Ozons befindet sich in der sogenannten Ozonschicht zwischen etwa 15 und 50 km Höhe, also in der Stratosphäre. Auf die Troposphäre, welche etwa 90% der Gesamtmasse der Atmosphäre enthält, entfallen nur etwa 10% des Gesamt Ozons.

Ozon absorbiert die für lebende Organismen schädliche solare *UV*-Strahlung zwischen 240 und 280 nm nahezu vollständig und reduziert die ebenfalls gefährliche *UV*-B Strahlung im Bereich 280-320 nm erheblich. Diese Filterwirkung erklärt die überragende Bedeutung der **stratosphärischen Ozonschicht** für die Biosphäre. Ozon wird durch Photolyse von molekularem Sauerstoff (O_2) (bei Wellenlängen < 240 nm) und anschließende Addition der entstehenden Sauerstoffatome an O_2 gebildet. Ozon kann durch Photolyse wieder in O und O_2 gespalten werden ($\lambda < 1100$ nm) oder auch durch die Addition von atomarem Sauerstoff zu molekularem Sauerstoff reagieren ($O + O_3 \rightarrow 2 O_2$). Diese Ozonbildungs- und -abbau-Prozesse bilden den sogenannten Chapman-Zyklus (*Chapmann 1930* [24]). Des Weiteren wird Ozon durch eine Reihe katalytischer Prozesse abgebaut. Diese Reaktionen erfolgen nach dem folgenden Schema:



Bei dem Katalysator X handelt es sich überwiegend um OH (HO_x -Zyklus), NO (NO_x -Zyklus), Cl (ClO_x -Zyklus), oder Br (BrO_x -Zyklus). Hierbei bezeichnet BrO_x etc. jeweils eine Familie von (sehr reaktiven) Molekülen, welche durch chemische Reaktionen ineinander umgewandelt werden können und die gleiche atomare Bestandteile besitzen, in diesem Fall Moleküle mit einem Brom-Anteil.

Die wichtigsten Vorläufersubstanzen (Quellgase) für die HO_x - und die NO_x -Moleküle sind Methan und Distickstoffoxid. Ein Teil des stratosphärischen Chlors geht auch auf natürliche Ursachen zurück (Methylchlorid-Emissionen (CH_3Cl) durch marine Algen, aber auch durch Biomasseverbrennung). Der Großteil (etwa 80%) ist allerdings anthropogenen Ursprungs und stammt überwiegend aus *FCKW*-Emissionen. Bei den Brom-Emissionen übertreffen derzeit noch die natürlichen Emissionen (Methylbromid (CH_3Br) von Meeralgen) die anthropogenen (Methylbromid aus Pestiziden sowie aus den als Feuerlöschgase eingesetzten Halonen, also Kohlenstoff-Halogen-Verbindungen).

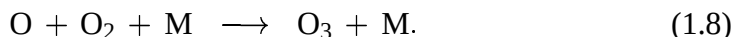
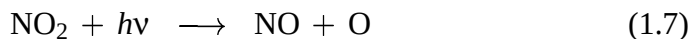
Die für den katalytischen Ozonabbau in Frage kommenden Radikale liegen jedoch - zumindestens teilweise - in Form inaktiver Reservoirsubstanzen vor (überwiegend als HCl , $ClONO_2$, HNO_3 und N_2O_5). Sie führen daher nur zu einer Ozonverminderung, nicht aber zu einem vollständigen Abbau. Bei der Umwandlung reaktiver Chlorverbindungen in die Reservoirgase spielt Methan eine wichtige Rolle (bei der Reaktion des aktiven Cl mit Methan bildet sich das inaktive HCl). Unter bestimmten Bedingungen können die Radikale jedoch freigesetzt werden, woraus ein massiver Ozonabbau resultiert. Dies ist zum Beispiel im Winter und Frühjahr über der Antarktis der Fall, wo es regelmäßig zur Bildung des sogenannten antarktischen „Ozonlochs“ kommt (definiert als ein Gebiet, in dem der Gesamto-

zonwert 220 DU unterschreitet; entsprechend einer dramatischen Reduktion um etwa 50%). Hierbei bilden sich im kalten polaren Vortex, einem großen, stabilen Tiefdruck-Luftwirbel, sogenannte polare stratosphärische Wolken PSC (flüssige oder gefrorene Salpersäure-, Schwefelsäure oder Wassereis-Wolken). Auf ihren Oberflächen oder in ihrem Inneren können heterogene chemische Reaktionen ablaufen, durch die photolabile Vorläufersubstanzen wie Cl_2 oder HOCl aus den Reservoirs freigesetzt werden können („Vorkonditionierung“). Diese Reaktionen finden überwiegend in der kalten Polarnacht statt. Mit dem ersten Sonnenlicht im Frühling werden die Chloratome dann aus den photolabilen Substanzen freigesetzt („Chloraktivierung“) und der katalytische Ozonabbau gestartet. Dieser verläuft aufgrund der relativ geringen Konzentration von atomarem Sauerstoff nicht über Reaktion (1.6), sondern hauptsächlich über den ClO-Dimerzyklus (näheres siehe z.B. *Solomon 1999* [124] und dortige Referenzen). Das resultierende Ozonloch erreicht maximale Ausdehnung und Tiefe im Zeitraum September-November. Mit zunehmender Sonneneinstrahlung erwärmt sich die polare Stratosphäre und der Vortex bricht auf. Die Regeneration der Ozonschicht erfolgt innerhalb weniger Wochen. Neben diesem massiven Ozonabbau, der allerdings zeitlich und räumlich begrenzt stattfindet, ist auch ein genereller Trend zu niedrigeren Gesamtozonwerten zu beobachten. Dieser beträgt für mittlere Breiten etwa -4% bis -7% pro Dekade (*Harris et al. 1997* [49]). Dieser Trend wird zumindestens teilweise auf die Zunahme heterogener Prozesse an stratosphärischem Sulfataerosol in Verbindung mit einer Zunahme von Chlor- und Bromverbindungen zurückgeführt (*Solomon et al. 1996* [125]).

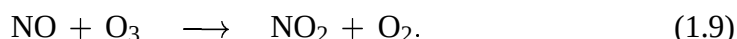
In der Arktis finden im Prinzip die gleichen Vorgänge statt wie in der Antarktis. Allerdings ist die zirkumpolare Luftströmung über der Arktis aufgrund der komplexeren Land-Meer-Verteilung weniger stabil und die Temperaturen der arktischen Stratosphäre daher höher als in der antarktischen Stratosphäre. Dies führt zu einer geringeren Häufigkeit polarer stratosphärischer Wolken und somit letztlich nur zu einem geringeren Ozonabbau, verglichen mit dem über der Antarktis. Trotzdem werden chemische Ozonverluste bis zu 50% erreicht (siehe z.B. *BMBF 1999* [8], *Amanatidis et al. 1997* [1] und dortige Referenzen).

Dem Trend zum Ozonabbau in der Stratosphäre steht in der Troposphäre ein Trend zum Ozonanstieg entgegen. Während das stratosphärische Ozon die Biosphäre vor der schädlichen solaren UV-Strahlung schützt, ist der direkte Kontakt mit Ozon in der Troposphäre aufgrund der Toxizität des Ozons für die Biosphäre schädlich. **Troposphärisches Ozon** kann einerseits durch Austauschprozesse aus der Stratosphäre in die Troposphäre gelangen, andererseits kann Ozon aber auch direkt in der Troposphäre gebildet werden. Beide Prozesse sind relativ schwer zu quantifizieren. Nach Berechnungen von *Crutzen et al. 1999* [27] ist die troposphärische in-situ Ozonproduktion der dominierende Prozess. Die Lebensdauer von Ozon in Bodennähe ist sehr kurz (1-2 Tage). In der freien Troposphäre beträgt sie jedoch 2-3 Monate.

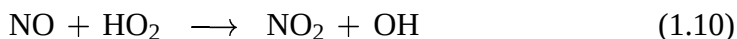
Wie bereits erwähnt, kann Ozon in der Troposphäre durch die Photolyse von NO_2 gebildet werden. Hierbei wird zunächst atomarer Sauerstoff gebildet, der dann mit O_2 zu Ozon reagiert⁴:



NO kann wieder mit O_3 reagieren, wobei NO_2 rückgebildet wird:

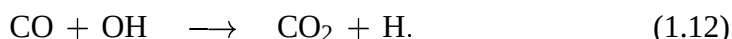


Die Reaktionen (1.7) bis (1.9) bewirken die schnelle Einstellung eines photochemischen Gleichgewichts zwischen O_3 , NO und NO_2 . Zu einer **Nettoproduktion von Ozon** kommt es nur dann, wenn die Ozonabbaureaktion (1.9) umgangen wird. Tatsächlich kann NO_2 auch durch Reaktion von NO mit HO_2 und anderen Peroxyradikalen (RO_x) regeneriert werden:



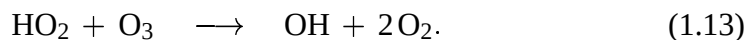
Bei dem organischen Rest R handelt es sich z.B. um CH_3 . Es sind aber auch längere organische Ketten der allgemeinen Form $\text{R}_i = \text{C}_i\text{H}_{2i+1}$ möglich. Die Peroxyradikale werden bei der Oxidation von Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen gebildet (Details siehe z.B. *Wayne 1991* [138]).

Diese Reaktionskette würde aber sehr schnell abbrechen, wenn im Fall des HO_2 das entstehende OH nicht wieder zu dem Peroxid des Wasserstoffs zurückgebildet werden würde. An dieser Rückführung ist in der Troposphäre insbesondere CO beteiligt:



Das hierbei gebildete H -Atom wird in der Luft sofort zum HO_2 oxidiert. Damit erhält man als Nettoeffekt eine Ozonbildung, die durch die Gleichung (1.3) beschrieben werden kann.

Das eben besprochene Reaktionssystem kann aber nur wirksam werden, wenn genug Stickoxide ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) vorhanden sind. Befindet sich nur wenig NO_x in der Luft, wie z.B. in der marinen Atmosphäre, so bewirkt die Oxidation des CO einen Ozonabbau, da dann das HO_2 anstelle mit NO (Reaktion (1.10)) mit O_3 reagiert:



Das hierbei freigesetzte OH -Radikal kann dann wieder mit CO reagieren, wobei letztlich wieder ein neues HO_2 -Radikal gebildet wird. Die Nettoreaktion ist die Reaktion (1.4).

⁴Die folgende Darstellung wurde stark an *Hoogen 1998* [54] und *Röth 1994* [108] angelehnt.

Es kommt also zu einem **Nettoabbau von Ozon**. An diesem Beispiel wird deutlich, dass es von der Konzentration der Stickoxide abhängt, ob O_3 gebildet oder zerstört wird. Die meiste Ozonbildung findet dort statt, wo viel CO und NO_x emittiert wird. Abbildung 1.1 stellt die hier diskutierten Reaktionen zur troposphärischen Ozonbildung bzw. zum Ozonabbau zusammenfassend dar. Ähnliches gilt für die bereits erwähnte aber hier nicht näher diskutierte Methanoxidation, bei der auch die Menge der Stickoxide darüber entscheidet, ob Ozon und Radikale gebildet oder abgebaut werden.

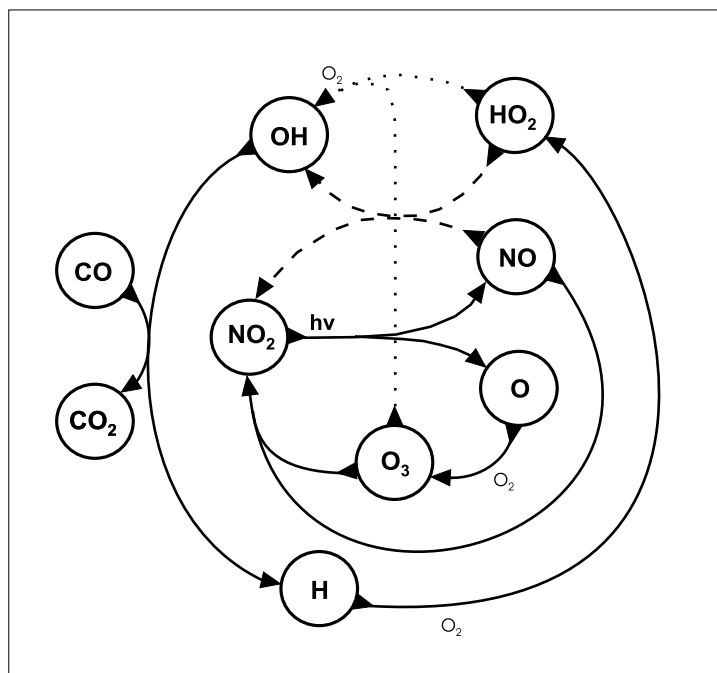


Abbildung 1.1: Troposphärische Ozon-Bildungs- und Abbau-Reaktionen. Ist das Konzentrationsverhältnis $[NO]/[O_3]$ groß, überwiegt die gestrichelt gezeichnete Reaktion (Ozonbildung) im Vergleich zur konkurrierenden gepunktet gezeichneten Reaktion (Ozonabbau).

Die für die Ozonproduktion als Katalysator benötigten Stickoxide sind größtenteils anthropogen. Hier ist vor allem die Hochtemperaturverbrennung fossiler Brennstoffe in Strassenverkehr, Industrie und Haushalten zu nennen, bei der stets NO gebildet wird. Insbesondere im Straßenverkehr werden auch große Mengen von Kohlenwasserstoffen emittiert, die den für die Ozonproduktion erforderlichen Brennstoff liefern. In stark durch Autoabgasen verschmutzten Gebieten können sich daher unter Bedingungen geringen Luftmassenaustausches und hoher solarer Einstrahlung deutlich erhöhte Ozonkonzentrationen entwickeln. Gleichzeitig wird dabei eine Vielzahl anderer starker Oxidantien, z.B. HNO_3 , HO_2 und Peroxyacetylnitrat (PAN), gebildet. Dieser sogenannte **photochemische Smog** wurde erst-

mals in den vierziger Jahren in Los Angeles beobachtet. In den letzten Jahrzehnten tritt dieses Phänomen auch verstärkt in Europa auf.

Eine weiteres Szenario für erhöhte troposphärische Ozonbildung ist großflächige **Biomasseverbrennung** in den Tropen, bei der ebenfalls Stickoxide und Kohlenwasserstoffe in großen Mengen freigesetzt werden. So wurden beispielsweise über dem Südatlantik erhöhte Ozonkonzentrationen infolge von Biomasseverbrennung in Südamerika und Afrika beobachtet (z.B. *Crutzen und Andreae 1990* [26], *Fishman et al. 1991* [39] und *Fishman et al. 1996* [38]).

1.2 Die Spurengase CO, CO₂, CH₄, H₂O und N₂O

In diesem Kapitel soll ebenfalls auf die Bedeutung der in dieser Arbeit schwerpunktmäßig diskutierten Spurengase eingegangen werden, hier jedoch insbesondere auf deren Quellen und Senken und ihre typische Konzentration und Lebensdauer in Troposphäre und Stratosphäre.

1.2.1 Kohlenmonoxid (CO)

Noch Anfang der 70er Jahre war man der Meinung, dass praktisch das gesamte Kohlenmonoxid in der Erdatmosphäre aus der Verfeuerung fossiler Brennstoffe stammt. Man nahm daher an, dass dieses Gas in größeren Konzentrationen nur über der Nordhalbkugel vorliegt, wo sich Industrie und Verkehr konzentrieren. Im Umkreis der Emissionsquellen - so die Überlegungen - bliebe es dicht am Erdboden in der ca. 2 Kilometer mächtigen Grenzschicht liegen und würde nur zu einem kleinen Teil durch Konvektion in höhere Schichten befördert, wo es in die Südhemisphäre driften könne (*Newell et al. 1989* [94], *Reichle et al. 1990* [100]). Seit den ersten Messungen des MAPS-Radiometers (Measurement of Air Pollution from Satellites), welches im November 1981 und Oktober 1984 (*Reichle et al. 1990* [100]) mit U.S. Space-Shuttles vom Weltraum aus durchgeführt wurden, weiß man, dass auch in der Südhemisphäre erhebliche Mengen dieses Gases vorkommen. Diese Vorkommen lassen sich auf das Abbrennen tropischer Regenwälder und Savannen zurückführen. Die hierdurch freigesetzte Menge Kohlenmonoxid liegt in der gleichen Größenordnung, wie die durch Verbrennung fossiler Brennstoffe emittierte Menge.

MAPS ist ein Gasfilter-Korrelations-Spektrometer, welches die thermische Strahlung der fundamentalen CO-Absorptionsbande bei 4,67 μm detektiert. Aus diesen Messungen wurden die ersten (nahezu) globalen Karten der CO-Verteilung abgeleitet. Sie zeigen - mit einigen Lücken- das CO-Volumenmischungsverhältnis im Höhenbereich 3-18 km mit einer Auflösung von 5 Grad (entsprechend etwa $500 \times 500 \text{ km}^2$) zwischen ca. 60 Grad Nord und 60 Grad Süd. Mehr als 100 Kohlenmonoxidmoleküle pro Milliarde Luftmoleküle (also über 100 ppb) wurden über

Südamerika, dem südlichen Afrika, Europa, Russland, China, dem Nordpazifik und dem südlichen Indischen Ozean registriert. Am niedrigsten waren die Werte über dem tropischen Pazifik, dem Nordatlantik, der Sahara und Argentinien.

Die Verteilungsmuster des Kohlenmonoxids in Nord-Süd Richtung konnten durch gleichzeitig durchgeführte Flugzeugmessungen bestätigt werden. Allerdings lagen die Flugzeugwerte etwa 20-40% über den MAPS-Daten. Diese Abweichungen wurden auf Kalibrationsprobleme der 1981/1984 MAPS-Messungen zurückgeführt. Zwei weitere MAPS-Missionen wurden 1994 durchgeführt (9.-19. April und 30. September bis 11. Oktober). Durch Verbesserungen des Instruments sowie der Datenauswertung konnte Übereinstimmung innerhalb 10% mit unabhängigen Flugzeugmessungen erzielt werden (Reichle et al. 1999 [101]).

Messungen des jahreszeitlichen Verlaufs der Kohlenmonoxid-Konzentration zeigen, dass die Monatsmittelwerte in beiden Hemisphären im Frühling maximal und im Herbst minimal werden. Auf der Nordhalbkugel liegen die Maximalwerte bei ca. 170 ppb und die Minimalwerte bei ca. 100 ppb. Allerdings wurden vereinzelt auch noch bedeutend höhere Werte gemessen (z.B. bis zu 500 ppb über Moskau (Nakazawa et al. 1997 [93])). Auf der Südhalbkugel liegen die Maximalwerte bei ca. 70 ppb und die Minimalwerte bei ca. 40 ppb. Gaschromatographische Messungen des Jahresganges des CO-Volumenmischungsverhältnisses in der Grenzschicht an verschiedenen Stationen des Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory (CMDL), NOAA, für den Zeitraum 1990-1995, wurden von Novelli et al. 1999 [96] veröffentlicht.

Atmosphärisches CO wird durch die Oxidation von CH₄ mit OH sowie durch unvollständige Verbrennung fossiler Brennstoffe und Biomasse erzeugt. Der wichtigste Verlustprozess ist die Reaktion mit OH, bei der CO₂ und H erzeugt werden (Reaktion (1.12), siehe auch Nakazawa et al. 1997 [93]). Eine Untersuchung zum CO-Budget wurde z.B. von Manning et al. 1997 [84] durchgeführt.

Die bisherigen CO-Messungen vom Weltraum aus konnten nur einige Momentaufnahmen der globalen Verteilung liefern. Da die Lebensdauer von CO nur in der Größenordnung einiger Monate liegt und die Bodenquellen unregelmäßig über die Erde verteilt sind, schwanken dessen Konzentrationen beträchtlich, sowohl zeitlich als auch räumlich (siehe insbesondere McMillan et al. 1997 [87] und dortige Referenzen).

Mit den bisherigen Messungen ist es daher nur schwer möglich, kleine systematische Änderungen zu detektieren. Hierzu werden hinreichend lange Zeitreihen benötigt. Die Auswertung von Bodenmessungen zeigte in den 80er Jahren einen Anstieg des CO-Volumenmischungsverhältnisses um $1,2 \pm 0,6$ %/Jahr (Khalil und Rasmussen 1988 [69]). Zwischen 1988 und 1992 schien dagegen die globale CO-Konzentration um $-2,6 \pm 0,8$ %/Jahr gefallen zu sein, wie die Auswertung gaschromatographischer Messungen an sechs Stationen ergab (Khalil und Rasmussen 1994 [70]). Die Reproduzierbarkeit (*precision*) der Einzelmessungen wird mit 1% angegeben. Novelli et al. 1999 [96] geben für den Zeitraum 1990-1995

eine Abnahme von 2 ppb/Jahr an. Über die möglichen Gründe des beobachteten Rückganges, wie z.B. die Abnahme der Verbrennung tropischer Biomasse, kann derzeit nur spekuliert werden.

Um die Jahrtausendwende sind neben *SCIAMACHY* noch weitere Satellitenmissionen geplant, mit denen troposphärisches CO gemessen werden soll (siehe z.B. *McMillan et al. 1997* [87] und dortige Referenzen). Hier ist insbesondere das *MOPITT*-Instrument (Measurement of Pollution in the Troposphere) auf *EOS-Terra* zu nennen, ein Korrelations-Radiometer ähnlich *MAPS*. *EOS-Terra* wurde am 18. Dezember 1999 erfolgreich in die Umlaufbahn gebracht. *MOPITT* detektiert die Strahlung im Bereich 2,2 und 2,3 μm , entsprechend *SCIAMACHY* Kanal 8, und die fundamentale CO-Bande bei 4,67 μm . Mittels des 2,2- μm -Kanals soll die vertikale Säule von CH_4 bestimmt werden und mittels der beiden anderen Kanäle die CO-Gesamtsäule sowie troposphärische CO-Profile (3-5 Schichten). Der geschätzte statistische Messfehler der Gesamtsäulen liegt bei etwa 1% für CH_4 und 10% für CO (*Pan et al. 1997* [97]). Weitere Satelliteninstrumente sind *AIRS* (Atmospheric InfraRed Sounder) auf *EOS-PM1* sowie *TES* (Tropospheric Emission Spectrometer) auf *EOS-CHEM*.

Die Bedeutung von CO für die Chemie und Physik der Atmosphäre liegt im Wesentlichen darin, dass CO als die größte Senke des wichtigen troposphärischen OH-Radikals angesehen wird (durch die Reaktion mit CO werden etwa 75% des OH aus der Troposphäre entfernt), und darin, dass es ein Vorläufer-Molekül für die Bildung des troposphärischen Ozons ist. CO ist in größeren Konzentrationen bei Einatmung hochgiftig, da es den Sauerstofftransport im Blutkreislauf behindert. Ein Anstieg von CO reduziert indirekt über den OH-Abbau die Selbstreinigungskraft der Atmosphäre und ist somit indirekt klimarelevant, z.B. über steigende Methankonzentrationen, da Methan ein wichtiges Treibhausgas ist. Es kann auch indirekt zum Abbau der stratosphärischen Ozonschicht beitragen, da Methan die wichtigste Quelle von stratosphärischem Wasserdampf ist, der seinerseits wieder - über den HO_x -Zyklus - am katalytischen Ozonabbau beteiligt ist. Aufgrund der Variabilität seiner Quellen und seiner mittleren Lebensdauer von 1-3 Monaten in der freien Troposphäre, ist CO ein guter Tracer der troposphärischen Zirkulation.

1.2.2 Kohlendioxid (CO_2)

Kohlendioxid fällt insofern aus dem Rahmen der hier betrachteten Spurengase, als seine Konzentration in der Atmosphäre durch das Wechselspiel mit anderen *Reservoirs* (Landbiosphäre, Ozeane) bestimmt wird. Die Menge des in der Atmosphäre vorhandenen CO_2 stellt nur einen kleinen Teil des insgesamt am Kohlenstoff-Kreislauf teilnehmenden Kohlenstoffs dar (siehe z.B. *Roedel 1992* [107], auch für die nachfolgenden Ausführungen).

Natürliche Quellen und Senken sind die lebende und tote pflanzliche Biosphäre und die Ozeane. Pflanzen verbrauchen CO_2 bei der Assimilation, also der

Photosynthese von Kohlehydraten. Umgekehrt wird durch Pflanzen- und Bodenatmung (Wurzelatmung und Verrottung) CO₂ an die Atmosphäre abgegeben. Hierdurch kommt es zu typischen Tages- und Jahresgängen der CO₂-Konzentration. So beginnt z.B. mit dem Einsetzen der pflanzlichen Wachstumsphase, also auf der Nordhalbkugel etwa im März, die Konzentration zu fallen und erreicht in der zweiten Jahreshälfte ein Minimum, um dann bis zum darauffolgenden Frühling wieder anzusteigen. Die Amplitude dieses Jahresganges liegt in der Nordhemisphäre bei etwa ± 10 ppm in Bodennähe und etwa ± 3 ppm in 3 km Höhe. Aufgrund der geringeren Landmasse der Südhemisphäre und Interhemisphären-austausch liegt die Amplitude in der Südhemisphäre am Boden nur bei etwa ± 1 ppm.

Die Ozeane sind eher passive Speicher, die - je nach Temperatur, Salzgehalt, p_H -Wert und atmosphärischer CO₂-Konzentration - Kohlendioxid entweder an die Atmosphäre abgeben oder es aufnehmen. Hinzu kommt die allerdings sehr langsame (geologische Zeitskalen) Aufnahme und Abgabe von CO₂ durch Wechselwirkung mit den ozeanischen Kalziumkarbonat-Segmenten (siehe hierzu *Rödel 1992* [107]). Etwa die Hälfte des emittierten CO₂ wird von den Ozeanen aufgenommen. Allerdings ist diese Zahl mit einer großen Unsicherheit behaftet, insbesondere wegen der nur ungenau bekannten Beiträge der Landbiosphäre zur Gesamtemission. Die anthropogen verursachte Emission liegt bei etwa $7,1 \pm 1,1$ GtC/Jahr (Gt = Gigatonnen). Hiervon speichert die Atmosphäre etwa $3,3 \pm 0,2$ GtC/Jahr. Die Ozeane nehmen etwa $2,0 \pm 0,8$ GtC/Jahr auf. Die Gesamtmenge in der Atmosphäre liegt bei 750 GtC (alle Daten *IPCC1995* [61]).

Die sogenannte vorindustrielle Konzentration von CO₂ (etwa um 1800) lag bei etwa 275-280 ppm. Sie lag 1995 bei etwa 358 ppm (*IPCC1995* [61]) - entsprechend einem 30%-igen Anstieg seit vorindustrieller Zeit - und steigt derzeit mit etwa 1,7-1,8 ppm/Jahr an. Dieser Zuwachs wird überwiegend auf die Verbrennung fossiler Brennstoffe zurückgeführt, aber auch auf veränderte Landnutzung und die Zementproduktion. Präzise und kontinuierliche Messungen des atmosphärischen CO₂ finden seit 1957 am Südpol und seit 1958 am Mauna Loa Observatory auf Hawaii statt (siehe *Keeling et al. 1995* [66] sowie *IPCC1995* [61]). Sie zeigen klar den Anstieg sowie die jahreszeitlichen Schwankungen des CO₂-Volumenmischungsverhältnisses.⁵

Bisher gibt es kaum globale Satellitenmessungen der CO₂-Vertikalsäule (z.B. die derzeit noch unveröffentlichten Messungen des Interferometric Monitor for Greenhouse Gases (IMG) auf dem japanischen ADEOS Satelliten (1996-1997)). Die bisherigen Nadirmessungen in Spektralbereichen, in denen CO₂ absorbiert (bzw.

⁵Siehe hierzu die Messungen des CO₂-Volumenmischungsverhältnisses als Funktion der geographischen Breite und der Zeit der Carbon Cycle Group des Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory (CMDL), NOAA, Boulder, Colorado, USA, unter <http://www.cmdl.noaa.gov/ccg/> (ebenso für CH₄, CO und N₂O) sowie die Messungen des Mauna Loa Observatory <http://mlobserv.mlo.hawaii.gov/mloinfo/program.htm>.

emittiert), wurden im Wesentlichen zur Temperaturbestimmung verwendet (z.B. TOVS/HIRS, siehe *Stephens 1994* [132] und dortige Referenzen). Diese Messungen werden meist im infraroten Spektralbereich durchgeführt (15 μm , 4,2-4,5 μm).

Die atmosphärische Verweildauer des CO_2 liegt in der Größenordnung von Jahren. Sie ist bestimmt durch den relativ schnellen Austausch mit den Ozeanen und der Landbiosphäre.⁶ CO_2 ist gut gemischt und zeigt nur eine geringe räumliche und zeitliche Variabilität (siehe z.B. *Nakazawa et al. 1997* [93] und dortige Referenzen). Wie bereits dargestellt, ist CO_2 das wichtigste anthropogene Treibhausgas.

1.2.3 Methan (CH_4)

Eiskernuntersuchungen verschiedener Forschungsgruppen zeigen, dass bis vor ca. 200 Jahren die Konzentration atmosphärischen Methans nahezu stabil bei etwa 700 ppb lag. Danach begann der Methangehalt ständig zuzunehmen. Das IPCC gibt für 1994 den Wert 1721 ppb an (*IPCC1995* [61]). 1997 lag die Konzentration in der Nordhemisphäre bei etwa 1860 ppb (*Worthy et al. 1998* [144]). Die CH_4 -Konzentration auf der Nordhemisphäre, in der sich auch die meisten Quellen befinden, liegt etwa 5% über der Konzentration der Südhemisphäre (*Crutzen et al. 1999* [27]). Die jährliche Zunahme des atmosphärischen Methans wird auf etwa 1,7% pro Jahr geschätzt. Anfang der 90er Jahre nahm diese Zuwachsrate ab. Sie war um 1992 sogar nahe Null (siehe z.B. *Rudolph 1994* [114] und *Worthy et al. 1998* [144]). Seit 1993 nimmt Methan wieder zu. Die genauen Ursachen dieser Variabilität sind nicht bekannt.

Die bedeutendsten Quellen für Methan stellen der Abbau von Biomasse in den Sümpfen (150 Mt/Jahr, Mt = Megatonnen), die Wiederkäuer (95 Mt/Jahr) sowie Emissionen von Reisfeldern (95 Mt/Jahr) dar. Des Weiteren gibt es eine Vielzahl weiterer Quellen. Es gibt jedoch keine chemischen Quellen von CH_4 in der Atmosphäre (*Wayne 1991* [138]). Insgesamt schätzt man die jährliche Emissionsrate auf 535 Mt/Jahr (410-660 Mt/Jahr) (*IPCC1995* [61]). Die natürlichen Quellen tragen hierzu etwa 160 Mt/Jahr bei, die anthropogenen 375 Mt/Jahr (davon 100 Mt/Jahr durch Verbrennung fossiler Brennstoffe). Alle diese Schätzungen sind allerdings mit großen Unsicherheiten behaftet. Insbesondere ist es unklar, ob der derzeit beobachtete globale Anstieg durch eine Zunahme der Quellen oder durch eine Abnahme der Senken zustande kommt.

Die wesentliche Senke für Methan ist die Reaktion mit OH (es entsteht CH_3 und H_2O). Durch diese Reaktion werden etwa 90% des CH_4 entfernt (*Houweling 1999* [58]). Die Lebensdauer von CH_4 liegt bei etwa 10 Jahren. Die Oxidation von

⁶Die Anpassungszeit bis zur Einstellung eines neuen Gleichgewichtswertes bei Injektion einer gewissen Menge in die Atmosphäre liegt jedoch bei etwa 100 Jahren. Sie ist bestimmt durch die Rate mit der CO_2 aus der Oberflächenschicht des Ozeans in tiefer Schichten befördert wird.

Methan ist eine der wesentlichen natürlichen Quellen von Kohlenmonoxid (Wayne 1991 [138]).

Photochemisch ist Methan nahe der Erdoberfläche sehr stabil aufgrund der dort nur geringen UV-Strahlung. Aufgrund der langen Lebensdauer ist Methan in der Atmosphäre relativ gut gemischt und zeigt nur eine geringe Variabilität (siehe z.B. Nakazawa *et al.* 1997 [93] und dortige Referenzen).

Die ersten (vorläufigen) globalen Karten der mittels Satellit gemessenen CH₄-Vertikalsäule wurden aus den Messungen des Interferometric Monitor for Greenhouse Gases (IMG) auf ADEOS (1996-1997) im infraroten Spektralbereich abgeleitet (siehe: <http://img.ersdac.or.jp/index.html>). Mehrjährige globale Messungen der CH₄-Gesamtsäule sollen - neben *SCIAMACHY* - mit dem bereits erwähnten *MOPITT*-Instrument durchgeführt werden, welches sich seit Ende 1999 in der Erdumlaufbahn befindet. Informationen zu troposphärischen CH₄ Boden- und Flugzeugmessungen können Nakazawa *et al.* 1997 [93], Worthy *et al.* 1998 [144], Khalil und Rasmussen 1987 [68], Khalil *et al.* 1998 [72], Khalil *et al.* 1998 [71] und den dort angegebenen Referenzen entnommen werden.

CH₄ bestimmt maßgeblich die troposphärische OH-Konzentration. Wie erwähnt ist Methan nach CO₂ das wichtigste anthropogene Treibhausgas. Die Reaktion von O(¹D) mit Methan und mit Wasser stellt die Hauptquelle von OH-Radikalen in der Stratosphäre dar (Wayne 1991 [138]). Daher spielt Methan eine wichtige Rolle beim katalytischen Ozonabbau über den HO_x-Zyklus. Weiterhin stellt die Methanoxidation eine wichtige Quelle für stratosphärisches H₂O dar, was ebenfalls zur HO_x-Zunahme beiträgt.

1.2.4 Wasserdampf (H₂O)

Wasser bildet in der Atmosphäre ein komplexes dynamisches System, in dem die verschiedenen Aggregatzustände Dampf, Flüssigwassertropfchen und Eiskristalle in ständiger Wechselwirkung miteinander stehen. In all diesen Aggregatzuständen ist Wasser klimarelevant. Die verbreitetste Form des atmosphärischen Wassers ist der Wasserdampf, der mit einem Anteil von etwa 62% am Gesamttreibhauseffekt das wichtigste klimarelevante atmosphärische Spurengas ist. Die atmosphärische Wasserdampfkonzentration ist besonders hoch in den oberflächennahen Luftschichten über den warmen tropischen Ozeanen. Sie nimmt mit der Höhe und zu den Polen hin drastisch ab.

Wasser ist einer der Schlüsselp Parameter der Atmosphäre. Seine Bedeutung reicht vom hydrologischen Kreislauf, über Biosphäre-Atmosphäre Wechselwirkungen bis hin zur Problematik der globalen Klimaänderung und des stratosphärischen Ozonabbaus.

Trotz seiner großen Bedeutung scheint Wasserdampf einer der am ungenauesten bekannten meteorologischen Parameter zu sein (Rocken *et al.* 1997 [104], So-

den und Bretherton 1996 [123]). Der wichtigste Grund hierfür liegt wohl in dessen großer Variabilität. Neben dem meteorologischen Radiosonden-Netzwerk gibt es eine Reihe von Satelliteninstrumenten, welche Wasserdampfmessungen gestatten, wie den Mikrowellensensor Special Sensor Microwave/Imager (SSM/I) (siehe Wentz *et al.* 1986 [140]) (Vertikalsäule über offenem Wasser), das High-Resolution Infrared Radiometer (HIRS) auf polar umlaufenden NOAA Satelliten (siehe Bates und Jackson 1997 [6] und dortige Referenzen) (Bestimmung der relativen Feuchte der unteren, mittleren und oberen Troposphäre aus Messungen im Bereich $6,5\text{ }\mu\text{m}$), den NOAA TIROS Operational Vertical Sounder (TOVS) Instrumenten (Soden und Bretherton 1996 [123]) (Bestimmung der relativen Feuchte in unterer, mittlerer und oberer Troposphäre sowie der H_2O -Gesamtsäule mittels der Kanäle $6,7\text{ }\mu\text{m}$, $7,3\text{ }\mu\text{m}$ und $8,3\text{ }\mu\text{m}$), die geostationären Wettersatelliten Meteosat (Schmetz und van de Berg 1994 [115] und dortige Referenzen) und GOES (Soden und Bretherton 1993 [122]) (Bestimmung der relativen Feuchte der oberen Troposphäre aus Messungen im Bereich $6,7\text{ }\mu\text{m}$) sowie Mikrowellen Wasserdampf-Messungen mittels des GPS-Satellitensystems (Rocken *et al.* 1997 [104]).

1.2.5 Distickstoffoxid (N_2O)

Gasförmiger, molekularer Stickstoff (N_2) macht mehr als 99,9999% der vorhandenen atmosphärischen Stickstoffverbindungen aus und Distickstoffoxid (Lachgas), also N_2O , mehr als 99% des Rests (Graedel und Crutzen 1994 [45]). Die anderen stickstoffhaltigen Spezies sind in extrem geringen und äußerst schwankenden Mengen vorhanden. Sie spielen aber dennoch in vielen Bereichen der atmosphärischen Chemie eine entscheidende Rolle. Ammoniak (NH_3) zum Beispiel ist das einzige basische Gas und der grundlegende Neutralisator des sauren atmosphärischen Aerosols. Salpetersäure (HNO_3), Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO_2) sind zwar nicht im Überschuss vorhanden, dennoch sind sie aufgrund ihrer Teilnahme an einigen katalytischen Kreisläufen sehr wichtig für die Chemie des Ozons in der Troposphäre und der Stratosphäre (NO_2 Photolyse, NO_x -Zyklus).

Die globale Verteilung von N_2O ist durch Aufstieg von den Quellen am Erdboden bis in die Stratosphäre und den dortigen Abbau bestimmt. In der Atmosphäre selbst gibt es keine Quellen und nur zwei relevante (photo-) chemische Senken:

1. Die Photolyse bei Wellenlängen unterhalb 240 nm zu N_2 und O .
2. Die Reaktion mit $\text{O}(^1\text{D})$ zu $\text{N}_2 + \text{O}_2$ oder 2 NO , wobei dies die wichtigste Quelle von NO in der Stratosphäre ist.

Natürliche N_2O -Quellen sind bakterielle Prozesse in Böden und den Meeren. Anthropogene Quellen sind die Verbrennung von Öl und Kohle sowie landwirtschaftliche und industrielle Prozesse (u.a. HNO_3 -Produktion). Man schätzt, dass

die anthropogenen Emissionen (von etwa 3-8 Mt(N)/Jahr) etwa 50% der Gesamtemission ausmachen. Alle Werte zum N₂O-Haushalt sind allerdings mit großen Unsicherheiten behaftet (*IPCC1995* [61], *Graedel und Crutzen 1994* [45]).

Die durchschnittliche Lebensdauer von N₂O beträgt etwa 100 bis 170 Jahre, so dass dieses Gas sehr gleichmäßig in der Troposphäre verteilt ist (siehe z.B. *Nakazawa et al. 1997* [93]). Die troposphärischen Konzentrationen liegen bei etwa 310 ppb, der jährliche Anstieg etwa bei 0,2% pro Jahr (*IPCC1995* [61] sowie *Nakazawa et al. 1997* [93] und dortige Referenzen).

Neben den FCKW spielen die aus N₂O in der Stratosphäre entstehenden Folgeprodukte (reaktive Stickoxide) die wichtigste Rolle beim katalytischen Ozonabbau. N₂O ist ein wichtiges Treibhausgas mit einem derzeitigen Beitrag von etwa 4%. Bei einem 50%-igen Konzentrationsanstieg rechnet man derzeit mit einem Temperaturanstieg von etwa 0,2 Grad.

Bisher gibt es kaum Satellitenmessungen der N₂O-Vertikalsäule (z.B. die derzeit noch unveröffentlichten Messungen von IMG/ADEOS (1996-1997)). Die aus den MAPS-Messungen im infraroten Spektralbereich abgeleiteten N₂O-Volumenmischungsverhältnisse in der oberen Troposphäre wurden lediglich zur Wolkenerkennung für die MAPS CO-Auswertung verwendet (*Reichle et al. 1999* [101]).

1.2.6 Tabellarische Übersicht

In Tabelle 1.1 sind die wichtigsten Parameter noch einmal der besseren Übersicht halber zusammengestellt (*IPCC1995* [61]). Neu aufgenommen wurde das GWP der Spurengase. GWP bezeichnet das *global warming potential* (Treibhauspotential) eines Spurengases, hier für einen Zeithorizont von 100 Jahren. Es ist ein Maß für die Klimawirkung (*cumulative radiative forcing*) einer emittierten Einheitsmasse des entsprechenden Gases relativ zur Klimawirkung von CO₂, berechnet unter Berücksichtigung der Lebensdauer der Treibhausgase. Um den gesamten Klimaeffekt abzuschätzen, müssen diese Werte noch mit der Menge des emittierten Gases multipliziert werden. Die Unsicherheit der GWP liegt typischerweise bei $\pm 35\%$. Sie können benutzt werden, um den Effekt der Reduktion eines Treibhausgases mit der Reduktion der CO₂-Emissionen vergleichen zu können.

	CO ₂	CH ₄	CO	N ₂ O	H ₂ O
Troposphär. Lebensd. [Jahre]	50-200 (Abklingz.)	12	einige Monate	120	
Vorindustrielle Konz. [ppm]	280	0,7		0,275	
Derzeitige Konz. (1994) [ppm]	358	1,72	0,03-0,2 (variab.)	0,312	1-26×10 ³ (variab.)
Gesamtmenge d. Atmos.	750 GtC	5 GtCH ₄		3 GtN ₂ O	
Anthrop. Emiss. [Jahr⁻¹]	7 GtC	0,375 GtCH ₄		3-8 MtN	
Anstieg [%/Jahr]	0,4	0,6	-2 ppb/Jahr*	0,25	
DRF [W/m²]	1,56	0,47		0,14	
GWP (100 Jahre)	1 (per Def.)	21		310	

Tabelle 1.1: Übersicht über die hier diskutierten Spurengase. DRF bedeutet direct radiative forcing, GWP bezeichnet das global warming potential. *Nach Novelli et al. 1999 [96].

Kapitel 2

Das Satellitenspektrometer *SCIAMACHY*

2.1 Überblick

Das *SCIAMACHY*-Instrument (SCanning Imaging Absorption spectroMeter for Atmospheric CHartographY) ist ein Spektrometer, welches als wissenschaftliche Nutzlast für den europäischen Erdfernerkundungs-Satelliten *ENVISAT-1* der europäischen Raumfahrtagentur *ESA* vorgesehen ist. *ENVISAT-1* wird voraussichtlich Mitte des Jahres 2001 mittels einer Ariane-5 Rakete in eine polare sonnen-synchrone Umlaufbahn gebracht werden¹. Die nominelle Lebensdauer von *SCIAMACHY* ist 5 Jahre.

SCIAMACHY geht auf eine Idee von Prof. Dr. J. P. Burrows zurück (*Burrows et al. 1988 [18]*). J. P. Burrows ist auch der wissenschaftliche Leiter (*Principal Investigator (PI)*) von *SCIAMACHY*. *SCIAMACHY* ist ein sogenanntes AO (*Anouncement of Opportunity*) Instrument, d.h. kein von der *ESA* selbst entwickeltes Instrument, sondern eine national entwickelte Nutzlast; hier der Länder Deutschland, Niederlande und Belgien. Die Raumfahrtagenturen von Deutschland und den Niederlanden stellen das Management für das *SCIAMACHY*-Projekt. Gebaut wird *SCIAMACHY* von einem Industrieverbund unter Leitung der Dornier Satellitensysteme GmbH, Friedrichshafen, auf der deutschen sowie Fokker Space, Leiden, auf der niederländischen Seite. Die Raumfahrtagenturen werden wissenschaftlich von der *SCIAMACHY* Science Advisory Group (*SSAG*) und ihren Untergremien für „Daten und Algorithmen“, „Kalibration“ und „Validation“

¹Orbitparameter: Inklination 98,55° (der Nordpol befindet sich 8,55° rechts der Flugrichtung beim Flug von der Nacht auf die Tagseite), Bahnperiode 100,59 Minuten, Höhe etwa 800 km, Orbitalgeschwindigkeit etwa 7 km/s, Äquatorüberflug (von Nord nach Süd) 10:00 Uhr lokale Zeit, *ground track repeatcycle*: 35 Tage.

beraten, in denen auch das Institut für Fernerkundung/Umweltphysik (*IFE/IUP*) der Universität Bremen eine wichtige Rolle spielt.

SCIAMACHY soll die vom System Erdatmosphäre-Erdoberfläche zurückgetreute bzw. reflektierte Sonnenstrahlung im Spektralbereich 240-2380 nm mit relativ hoher spektraler Auflösung (0,2-1,7 nm) messen. Des Weiteren werden Spektren aufgenommen, bei denen direkt die Sonne und der Mond - mit und ohne Erdatmosphäre im Lichtweg - beobachtet werden (Transmissionsspektren).

SCIAMACHY wird in drei prinzipiell verschiedenen Beobachtungsmodi betrieben werden (siehe auch Abbildung 2.1):

- Im Nadir-Modus wird das rückgestreute Sonnenlicht detektiert, welches die Atmosphäre nahezu direkt unterhalb des Satelliten in Richtung *SCIAMACHY* verlässt (Vertikalsondierung der Atmosphäre).
- Im Limb-Modus wird das oberhalb des Horizonts in Richtung Instrument gestreute Licht als Funktion der Höhe über der Erdoberfläche (Tangentialhöhe) gemessen (Horizontalsondierung).
- Im Okkultations-Modus werden Sonnen- bzw. Mondaufgänge direkt durch die Atmosphäre verfolgt (ebenfalls Horizontalsondierung), einschließlich direkter extraterrestrischer Sonnen- und Mondbeobachtungen zur Messung von Referenzspektren frei von atmosphärischen Einflüssen.² Die Beobachtungs-Geometrie ist hier ähnlich wie bei der Limb-Messung.

Aus diesen Streulicht- und Transmissionsspektren lassen sich mittels geeigneter Inversionsverfahren - je nach Informationsgehalt der Messung - vertikal aufgelöste Konzentrationsprofile einer Vielzahl atmosphärenchemisch und -physikalisch relevanter Spurengasen ableiten oder nur die Gesamtsäulen, also die über die Höhe integrierten Profile. Voraussetzung hierfür ist, dass diese Gase hinreichend starke und charakteristische Absorptionsstrukturen im vom *SCIAMACHY*-Spektrometer erfassten Spektralbereich zeigen. Dies sind im Wesentlichen die Gase O₂, O₃, (O₂)₂ (auch als O₄ bezeichnet), NO₂, NO₃, N₂O, BrO, SO₂, OClO, ClO, H₂CO, CO, CO₂, CH₄, H₂O (siehe auch Abbildung 2.2). Die Spurengase NO und O₂(¹Δ_g), in Abbildung 2.2 als O₂^{*} bezeichnet, emittieren Strahlung im Spektralbereich von *SCIAMACHY* im Gegensatz zur Strahlungs-Absorption der anderen Spurengase. NO emittiert Strahlung in mehreren kleineren Spektralbereichen zwischen 240 nm und 300 nm (NO γ-Banden Übergänge im Bereich 200-300 nm). O₂(¹Δ_g) emittiert Strahlung im Bereich um 1265 nm. Diese und andere (meist recht schwache) nicht-thermischen Emissionen (*airglow*) werden in dieser Arbeit vernachlässigt. Des Weiteren können Druck- und Temperaturinformationen gewonnen werden (über die Absorptionen der gut gemischten Gase O₂ und CO₂ sowie über die

²Die Messung von Sonnen-Referenzspektren für die Nadir- und Limbmessungen werden mittels des internen Diffusors durchgeführt.

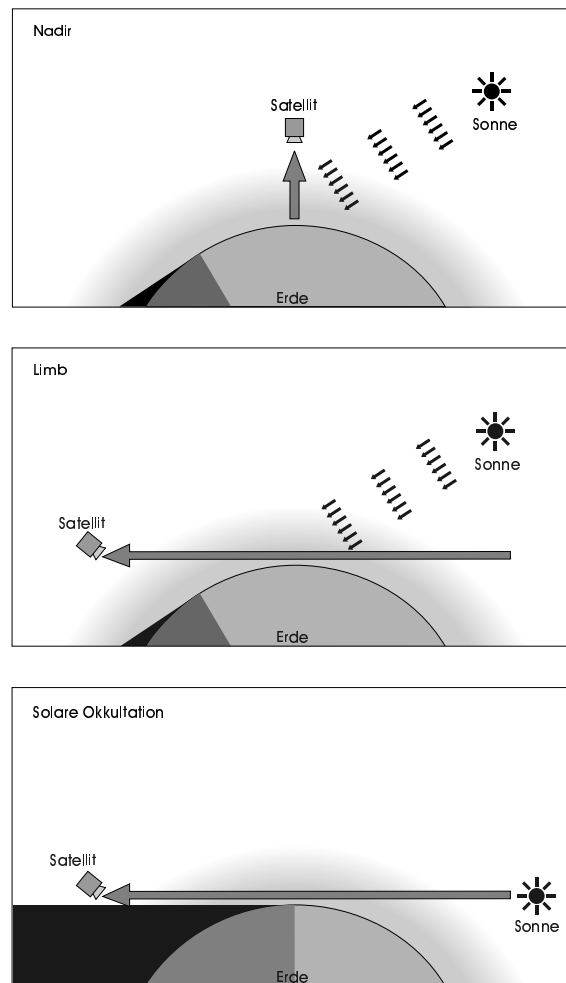


Abbildung 2.1: *SCIAMACHY* Beobachtungsgeometrien: Nadir (oben), Limb (Mitte) und Sonnenokkultation (unten). (Abbildung: S. Noël, IFE/IUP).

Menge Rayleigh-gestreuten Lichts im Limb-Modus), Wolkenparameter wie Wolkenbedeckung, Wolkenhöhe, optische Dicke und Wolkentyp, Aerosolparameter wie optische Dicke und Typ, sowie die spektralen Reflektionseigenschaften der Erdoberfläche (siehe hierzu *Bovensmann et al. 1999* [11] und dortige Referenzen). Die mittels radiometrischer und spektraler Kalibration aus den Rohdaten gewonnenen Radianz- und Transmissions-Spektren sind auch von eigenständigem wissenschaftlichen Interesse. So können die Erdradianz-Spektren interessant sein für Strahlungsbilanz-Untersuchungen im Zusammenhang mit der Klimaproblematik (z.B. zur Untersuchung von Wolkeneffekten). Mittels der Sonnenspektren können Erkenntnisse über die solare Aktivität und deren Variabilität gewonnen werden (*Weber et al. 1998* [139]). Aus den Mond- und Sonnen-Spektren lässt sich die

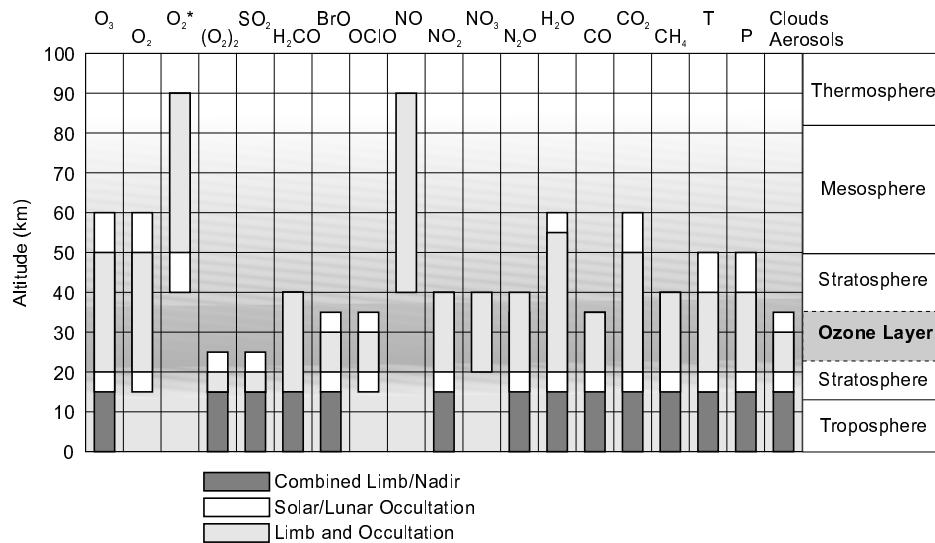


Abbildung 2.2: Vom *SCIAMACHY*-Instrument zu erwartende Datenprodukte atmosphärischer Parameter und der ihnen zugeordnete Höhenbereich (Abbildung: S. Noël, IFE/IUP).

spektrale Reflektionsfunktion der Mondoberfläche ableiten (Dobber *et al.* 1998 [32]).

Die Limb- und die Nadir-Messungen sind so auf einander abgestimmt, dass eine Luftsäule, welche im Limb-Modus ausgemessen wurde, einige Minuten später noch einmal im Nadir-Modus ausgemessen wird (siehe Abbildung 2.3). Dies erlaubt die Ableitung rein troposphärischer Informationen. Ein Ansatz hierzu wäre die Subtraktion der mittels Limb-Messung bestimmten stratosphärischen und mesosphärischen Vertikalsäulen von der mittels Nadir-Messung bestimmten Gesamt-Vertikalsäule. Alternativ können beide Messungen auch simultan ausgewertet werden, wodurch sich sicherlich die Genauigkeit, z.B. im Bereich der unteren Stratosphäre und der oberen Troposphäre, verbessern lässt. Es gibt relativ wenige Satelliten-Instrumenten, die Informationen über die Troposphäre liefern können. Diese Fähigkeit zeichnet *SCIAMACHY* aus und macht dieses Instrument wissenschaftlich besonders interessant.

Im Rahmen dieser Arbeit wird nur eine relativ grobe Übersicht über *SCIAMACHY* gegeben. Näheres zum *SCIAMACHY*-Instrument, den wissenschaftlichen Zielen, Aspekten der Missionplanung und der Kalibration, den Datenprodukten und den derzeit abgeschätzten Retrieval-Genauigkeiten, insbesondere der nicht in dieser Arbeit behandelte Gase, kann z.B. Bovensmann *et al.* 1999 [11] und Burrows *et al.* 1999 [20] entnommen werden.

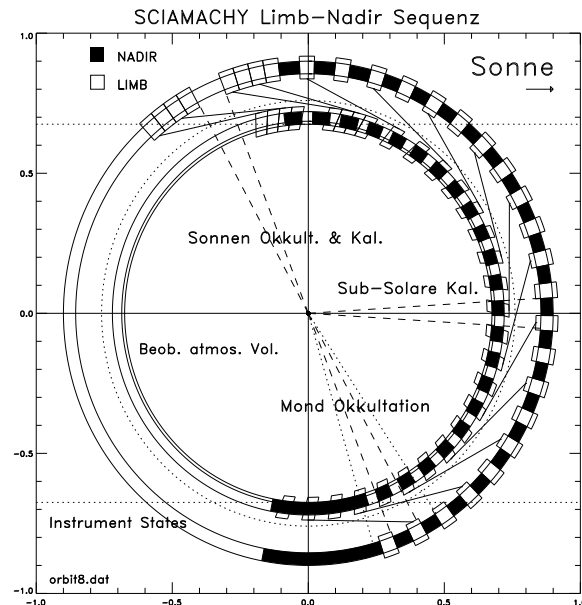


Abbildung 2.3: Typische Sequenz der Messmodi („States“) von *SCIAMACHY* entlang eines Orbits. Die Flugrichtung entspricht hier dem Uhrzeigersinn, die Nordpolregion (oben) wird also beim Flug von der Nacht- zur Tagseite (rechts) überflogen. Der innere Ring zeigt, welche Bereiche der Atmosphäre mittels Nadir-States (schwarze Kästen) und welche mittels Limb-States (weiße Kästen) beobachtet werden. Der äußere Ring entspricht dem Orbit und deutet die States an, in denen sich *SCIAMACHY* befindet. Die die Ringe verbindenden Linien führen vom Instrument zum aktuell beobachteten atmosphärischen Volumen im Limb-State. Des Weiteren sind die Bereiche markiert, in denen die sub-solaren Messungen sowie die Sonnen- und Mond-Okkultationsmessungen durchgeführt werden können.

2.2 Das *SCIAMACHY*-Instrument

SCIAMACHY ist ein passives Erdfernerkundungs-Satellitenspektrometer für den ultravioletten, den sichtbaren und den nahinfraroten Spektralbereich. Es besteht aus einem Spiegelsystem, einem Teleskop, dem eigentlichen Spektrometer sowie elektronischen und thermischen Untersystemen zur Instrumenten-Steuerung und Temperaturstabilisierung. Eine Skizze der optischen Konfiguration zeigt Abbildung 2.4. Die Lichtwege im Instrument sind schematisch in Abbildung 2.5 dargestellt.

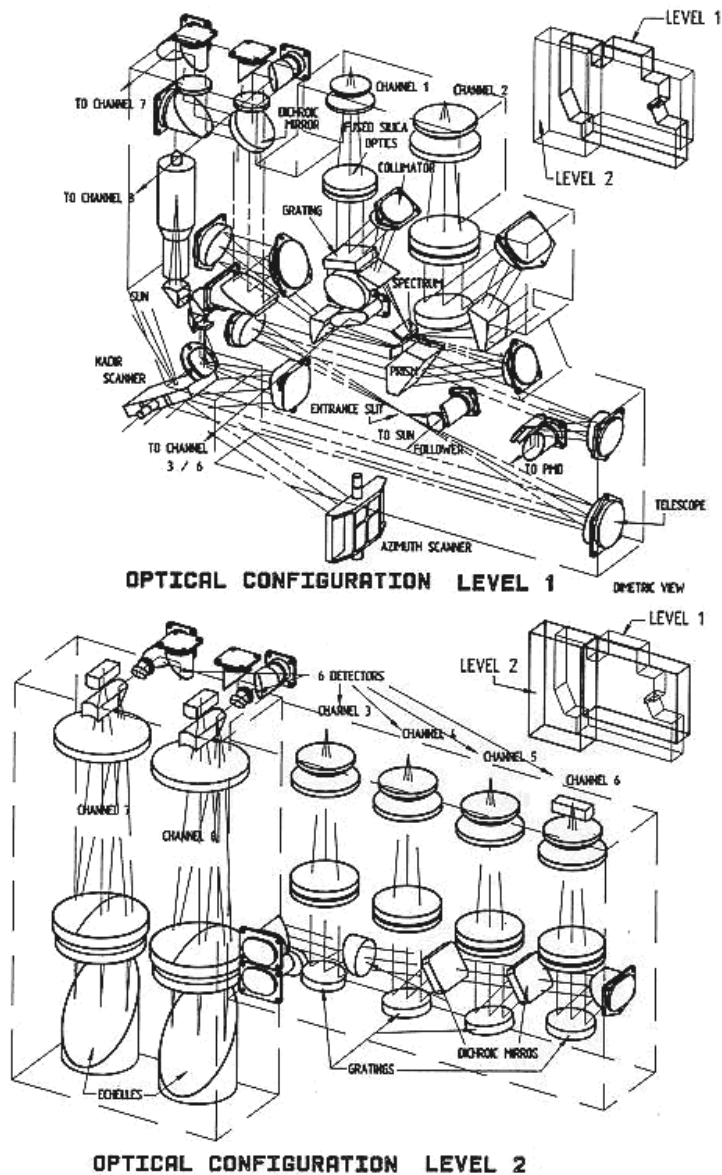


Abbildung 2.4: Skizze der optischen Konfiguration des SCIAMACHY-Instrumentes. (Abbildung: TPD/TNO Institute of Applied Physics, Delft, Niederlande)

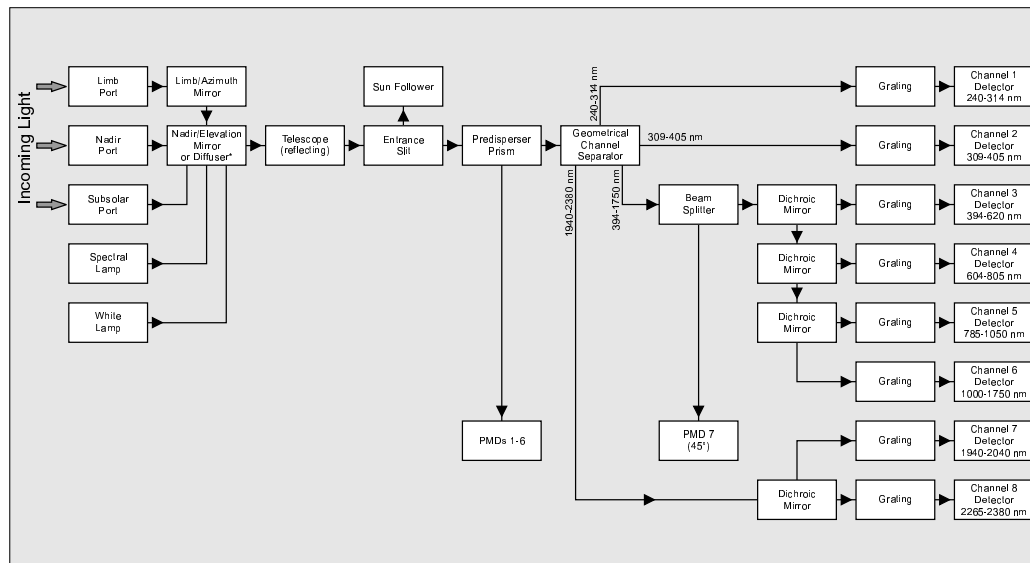


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Lichtwege innerhalb des *SCIAMACHY*-Instrumentes (Abbildung: S. Noél, IFE/IUP)

SCIAMACHY verfügt über drei Lichteintrittsöffnungen:

- **Nadir-Port:** Für die Nadir-Messungen wird das von der Erde rückgestreute Sonnenlicht über den Nadir-Spiegel auf das Teleskop (*off-axis* Parabolspiegel) gelenkt, welches dieses Licht dann auf den Eintrittsspalt des Spektrometers fokussiert. Die räumliche Auflösung von *SCIAMACHY* im Nadir-Modus hängt von der Orbitposition, vom Spektralbereich und vom eingestellten Scanwinkelbereich (*swath width*) ab. Sie ist typischerweise $30 \times 60 \text{ km}^2$ (Flugrichtung $\times$ Scanrichtung) bzw. bei einer Integrationszeit von einer Sekunde etwa $30 \times 240 \text{ km}^2$ (näheres hierzu siehe *Bovensmann et al. 1999 [11]*). Der Ost-West Scan dauert vier Sekunden (entsprechend vier Bodenpixeln bei einer Belichtungszeit von je einer Sekunde).
- **Limb-Port:** Für die Limbmessungen und die Sonnen- und Mond-Okkultationsmessungen wird die von oberhalb des Erdrandes kommende Strahlung über den vorgeschalteten Limb-Spiegel (*Azimuth Scan Mirror, ASM*) auf den Nadir-Spiegel (*Elevation Scan Mirror, ESM*) reflektiert. Der nachfolgende Lichtweg ist identisch mit der Nadir-Beobachtung. Mittels des Nadir-Spiegels kann die Tangentenhöhe eingestellt werden, mittels des Limb-Spiegels der Azimutwinkel (für einen Scan annähernd parallel zum Erdrand). Im Limb-Modus wird beginnend bei der kleinsten Tangentenhöhe ein Scan parallel zur Erdoberfläche durchgeführt (typischerweise etwa 960 km am Tangentenpunkt in Ost-West Richtung), dann der Nadir-Spiegel auf die nächsthöhere Tangentenhöhe eingestellt (Höhenunterschied etwa 3 km),

und die Beobachtung bei der neuen Tangentenhöhe durchgeführt, wobei der Scan nun in der umgekehrten Richtung verläuft. Dieser Ablauf wird mehrfach wiederholt, bis zur einer maximalen Tangentenhöhe von etwa 100 km.

- Sub-solar Port: Die sogenannten *sub-solar* Kalibrations-Messungen, also Sonnenbeobachtungen in der Nähe des Erdäquators, bei der sich die Sonne „oberhalb“ des Instruments befindet (Erdmittelpunkt, Satellit und Sonnenmittelpunkt bilden in etwa eine Linie), erfolgen ebenfalls über den Nadir-Spiegel. Der Eintritts-Port befindet sich an der Oberseite des Instruments, auf der dem Nadir-Port entgegengesetzten Seite.

Die spektrale Sonnenirradianz steigt um etwa 2 Größenordnungen zwischen 240 und 400 nm an, die Erdradianz aufgrund der starken Ozonabsorption sogar um 4 Größenordnungen. Dieser große dynamische Bereich erfordert eine gute Unterdrückung des spektralen Streulichts. Dies wird mittels einer Kombination aus einem Prisma (*pre-disperser prism*), welches ein Zwischenspektrum erzeugt, einem sogenannten *channel separator* (eine Anordnung von Prismen und Spiegeln, die das Licht je nach Spektralbereich in verschiedene Richtungen lenken) und Gittern, also durch eine Art Doppelmonochromator-Design, erreicht. Das Zwischenspektrum wird mit verschiedenen optischen Komponenten in acht Spektralkanäle separiert und in jedem dieser Kanäle nahezu simultan von jeweils einem Diodenzeilendetektor ausgemessen (1024 Pixel pro Kanal). Die Detektoren in den Kanälen 1-5 sind kommerzielle Silicium Diodenarrays. Da die Bandlücke von Silicium bei 1,1 eV liegt (entsprechend einer *cut-off* Wellenlänge von etwa 1100 nm), können Silicium-Detektoren nicht für die *SCIAMACHY*-Kanäle 6-8 verwendet werden. Hier sind Halbleitermaterialien mit kleinerer Bandlücke notwendig. In den Nahinfrarot-Kanälen 6-8 werden daher (gekühlte) Indium-Gallium-Arsenid (InGaAs) Detektoren verwendet, welche speziell für *SCIAMACHY* entwickelt wurden. Näheres zu den Nahinfrarot-Detektoren kann Anhang G entnommen werden.

Der von den acht *SCIAMACHY*-Kanälen überdeckte Spektralbereich sowie die spektrale Auflösung, charakterisiert durch die volle Halbwertsbreite (*Full Width at Half Maximum (FWHM)*) der Spektrallinien, und die Pixel-Auflösung, also die von den einzelnen Dioden überdeckten Wellenlängenintervalle, sind in Tabelle 2.1 angegeben. Die Pixelauflösung gibt auch die Wellenlängen-Abtastung an.

Neben diesen acht Hauptkanälen besitzt *SCIAMACHY* sieben spektral breitbandige Kanäle (je etwa 100-200 nm), in denen jeweils die Intensität einer Polarisationskomponente des Lichts (parallel zum Eintrittsspalt oder unter 45 Grad) separat gemessen wird. Diese Informationen werden für die radiometrische Kalibration benötigt, um eine Korrektur für die Polarisationsempfindlichkeit von *SCIAMACHY* zu ermöglichen. Diese Kanäle werden als *PMD (Polarization Measurement Devices)* bezeichnet. Weiterhin ist *SCIAMACHY* mit einer Wolfram-Halogen

Kanal	Spektralbereich [nm]	Spektrale Auflösung <i>FWHM</i> [nm]	Pixelauflösung [nm]
1	240- 314	0,24	0,12
2	309- 405	0,25	0,13
3	394- 620	0,44	0,22
4	604- 805	0,48	0,24
5	785-1050	0,56	0,27
6	1000-1750	1,60	0,74
7	1940-2040	0,22	0,11
8	2265-2380	0,26	0,13

Tabelle 2.1: *Spektrale Abdeckung, spektrales Auflösungsvermögen und die Pixelauflösung der acht SCIAMACHY-Kanäle.*

Lampe („Weißlichtlampe“) und einer PtCrNe Hohlkathoden-Lampe („Linienlampe“) für Kalibrationszwecke ausgestattet.

Die Anforderungen an das *SCIAMACHY*-Instrument z.B. bzgl. der radiometrischen und der spektralen Kalibration der Strahlungsmessungen bei Nadirbeobachtung sind im *SCIAMACHY* Instrument Requirements Document (*Chlebeck et al. 1995* [25]) spezifiziert. Diese Anforderungen sind für diese Arbeit von besonderem Interesse und sollen daher kurz erwähnt werden. Die geforderte absolute Genauigkeit der Messung der sonnen-normierten Strahlung ist (je nach Spektralbereich) $\pm 3\text{-}4\%$ (einschließlich polarisiertem Licht, also im allgemeinen Fall). Die geforderte relative radiometrische Genauigkeit bzgl. benachbarter Detektorpixel innerhalb eines Kanals ist $0,02\%$ (ohne Rauschen, also für die gemittelte Strahlung; hier bezogen auf unpolarisiertes Licht). Die absolute radiometrische Genauigkeit ist jedoch nicht so entscheidend für Algorithmen, welche auf dem *DOAS*-Prinzip basieren, da diese relativ insensitive sind in Bezug auf spektral breitbandige radiometrische Kalibrationsfehler (siehe Abschnitt 5.2.1 sowie Kapitel 13). Eine hohe relative Genauigkeit ist jedoch unverzichtbar. Die separat spezifizierten Anforderungen bzgl. der Signal-zu-Rausch Verhältnisse - diese entsprechen dem statistischen Fehler der Strahlungsmessung - hängen sowohl vom Spektralbereich (Kanal) als auch von der Stärke der Strahlungsintensität ab. Maximalwerte für die Nadir-Messungen liegen bei etwa 13000, Minimalwerte bei etwa 16 (Kanal 7) und 37 (Kanal 8). Diese Minimalwerte beziehen sich auf eine niedrige Erdradianz aufgrund einer niedrigen Albedo in Verbindung mit einem großen Sonnenzenitwinkel und starker Spurengasabsorption. Die Maximalwerte in den Kanälen 7 und 8 liegen bei 2400 (hoher Sonnenstand, hohe Albedo, schwache Absorption). Näheres zu den Signal-zu-Rausch Verhältnissen der Kanal 7 und 8 Nadir-Messungen kann Kapitel 14 und Anhang G entnommen werden. Dort sind mittels eines detaillierten Instrumentenmodells unter Verwendung realistischer Instrumentenparameter die (detektorpixelabhängigen) Signal-zu-Rausch

Nadir (Gesamtsäulen)			Limb-Profile		
<i>UV</i> -sichtbar	<i>NIR</i>	<i>UV-NIR</i>	<i>UV</i> -sichtbar	<i>NIR</i>	<i>UV-NIR</i>
O ₃ *	H ₂ O*	Wolken*	O ₃	H ₂ O	Aerosole
NO ₂ *	N ₂ O*	Aerosole*	NO ₂	N ₂ O	
BrO*	CO*		BrO	CO	
SO ₂ *	CO ₂			CO ₂	
OCIO*	CH ₄ *			CH ₄	
HCHO*				p, T	
UV Index					

Tabelle 2.2: *Operationelle SCIAMACHY off-line (OL) Datenprodukte. Produkte, welche auch als Near-Real-Time (NRT) Produkte zur Verfügung stehen werden, sind mit einem Stern (*) gekennzeichnet.*

Verhältnisse für eine Vielzahl von Situationen berechnet worden, um die Auswirkungen des statistischen Strahlungsmessfehlers auf die Vertikalsäulenmessungen abzuschätzen. Die Anforderungen an die spektrale Stabilität und die relative Genauigkeit der Wellenlängenkalibration (Genauigkeit der Wellenlängendifferenzen innerhalb eines Kanals) liegt bei etwa einem zwanzigstel Pixel (= Pixelauflösung/20, siehe Tabelle 2.1; die Angabe bzgl. der Stabilität bezieht sich auf einen Orbit (100 Minuten)).

2.3 Operationelle Datenprodukte

Im Auftrag der deutschen Raumfahrtagentur (*DLR*, Bonn-Oberkassel) und der europäischen Raumfahrtagentur (*ESA*) wird am Deutschen Fernerkundungs-Datenzentrum (*DFD*) des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (*DLR*) in Oberpfaffenhofen bei München der *SCIAMACHY* Ground Processor (*SGP*) entwickelt. Dieses System soll der routinemäßigen Auswertung der *SCIAMACHY*-Daten bzgl. der Erzeugung einer Reihe offizieller Datenprodukte dienen. Diese Produkte werden in zwei Kategorien eingeteilt, in *off-line (OL)* Produkte und in *Near-Real-Time (NRT)* Produkte. Die *NRT*-Produkte sollen bereits wenige Stunden nach der Datenerfassung generiert worden sein und z.B. Wetterdiensten zur Verfügung gestellt werden. Die *NRT*-Produkte werden im Auftrag der *ESA* erzeugt. Im Vergleich zu den *OL*-Produkten stellen die *NRT*-Produkte eine Untermenge dar, bei der wegen der erforderlichen Schnelligkeit der Datenauswertung möglicherweise nicht ganz die Genauigkeit der *OL*-Produkte erreicht werden kann. Eine Übersicht über diese Produkte gibt Tabelle 2.2.

Die Vertikalsäulenprodukte aus den Nadirmessungen im *UV*-sichtbaren Spektralbereich (erste Spalte) werden mittels des *DOAS*-Algorithmus (Differential Optical Absorption Spectroscopy) abgeleitet (*Burrows et al. 1999* [20]), wel-

cher auch für die Auswertung der *GOME*-Daten eingesetzt wird (siehe Abschnitt 5.2.1). Die Nadir-Vertikalsäulenprodukte im *NIR*-Spektralbereich (zweite Spalte) sollen mittels des in Entwicklung befindlichen *IAS*-Algorithmus (Infrared Absorption Spectroscopy) erzeugt werden (*Spurr 1998 [127]*). Wolkenparameter werden mittels des *ICFA* (Initial Cloud Fitting Algorithm) oder des erweiterten *CRAG* Algorithmus (Cloud Retrieval Algorithm for *GOME*) abgeleitet (*Spurr 1998 [127]*, *Kurosu et al. 1998 [81]*). Beim operationellen Aerosolprodukt wird es sich um einen Index handeln, der das Vorhandensein und die Menge absorbierender Aerosole anzeigt (Aerosol Absorbing Index Algorithm (*AAIA*), *Spurr 1998 [127]*). Dieser Algorithmus wurde für das *TOMS*-Instrument (Total Ozone Mapping Spectrometer) der *NASA* entwickelt (*Hsu et al. 1996 [59]*).

2.4 Der Vorgänger: Das *GOME*-Instrument

Das Satelliten-Spektrometer *GOME* ist eine verkleinerte Version des *SCIAMACHY*-Instruments. *GOME* wurde im April 1995 auf dem europäischen Fernerkundungs-Satelliten *ERS-2* in die Umlaufbahn gebracht und misst seitdem kontinuierlich die von der Erde zurückgestreute Strahlung in Nadir-Geometrie sowie zu Kalibrationszwecken Sonnen- und Mondlicht-Spektren. *GOME* überdeckt den Spektralbereich 240-790 nm mit vier Kanälen, die nahezu mit den ersten vier Kanälen von *SCIAMACHY* übereinstimmen. Alle Resultate für Wellenlängen unterhalb 790 nm, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, lassen sich daher direkt auch auf das *GOME*-Instrument übertragen. Eine detaillierte Beschreibung von *GOME*, einschließlich der operationellen und wissenschaftlichen Auswertungsverfahren und Datenprodukte, kann z.B. *Burrows et al. 1999 [20]* entnommen werden.

Kapitel 3

Der ultraviolette bis nahinfrarote Spektralbereich

3.1 Spektroskopische Grundlagen

In diesem Abschnitt sind einige spektroskopische Grundlagen zusammengestellt, die benötigt werden, um Absorptionsspektren im ultravioletten, sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich interpretieren zu können. Die Darstellung wurde im Wesentlichen an *Voigt 1998* [135] angelehnt.

Molekülspektren sind das Ergebnis der Wechselwirkung von Licht mit Molekülen. Die Absorptionsspektren entstehen durch die Umwandlung von Lichtenergie in molekülinterne Energie bzw. in Energie, welche zur Aufspaltung von Molekülen durch Photodissoziation benötigt wird. Bei der Untersuchung der Absorption von Molekülen findet man im Allgemeinen drei relativ klar erkennbare Gruppen von Spektren, die sich einerseits durch ihre spektrale Position und andererseits durch ihre Komplexität deutlich voneinander unterscheiden. Sie entsprechen der Einteilung der Gesamtenergie des Moleküls in elektronische, Schwingungs- und Rotations-Energie. Die Rotationsenergie wird durch die Drehung der Moleküle um ihren Schwerpunkt, die Schwingungsenergie durch Schwingungen der Atomkerne um ihre Gleichgewichtspositionen und die elektronische Energie durch die Bewegung der Elektronen um die Kerne definiert, genauer gesagt durch die Elektronenorbitale. Diese drei Energieanteile können sich bei Absorption von Strahlung einzeln oder gemeinsam ändern.

Der Molekülrotation entsprechen relativ geringe Energien. Die Rotationsspektren befinden sich daher im fernen Infrarot- und Mikrowellenbereich.

Im nahen und mittleren infraroten Spektralbereich befinden sich diejenigen Spektren, welche durch kombinierte Änderungen des Rotations- und des Schwingungszustandes des Moleküls hervorgerufen werden (Rotationsschwingungsspektren). Hierbei bedingt das Zusammenwirken beider Energieformen die große Linienzahl

und Komplexität dieser Spektren. Bei Wellenlängen unterhalb von 2400 nm - entsprechend etwa der größten von *SCIAMACHY* detektierten Wellenlänge - beobachtet man kaum noch molekulare Grundschrwingungen (*fundamentals*), sondern meist höhere Harmonische und Kombinations-Rotationsschwingungsspektren (*overtone and combination vibration-rotation spectra*).

Bei Einstrahlung von sehr energiereichem Licht kann die Struktur des Moleküls so stark gestört werden, dass es zerfällt. Dieser Vorgang wird als Photo-dissoziation bezeichnet. Die im kurzwelligen, d.h. im ultravioletten bis sichtbaren Spektralbereich gelegenen Spektren, entsprechen meist simultanen Änderungen der Elektronenanordnung, der Schwingung und der Rotation des Moleküls. Durch die von vielen Schwingungs- und Rotationsübergängen begleiteten elektronischen Übergänge entstehen oft breite Absorptionsbanden im Spektrum, deren Struktur häufig sehr kompliziert ist. Oft handelt es sich um kontinuierliche Spektren, in denen einzelne Linien nicht mehr aufgelöst werden können (Kontinuumsabsorptionen). Vom sichtbaren Spektralbereich bis in den Mikrowellenbereich sind die Spektren hingegen von Absorptions- bzw. Emissionslinien dominiert. Die schnelle Berechnung der spektral gemittelten Strahlung in Spektralbereichen, in denen diese Linienabsorptionen vorkommen, ist das Thema des zweiten Teils dieser Arbeit.

Die Rotationsenergien entsprechen dem Mikrowellen-Bereich, also dem Bereich zwischen etwa $1\text{-}100\text{ cm}^{-1}$ ($3 \times 10^{10}\text{-}3 \times 10^{12}$ Hz, $100\text{ }\mu\text{m}$ - 1 cm). Noch niedrigere Energien entsprechen Änderungen des Elektronen- oder Kernspins. Die Vibrationsenergien entsprechen dem infraroten Spektralbereich. Die Vibrationsspektren liegen zwischen etwa $100\text{-}10^4\text{ cm}^{-1}$ ($3 \times 10^{12}\text{-}3 \times 10^{14}$ Hz, $1\text{-}100\text{ }\mu\text{m}$). Elektronische Spektren liegen im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich zwischen etwa $10^4\text{-}10^6\text{ cm}^{-1}$ ($3 \times 10^{14}\text{-}3 \times 10^{16}$ Hz, 10 nm - $1\text{ }\mu\text{m}$). Noch höhere Energien entsprechen der Röntgen- (ebenfalls elektronische Energie) und der γ -Strahlung.

3.2 Das atmosphärische Spektrum

Detektiert man vom Weltraum aus die von der Erde kommende Strahlung auf der Tagseite, so erkennt man zwei nahezu getrennte Bereiche: der eine entspricht vom Spektralverlauf her gesehen einer Schwarzkörperstrahlung von etwa 5900 K, der andere einer Schwarzkörperstrahlung von etwa 290 K. Der erste Bereich entspricht dem UV-nahinfraroten Spektralbereich. Das Maximum der Strahlung liegt hier bei etwa 550 nm. Es handelt sich hier um die von der Erde zurück in den Weltraum reflektierte Sonnenstrahlung. Im zweiten (längerwelligen) Bereich handelt es sich um die thermische Eigenstrahlung der Erde. Diese hat ihr Maximum bei etwa $10\text{ }\mu\text{m}$. Dieser Bereich überdeckt den Spektralbereich vom Infraroten bis in den Mikrowellenbereich. Die „Grenze“ zwischen diesen beiden Spektralbereichen liegt bei etwa $4\text{ }\mu\text{m}$.

Diese Arbeit konzentriert sich auf den solaren Spektralbereich, welcher nahezu vollständig vom *SCIAMACHY*-Instrument erfasst wird. In diesem Spektralbereich ist die thermische Eigenstrahlung der Erde in guter Näherung zu vernachlässigen (Details siehe Abschnitt 12.3). Nahezu alles vom Weltraum aus detektierbare Licht ist gestreutes und reflektiertes Sonnenlicht. Die Modellierung des Strahlungstransports in diesem Spektralbereich wird insbesondere durch die Notwendigkeit der Berücksichtigung von Vielfachstreuung in einer (annähernd) sphärischen Atmosphäre kompliziert.

Abbildung 3.1 zeigt exemplarisch ein simuliertes Spektrum der sonnen-normierten Radianz (in dieser Arbeit auch als Intensität bezeichnet), wie es von *SCIAMACHY* bei Nadir-Beobachtung gemessen werden wird. Bei der Simulation wurde sowohl die spektrale Auflösung als auch die spektrale Überdeckung des *SCIAMACHY*-Instrumentes berücksichtigt. Die Reflektivität des Erdbodens wurde für diese Simulation als spektral konstante Albedo von 0,1 angenommen. Dieser Wert ist nicht realistisch für den gesamten Spektralbereich, er erlaubt hier jedoch die Zurückführung aller in der Abbildung sichtbaren spektralen Signaturen auf reine Wechselwirkungseffekte zwischen der solaren Strahlung und den Molekülen der Erdatmosphäre. Eine realistische Albedo zeigt eine vom Bodentyp abhängige spektral breitbandige Wellenlängenabhängigkeit (siehe Abbildung 4.1 und 4.2).

Die obere Kurve der Abbildung 3.1 zeigt die Intensität im Bereich der *SCIAMACHY*-Kanäle 1-6, entsprechend 240-1750 nm. Der starke Abfall der Intensität unterhalb etwa 300 nm resultiert aus der starken Ozonabsorption im UV-Bereich mit ihrem Maximum um 240 nm. Durch diese Absorption wird gerade die Biosphäre vor der für sie schädlichen UV-Strahlung geschützt. Der Abfall der Intensität mit zunehmender Wellenlänge oberhalb von 300 nm resultiert aus der Abnahme der Lichtstreuung, und zwar einerseits der Streuung an den Luftmolekülen (Abfall des Rayleigh-Streuquerschnitts mit etwa λ^{-4}) und andererseits der Streuung an den Aerosolen (Abfall des Aerosol-Streuquerschnitts mit etwa λ^{-1}). Wolken wurden bei der hier betrachteten Simulation nicht berücksichtigt. Die spektral breitbandige Ozon-Absorption im sichtbaren Spektralbereich (etwa 400-800 nm) mit einem Maximum um 600 nm, die sogenannte Chappuis-Bande des Ozons, ist in der gewählten logarithmischen Darstellung nur als eine sehr schwach ausgeprägte „Delle“ sichtbar. Die Ozon-Absorption im Bereich der Chappuisbande resultiert bei der gewählten Beobachtungsgeometrie in einer Verminderung der Strahlung um etwa 5-10%. Zwischen 400 und 800 nm liegen drei Sauerstoff-Absorptionsbanden (*red bands*), die $O_2 \gamma^{-1}$ (um 630 nm), die B^{-2} (um 690 nm) und die A -Bande ^{3} (um 760 nm). Bei den in der oberen Kurve weiterhin erkenn-

¹Elektronischer Übergang $b^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^-$; Vibrationsübergang $2 \leftarrow 0$.

²Ebenfalls elektronischer Übergang $b^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^-$; Vibrationsübergang $1 \leftarrow 0$.

³Ebenfalls elektronischer Übergang $b^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^-$; Vibrationsübergänge $1 \leftarrow 1$ sowie $0 \leftarrow 0$.

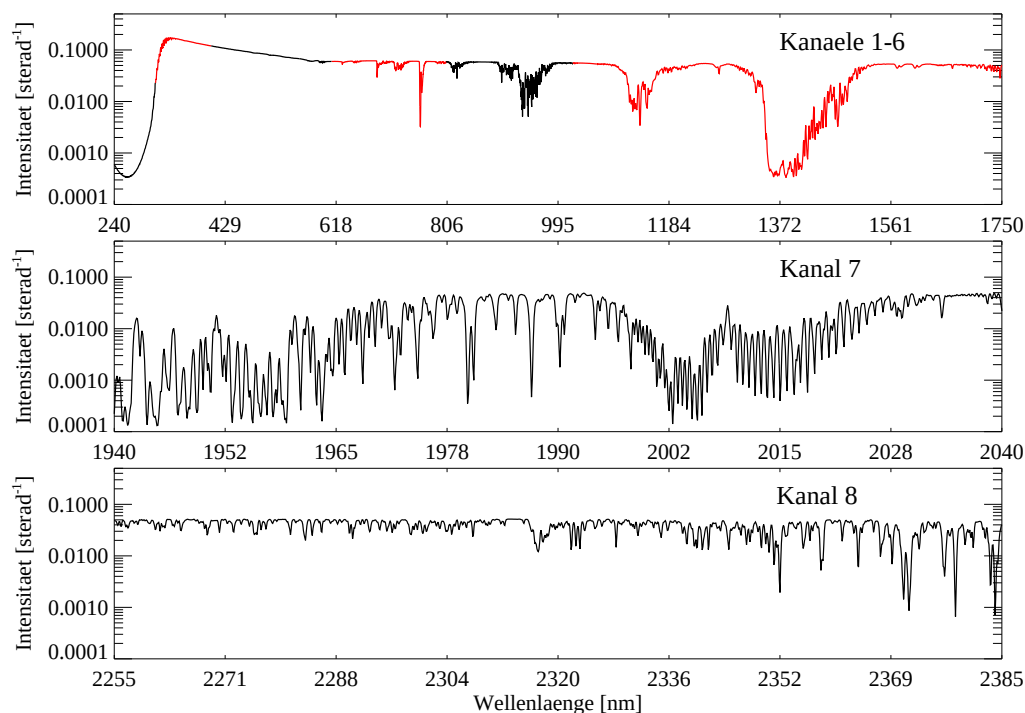


Abbildung 3.1: Simulierte SCIAMACHY-Messung der sonnen-normierten Strahlung (Intensität) im Nadir-Modus. Oben: Die starke Abnahme der Intensität in Richtung kürzeren Wellenlängen unterhalb von 300 nm wird durch die Absorption des Ozons in den Hartley- und Huggins-Banden verursacht. Die erkennbaren Absorptionen oberhalb von etwa 600 nm resultieren aus Sauerstoff- und Wasserdampf-Absorptionen. Mitte: Starke Absorptions-Banden von CO₂ mit überlagerter Wasserdampf-Absorption. Unten: Die hier sichtbaren Strukturen kommen durch überlappende H₂O- und CH₄-Absorptionen zustande, überlagert mit schwachen N₂O- (erste Kanalhälfte) und CO-Absorptionen (zweite Kanalhälfte).

baren Strukturen handelt es sich überwiegend um Wasserdampf-Absorptionen⁴, teilweise überlagert von CO₂-Absorptionen.

Nicht sichtbar in der gewählten Darstellung sind die Absorptionen einer Vielzahl nur schwach absorbierender aber dennoch atmosphärenchemisch bedeutsamer Moleküle (im Rahmen dieser Arbeit als Kontinuumsabsorber bezeichnet) wie NO₂ (etwa 300-1000 nm), SO₂ (240-330 nm), BrO (310-390 nm), OCIO (240-480 nm), ClO (240-310 nm), HCHO (270-370 nm), NO₃ (600-670 nm) und O₄ (auch

⁴Overtone und combination Vibrations-Rotations-Übergänge aus dem Schwingungs-Grundzustand (0, 0, 0) (= ν_1, ν_2, ν_3 ; Bezeichnung der drei Grundschwingungsmoden des asymmetric top H₂O-Moleküls) in verschiedene höhere Schwingungs- und Rotationszustände.

als $(\text{O}_2)_2$ bezeichnet; 340-650 nm). Ihre Absorptionen liegen typischerweise im Bereich 0,1-1%.

Die mittlere Kurve zeigt die Intensität in Kanal 7, entsprechend 1940-2040 nm. Dieser Spektralbereich wird dominiert von starker CO_2 -Absorption überlagert von Wasserabsorptionen.

Die untere Kurve zeigt den Spektralbereich von Kanal 8. Die sichtbaren Strukturen sind auf Wasserdampf- (> 2300 nm) und Methanabsorptionen (ganzer Kanal) zurückzuführen. Auf dieser Skala kaum sichtbar sind die schwachen N_2O -Absorptionen in der ersten Kanalhälfte sowie die annähernd gleichschwachen CO-Absorptionen in der zweiten Hälfte des Kanals.

Dieses Spektrum wurde mit dem neuen Strahlungstransportmodell *SCIATRAN*⁵ berechnet, welches im zweiten Teil dieser Arbeit vorgestellt wird (siehe auch Kapitel 4). Hierbei wurde die *correlated-k* Methode benutzt, die eine genaue und relativ schnelle Berechnung dieser Radianzspektren gestattet.

Die Abbildungen 3.2 und 3.3 zeigen separate Transmissions-Spektren aller in dieser Arbeit behandelten Linienabsorber im gesamten von *SCIAMACHY* abgedeckten Spektralbereich.

⁵Die in dieser Arbeit überwiegend verwendete *SCIATRAN*-Version ist die Version 1.0 (Buchwitz 1999 [12]). Auch verwendet wurde die Nachfolgeversion 1.1, bei der zusätzlich die Rotations-Raman-Streuung nach Vountas et al. 1998 [137] (siehe hierzu Abschnitt 12.2) und die thermische Emission (siehe hierzu Abschnitt 12.3) implementiert wurde.

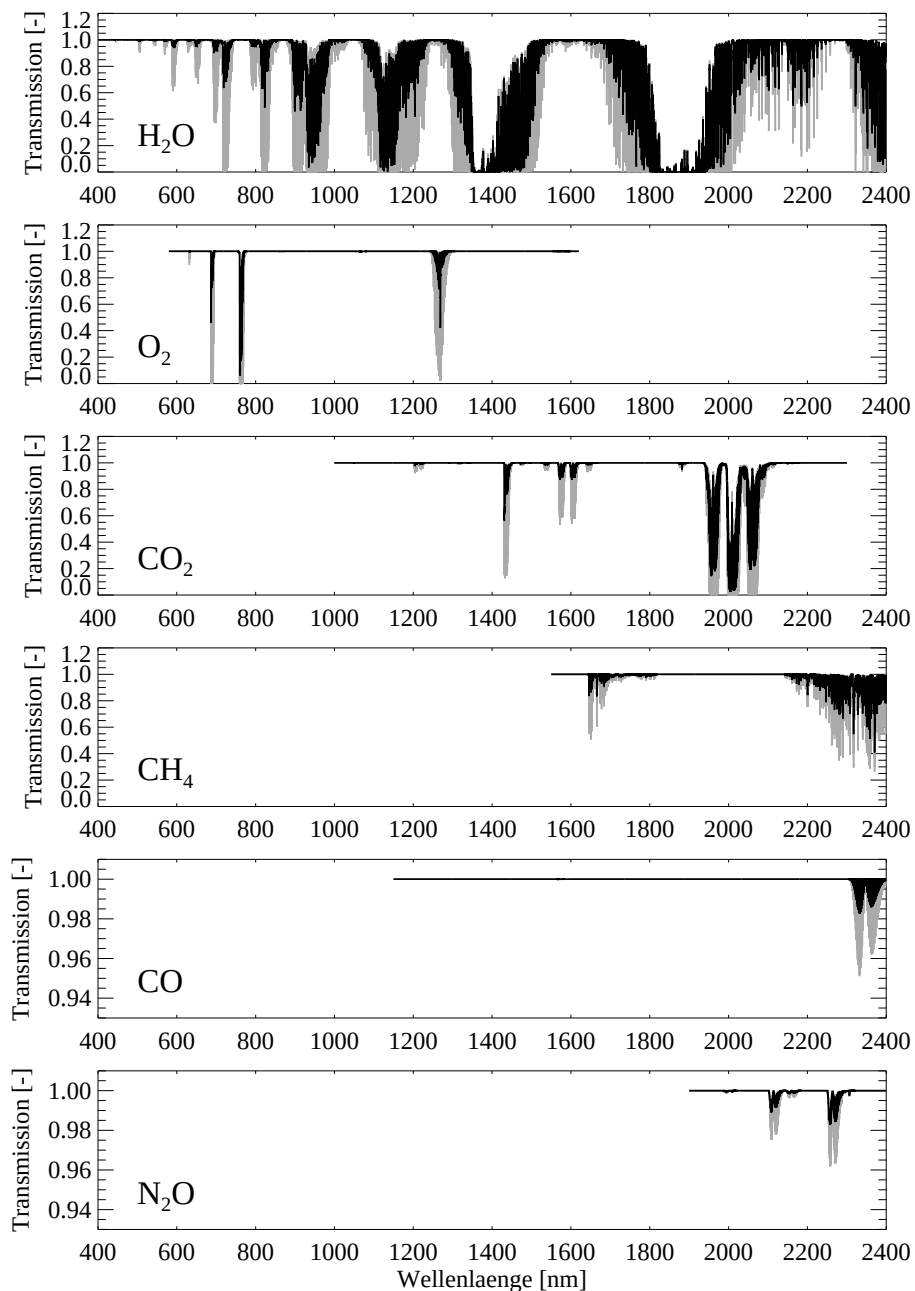


Abbildung 3.2: Übersicht über die Transmissionen aller in dieser Arbeit behandelten Linienabsorber im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich. Dargestellt ist jeweils die Transmission bei einem Druck von 900 hPa, einer Temperatur von 270 K und einer Absorbermenge (in $[\text{Moleküle}/\text{cm}^2]$), welche der Vertikalsäule des entsprechenden Gases bei der U.S.-Standard-Atmosphäre (siehe Annex E) entspricht. Graue Linien entsprechen der monochromatischen Transmission, schwarze der gefalteten Transmission (0,2 nm FWHM).

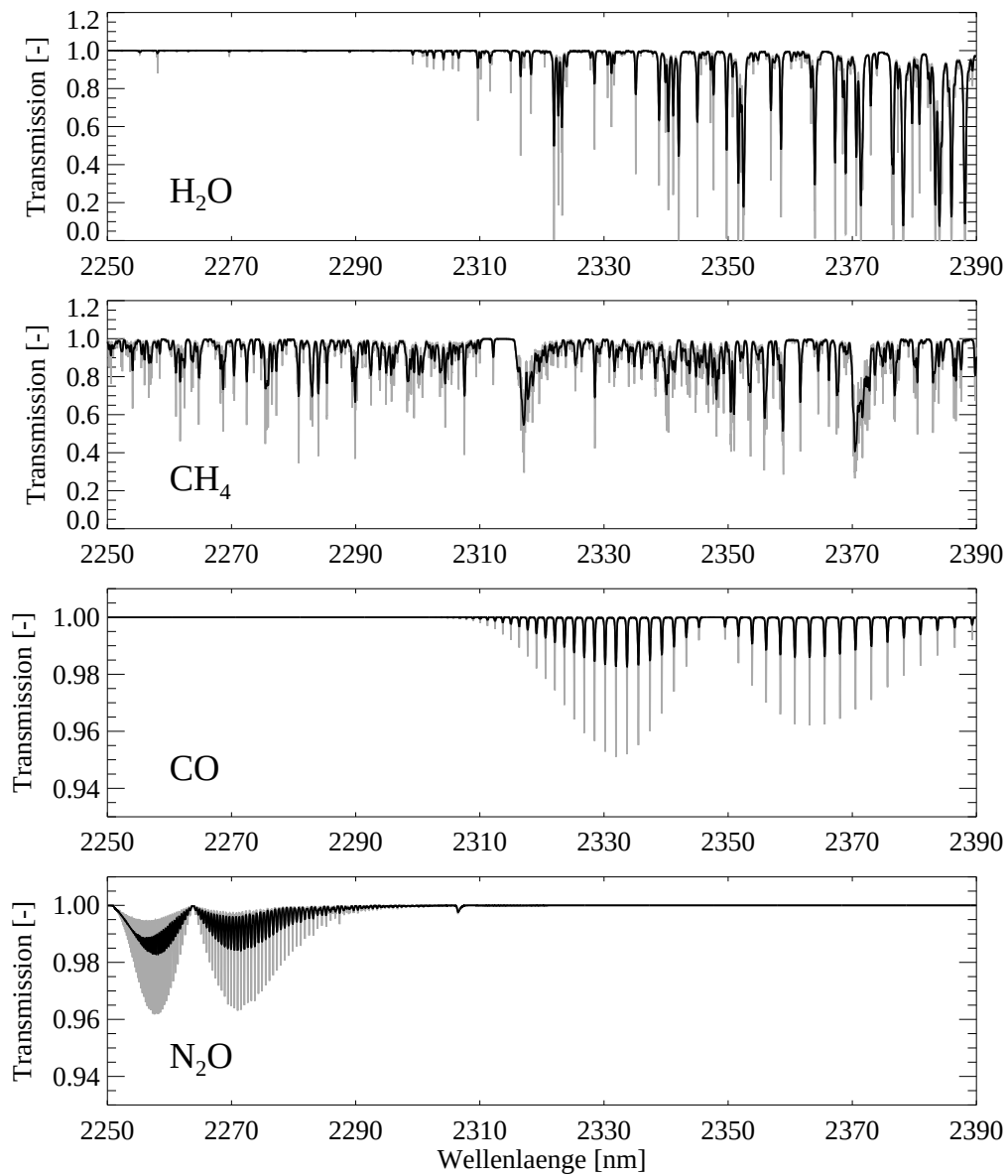


Abbildung 3.3: Transmissions-Spektren im Spektralbereich von *SCIAMACHY* Kanal 8. Diese Abbildung ist ein Ausschnitt aus Abbildung 3.2.

Kapitel 4

Strahlungstransport in der Erdatmosphäre

4.1 Überblick

Die in die Erdatmosphäre eindringende solare Strahlung unterliegt im Allgemeinen Streu- und Absorptionsprozessen an Luftmolekülen, Aerosol- und Wolkenteilchen sowie der Reflektion und der Absorption an der Erdoberfläche. Mittels der Strahlungstransportgleichung (STG), der Wahl geeigneter Randbedingungen, sowie einer Vielzahl optischer Parameter können diese Prozesse modelliert werden. Die Lösung der Strahlungstransportgleichung dient der Ermittlung der das Strahlungsfeld charakterisierenden spektralen Radianz. Die Radianz ist definiert als die Anzahl Photonen pro Zeiteinheit und pro Wellenlängenintervall, welche ein (kleines) Flächenelement beliebiger Orientierung innerhalb eines (kleinen) Raumwinkelements passieren, mittels dessen einen Kegel um die Flächennormale selektiert wird. Alternative (gleichwertige) Definitionen sind natürlich ebenso möglich, z.B. indem anstelle der Photonen die entsprechende Energie betrachtet wird. Die in dieser Arbeit überwiegend verwendete Einheit der Radianz ist Photonen/(s nm cm² sr). Die Radianz ist eine Funktion des Ortes und der Richtung und hängt daher im Allgemeinen von 5 Koordinaten ab, von den 3 räumlichen Koordinaten sowie von 2 Winkel-Koordinaten, welche die Richtung, in der sich das Licht ausbreitet, festlegen.

Die Kenntnis des Strahlungsfeldes in Form der spektralen Radianz an jedem Ort und in jede Richtung gestattet die Bestimmung einer Vielzahl abgeleiteter Größen, welche für viele Anwendungen von Interesse sind. Dies betrifft z.B. die nach unten und oben gerichteten spektralen Strahlungsflussdichten, welche sich über entsprechende Winkelintegrationen ergeben. Diese können weiterhin spektral integriert werden, z.B. um für den gesamten Spektralbereich der solaren Einstrahlung die die Erde wieder verlassende Strahlungsenergie zu bestimmen. Der am

Erdboden nach unten gerichtete spektrale Strahlungsfluss - multipliziert z.B. mit dem Erythem-Wirkungsspektrum (Empfindlichkeit für Hautrötung) und integriert über einen gewissen *UV*-Spektralbereich - wird zur Bestimmung von *UV*-Indizes verwendet, mit denen die biologische Wirkung der *UV*-Strahlung am Erdboden abgeschätzt werden kann (siehe hierzu z.B. *Menkhaus et al.* 1999 [89]). Die über alle Richtungen gleichgewichtet integrierte Strahlung als Funktion der Höhe, der aktinische Fluss, ist eine wichtige Größe zur Bestimmung von Photolyseraten (*Blindauer et al.* 1996 [7]). Diese wiederum sind wichtige Parameter bei der Modellierung der Chemie der Atmosphäre.

Für dieser Arbeit ist jedoch die spektrale Radianz selbst die entscheidende Größe, insbesondere die am Oberrand der Atmosphäre in Richtung Satellit gehende Strahlung, da sie hier direkt der Messgröße entspricht, aus der die Atmosphäreninformationen abgeleitet werden sollen. Im Folgenden soll die im *UV-NIR* Bereich relevante Strahlungstransportgleichung diskutiert sowie ein geeignetes Lösungsverfahren für diese Gleichung vorgestellt werden. Hierbei werden die Streu-, Reflektions- und Absorptionsprozesse im Vordergrund stehen¹. Im Gegensatz z.B. zum Mikrowellen- oder dem (mittleren und fernen) Infrarot-Bereich, kann Streuung (auch Vielfachstreuung) an Luftmolekülen und Aerosolen im *UV-NIR* Spektralbereich nicht vernachlässigt werden, da die Voraussetzung „Wellenlänge sehr groß gegen Molekül- bzw. Teilchendurchmesser“ hier nicht gegeben ist.² Andererseits kann die thermische Strahlung (Planckstrahlung), also die von der Atmosphäre oder vom Erdboden emittierte Strahlung, für die hier betrachteten Wellenlängen kleiner als etwa 2400 nm in sehr guter Näherung vernachlässigt werden. Hierauf wird im dritten Teil dieser Arbeit noch näher eingegangen werden. Die Planckfunktion für terrestrische Temperaturen (entsprechend etwa 290 K) hat ihr Maximum bei etwa 10 μm und ist zu kürzeren Wellenlängen hin bei etwa 3-4 μm bereits auf verschwindend kleine Werte abgefallen. Allerdings ist es in bestimmten Spektralbereichen im solaren Bereich notwendig *nicht-thermische* Emissionsprozesse zu berücksichtigen. Durch (photo)chemische Reaktionen oder Absorption solarer Strahlung können Moleküle in relativ langlebigen metastabilen Zuständen gebildet werden, deren Besetzung nicht einer Boltzmann-Verteilung entspricht.³ Diese Überschussenergie kann dann u.a. durch Strahlungsprozesse wieder abgegeben werden. Ein Beispiel sind die bereits erwähnten NO- γ -Banden

¹„Streuung“ am Erdboden wird in dieser Arbeit einer verbreiteten Konvention folgend mit Reflektion bezeichnet.

²Streuung an großen Teilchen, wie Regentropfen, spielt aber auch im Mikrowellenbereich eine Rolle.

³Die Einstellung des thermischen Gleichgewicht erfordert, dass die mittlere Zeit zwischen den Stößen mit anderen Molekülen klein ist im Verhältnis zur Lebensdauer der angeregten Zustände. Intensiver Energieaustausch durch Stöße bewirkt gerade die Einstellung des thermischen Gleichgewichts bei externer Energiezufuhr (Strahlung), welche dieses Gleichgewicht stören kann. Dieses Gleichgewicht kann sich insbesondere in den höheren Luftschichten aufgrund des geringen Drucks und der damit verbundenen großen mittleren freien Weglänge oft nicht einstellen.

(*airglow*) Emissionen bei Wellenlängen um 290 nm und die $O_2(^1\Delta_g)$ Emissionen um 1265 nm.

4.2 Das Strahlungstransportmodell *GOMETRAN*

In diesem Abschnitt soll ein Überblick über das für diese Arbeit relevante Strahlungstransportmodell *GOMETRAN* gegeben werden (*Rozanov et al. 1997* [112]). Hierbei soll gleichzeitig auf die wichtigsten Prozesse und Parameter eingegangen werden, die für den Strahlungstransport in der Erdatmosphäre - insbesondere im Spektralbereich der solaren Einstrahlung - von Bedeutung sind.

GOMETRAN berechnet numerische Lösungen der Strahlungstransportgleichung mittels der Methode der Finiten Differenzen (*finite difference method*) (*Barkstrom 1976* [4]). Im Rahmen dieser Methode ist es gelungen, die für viele Inversionsverfahren benötigten Gewichtsfunktionen, d.h. die Ableitungen der Strahlung z.B. nach den Spurengaskonzentrationen in den verschiedenen Höhenschichten, quasi-analytisch zu bestimmen (*Rozanov et al. 1998* [113]). Hierauf wird in Abschnitt 4.4 noch näher eingegangen werden. Hierdurch kann auf die üblicherweise verwendeten - extrem rechenzeitaufwendigen - numerischen Störungsmethoden verzichtet werden.

Ein zentraler Teil dieser Arbeit ist die Erweiterung von *GOMETRAN* bzgl. der Berücksichtigung sogenannter Linienabsorber. Hierauf wird ausführlich im zweiten Teil dieser Arbeit eingegangen werden. Während *GOMETRAN* viele Anforderungen bzgl. der Inversion der *GOME*-Daten abdeckt (bis auf die Berücksichtigung der Linienabsorber H_2O und O_2), soll das erweiterte *GOMETRAN*, *SCIATRAN* genannt, idealerweise allen Anforderungen - insbesondere bzgl. des erweiterten Spektralbereichs - der Auswertung der *SCIAMACHY*-Messungen gerecht werden.

GOMETRAN berechnet numerisch Lösungen der monochromatischen skalaren⁴ Integro-Differential-Strahlungstransportgleichung für eine vertikal inhomogene Atmosphäre in planparalleler Geometrie⁵:

$$\mu \frac{dI(z, \mu, \phi)}{dz} = -\epsilon(z)I(z, \mu, \phi) + \frac{\beta(z)}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi' \int_{-1}^1 d\mu' p(z, \mu, \mu', \phi, \phi') I(z, \mu', \phi'). \quad (4.1)$$

⁴Skalar bedeutet hier ohne Berücksichtigung der Polarisierung. Näheres hierzu kann Abschnitt 4.5 entnommen werden. Die Strahlungstransportgleichung, welche Polarisierung berücksichtigt, wird *vektorielle* Strahlungstransportgleichung genannt.

⁵Diese Gleichung wird in Abschnitt 4.3 noch näher diskutiert werden.

Hierbei bezeichnet I das Strahlungsfeld (die sonnen-normierte spektrale Radianz, in dieser Arbeit auch als Intensität bezeichnet). Die Radianz ist eine Funktion der räumlichen Position sowie der Richtung, in der sich die Strahlung ausbreitet. In planparalleler Geometrie und bei horizontaler Homogenität ist die räumliche Position eindeutig durch die Höhe über der Erdoberfläche z charakterisiert. Die Ausbreitungsrichtung wird durch den Kosinus des Zenit- oder Polarwinkels beschrieben, hier mit μ bezeichnet, sowie durch ϕ , den relativen Azimutwinkel bzgl. der Sonnenrichtung ($\phi = 0$ entspricht der Ausbreitungsrichtung der ungestreuten solaren Photonen). ε ist der Volumen-Extinktionskoeffizient, welcher wiederum die Summe des Volumen-Absorptionskoeffizienten und des Volumen-Streukoeffizienten β ist. All diese Koeffizienten haben die Dimension Länge⁻¹, üblicherweise km⁻¹. $p(z, \mu, \mu', \phi, \phi')$ ist die gesamte Streu-Phasenfunktion, eine gewichtete Summe der Rayleigh-, Aerosol- und Wolken-Phasenfunktionen, normiert auf 4π . Sie beschreibt die Winkelverteilung der gestreuten Strahlung, genauer gesagt, welcher Anteil der ursprünglich in Richtung (μ', ϕ') laufenden Strahlung in Richtung (μ, ϕ) gestreut wird. Die Einheit der Phasenfunktion ist sr⁻¹.

Die Randbedingungen sind bestimmt durch die am Oberrand der Atmosphäre eindringende solare Strahlung sowie durch die am Unterrand der Atmosphäre stattfindenden Reflektions- und Absorptionsprozesse.

4.2.1 Molekulare Absorption

Ein Überblick über alle im *UV-NIR* Spektralbereich relevanten absorbierenden Gase wurde bereits in den Kapiteln 2 und 3 gegeben. In diesem Abschnitt wird kurz auf die für den Strahlungstransport relevanten Begriffe Absorptionsquerschnitt, Absorptionskoeffizient und optische Weglänge oder auch optische Dicke eingegangen, sowie auf das Beer-Lambertsche Gesetz.

Die die Absorption von Molekülen charakterisierende Größe ist der Absorptionsquerschnitt, in dieser Arbeit mit σ^A bezeichnet, oder auch mit k , falls speziell der Absorptionsquerschnitt eines Linienabsorbers gemeint ist. Die physikalische Dimension von σ^A und k ist Fläche/Molekül, in dieser Arbeit nahezu ausschließlich cm²/Molekül. Die Absorptionsquerschnitte sind im Allgemeinen temperatur- und druckabhängig und zeigen charakteristische spektrale Signaturen, die eine eindeutige spektroskopische Identifizierung der absorbierenden Moleküle gestatten. Im sichtbaren bis nahinfraroten Spektralbereich liegen meist Vibrations-Rotations-Übergänge höherer Ordnung (*overtone*, *combination*) vor, im *UV*-sichtbaren Spektralbereich meist Absorptionsspektren aufgrund der Änderungen des elektronischen Zustands. Bei Molekülen, bei denen sich die einzelnen Linien (Übergänge) relativ gut auflösen lassen, werden die entsprechenden Linienparameter, wie die Linienintensität⁶ und die Halbwertsbreite, durch Anpassung von Molekülmodell-Parametern an spektroskopische (Labor-) Messungen bestimmt. Mittels dieser

⁶Die Linienintensitäten entsprechen dem über eine Linie spektral integrierten Absorptionsko-

spektroskopischen Linienparameter ist es dann möglich, Absorptionsquerschnitte für (nahezu) beliebige Drücke und Temperaturen zu berechnen. Liegen die Linien allerdings zu dicht (z.B. bei elektronischen Übergängen komplizierter Moleküle), bilden sie also nahezu ein Kontinuum, ist dieses Verfahren nicht möglich. In diesem Fall werden üblicherweise die Absorptionsquerschnitte - idealerweise für mehrere Druck-Temperatur-Kombinationen - direkt im Labor bestimmt. Diese Gase werden in dieser Arbeit zwecks Abgrenzung zu den Linienabsorbern mit Kontinuumabsorber bezeichnet. Im Vergleich zur Auflösung von *SCIAMACHY* zeigen diese Gase - in dem hier betrachteten Wellenlängenintervall - nur eine relativ schwache Wellenlängenabhängigkeit.

Das Produkt aus Absorptionsquerschnitt σ^A (oder k) und Konzentration ρ eines gegebenen Moleküls wird als Absorptionskoeffizient κ bezeichnet. Er hat die Dimension Länge^{-1} . Integration des Absorptionskoeffizienten entlang des Lichtweges ergibt die dimensionslose optische Dicke τ bzgl. des Absorbers und bzgl. des gewählten Integrationsweges. Nach dem (monochromatischen) Beer-Lambertschen Gesetz nimmt die Lichtintensität entlang eines Lichtweges mit zunehmender optischer Dicke exponentiell ab (weitere Absorber sowie Streuung und Reflektion am Erdboden sind in der folgenden Gleichung vernachlässigt):

$$I_\lambda(l) = I_{0\lambda} \exp(-\tau_\lambda(l)) = I_{0\lambda} \exp\left(-\int_{l'=0}^l k_\lambda(l') \rho(l') dl'\right). \quad (4.2)$$

4.2.2 Rayleigh- und Raman-Streuung

Die Streuung elektromagnetischer Strahlung an Teilchen, deren Lineardimension sehr viel kleiner als die eingestrahlte Wellenlänge ist, wird als *Rayleigh-Streuung* bezeichnet⁷. In dieser Arbeit bezieht sich Rayleigh-Streuung auf die Streuung der solaren Strahlung an Luftmolekülen. Der *Rayleigh-Streuquerschnitt* σ_R^S ist gegeben durch (*Chandrasekhar 1960 [23]*⁸, *Goody und Yung 1989 [43]*):

$$\sigma_R^S = \frac{32\pi^3(m-1)^2}{3N^2\lambda^4} F_K. \quad (4.3)$$

Hierbei ist λ die Wellenlänge der betrachteten Strahlung, N die Anzahldichte-Konzentration der Luftmoleküle (Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit) und m der (reelle, wellenlängenabhängige) Brechungsindex von Luft. N und m beziehen sich in dieser Formel auf Standard-Druck und -Temperatur. Die in dieser

effizienten. Quantenmechanisch betrachtet ergibt sich die Intensität aus dem Betragsquadrat des Matrixelementes des den Übergang bestimmenden (Dipol-) Operators bzgl. der beiden Zustände, auf welche sich der Übergang bezieht, sowie aus dem die Besetzung des unteren Zustands beschreibenden Boltzmannfaktors (siehe z.B. *Goody und Yung 1989 [43]*).

⁷Die Darstellung wurde teilweise an *Hoogen 1998 [54]* angelehnt.

⁸Aus $(m-1) \ll 1$ folgt $(m^2-1)^2 \approx 4(m-1)^2$.

Arbeit verwendeten (höhenunabhängigen) Rayleigh-Streuquerschnitte beziehen sich auf die von *Bates 1984* [5] angegebenen tabellierten Werte (für $F_K = 1$). Diese Werte können mittels einer von *Chance und Spurr 1997* [22] angegebenen Formel analytisch als Funktion der Wellenlänge beschrieben werden. Diese Parametrisierung wird in *SCIATRAN* verwendet.

Der *King-Korrekturfaktor* F_K lässt sich schreiben als

$$F_K = \frac{6 + 3\delta}{6 - 7\delta}, \quad (4.4)$$

wobei der *Depolarisationsfaktor* δ ein Maß für die Anisotropie der Streuer ist. Er entspricht dem Verhältnis der Intensität der einfach gestreuten Strahlung parallel zur Streuebene (definiert durch Einfallrichtung und Streurichtung) zur Intensität senkrecht zur Streuebene bei einem Streuwinkel von 90° . Für isotrope Streuer ist $\delta = 0$ und damit $F_K = 1$. In der Literatur werden für den Depolarisationsfaktor von Luft Werte zwischen 0,0279 und 0,0350 angegeben (*Young 1981* [146]). Im Rahmen dieser Arbeit wurden die wellenlängenabhängigen Werte von *Bates 1984* [5] verwendet. Der *Rayleigh-Streukoeffizient* ergibt sich aus der Multiplikation von σ_R^S mit der Luftdichte $N(p, T)$, hier berechnet nach dem Gesetz für ideale Gase. Die auf 4π normierte *Rayleigh-Phasenfunktion* als Funktion des Streuwinkels Θ ist gegeben durch

$$p_R(\Theta) = \frac{3}{2} \frac{(1 + \delta) + (1 - \delta) \cos^2 \Theta}{2 + \delta}. \quad (4.5)$$

Dieser Ausdruck geht für $\delta = 0$ in die Phasenfunktion eines idealen Dipols über.

Der größte Teil der gestreuten solaren Strahlung wird elastisch gestreut. Einige Prozent der eingestrahnten Strahlung werden jedoch auch inelastisch gestreut, d.h. das gestreute Photon hat eine andere Wellenlänge als das eingestrahlte Photon. Der mit Abstand wichtigste inelastische Streuprozess ist die *Rotations-Raman-Streuung* (RRS) (siehe hierzu *Vountas et al. 1998* [137], *Vountas 1998* [136] und dortige Referenzen). Wieviel Energie dabei auf die einzelnen Raman-Linien entfällt, lässt sich aus den quantenmechanischen Parametern von O_2 und N_2 ableiten (*Chance und Spurr 1997* [22]). Die inelastische Streuung solarer Strahlung hat zur Folge, dass die solaren Fraunhofer-Linien im direkten Sonnenlicht tiefer sind als in der gestreuten Sonnenstrahlung. Für diese „Auffüllung“ der solaren Fraunhofer-Linien, die erstmals von *Shefov 1959* [117] sowie von *Grainger und Ring 1962* [46] beschrieben wurde, hat sich der Name *Ring-Effekt* eingebürgert. Am *IFE/IUP* wurde eine Version von *GOMETRAN* entwickelt, welche RRS berücksichtigt (*Vountas et al. 1998* [137]).⁹ Die entsprechenden Strahlungstransportrechnungen sind allerdings extrem rechenzeitintensiv, was die „on-line“ Verwendung für die Datenauswertung ausschließt. Statt dessen wird meist auf

⁹Implementiert in *SCIATRAN* ab Version 1.1.

tabellierte sogenannte *Ring-Spektren* RS zurückgegriffen, die wie folgt definiert sind (siehe auch Abschnitt 5.2.1 sowie Abschnitt 12.2):

$$RS = \ln \frac{R_{+rrs}}{R_{-rrs}}. \quad (4.6)$$

Hier bezeichnet R_{+rrs} bzw. R_{-rrs} am Oberrand der Atmosphäre in Zenitrichtung gehende Erdradianzen, berechnet mit bzw. ohne Berücksichtigung von RRS . Diese Ring-Spektren hängen vom Sonnenzenitwinkel, von der Beobachtungsgeometrie, von der Zusammensetzung der Atmosphäre sowie von der Albedo ab.

4.2.3 Aerosole

Als Aerosolpartikel bezeichnet man feste und flüssige Schwebeteilchen in der Luft mit typischen Radien zwischen $0,01 \mu\text{m}$ und $10 \mu\text{m}$. Sie beeinflussen den Strahlungstransport im solaren Spektralbereich vor allem durch Streuung, während Absorption eine relativ geringe Rolle spielt (Ausnahme: Rußteilchen oder mineralische Aerosole, z.B. Wüstenstaub). Der *Aerosol-Streukoeffizient* β_A und der *Aerosol-Absorptionskoeffizient* κ_A sind gegeben durch:

$$\beta_A(z) = \sigma_A^S(z) \rho_A(z) \quad (4.7)$$

$$\kappa_A(z) = \sigma_A^A(z) \rho_A(z), \quad (4.8)$$

Dabei sind σ_A^S und σ_A^A die Aerosol-Streu- und Absorptionsquerschnitte und ρ_A die Aerosolteilchenzahldichte. Im Gegensatz zum Rayleigh-Streuquerschnitt und zur Rayleigh-Phasenfunktion, die sich mit den Gleichungen (4.3) und (4.5) sehr einfach berechnen lassen, sind die entsprechenden Größen für Aerosole komplizierte, nicht mehr analytisch darstellbare Funktionen der Wellenlänge und der mikrophysikalischen Teilcheneigenschaften (Brechungsindex, Größenspektrum der Teilchen, Teilchenform). Letztere sind sehr vielfältig und die Teilchenzahldichteverteilungen sind räumlich und zeitlich sehr variabel. All dies erschwert eine modellhafte Beschreibung. Grob gesprochen zeigt die Aerosolextinktion eine Wellenlängenabhängigkeit von $\lambda^{-1,5}$ bis $\lambda^{-0,5}$. Miestreuung zeichnet sich durch einen - mit zunehmender Teilchengröße größer werdenden - Anteil der Streuung in der Vorwärtsrichtung aus.¹⁰ Im Grenzfall sehr kleiner Teilchen geht die Mie-Streutheorie in die Rayleigh-Streutheorie über.

Für die Klasse der homogenen, sphärischen Teilchen lassen sich die optischen Parameter aus der *Mie-Theorie* ableiten. Am *IUP* wurde hierfür das Programm

¹⁰Genauer gesagt ist hierfür das Verhältnis von Teilchenradius bzw. -umfang zur Wellenlänge entscheidend, der sogenannte Größenparameter x ($:= 2\pi r/\lambda$). Für Größenparameter kleiner Eins steigt der Aerosolextinktionsquerschnitt als Funktion des Größenparameters monoton an, bis er einen Maximalwert erreicht; hier sind der Radius r des Teilchens und die Lichtwellenlänge annähernd gleich groß. Nimmt der Größenparameter weiter zu, so oszilliert der Aerosolextinktionsquerschnitt mit abnehmender Amplitude um das Doppelte des geometrischen Teilchenquerschnitts. Dies ist auch der Grenzwert für sehr große Teilchen.

IUPMIE entwickelt, welches auf dem Mie-Code von *Wiscombe 1979* [141] aufbaut und in *Hoogen 1995* [53] dokumentiert ist. Mit diesem Programm wurden entsprechend den Empfehlungen der *WMO (WMO 1983 [143])* Streu- und Absorptionsquerschnitte sowie Phasenfunktionen für eine Vielzahl sogenannter *Aerosolkomponenten* (z.B. Ruß, Seesalzpartikel etc.) berechnet. Diese können in *GOMETRAN* zu beliebigen *Aerosoltypen* zusammengemischt werden. Auch die Vertikalverteilung der Teilchenzahldichte kann frei vorgegeben werden. Zusätzlich zu dieser Aerosolparametrisierung, die im Detail in *Hoogen 1995* [52] beschrieben ist, ist in *GOMETRAN* das *LOWTRAN/MODTRAN* Aerosolmodell implementiert (*Kneizys et al. 1996 [74]*, siehe auch Anhang A).

Beide Aerosol-Parametrisierungen wurden auf den gesamten Spektralbereich von *SCIAMACHY* erweitert und sind in *SCIATRAN* implementiert (*Kauss 1998 [65]*). In dieser Arbeit wurde überwiegend ein Standard-Aerosol-Szenario verwendet, welches in Anhang A beschrieben ist.

4.2.4 Wolken

Bereits die Alltagserfahrung zeigt, dass Wolken einen großen Einfluss auf den atmosphärischen Strahlungstransport haben. Für *GOMETRAN* wurden zwei Parametrisierungen für troposphärische Wasserwolken entwickelt (*Kurosui 1997 [79, 80]*):¹¹

1. Wolken als Lagen:

Wolken werden als planparallele, homogene Schichten endlicher vertikaler Ausdehnung in die Atmosphäre eingefügt. Die Wolkenober- und -untergrenzen sind dabei frei wählbar. Es stehen verschiedene Wolkentypen zur Verfügung, die durch ihre Tropfengrößenspektren definiert sind. Der Strahlungstransport innerhalb der Wolke wird unter Berücksichtigung der Mehrfachstreuung exakt berechnet. Aufgrund der häufig hohen optischen Dicke von Wolken und ihrer stark asymmetrischen Phasenfunktionen ist dazu allerdings eine sehr feine Höhen- und Winkeldiskretisierung erforderlich (siehe Abschnitt 4.3.8), welches einen hohen Rechenaufwand zur Folge hat.

2. Wolken als reflektierende Oberflächen:

Ist man nicht am Strahlungsfeld innerhalb und unterhalb der Wolke sondern nur an ihrem Reflexionsverhalten interessiert, so kann man die Wolke als bidirektional reflektierende Oberfläche behandeln. Das für den jeweiligen Wolkentyp charakteristische Reflexionsmuster wird dabei durch Reflexionsfunktionen beschrieben, die von den Zenitwinkeln des einfallenden und des reflektierten Strahls sowie dem relativen Azimutwinkel beider

¹¹Die Darstellung wurde an *Hoogen 1998 [54]* angelehnt.

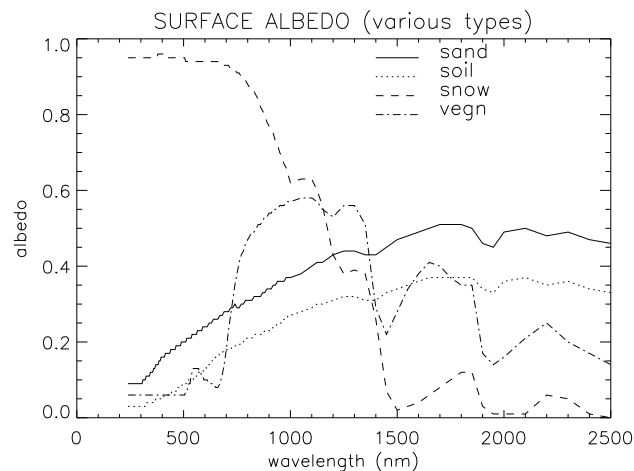


Abbildung 4.1: Spektrale Albeden verschiedener Landoberflächen. (Abbildung: R. J. D. Spurr, SAO, Boston, MA, USA).

Strahlen abhängen. Diese Parametrisierung ist nicht auf Wolken unendlicher optischer Dicke beschränkt, sondern kann bei Verwendung geeigneter Korrekturterme auch auf Wolken endlicher optischer Dicke $\tau > 9$ angewendet werden.

Auch diese Datenbanken wurden auf den gesamten Spektralbereich von SCIA-MACHY erweitert (T. Kurosu, persönliche Mitteilung).

4.2.5 Erdoberfläche

GOMETRAN erlaubt die Beschreibung des Erdbodens als bidirektional reflektierende Oberfläche. Allerdings gibt es nur für eine sehr begrenzte Anzahl von Oberflächentypen Messungen der bidirektionalen Albedo. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher angenommen, dass die Erdoberfläche gemäß dem Lambertschen Kosinusgesetz reflektiert (die gestreute Strahlung ist also isotrop), wobei die Wellenlängenabhängigkeit der Albedo berücksichtigt werden kann. Der Spektralverlauf der Albedo typischer Landoberflächen sowie der des Ozeans sind in den Abbildungen 4.1 und 4.2 dargestellt. Die Spektren für die Landoberflächen basieren auf einer Zusammenstellung von R. Guzzi, IMGA, Modena, Italien (siehe Guzzi *et al.* 1998 [48] und dortige Referenzen). Die Ozean-Albeden wurden von R. Guzzi berechnet (Guzzi *et al.* 1996 [47]).

4.3 Die Methode der Finiten Differenzen

In diesem Kapitel wird detailliert die Methode der Finiten Differenzen (*finite difference method*) zur Lösung der Strahlungstransportgleichung (STG) beschrieben.

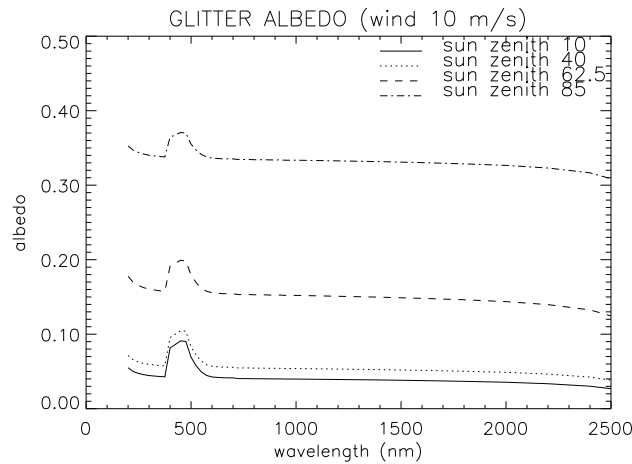


Abbildung 4.2: Ozean-Albedo für verschiedene Sonnenzenitwinkel berechnet unter Berücksichtigung der Oberflächenrauigkeit (Wellen) für eine Windgeschwindigkeit von 10 m/s. (Abbildung: R. J. D. Spurr, SAO, Boston, MA, USA).

Dabei wird, ausgehend von der allgemeinen STG, diejenige Matrixgleichung hergeleitet, welche letztendlich von *GOMETRAN* initialisiert und invertiert¹² wird. In der Literatur wird das konkrete Vorgehen meist nur skizziert (*Barkstrom 1976* [4], *Lenoble 1985* [83], *Rozanov et al. 1997* [112]). Ein detailliertes Verständnis dieser Methode ist jedoch für viele Belange unverzichtbar. Dieses Verständnis soll durch dieses Kapitel erleichtert werden. Hierbei wird insbesondere auch darauf eingegangen, an welchen Stellen bei der Herleitung der Matrixgleichung welche Annahmen beziehungsweise Näherungen gemacht werden.

In sehr allgemeiner Form kann die STG folgendermaßen geschrieben werden (*Goody und Yung 1989* [43], *Lenoble 1985* [83], *Sobolev 1975* [121]):

$$\frac{dI}{ds} = \varepsilon(S - I) \quad (4.9)$$

In dieser Gleichung bezeichnet ds den Abstand zweier infinitesimal benachbarter Orte im physikalischen Raum, hier in der Atmosphäre. dI ist die Änderung der Strahlung I zwischen diesen Orten, wobei die Richtung der Strahlungsausbreitung auch durch die beiden Orte definiert wird. ε ist der Extinktions-Koeffizient. S ist die sogenannte Quellfunktion, welche die Prozesse beschreibt, die für eine Zunahme (Gewinn) der Strahlung sorgen. Dies kann z.B. die Planck-Funktion im Fall der thermischen Emission sein oder bei Berücksichtigung von Streuung die Vielfachstreu-Quellfunktion, welche allerdings ihrerseits von I abhängt. Sie beschreibt den Photonenanteil, welche zwischen den Punkten in die betrachtete Ausbreitungsrichtung gestreut wird. Im Allgemeinen ist S die Summe beider Terme. Für diese Arbeit ist die Vielfachstreu-Quellfunktion die relevante Quellfunktion.

¹²Hierbei wird die Matrix nicht explizit invertiert. Die Matrixgleichung wird mittels LU-Zerlegung gelöst (siehe *Press et al. 1992* [98]).

Diese Gleichung beschreibt also Verluste von Photonen entlang der Ausbreitungsrichtung („echte“ Verluste durch Absorption sowie Verluste durch Streuung aus dem Strahl) aber auch den Zugewinn von Photonen (durch lokale Quellen aber auch durch Streuung in den Strahl) bzgl. einer infinitesimalen, beliebig orientierten Wegstrecke.

4.3.1 Die STG in planparalleler Geometrie

Der Ausdruck planparallele Geometrie im Titel dieses Abschnitts bezieht sich auf eine Atmosphäre, welche aus (idealerweise infinitesimalen) homogenen planparallelen Schichten aufgebaut ist. Die Krümmung der Atmosphäre sowie horizontale Inhomogenitäten werden vernachlässigt. Diese Approximation ist eine brauchbare Näherung, falls der Sonnenzenitwinkel nicht zu groß wird (bis etwa 60°) und nur die Strahlung am Oberrand der Atmosphäre von Interesse ist, welche diese in nahezu vertikaler Richtung verlässt (gültig bis etwa 30° um die Zenitrichtung).

Mittels der sogenannten „pseudo sphärischen Approximation“ (siehe z.B. *Caudill et al. 1997* [21], *Eichmann 1995* [34] und *Rozanov et al. 1999* [111]), bei der die Anzahl der solaren Photonen bis zum ersten Streueignis in sphärischer Geometrie berechnet wird (ev. unter Einbeziehung der Brechung), die Vielfachstreuung dann aber in der planparallelen Atmosphäre stattfindet, kann der Bereich gültiger Sonnenzenitwinkel (SZW) bis etwa 92° ausgedehnt werden. Dieser pseudo-sphärische Ansatz unter Berücksichtigung der Brechung ist in *GOME-TRAN* implementiert.

Die STG in planparalleler Geometrie lautet folgendermaßen (*Goody und Yung 1989* [43], *Lenoble 1985* [83]):

$$\begin{aligned} \mu \frac{dI(z, \mu, \phi)}{dz} = & - \varepsilon(z) I(z, \mu, \phi) \\ & + \frac{\beta(z)}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi' \int_{-1}^1 p(z, \mu, \mu', \phi, \phi') I(z, \mu', \phi') d\mu'. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Der Doppelintegral-Term auf der rechten Seite der Gleichung entspricht der Vielfachstreu-Quellfunktion. ε ist der Volumen-Extinktionskoeffizient, die Summe aus Volumen-Streukoeffizient β und Volumen-Absorptionskoeffizient κ . κ ist folgendermaßen definiert:

$$\kappa(z) = \sigma_M^A n_M(z) + \sum_{i=1}^K \sigma_i^A n_i(z). \quad (4.11)$$

Hierbei ist σ_M^A der Aerosol- oder Wolkenteilchen Absorptionsquerschnitt in der Einheit $\text{cm}^2/\text{Teilchen}$, n_M ist die Konzentration der Teilchen in $\text{Teilchen}/(\text{cm}^2 \text{ km})$, σ_i^A ist der Absorptionsquerschnitt des i -ten Spurengases in $\text{cm}^2/\text{Molekül}$, n_i ist die

Konzentration des i -ten Spurengases ebenfalls in Moleküle/(cm² km), und K ist die Anzahl der Spurengase.

Der gesamte Volumen-Streukoeffizient $\beta(z)$ ist definiert als

$$\beta(z) = \sigma_M^S n_M(z) + \sigma_R^S n_R(z), \quad (4.12)$$

wobei σ_M^S der Aerosol- oder Wolkenteilchen Streuquerschnitt ist. σ_R^S ist der Rayleigh-Streuquerschnitt der Luftmoleküle und n_R ist die Luftdichte.

Die gesamte Streuphasenfunktion ist eine gewichtete Summe der Phasenfunktionen für Molekularstreuung, p_R , und Teilchenstreuung (an Aerosolen und Wolken), p_M :

$$p(z, \mu, \mu', \phi, \phi') = \frac{\sigma_R^S n_R(z)}{\beta(z)} p_R(z, \mu, \mu', \phi, \phi') + \frac{\sigma_M^S n_M(z)}{\beta(z)} p_M(z, \mu, \mu', \phi, \phi'). \quad (4.13)$$

Die Phasenfunktionen sind auf 4π normiert:

$$\int_0^{2\pi} d\phi' \int_{-1}^1 p(z, \mu, \mu', \phi, \phi') d\mu' = 4\pi. \quad (4.14)$$

4.3.2 Randbedingungen

Im Folgenden soll entsprechend einer verbreiteten Konvention $\mu = \cos \varphi$ auf positive Werte beschränkt werden, also auf das Intervall $[0,1]$, und somit φ auf das Intervall $[0^\circ, 90^\circ]$. Nach unten gerichtete Strahlung wird dann durch $I(-\mu)$ oder durch den Superskript „-“ bei der Radianz, also $I^-(\mu)$, bezeichnet. Nach oben gehende Strahlung wird dementsprechend mit $I^+(\mu)$ bezeichnet.

Am Oberrand der Atmosphäre z_0 ist die nach unten gerichtete Radianz I^- durch die solare Einstrahlung bestimmt:

$$I^-(z_0, \mu, \phi) := I(z_0, -\mu, \phi) = \pi F \delta(\mu - \mu_0) \delta(\phi - \phi_0). \quad (4.15)$$

Hierbei ist $I^-(z_0, \mu, \phi)$ die Radianz in Richtung $-\mu$ und ϕ am Oberrand der Atmosphäre. μ_0 und ϕ_0 definieren die Sonnenrichtung. Hierbei ist anzumerken, dass der relative Azimutwinkel ϕ im Intervall $[0^\circ, 360^\circ]$ liegt und $\phi = 0^\circ$ die Richtung der ungestreuten solaren Strahlung bezeichnet (der Beobachter, der dieses Licht detektiert, blickt somit in Richtung der Sonne). $\phi = 180^\circ$ entspricht daher der Sonnenrichtung.

πF ist der (spektrale) solare Fluss oder die (spektrale) solare Irradianz, also die Energie, die eine am Oberrand der Atmosphäre in Sonnenrichtung orientierte Einheitsfläche (Normalenvektor in Sonnenrichtung) pro Zeit- und Spektraleinheit (Bandbreite) passiert. Die hier verwendete Einheit ist überwiegend Photonen/(s nm cm²).

Die in dieser Arbeit überwiegend verwendete Größe „Intensität“ (oder sonnen-normierte Radianz) ist definiert durch $F = 1$, also durch einen solaren Fluss von π . Die Intensität bei Nadir-Beobachtung bei einem Sonnenzenitwinkel von 0° und einer Lambertschen Erdoberfläche mit Albedo A hat bei zu vernachlässigendem Atmosphäreneinfluss gerade den numerischen Wert der Albedo. Bei beliebigem Sonnenzenitwinkel ($< 90^\circ$) ist dieser Wert dann $A\mu_0$. Bei nicht zu vernachlässigendem Atmosphäreneinfluss ist die Intensität entweder kleiner oder größer als dieser Wert, je nachdem ob die Absorption oder die Streuung überwiegt. Die Radianz in physikalischen Einheiten erhält man aus der Intensität durch Division durch π und Multiplikation mit der solaren Irradianz in physikalischen Einheiten (z.B. in Photonen/(s nm cm²)).

Die Randbedingung am Unterrand der Atmosphäre $z = 0$ ist im Fall einer Lambertschen Oberfläche mit Albedo A gegeben durch (die allgemeinere winkelabhängige Reflektionsfunktion wird hier zur Vereinfachung der Notation nicht eingeführt, ist aber im Programm implementiert):

$$I^+(0, \mu, \phi) := I(0, +\mu, \phi) = \frac{A}{\pi} \int_0^{2\pi} d\phi' \int_0^1 I^-(0, \mu', \phi') \mu' d\mu'. \quad (4.16)$$

Diese Gleichung setzt die am Unterrand der Atmosphäre nach oben gehende Strahlung I^+ über die Bodenreflektion in Beziehung zur nach unten gehenden Strahlung I^- .

4.3.3 Aufspaltung in direkte und diffuse Strahlung

Der erste Schritt zur Lösung der Strahlungstransportgleichung (4.10) mit Randbedingungen (4.15) und (4.16) besteht in der Aufspaltung des Strahlungsfeldes in zwei Komponenten: (i) in Strahlung, die nicht in der Atmosphäre gestreut wird (welche aber ev. am Boden reflektiert wurde), die sogenannte *direkte* Strahlung I_{dir} , und (ii) in Strahlung, die mindestens einmal gestreut wurde, die sogenannte *diffuse* Strahlung I_{dif} :

$$I^\pm = I_{dir}^\pm + I_{dif}^\pm \quad (4.17)$$

Die nach unten gerichtete direkte Strahlung ist gegeben durch

$$I_{dir}^-(z, \mu_0, \phi) = I^-(z_0, \mu_0, \phi) e^{-\frac{\tau(z)}{\mu_0}}. \quad (4.18)$$

Die nach oben gerichtete direkte Strahlung ist gegeben durch

$$I_{dir}^+(z, \mu, \phi) = AF\mu_0 e^{-\frac{\tau_0}{\mu_0}} e^{-\frac{\tau_0 - \tau(z)}{\mu}}. \quad (4.19)$$

Hierbei ist

$$\tau(z) = \int_z^{z_0} \epsilon(z') dz' \quad (4.20)$$

die (dimensionslose) optische Tiefe (oder Dicke) bzgl. der Vertikalen und $\tau_0 := \tau(0)$ die gesamte optische Dicke der Atmosphäre. μ_0 ist der Kosinus des Sonnenzenitwinkels.

4.3.4 Die STG für das diffuse Strahlungsfeld

Die Aufspaltung von Gleichung (4.10) in zwei gekoppelte Gleichungen, eine für die nach oben gerichtete (I^+) und eine für die nach unten gerichtete Strahlung (I^-), führt auf die folgenden Gleichungen (zur Vereinfachung der Notation wurde auf die Höhenkoordinate z verzichtet):

$$\begin{aligned} \mu \frac{dI^+(\mu, \phi)}{dz} = & -\varepsilon I^+(\mu, \phi) \\ & + \frac{\beta}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi' \int_0^1 p(\mu, \mu', \phi, \phi') I^+(\mu', \phi') d\mu' \\ & + \frac{\beta}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi' \int_0^1 p(\mu, -\mu', \phi, \phi') I^-(\mu', \phi') d\mu' \end{aligned} \quad (4.21)$$

und

$$\begin{aligned} -\mu \frac{dI^-(\mu, \phi)}{dz} = & -\varepsilon I^-(\mu, \phi) \\ & + \frac{\beta}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi' \int_0^1 p(-\mu, \mu', \phi, \phi') I^+(\mu', \phi') d\mu' \\ & + \frac{\beta}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi' \int_0^1 p(-\mu, -\mu', \phi, \phi') I^-(\mu', \phi') d\mu'. \end{aligned} \quad (4.22)$$

Mittels Gleichung (4.17) und der Definition der direkten Strahlung, gegeben durch die Gleichungen (4.18) und (4.19), kann diese Gleichung in zwei gekoppelte Integro-Differential-Gleichungen für das diffuse Strahlungsfeld $I_{dif}^\pm$ transformiert

werden:

$$\begin{aligned}
 \mu \frac{dI_{dif}^+(\mu, \phi)}{dz} = & -\varepsilon I_{dif}^+(\mu, \phi) \\
 & + \frac{\beta}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi' \int_0^1 p(\mu, \mu', \phi, \phi') I_{dif}^+(\mu', \phi') d\mu' \\
 & + \frac{\beta}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi' \int_0^1 p(\mu, -\mu', \phi, \phi') I_{dif}^-(\mu', \phi') d\mu' \\
 & + \frac{\beta}{4\pi} A F \mu_0 e^{-\frac{\tau_0}{\mu_0}} \int_0^{2\pi} d\phi' \int_0^1 p(\mu, \mu', \phi, \phi') e^{-\frac{\tau_0 - \tau}{\mu'}} d\mu' \\
 & + \frac{\beta}{4} F e^{-\frac{\tau}{\mu_0}} p(\mu, -\mu_0, \phi, \phi_0)
 \end{aligned} \tag{4.23}$$

und

$$\begin{aligned}
 -\mu \frac{dI_{dif}^-(\mu, \phi)}{dz} = & -\varepsilon I_{dif}^-(\mu, \phi) \\
 & + \frac{\beta}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi' \int_0^1 p(-\mu, \mu', \phi, \phi') I_{dif}^+(\mu', \phi') d\mu' \\
 & + \frac{\beta}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi' \int_0^1 p(-\mu, -\mu', \phi, \phi') I_{dif}^-(\mu', \phi') d\mu' \\
 & + \frac{\beta}{4\pi} A F \mu_0 e^{-\frac{\tau_0}{\mu_0}} \int_0^{2\pi} d\phi' \int_0^1 p(-\mu, \mu', \phi, \phi') e^{-\frac{\tau_0 - \tau}{\mu'}} d\mu' \\
 & + \frac{\beta}{4} F e^{-\frac{\tau}{\mu_0}} p(-\mu, -\mu_0, \phi, \phi_0).
 \end{aligned} \tag{4.24}$$

Die beiden „neuen“ Terme auf der rechten Seite der Gleichungen (4.23) und (4.24), die Terme vier und fünf, beschreiben: (i) Photonen welche in der Atmosphäre zum ersten Mal in der Höhe z gestreut wurden, nachdem diese bereits am Boden reflektiert wurden (Term bzw. Zeile 4) und (ii) analog (i) aber ohne Bodenreflektion (Term 5).

4.3.5 Randbedingungen für die diffuse Strahlung

Mittels der Gleichungen (4.17) bis (4.19) können die Randbedingungen für das gesamte Strahlungsfeld, also die Gleichungen (4.15) und (4.16), in die entspre-

chenden Randbedingungen für die diffuse Komponente transformiert werden:

$$I_{dif}^-(z_0, \mu, \phi) = 0 \quad (4.25)$$

und

$$I_{dif}^+(0, \mu, \phi) = \frac{A}{\pi} \int_0^{2\pi} d\phi' \int_0^1 \mu' I_{dif}^-(0, \mu', \phi') d\mu'. \quad (4.26)$$

4.3.6 Separation der Azimut-Abhängigkeit

Die beiden gekoppelten Integro-Differential-Gleichungen (4.23) und (4.24) in den Koordinaten z , μ und ϕ können in ein äquivalentes System von $N + 1$ unabhängigen Gleichungen in den Koordinaten z und μ transformiert werden, indem die Strahlung, die Phasenfunktion und ggf. die Boden-Reflektionsfunktion in eine Fourier-Reihe entwickelt werden (zur Vereinfachung wird im Folgenden auf den Subskript *dif* verzichtet):

$$p(\mu, \mu', \phi, \phi') = p^{(0)}(\mu, \mu') + 2 \sum_{m=1}^N p^{(m)}(\mu, \mu') \cos(m(\phi - \phi')) \quad (4.27)$$

und

$$I(\mu, \phi) = I^{(0)}(\mu) + 2 \sum_{m=1}^N I^{(m)}(\mu) \cos(m(\phi - \phi_0)). \quad (4.28)$$

Referenzwinkel ϕ_0 bezeichnet die Ausbreitungsrichtung der ungestreuten solaren Strahlen (also entgegengesetzt zur Sonnenrichtung).

Die Entwicklungskoeffizienten der Phasenfunktion, also $p^{(0)}$ und $p^{(m)}$, können wie folgt berechnet werden:

Es wird angenommen, dass die Phasenfunktion nur eine Funktion des Kosinus des Streuwinkels Θ ist, die Streuung also Zylindersymmetrie hat. Dieses ist bei der Rayleigh-Streuung und bei kugelsymmetrischen Teilchen der Fall, aber im Allgemeinen nicht bei von der Kugelgestalt abweichenden Streuern. Allerdings handelt es sich in der Atmosphäre meist um eine Vielzahl von zufällig orientierten Streuern, was effektiv einer zylindersymmetrischen Streuung entspricht.

Die Phasenfunktion $p(\cos \Theta)$ kann in eine Legendre-Reihe entwickelt werden, bei der die Basisfunktionen die Legendre Polynome $P_l(\cos \Theta)$ sind:

$$p(\mu, \mu', \phi, \phi') = p(\cos \Theta) = \sum_{l=0}^N \beta_l P_l(\cos \Theta). \quad (4.29)$$

Die Entwicklungskoeffizienten β_l bezeichnen man als Phasenfunktions-Momente der Legendre-Entwicklung.

Mittels der Orthogonalitäts-Relation für Legendre Polynome

$$\int_{-1}^1 P_l(x) P_{l'}(x) dx = \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'}, \quad (4.30)$$

wobei $\delta_{ll'}$ das Kronecker-Symbol bezeichnet (also $\delta_{ll'} = 0$ wenn $l \neq l'$ und $\delta_{ll'} = 1$ wenn $l = l'$), können die Phasenfunktions-Momente β_l folgendermaßen berechnet werden:

$$\beta_l = \frac{2l+1}{2} \int_{-1}^1 p(\cos \Theta) P_l(\cos \Theta) d(\cos \Theta). \quad (4.31)$$

Hierbei gilt $\beta_0 = 1$, wegen der Normierung der Phasenfunktion $p(\cos \Theta)$ auf 4π .

Die Relation zwischen den Winkeln μ, μ', ϕ und ϕ' in der STG und dem Streuwinkel Θ ist:

$$\cos \Theta = \mu\mu' + \sqrt{1-\mu^2} \sqrt{1-\mu'^2} \cos(\phi - \phi'). \quad (4.32)$$

Die Legendre-Polynome $P_l(\cos \Theta)$ hängen folgendermaßen mit den assoziierten Legendre-Polynomen $P_l^m(\mu)$ zusammen:

$$P_l(\cos \Theta) = P_l^0(\mu) P_l^0(\mu') + 2 \sum_{m=1}^l \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(\mu) P_l^m(\mu') \cos(m(\phi - \phi')). \quad (4.33)$$

Mittels dieser Gleichungen kann man die folgende Gleichung erhalten:

$$\begin{aligned} p(\cos \Theta) &= p(\mu, \mu', \phi, \phi') \\ &= \sum_{m=0}^N (2 - \delta_{0m}) \left[\sum_{l=m}^N \beta_l \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(\mu) P_l^m(\mu') \right] \cos(m(\phi - \phi')). \end{aligned} \quad (4.34)$$

Die entsprechend Gleichung (4.27) benötigten Entwicklungskoeffizienten $p^{(m)}(\mu, \mu')$ der Entwicklung der Phasenfunktion in eine Fourier-Reihe sind daher gegeben durch

$$p^{(m)}(\mu, \mu') = \sum_{l=m}^N \beta_l \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(\mu) P_l^m(\mu'). \quad (4.35)$$

Indem man die Strahlung und die Phasenfunktion in den Gleichungen (4.23) und (4.24) durch die entsprechenden Fourier-Reihen (Gleichungen (4.27) und (4.28)) ersetzt, und indem man Gebrauch von der Orthogonalität der Kosinus-Funktionen macht, ergibt sich durch Koeffizienten-Vergleich der Koeffizienten der entsprechenden Kosinus-Funktionen ein unabhängiger Satz von Gleichungen für die Fou-

rier-Koeffizienten des diffusen Strahlungsfeldes:

$$\begin{aligned} \mu \frac{dI^{+m}(\mu)}{dz} = & -\varepsilon I^{+m}(\mu) + \frac{\beta}{2} \int_0^1 p^m(\mu, \mu') I^{+m}(\mu') d\mu' \\ & + \frac{\beta}{2} \int_0^1 p^m(\mu, -\mu') I^{-m}(\mu') d\mu' + \frac{\beta}{4} F e^{-\frac{\tau}{\mu_0}} p^m(\mu, -\mu_0) \\ & + \delta_{0m} \frac{\beta}{2} A F \mu_0 e^{-\frac{\tau_0}{\mu_0}} \int_0^1 p^m(\mu, +\mu') e^{-\frac{\tau_0 - \tau}{\mu'}} d\mu' \end{aligned} \quad (4.36)$$

und

$$\begin{aligned} \mu \frac{dI^{-m}(\mu)}{dz} = & -\varepsilon I^{-m}(\mu) + \frac{\beta}{2} \int_0^1 p^m(-\mu, \mu') I^{+m}(\mu') d\mu' \\ & + \frac{\beta}{2} \int_0^1 p^m(-\mu, -\mu') I^{-m}(\mu') d\mu' + \frac{\beta}{4} F e^{-\frac{\tau}{\mu_0}} p^m(-\mu, -\mu_0) \\ & + \delta_{0m} \frac{\beta}{2} A F \mu_0 e^{-\frac{\tau_0}{\mu_0}} \int_0^1 p^m(-\mu, +\mu') e^{-\frac{\tau_0 - \tau}{\mu'}} d\mu' \end{aligned} \quad (4.37)$$

für $m = 0, \dots, N$.

Hierbei wurde auch von der folgenden Relation Gebrauch gemacht:

$$\begin{aligned} & \int_0^{2\pi} d\phi' \int_{-1}^1 \left[p^0(\mu, \mu') + 2 \sum_{m=1}^N p^m(\mu, \mu') \cos(m(\phi - \phi')) \right] \\ & \cdot \left[I^0(\mu') + 2 \sum_{m=1}^N I^m(\mu') \cos(m(\phi' - \phi_0)) \right] d\mu' \\ = & 2\pi \int_{-1}^1 p^0(\mu, \mu') I^0(\mu') d\mu' \\ & + 4\pi \sum_{m=1}^N \int_{-1}^1 p^m(\mu, \mu') I^m(\mu') d\mu' \cos(m(\phi - \phi_0)). \end{aligned} \quad (4.38)$$

Die entsprechenden Randbedingungen sind:

$$I^{-m}(z_0, \mu) = 0 \quad \text{für} \quad m = 0, \dots, N \quad (4.39)$$

und

$$I^{+m}(0, \mu) = 2A \int_0^1 \mu' I^{-m}(0, \mu') d\mu' \quad \text{für} \quad m = 0 \quad (4.40)$$

bzw. für m ungleich Null ¹³

$$I^{+m}(0, \mu) = 0 \quad \text{für} \quad m = 1, \dots, N. \quad (4.41)$$

4.3.7 Transformation in J und H Funktionen

Die sogenannte symmetrische Summe $J^m(z, \mu)$ und die entsprechende anti-symmetrische Summe $H^m(z, \mu)$ sind folgendermaßen definiert:

$$J^m(z, \mu) := \frac{1}{2} (I^{+m}(z, \mu) + I^{-m}(z, \mu)) \quad (4.42)$$

und

$$H^m(z, \mu) := \frac{1}{2} (I^{+m}(z, \mu) - I^{-m}(z, \mu)). \quad (4.43)$$

Durch Addition und Subtraktion der Gleichungen (4.36) und (4.37) können die folgenden Gleichungen für J und H hergeleitet werden (zur Vereinfachung der Notation wird im Folgenden auf den Superskript m und die Variable z verzichtet):

$$\begin{aligned} \mu \frac{dH(\mu)}{dz} = & -\varepsilon J(\mu) + \frac{\beta}{2} \int_0^1 [p(\mu, \mu') + p(\mu, -\mu')] J(\mu') d\mu' \\ & + \frac{\beta}{4} F e^{-\frac{\tau}{\mu_0}} \frac{1}{2} [p(\mu, -\mu_0) + p(-\mu, -\mu_0)] \\ & + \delta_{0m} \frac{\beta}{2} A F \mu_0 e^{-\frac{\tau_0}{\mu_0}} \frac{1}{2} \int_0^1 [p(\mu, \mu') + p(\mu, -\mu')] e^{-\frac{\tau_0 - \tau}{\mu'}} d\mu' \end{aligned} \quad (4.44)$$

und

$$\begin{aligned} \mu \frac{dJ(\mu)}{dz} = & -\varepsilon H(\mu) + \frac{\beta}{2} \int_0^1 [p(\mu, \mu') - p(\mu, -\mu')] H(\mu') d\mu' \\ & + \frac{\beta}{4} F e^{-\frac{\tau}{\mu_0}} \frac{1}{2} [p(\mu, -\mu_0) - p(-\mu, -\mu_0)] \\ & + \delta_{0m} \frac{\beta}{2} A F \mu_0 e^{-\frac{\tau_0}{\mu_0}} \frac{1}{2} \int_0^1 [p(\mu, \mu') - p(\mu, -\mu')] e^{-\frac{\tau_0 - \tau}{\mu'}} d\mu'. \end{aligned} \quad (4.45)$$

Hierbei wurde auch von den folgenden Symmetrie-Eigenschaften von $p(\mu, \mu')$ Gebrauch gemacht:

$$p(\mu, \mu') = p(-\mu, -\mu') \quad (4.46)$$

¹³Nur bei Lambertscher Albedo, sonst wie für $m = 0$; dann muss allerdings die Albedo A durch die entsprechende Reflektionsfunktion ersetzt werden.

und

$$p(\mu, -\mu') = p(-\mu, \mu'). \quad (4.47)$$

Mittels der Definition der entsprechenden Summen- und Differenzen-Phasenfunktionen

$$p^+(\mu, \mu') := p(\mu, \mu') + p(\mu, -\mu') \quad (4.48)$$

und

$$p^-(\mu, \mu') := p(\mu, \mu') - p(\mu, -\mu') \quad (4.49)$$

können die Gleichungen (4.44) und (4.45) vereinfacht werden zu:

$$\begin{aligned} \mu \frac{dH(\mu)}{dz} = & -\varepsilon J(\mu) + \frac{\beta}{2} \int_0^1 p^+(\mu, \mu') J(\mu') d\mu' + \frac{\beta}{4} F e^{-\frac{\tau}{\mu_0}} \frac{1}{2} p^+(\mu, -\mu_0) \\ & + \delta_{0m} \frac{\beta}{2} A F \mu_0 \exp^{-\frac{\tau_0}{\mu_0}} \frac{1}{2} \int_0^1 p^+(\mu, \mu') e^{-\frac{\tau_0 - \tau}{\mu'}} d\mu' \end{aligned} \quad (4.50)$$

und

$$\begin{aligned} \mu \frac{dJ(\mu)}{dz} = & -\varepsilon H(\mu) + \frac{\beta}{2} \int_0^1 p^-(\mu, \mu') H(\mu') d\mu' + \frac{\beta}{4} F e^{-\frac{\tau}{\mu_0}} \frac{1}{2} p^-(\mu, -\mu_0) \\ & + \delta_{0m} \frac{\beta}{2} A F \mu_0 \exp^{-\frac{\tau_0}{\mu_0}} \frac{1}{2} \int_0^1 p^-(\mu, \mu') e^{-\frac{\tau_0 - \tau}{\mu'}} d\mu'. \end{aligned} \quad (4.51)$$

Die entsprechenden Randbedingungen lauten:

$$J^m(z_0, \mu) - H^m(z_0, \mu) = 0 \quad \text{für} \quad m = 0, \dots, N \quad (4.52)$$

und

$$\begin{aligned} J^m(0, \mu) - 2A \int_0^1 J^m(0, \mu') \mu' d\mu' + H^m(0, \mu) + 2A \int_0^1 H^m(0, \mu') \mu' d\mu' = 0 \\ \text{für} \quad m = 0 \end{aligned} \quad (4.53)$$

bzw. für m ungleich Null (nur für Lambertsche Oberfläche, sonst wie für $m=0$)

$$H^m(0, \mu) + J^m(0, \mu) = 0 \quad \text{für} \quad m = 1, \dots, N. \quad (4.54)$$

4.3.8 Diskretisierung der STG

Die Höhenkoordinate z wird folgendermaßen diskretisiert:

Die kontinuierliche Variable z wird durch die diskreten Höheniveaus z_q repräsentiert: $z : z_q$ mit $q = 1, \dots, N_z$, wobei N_z eine ungerade ganze Zahl ist. z_1 entspricht hier dem Oberrand der Atmosphäre und z_{N_z} dem Erdboden (Höhe Null).

Die Zenit-Koordinaten μ und μ' werden als Gauß'sche Quadraturpunkte gewählt (Press et al. 1992 [98]):

$\mu, \mu' : \mu_r, \mu_s$ mit $r, s = 1, \dots, N_\mu$, wobei N_μ die Anzahl der sogenannten „Streams“, der diskreten Ausbreitungswinkel, bezeichnet.

Mit den Definitionen $I_r^m(q) := I^{+m}(z_q, \mu_r)$ und $p_{rs}^m(q) := p^m(z_q, \mu_r, \mu'_s)$ kann der Vielfachstreu-Term dann folgendermaßen approximiert werden:

$$\int_0^1 p^m(z, \mu, \mu') I^{+m}(z, \mu') d\mu' \approx \sum_{s=1}^{N_\mu} w_s p_{rs}^m(q) I_s^m(q). \quad (4.55)$$

Hierbei gilt $r = 1, \dots, N_\mu$ und $q = 1, \dots, N_z$. Das Symbol w_s bezeichnet die Gauß'schen Quadraturgewichte.

Die Ableitungen der Strahlung bzgl. der Höhenkoordinate z werden folgendermaßen approximiert, wobei $r = 1, \dots, N_\mu$:

$$\left. \frac{dI_r^\pm}{dz} \right|_{z_1} \approx \frac{I_r^\pm(2) - I_r^\pm(1)}{z_2 - z_1} \quad \text{für} \quad q = 1 \quad (4.56)$$

$$\left. \frac{dI_r^\pm}{dz} \right|_{z_q} \approx \frac{I^\pm(q+1) - I^\pm(q-1)}{z_{q+1} - z_{q-1}} \quad \text{für} \quad q = 2, \dots, N_z - 1 \quad (4.57)$$

$$\left. \frac{dI_r^\pm}{dz} \right|_{z_{N_z}} \approx \frac{I^\pm(N_z) - I^\pm(N_z - 1)}{z_{N_z} - z_{N_z - 1}} \quad \text{für} \quad q = N_z. \quad (4.58)$$

Von diesen Definitionen und von den Definitionen der J - und H -Funktionen folgt:

$$\left. \frac{dH}{dz} \right|_{z_1} \approx \frac{H(2) - H(1)}{z_2 - z_1} \quad \text{für} \quad q = 1 \quad (4.59)$$

$$\left. \frac{dH}{dz} \right|_{z_q} \approx \frac{H(q+1) - H(q-1)}{z_{q+1} - z_{q-1}} \quad \text{für} \quad q = 2, \dots, N_z - 1 \quad (4.60)$$

$$\left. \frac{dH}{dz} \right|_{z_{N_z}} \approx \frac{H(N_z) - H(N_z - 1)}{z_{N_z} - z_{N_z - 1}} \quad \text{für} \quad q = N_z. \quad (4.61)$$

Ein entsprechender Satz von Gleichungen gilt auch für J (man ersetze einfach H durch J).

J und H werden folgendermaßen diskretisiert:

Für ungerade q

$$J_r^m(q) = \frac{1}{2} (I_r^{m+}(q) + I_r^{m-}(q)) \quad \text{für} \quad r = 1, \dots, N_\mu \quad (4.62)$$

und für gerade q

$$H_r^m(q) = \frac{1}{2} (I_r^{m+}(q) - I_r^{m-}(q)) \quad \text{für} \quad r = 1, \dots, N_\mu. \quad (4.63)$$

Mittels diesen Definitionen können die Gleichungen (4.50) und (4.51) folgendermaßen diskretisiert werden (auf den Subskript m wurde hierbei verzichtet und es gilt $r = 1, \dots, N_\mu$):

Für $q = 1$:

$$\begin{aligned} \mu_r \frac{H_2(2) - H_2(1)}{z_2 - z_1} = & - \varepsilon(1) J_r(1) \\ & + \frac{\beta(q)}{2} \sum_{s=1}^{N_\mu} w_s p_{rs}^+(1) J_s(1) + R'_r(1) \end{aligned} \quad (4.64)$$

Für $q = 2, \dots, N_z - 1$:

und für gerade q :

$$\begin{aligned} \mu_r \frac{J_r(q+1) - J_r(q-1)}{z_{q+1} - z_{q-1}} = & - \varepsilon(q) H_r(q) \\ & + \frac{\beta(q)}{2} \sum_{s=1}^{N_\mu} w_s p_{rs}^-(q) H_s(q) + R'_r(q) \end{aligned} \quad (4.65)$$

bzw. für ungerade q :

$$\begin{aligned} \mu_r \frac{H_r(q+1) - H_r(q-1)}{z_{q+1} - z_{q-1}} = & - \varepsilon(q) J_r(q) \\ & + \frac{\beta(q)}{2} \sum_{s=1}^{N_\mu} w_s p_{rs}^+(q) J_s(q) + R'_r(q) \end{aligned} \quad (4.66)$$

Für $q = N_z$:

$$\begin{aligned} \mu_r \frac{J_r(N_z) - J_r(N_z - 1)}{z_{N_z} - z_{N_z-1}} = & - \varepsilon(N_z) H_r(N_z) \\ & + \frac{\beta(N_z)}{2} \sum_{s=1}^{N_\mu} w_s p_{rs}^-(N_z) H_s(N_z) + R'_r(N_z) \end{aligned} \quad (4.67)$$

mit (wenn q ungerade):

$$R'_r(q) = + \frac{\beta(q)}{4} F e^{-\frac{\tau(q)}{\mu_0}} \frac{1}{2} p_{rs}^+(q) \quad (4.68)$$

$$+ \delta_{0m} \frac{\beta(q)}{2} A F \mu_0 e^{-\frac{\tau_0}{\mu_0}} \frac{1}{2} \sum_{s=1}^R w_s p_{rs}^+(q) e^{-\frac{\tau_0 - \tau(q)}{\mu_s}}$$

Für gerade q muss p^+ einfach durch p^- ersetzt werden.

Der Term $e^{-\frac{\tau(q)}{\mu_0}}$ entspricht der Transmission, berechnet entlang der Sonnenstrahlen, von ihrem Eindringen in die Atmosphäre bis zu dem Punkt, wo sie die Höhe z erreichen. In sphärischer Geometrie ist das Verhältnis der Längen der (schrägen) Sonnenstrahlen zur entsprechenden vertikalen Schichtdicke nicht einfach $1/\mu_0$, wie im planparallelen Fall, sondern eine kompliziertere Funktion des Sonnenzenitwinkels, insbesondere, wenn auch noch Brechung berücksichtigt wird. In *GOMETRAN* wird die Transmission tatsächlich in sphärischer Geometrie unter Berücksichtigung der Brechung berechnet, wobei die Vielfachstreuung dann aber in der planparallelen Atmosphäre stattfindet („pseudo-sphärischer Ansatz“). Näheres hierzu kann *Eichmann 1995* [34] entnommen werden.

Es soll an dieser Stelle lediglich noch angemerkt werden, dass in sphärischer Geometrie die den direkten Sonnenstrahlen entsprechenden Transmissionen für gleiche Höhe z noch vom Ort auf der Kugelschale abhängen, während im planparallelen Fall ja keine horizontale Abhängigkeit existiert. Um hier eine Eindeutigkeit herzustellen, wurden die Referenzorte, an denen die direkten solaren Strahlen enden, durch die Schnittpunkte der Kugelschalen (definiert durch die vertikale Koordinate z) mit der lokale Vertikalen definiert (im Nadir-Satellitenmodus definiert als der Ort, an dem die Strahlung die Atmosphäre in Richtung Satellit verlässt).

Die Randbedingungen für die diskretisierten Variablen lauten:

Für den Oberrand der Atmosphäre ($m = 0, \dots, N$):

$$J_r^m(1) - H_r^m(1) = 0. \quad (4.69)$$

Für den Unterrand der Atmosphäre und für $m = 0$:

$$J_r^m(N_z) - 2A \sum_{s=1}^{N_\mu} w_s J_s^m(N_z) \mu_s + H_r^m(N_z) + 2A \sum_{s=1}^{N_\mu} w_s H_s^m(N_z) \mu_s = 0 \quad (4.70)$$

beziehungsweise für $m = 1, \dots, N$ (nur bei Lambertscher Albedo):

$$H_r^m(N_z) - J_r^m(N_z) = 0. \quad (4.71)$$

Es gilt $r = 1, \dots, N_\mu$.

4.3.9 Finite Differenzen Gleichungssystem

Mittels der Definitionen

$$\tilde{R}_r(1) := \frac{(z_2 - z_1)}{\mu_r} R'_r(1) \quad \text{für} \quad q = 1, \quad (4.72)$$

$$\tilde{R}_r(q) := \frac{(z_{q+1} - z_{q-1})}{\mu_r} R'_r(q) \quad \text{für} \quad q = 2, \dots, N_z - 1, \quad (4.73)$$

und

$$\tilde{R}_r(N_z) := \frac{(z_{N_z} - z_{N_z-1})}{\mu_r} R'_r(N_z) \quad \text{für} \quad q = N_z \quad (4.74)$$

können die folgenden $N_\mu \times (N_z + 2)$ Gleichungen hergeleitet werden, welche die diskretisierte *STG* und deren Randbedingungen zusammenfasst:

Erste Gleichung (Randbedingung am Oberrand der Atmosphäre):

$$H_r^m(1) - J_r^m(1) = 0 \quad \text{für} \quad m = 0, \dots, N. \quad (4.75)$$

2-te Gleichung ($q = 1$): (auf Superskript m wird verzichtet)

$$\begin{aligned} & - H_r(1) + \frac{\varepsilon(1)}{\mu_r} (z_2 - z_1) J_r(1) \\ & - \frac{\beta(1)(z_2 - z_1)}{2\mu_r} \sum_{s=1}^{N_\mu} w_s p_{rs}^+(1) J_s(1) + H_r(2) = \tilde{R}_r(1) \end{aligned}$$

für $m = 0, \dots, N.$ (4.76)

3-te bis N_z -te Gleichung für gerade q :

$$\begin{aligned} & - J_r(q-1) + \frac{\varepsilon(q)}{\mu_r} (z_{q+1} - z_{q-1}) H_r(q) \\ & - \frac{\beta(q)(z_{q+1} - z_{q-1})}{2\mu_r} \sum_{s=1}^{N_\mu} w_s p_{rs}^-(q) H_s(q) + J_r(q+1) = \tilde{R}_r(q) \end{aligned}$$

für $m = 0, \dots, N.$ (4.77)

3-te bis N_z -te Gleichung für ungerade q :

$$\begin{aligned}
& - H_r(q-1) + \frac{\varepsilon(q)}{\mu_r} (z_{q+1} - z_{q-1}) J_r(q) \\
& - \frac{\beta(q)(z_{q+1} - z_{q-1})}{2\mu_r} \sum_{s=1}^{N_\mu} w_s p_{rs}^+(q) J_s(q) + H_s(q+1) = \tilde{R}_r(q) \\
& \text{für } m = 0, \dots, N.
\end{aligned} \tag{4.78}$$

$N_z + 1$ -te Gleichung ($q = N_z$):

$$\begin{aligned}
& - J_r(N_z-1) + \frac{\varepsilon(N_z)}{\mu_r} (z_{N_z} - z_{N_z-1}) H_r(N_z) \\
& - \frac{b(N_z)(z_{N_z} - z_{N_z-1})}{2\mu_r} \sum_{s=1}^{N_\mu} w_s p_{rs}^-(N_z) H_s(N_z) + J_r(N_z) = \tilde{R}_r(N_z) \\
& \text{für } m = 0, \dots, N.
\end{aligned} \tag{4.79}$$

$N_z + 2$ -te Gleichung (untere Randbedingung):

$$\begin{aligned}
& J_r^m(N_z) - 2A \sum_{s=1}^{N_\mu} w_s \mu_s J_s^m(N_z) + H_r^m(N_z) + 2A \sum_{s=1}^{N_\mu} w_s \mu_s H_s^m(N_z) = 0 \\
& \text{für } m = 0.
\end{aligned} \tag{4.80}$$

Diese $N_\mu \times (N_z + 2)$ Gleichungen können in Matrixform zusammengefasst werden:

$$\mathbf{C} \mathbf{l} = \mathbf{r}. \tag{4.81}$$

Die Matrix $\mathbf{C}$ und der Vektor $\mathbf{r}$ enthalten nur bekannte Größen. Vektor $\mathbf{l}$ enthält das unbekannte Strahlungsfeld in der Form der H - und J -Funktionen. Die Dimension der Matrix $\mathbf{C}$ ist $N \times N$, wobei $N = N_\mu \times (N_z + 2)$.

Letztlich kann das gewünschte Strahlungsfeld für jedes Höhenniveau (*level*) und für jede Richtung bei bekanntem H und J mittels der Definitions-Gleichungen (4.42) und (4.43) bestimmt werden.

H und J , bzw. Vektor $\mathbf{l}$, werden mittels Matrix-Inversion bestimmt:

$$\mathbf{l} = \mathbf{C}^{-1} \mathbf{r} \tag{4.82}$$

Diese Berechnung muss für jede Fourier-Komponente durchgeführt werden. Die gesamte diffuse Strahlung wird dann nach Gleichung (4.28) bestimmt, wobei mittels eines Konvergenzkriteriums bestimmt wird, wieviel Fourier-Terme benötigt werden. Zu dieser diffusen Strahlung muss dann ev. noch (z.B. im Satellitenmodus) die direkte Strahlung I_{dir}^+ nach Gleichung (4.19) addiert werden.

4.3.10 Struktur der Matrixgleichung

Die Matrix $\mathbf{C}$ ist eine dünn besetzte Matrix, welche im Wesentlichen Elemente nahe der Diagonalen enthält. Genauer gesagt, kann die Matrix aus einzelnen Untermatrizen der Dimension $N_\mu \times N_\mu$ aufgebaut verstanden werden.

Die ersten N_μ Reihen der Matrix entsprechen der oberen Randbedingung, also der am Oberrand der Atmosphäre. Die letzten N_μ Reihen entsprechen der unteren Randbedingung. Jede der N_z Gruppen von N_μ Reihen dazwischen entspricht einem Höhenniveau (also einem z -Wert).

Die Matrix $\mathbf{C}$ hat die folgende Struktur, wobei jeder durch Klammern bezeichnete Block $N_\mu \times N_\mu$ Elemente enthält, welche den diskreten Winkeln der entsprechenden Höhenschicht entsprechen:

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} (-\mathbf{1}) & (+\mathbf{1}) & & & & \\ (-\mathbf{1}) & (\mathbf{X}) & (+\mathbf{1}) & & & \\ & (-\mathbf{1}) & (\mathbf{X}) & (+\mathbf{1}) & & \\ & & (-\mathbf{1}) & (\mathbf{X}) & (+\mathbf{1}) & \\ & & & \dots & & \\ & & & & (-\mathbf{1}) & (\mathbf{X}) & (+\mathbf{1}) \\ & & & & & (-\mathbf{1}) & (\mathbf{X}) & (+\mathbf{1}) \\ & & & & & & (\mathbf{Y}) & (\mathbf{Y}) \end{pmatrix}. \quad (4.83)$$

Hierbei bezeichnet $(+\mathbf{1})$ eine Einheitsmatrix der Dimension $N_\mu \times N_\mu$. Stellen ohne Untermatrizen enthalten Nullen. $(-\mathbf{1})$ bezeichnet mit eine mit -1 multiplizierte Einheitsmatrix. $(\mathbf{X})$ bezeichnet Untermatrizen, welche im Wesentlichen aus Summen der Summen- bzw. Differenzen-Phasenfunktionen bestehen, multipliziert mit entsprechenden Gauß'schen Quadraturgewichten (siehe Abschnitt 4.3.9). Im Fall $m = 0$ und wenn die Albedo ungleich Null ist gilt $(\mathbf{Y}) = (\mathbf{X})$, ansonsten (also wenn $m \neq 0$ oder A Null ist) gilt $(\mathbf{Y}) = (+\mathbf{1})$. Die genaue Definition der $(\mathbf{X})$ -Untermatrizen hängt von ihrer Position ab. Im Allgemeinen sind alle $(\mathbf{X})$ -Untermatrizen verschieden. Wie diese Blöcke aussehen, kann man den in Abschnitt 4.3.9 zusammengestellten Gleichung entnehmen, wobei zusätzlich die Struktur des Vektors $\mathbf{I}$ zu beachten ist:

$$\mathbf{I} = \begin{pmatrix} H_r(q=1) \\ J_r(q=1) \\ H_r(q=2) \\ J_r(q=3) \\ H_r(q=4) \\ J_r(q=5) \\ \dots \\ H_r(q=N_z-1) \\ J_r(q=N_z) \\ H_r(q=N_z) \end{pmatrix}. \quad (4.84)$$

Es gilt $r = 1, \dots, N_\mu$. Jede einzelne Reihe steht für (entsprechendes gilt für Zeilen mit J -Funktionen):

$$\begin{pmatrix} H_1(q) \\ H_2(q) \\ H_3(q) \\ \dots \\ H_{N_\mu-1}(q) \\ H_{N_\mu}(q) \end{pmatrix}. \quad (4.85)$$

Hierbei bezeichnet q ein Höhenniveau, wobei $q = 1, \dots, N_z$. $H_r(q)$ bezeichnet den zu Höhenindex q und Winkelindex r gehörigen H -Wert. Insbesondere ist die diffuse Strahlung am Oberrand der Atmosphäre (Höhe z_o) in Richtung Stream r über folgende Gleichung bestimmbar (nur für exakte Nadir-Beobachtung oder für Sonnenzenitwinkel 0° , ansonsten ist eine Fourier-Summation nötig):

$$I_r^{+z_o} = 2 H_r(1). \quad (4.86)$$

Die Struktur der rechten Seite des Gleichungssystems, also die von Vektor $\mathbf{r}$, ist:

$$\mathbf{r} = \begin{pmatrix} R_r(1) = \text{obere Randbedingung} \\ R_r(2) = \tilde{R}_r(q=1) \\ R_r(3) = \tilde{R}_r(q=2) \\ R_r(4) = \tilde{R}_r(q=3) \\ R_r(5) = \tilde{R}_r(q=4) \\ R_r(6) = \tilde{R}_r(q=5) \\ \dots \\ R_r(N_z) = \tilde{R}_r(q=Q-1) \\ R_r(N_z+1) = \tilde{R}_r(q=Q) \\ R_r(N_z+2) = \text{untere Randbedingung} \end{pmatrix}. \quad (4.87)$$

$\tilde{R}$ wurde bereits am Anfang von Abschnitt 4.3.9 definiert. Jede Zeile steht hier für N_μ Matrix-Zeilen entsprechend den Stream-Winkeln μ_r ($r = 1, \dots, N_\mu$).

4.4 Gewichtsfunktionen-Berechnung

Im diesem Abschnitt wird die sogenannte quasi-analytische Gewichtsfunktionen-Berechnung beschrieben, wie sie mittels *GOMETRAN* / *SCIATRAN* durchgeführt wird. Sie wird insbesondere im dritten Teil dieser Arbeit benötigt werden. Die Darstellung wurde von *Hoogen 1998* [54] übernommen.

Für die folgenden Betrachtungen wird der Vektor $\mathbf{p}(z) = (p_1(z), \dots, p_J(z))^T$ eingeführt, der die atmosphärischen Parameter $p_j(z)$ enthält, die das Strahlungsfeld beeinflussen (z.B. das Vertikalprofil des j -ten Spurengases). Die bei den aktuellen Parametern $\mathbf{p}(z)$ am Messinstrument ankommende spektrale Radianz werde mit

$I_I(\boldsymbol{\omega}_I, \mathbf{p}(z))$ bezeichnet. In der Größe $\boldsymbol{\omega} := \{z, \mu, \phi\}$ sind dabei die Höhenvariable z , die Zenitvariable $\mu = \cos \varphi$ und die Azimutvariable ϕ zusammengefasst. Die Entwicklung von I_I in eine funktionale Taylor-Reihe um einen mittleren Atmosphärenzustand $\bar{\mathbf{p}}(z)$ liefert in erster Ordnung

$$I_I(\boldsymbol{\omega}_I, \mathbf{p}(z)) = I_I(\boldsymbol{\omega}_I, \bar{\mathbf{p}}(z)) + \sum_{j=1}^J \int_0^{z_0} \frac{\delta I_I(\boldsymbol{\omega}_I, \mathbf{p}(z))}{\delta p_j(z)} \bigg|_{\bar{\mathbf{p}}(z)} \delta p_j(z) dz, \quad (4.88)$$

wobei z_0 die Höhe am Oberrand der Atmosphäre ist. Die Funktional-Ableitungen

$$w_j(z, \boldsymbol{\omega}_I) := \frac{\delta I_I(\boldsymbol{\omega}_I, \mathbf{p}(z))}{\delta p_j(z)} \bigg|_{\bar{\mathbf{p}}(z)} \quad (4.89)$$

bezeichnet man als *Gewichtsfunktionen*. Sie hängen vom „mittleren“ Atmosphärenzustand $\bar{\mathbf{p}}(z)$, von der Messgeometrie und von der betrachteten Wellenlänge ab. Die Größe $w_j(z, \boldsymbol{\omega}_I) \delta p_j(z) dz$ beschreibt die durch eine infinitesimale Variation des Parameters p_j in der Höhe z hervorgerufene Änderung der am Instrument ankommenden Radianz. Die Gleichungen (4.88) und (4.89) lassen sich zusammenfassen zu

$$\delta I_I(\boldsymbol{\omega}_I) = \sum_{j=1}^J \int_0^{z_0} w_j(z, \boldsymbol{\omega}_I) \delta p_j(z) dz. \quad (4.90)$$

Hierbei handelt es sich um eine *Fredholmsche Integralgleichung 1. Art* mit den Kernen $w_j(z, \boldsymbol{\omega}_I)$. Die Lösung dieser Gleichung, d. h. die Bestimmung der Abweichungen δp_j der aktuellen Atmosphärenparameter p_j von einem „mittleren“ klimatologischen Wert $\bar{p}_j$ ist gerade das Ziel der Inversion von *GOME* und *SCIAMACHY* Messungen, wenn eine kontinuierliche Größe, wie z.B. ein Vertikalprofil, bestimmt werden soll.

Die Gewichtsfunktionen lassen sich natürlich immer gemäß ihrer funktionalen Definition (4.89) mit Hilfe numerischer Störungsrechnung bestimmen. Diese Vorgehensweise ist allerdings bei der großen Anzahl von Höhengniveaus und Wellenlängen, die für die Ableitung von Spurengas-Profilen aus *SCIAMACHY* oder *GOME*-Messungen erforderlich ist, sehr rechenzeitintensiv. Die in *GOMETRAN* implementierte Methode der finiten Differenzen erlaubt jedoch die quasi-analytische Berechnung der Gewichtsfunktionen, wodurch die Auswertung großer Datenmengen überhaupt erst möglich wird. Eine detaillierte Beschreibung dieses neuartigen Verfahrens findet sich in *Rozanov et al. 1998* [113]. Die mathematischen Grundlagen werden im Folgenden kurz skizziert.

Die Strahlungstransportgleichung für die diffuse Strahlung lässt sich unter Verwendung des Integro-Differential-Operators

$$P := \mu \frac{d}{dz} + \sigma_e(z) - \frac{\sigma_s(z)}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi' \int_{-1}^1 d\mu' p(z, \mu, \mu', \phi, \phi') \quad (4.91)$$

schreiben als

$$PI(\omega) = Q(\omega). \quad (4.92)$$

Im „Quellterm“ Q werden dabei die Einfachstreuterme zusammengefasst. Führt man nun eine kleine Störung der atmosphärischen Parameter ein, so hat dies entsprechende Variationen von I , Q und P zur Folge. Für eine kleine Störung besteht folgender linearer Zusammenhang zwischen den Variationen:

$$P\delta I(\omega) = \delta Q(\omega) - \delta PI(\omega) =: \delta R(\omega). \quad (4.93)$$

Diese Gleichung für δI ist das Analogon zu Gleichung (4.92) für I , wobei die Variation δR als Quelle der Variationen der diffusen Strahlung interpretiert werden kann. Da in beiden Gleichungen derselbe Operator P auftaucht und ausserdem dieselben Randbedingungen gelten, lassen sich I_I und δI_I mit Hilfe der zum Operator P gehörigen Green'sche Funktion $G(\omega_I, \omega)$ darstellen als

$$I_I(\omega_I) = \int_{V(\omega)} d\omega G(\omega_I, \omega) Q(\omega), \quad (4.94)$$

$$\delta I_I(\omega_I) = \int_{V(\omega)} d\omega G(\omega_I, \omega) \delta R(\omega). \quad (4.95)$$

Die Integration über das Volumen $V(\omega)$ ist dabei gegeben durch

$$\int_{V(\omega)} d\omega = \int_0^{z_0} dz \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d\mu. \quad (4.96)$$

Die Variation δR kann man formal schreiben als

$$\delta R(\omega) = \sum_{j=1}^J \int_0^{z_0} dz' \vartheta_j(z', \omega) \delta p_j(z'), \quad (4.97)$$

wobei sich die Hilfsfunktionen ϑ_j aus bekannten Größen ableiten lassen. Einsetzen von Gleichung (4.97) in Gleichung (4.95) und Vertauschen der Summations- und Integrationsreihenfolge liefert

$$\delta I_I(\omega_I) = \sum_{j=1}^J \int_0^{z_0} dz' \delta p_j(z') \int_{V(\omega)} d\omega \vartheta_j(z', \omega) G(\omega_I, \omega). \quad (4.98)$$

Durch Vergleich mit Gleichung (4.90) ergibt sich

$$w_j(z, \omega_I) = \int_{V(\omega)} d\omega \vartheta_j(z, \omega) G(\omega_I, \omega). \quad (4.99)$$

Dieser Ausdruck für die Gewichtsfunktionen enthält keine Funktional-Ableitung mehr, sondern nur noch die Hilfsfunktionen ϑ_j und die Green'sche Funktion $G(\boldsymbol{\omega}_I, \boldsymbol{\omega})$. Für die numerische Lösung der Strahlungstransportgleichung werden die Operatoren durch ihre darstellenden Matrizen ersetzt. Die Green'sche Funktion entspricht dann gerade der Inversen der den Operator P darstellenden Matrix. Diese Inverse muss für die Lösung der Strahlungstransportgleichung in jedem Fall berechnet werden. Die Gewichtsfunktionen ergeben sich daraus automatisch ohne nennenswerten zusätzlichen Rechenaufwand. Dies ist ein entscheidender Vorteil gegenüber der zeitaufwendigen Berechnung der Gewichtsfunktionen mittels numerischer Störungsrechnung.

4.5 Polarisation

Die in dieser Arbeit verwendete skalare Strahlungstransportgleichung (4.1) stellt insofern eine Approximation dar, dass sie Polarisierungseffekte vernachlässigt. Ein Lichtstrahl ist jedoch nicht nur durch den einen Parameter Gesamtintensität I gekennzeichnet, sondern durch insgesamt vier Parameter, welche auch den Polarisationszustand beschreiben. Diese vier Parameter sind z.B. (siehe z.B. *Chandra-sekhar 1960* [23] oder *Goody und Yung 1989* [43]):

- Die Gesamtintensität I .
- Der Polarisationsgrad P (*degree of polarization*), definiert als die Intensität des vollständig polarisierten Anteils im Verhältnis zur Gesamtintensität.¹⁴
- Sowie zwei Parametern, welche die Form und die Lage der Ellipse beschreiben, welche die Spitze des rotierenden elektrischen Feldvektors des vollständig polarisierten Anteils der Strahlung¹⁵ senkrecht zur Ausbreitungsrichtung bildet (also z.B. des Verhältnis der kleinen zur großen Hauptachse b/a und der Winkel χ der großen Hauptachse mit einer Referenzrichtung senkrecht zur Ausbreitungsrichtung). Im Fall 100% zirkular polarisierten Lichts entartet die Ellipse zum Kreis, im Fall vollständig linear polarisierten Lichts zur Linie.

Diese Parameter sind jedoch *nicht* geeignet, die skalare Strahlungstransportgleichung zwecks Berücksichtigung der Polarisation zu verallgemeinern. Hierfür werden üblicherweise vier andere - äquivalente - Parameter verwendet, die sogenannten Stokes-Parameter I , Q , U und V . All diese Parameter entsprechen zeitlich

¹⁴Natürliches Licht, wie das der Sonne, ist in guter Näherung unpolarisiert, der Polarisationsgrad ist also Null; 100% linear oder zirkular polarisiertes Licht hat den Polarisationsgrad Eins; im Allgemeinen liegt eine Mischung aus einem vollständig polarisiertem und einem vollständig unpolarisiertem Anteil vor. Der Polarisationsgrad liegt dann zwischen Null und Eins.

¹⁵Der Feldvektor des unpolarisierten Anteils „springt“ quasi zufällig in der Ebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung von einem Punkt zum Nächsten.

gemittelten Intensitäten. I ist, wie gehabt, die Gesamtintensität. Q ist die *Differenz* zweier Intensitäten, gemessen mit einem Filter für linear polarisiertes Licht bzgl. zweier Richtungen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung, die einen rechten Winkel miteinander bilden („x“- und „y“-Richtungen). U ist ähnlich definiert, jedoch ist hier die Anordnung der Polarisationsfilter um 45° bzgl. der Anordnung bei der Q -Messung um die Ausbreitungsrichtung gedreht („ $+45^\circ$ “- und „ -45° “-Richtungen). V entspricht der Intensitätsdifferenz des rechts- und links zirkular polarisierten Anteils. Diese vier Zahlen definieren den sogenannten Stokes-Vektor. Unpolarisiertem Licht entspricht z.B. der Stokes-Vektor $(I, 0, 0, 0)^T$ (T bezeichnet einen transponierten Vektor). Der Vektor $(I, I, 0, 0)^T$ bezeichnet Licht, welches 100% linear in x-Richtung polarisiert ist. Der Vorteil dieser Formulierung ist, dass ein Lichtstrahl, welcher aus der Kombination zweier separater Lichtstrahlen gebildet wird, einfach durch die *Addition* der Stokes-Vektoren der beiden separaten Lichtstrahlen gebildet werden kann. Dies setzt allerdings voraus, dass die beiden Lichtstrahlen in *keiner* festen Phasenbeziehung zueinander stehen.¹⁶

Die Additivität der Stokes-Vektoren und die Tatsache, dass jede Komponente einer Intensität entspricht, erlaubt nun die Verallgemeinerung der Strahlungstransportgleichung zwecks Berücksichtigung der Polarisation. Zu diesem Zweck muss formal lediglich die Intensität I in Gleichung (4.1) durch den entsprechenden Stokes-Vektor ersetzt werden und die Phasenfunktion p durch eine entsprechende 4×4 Streumatrix $\mathbf{P}$, die den Stokes-Vektor vor der Streuung auf den Stokes-Vektor nach der Streuung abbildet. Die Streumatrix für die Rayleighstreuung ist bekannt (siehe z.B. Chandrasekhar 1960 [23], Goody und Yung 1989 [43] oder van de Hulst 1981 [134]). Die Streumatrix für Aerosole und Wolken kann (bei gegebenem komplexen Brechungsindex und Teilchengrößenverteilung) mittels der Mie-Theorie berechnet werden (Annahme: kugelförmige Teilchen). Statt einer Strahlungstransportgleichung sind dann jedoch vier gekoppelte Gleichungen zu lösen. Eine technische Schwierigkeit hierbei liegt in der korrekten Berücksichtigung aller Winkeltransformationen, da sich ja die Stokes-Vektoren auf ein lokales Koordinatensystem beziehen, welches seine Richtung mit der Streuung ändert. Meines Wissens existiert derzeit kein Computerprogramm, welches numerische Lösungen der vektoriellen Strahlungstransportgleichung mittels der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methode der Finiten Differenzen ermöglicht. Dies ist aber im Prinzip möglich, würde aber eine drastische Zunahme der Rechenzeit mit sich ziehen.

¹⁶So ergibt die Kombination von $(I, I, 0, 0)^T$ und $(I, -I, 0, 0)^T$, also Licht 100% polarisiert in x-Richtung kombiniert mit Licht 100% polarisiert in y-Richtung, den Zustand $(2I, 0, 0, 0)^T$, also unpolarisiertes Licht der doppelten Intensität. Dies zeigt, dass bzgl. des zeitlichen Mittelungsintervalls keine feste Phasendifferenz zwischen den individuellen Strahlen vorliegen darf, da sich hier sonst - je nach Phasenbeziehung - vollständig (elliptisch) polarisiertes Licht gebildet hätte. Da die Phase von streng monochromatischem Licht (also für einen idealisierten, unendlich ausgedehnten Wellenzug) wohldefiniert ist und nicht zufällig schwankt, zeigt dies, dass der Stokes-Formalismus nicht auf die Addition (Kombination) von zwei oder mehreren streng monochromatischen Lichtstrahlen angewendet werden darf.

Es soll nun grob abgeschätzt werden, wie groß die Strahlungsfehler aufgrund der Verwendung der skalaren Strahlungstransportgleichung (4.1) werden können, welche ja den exakten Polarisationszustand des Lichts sowie dessen Winkelverteilung bei der Streuung nur approximiert:

Das Sonnenlicht ist in sehr guter Näherung unpolarisiert (Stokes-Vektor $(I^S, 0, 0, 0)^T$). Nach der Streuung an den Luftmolekülen ist dieses Licht jedoch - je nach Streuwinkel - verschieden stark polarisiert. Bei einem Streuwinkel von 90° ist das Licht nahezu 100% linear polarisiert, und zwar senkrecht zur Streuebene. Rayleighstreuung hat also eine stark polarisierende Wirkung. Im Gegensatz dazu haben die Aerosole und die Wolkentröpfchen, aber auch die Erdoberfläche, eher eine depolarisierende bzw. nur schwach polarisierende Wirkung. Strahlungstransportsimulationen zeigen (Stammes 1994 [129]), dass unterhalb etwa 300 nm der Fehler aufgrund der Verwendung der skalaren Strahlungstransportgleichung bei der Berechnung der Strahlung (nur der Gesamtintensität, also ohne Polarisationsinformation) in Nadir-Geometrie nahezu Null ist. Der Grund liegt darin, dass in diesem Spektralbereich die (Ozon-) Absorption so stark ist, dass die vom Satelliten detektierten Photonen zum überwiegenden Teil nur einmal gestreut worden sind, wenn sie die Atmosphäre Richtung Satellit wieder verlassen (bevor sie ein zweites Mal gestreut werden können, sind sie bereits absorbiert worden). Die Strahlungsintensität (erste Stokes-Komponente) nach dem *ersten* Streueignis wird jedoch *richtig* durch die skalare Strahlungstransportgleichung beschrieben, da unabhängig von der Streumatrix $\mathbf{P}$, die gestreute Strahlung $P_{11} I^S$ beträgt, wobei das hier vorkommende 1-1-Element der Matrix $\mathbf{P}$ der (skalaren) Phasenfunktion p entspricht, welche auch in der skalaren Gleichung steht. Der Grund dafür, dass die anderen Matrix-Elemente hier nicht auftauchen, liegt einfach darin, dass die letzten drei Komponenten des Stokes-Vektors des direkten Sonnenlichts Null sind. Nach der ersten Streuung sind diese Komponenten jedoch im Allgemeinen ungleich Null¹⁷. Die skalare Gleichung berücksichtigt dies jedoch nicht. Daher entstehen Fehler in der Winkelverteilung der gestreuten Strahlung für *höhere* Streuordnungen. Die Berechnung der einfach gestreuten Strahlung erfolgt jedoch - wie bereits festgestellt - fehlerfrei. Nun nimmt sowohl die Rayleigh- als auch die Miestreuung mit zunehmender Wellenlänge ab und die Reflektion am Erdboden ist oft depolarisierend bzw. nur schwach polarisierend. Der Anteil des mehr als ein Mal gestreuten Lichts ist im nahen Infraroten viel kleiner als im UV-Spektralbereich (abgesehen vom Bereich der starken Ozonabsorption unterhalb 300 nm). Daher nimmt im Allgemeinen (für $\lambda > 300$ nm) der durch die skalare Strahlungstransportgleichung entstehende Fehler mit zunehmender Wellenlänge ab. Der größte Fehler liegt im Bereich zwischen etwa 300 und 350 nm. Dort ist die Ozonabsorption bereits recht klein, die Streuung aber noch recht bedeutend, die Vielfachstreuung also maximal. Die bereits erwähnten Strahlungstransport-

¹⁷Nebenbei bemerkt: die vierte Komponente ist in sehr guter Näherung Null: $|V/I| < 0,01\%$, siehe z.B. Gordon 1988 [44] und dortige Referenzen.

simulationen (Stammes 1994 [129]) zeigen, dass der Strahlungsfehler aufgrund der Verwendung der skalaren Strahlungstransportgleichung hier durchaus bis zu etwa 5% betragen kann. Die Wellenlängenabhängigkeit des Fehlers in diesem Spektralbereich, insbesondere dessen differentielle spektrale Struktur, ist mit den Absorptionsstrukturen von Ozon korreliert (die Amplitude des Fehlers beträgt bis zu etwa $\pm 0,3\%$). Dies bedeutet, dass diese Fehlerquelle auch für die in dieser Arbeit diskutierten *DOAS*-Algorithmen eine gewisse Rolle spielt. Der Grund hierfür liegt ebenfalls in der bereits diskutierten Abhängigkeit des Strahlungsfehlers vom relativen Anteil des vielfach gestreuten Lichts, welcher wiederum von der Stärke der (Spurengas-) Absorption abhängt. Diese Korrelation ist auch für die in dieser Arbeit diskutierten Spektralbereiche mit Linienabsorptionen zu erwarten, da in den Linienzentren (starke Absorption) im Vergleich zu den Linienflügeln (schwache Absorption) der Anteil der Vielfachstreuung geringer ist. Da die Linienabsorptionen aber im sichtbaren bis nahinfraroten Spektralbereich liegen und dort die Vielfachstreuung im Vergleich zum *UV*-Bereich generell eine geringere Rolle spielt, sollte der Fehler im Bereich der Linienabsorptionen geringer sein als der im Bereich 300-350 nm bekannte (Maximal-) Fehler.

Kapitel 5

Inversions-Algorithmen für *SCIAMACHY*-Messungen

In diesem Abschnitt soll auf allgemeine Aspekte der Inversionstheorie sowie auf einige geplante oder bereits eingesetzte Verfahren zur Auswertung der *SCIAMACHY*- und *GOME*-Radianzmessungen eingegangen werden.

Dieses Kapitel ist insbesondere als Hintergrundinformation für den dritten Teil dieser Arbeit gedacht, in dem es um die Vertikalsäulen-Bestimmung von Linienabsorbern wie CO und N₂O aus den Nadir-Messungen im nahinfraroten Spektralbereich geht.

Linienabsorber erfordern mehr oder weniger starke Modifikationen des hier vorgestellten „Standard-DOAS“ oder *GOME-DOAS* Auswerteverfahrens zur Bestimmung der Spurengas-Vertikalsäulen von Kontinuumabsorbern wie Ozon und NO₂ im UV und sichtbaren Spektralbereich. Dies liegt insbesondere an der starken Wellenlängen-, Temperatur- und Druckabhängigkeit der Absorptionsquerschnitte der Linienabsorber im Vergleich zu den Absorptionsquerschnitten von Kontinuumabsorbern. Daher wird in diesem Kapitel insbesondere dem *GOME-DOAS*-Algorithmus besondere Aufmerksamkeit geschenkt.

5.1 Inversionstheorie

Die nachfolgend beschriebenen Auswerteverfahren basieren im Prinzip alle auf der Anpassung einer modellierten Größe an die entsprechende gemessene Größe. Ansätze, die auf anderen Prinzipien basieren, wie z.B. der empirischen statistischen Korrelation der direkten Messgröße mit der interessierenden Größe (z.B. unter Zuhilfenahme von unabhängigen Messungen, Neuronalen Netzwerken, u.ä.), werden in dieser Arbeit nicht näher diskutiert. Die Darstellung in diesem Abschnitt lehnt sich an *Hoogen 1998* [54] an.

5.1.1 Problemstellung

Bei Fernerkundungsmessungen wird die interessierende Größe meist nicht direkt sondern indirekt gemessen. Die Messgröße muss aber mit der zu bestimmenden Zielgröße in einem wohlbekannten Zusammenhang stehen. *SCIAMACHY* und *GOME* messen z.B. die Spurengasverteilungen in der Atmosphäre nicht direkt, sondern die von der Erdoberfläche und der Atmosphäre in den Weltraum reflektierte bzw. rückgestreute solare Strahlung. Dieser wurden beim Gang durch die Atmosphäre und bei der Reflektion am Erdboden mehr oder weniger typische Charakteristika aufgeprägt, aus denen auf die interessierenden geophysikalischen Parameter rückgeschlossen werden kann. Die Messung erfolgt bei diskreten Wellenlängen und kann daher durch einen *Messvektor* $\mathbf{y}$ beschrieben werden:

$$\mathbf{y} = [y_1, y_2, \dots, y_m]^T, \quad m : \text{Anzahl der Wellenlängen.} \quad (5.1)$$

Der *Zustandsvektor* $\mathbf{x}$,

$$\mathbf{x} = [x_1, x_2, \dots, x_n]^T, \quad n : \text{Anzahl der Parameter,} \quad (5.2)$$

enthält die Parameter, die durch die Messung bestimmt werden sollen, also z.B. das diskretisierte oder parametrisierte Vertikalprofil eines Spurengases oder die Vertikalsäulen mehrerer in einem Fitfenster spektral interferierender Spurengase, sowie eventuell weitere Parameter zur Berücksichtigung von z.B. Aerosolstreuung oder der Bodenreflektion. Der Zusammenhang zwischen Messung und Zielgröße wird, abgesehen vom Messfehler $\boldsymbol{\varepsilon}$, durch das *Vorwärtsmodell* F beschrieben:

$$\mathbf{y} = F(\mathbf{x}, \mathbf{b}) + \boldsymbol{\varepsilon}. \quad (5.3)$$

Dabei werden mit dem *Modellparametervektor* $\mathbf{b}$ weitere Parameter berücksichtigt, die zwar die Messgröße beeinflussen, aber als bekannt vorausgesetzt werden und daher nicht aus der Messung abgeleitet werden sollen. Dazu zählen beispielsweise die Absorptionsquerschnitte der Spurengase oder die Aerosolphasenfunktionen.

Häufig können die Vorwärtsmodelle die tatsächlichen physikalischen Vorgänge nicht exakt wiedergeben, d.h. Gleichung (5.3) gilt nur näherungsweise. Abweichungen von der Wirklichkeit können beispielsweise auftreten, wenn die realen Prozesse nicht vollständig bekannt sind, oder wenn diese so kompliziert sind, dass man sich mit Näherungen behelfen muss.

Die Vorhersage des Messergebnisses $\mathbf{y}$ aus einem gegebenen Zustandsvektor $\mathbf{x}$ wird als *Vorwärtsrechnung* bezeichnet. Das umgekehrte Problem, nämlich die Ableitung einer Schätzung $\hat{\mathbf{x}}$ des Zustandsvektors aus einer gegebenen Messung, bezeichnet man als *Inversion*. Eine ausführliche Darstellung der diskreten Inversionstheorie findet sich z.B. in Menke 1989 [88] oder in Rodgers 1997 [106].

5.1.2 Linearisierung des Inversionsproblems

Inversionsprobleme lassen sich nach dem Grad ihrer Linearität in vier Klassen einteilen (Rodgers 1997 [106]):

1. *Lineare Probleme* lassen sich in der Form $\mathbf{y} = \mathbf{K}\mathbf{x}$ darstellen, d.h. es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen dem Zustandsvektor $\mathbf{x}$ und dem Messvektor $\mathbf{y}$.
2. *Fast lineare Probleme* sind innerhalb der typischen Variabilität des Zustands $\mathbf{x}$ linear, weshalb sich die Lösung des Inversionsproblem durch Linearisierung des Vorwärtsmodells um einen repräsentativen Zustand ermitteln lässt.
3. *Moderat nichtlineare Probleme* sind innerhalb der Fehlergrenzen der Lösung linear, die Lösung selbst lässt sich aber nur numerisch ermitteln.
4. *Stark nichtlineare Probleme* sind selbst innerhalb der Fehlergrenzen der Lösung nichtlinear.

Hier wird im Folgenden ein moderat nichtlinearer Zusammenhang angenommen. Im Iterationsschritt $i + 1$ kann das Vorwärtsmodell $F(\mathbf{x})$ dann um die vorhergehende Schätzung $\mathbf{x}_i$ linearisiert werden:

$$\mathbf{y} = \mathbf{y}_i + \mathbf{K}_i(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) + \boldsymbol{\varepsilon}. \quad (5.4)$$

Dabei ist $\mathbf{y}_i$ das mit der Schätzung $\mathbf{x}_i$ berechnete Messspektrum. Die $(m \times n)$ -Matrix $\mathbf{K}_i$ bezeichnet man als *Gewichtsfunktionsmatrix*. Sie ist gegeben durch

$$\mathbf{K}_i = \nabla_{\mathbf{x}} F(\mathbf{x})|_{\mathbf{x}_i} \quad \text{mit den Elementen} \quad K_{i,kl} = \left. \frac{\partial F_k(\mathbf{x})}{\partial x_l} \right|_{\mathbf{x}_i}. \quad (5.5)$$

Die Inversionsaufgabe hat sich also auf die Lösung eines inhomogenen linearen Gleichungssystems reduziert. Daher werden nachfolgend Lösungsverfahren für das lineare Problem vorgestellt.

5.1.3 Inversionsverfahren für lineare Probleme

Die direkte Inversion

Ausgangspunkt ist das lineare Gleichungssystem

$$\mathbf{y} = \mathbf{K}\mathbf{x} \quad \text{mit} \quad \mathbf{y} \in \mathbb{R}^m, \quad \mathbf{x} \in \mathbb{R}^n, \quad \mathbf{K} \in \mathbb{R}^{m \times n}, \quad (5.6)$$

bestehend aus m Gleichungen und n Unbekannten. Die Anzahl linear unabhängiger Gleichungen nennt man auch *Rang* r der Matrix $\mathbf{K}$.

Falls $r = m = n$ ist, nennt man das Gleichungssystem *wohlbestimmt*. Die Matrix $\mathbf{K}$ ist dann *regulär* und somit invertierbar, was die eindeutige Lösung

$$\mathbf{x} = \mathbf{K}^{-1}\mathbf{y} \quad (5.7)$$

liefert. Dieser Idealfall tritt bei physikalischen Anwendungen äußerst selten auf. Häufig stehen weniger linear unabhängige Gleichungen als Unbekannte zur Verfügung, d.h. $r < n$. Derartige Gleichungssysteme bezeichnet man als *unterbestimmt*. Die Matrix $\mathbf{K}$ ist dann *singulär*, die Inverse $\mathbf{K}^{-1}$ existiert also nicht. Unter einem *schlecht konditionierten (ill conditioned)* Problem versteht man ein Problem mit fast singulärer Matrix $\mathbf{K}$. In diesem Fall existiert die Inverse $\mathbf{K}^{-1}$ zwar, sie hat aber sehr große Eigenwerte, was dazu führt, dass bereits kleine Änderungen in $\mathbf{y}$ (z.B. Messfehler) drastische Änderungen in $\mathbf{x}$ nach sich ziehen können. Die Folge dieser Fehlerverstärkung können stark oszillierende, instabile Lösungen sein (z.B. stark oszillierende Vertikalprofile¹).

Lösung im Sinne der kleinsten Fehlerquadrate

Häufig liegen bei einem Experiment mehr Messungen als gesuchte Größen vor. Ist insbesondere $m > n = r$, so spricht man von einem *überbestimmten* Problem im strengen Sinne. Allerdings werden meist alle Probleme mit $m > n$ als überbestimmt bezeichnet. Falls aber $n > r$, ist das Problem gleichzeitig unterbestimmt. Man sollte hier also treffender von *gemischtbestimmten* Problemen sprechen, bei denen einige Komponenten des Lösungsvektors überbestimmt, andere jedoch unterbestimmt sind.

Bei überbestimmten Problemen widersprechen sich in der Regel einige der Gleichungen, so dass keine exakte Lösung existiert. Man sucht daher meist die beste Annäherung an die Lösung $\hat{\mathbf{x}}$, indem man die quadratische Abweichung zwischen $\mathbf{K}\mathbf{x}$ und $\mathbf{y}$ minimiert. Dazu berechnet man die Ableitung des Ausdrucks $(\mathbf{K}\mathbf{x} - \mathbf{y})^T(\mathbf{K}\mathbf{x} - \mathbf{y})$ nach $\mathbf{x}$ und setzt diese gleich Null. Als Ergebnis dieser Minimierungsaufgabe erhält man

$$\hat{\mathbf{x}} = (\mathbf{K}^T\mathbf{K})^{-1}\mathbf{K}^T\mathbf{y}. \quad (5.8)$$

Die Schreibweise $\hat{\mathbf{x}}$ soll andeuten, dass es sich nicht um eine exakte Lösung des Gleichungssystems handelt, sondern um die beste Schätzung im Sinne der kleinsten Quadrate („least squares“). Ähnlich wie bei der direkten Inversion können sich auch bei der Methode der kleinsten Quadrate instabile Lösungen ergeben, wenn die Matrix $\mathbf{K}^T\mathbf{K}$ fast singulär ist.

¹Diese Oszillationen kann man dadurch verstehen, dass Störungen der Spurengaskonzentration in benachbarten Höhenschichten zu ähnlichen spektralen Änderungen (Ableitungen) der Strahlung führen. Sind die Ableitungen annähernd gleich, so kann eine zu hohe Konzentration in der einen Schicht durch eine zu niedrige Konzentration in der anderen Schicht nahezu vollständig kompensiert werden. Dies führt dazu, dass das geschätzte Profil um das wahre Profil oszilliert. Mit zunehmendem Rauschen nimmt dieser Effekt zu.

Optimal Estimation Algorithmus

Für viele Regionen der Erde liegen teilweise jahrzehntelange Messreihen atmosphärischer Parameter vor, aus denen sich klimatologische Mittelwerte sowie die Variabilität der Messgröße ableiten lassen. Diese bereits vor der aktuellen Messung vorhandene Information über die zu bestimmende Größe bezeichnet man als *a-priori-Wissen*. Es ist naheliegend, das *a-priori-Wissen* als Zusatzbedingung für die Regularisierung des Inversionsproblems zu verwenden, indem man die Lösung mit der geringsten Abweichung vom klimatologischen Mittelwert, dem sogenannten *a-priori-Zustand* $\mathbf{x}_a$, bestimmt. Die Stärke der Regularisierung wird durch das Verhältnis der Messfehlerkovarianzmatrix $\mathbf{S}_y$ und der *a-priori-Kovarianzmatrix* $\mathbf{S}_a$ festgelegt. Die Minimierungsaufgabe lautet

$$(\mathbf{K}\mathbf{x} - \mathbf{y})^T \mathbf{S}_y^{-1} (\mathbf{K}\mathbf{x} - \mathbf{y}) + (\mathbf{x} - \mathbf{x}_a)^T \mathbf{S}_a^{-1} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_a) \rightarrow \min. \quad (5.9)$$

Die Diagonalelemente $\mathbf{S}_{a,ii}$ der *a-priori-Kovarianzmatrix* entsprechen den Varianzen der Parameter x_i , die Nichtdiagonalelemente $\mathbf{S}_{a,i \neq j}$ sind die Kovarianzen der Parameter x_i und x_j . Die Messfehlerkovarianzmatrix $\mathbf{S}_y$ ist in der Regel eine Diagonalmatrix, d.h. die einzelnen Messfehler sind voneinander unabhängig. Je größer der (in den Zustandsraum transformierte) Messfehler im Vergleich zur Variabilität der gesuchten Parameter ist, desto stärker wird die Lösung vom *a-priori-Zustand* beeinflusst. Umgekehrt wird bei kleinem Messfehler die Lösung im Wesentlichen von der Messung bestimmt. Die Lösung der Minimierungsaufgabe (5.9) lautet explizit (siehe z.B. *Rodgers 1976 [105]*):

$$\hat{\mathbf{x}} = \mathbf{x}_a + (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{S}_a^{-1})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_y^{-1} (\mathbf{y} - \mathbf{K}\mathbf{x}_a). \quad (5.10)$$

5.1.4 Inversionsverfahren für nicht-lineare Probleme

Im Allgemeinen sind alle Inversionsprobleme, die bei der Bestimmung geophysikalischer Parameter aus den *SCIAMACHY*-Messungen auftreten, nicht-lineare Probleme. Das übliche Vorgehen bei nicht-linearen Problemen besteht darin, das Gesamtproblem in eine endliche Anzahl linearer Teilprobleme zu zerlegen. Hierbei wird ausgehend von einem „mittleren“ Szenario (gute Schätzung aller relevanten Parametern unter Zuhilfenahme von *a-priori-Wissen*) das Problem linearisiert. Die Lösung dieses linearen Problems wird dann, wie bereits beschrieben, bestimmt. Die sich hieraus ergebende Lösung wird dann aber nur als Zwischenlösung betrachtet. Sie dient zur Verbesserung der Schätzungen aller Parameter, welche dann die zuvor gewählten Parameter ersetzen. Um diesen neuen Parameterpunkt wird das Problem dann erneut linearisiert und gelöst. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis ein geeignetes Konvergenzkriterium erfüllt ist, sich also z.B. die Fitparameter selbst oder die Strahlung kaum noch ändert. Für eine detaillierte Beschreibung nicht-linearer Probleme siehe *Rodgers 1976 [105]*, *Hoogen 1998 [54]* oder *de Beek 1998 [30]*.

5.2 Inversions-Algorithmen zur Auswertung der Nadir-Messungen

Die Bestimmung von Spurengas-Vertikalsäulen(dichten) wird üblicherweise ohne die Zuhilfenahme von *a-priori*-Wissen im Sinne des Optimal Estimation Verfahrens durchgeführt, da das Vertikalsäulen-Inversionsproblem aufgrund der geringen Anzahl von freien Fitparametern meist besser konditioniert ist als die Bestimmung von Vertikalprofilen.

Derzeit für *SCIAMACHY* geplant ist ein *DOAS*-Algorithmus zur Bestimmung der vertikalen Säulen von Ozon, NO_2 und weiteren Kontinuumabsorbern, welche im *UV* und sichtbaren Spektralbereich absorbieren sowie ein nicht-linearer Fitalgorithmus im *NIR*-Spektralbereich (*IAS*-Algorithmus) zur Bestimmung der vertikalen Säulen der Linienabsorber CO , CH_4 , CO_2 , H_2O und N_2O . Zur Ableitung von Ozon-Vertikalprofilen aus den Nadir-Messungen im *UV*-sichtbaren Spektralbereich soll ein Algorithmus basierend auf dem *Optimal Estimation* Ansatz eingesetzt werden.

Auf diese (operationellen) Algorithmen soll nachfolgend näher eingegangen werden.

5.2.1 Der operationelle *GOME-DOAS*-Algorithmus

Unter *operationellem* Algorithmus ist hier die routinemäßige Prozessierung aller Daten eines Instrumentes zwecks Erzeugung einer Reihe offizieller Datenprodukte zu verstehen. Der operationelle Algorithmus zur Ableitung von Spurengas-Vertikalsäulen aus den *GOME*-Messungen ist der *DOAS*-Algorithmus (Differential Optical Absorption Spectroscopy) (der *GOME-DOAS*-Algorithmus ist beschrieben in *Burrows et al. 1999* [20] und (detaillierter) in *Spurr 1996* [128]). Der Einsatz dieses Algorithmus ist auch für die operationelle Vertikalsäulen-Bestimmung aus den *SCIAMACHY*-Messungen im *UV* und sichtbaren Spektralbereich geplant (*Spurr 1998* [127]). Unter einer Spurengas-Vertikalsäule ist hier die Anzahl der Moleküle eines bestimmten Gases, also z.B. Ozon oder NO_2 , pro Flächeneinheit in einer imaginären vertikalen Luftsäule gemeint. Die physikalische Einheit ist üblicherweise Moleküle/ cm^2 oder im Fall von Ozon die Dobsoneneinheit *DU* ($= 2,686 \times 10^{16}$ Moleküle/ cm^2).

Der *GOME-DOAS*-Algorithmus ist im Prinzip identisch mit dem *DOAS*-Algorithmus, wie er seit vielen Jahren zur Ableitung von Atmosphäreninformationen aus Streulichtmessungen vom Boden aus verwendet wird (siehe z.B. *Richter 1997* [102] und dortige Referenzen). Die Auswertung der *GOME*-Daten ist allerdings die erste Anwendung dieses „Standard *DOAS*“ Algorithmus auf globale Messungen vom Weltraum aus. Der *GOME DOAS*-Algorithmus wurde am *DLR-DFD* in Oberpfaffenhofen bei München in Zusammenarbeit mit anderen Institutionen,

u.a. dem Institut für Fernerkundung/Umweltphysik der Universität Bremen, entwickelt und implementiert. In diesem Rahmen wird bzw. soll auch das in dieser Arbeit weiterentwickelte Strahlungstransportmodell *GOMETRAN* für die operationelle *GOME*- und *SCIAMACHY*-Datenauswertung eingesetzt werden.

Der *DOAS*-Algorithmus setzt, wie alle in dieser Arbeit diskutierten Algorithmen, nicht auf den instrumentellen Rohdaten auf, sondern auf bereits radiometrisch und spektral kalibrierten Spektren, den sogenannten Level 1 Datenprodukten. Diese werden erzeugt, indem die Rohdaten (Level 0) in physikalische Einheiten überführt werden. Weiterhin werden jedem Bodenpixel Koordinaten in Form von Längen- und Breitengraden zugeordnet. Diese Schritte werden als Level 0-1 Kalibrierung bezeichnet (*Balzer et al. 1996* [3]). Ziel ist die Erzeugung von wellenlängenkalibrierten und geolokalisierten Erdradianz- und Sonnenirradianz-Spektren. Auf diesen Level 1 Produkten können dann weitere Algorithmen aufsetzen, z.B. die sogenannten Level 1-2 Algorithmen. Mit diesen werden die Level 2 Produkte, insbesondere die Vertikalsäule von Ozon, erzeugt.

Im Folgenden soll der operationelle *GOME* Level 1-2 *DOAS*-Algorithmus beschrieben werden, also die Konvertierung der Level 1 Spektren in Spurengas-Vertikalsäulen (*Spurr 1996* [128], *Burrows et al. 1999* [20]). Das einzige offizielle *GOME* Level 2 Datenprodukt ist die Vertikalsäule von Ozon. Zusätzlich wird aber auch die NO_2 -Vertikalsäule bestimmt. Die Qualität dieses NO_2 -Produktes reicht derzeit noch nicht an die Qualität des O_3 -Produktes heran. Für die operationelle Ozon-Auswertung wird bei *GOME* das spektrale Fenster 325-335 nm (Kanal 2) ausgewertet und für NO_2 das Fenster 425-450 nm (Kanal 3). Der geplante *DOAS*-Algorithmus für *SCIAMACHY* ist im Prinzip mit dem nachfolgend beschriebenen *GOME*-Algorithmus identisch.

Der *GOME* Level 1-2 Algorithmus (hier auch als Satelliten- oder Standard-*DOAS*-Algorithmus bezeichnet, bzw. einfach als *DOAS*-Algorithmus) besteht im Wesentlichen aus vier Teilen:

- Dem spektralen *DOAS*-Fitalgorithmus, welcher die sogenannten „schrägen Säulen“ (*slant column densities*, kurz *SCD*) der Spurengase im gewählten spektralen Fitfenster bestimmt. Anschaulich entspricht die *SCD* eines Moleküls der Anzahl-dichte-Konzentration dieses Moleküls integriert entlang des Lichtweges, welchen die solaren Photonen von ihrem Eintrittsort in die Atmosphäre bis zu ihrem Austritt Richtung Satellit nehmen. Jedoch gibt es nicht nur einen Lichtweg. Das Licht nimmt - mit unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten gewichtet - alle möglichen Wege, wie sich aus den quasi-kontinuierlich in der Atmosphäre verteilten Streuzentren und der Bodenreflektion ergibt. Im allgemeinen Fall entspricht der für die *SCD*-Interpretation relevante Lichtweg einem geeignet definierten mittleren Lichtweg. Die Einheit der *SCD* ist Moleküle pro Flächeneinheit. Die Bestimmung der (Zahl) *SCD* ist aber nur ein Zwischenschritt, da man letztlich nicht an der von Beobachtungsgeometrie und Sonnenstand

abhängigen Spurengas-*SCD* interessiert ist, sondern an der vertikalen Säule (*vertical column density*, kurz *VCD*) des Spurengases, also dem vertikal integrierten Konzentrationsprofil. Die Einheit der *VCD* ist ebenfalls Moleküle pro Flächeneinheit. Die *SCD* ist aufgrund der Lichtwegverlängerung durch Sonnenstand und Beobachtungsgeometrie meist größer als die *VCD* (mögliche Ausnahme: hohe bodennahe Konzentrationen, die vom aus Satelliten nicht „gesehen“ werden). Das Verhältnis von *SCD* zu *VCD*, also der „Verstärkungsfaktor“, wird als Airmass-Faktor (*AMF*) bezeichnet.

- Der Bestimmung des Wolkenbedeckungsgrades (*cloud cover fraction*) mittels des Initial Cloud Fitting Algorithm (*ICFA*), welcher notwendig ist, um eine Korrektur für den Spurengasanteil unterhalb der Wolken durchführen zu können.²
- Der Berechnung der Airmass-Faktoren (einer pro Spurengas und spektralem Fitfenster) mittels Strahlungstransportsimulationen für die Konversion der schrägen Säulen (*SCD*) in die gewünschten vertikalen Säulen (*VCD*).
- Der Berechnung der gewünschten vertikalen Säulen, wobei hier die Resultate der vorhergehenden Schritte geeignet kombiniert werden.

Der *DOAS*-Algorithmus bestimmt die schrägen Säulen mittels *least-squares* Anpassung einer linearen Kombination von Referenz-Absorptionsquerschnitten der Spurengase und eines Ring-Spektrums (zur Berücksichtigung nicht-elastischer Raman-Streuung) sowie eines Polynoms niedriger Ordnung (zur Elimination spektral breitbandiger Störeffekte) an die gemessene optische Dicke τ^{gem} , d.h.

$$\begin{aligned}
 \tau^{gem}(\lambda) &:= -\ln \frac{R(\lambda)}{I_o(\lambda)} \\
 &\approx \tau^{mod}(\lambda) := \sum_j \tau_j^{mod}(\lambda) \\
 &:= \sum_i SCD_i \cdot \sigma_i(\lambda) + SCD_{Ring} \cdot \sigma_{Ring}(\lambda) + \sum_{k=0}^n a_k \lambda^k.
 \end{aligned} \tag{5.11}$$

$R(\lambda)$ ist hier die gemessene spektrale Erdradianz und $I_o(\lambda)$ die gemessene spektrale Sonnenirradiance bei der Wellenlänge λ . Die Modell-Optische-Dicke τ^{mod} wird

²Optisch dicke Wolken wirken im hier betrachteten Spektralbereich wie eine für Licht undurchdringliche Schicht, welche die solare Strahlung in den Weltraum zurückreflektiert. Die von *SCIAMACHY* gemessene Strahlung trägt also keinerlei Information über die Spurengassäule unterhalb ausgedehnter optisch dicker Wolken. Um dennoch auch für diesen Fall das vom *Erdboden* bis zum Oberrand der Atmosphäre integrierte Konzentrationsprofil zu erhalten, also die gesamte vertikale Säule, muss einerseits der Wolkenbedeckungsgrad eines Bodenpixels aus den Messungen abgeleitet und andererseits die Vertikalsäule unterhalb der Wolke abgeschätzt werden, z.B. mittels klimatologischer Informationen.

als Linear-Kombination der Terme τ_j^{mod} angesetzt, wobei diese entweder der optischen Dicke eines Spurengases entsprechen oder einen Korrekturterm darstellen. $\sigma_i(\lambda)$ ist der Absorptionsquerschnitt des i -ten Moleküls.³ Die Fitparameter SCD_i sind die bereits erwähnten schrägen Säulen (eine je Spurengas). Weitere Fitparameter sind die Ring-Amplitude SCD_{Ring} und die Polynomkoeffizienten a_k . Diese wellenlängenunabhängigen Parameter werden bestimmt, in dem simultan für alle diskreten Wellenlängen eines geeignet gewählten spektralen Fitfensters, die rechte Seite der Gleichung (das Modell) an die linke Seite (die Messung) mittels der Methode der kleinsten Quadrate angepasst wird.

Die gewünschten vertikalen Säulen VCD_i werden dann in einem nachfolgenden Schritt aus den SCD_i durch AMF -Division bestimmt: $VCD_i = SCD_i / AMF_i$. Die AMF_i werden üblicherweise mittels Strahlungstransportsimulationen bestimmt.

Die $DOAS$ -Gleichung (5.11) kann folgendermaßen motiviert werden:

Wir betrachten im Folgenden ein stark vereinfachtes Modell, mittels dessen der Zusammenhang zwischen der gewünschten Vertikalsäule VCD eines Spurengases und der gemessenen Radianz R - bzw. der gemessenen optischen Dicke τ^{gem} - auf einfache Weise hergeleitet werden soll. Dies erlaubt eine einfache Interpretation der zentralen $DOAS$ -Größen SCD und AMF . Wir nehmen hierzu an, wie in Abbildung 5.1 dargestellt, dass das am Oberrand der Atmosphäre detektierte *monochromatische* Licht (die Voraussetzung einer monochromatischen Messung ist bereits eine wichtige Annahme) nur *einen* wohldefinierten Weg zurückgelegt hat (eine weitere wichtige Annahme), und zwar den entlang eines direkten (ungestreuten) Sonnenstrahls vom Oberrand der Atmosphäre durch die Atmosphäre (unter dem Winkel SZW bzgl. der lokalen Vertikalen) nach unten bis zum Erdboden und dann nach (Lambertscher) Reflexion wieder zurück entlang des Instrumenten-Strahls (*line-of-sight*) durch die Atmosphäre nach oben in Richtung Satellit (unter dem Scanwinkel LOS bzgl. der lokalen Vertikalen).

Zur Vereinfachung der Notation enthalte die Atmosphäre im hier untersuchten Spektralbereich nur ein einziges absorbierendes Spurengas, dessen *höhenunabhängiger* (!) Absorptionsquerschnitt mit σ bezeichnet werden soll. Extinktion entlang des Lichtweges durch Streuung an Luftmolekülen und Teilchen (sowie durch spektral breitbandige Absorption) sei durch den Extinktionskoeffizienten $\varepsilon(z, \lambda)$ beschrieben. Die Abschwächung der Lichtintensität R entlang eines infinitesimalen Lichtweges ds in der Atmosphäre ist entsprechend dem Beer-Lambertschen Gesetz gegeben durch $dR = R \cdot (\sigma \rho + \varepsilon) ds$, wobei $\rho(z)$ das Spurengas-Konzentrationsprofil ist. Die Strahlungsintensität als Funktion der optischen Dicke (entsprechend einer bestimmten Wegstrecke in der Atmosphäre) kann also durch eine Exponentialfunktion beschrieben werden: $R(s) = R(s_0) \exp(-\int_{s_0}^s (\sigma \rho + \varepsilon) ds')$.

Zur weiteren Vereinfachung gelte eine planparallele Geometrie. Die Atmosphä-

³Dieser ist bekannt und wird als effektiv höhenunabhängig angenommen, z.B. durch Wahl einer Referenzhöhe.

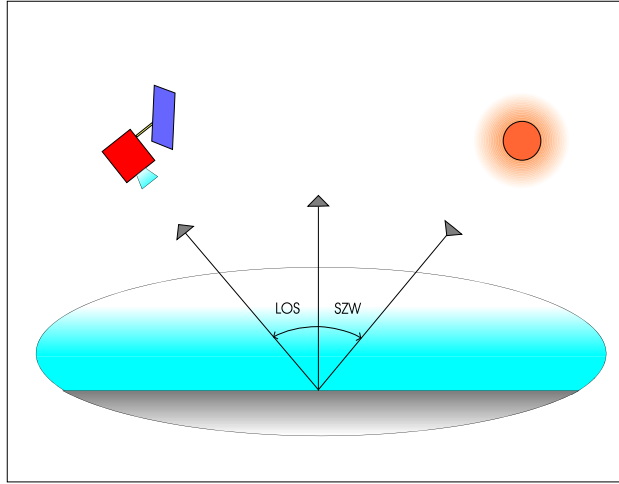


Abbildung 5.1: *Idealisierter Lichtweg bei einer Strahlungsmessung in Nadir-Beobachtungsgeometrie.*

re besteht dann aus ebenen Schichten der Dicke dz parallel zum Erdboden. Die Atmosphärenparameter hängen nur von der Höhenkoordinate z ab. Refraktion sei ebenfalls vernachlässigt, die Lichtwege seien also Geraden. Jede Höhenschicht der Dicke dz wird zwei Mal durchlaufen. Die durchlaufene Wegstrecke in jeder Schicht ist im Vergleich zur vertikalen Ausdehnung der Schicht dz höhenunabhängig um den Faktor $AMF = (1/\cos(LOS) + 1/\cos(SZW))$ verstärkt. Der Verstärkungsfaktor AMF ist hier also eine rein geometrische Größe, welche nur von der Beobachtungsgeometrie (*line-of-sight* Winkel LOS) und dem Sonnenstand (Sonnenzenitwinkel SZW) abhängt.

Die am Oberrand der Atmosphäre zum Satelliten gerichtete Strahlung R ist unter diesen Bedingungen einfach gegeben durch:

$$\begin{aligned}
 R &= I_o \mu_o \frac{A}{\pi} \exp \left[- \int_z (\sigma \rho(z) + \varepsilon(z)) \cdot AMF dz \right] \\
 &= I_o \mu_o \frac{A}{\pi} \exp \left[-AMF \cdot \sigma \cdot \int_z \rho(z) dz - AMF \cdot \int_z \varepsilon(z) dz \right] \\
 &= I_o \mu_o \frac{A}{\pi} \exp [-AMF \cdot VCD \cdot \sigma - S] \\
 &= I_o \mu_o \frac{A}{\pi} \exp [-SCD \cdot \sigma - S].
 \end{aligned} \tag{5.12}$$

Hier ist μ_o der Kosinus des Sonnenzenitwinkels. Der Faktor A/π entspricht der Bodenreflektion. Er ist das Verhältnis der nach oben gerichteten (isotrop gestreuten) Radianz R^+ zum nach unten gerichteten Strahlungsfluss F^- an einer Lambertschen Oberfläche mit Albedo A (hier gilt also die Beziehung: $R^+ = F^- \times \text{Albedo} / \pi$). Die Strahlung berechnet sich in diesem Modell einfach mittels Multiplikation von solarer Irradianz, Transmission entlang der Sonnenrichtung bis zum

Erdboden, Bodenreflektion und Transmission entlang des Instrumenten-Sehstrahls Richtung Satellit. Die schräge Säule SCD des Spurengases, also das Integral der Spurengas-Konzentration über den Lichtweg, ist hier einfach $SCD = AMF \cdot VCD$, also das *wellenlängenunabhängige* Produkt aus geometrischem Airmass-faktor und gewünschter vertikaler Säule.

Gleichung (5.12) kann durch wenige Umformungen direkt in die Form der *DOAS*-Gleichung (5.11) transformiert werden. Hierbei sind die Terme ohne Spurengasabsorption dem Polynom zuzuordnen (dies enthält dann den Bodenreflektionsterm A und den Extinktionsterm S). Der Logarithmus der sonnen-normierten Radianz, also $\ln(R/I_0)$ hängt hier, wie gezeigt, linear von der gesuchten Vertikalsäule VCD ab. Dies gilt auch für den allgemeineren Fall mehrerer spektral überlappender Spurengase.

Für Streulichtmessungen gilt die *DOAS*-Gleichung allerdings nur näherungsweise. Der wichtigste Grund hierfür - bezogen auf das hier diskutierte vereinfachte Modell - ist der, dass Gleichung (5.12) nur für *einen* Weg und *eine* Wellenlänge gilt, üblicherweise aber ein Kontinuum an Wegen und Wellenlängen zur gemessenen Strahlung beiträgt. Dies kann durch die Hinzunahme geeigneter Integrale berücksichtigt werden. Jedoch erkennt man dann, dass der Logarithmus der Strahlung im Allgemeinen keine lineare Funktion der Spurengas-Vertikalsäule ist.

Der „mittlere Lichtweg“, und damit der Airmass-Faktor, kann bei Streulichtmessungen auch noch von der Atmosphärenzusammensetzung, der Bodenreflektion und der Wellenlänge abhängen. Dies kann - in Anlehnung an das beschriebene Modell - durch das Konzept einer „effektiven (oder mittleren) Streuhöhe“ veranschaulicht werden. Hierbei wird der Lichtstrahl an der mittleren Streuhöhe reflektiert, welche nicht mit dem Erdboden übereinstimmen muss. In einer optisch dicken Atmosphäre - oder bei niedrig stehender Sonne - wird diese Streuhöhe dann *in* der Atmosphäre liegen und nicht - wie im diskutierten Modell - am Erdboden. Da die optischen Eigenschaften Funktionen der Wellenlänge sind, hängt auch die effektive Streuhöhe (und somit der AMF) von der Wellenlänge ab. Je stärker die Absorption ist, je höher liegt die Streuhöhe. Weiterhin hängt der Absorptionsquerschnitt im Allgemeinen von Druck- und Temperatur - und damit von der Höhe - ab. All dieses führt dazu, dass der Standard *DOAS*-Algorithmus nur als eine Approximation angesehen werden darf. Er funktioniert für Satellitenmessungen z.B. umso besser, je optisch dünner die Atmosphäre bzgl. aller relevanten Streu- und Absorptionsprozesse ist. Unter diesen Bedingungen ist auch gerade der Lichtweg dominant, welcher im obigen Modell diskutiert wurde - die effektive Streuhöhe entspricht dann dem Erdboden.

Die bisherigen eher qualitativen Erklärungsansätze für den *DOAS*-Algorithmus sollten helfen, ein gewisses Verständnis für die Bedeutung der zentralen *DOAS*-Größen SCD und AMF zu bekommen. Eine mathematisch exakte Definition wurde nicht gegeben. Definiert werden diese Größen ausschließlich durch Gleichung (5.11) und die nachfolgende AMF -Konversion in die Vertikalsäule VCD . Al-

le Größen dieser Gleichungen sind wohldefinierte Größen - bis auf *SCD* und *AMF*. Trotz der gegebenen anschaulichen Interpretation der *SCD* und des *AMF* sollten diese nur als Hilfsgrößen angesehen werden, da sich erst *nach* der *AMF*-Konversion eine physikalisch wohldefinierte Größe ergibt, nämlich die vertikale Säule *VCD*. Unter der Voraussetzung, dass es nur *einen* geometrisch wohldefinierten Lichtweg gibt, kann allerdings, wie gezeigt, der *SCD* und dem *AMF* eine einfach zu interpretierende wohldefinierte Bedeutung gegeben werden. Für reale Messungen ist dies zum Beispiel bei direkter Sonnenbeobachtung der Fall sowie im Allgemeinen bei Messungen, bei denen der Lichtweg eindeutig durch die geometrische Verbindungslinie von Lichtquelle und Detektor festgelegt ist. Für Streulichtmessungen ist dies jedoch nicht gegeben. Dieses macht den Satelliten-*DOAS*-Algorithmus relativ komplex, insbesondere im Fall einer optisch dicken Atmosphäre. Auf die offene Frage, wie ein geeigneter *AMF* für Streulichtmessungen definiert werden kann, wird im Folgenden noch eingegangen werden.

Man könnte in Gleichung (5.11) auch SCD_i durch $VCD_i \cdot AMF_i$ ersetzen, analog Gleichung (5.12). Der Spurengas-Fitparameter wäre dann direkt die gesuchte vertikale Säule VCD_i (bei gegebenem Airmass-Faktor). Die Trennung zwischen spektralem Fit und Strahlungstransport (Airmass-Faktor Konvertierung) würde dann jedoch aufgegeben werden. Diesen Ansatz macht man sich beim erweiterten oder modifizierten *DOAS*-Verfahren zunutze (*Diebel et al. 1995* [31], *Richter 1997* [102]). Der Vorteil liegt darin, dass dieses Verfahren es gestattet, eine eventuelle Wellenlängenabhängigkeit des *AMF* mit zu berücksichtigen. Hierauf wird im nächsten Abschnitt noch näher eingegangen werden.

Eine wichtige Voraussetzung des *DOAS*-Auswerteverfahrens ist, dass der Absorptionsquerschnitt $\sigma_i(\lambda)$ nicht von der Höhe abhängt, also nicht von Temperatur oder Druck. Da allerdings die Absorptionsquerschnitte der Gase im Allgemeinen sowohl temperatur- als auch druckabhängig sind, muss ein geeigneter „repräsentativer Absorptionsquerschnitt“ definiert werden. Bei der operationellen Auswertung der *GOME*-Daten ist dies der Ozon- oder NO_2 -Absorptionsquerschnitt, welcher der Temperatur des Maximums des klimatologischen Spurengas-Anzahldichteprofiles entspricht (die Druckabhängigkeit der O_3 - und NO_2 -Absorptionsquerschnitte im *GOME*-Spektralbereich ist klein (*Voigt 1998* [135])). Auch dies stellt eine Approximation dar, die zu gewissen *VCD*-Fehlern führt.

Der Ring-Effekt, welcher die Auffüllung der solaren Fraunhoferlinien im Spektrum der gestreuten Strahlung - im Vergleich zu direkter Sonnenbeobachtung - durch inelastische Rotations-Ramanstreuung an N_2 - und O_2 -Molekülen verursacht, muss auch bei der *DOAS*-Auswertung berücksichtigt werden. Dies geschieht dadurch, dass der Ring-Effekt wie ein effektiver Absorber beim *DOAS*-Fit behandelt wird. Die hierfür benötigten Ring-Referenzspektren $\sigma_{\text{Ring}}(\lambda)$ können z.B. experimentell mittels Polarisationsmessungen an im Zenit gestreuten Sonnenlicht vom Boden aus bestimmt werden (*Solomon et al. 1987* [126]) oder mittels Strahlungstransportsimulationen (siehe Abschnitt 4.2.2). Experimentelle

Ring-Spektren wurden z.B. mit dem *GOME*-Instrument während der *pre-flight* Kalibrationsphase durch Messungen vom Boden aus bestimmt und entsprechend mit *SCIAMACHY* während der sogenannten *PI*-(Mess-)Perioden.

Das Polynom $P(\lambda) = \sum_{k=0}^n a_k \lambda^k$ in Gleichung (5.11) wird an die gemessene optischen Dicke τ^{gem} mit angepasst, da hierdurch das Auswerteverfahren insensitiver gegenüber spektral breitbandigen Störtermen wird. Diese entsprechen z.B. den meist nicht hinreichend genau bekannten Beiträgen der Rayleigh- und der Mie-Streuung sowie der Bodenreflektion. Hierunter fallen aber auch breitbandige Restfehler der radiometrischen Kalibration. Eine genaue spektrale Kalibration ist jedoch unverzichtbar. Zusätzlich zur linearen *least-squares* Regression mit den schrägen Säulen SCD_i , der Ringamplitude SCD_{Ring} und den Regressionskoeffizienten a_k als Fitparametern wird oft auch eine zusätzliche *nicht-lineare* Anpassung zur Verbesserung der relativen Wellenlängenkalibration zwischen den einzelnen Referenzspektren eingesetzt (*shift and squeeze* Algorithmus, siehe z.B. Richter 1997 [102]).

Die Konvertierung der schrägen in die vertikalen Säulen - einschließlich einer Korrektur für Wolken - wird bei der *GOME*-Auswertung folgendermaßen durchgeführt:

$$VCD_i = \frac{SCD_i + f \cdot GVC_i \cdot AMF_{cl,i}}{f AMF_{cl,i} + (1 - f) AMF_{cl,i}}. \quad (5.13)$$

Hierbei sind $AMF_{cl,i}$ und $AMF_{cl,i}$ mittels Strahlungstransportsimulationen berechnete Airmass-Faktoren für den wolkenfreien und den vollständig bewölkten Fall. f ist der mittels des *ICFA*-Algorithmus aus der gemessenen Absorptionstiefe der O_2 -A-Bande abgeleitete Wolkenbedeckungsgrad (die hierfür benötigte Wolkenobergrenze wird einer Klimatologie entnommen). Die Terme GVC_i sind die sogenannten „ghost vertical columns“, welche der vertikalen Säule des i -ten Spurengases unterhalb der Wolkenobergrenze entsprechen. Diese Säulenanteile werden nicht von *GOME* gesehen. Sie werden aus einer Spurengasprofil-Klimatologie abgeschätzt.⁴

Im Falle eines wolkenfreien Bodenpixels ist $f = 0$ und Gleichung (5.13) vereinfacht sich zu

$$VCD_i = \frac{SCD_i}{AMF_{cl,i}}. \quad (5.14)$$

Im Grenzfall vollständiger Wolkenbedeckung ($f = 1$) folgt:

$$VCD_i = \frac{SCD_i}{AMF_{cl,i}} + GVC_i. \quad (5.15)$$

Im Folgenden wird nun auf die AMF -Berechnung eingegangen, wobei sich auf den wolkenfreien Fall beschränkt werden soll.

⁴Für Ozon ist dies mit guter Genauigkeit möglich, da sich nur etwa 10% des Ozons in der Troposphäre befinden; für NO_2 ist dies jedoch problematisch, da sich durchaus mehr als 50% des NO_2 in der Troposphäre befinden können.

Aus Gleichung (5.14) kann man (noch einmal) ansehen, dass der Standard-*DOAS* Airmass-Faktor als das Verhältnis der schrägen Säule (*SCD*) zur gewünschten vertikalen Säule (*VCD*) definiert werden muss. Die schräge Säule *SCD* liefert der *DOAS*-Fit. Sie ist *eine* Zahl (und besitzt daher im betrachteten Fitfenster keine Wellenlängenabhängigkeit). Der benötigte *AMF* muss daher ebenfalls eine Zahl sein. Er sollte idealerweise - wie bei unserem einfachen Modell - nur von geometrischen Faktoren wie Beobachtungsgeometrie und Sonnenstand abhängen, nicht aber von der (unbekannten) Atmosphärenzusammensetzung oder der (meist ebenfalls unbekannten) Bodenreflektion. Für Streulichtmessungen ist dies aber nur näherungsweise gegeben. Der *SCD*-Parameter des *DOAS*-Fits, also der mittels des *least-squares* Verfahrens bestimmte Skalierungsfaktor für das Referenzspektrum - ist im Allgemeinen jedoch nicht unabhängig von der Atmosphärenzusammensetzung und der Bodenreflektion - auch nicht bei konstantem *VCD*. Hiervon kann man sich z.B. durch die *DOAS*-Auswertung simulierter Messspektren überzeugen, bei der in kontrollierter Weise atmosphärische Parameter oder die Bodenreflektion variiert werden können. Da der *AMF* so gewählt werden sollte, dass die Division des *SCD*-Parameters durch den *AMF*-Parameter die konstant angenommene *VCD* ergibt, überträgt sich die Abhängigkeit des *SCD*-Parameters von der Atmosphärenzusammensetzung und der Albedo direkt auf den *AMF*. Der Grund für diese *SCD*-Abhängigkeit liegt darin, dass eine Zunahme (Skalierung) der differentiellen Spurengasabsorption zwar (meist) der Zunahme der Vertikalsäule des entsprechenden Spurengases entspricht, dies Zunahme aber auch durch andere Effekte erzielt worden sein kann, z.B. über eine Zunahme des mittleren Lichtweges aufgrund vermehrter Streuung (Aerosole, Bodenalbedo, etc.). Die differentiellen spektralen Strukturen in der Messung erlauben es bei Streulichtmessungen also im Allgemeinen nicht, *eindeutig* auf die Spurengasmenge zurückschließen. Eine falsche Modellannahme z.B. bzgl. der Aerosole oder der Bodenalbedo führt so zu einer fehlerhaft bestimmten Spurengas-Vertikalsäule. Diese Mehrdeutigkeit kann - wenn überhaupt - nur dadurch gelöst werden, dass *alle* relevanten Parameter, die mit der Spurengasmessung interferieren, ebenfalls genau mitbestimmt bzw. mitberücksichtigt werden. Dies ist in der Praxis meist nicht zu erreichen, woraus einen gewisser Restfehler resultiert.

Wie kann nun der *AMF* konkret berechnet werden? Er könnte natürlich einfach direkt entsprechend seiner Definition $AMF := SCD/VCD$ berechnet werden. Hierzu müsste man einen *DOAS*-Fit mit simulierten Messdaten zur Bestimmung von *SCD* durchzuführen, analog dem *DOAS*-Fit mit den realen Messdaten. Hierbei muss bereits eine geeignete Atmosphärenzusammensetzung und Bodenreflektion angenommen werden. Die gewählte Atmosphärenzusammensetzung legt dann auch das in die *AMF*-Berechnung eingehende (Modell-) *VCD* fest. Damit wäre der *AMF* eindeutig bestimmt.

Der *AMF* jedoch meist anders berechnet - und zwar mit geringerem Rechenzeitaufwand - in dem die Strahlungstransportgleichung nur bei einer einzigen Wellen-

länge gelöst wird. Die nachfolgende Formel ist die üblicherweise verwendete; sie wird auch bei der operationellen *GOME*-Auswertung eingesetzt:

$$AMF_i = \frac{SOD_i(\lambda)}{VOD_i(\lambda)}. \quad (5.16)$$

Die Größen *SOD* und *VOD* sind folgendermaßen definiert:

Die vertikale optische Dicke *VOD* ist das vertikal vom Erdboden bis zum Ober-
rand der Atmosphäre integrierte Produkt aus angenommener Anzahldicke ρ_i und
Absorptionsquerschnitt σ_i des *i*-ten Spurengases, also

$$VOD_i(\lambda) := \int_z \sigma_i(z, \lambda) \rho_i(z) dz = \sigma_i(\lambda) \cdot VCD_i. \quad (5.17)$$

Das Gleichheitszeichen gilt nur für den Fall, dass der Absorptionsquerschnitt σ_i
nicht von der Höhe abhängt.

Die schräge optische Dicke *SOD* (*slant optical depth*) eines Spurengases ist defi-
niert über den natürlichen Logarithmus des Quotienten zweier Strahlungswerte:

$$SOD_i(\lambda) := \ln \frac{I^{-i}(\lambda)}{I^{+i}(\lambda)}. \quad (5.18)$$

Hierbei ist $I^{+i}(\lambda)$ die sonnen-normierte Strahlung (also $I = R/I_o$) berechnet für die
angenommene („mittlere“) Modell-Atmosphäre und Modell-Albedo, sowie für
die aktuelle Beobachtungsgeometrie und den aktuellen Sonnenstand. $I^{-i}(\lambda)$ wird
analog berechnet, jedoch mit einer Ausnahme: das Spurengas, für den der *AMF*
berechnet werden soll (Index *i*), ist hier in der Modell-Atmosphäre „ausgeschal-
tet“ worden. *SOD_i* entspricht somit dem gesamten spektralen Spurengas-Signal
oder -“Fingerabdruck“ in der simulierten Strahlungsmessung. *VOD_i* würde im
Vergleich dazu dem Spurengas-Signal in einer Messung entsprechen, bei der das
Licht die Atmosphäre nur einmal in vertikaler Richtung durchlaufen hätte (wä-
re solch eine Messgeometrie für globale Messungen möglich, würden viele der
in dieser Arbeit diskutierten Schwierigkeiten hinfällig sein). Das Verhältnis der
beiden Größen *SOD* und *VOD* gibt daher die relative Zunahme der Absorption
durch das Spurengas aufgrund der Beobachtungsgeometrie an und kann daher
als (wellenlängenabhängiger) Lichtweg-Verstärkungsfaktor interpretiert werden.
Es ist meist - besonders bei einer optisch dünnen Atmosphäre - nur schwach
von der Wellenlänge, der genauen Atmosphärenzusammensetzung und der Bo-
denreflektion abhängig. Im Fall des einfachen Modells am Anfang des Kapitels
(wohldefinierter Lichtweg, monochromatisches Licht, etc.) ist *SOD_i* gerade *AMF_i* ·
VOD_i, da sich beim dort verwendeten Modell alle anderen (Exponential-) Ter-
me exakt wegekürzen würden, wenn man zwei Modell-Strahlungen mit und ohne
Spurengasabsorption durcheinander teilen würde.

Die beschriebene *DOAS*-Methode setzt voraus, dass der *AMF* innerhalb des ge-
wählten spektralen Fitfensters nicht von der Wellenlänge abhängt. Dies ist im

Falle einer optisch hinreichend dünnen Atmosphäre in guter Näherung der Fall, nicht jedoch bei der *GOME* oder *SCIAMACHY* Ozon-Bestimmung mittels des 325-335 nm Fitfensters. Folglich zeigt der Ozon-AMF, berechnet nach Formel (5.16), eine starke Wellenlängenabhängigkeit, insbesondere für große Sonnenzenitwinkel, da hier die Absorption aufgrund der großen Lichtwege am stärksten ist. Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, dass dennoch eine Standard-DOAS Ozon-Auswertung im UV-Spektralbereich möglich ist, und zwar mittels eines geeignet gewählten repräsentativen AMF. Überraschenderweise ist dies jedoch nicht der mittlere AMF des spektralen Fitfensters, sondern - in guter Näherung - der kleinste. In dem 325-335 nm Fitfenster entspricht dies der Wellenlänge der stärksten Ozonabsorption bei 325 nm. Im nächsten Abschnitt soll dieser Sachverhalt näher begründet werden.

Eine weitere Schwierigkeit bei der Satelliten-DOAS Auswertung resultiert daraus, dass sich Beobachtungsgeometrie und Sonnenzenitwinkel aufgrund der Bodenabtastung (Scan) sowie durch die Satellitenbewegung kontinuierlich ändern. Um einen für das gesamte Bodenpixel repräsentativen AMF zu erhalten, werden mehrere AMF - entsprechend mehreren Scanwinkeln pro Bodenpixel - gemittelt.

Wie dieser Abschnitt gezeigt hat, basiert der Standard DOAS-Algorithmus zur Bestimmung vertikalen Säulen(dichten) von Spurengasen aus Streulichtmessungen auf einer Vielzahl von Annahmen und Approximationen. Diese führen zu Vertikalsäulen-Fehlern, die z.B. mit numerischen Experimenten sowie durch den Vergleich mit unabhängigen Messungen quantifiziert werden müssen.

Im dritten Teil dieser Arbeit soll ein alternatives Auswerteverfahren untersucht werden, welches insbesondere für Linienabsorber im nahen Infraroten angemessener ist. Deren Absorptionsquerschnitt zeigt im Allgemeinen eine starke Temperatur-, Druck- und Wellenlängenabhängigkeit und ist oft relativ groß, entsprechend einer starken Absorption bzw. einer großen optischen Dicke. Weiterhin gibt es oft einen spektralen Überlapp mehrerer Linienabsorber. All diese Effekte müssen bei der Datenauswertung angemessen berücksichtigt werden.

Modifiziertes DOAS-Verfahren und repräsentativer AMF

Die in diesem Abschnitt beschriebene Untersuchung und ihre Resultate wurden Anfang 1996 von Dr. V. V. Rozanov und dem Autor dieser Arbeit erarbeitet (siehe auch *Burrows et al. 1999* [20]). Ausgangspunkt der Untersuchung war eine Erklärung sowie eine Korrektur für damals erzielte signifikant zu niedrige *GOME*-DOAS Ozon-Vertikalsäulen zu finden, welche die Vorabversion des GOME Data Processors (*GDP*), die Version vor der ersten offiziellen operationellen Prozessorversion, insbesondere bei hohen Sonnenzenitwinkeln, lieferte. Aufgrund dieser Untersuchung wird seitdem für die operationelle *GOME*-Ozонаuswertung anstelle des damaligen AMF bei der Wellenlänge 330 nm, der Zentral-Wellenlänge des

325-335 nm *DOAS*-Fitfensters, der *AMF* bei der repräsentativeren Wellenlänge 325 nm verwendet.

In Bereich 325-335 nm ist die Ozonabsorption relativ stark. Der Ozon Airmass-Faktor, berechnet nach Gleichung (5.16), zeigt daher eine ausgeprägte Wellenlängenabhängigkeit (siehe Abbildung 5.2 oben). Die im vorigen Abschnitt beschriebene Standard *DOAS*-Methode verlangt jedoch die Verwendung nur eines Airmass-Faktors. In diesem Abschnitt soll daher beschrieben werden, wie solch ein repräsentativer *AMF* definiert und berechnet werden kann. Dieses ist insbesondere auch vor dem Hintergrund der Diskussion über „die richtige *AMF*-Formel“ zur Auswertung von (*GOME*-) Streulichtspektren zu sehen (siehe hierzu insbesondere Marquard *et al.* 1997 [85] und Stammes *et al.* 1999 [130]).

Wie Abbildung 5.2 zeigt, folgen die spektralen Strukturen des *AMF* im Bereich 325-335 nm den (invertierten) Strukturen des Ozon-Absorptionsquerschnitts. Der Grund hierfür ist der Folgende: Nach Gleichung (5.16) wird der *AMF* als das Verhältnis der schrägen zur vertikalen optischen Dicke des entsprechenden Spurengases ($AMF = SOD/VOD$) berechnet. Unter gewissen Voraussetzungen sollte dies in guter Näherung dem einfacher zu interpretierenden Verhältnis von *SCD* zu *VCD* entsprechen (sonst würde die Rechenvorschrift $AMF = SOD/VOD$ keinen Sinn machen). Die vertikale Säule *VCD* hängt nicht von der Wellenlänge ab. Die *SCD* entspricht der Molekül-Konzentration integriert über den „mittleren“ Lichtweg (hier soll lediglich diese grobe aber anschauliche Interpretation verwendet werden und nicht die strenge aber unanschauliche Definition mittels der *DOAS*-Gleichung). Bei starker Absorption dringt das Licht jedoch (im Mittel) weniger tief in die Atmosphäre ein, die mittlere oder effektive Steuhöhe liegt dann höher in der Atmosphäre als bei schwacher Absorption. Folglich ist die *SCD* - und somit auch der *AMF* - bei starker Absorption kleiner als bei schwacher Absorption. Da die Absorptionsstärke von der Wellenlänge abhängt, hängt auch der *AMF* im Allgemeinen von der Wellenlänge ab. Diese Wellenlängenabhängigkeit nimmt mit zunehmendem Sonnenzenitwinkel aufgrund der Zunahme der Absorption durch die Lichtwegverlängerung zu.

Bei der bereits angesprochenen „modifizierten *DOAS*-Methode“, welche unten jedoch noch näher beschrieben werden wird, kann diese Wellenlängenabhängigkeit des *AMF* explizit berücksichtigt werden. Allerdings ist diese Methode bedeutend rechenzeitintensiver, da hierbei nicht nur der *AMF* bei einer einzigen Wellenlänge berechnet werden muss, sondern bei allen diskreten Wellenlängen des Fitfensters. Diese Methode konnte daher nicht für die operationelle *GOME*-Auswertung implementiert werden.

In diesem Abschnitt wird gezeigt, warum der Ozon-*AMF* bei 325 nm, welcher seit der ersten offiziellen Prozessorversion des *GDP* aufgrund der Resultate dieser Studie verwendet wird, in guter Näherung als repräsentativ für das Fitfenster 325-335 nm angesehen werden kann.

Dieses Resultat wurde empirisch gefunden, indem simulierte Messungen mit-

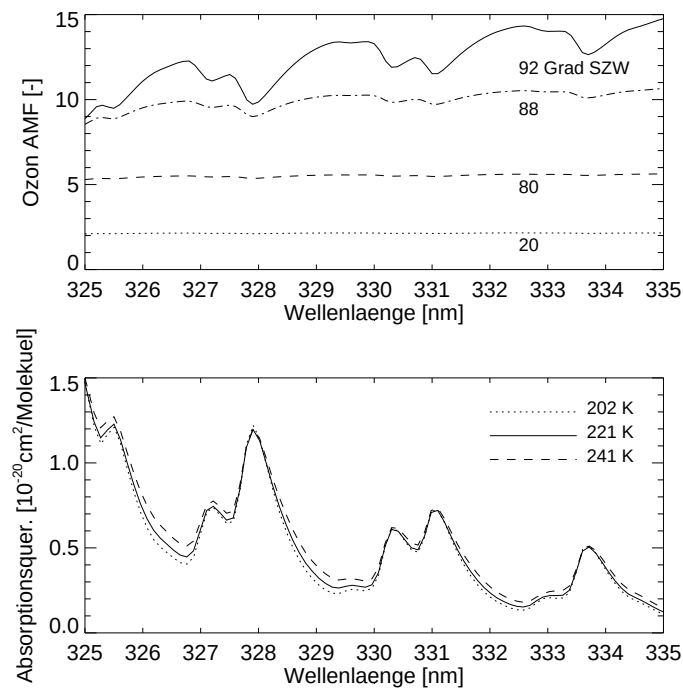


Abbildung 5.2: Oben: Ozon Airmass-Faktoren für verschiedene Sonnenzenitwinkel, berechnet mit GOMETRAN nach Gleichung (5.16). Szenario: Nadir-Beobachtung, Albedo 0,1, die Druck-, Temperatur- und Ozon-VMR-Profile entsprechen „Januar 55° Nord“ (MPI für Chemie, Mainz, chemo-dynamisches 2D-Modell, berechnet und zur Verfügung gestellt von C. Brühl). Unten: Ozon Absorptionsquerschnitte bei drei Temperaturen, gemessen mit GOME (A. Richter, persönliche Mitteilung, sowie Burrows et al. 1999 [19]).

tels der DOAS-Methode ausgewertet und analysiert wurden. Hierbei wurden für unterschiedliche Szenarien (verschiedene Sonnenzenitwinkel, Ozonprofile, Aerosolgehalte, Albeden, etc.) die entsprechenden Ozon-SCD mittels DOAS-Fit bestimmt. Der „wahre“ (oder optimale) AMF, hier definiert als derjenige Airmass-Faktor, welcher exakt die in diesem Fall bekannte Vertikalsäule (die Modell-VCD) reproduziert, ist einfach die SCD des DOAS-Fits dividiert durch die Modell-VCD. Bei all diesen Untersuchungen war die Modellatmosphäre, welche zur Berechnung der Airmassfaktoren verwendet wurde, identisch mit der bei der simulierten Messung verwendeten Atmosphäre. Hierdurch können Fehler aufgrund „schlecht geschätzter“ Parameter vermieden werden. Der so bestimmte wahre AMF wurde dann mit dem AMF-Spektrum verglichen. In allen untersuchten Fällen stimmte der AMF bei 325 nm innerhalb 1-2% mit dem wahren AMF überein, vorausgesetzt, man beschränkt die Auswertung auf Sonnenzenitwinkel (SZW) unterhalb etwa 80°. Oberhalb 80° können die Abweichungen durchaus einige Prozent betragen, z.B. bis zu 6% bei einem SZW von 92° (siehe Abbildung 5.3).

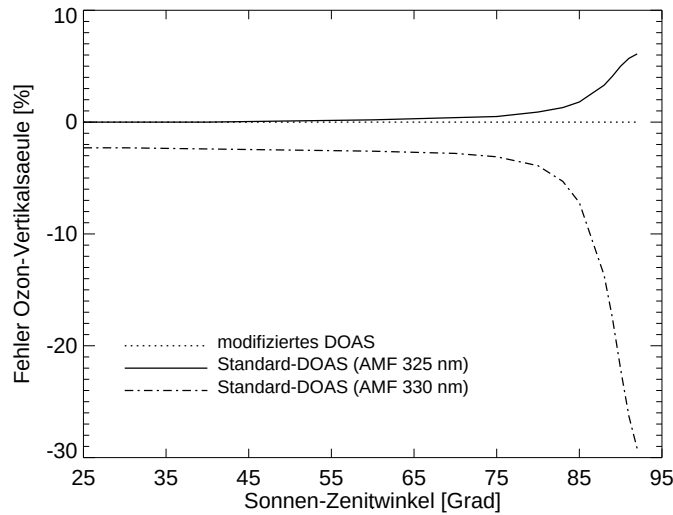


Abbildung 5.3: Ozon-Vertikalsäulenfehler, wie sie sich bei Verwendung verschiedener Airmass-Faktoren ergeben.

Im Gegensatz hierzu resultiert die Verwendung des *AMF* bei 330 nm in deutlich unterschätzten Ozon-*VCD* (Fehler: 2-4% für *SZW* < 70°; bis zu 35% für *SZW* um die 92°).

Mittels des modifizierten *DOAS*-Verfahrens können die Ozon-*VCD* jedoch nahezu fehlerfrei aus den simulierten Messspektren abgeleitet werden, sogar für einen *SZW* von 92°. Abbildung 5.3 zeigt *VCD*-Fehler, wie sie sich bei Verwendung verschiedener Airmass-Faktoren ergeben. Hierbei wurde die gleiche Modellatmosphäre verwendet, welche auch der Abbildung 5.2 zugrunde liegt.

Das überraschende Resultat, dass gerade der kleinste *AMF* eines spektralen Fitfensters als ein guter Repräsentant für das gesamte Fitfenster angesehen werden kann, soll im Folgenden begründet werden. Hierbei sei betont, dass dieses Ergebnis nicht auf das hier diskutierte 325-335 nm Fitfenster beschränkt ist. Analoge Resultate wurden auch für andere Fitfenster gefunden.

Um besser verstehen zu können, wie das mittels Gleichung (5.16) für ein gegebenes spektrales Fitfenster berechnete *AMF*-Spektrum (also $AMF(\lambda)$) auf den repräsentativen (oder “wahren”) Airmassfaktor AMF_{rep} (eine Zahl) abgebildet wird, wäre es hilfreich, die spektrale Gewichtungsfunktion $g(\lambda)$ dieser Abbildung zu kennen. In Vektordarstellung formuliert soll AMF_{rep} als Skalarprodukt von *AMF*-Vektor **a** und Gewichtsvektor **g** dargestellt werden können:

$$AMF_{rep} = \sum_i g_i a_i =: \langle \mathbf{g} | \mathbf{a} \rangle \quad (5.19)$$

Hierbei ist $g_i := g(\lambda_i)$ und $a_i := AMF(\lambda_i)$.

Unter dem repräsentativen oder wahren Airmass-Faktor AMF_{rep} soll hier derjenige AMF verstanden werden, welcher die wahre VCD unter „idealen Bedingungen“ exakt reproduziert. Unter idealen Bedingungen soll hier eine Auswertung mit fehlerfreien simulierten Messdaten verstanden werden, bei denen die Atmosphäre, die zur Berechnung der „gemessenen“ Spektren definiert wird, identisch ist mit der für die Auswertung verwendeten Modell-Atmosphäre. Hierdurch können Störungen der Auswertung durch „schlecht geschätzte“ Parameter oder Nichtlinearitäten ausgeschlossen werden. Die Einflüsse dieser „Störungen“ sind natürlich bei einer endgültigen Beurteilung eines Algorithmus mit zu berücksichtigen. Zumindest ist jedoch zu fordern, dass die Auswertung unter idealen Bedingungen fehlerfrei funktioniert. Dies soll hier angestrebt werden. Die wahre VCD ist hier die VCD der Modell-Atmosphäre.

Im Folgenden wird nun zuerst die sogenannte „modifizierte *DOAS*-Gleichung“ vorgestellt werden, mittels der - unter den genannten idealen Bedingungen - eine fehlerfreie Vertikalsäulenbestimmung möglich ist. Diese Gleichung wird dann verwendet, um AMF_{rep} bzw. den Gewichtsvektor $\mathbf{g}$ herzuleiten.

Ausgangspunkt für die Herleitung der modifizierten *DOAS*-Gleichung sei die folgende Gleichung:

$$\begin{aligned} \tau_{\lambda}^{gem}(VCD) &:= -\ln\left(\frac{R_{\lambda}^{gem}(VCD)}{I_{o,\lambda}^{gem}}\right) \\ &\approx -\frac{V\hat{C}D}{VCD} \ln\left(\frac{R_{\lambda}^{mod}(V\bar{C}D)}{I_{o,\lambda}^{mod}}\right) - P'_{\lambda}. \end{aligned} \quad (5.20)$$

Die gemessene schräge optische Dicke τ_{λ}^{gem} , definiert als der negative natürliche Logarithmus der gemessenen sonnen-normierten Radianz, also Erdradianz R_{λ}^{gem} dividiert durch Sonnenirradianz $I_{o,\lambda}^{gem}$, wird hier (abgesehen von Skalierungsfaktor $V\hat{C}D/V\bar{C}D$ und Polynom P'_{λ}) direkt der entsprechenden Modellgröße $\ln(R_{\lambda}^{mod}/I_{o,\lambda}^{mod})$ gleichgesetzt. VCD bezeichnet hier die wahre Ozon-Vertikalsäule der beobachteten Atmosphäre. $V\bar{C}D$ ist die entsprechende Vertikalsäule der Modellatmosphäre und $V\hat{C}D$ ist die mittels *least-squares* Minimierung abzuschätzende Vertikalsäule (der VCD -Fitparameter). Der Skalierungsfaktor $V\hat{C}D/V\bar{C}D$ ist also das Verhältnis der gemessenen VCD zur Modell- VCD . Mittels des Polynoms sollen, wie bereits erläutert, breitbandige Störeffekte kompensieren werden. Diese Störeffekte spielen bei den hier angestellten Betrachtungen jedoch keine Rolle, da ja die beobachtete Atmosphäre und die Modell-Atmosphäre (ebenso wie die Bodenreflektion) identisch sind und eine fehlerfrei Messung vorliegt („ideale Bedingungen“). Dies bedingt auch, dass $V\bar{C}D$ mit VCD übereinstimmt. Gleichung (5.20) kann daher hier trivialerweise simultan für alle Wellenlängen erfüllt werden, wenn $V\hat{C}D = VCD$ gewählt wird. Die gemessene Vertikalsäule $V\hat{C}D$ ist also identisch mit der wahren Vertikalsäule VCD . Gleichung (5.20) erlaubt also - wie gefordert - unter idealen Bedingungen eine fehlerfreie Vertikalsäulenmessung.

Gleichung (5.20) kann in die folgende Gleichung transformiert werden, wobei $R^{mod}(0)$ ähnlich berechnet wird wie $R^{mod}(V\bar{CD})$, allerdings ist hierbei das interessierende Spurengas, in diesem Fall Ozon, in der Modellatmosphäre „ausgeschaltet“ worden:

$$\tau_{\lambda}^{gem}(VCD) \approx \frac{V\hat{CD}}{VCD} \left[\ln \left(\frac{R_{\lambda}^{mod}(0)}{R_{\lambda}^{mod}(V\bar{CD})} \right) - \ln \left(\frac{R_{\lambda}^{mod}(0)}{I_{o,\lambda}^{mod}} \right) \right] - P'_{\lambda} \quad (5.21)$$

Im Falle nur eines Absorbers (dies ist in guter Näherung der Fall für das hier betrachtete Spektralintervall) enthält der Term $\ln(R_{\lambda}^{mod}(0)/I_{o,\lambda}^{mod})$ keine Spurengas-Absorption und somit keine differentiellen spektralen Strukturen (der Ring-Effekt wurde hier vernachlässigt). Dieser Term ist daher eine glatte Funktion der Wellenlänge, welche gut durch ein Polynom approximiert werden kann. Dieser Term soll daher zusammen mit Polynom P' zum Polynom P zusammengefasst werden.

Tut man dies und ersetzt die absolute Erdradianz R durch die äquivalente sonnennormierte Radianz oder Intensität I , so ergibt sich die

modifizierte DOAS-Gleichung:

$$\begin{aligned} \tau_{\lambda}^{gem}(VCD) &\approx \frac{V\hat{CD}}{VCD} \left[\ln \left(\frac{I_{\lambda}^{mod}(0)}{I_{\lambda}^{mod}(V\bar{CD})} \right) \right] - P_{\lambda} \\ &= \frac{V\hat{CD}}{VCD} SOD_{\lambda}^{O_3} - P_{\lambda} \end{aligned} \quad (5.22)$$

Die „schräge optische Dicke“ von Ozon, $SOD_{\lambda}^{O_3}$, entspricht genau der bereits mittels Gleichung (5.18) gegebenen SOD -Definition.

Gleichung (5.22) kann auch hergeleitet werden, indem man fordert, dass die gemessene optische Dicke - über den gesamten Bereich möglicher VCD -Werte - linear von der vertikalen Säule des interessierenden Spurengases abhängt:

$$\tau_{\lambda}^{gem}(VCD) := -\ln(I_{\lambda}^{gem}(VCD)) \quad (5.23)$$

$$\approx -\ln(I_{\lambda}^{mod}(V\bar{CD})) \approx a_{\lambda} + b_{\lambda} \times V\hat{CD}. \quad (5.24)$$

Die Parameter a_{λ} und b_{λ} ergeben sich dann aus:

$$-\ln(I_{\lambda}^{mod}(0)) = a_{\lambda} \quad (5.25)$$

und

$$-\ln(I_{\lambda}^{mod}(V\bar{CD})) = a_{\lambda} + b_{\lambda} \times V\bar{CD}. \quad (5.26)$$

Hieraus folgt direkt

$$\tau_{\lambda}^{gem}(VCD) \approx -\ln(I_{\lambda}^{mod}(0)) + \frac{V\hat{CD}}{VCD} \ln \left(\frac{I_{\lambda}^{mod}(0)}{I_{\lambda}^{mod}(V\bar{CD})} \right), \quad (5.27)$$

woraus Gleichung (5.22) folgt, wenn man den ersten Modell-Term durch ein Polynom ersetzt.

Diese Herleitung zeigt, dass der modifizierte *DOAS*-Ansatz Linearität über einen großen Bereich von *VCD*-Werten verlangt. Dies erfordert jedoch eine optisch hinreichend dünne Atmosphäre. Wenn diese Bedingung jedoch nicht gegeben ist, nimmt der Fehler der gemessene Vertikalsäule mit zunehmender Abweichung der Modell-*VCD* von der wahren *VCD* zu.

Beim Standard-*DOAS*-Verfahren sind die Fitparameter die Spurengas-*SCD*, und die bekannten Referenz-Funktionen des linearen Fits sind die Absorptionsquerschnitte. Die *SCD* werden mittels *DOAS*-Fit bestimmt und werden dann in einem zweiten - getrennten - Schritt in die gewünschten Spurengas-*VCD* durch *AMF*-Division transformiert.

Beim modifizierten *DOAS*-Verfahren sind die ebenfalls bekannten Referenzfunktionen die modellierten Spurengas-*SOD*, dividiert durch die entsprechenden Modell-*VCD* ($= \bar{VCD}$). Der Fitparameter ist direkt die gesuchte Spurengas-*VCD* ($= \hat{VCD}$). Die modifizierte *DOAS*-Methode erfordert Strahlungstransportsimulationen für alle (diskreten) Wellenlängen des Fitfensters (ca. 100 für das 325-335 nm Fenster bei *GOME*); beim Standard-*DOAS*-Verfahren muss der *AMF* hingegen nur bei einer einzigen Wellenlänge berechnet werden.

Mittels der modifizierten *DOAS*-Gleichung (5.22) und den Gleichungen (5.16) und (5.17) kann man sehen, dass

$$SOD_{\lambda}^{O_3} = \sigma_{\lambda} \cdot AMF_{\lambda} \cdot \bar{VCD} \quad (5.28)$$

gilt, wenn der Absorptionsquerschnitt des entsprechenden Spurengases nicht von der Höhe abhängt. In diesem Fall unterscheidet sich das modifizierte *DOAS*-Verfahren vom Standard-*DOAS*-Verfahren lediglich dadurch, dass nun der *AMF* eine Funktion der Wellenlänge sein darf. Im Grenzfall einer optisch dünnen Atmosphäre ist der *AMF* in guter Näherung innerhalb des meist relativ kleinen spektralen Fitfensters konstant. In diesem Fall sind die Standard-*DOAS*-Methode und die modifizierte *DOAS*-Methode äquivalent.

Die modifizierte *DOAS*-Gleichung erhält man also aus der Standard *DOAS*-Gleichung, indem der *AMF* wellenlängenabhängig wird. Anstelle jedoch den spektralen *AMF* multipliziert mit dem Ozon-Absorptionsquerschnitt als Referenzspektrum für die modifizierte *DOAS*-Methode zu nehmen, kann man auch direkt die Modell-*SOD* dividiert durch die Modell-*VCD* verwenden (siehe Gleichung (5.28)), da hierdurch die Höhenabhängigkeit des Absorptionsquerschnitts des entsprechenden Spurengases voll mit berücksichtigt werden kann.

Da der modifizierte *DOAS*-Ansatz (unter idealen Bedingungen) eine genaue *VCD*-Bestimmung gestattet, soll Gleichung (5.22) als Ausgangspunkt für die Herleitung des Gewichtsvektors $\mathbf{g}$ dienen. Zu diesem Zweck muss allerdings angenommen werden, dass der Absorptionsquerschnitt $\sigma(\lambda)$ nicht von Druck- oder Temperatur

abhängt bzw. das ein geeigneter repräsentativer höhenunabhängiger Absorptionsquerschnitt definiert werden kann.

Der repräsentative Airmassfaktor AMF_{rep} kann bestimmt werden, indem man fordert, dass das Standard-*DOAS*-Verfahren die im *least-squares* Sinne gleiche *VCD* liefern soll wie das modifizierte *DOAS*-Verfahren. AMF_{rep} ergibt sich dann durch Minimierung der Abweichung von Standard-*DOAS*- und modifizierter *DOAS*-Gleichung. Hierbei sind AMF_{rep} und die Koeffizienten des Polynoms freie Fitparameter ($AMF(\lambda_i)$ und $\sigma(\lambda_i)$ sind vorgegeben):

$$\sum_i [AMF(\lambda_i)\sigma(\lambda_i) - AMF_{rep}\sigma(\lambda_i) - P(\lambda_i)]^2 \rightarrow \min. \quad (5.29)$$

In Anhang B wird gezeigt, dass die Lösung dieses *least-squares* Problems in der folgenden Form geschrieben werden kann:

$$AMF_{rep} = \langle \mathbf{g} | \mathbf{a} \rangle, \quad (5.30)$$

wobei die i -te Komponente von Vektor $\mathbf{g}$ gegeben ist durch

$$g_i = \frac{(\mathbf{XPx})_i}{\langle \mathbf{Px} | \mathbf{x} \rangle}. \quad (5.31)$$

Vektor $\mathbf{x}$ entspricht dem wellenlängenabhängigen Ozon-Absorptionsquerschnitt. Matrix $\mathbf{X}$ ist eine Diagonalmatrix mit $X_{ii} = x_i = \sigma(\lambda_i)$. $\mathbf{P}$ ist die Matrix $\mathbf{1} - \mathbf{L}(\mathbf{L}^T \mathbf{L})^{-1} \mathbf{L}^T$ mit $L_{ij} = \lambda_i^{j-1}$. T bedeutet transponiert. $(\mathbf{XPx})_i$ ist die i -te Komponente von Vektor $\mathbf{XPx}$.

Gleichung (5.30) hat bereits die gewünschte Skalarprodukt-Form. Allerdings entspricht AMF_{rep} nach Gleichung (5.30) nicht ganz der ursprünglichen Zielsetzung, da er nicht zu *exakt* dem gleichen *VCD* führen muss, den das modifizierte *DOAS*-Verfahren ergeben würde. Der Grund hierfür ist, dass bei der Herleitung von AMF_{rep} nur eine *least-squares* Minimierung durchgeführt wurde - exakte Gleichheit wurde nicht gefordert.

Es kann gezeigt werden (siehe Anhang B), dass derjenige Airmassfaktor, welcher *exakt* die *VCD* reproduziert, welche auch das modifizierte *DOAS*-Verfahren ergeben würde, folgendermaßen berechnet werden kann:

$$AMF_{rep, exakt} = \frac{\langle \mathbf{x} | \mathbf{Py} \rangle}{\langle \mathbf{x} | \mathbf{Px} \rangle} \frac{\langle \mathbf{Xa} | \mathbf{PXa} \rangle}{\langle \mathbf{Xa} | \mathbf{Py} \rangle}. \quad (5.32)$$

Die i -te Komponente von Vektor $\mathbf{y}$ ist $y_i = SOD^{O_3}(\lambda_i)$, also die Ozon-*SOD*.

Diese Gleichung ist bedeutend schwieriger zu interpretieren als Gleichung (5.30), welche direkt den spektralen Gewichtsvektor enthält. Der Unterschied zwischen AMF_{rep} und $AMF_{rep, exakt}$ ist jedoch klein ($\ll 1\%$). Daher soll im Folgenden mittels des effektiv gleichwertigen aber einfacher zu interpretierenden AMF_{rep} , also mittels Gleichung (5.30), argumentiert werden.

Die Kenntnis des Gewichtsvektors $\mathbf{g}$ gestattet es nun zu verstehen, wieso der kleinste AMF eines Fitfensters ein guter Repräsentant für das gesamte Fenster ist: die Vektorkomponenten g_i zeigen an, wieviel $a_i := AMF(\lambda_i)$ zum repräsentativen AMF, AMF_{rep} , beiträgt. Hierbei ist zu beachten, dass die Summe über alle g_i zwar 1,0 ergibt, die einzelnen Werte aber durchaus negativ sein können. Der interessanteste Punkt ist jedoch, wie man Abbildung 5.4 entnehmen kann, dass $\mathbf{g}$ und $\mathbf{a}$ stark anti-korreliert sind. $\mathbf{g}$ hat sogar negative Werte dort, wo die (lokalen) Maxima des spektralen AMF liegen. Die Gewichte g_i sind am größten bei den spektralen Minima des AMF . Dies bedeutet, dass AMF_{rep} sehr stark in Richtung der bzw. des kleinsten AMF des Fitfensters gewichtet ist. Im Allgemeinen ist AMF_{rep} nahe bei - aber nicht notwendigerweise identisch mit - dem kleinsten AMF des Fitfensters (aus den Abbildungen 5.3 und 5.4 kann man folgern, dass für das gezeigte Beispiel der AMF bei 325,2 nm ein besserer Wert für Sonnenzenitwinkel um die 90° wäre). Es ist sogar möglich, dass der optimalste AMF kleiner ist als der kleinste AMF des gesamten Fitfensters.

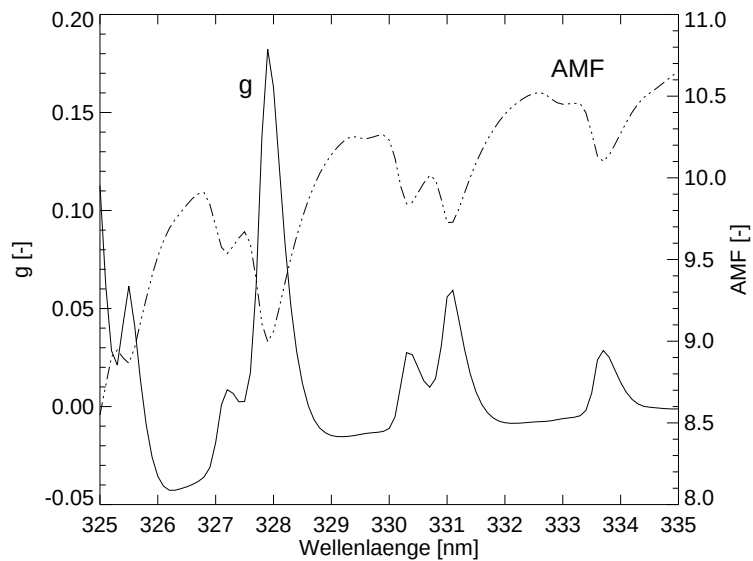


Abbildung 5.4: Spektraler AMF (gestrichelte Linie) und die entsprechenden Gewichte g (durchgezogene Linie), berechnet für dieselbe Modellatmosphäre und Beobachtungsgeometrie, wie sie auch für die Abbildungen 5.2 und 5.3 definiert wurde. Der Sonnenzenitwinkel ist hier 88° . Der in die Berechnungen eingehende höhenunabhängige Ozon-Absorptionsquerschnitt entspricht hier einer Temperatur von 221 K.

Die Resultate dieser theoretischen Studie sind also in qualitativer Übereinstimmung mit dem empirisch gefundenen Resultat, dass der kleinste AMF eines *DOAS*-Fitfensters ein guter Repräsentant für das gesamte Fitfensters ist.

5.2.2 Der operationelle IAS Algorithmus

Wie bereits erläutert, basiert der *DOAS*-Algorithmus auf Voraussetzungen, welche für Linienabsorber im Allgemeinen nicht erfüllt sind. Der für die *SCIAMACHY*-Messungen im nahen Infraroten vorgesehene *operationelle IAS*-Algorithmus (Infrared Absorption Spectroscopy) (*Spurr 1998* [127]) soll - im Gegensatz zum *DOAS*-Algorithmus - nicht auf der Anpassung optischer Dicken an die gemessene Strahlung zwecks Bestimmung von schrägen Säulen basieren, sondern auf der direkten Anpassung der Modell-Strahlung an die gemessene sonnen-normierte Strahlung mittels eines nicht-linearen Anpassungsverfahrens. Die Berechnung der Strahlung erfolgt mittels einer Modellatmosphäre, bei der effektiv die Vertikalprofile der zu bestimmenden Spurengase in einer iterativen Prozedur skaliert werden. Die (skalierte) Modell-Vertikalsäule, bei der sich die beste Übereinstimmung zwischen Messung und Modell ergibt, wird dann mit der tatsächlichen Vertikalsäule des Spurengases identifiziert.

Um den Aufwand bei der Strahlungstransportsimulation in Grenzen zu halten, wird hierbei jedoch nicht die vollständige Strahlungstransportgleichung gelöst. Vielmehr wird die Strahlung als ein Transmissionsterm T multipliziert mit einem Polynom P niedriger Ordnung approximiert:

$$I(\lambda_i, \mathbf{c}, \mathbf{b}) \approx \langle T(\lambda, \mathbf{c}) \cdot P(\lambda, \mathbf{b}) \rangle_{\Delta\lambda_i} \quad (5.33)$$

Wellenlänge λ_i bezeichnet hier die Zentralwellenlänge des i -ten Detektorpixels. Die spitzen Klammern deuten die Faltung des Ausdrucks in den Klammern mit der Instrumenten-Spaltfunktion an. Vektor $\mathbf{c}$ enthält die zu bestimmenden Vertikalsäulen und Vektor $\mathbf{b}$ die Polynomkoeffizienten, welche ebenfalls freie Fitparameter sind. T ist die monochromatische Transmission, berechnet entlang eines Sonnenstrahls von seinem Eintritt in die Atmosphäre bis zum Erdboden und von dort entlang des Instrumenten-Sehstrahls durch die Atmosphäre zurück bis zum Oberrand der Atmosphäre (analog Abbildung 5.1).

Die Berechnung der Transmission T erfolgt mittels *line-by-line* Berechnungen. Um den Rechenzeitaufwand in Grenzen zu halten, sollen die Absorptionsquerschnitte, die hierfür benötigt werden, tabelliert werden. Weiterhin ist geplant, die Auswertung auf einige relativ kleine spektrale Fitfenster zu beschränken. Dieses ist erforderlich, um einerseits den Rechzeitaufwand und andererseits die Größe der erforderlichen Datenbanken in Grenzen zu halten.

Mittels des Polynoms sollen - wie bei der *DOAS*-Methode - spektral breitbandige Störeffekte kompensiert werden. Hierunter wird hier auch die (Vielfach-) Streuung verstanden. In wie weit der Einfach- bzw. Vielfachstreuanteil der Strahlung im hier relevanten Spektralbereich um $2 \mu\text{m}$ durch ein Polynom approximiert werden kann, wird im dritten Teil dieser Arbeit untersucht. Dort wird dann die vollständige Lösung der Strahlungstransportgleichung mit der hier angegebenen *IAS*-Approximation verglichen.

5.2.3 Messung von Ozon-Vertikalprofilen

Aufgrund der starken Zunahme des Ozon-Absorptionsquerschnitts mit abnehmender Wellenlänge im ultravioletten Spektralbereich können - mittels eines Optimal Estimation Algorithmus - Ozon-Vertikalprofile aus den *GOME* Nadir-Messungen abgeleitet werden (*Hoogen et al. 1999* [55], *de Beek 1998* [30]). Dieser Ozonprofil-Algorithmus soll auch zur Inversion der *SCIAMACHY* Nadir-Messungen eingesetzt werden (*Spurr 1998* [127]). Das Optimal-Estimation-Prinzip wurde bereits in Abschnitt 5.1.3 beschrieben.

5.3 Inversions-Algorithmen für die Limb- und Okkultationsmessungen

Im Rahmen der operationellen Auswertung der Limb- und Okkultationsmessungen von *SCIAMACHY* sollen Algorithmen eingesetzt werden, welche ebenfalls auf dem Optimal-Estimation-Ansatz beruhen. Es sollen also Modellspektren an die gemessenen Spektren iterativ und unter Hinzunahme von *a-priori*-Informationen angepasst werden, und zwar für alle Tangentenhöhen simultan (*Spurr 1998* [127]).

An dieser Stelle sei angemerkt, dass die im zweiten Teil dieser Arbeit vorgestellte *correlated-k* Linienabsorber-Parametrisierung auch für die Simulation der Limb-Messungen im Rahmen der *SCIAMACHY*-Datenauswertung eingesetzt werden soll. Für die genaue Berechnung der Limb-Strahlung ist die pseudo-sphärische Approximation, wie sie in dieser Arbeit verwendet wird, jedoch zu ungenau. Daher wird am *IFE/IUP* an verbesserten Algorithmen gearbeitet (*Rozanov et al. 1999* [110], *Kaiser et al. 1999* [64]), die es gestatten, die Krümmung der Erdatmosphäre bei der Strahlungstransportsimulation besser berücksichtigen zu können.

Teil II

Schnelle Parametrisierung von Linienabsorptionen

Überblick zu Teil II

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde in die Grundlagen des Strahlungstransports und der Inversionstheorie eingeführt. In diesem Teil geht es um ein Verfahren zur beschleunigten numerische Berechnung der spektral gemittelten Strahlung in Spektralbereichen, die von stark wellenlängenabhängigen Linienabsorptionen dominiert sind. Dies betrifft praktisch den gesamten Spektralbereich ab etwa 440 nm. Hier wird konkret der Bereich 440-2400 nm untersucht.

- In **Kapitel 6** wird das in diesem Teil der Arbeit behandelte Strahlungstransportproblem beschrieben und der Lösungsansatz zur Beschleunigung der Strahlungstransportsimulationen vorgestellt.
- In **Kapitel 7** wird die genaueste Methode zur Behandlung von Linienabsorbieren bei Strahlungstransportsimulationen vorgestellt, die sogenannte *line-by-line (LBL)* Methode. Dieses Schema ist extrem rechenzeitintensiv und daher im Allgemeinen nur für Referenzrechnungen geeignet.
- In **Kapitel 8** wird die *correlated-k (c-k) distribution* Methode vorgestellt. Dieses ist die Methode der Wahl zur Beschleunigung von nicht-monochromatischen Strahlungstransportsimulationen, bei denen Linienabsorption und Vielfachstreuung eine Rolle spielen.
- In **Kapitel 9** wird eine neue Methode vorgestellt, die es erlaubt, die *c-k* Methode auf Spektralbereiche mit überlappenden Absorptionen mehrerer Gase anzuwenden („ *α -mixing* Schema“).
- In **Kapitel 10** wird beschrieben, wie die *c-k* Parameter (effektive Absorptionsquerschnitte) für die hier relevante Anwendung bestimmt werden können.
- In **Kapitel 11** wird das neu entwickelte *c-k* Schema, welches im Strahlungstransportmodell *GOMETRAN* implementiert wurde, mit *LBL*-Referenzrechnungen verglichen. Hierdurch wird die Genauigkeit und die Geschwindigkeit dieser Methode quantifiziert.

Kapitel 6

Das Vorwärtsmodell-Problem für Linienabsorber

6.1 Definition der Zielgröße

Die von *SCIAMACHY* im Nadir- und im Limb-Modus gemessene Größe $I_{\Delta\lambda}(\lambda_j)$ kann als die mit einer glockenförmigen Instrumentenfunktion f^{inst} („Spaltfunktion“, siehe Anhang C) gefaltete monochromatische Radianz I_λ beschrieben werden:

$$I_{\Delta\lambda}(\lambda_j) = \int_{\lambda_j - \Delta\lambda/2}^{\lambda_j + \Delta\lambda/2} I_\lambda f_{\lambda, \lambda_j}^{inst} d\lambda \approx \sum_{i=1}^N w_i I_{\lambda_i} f_{\lambda_i, \lambda_j}^{inst}. \quad (6.1)$$

Dies ist die Zielgröße, welche für die Datenauswertung in Abhängigkeit von Atmosphärenzusammensetzung, Bodenreflektion, Sonnenstand und Beobachtungsgeometrie berechnet werden muss. λ_j ist die Zentralwellenlänge des j -ten Detektorpixels. Die w_i sind Quadraturkoeffizienten und N ist die Anzahl der spektralen Punkte λ_i , welche für eine genaue numerische Integration benötigt werden. $\Delta\lambda$ beträgt ein Vielfaches der Halbwertsbreite der Spaltfunktion. Um dieses Integral numerisch zu bestimmen, muss I_λ im Intervall $[\lambda_j - \Delta\lambda/2, \lambda_j + \Delta\lambda/2]$ auf einem Wellenlängengitter λ_i berechnet werden, welches fein genug ist, um eine genaue numerische Integration zu ermöglichen. Insbesondere im Falle von Linienabsorbern ist die benötigte Abtastfrequenz aufgrund der starken Wellenlängenabhängigkeit der Absorption jedoch so hoch, dass sehr lange Rechenzeiten erforderlich wären. Daher ist es wichtig, nach Alternativen zu suchen, die es erlauben, Gleichung (6.1) schneller zu lösen - ohne dabei unakzeptable Genauigkeitsverluste zu erhalten.

Eine solche Alternative soll im nächsten Abschnitt vorgestellt werden. Hierbei wird sich zunächst auf den einfachen Fall einer *homogenen* Atmosphäre beschränkt. Probleme, die bei der Erweiterung auf inhomogene Atmosphären auftreten, werden später diskutiert (ab Abschnitt 8.2).

6.2 Parametrisierungsansatz für Linienabsorber

Um eine schnellere Berechnung der mittels Gleichung (6.1) definierten Zielgröße $I_{\Delta\lambda}$ zu ermöglichen, betrachten wir die monochromatische Strahlung $I_\lambda(\mu, \phi, \varpi)$, welche eine plan-parallele, *homogene* Atmosphäre in Richtung μ , dem Kosinus des Zenit- oder Polarwinkels bzgl. der Vertikalen, und in Richtung Azimutwinkel ϕ , verlässt. $I_\lambda(\mu, \phi, \varpi)$ entspricht hierbei I_λ der Gleichung (6.1). ϖ ist die Einfachstreueralbedo, also das Verhältnis aus Volumenstreuoeffizient β und Volumenextinktionskoeffizient $\varepsilon = \kappa^c + \beta$. Hierbei ist κ^c der *Kontinuum*-Absorptionskoeffizient, welcher Linienabsorber unberücksichtigt lässt. κ^c soll also innerhalb $\Delta\lambda$ in guter Näherung konstant sein - ebenso alle anderen optischen Parameter, also auch β . Dies setzt ein hinreichend kleines $\Delta\lambda$ voraus.

Einem Ansatz von *Minin 1988* [90] folgend, definieren wir nun eine Funktion $I(\mu, \phi, \varpi, \hat{\tau})$, welche den Anteil der Strahlung beschreibt, deren Photonen Wege im Bereich optischer Dicken zwischen $\hat{\tau}$ und $\hat{\tau} + d\hat{\tau}$ zurückgelegt haben bevor sie die Atmosphäre in Richtung (μ, ϕ) verlassen. $\hat{\tau}$ ist Extinktionskoeffizient ε integriert entlang des geometrischen Weges. In der hier betrachteten homogenen Atmosphäre ist die geometrische Länge l all der Wege, welche einem bestimmten $\hat{\tau}$ entsprechen, gleich, da $l = l(\hat{\tau}) = \hat{\tau}/\varepsilon$.

Die gesamte Strahlung, welche die Atmosphäre in Richtung (μ, ϕ) verlässt, ist dann gegeben durch:

$$I_\lambda(\mu, \phi, \varpi) = \int_0^\infty I(\mu, \phi, \varpi, \hat{\tau}) d\hat{\tau}. \quad (6.2)$$

Nun fügen wir einen Linienabsorber zu dieser Atmosphäre hinzu, welcher durch den Absorptionskoeffizienten $\kappa_\lambda = k_\lambda \rho$ charakterisiert ist, wobei k_λ sein Absorptionsquerschnitt ist und ρ seine Konzentration. k_λ soll hier der einzige optische Parameter sein, der innerhalb $\Delta\lambda$ eine signifikante Wellenlängenabhängigkeit besitzt. Die gesamte Strahlung, die nun die Atmosphäre verlässt, ist gegeben durch:

$$I_\lambda(\mu, \phi, \varpi) = \int_0^\infty I(\mu, \phi, \varpi, \hat{\tau}) \exp(-\kappa_\lambda l) d\hat{\tau}. \quad (6.3)$$

$I_{\Delta\lambda}$, definiert über Gleichung (6.1), kann nun folgendermaßen bestimmt werden:

$$I_{\Delta\lambda} = \int_0^\infty I(\mu, \phi, \varpi, \hat{\tau}) \left[\int_{\lambda_j - \Delta\lambda/2}^{\lambda_j + \Delta\lambda/2} \exp(-\kappa_\lambda l) f_{\lambda, \lambda_j}^{inst} d\lambda \right] d\hat{\tau}. \quad (6.4)$$

Wie bereits gesagt, wird hier angenommen, dass β und κ^c innerhalb $\Delta\lambda$ konstant sind. Dies gilt somit auch für ϖ und $\hat{\tau}$. Wir definieren nun, wie üblich, die folgende Transmissionsfunktion:

$$\langle T(l) \rangle_{\Delta\lambda} := \int_{\lambda_j - \Delta\lambda/2}^{\lambda_j + \Delta\lambda/2} \exp(-\kappa_\lambda l) f_{\lambda, \lambda_j}^{inst} d\lambda \quad (6.5)$$

Diese Funktion sei durch eine Summe - bestehend aus wenigen Termen - hinreichend gut approximierbar (auf die Lösung dieses Problems wird noch detailliert eingegangen werden):

$$\langle T(l) \rangle_{\Delta\lambda} \approx \langle T(l) \rangle'_{\Delta\lambda} := \sum_{i=1}^M \omega_i \exp(-\kappa_i l). \quad (6.6)$$

ω_i und κ_i seien hierbei beliebige Parameter. Da $\langle T(0) \rangle'_{\Delta\lambda} = 1$ gilt, folgt:

$$\sum_{i=1}^M \omega_i = 1. \quad (6.7)$$

Aus den Gleichungen (6.4) und (6.6) folgt (unter der Annahme, dass $\langle T(l) \rangle'_{\Delta\lambda} = \langle T(l) \rangle_{\Delta\lambda}$):

$$I_{\Delta\lambda} = \sum_{i=1}^M \omega_i \int_0^\infty I(\mu, \phi, \varpi, \hat{\tau}) \exp(-\kappa_i l) d\hat{\tau}. \quad (6.8)$$

Dieser Gleichung entspricht die Beziehung

$$I_{\Delta\lambda} = \sum_{i=1}^M \omega_i \int_0^\infty I(\mu, \phi, \varpi, \hat{\tau}) \exp(-\gamma_i \hat{\tau}) d\hat{\tau}, \quad (6.9)$$

wenn

$$\gamma_i = \frac{\kappa_i}{\kappa^c + \beta}. \quad (6.10)$$

Das Integral in Gleichung (6.9) entspricht formal der Laplace-Transformierten der Funktion $I(\hat{\tau})$, welche eine Funktion der Variablen γ_i ist. Die Laplace-Transformierte $f_L(s)$ einer Funktion $f(t)$ bzgl. der Variablen s ist definiert als

$$f_L(s) = \mathcal{L}\{f(t)\} := \int_0^\infty f(t) \exp(-st) dt. \quad (6.11)$$

Hierbei seien sowohl s als auch t positive, reelle Zahlen. $f(t)$ sei Null für $t < 0$. In der hier verwendeten Notation lautet die Laplace-Transformation

$$I_L(\gamma_i) = \mathcal{L}_i^{\hat{\tau}}\{I(\mu, \phi, \varpi, \hat{\tau})\}(\gamma_i) := \int_0^\infty I(\mu, \phi, \varpi, \hat{\tau}) \exp(-\gamma_i \hat{\tau}) d\hat{\tau}. \quad (6.12)$$

Durch das hochgestellte Symbol (hier $\hat{\tau}$) am Laplace-Operator soll diejenige Variable von I gekennzeichnet werden, auf die sich das Laplace-Integral bezieht. Weiterhin weicht die Notation dahingehend von der üblicherweise in der Literatur verwendeten ab, dass das Argument der Laplace-Transformierten (hier γ_i)

explizit in runden Klammern angegeben wird. Gleichung (6.9) kann daher auch folgendermaßen geschrieben werden:

$$I_{\Delta\lambda} = \sum_{i=1}^M \omega_i \mathcal{L}_i^{\hat{\tau}} \{I(\mu, \phi, \varpi, \hat{\tau})\}(\gamma_i). \quad (6.13)$$

Im Anhang D wird gezeigt, dass die folgende Beziehung gilt:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^u \{I(\mu, \phi, \tau, \varpi, u)\}(g) &:= \int_0^\infty I(\mu, \phi, \tau, \varpi, u) \exp(-gu) du \\ &= I(\mu, \phi, \tau(1+g), \varpi/(1+g)). \end{aligned} \quad (6.14)$$

Hierbei ist $I(\mu, \phi, \tau, \varpi, u)$ eine Lösung der nicht-stationären *STG* für eine planparallele, homogene Atmosphäre, beleuchtet durch einen Lichtblitz (δ -Beleuchtung bzgl. der Zeit) zur Zeit $u = 0$. u ist eine dimensionslose Zeit, definiert als $u = t/\bar{t}$, wobei t die physikalische Zeit ist und $\bar{t} = 1/(c\varepsilon)$ die mittlere Zeit zwischen zwei Wechselwirkungen der Photonen mit der Atmosphäre angibt. Genauer gesagt entspricht $\bar{t}$ der Zeit, welche die Photonen benötigen, um die freie Weglänge l zurückzulegen ($l = 1/\varepsilon$), wenn sie sich mit konstanter Geschwindigkeit c in einem homogenen Medium mit konstantem Extinktionskoeffizienten ε bewegen. τ bezieht sich hier auf den vertikal integrierten Extinktionskoeffizienten und wird als Höhenkoordinate verwendet. τ darf nicht mit $\hat{\tau}$ verwechselt werden. Wie bereits erwähnt, bezieht sich $\hat{\tau}$ auf einen (beliebigen) optischen Weg, und entspricht damit der normierten Zeit u , welche aufgrund des Lichtblitzes und der homogenen Atmosphäre ein äquivalentes Maß für die Weglänge ist: alle Photonen, die sich noch zur Zeit u in der Atmosphäre befinden, haben sowohl dieselbe optische Weglänge $\hat{\tau}$ als auch dieselbe physikalische Weglänge l zurückgelegt. Aus den Gleichungen (6.12) und (6.14) kann man folgern, dass $\mathcal{L}_i^{\hat{\tau}}$ mit $\mathcal{L}^u$ identifiziert werden kann, wenn (wie bereits angedeutet) $\hat{\tau}$ mit u identifiziert wird und γ_i mit g .

Die Strahlung auf der rechten Seite der Gleichung (6.14) kann auch $I(\mu, \phi, \tau'_i, \varpi'_i)$ geschrieben werden und ist eine Lösung der entsprechenden stationären *STG* für eine konstante (Sonnen-) Beleuchtung, aber für eine Atmosphäre mit anderen optischen Parametern, definiert über

$$\tau'_i = \tau(1 + \gamma_i) = (\beta + \kappa^c + \kappa_i)l \quad (6.15)$$

und

$$\varpi'_i = \varpi/(1 + \gamma_i) = \frac{\beta}{\beta + \kappa^c + \kappa_i}, \quad (6.16)$$

oder äquivalent mit Extinktionskoeffizient $\varepsilon_i = \beta + \kappa^c + \kappa_i$ und Absorptionskoeffizient $\kappa^c + \kappa_i$.

Gleichung (6.13) kann nun schließlich folgendermaßen geschrieben werden

$$I_{\Delta\lambda} = \sum_{i=1}^M \omega_i I(\mu, \phi, \tau'_i, \varpi'_i). \quad (6.17)$$

Die Gleichungen (6.15)-(6.17) zeigen nun, dass die Parameter κ_i als effektive Absorptionskoeffizienten des Linienabsorbers interpretiert werden können oder $k_i = \kappa_i/\rho$ als die entsprechenden effektiven Absorptionsquerschnitte.

Wie nunmehr gezeigt, kann Gleichung (6.17) alternativ zu Gleichung (6.1) verwendet werden, um die mittlere Strahlung im Spektralintervall $\Delta\lambda$ zu bestimmen. Der Vorteil von Gleichung (6.17) ist, dass gewöhnlich M sehr viel kleiner ist als N . Der Gebrauch von Gleichung (6.1) für die Berechnung der mittleren Strahlung wird im Folgenden als (gefaltete) *line-by-line (LBL)* Berechnung der Strahlung bezeichnet. In diesem Fall bezieht sich I_{λ_i} auf die wirklich monochromatisch berechnete Strahlung. Der Gebrauch von Gleichung (6.17) erfordert in erster Linie die Darstellung der mittleren Transmission nach Gleichung (6.6) und zweitens die Berechnung der pseudo-monochromatischen Strahlung $I(\mu, \phi, \tau'_i, \varpi'_i)$, wobei die k_i die entsprechenden Pseudo-Absorptionsquerschnitte sind. Diese Methode bezeichnet man als *k-distribution* Methode und, wenn sie auf eine inhomogene Atmosphäre angewendet wird, als *correlated-k (c-k)* Methode. Letztere wird in Kapitel 8 näher erläutert werden.

Wie man den Gleichungen (6.1) und (6.17) entnehmen kann, erfordern beide Methoden, die *c-k* und die *LBL* Methode, ein monochromatisches Strahlungstransportmodell, wie zum Beispiel das bereits vorgestellte *GOMETRAN*.

Kapitel 7

Die *line-by-line* Methode

Die *line-by-line* (LBL) Methode wird meist nur für Referenzrechnungen verwendet, da sie genau, aber extrem rechenzeitaufwendig ist. Jedes alternative Strahlungstransportschema muss jedoch mit diesem Standard verglichen werden.

Die *line-by-line* Methode ist die genaueste Methode zur Berücksichtigung von Linienabsorbern in Strahlungstransportmodellen, welche die Lösung der *monochromatischen* Strahlungstransportgleichung berechnen. Die der Messung entsprechende spektral gemittelte Strahlung wird dann durch Faltung der monochromatischen Strahlung mit der Spektrometerfunktion bestimmt, also entsprechend Gleichung (6.1). Die LBL-Methode basiert auf der Verwendung *monochromatischer* Absorptionsquerschnitte. Die Absorptionsquerschnitte der Linienabsorber besitzen im Allgemeinen eine starke Druck- und Temperaturabhängigkeit und sind somit eine Funktion der Höhe über der Erdoberfläche. Die Absorptionsquerschnitte werden üblicherweise mittels spektroskopischer Linienparameter berechnet, welche Datenbanken (z.B. HITRAN) entnommen werden können. Hierbei muss ein Linienprofil angenommen werden. In GOMETRAN / SCIATRAN werden für jedes Höhenniveau, jeden Linienabsorber und jede Wellenlänge die Absorptionsquerschnitte wie nachfolgend beschrieben berechnet und verwendet.

7.1 Berechnung monochromatischer Absorptionsquerschnitte

Der druck- und temperaturabhängige Absorptionsquerschnitt k eines Linienabsorbers bei Wellenzahl $\bar{\nu}$ ist gegeben durch $k(\bar{\nu}) = S(T) \cdot f(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)$. $S(T)$ ist hierbei die (Linien-) Intensität *eines* Übergangs (entsprechend einer Linie) bei der Temperatur T , f ist die Linienformfunktion und $\bar{\nu}_0$ ist die Wellenzahl der Linienmitte, entsprechend der Energie(differenz) des betrachteten Überganges. Im Allgemeinen tragen mehrere Übergänge zum Absorptionsquerschnitt bei der betrachteten

Linienparameter	Kommentar	Einheit
Position: $\bar{\nu}_o$	Linienzentrum	$[\text{cm}^{-1}]$
Intensität: S_o	$T_o = 296 \text{ K}$; mit nat. Isotopen- vorkommen gewichtet	$[\text{cm}^{-1}(\text{cm}^2/\text{molec.})]$
Energie unterer Zust.: E_l		$[\text{cm}^{-1}]$
Luftverbreit. HWHM: γ_o^L (Lorentz-Breite)	$T_o = 296 \text{ K}$, $p_o = 1013,25 \text{ hPa}$	$[\text{cm}^{-1}/\text{atm.}]$
Temperaturkoeff. von γ_o^L : n	$\gamma_o^L(p, T) =$ $\gamma_o^L(p/p_o) (T_o/T)^n$	$[-]$

Tabelle 7.1: Verwendete HITRAN 96 Linienparameter.

Wellenzahl - oder Wellenlänge - bei. In diesem Fall müssen alle Beiträge zur aktuellen Wellenlänge addiert werden.

Die Linienintensität $S(T)$ bei Temperatur T kann folgendermaßen mittels der Linienintensität $S_o := S(T_o)$ - gültig für Referenztemperatur T_o - berechnet werden (HITRAN 1996 [109]):

$$S(T) = S_o \frac{Q_o^v}{Q^v(T)} \frac{Q_o^r}{Q^r(T)} \exp \left[E_l c_2 \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (7.1)$$

c_2 ist hierbei die sogenannte zweite Strahlungskonstante hc/k^B , wobei h das Planck'sche Wirkungsquantum ist, c die Lichtgeschwindigkeit und k^B die Boltzmann-Konstante. Der Term für die stimulierte Emission $([1 - \exp(-c_2 \bar{\nu}/T)]/[1 - \exp(-c_2 \bar{\nu}/T_o)])$ ist vernachlässigt worden. Er ist in guter Näherung gleich Eins, da für SCIAMACHY-Messungen alle Wellenzahlen $\bar{\nu}$ größer als 4000 cm^{-1} sind und T der Temperatur einer Luftschicht unterhalb etwa 100 km entspricht. Der Term $(Q_o^v/Q^v)(Q_o^r/Q^r)$ enthält die Verhältnisse der Zustandssummen für Vibration (Index v) und Rotation (Index r) bei Referenztemperatur T_o (Index o) und aktueller Temperatur T .

Die spektroskopischen Parameter, die in dieser Arbeit verwendet worden sind, wurden der HITRAN 96 Datenbank [109] entnommen, einschließlich der numerischen Werte der Zustandssummen. Diese werden als Polynomkoeffizienten von HITRAN 96 zur Verfügung gestellt. Die verwendeten HITRAN Linienparameter sind in Tabelle 7.1 zusammengestellt.

Als Linienprofil wurde ein Voigt-Profil angenommen (siehe Goody und Yung 1989 [43]):

$$f_V(\bar{\nu} - \bar{\nu}_o) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\gamma^L}{\pi} \sqrt{\frac{\tilde{m}}{2\pi kT}} \frac{\exp(-\frac{\tilde{m}u^2}{2kT})}{(\bar{\nu} - \bar{\nu}_o - \frac{u\nu_o}{c})^2 + (\gamma^L)^2} du. \quad (7.2)$$

Die Berechnung erfolgt nach Humlicek 1982 [60]. Hierbei ist $\tilde{m}$ die Molekularmasse des betrachteten Moleküls, für welches der Absorptionsquerschnitt berechnet

werden soll. Die Lorentz-Breite γ^L ist druck- und temperaturabhängig und kann aus γ^L_0 (dem entsprechenden Wert für die Referenztemperatur) und dem Temperaturkoeffizienten n über $\gamma^L = \gamma^L_0 (p/p_0) (T_0/T)^n$ berechnet werden.

Neben der Luftverbreiterung muss streng genommen auch die Selbstverbreiterung (Stöße mit identischen Molekülen) mit in die Berechnung eingehen. Die entsprechenden Koeffizienten sind aber meist nicht bekannt. Der Gesamt-Verbreiterungskoeffizient wird oft als gewichtete Summe des Luft- und des Selbstverbreiterungskoeffizienten angesetzt, wobei die Gewichte den jeweiligen Volumenmischungsverhältnissen entsprechen ($\gamma^{Ges} = (1 - VMR^{Gas})\gamma^{Luft} + VMR^{Gas}\gamma^{Gas}$). Da in dieser Arbeit die Gesamtverbreiterung mit der Luftverbreiterung gleich gesetzt wird, impliziert dies, dass entweder der Selbstverbreiterungsanteil ($VMR^{Gas}\gamma^{Gas}$) klein gegen die Luftverbreiterung ist (nur realistisch für sehr kleine VMR^{Gas}) oder dass der Selbstverbreiterungs-Koeffizient (γ^{Gas}) gleich dem Luftverbreiterungs-Koeffizienten (γ^{Luft}) ist.

Weiterhin hängt die exakte Linienposition meist geringfügig vom Luftdruck ab. Die entsprechenden Druckverschiebungs-Koeffizienten sind aber ebenfalls nicht immer bekannt. Eine Druckverschiebungs-Korrektur für die Linienpositionen wurde hier nicht durchgeführt (sie würde maximal etwa $0,01 \text{ cm}^{-1}$ betragen, entsprechend etwa $0,005 \text{ nm}$ in Kanal 8 von *SCIAMACHY*).

Beide Effekte - Selbstverbreiterung und Druckverschiebung - müssen gegebenenfalls bei der Auswertung realer Messdaten berücksichtigt werden, ebenso wie die genauesten zur Verfügung stehenden Linienparameter. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass diese Details der Berechnung der Absorptionsquerschnitte nur unwesentlich die generellen Resultate bzgl. Genauigkeit und Geschwindigkeit beeinflussen, welche im Rahmen dieser Arbeit beim Vergleich der *LBL*- mit der *c-k* Methode ermittelt werden.

Das Voigt-Profil f_V kann interpretiert werden als Faltung eines Lorentz-Profiles (Druckverbreiterung) mit einem Doppler-Profil (Verbreiterung aufgrund des Doppler-Effektes). Die Halbwertsbreite (genauer die *HWHM* = half width at half maximum) eines Lorentz-Profiles in Wellenzahlen ist in etwa gegeben durch $0,1 \times p/p_0 \text{ cm}^{-1}$. p/p_0 ist der auf den Bodendruck normierte aktuelle Druck entsprechend einer bestimmten Höhe über dem Erdboden. Am Boden ist die Lorentz-Breite, unabhängig von der spektralen Position, etwa $0,1 \text{ cm}^{-1}$. In Wellenlängeneinheiten (λ in Nanometern) lautet diese Abschätzung $\lambda^2 \cdot 10^{-8} \text{ nm}$. Bei 500 nm entspricht $0,1 \text{ cm}^{-1}$ genau $0,0025 \text{ nm}$ (Lorentz-Breite in Nanometern am Boden). Die Lorentz-Breite hängt linear vom Luftdruck ab. Sie nimmt also in etwa exponentiell mit der Höhe über dem Erdboden ab. Mit zunehmender Höhe wird die Doppler-Verbreiterung dominant. Die Doppler-Halbwertsbreite in Wellenzahlen ist etwa $\bar{\nu} \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ ($\bar{\nu}$ in cm^{-1}) entsprechend $\lambda \cdot 10^{-6} \text{ nm}$ (λ in Nanometern). Die Doppler-Verbreiterung ist also in guter Näherung unabhängig von der Höhe, aber dafür abhängig von der spektralen Position (siehe Tabelle 7.2). Die Höhe,

Wellenlänge λ [nm]	250	500	1.000	2.000
Wellenzahl $\bar{\nu}$ [cm^{-1}]	40.000	20.000	10.000	5.000
$\Delta\bar{\nu}/\Delta\lambda$ $= 10^7 \lambda^{-2}$	160	40	10	2,5
Lorentz-Breite [nm]	0,0006	0,0025	0,01	0,04
Lorentz-Breite [cm^{-1}]	0,1	0,1	0,1	0,1
Doppler-Breite [nm]	0,00025	0,0005	0,001	0,002
Doppler-Breite [cm^{-1}]	0,04	0,02	0,01	0,005

Tabelle 7.2: Typische Lorentz- (am Erdboden) und Dopplerbreiten, wie sie sich aus den im Text angegebenen (Näherung-) Formeln ergeben.

bei der Lorentz-Verbreiterung und Doppler-Verbreiterung annähernd gleich stark sind, ist 10 km bei 250 nm, 12 km bei 500 nm und etwa 20 km bei 2000 nm.

Zur Veranschaulichung zeigt Abbildung 7.1 monochromatische H_2O Absorptionsquerschnitte in zwei Spektralbereichen für verschiedene Drücke und Temperaturen, entsprechend verschiedenen Höhenschichten.

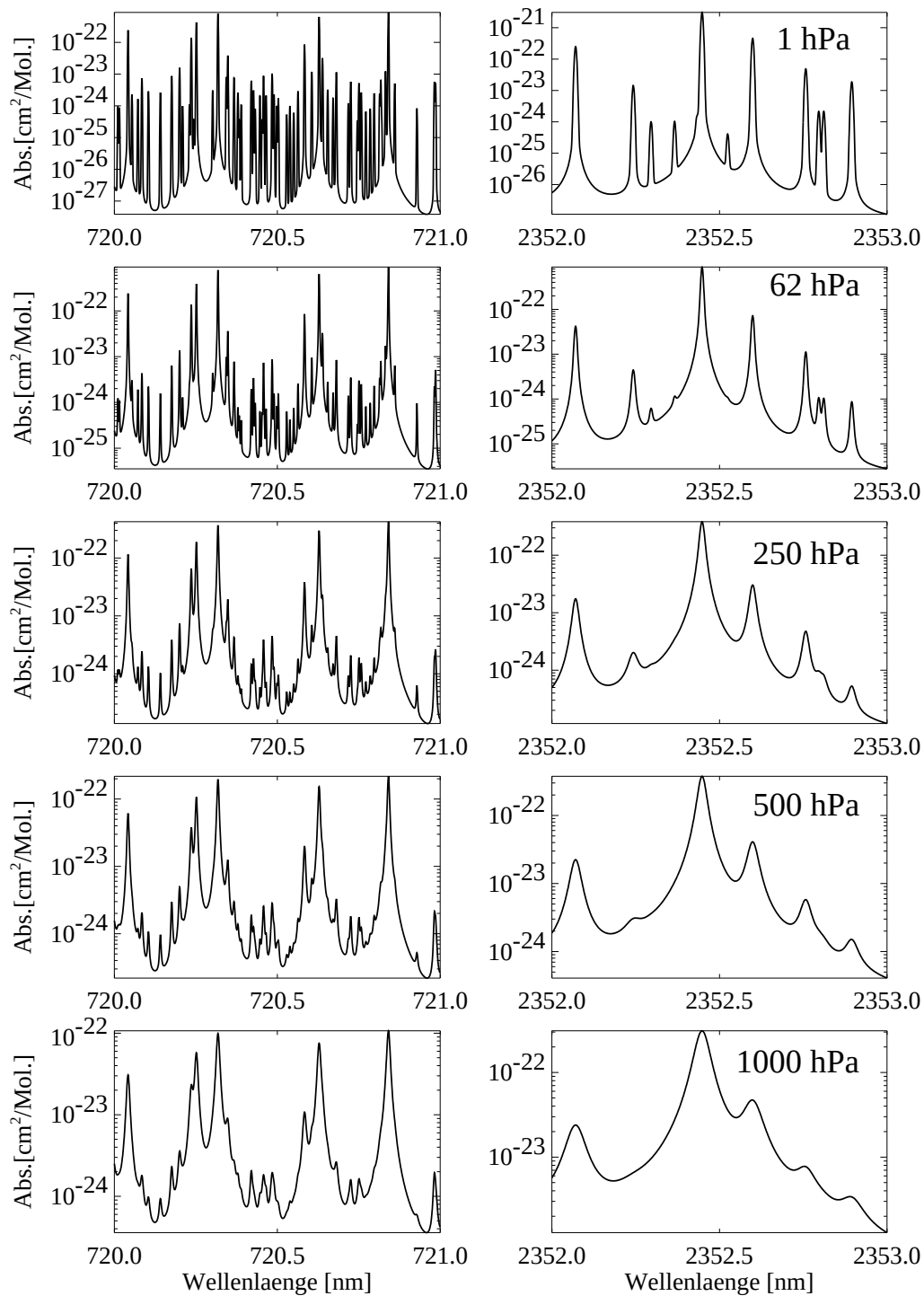


Abbildung 7.1: Monochromatische H_2O -Absorptionsquerschnitte um 720 nm und 2352 nm für verschiedene Drücke und Temperaturen, entsprechend verschiedenen Höhenschichten der U.S.-Standard Atmosphäre (von unten: etwa 0 km, 5 km, 10 km, 20 km und 50 km).

Kapitel 8

Die *correlated-k* Methode

Zur Berechnung der spektral gemittelten *Transmission* wurden in den letzten Jahrzehnten verschiedene sogenannte Bandmodelle entwickelt, die es erlauben, die mittlere Transmission als Funktion der Weglänge mit wenigen Parametern zu approximieren (siehe *Goody und Yung 1989 [43]* und dortige Referenzen). Die meisten Bandmodelle nutzen die Statistik der Linienpositionen, Linienintensitäten und anderer Linienparameter innerhalb des interessierenden Spektralintervalls. Ein anderer Ansatz parameterisiert die mittlere Transmission als Summe pseudo-monochromatischer Transmissionen (also entsprechend Gleichung (6.6)). Diese sogenannte *k distribution* oder *correlated-k (c-k) distribution* Methode erlaubt es, die die Transmission beschreibenden Parameter als Absorptionsquerschnitte zu interpretieren. Dieser pseudo-monochromatische Ansatz ist besonders interessant, wenn die mittlere *Strahlung* mittels Lösungen der monochromatischen Strahlungstransportgleichung bestimmt werden soll, und Linienabsorption und Vielfachstreuung eine Rolle spielen (*Isaacs et al. 1987 [62]*, *Goody et al. 1989 [42]*, *Goody und Yung 1989 [43]*, *Lacis und Oinas 1991 [82]*). Dies wurde bereits in Abschnitt 6.1 für eine homogene Atmosphäre gezeigt.

Die *c-k* Methode wurde vor etwa 10 Jahren entwickelt (*Goody et al. 1989 [42]*, *Goody und Yung 1989 [43]*, *Lacis und Oinas 1991 [82]*, *Fu und Liou 1992 [40]*). In den letzten Jahren wurden eine Vielzahl von Arbeiten zu diesem Thema publiziert (*Hollweg 1993 [50]*, *Kratz 1995 [76]*, *Mlawer et al. 1997 [91]*, *Kratz et al. 1998 [77]*, *Firsov et al. 1998 [36]*, *Cusack et al. 1999 [28]*, *Sun und Rikus 1999 [133]*), in welchen untersucht wurde, wie man die Anzahl der Terme oder Quadraturpunkte M - und somit die Rechenzeit - minimieren kann, oder, wie man für eine gegebene Anwendung mit dem Problem inhomogener Atmosphären oder spektral überlappender Linienabsorber umgehen kann. Die meisten Autoren waren jedoch an der Klimaforschung bzw. Klimasimulation interessiert und konzentrierten sich daher auf Spektralintervalle, welche viel größer sind ($\approx 100 \text{ cm}^{-1}$, entsprechend vielen 100 oder sogar 1000 Linien) als die kleinen Intervalle, die für die hier beschriebenen Anwendungen betrachtet werden müssen ($0,05\text{-}5 \text{ cm}^{-1}$, entspre-

chend einigen wenigen Linien). *Fischer und Grassl 1991* [37] haben sich ebenfalls mit der *c-k / ESFT* Methode für Mehrfachstreu-Simulationen im Bereich der O₂-A-Bande (755-770 nm) beschäftigt. Die Auflösung bei ihnen betrug 1 nm (entsprechend 17 cm⁻¹). Ihr Interesse war die Bestimmung von Wolkenparametern vom Weltraum aus, also eine Anwendung ähnlich der hier beschriebenen. In ihrer Arbeit wurde allerdings nicht über einen detaillierten Vergleich mit *line-by-line* Radianzen berichtet.

Die hier vorgestellte Arbeit stellt daher die erste detaillierte Untersuchung der *c-k* Methode mit sub-Nanometer Auflösung dar, bei der nahezu der gesamte solare Spektralbereich erfasst wird.

Im Folgenden wird die *c-k* Method detailliert beschrieben, einschließlich einer neuen Methode, die es gestattet, das wichtige Problem spektral beliebig korrelierter überlappender Linienabsorber mit guter Genauigkeit zu lösen.

Aus Gründen, welche im Abschnitt 10.1 näher erläutert werden, wird im Folgenden angenommen, dass die Spaltfunktion eine Rechteckfunktion ist, wobei sie einen konstanten Wert innerhalb des Mittelungsintervalls $\Delta\lambda$ annimmt und Null außerhalb. Dies entspricht der Wahl von f^{inst} gleich $1/\Delta\lambda$ in Gleichung (6.1). Ab Abschnitt 10.1 werden dann Mittelungsintervalle $\Delta\lambda^{c-k}$ gewählt, welche signifikant kleiner sind als die Instrumentenauflösung, also auch kleiner als das bisher verwendete $\Delta\lambda$. Dies ist nötig, um eine sich *ändernde* Instrumentenauflösung und Wellenlängenkalibration bei der Berechnung der simulierten Strahlung (also der linken Seite der Gleichung (6.1)) berücksichtigen zu können.

8.1 Einfacher Fall einer homogenen Atmosphäre

In Kapitel 6 wurde bereits gezeigt, dass die mittlere Strahlung mit wenigen pseudo-monochromatischen Lösungen der Strahlungstransportgleichung bestimmt werden kann, wenn es gelingt, die mittlere Transmission entsprechend Gleichung (6.6) mit guter Genauigkeit durch eine gewichtete Summe von Exponentialfunktionen zu approximieren. Dieser Ansatz soll hier auf einer etwas anschaulicheren Ebene noch einmal aufgegriffen werden, wobei nun auch darauf eingegangen werden soll, wie die repräsentativen Absorptionsquerschnitte k_i konkret bestimmt werden können.

Wenn nur ein einziger Linienabsorber in einem gegebenen, hinreichend kleinen, spektralen Intervall $\Delta\lambda$ Strahlung absorbiert, können alle anderen wellenlängen-abhängigen Größen, wie z.B. die Querschnitte für Streuung und Absorption der anderen Komponenten, die Phasen-Funktionen und die Bodenreflektion als effektiv konstant angenommen werden. $\Delta\lambda$ soll also klein gegenüber der spektralen Variabilität aller optischen Parameter sein, mit Ausnahme des Absorptionsquerschnitts eines Linienabsorbers. Die Berechnung der mittleren Transmission - wie auch der mittleren Radianz - für eine homogene Atmosphäre hängt dann nicht von

der genauen Wellenlängenabhängigkeit des Absorptionsquerschnitts des Linienabsorbers ab, sondern nur noch von der Häufigkeit des Auftretens gewisser Absorptionsquerschnitte. Relevant ist nur der *Anteil* des Wellenlängenintervalls, welcher von Absorptionsquerschnitten eines bestimmten Größenintervalls überdeckt wird. Dies bedeutet, dass die Wellenlängenachse beliebig transformiert werden darf. Bei der *k distribution* Methode wird effektiv das fein abgetastete Wellenlängengitter so transformiert, dass der Absorptionsquerschnitt nach Größe sortiert ist. Das hierzu gehörende auf das Intervall $[0, 1]$ normierte neue „Wellenlängen“-Gitter wird üblicherweise mit g bezeichnet. Der sortierte Absorptionsquerschnitt k_g ist im Vergleich zu k_λ eine relativ „glatte“ Funktion der „Wellenlänge“.

Die Transformation $(\lambda, k_\lambda) \rightarrow (g, k_g)$ erlaubt es nun, das Integral über die monochromatische Transmission ($T_\lambda(m) = \exp(-k_\lambda m)$, Beer-Lambertsches Gesetz; m bezeichnet hier die Absorbermenge in Molekülen pro Flächeneinheit) mittels einer Summe aus signifikant weniger Termen zu approximieren (hier M), als es das stark strukturierte k_λ gestatten würde (siehe Abbildung 8.1):¹

$$\begin{aligned} \langle T_\lambda(m) \rangle_{\Delta\lambda} &:= \frac{1}{\Delta\lambda} \int_{\Delta\lambda} \exp(-k_\lambda m) d\lambda = \int_0^1 \exp(-k_g m) dg \\ &\approx \sum_{i=1}^M \omega_i \exp(-k_i m). \end{aligned} \quad (8.1)$$

Eine analoge Gleichung ergibt sich für die mittlere Radianz (wie auch für die Gewichtsfunktionen):

$$\langle I_\lambda \rangle_{\Delta\lambda} := \frac{1}{\Delta\lambda} \int_{\Delta\lambda} I_\lambda(k_\lambda) d\lambda \approx \sum_{i=1}^M \omega_i I_i(k_i). \quad (8.2)$$

Interval dg der Gleichung (8.1) ist derjenige Anteil des Wellenlängenintervalls $\Delta\lambda$, welcher von Absorptionsquerschnitten zwischen k und $k + dk$ „überdeckt“ wird. Das heißt, es gilt $dg = f(k)dk$, wobei $f(k)$ die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Absorptionsquerschnitte ist (die sogenannte „*k distribution*“).

Die Methode der *k distribution*, welche auf homogene Atmosphären angewendet werden kann, geht bereits auf *Ambartzumian 1936* [2] zurück, der sich mit dem Strahlungstransport in Stern-Atmosphären beschäftigte.

Die transformierte Wellenlängenachse g kann nun in M Subintervalle Δg_i unterteilt werden, in denen sich k_g jeweils relativ wenig ändert (siehe Abbildung 8.1). Für jedes dieser Subintervalle muss dann ein repräsentativer Absorptionsquerschnitt k_i gefunden werden. Dies kann durch Mittelung geschehen oder z.B. dadurch, dass man fordert, dass die entsprechende Subintervall-Transmission, also $(1/\Delta g_i) \int_{\Delta g_i} \exp(-k_g m) dg$, möglichst genau für eine Vielzahl von diskreten m -Werten durch eine Exponentialfunktion approximiert wird, also durch $\exp(-k_i m)$,

¹Die Spaltfunktion ist hier eine Rechteckfunktion der Breite $\Delta\lambda$.

entsprechend dem monochromatischen Lambert-Beer Gesetz. Der letztere Ansatz wird in dieser Arbeit verwendet.

Die Transmission des gesamten physikalischen Wellenlängenintervalls $\Delta\lambda$ kann dann dadurch approximiert werden, dass die Subintervall-Transmissionen - gewichtet mit $\omega_i = \Delta g_i$ - addiert werden. Die mittlere Transmission kann jedoch meist deutlich besser approximiert werden, wenn alle Koeffizienten k_i simultan bei der Anpassung variiert werden können. Diese kann mittels eines geeigneten nicht-linearen *least-squares* (NLLS) Anpassungsverfahrens realisiert werden. Dieses Problem ist in der Literatur als *ESFT*-Problem (= Exponential Sum Fitting of Transmittance functions) bekannt (siehe *Wiscombe und Evans 1977* [142] und dortige Referenzen). Daher werden die k_i im Folgenden auch als *ESFT*-Koeffizienten bezeichnet.

8.2 Fall der vertikal inhomogenen Atmosphäre

Leider taucht ein wichtiges Problem auf, wenn man die *k distribution* Methode auf vertikal *inhomogene* Atmosphären anwenden möchte: Die Abbildung des physikalischen Wellenlängenintervalls $\Delta\lambda$ auf das Pseudo-Wellenlängenintervall g ist im Allgemeinen verschieden für verschiedene Höenschichten und zwar aufgrund der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Absorptionsquerschnitte.² Dieses führt zu Fehlern bei der Berechnung der mittleren Transmission bzw. der mittleren Strahlung, da die Wellenlängen-Kohärenz zwischen den Höenschichten nicht erhalten bleibt. Allerdings darf man annehmen, dass die Absorptionsquerschnitte für verschiedene Drücke und Temperaturen relativ gut miteinander korreliert sind (*Lacis und Oinas 1991* [82]) und sich daher die Transformationen für verschiedene Schichten nur wenig unterscheiden. Der Fehler, der aus der Anwendung der *k distribution* Methode auf *inhomogene* Atmosphären resultiert (Methode der *correlated-k* (*c-k*) *distribution*), muss jedoch für jede Anwendung mittels *LBL*-Rechnungen quantifiziert werden (siehe Abschnitt 11.2).

Die *correlated-k distribution* Methode basiert auf den folgenden Approximationen (hierbei bezeichnet Δm_j die Absorbermenge - als vertikale Säule in Moleküle/cm² - in der j -ten atmosphärischen Schicht; p ist die Absorberkonzentration in

²Wendet man eine konkrete (Sortier-)Transformation, welche bei einer bestimmten Druck-Temperatur-Kombination zu einem ansteigenden (genauer: nicht-abnehmenden) Absorptionsquerschnitt führt, auf andere Druck-Temperatur-Kombinationen an, so führt dies im Allgemeinen zu einem fehlerhaft sortierten Absorptionsquerschnitt.

Moleküle/cm³):

$$\begin{aligned}
 \langle T_\lambda \rangle_{\Delta\lambda} &:= \frac{1}{\Delta\lambda} \int_{\lambda_f}^{\lambda_l} \exp \left(- \int_0^{z_{max}} k_\lambda(z') \rho(z') dz' \right) d\lambda \\
 &\approx \frac{1}{\Delta\lambda} \int_{\lambda_f}^{\lambda_l} \exp \left(- \sum_j^{N_z} k_{\lambda,j} \Delta m_j \right) d\lambda \\
 &\approx \int_0^1 \exp \left(- \sum_j^{N_z} k_{g,j} \Delta m_j \right) dg \approx \sum_{i=1}^M \omega_i \exp \left(- \sum_j^{N_z} k_{i,j} \Delta m_j \right).
 \end{aligned} \tag{8.3}$$

Eine entsprechende Gleichung ergibt sich für die mittlere Radianz (wie auch für die Gewichtsfunktionen):

$$\langle I_\lambda(\{k_\lambda\}) \rangle_{\Delta\lambda} := \frac{1}{\Delta\lambda} \int_{\Delta\lambda} I_\lambda(\{k_\lambda\}) d\lambda \approx \sum_{i=1}^M \omega_i I_i(\{k_i\}). \tag{8.4}$$

$\{k_\lambda\}$ symbolisiert hier alle Absorptionsquerschnitte, welche für die Berechnung der Strahlung bei einer Wellenlänge benötigt werden (entsprechend allen Druck-Temperaturkombinationen des diskreten Höhengitters). Entsprechend ist hier $\{k_i\}$ zu interpretieren, jedoch bezogen auf die Pseudo-Wellenlängenintervalle Δg_i .

Hieraus kann man ersehen, dass die Anzahl der Terme M und die Gewichte ω_i identisch sein müssen für alle Höhenschichten eines gegebenen Spektralintervalls $\Delta\lambda$. Lediglich die Pseudo-Absorptionskoeffizienten k_i können freie Fitparameter sein.

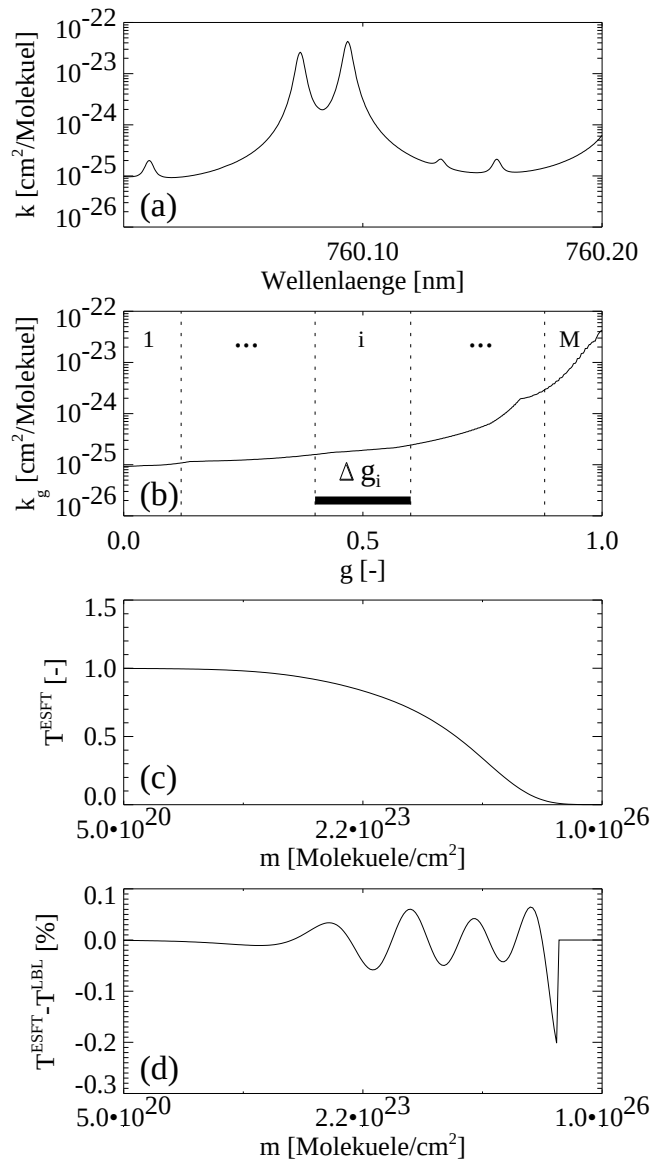


Abbildung 8.1: (a) Monochromatischer O_2 -Absorptionsquerschnitt bei 500 hPa und 250 K in einem Spektralbereich, der einem Detektorpixel von SCIAMACHY oder GOME im Kanal 4 entspricht (Pixel-Auflösung $\sim 0,2$ nm). (b) Die entsprechende k -distribution. Die gestrichelten vertikalen Linien deuten Δg_i Subintervalle an. (c) ESFT-Transmission (letzte Zeile der Gleichung (8.1)) und (d) relative Abweichung der ESFT- von der LBL-Referenz-Transmission. Das hierbei verwendete nichtlineare Anpassungsverfahren wird in Abschnitt 10.2 beschrieben. Die r.m.s. Abweichung zwischen der ESFT- und der mittleren LBL-Transmission ist 0,035% ($M=10$). Verwendet man weniger als 10 Koeffizienten, so ergeben sich r.m.s. Fehler von 0,17% für $M=9$, 0,24% für $M=8$ und 2,7% für $M=5$. Der relative Anpassungsfehler wurde Null gesetzt, wenn die Transmission kleiner als 1% wurde, da unter diesen Bedingungen der absolute Transmissionsfehler vernachlässigbar klein ist.

Kapitel 9

Ein neuer Ansatz zur Lösung des Problems überlappender Linienabsorber

9.1 Bisher verwendete Methoden

Um die c - k Methode auf mehrere spektral überlappende Linienabsorber erweitern zu können, werden in der Literatur zwei prinzipiell verschiedene Ansätze verfolgt: Der erste Ansatz basiert darauf, zwei oder mehrere überlappende Linienabsorber zu einem „*single complex gas*“ zusammenzufassen (Goody et al. 1989 [42], Fu und Liou 1992 [40], Mlawer et al. 1997 [91], Sun und Rikus 1999 [133]). Die Absorption dieses Gas wird durch einen gemeinsamen repräsentativen Absorptionsquerschnitt modelliert, welcher als gewichtete Summe der individuellen Absorptionsquerschnitte berechnet wird. Die Gewichte entsprechen den Volumenummischungsverhältnissen der beteiligten Gase. Dieser „*single complex gas* Absorptionsquerschnitt“ ist kein Absorptionsquerschnitt im üblichen Sinne, da er von den Spurengaskonzentrationen abhängt. Für die hier relevanten Retrieval-Anwendung sollen jedoch jedem Linienabsorber separat repräsentative Absorptionsquerschnitte zugeordnet werden. Diese sollen wie Absorptionsquerschnitte im üblichen Sinne interpretiert werden können. Die Datenauswertung, also die Bestimmung der Spurengaskonzentration aus den Messungen, würde unnötig kompliziert werden, wenn der „Absorptionsquerschnitt“ selbst eine Funktion der Konzentration wäre. Wenn dies gelingt, hätte man ein viel flexibleres Verfahren, da dann keinerlei Einschränkungen bzgl. überlappender Linienabsorptionen zu berücksichtigen wären. Alle Gase würden dann bei der Strahlungstransportsimulation und bei der Datenauswertung im Prinzip gleich behandelt werden können. Dies ist eine wichtige Voraussetzung, um das in GOMETRAN implementierte Schema zur quasi analytischen Gewichtsfunktionen-Berechnung nutzen zu können (siehe Abschnitt 4.4).

Der Ansatz *single complex gas* kommt daher für die hier untersuchte Anwendung nicht in Frage.

Der zweite Ansatz basiert darauf, die für jedes Gas separat bestimmten individuellen k_i geeignet zu kombinieren. Jede Kombination erfordert dann eine separate pseudo-monochromatische Lösung der Strahlungstransportgleichung. Jede dieser Teillösungen muss dann, multipliziert mit einem geeigneten Gewicht, addiert werden, um die gesamte mittlere Strahlung zu erhalten, analog dem Fall eines einzigen Linienabsorbers. Die geeigneten Kombinationen und die dazugehörigen Gewichte ergeben sich üblicherweise daraus, dass eine bestimmte spektrale Korrelation zwischen den monochromatischen Absorptionsquerschnitten der beteiligten Linienabsorber angenommen wird (*Isaacs et al. 1987* [62], *Lacis und Oinas 1991* [82], *Fu und Liou 1992* [40], *Firsov et al. 1998* [36]).

Um die Notation zu vereinfachen, werden im Folgenden nur zwei überlappende Linienabsorber betrachtet. Jeder Linienabsorber (Index l) sei individuell durch die *ESFT*-Koeffizienten- und Gewichts-Kombinationen $\{k_i^{(l)}, \omega_i^{(l)}\}_{i=1,\dots,M}$ charakterisiert, und zwar für jedes Höhenniveau separat. Analog können dann zwei überlappende Linienabsorber durch die folgenden Kombinationen charakterisiert werden: $\{k_i^{(1)}, k_j^{(2)}, \Omega_{ij}\}_{i,j=1,\dots,M}$. Das Gewicht Ω_{ij} kann als derjenige Anteil des Wellenlängenintervalls $\Delta\lambda$ interpretiert werden, welcher von Absorptionskoeffizienten überdeckt wird, die der Kombination $\{k_i^{(1)}, k_j^{(2)}\}$ entsprechen. Gewicht Ω_{1M} der Kombination $\{k_1^{(1)}, k_M^{(2)}\}$ entspricht der relativen Häufigkeit des Ereignisses, dass im Intervall $\Delta\lambda$ der Absorptionsquerschnitt des ersten Gases im untersten Bereich liegt (entsprechend dem durch Δg_1 repräsentierten Absorptionsquerschnitt-Intervall des ersten Gases, welchem die kleinsten Werte zugeordnet sind) und gleichzeitig, genauer gesagt bei den gleichen Wellenlängen, die Absorptionsquerschnitte des zweiten Gases im obersten Bereich liegen (entsprechend dem Intervall Δg_M , welchem die größten Werte zugeordnet sind). Dies bedeutet, dass für zwei überlappende Linienabsorber die Strahlungstransportgleichung M^2 ($= M \times M$) Mal gelöst werden muss, wenn alle Kombinationen $\{k_i^{(1)}, k_j^{(2)}\}$ berücksichtigt werden. Die individuellen pseudo-monochromatischen Teillösungen müssen dann mit Ω_{ij} gewichtet addiert werden, um die gesuchte mittlere Strahlung für das Wellenlängenintervall $\Delta\lambda$ zu erhalten.

Die verbreitetste statistische Annahme, die gemacht wird, um die Gewichte der individuellen Koeffizienten zu bestimmen, ist die Annahme spektral *unkorrelierter* monochromatischer Absorptionskoeffizienten bzw. Transmissionen (*Lacis und Oinas 1991* [82], *Fu und Liou 1992* [40]). Die mittlere Transmission $\langle T_\lambda(1, 2) \rangle$ entspricht dann (per Definition) dem Produkt der individuellen mittleren Trans-

missionen $\langle T_\lambda(1) \rangle$ und $\langle T_\lambda(2) \rangle$:

$$\begin{aligned}
 \langle T_\lambda(1,2) \rangle_{\Delta\lambda} &:= \frac{1}{\Delta\lambda} \int_{\Delta\lambda} T_\lambda(1) T_\lambda(2) d\lambda \\
 &\stackrel{!}{=} \langle T_\lambda(1) \rangle_{\Delta\lambda} \langle T_\lambda(2) \rangle_{\Delta\lambda} \\
 &\approx \left(\sum_i^M \omega_i^{(1)} \exp(-k_i^{(1)} m_i^{(1)}) \right) \left(\sum_j^M \omega_j^{(2)} \exp(-k_j^{(2)} m_j^{(2)}) \right) \\
 &= \sum_{i,j}^M \omega_i^{(1)} \omega_j^{(2)} \exp\left(-k_i^{(1)} m_i^{(1)} - k_j^{(2)} m_j^{(2)}\right).
 \end{aligned} \tag{9.1}$$

Dies ist z.B. dann in guter Näherung der Fall, wenn jedes Gas im betrachteten Spektralintervall eine Vielzahl von Linien besitzt, deren Positionen quasi zufällig verteilt sind, insbesondere die Positionen der Linien des einen Gases relativ zu den Linienpositionen des anderen Gases. Diese Annahme führt also auf $\Omega_{ij} = \omega_i^{(1)} \times \omega_j^{(2)}$, also auf das Produkt der individuellen Gewichte. In diesem Fall muss die Strahlungstransportgleichung M^2 Mal gelöst werden.

Wenn die Absorptionsquerschnitte hingegen perfekt korreliert wären (*Isaacs et al. 1987* [62]), müssten nur Koeffizienten mit gleichem Index kombiniert werden. In diesem Fall wäre Ω_{ij} gleich $\omega_i \times \delta_{ij}$, wobei δ_{ij} das Kronecker-Symbol darstellt. Diese Korrelationsannahme wäre erfüllt, wenn beide Gases ähnliche Absorptionsspektren besitzen würden, die Linienpositionen des einen Gases also mit den Linienpositionen des anderen Gases übereinstimmen. Die Maxima (Minima) der Absorptionsquerschnitte des einen Gases würden sich dann an den gleichen spektralen Positionen befinden, wie die Maxima (Minima) des anderen Gases. Der Vorteil dieses Ansatzes ist, dass nur M Strahlungstransportsimulationen notwendig wären, wie im Fall eines einzigen Linienabsorbers. Die Annahme perfekt korrelierter Absorption ist jedoch ziemlich unrealistisch. Sie resultiert in den meisten Fällen in einer signifikanten systematischen Überschätzung der Transmission (*Firsov et al. 1998* [36]) und damit auch der Strahlung.

Kürzlich wurde von *Firsov et al. 1998* [36] ein Schema vorgeschlagen, welches die Berücksichtigung beliebiger Korrelationen (dort genannt: *partial correlation*) gestattet. Ihr Schema kann jedoch nur für eine homogene Atmosphäre verwendet werden.

9.2 Das neue α -mixing Schema

Um das wichtige Problem beliebiger spektraler Korrelation zu lösen, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue Methode entwickelt, die darauf basiert, dass zwei Strahlungsterme linear kombiniert werden. Jeder Term wird separat berech-

net, wobei der erste Term I^{+corr} unter der Annahme perfekt positiv korrelierter Absorptionsquerschnitte berechnet wird, d.h. unter der Annahme einer ähnlichen Wellenlängenabhängigkeit. Der zweite Term I^{-corr} wird unter der Annahme perfekt anti-korrelierter (negativ korrelierter, „gespiegelter“) Absorptionsquerschnitte berechnet. Anzumerken sei, dass in diesem Zusammenhang der Ausdruck „korrelierte Spektren“ sich auf Spektren bezieht, die ähnliche spektrale Strukturen zeigen. Die exakte mathematische Definition der Korrelation kann für die hier betrachteten sehr kleinen Spektralintervalle nicht streng angewendet werden (zu wenig Linien, daher keine gute Statistik). Im Rahmen dieser Näherung darf daher angenommen werden, dass der Grad der Korrelation der Absorptionsquerschnitte ähnlich dem Grad der Korrelation der entsprechenden Transmissionen ist. Die Strahlung $I^{+corr} (= \sum_i \omega_i I_i^{+corr})$ wird hierbei mit den Kombinationen $\{k_i^{(1)}, k_i^{(2)}, \omega_i\}$ berechnet. Dies bedeutet z.B., dass der Pseudo-Absorptionsquerschnitt von Absorber (1), der die kleinsten monochromatischen Absorptionsquerschnitte repräsentiert (also $k_1^{(1)}$), mit dem Koeffizienten des zweiten Absorbers kombiniert wird, welcher ebenfalls die kleinsten Absorptionsquerschnitte repräsentiert (also $k_1^{(2)}$), etc. Die Strahlung I^{-corr} wird mit den Kombinationen $\{k_i^{(1)}, k_{M+1-i}^{(2)}, \omega_i\}$ berechnet. Hier wird der Pseudo-Absorptionsquerschnitt von Absorber (1), der die kleinsten monochromatischen Absorptionsquerschnitte repräsentiert, mit dem Koeffizienten des zweiten Absorbers kombiniert, welcher die größten Absorptionsquerschnitte repräsentiert (also $k_M^{(2)}$), etc. Angemerkt sei, dass dies $\omega_i = \omega_{M+1-i}$ erfordert sowie das gleiche M für beide Absorber. Die mittlere Strahlung für jedes c - k Spektralintervall $\Delta\lambda$ kann dann mit (nur) $2M$ Strahlungstransportsimulationen berechnet werden:

$$\begin{aligned} I_{\Delta\lambda}^{c-k} &= \alpha I^{+corr} + (1 - \alpha) I^{-corr} \\ &= \sum_{i=1}^M [\alpha \omega_i I_i^{+corr} + (1 - \alpha) \omega_i I_i^{-corr}]. \end{aligned} \quad (9.2)$$

Der Mischungsparameter α kann für jedes Intervall $\Delta\lambda$ separat z.B. dadurch bestimmt werden, dass die c - k Strahlung $I_{\Delta\lambda}^{c-k}$ nach Gleichung (9.2) exakt an die mittlere LBL-Strahlung $I_{\Delta\lambda}^{LBL} (= \Delta\lambda^{-1} \int_{\Delta\lambda} I_\lambda d\lambda)$ für ein repräsentatives Szenario (bzgl. Atmosphäre, Albedo, Sonnenzenitwinkel, Beobachtungsgeometrie) angepasst wird ($I_{\Delta\lambda}^{c-k} = I_{\Delta\lambda}^{LBL}$). Hieraus ergibt sich:

$$\alpha := \frac{I_{\Delta\lambda}^{LBL} - I^{-corr}}{I^{+corr} - I^{-corr}}. \quad (9.3)$$

Bei positiv korrelierten Absorptionsquerschnitten (d.h. im Falle einer ähnlichen Wellenlängenabhängigkeit) sollte Mischungsparameter α nahe bei 1 liegen. Im Falle anti-korrelierter Absorptionsquerschnitte sollte sich 0 ergeben. Um zu gewährleisten, dass α auf das Intervall $[0, 1]$ beschränkt bleibt, wird α auf 0 gesetzt,

falls Gleichung (9.3) negative Werte liefert, und auf 1, falls Gleichung (9.3) Werte größer als 1 liefert. Wenn der Nenner $I^{+corr} - I^{-corr}$ zu klein ist, wird α gleich 0,5 gesetzt.

Dieser Ansatz führt offensichtlich zu geringen Strahlungsfehlern, wenn das aktuelle Szenario dem Szenario, welches für die Bestimmung von α definiert wurde, ähnlich ist. Die interessante Frage ist jedoch, ob dieses α -Spektrum auch für *beliebige* andere Szenarien geeignet ist? Dies wäre dann der Fall, wenn α in erster Linie den Grad der Korrelation der monochromatischen Absorptionsquerschnitte widerspiegeln würde. Die Implikationen der Szenarienabhängigkeit von α werden im Detail in Abschnitt 11.2.2 diskutiert. Dort wird gezeigt, dass bereits ein einziges Szenario genügt, um ein α -Spektrum zu erzeugen, welches für beliebige andere Szenarien mit guter Genauigkeit verwendet werden kann.

Kapitel 10

Berechnung der c - k / $ESFT$ Koeffizienten

In der Literatur werden verschiedene Methoden beschrieben, wie die c - k (bzw. $ESFT$) Parameter bestimmt werden können. Diese Methoden decken ein großes Spektrum verschiedener Ansätze ab. Einen umfassenden Überblick hierüber geben zum Beispiel *Wiscombe und Evans 1997* [142]. Sie präsentieren ein Schema, welches es erlaubt, die schlechte Konditionierung (*ill-conditioning*) und verwandte Probleme zu umgehen, die bei der Anpassung (Fit) vom Summen von Exponentialfunktionen an eine gegebene Funktion zu beachten sind. Ihr Schema kann hier jedoch nicht zur Anwendung kommen, da es nicht gestattet, die Anzahl der Terme M und die entsprechenden Gewichte ω_i vorzugeben. Dies ist jedoch für die hier diskutierte Anwendung notwendig (siehe Abschnitt 8.2).

Daher wurde ein neues Verfahren entwickelt, welches für die hier beschriebene Anwendung geeignet ist. Es erlaubt die Einhaltung von Ober- und Untergrenzen für die einzelnen Fitparameter und gestattet es so, das Auftreten negativer Pseudo-Absorptionsquerschnitte zu vermeiden. Das Verfahren ist ein nicht-linearer *least-squares* Algorithmus, der iterativ die Fitparameter bestimmt. Hierbei wird von Startwerten ausgegangen, die im Sinne der k *distribution* Methode repräsentativ für vorgewählte Größenklassen von Absorptionsquerschnitten sind.

10.1 Instrumentenauflösung und Abtastfrequenz

Spektrometer haben individuelle Instrumenten-Spaltfunktion f^{inst} (siehe Gleichung (6.1)). Des Weiteren kann sich die Spaltfunktion eines Instruments mit der Zeit ändern, z.B. durch thermische Effekte. Um die Neuberechnung von c - k Koeffizienten für jeden Spaltfunktionentyp und jede Spaltfunktionenänderung zu umgehen, ist ein flexibler Ansatz notwendig, der es erlaubt, alle diese Variationen zu berücksichtigen.

Um dieses Problem zu lösen, werden die spektralen Mittelungsintervalle $\Delta\lambda^{c-k}$ hier so gewählt, dass sie klein gegen die die Instrumentenauflösung charakterisierende *FWHM* sind (siehe Tabelle 2.1). In dieser Arbeit wurde durchgehend $\Delta\lambda^{c-k} \approx FWHM/8$ verwendet, entsprechend etwa 4 Spektralintervallen pro Detektorpixel. Dies bedeutet, dass die entsprechende Auflösung der direkt berechneten c - k Strahlung höher ist als die Instrumentenauflösung. Die c - k Strahlung muss also noch mit einer geeigneten Funktion f^{c-k} gefaltet werden, um die gewünschte Strahlung mit Instrumentenauflösung zu erhalten. Da das gewählte $\Delta\lambda^{c-k}$ klein gegen die Instrumentenauflösung ist, sollte $f^{c-k} \approx f^{inst}$ eine brauchbare Approximation sein. Diese Approximation wurde in dieser Arbeit verwendet und hat sich als hinreichend genau herausgestellt (siehe Abschnitt 11.3).

Der Ansatz, die Breite der c - k Mittelungsintervalle so zu wählen, dass sie signifikant kleiner ist als die spektrale Auflösung des Instrumentes, impliziert, dass das resultierende Wellenlängengitter der Simulation (also die Zentralwellenlängen der Mittelungsintervalle $\Delta\lambda^{c-k}$) viel feiner ist als das der Messung (etwa 4 Punkte pro Detektorpixel). Dies hilft auch bei der Minimierung von Fehlern, die durch Wellenlängen-Interpolation entstehen, wenn das Simulations-Wellenlängengitter vom Wellenlängengitter der Messung abweicht. Dies ist jedoch der Normalfall bei der Auswertung realer Daten, da das Wellenlängengitter der Messung Variationen unterliegt. Man kann zeigen, dass auch kleinste Wellenlängenunterschiede im Bereich eines Zehntel Detektorpixels zu Interpolationsfehlern bei der Strahlung von über einem Prozent führen, wenn die c - k Strahlung nur auf einem Wellenlängengitter berechnet werden würde, welches der Instrumentenabtastung entspricht. Dies liegt daran, dass die Wellenlängenabtastung von *GOME* und *SCIAMACHY* mit etwa 2 Punkten pro Halbwertsbreite (*FWHM*) nahe am theoretischen Nyquist-Limit liegt.

10.2 Lösung des *ESFT*-Problems

In diesem Abschnitt wird beschrieben, wie die c - k - oder *ESFT*-Koeffizienten bestimmt wurden. Für jedes c - k Spektralintervall $\Delta\lambda^{c-k}$, jeden Linienabsorber, sowie verschiedene Druck- und Temperatur-Kombinationen, wurde ein Satz von M *ESFT*-Koeffizienten k_i durch Minimierung des folgenden Ausdrucks erhalten:

$$\sum_{n=1}^N \left[\langle T_\lambda(m_n) \rangle_{\Delta\lambda^{c-k}} - \sum_{i=1}^M \omega_i \exp(-k_i m_n) \right]^2 \rightarrow \min. \text{ bzgl. } k_i. \quad (10.1)$$

$\langle T_\lambda(m_n) \rangle_{\Delta\lambda^{c-k}}$ ist hier die spektral gemittelte *LBL*-Referenztransmission als Funktion von m_n , der Absorbermenge (in der Einheit Moleküle pro Flächeneinheit). Eine bestimmte Absorbermenge entspricht in einer homogenen Atmosphäre einer bestimmten Wegstrecke. Der Bereich, den die m_n -Werte ($m_n = 1, \dots, N$)

abdecken, wurden so gewählt, dass ein großer Bereich von optischen Weglängen bzw. optischen Dicken erfasst wird, entsprechend einem sehr kleinen Bruchteil einer typischen Vertikalsäule (der *U.S.*-Standard-Atmosphäre) bis zu deren Vielfachen. Hierbei wurde eine logarithmische Aufteilung gewählt (konstantes Verhältnis benachbarter Werte), um mehrere Größenordnungen möglichst gleichmäßig abdecken zu können. Dies ist wichtig, da ein großer Bereich von Wegen gleichzeitig in *SCIATRAN* berücksichtigt wird: die Photonen bewegen sich simultan entlang einer Vielzahl verschiedener Wegen durch die Atmosphäre. Diese werden durch das Höhengitter und das Winkelgitter definiert. Gleichung (10.1) erzwingt nun, dass die *ESFT*-Transmission die *LBL*-Transmission für eine Vielzahl von Wegstrecken möglichst gut reproduziert.

Die *ESFT*-Gewichte ω_i werden vorbestimmt. Numerische Versuche haben ergeben, dass die sogenannten Gauß'schen Quadratur-Gewichte (*Press et al. 1992* [98]; siehe auch Kapitel 10.3) für das normierte g -Intervall $[0, 1]$ eine hinreichend gute Wahl sind. Sie erfüllen automatisch die Forderung, dass ihre Summe 1 ergibt. Des Weiteren liegen die kleinsten Werte nahe $i = 1$ und $i = M$ und die größten in der Mitte des g -Intervalls. Dieses passt gut zu der typischen g -Abhängigkeit von k_g , welches meist eine hohe (positive) Ableitung nahe g gleich 0 und 1 hat und in der Mitte des g -Intervalls meist recht flach verläuft (siehe Abbildung 8.1).

Das Fitten von Summen von Exponentialfunktionen ist ein bekanntes schlecht-konditioniertes (*ill conditioned*) Problem der Numerik (*Wiscombe und Evans 1977* [142]). *ESFT* ist langsam, stoppt oft weit entfernt vom korrekten Minimum (sogar für relativ gute Startwerte), ist instabil, d.h. selbst kleine Variationen in der angefiteten Funktion können zu großen Variationen in den Fitparametern führen, und produziert oft negative Koeffizienten. Im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Test-Fits mit dem Standard-*NLLS* Levenberg-Marquardt Algorithmus (*Press et al. 1992* [98]) haben ergeben, dass die Fitparameter in ca. 10-20% aller Fälle negativ werden. Dies ist jedoch problematisch, da sie als Absorptionsquerschnitte interpretiert und verwendet werden sollen.

Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, soll das ursprüngliche Problem (Gleichung (10.1)) in eine andere Form umgeschrieben werden. Ausgangspunkt soll die Gleichung (10.1) in Vektornotation (Skalarproduktform) sein:

$$(\mathbf{l} - \mathbf{e}(\mathbf{k}))^T (\mathbf{l} - \mathbf{e}(\mathbf{k})) \rightarrow \min. \text{ bzgl. } \mathbf{k}. \quad (10.2)$$

Hierbei bezeichnet $\mathbf{e}(\mathbf{k})$ den N -dimensionalen *ESFT*-Transmissions Vektor (jede Komponente entspricht einem m_n -Wert), $\mathbf{k}$ ist der Vektor der Pseudo-Absorptionskoeffizienten (M Komponenten) und $\mathbf{l}$ die Referenz-*LBL*-Transmission bzgl. des interessierenden Wellenlängenintervalls $\Delta\lambda^{c-k}$ (jede der N Komponenten entspricht einem m_n -Wert). T bezeichnet eine transponierte Matrix bzw. Vektor.

Die Linearisierung von $\mathbf{e}(\mathbf{k})$ am Punkt $\mathbf{k}^\circ$ (Vektor der Startwerte am Beginn der

Iteration oder letzte Schätzung während der Iteration) führt auf:

$$\mathbf{e}(\mathbf{k}) \approx \mathbf{e}(\mathbf{k}^\circ) + \left. \frac{\partial \mathbf{e}(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \right|_{\mathbf{k}^\circ} \Delta \mathbf{k}. \quad (10.3)$$

Hierbei ist $\Delta \mathbf{k} := \mathbf{k} - \mathbf{k}^\circ$. Die Ableitungen seien zu einer Matrix $\mathbf{A} := \partial \mathbf{e}(\mathbf{k}) / \partial \mathbf{k}|_{\mathbf{k}^\circ}$ zusammengefasst. Sie hat die Elemente $A_{ij} = -\omega_j m_i \exp(-k_j^\circ m_i)$. Weiterhin sei definiert: $\mathbf{y} := \mathbf{l} - \mathbf{e}(\mathbf{k}^\circ)$. Mit diesen Definitionen ergibt sich die folgende Gleichung:

$$-(\mathbf{A}^T \mathbf{y})^T \Delta \mathbf{k} + \frac{1}{2} \Delta \mathbf{k}^T \mathbf{A}^T \mathbf{A} \Delta \mathbf{k} \rightarrow \min. \text{ bzgl. } \Delta \mathbf{k}. \quad (10.4)$$

Mittels der Definitionen

$$\mathbf{c} := -\mathbf{A}^T \mathbf{y}, \quad \mathbf{x} := \Delta \mathbf{k}, \quad \mathbf{H} := \mathbf{A}^T \mathbf{A}, \quad (10.5)$$

kann man sehen, dass das ursprüngliche Problem in ein *Quadratic Programming* (QP) Problem transformiert wurde (Gill et al. 1981 [41]). Für diese Probleme existieren Minimierung-Verfahren (auch in Form fertiger Software ¹), die es ermöglichen, Grenzwerte (*constraints*) für alle Fitparameter festzulegen:

$$\text{Min. } \mathbf{c}^T \mathbf{x} + \frac{1}{2} \mathbf{x}^T \mathbf{H} \mathbf{x} \text{ bzgl. } \mathbf{x} \in \mathbb{R}^n \text{ mit Randbed. } \mathbf{u} \leq \begin{pmatrix} \mathbf{x} \\ \mathbf{C} \mathbf{x} \end{pmatrix} \leq \mathbf{o}. \quad (10.6)$$

$\mathbf{c}$ ist hier ein konstanter Vektor der Länge M (= Anzahl der Fitparameter) und $\mathbf{H}$ ist eine symmetrische $M \times M$ Matrix. Die *constraints*-Matrix $\mathbf{C}$ hat die Dimension $K \times K$. K ist hierbei die Anzahl der Grenzwerte in Form von Linearkombinationen der Fitparameter, die zusätzlich zu den M Grenzwerten definiert werden können, welche jeden Fitparameter einzeln einschränken können. Die Vektoren $\mathbf{u}$ und $\mathbf{o}$ stellen komponentenweise die unteren und oberen Schranken von $\mathbf{x}$ und $\mathbf{C} \mathbf{x}$ dar.

Die nicht-lineare Minimierungsaufgabe (10.1) wurde also in eine Reihe linearer Minimierungsaufgaben transformiert. Beginnend mit den Startwerten $\mathbf{k}^\circ$ wird in der j -ten Iteration eine verbesserte Schätzung $\mathbf{k}^j$ bestimmt, welche die vorhergehende Schätzung $\mathbf{k}^{j-1}$ ersetzt. Dies wird so lange wiederholt, bis ein sinnvolles Konvergenzkriterium erfüllt wird.

Die Startwerte k_i° werden bestimmt, indem ein *lineares least-squares* Problem für jedes Δg_i Intervall separat gelöst wird. Hierbei wird eine Exponentialfunktion (Beer-Lambertsches Gesetz) an die Subintervalltransmission angepasst:

$$\langle T_g(m_n) \rangle_{\Delta g_i} := \frac{1}{\omega_i} \int_{\Delta g_i} \exp(-k_g m_n) dg \approx \exp(-k_i^\circ m_n). \quad (10.7)$$

Dieser Ansatz führt, nachdem man beide Seiten der Gleichung logarithmiert und eine lineare *least-squares* Minimierung durchführt hat, auf:

$$k_i^\circ = \frac{-\sum_{n=1}^N \ln(\langle T_g(m_n) \rangle_{\Delta g_i}) m_n}{\sum_{n=1}^N m_n^2}. \quad (10.8)$$

¹Hier wurde die Routine E04NAF der NAG-Library verwendet (NAG 1991 [92]).

Die Startwerte werden also bestimmt, indem jedem Pseudo-Wellenlängenintervall Δg_i ein repräsentativer Absorptionsquerschnitt k_i° zugeordnet wird. So repräsentiert k_1° die kleinsten (monochromatischen) Absorptionsquerschnitte innerhalb $\Delta\lambda$ und k_M° die größten. Entsprechendes gilt für die mittleren i -Werte.

Die mittlere Transmission bzgl. des gesamten physikalischen Wellenlängenintervalls $\Delta\lambda$ kann im Allgemeinen jedoch besser approximiert werden, wenn alle Koeffizienten k_i bei der Anpassung *simultan* variiert werden. Dies wird durch das *NLLS*-Minimierungsschema ermöglicht. Hierbei muss angemerkt werden, dass die *constraints* nur dafür verwendet wurden, negative Koeffizienten zu vermeiden, nicht aber, um auch die Ordnung der Koeffizienten zu erhalten. Dies bedeutet, dass es durchaus passieren kann, dass für bestimmte i -Werte $k_i > k_{i+1}$ wird. Der Gebrauch der Koeffizienten, die mit dem hier beschriebenen *NLLS*-Verfahren bestimmt wurden, ergeben jedoch nicht nur kleinere Transmissionsfehler, sondern auch kleinere Radianzfehler. So beträgt z.B. im Bereich der O_2 -A-Bande die Differenz zwischen der c - k und der *LBL* Strahlung etwa 4%, wenn man direkt die Startwerte für die Strahlungstransportsimulationen verwendet, aber nur noch etwa 1-2% bei Verwendung der *NLLS*-Koeffizienten. Diese Koeffizienten werden daher als „repräsentativer“ als die Startwerte angesehen.

Das Einhalten der *constraints* wurde so implementiert, dass jeder Fitparameter k_i in einem Iterationsschritt maximal verdoppelt bzw. halbiert werden kann. Dies garantiert, dass alle Parameter sich relativ stark ändern können, aber dennoch positiv bleiben, wenn mit positiven Werten gestartet wird. Die Iteration wird abgebrochen, wenn die relative Änderung der *r.m.s.* (root mean square) Differenz von *ESFT*- und mittlerer *LBL*-Transmission (bzgl. aller m_n) sich nur noch wenig ändert, oder aber, wenn eine vorgegebene maximale Anzahl von Iterationen erreicht wurde.

10.3 Die c - k / $ESFT$ Datenbank

Tabelle 10.1 gibt eine Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit erzeugten Datenbank der *ESFT*-Koeffizienten. Mit dieser Datenbank wird der gesamte von *SCIAMACHY* überdeckte Spektralbereich erfasst. Jeder Zeile der Tabelle entspricht eine Datei, welcher die c - k Spektralintervalle ($\Delta\lambda^{c-k}$) entnommen werden können, das Druck- und das Temperaturgitter, die Anzahl der Koeffizienten M , die Gewichte ω_i (für $M = 5$: $\omega_{1,5} = 0,118$, $\omega_{2,4} = 0,239$, und $\omega_3 = 0,284$) sowie die zugehörigen *ESFT*-Koeffizienten k_i .

Die α -Spektren wurden in separaten Dateien abgelegt. Hier sei bereits vorweggenommen, dass α -Spektren für drei Spektralbereiche entsprechend Gleichung (9.3) bestimmt wurden: (i) 1430-1453 nm (H_2O und CO_2), (ii) 1920-2060 nm (H_2O und CO_2) und (iii) 2300-2400 nm (H_2O und CH_4). Des Weiteren gibt es zwei weitere Spektralintervalle mit signifikantem Überlapp, jedoch mit nur jeweils einem star-

ken Absorber und einem zweiten, welcher nur schwache bis moderate Absorption zeigt. Unter diesen Bedingungen genügt es, ein konstantes α von 0,5 zu verwenden: (i) 1230-1310 (H₂O (schwach) und O₂ (stark)) und (ii) 1670-1720 nm (H₂O (stark) und CH₄ (schwach)). Näheres hierzu kann Kapitel 11 entnommen werden. Die *ESFT*-Koeffizienten wurden für 10 Drücke (0,01, 1, 10, 100, 300, 500, 700, 900, 1000, 1050 hPa) und sechs Temperaturen (160, 210, 250, 275, 300, 330 K) vorbestimmt. In *SCIATRAN* werden diese *ESFT*-Koeffizienten dann durch bilineare Interpolation auf die aktuellen Druck- und Temperatur-Werte umgerechnet, um für jedes Höhenniveau einen geeigneten Satz von *ESFT*-Koeffizienten zu erhalten.

Hierbei muss angemerkt werden, dass alle Linien (Übergänge) bei der Berechnung der Absorptionsquerschnitte berücksichtigt wurden, deren Zentren innerhalb eines maximalen Wellenzahlabstandes ($= \Delta\bar{\nu}^{cut-off}$, siehe Tabelle 10.1) von der aktuellen Wellenlänge entfernt sind. Dies bedeutet, dass auch Linien, deren Zentren außerhalb des aktuellen c - k Mittelungsintervalls $\Delta\lambda^{c-k}$ liegen, in die Berechnung der *ESFT*-Koeffizienten eingegangen sind.

Die Wahl von $\Delta\bar{\nu}^{cut-off}$ wurde an der Literatur orientiert. Meist werden Wellenzahlabstände im Bereich 25-50 cm⁻¹ verwendet. Hierbei ist zu beachten, dass das Voigt-Profil die wahre Linienform in den Linienflügeln, also weit entfernt von Linienzentrum, meist nur ungenau beschreibt. Unklar ist in diesem Zusammenhang, welches $\Delta\bar{\nu}^{cut-off}$ im Hinblick auf diese Kontinuumeffekte ein Optimum darstellt (das Kontinuum wird auch oft separat parametrisiert). Um einen Eindruck von der $\Delta\bar{\nu}^{cut-off}$ -Empfindlichkeit der Strahlung zu erhalten, sind in Tabelle 10.2 die maximalen prozentualen Unterschiede in der Strahlung angegeben, wie sich aus Strahlungstransportsimulationen für verschieden gewählte $\Delta\bar{\nu}^{cut-off}$ ergeben. Diese Abweichungen beziehen sich auf ein Referenzszenario, bei dem ein $\Delta\bar{\nu}^{cut-off}$ von 200 cm⁻¹ gewählt wurde. Bei diesen Rechnungen wurde nur eine grobe *LBL*-Wellenlängenabtastung verwendet. Die Werte beziehen sich daher auf die monochromatische Strahlung und nicht auf eine Strahlung, welche der *SCIAMACHY*-Auflösung entspricht.

Nummer	Linien-Absorber	Spektralbereich [nm]	$\Delta\lambda^{c-k}$ [nm]	M	$\Delta\bar{\nu}^{cut-off}$ [cm ⁻¹]	Speicherbedarf [MB]
1	CH ₄	1630-1680	0,200	5	100	10
2	CH ₄	1680-1720	0,200	5	100	8
3	CH ₄	1720-1800	0,200	1	100	6
4	CH ₄	2230-2300	0,025	5	50	12
5	CH ₄	2300-2347	0,025	5	50	8
6	CH ₄	2347-2400	0,025	5	50	9
7	CO	2300-2347	0,025	1	100	3
8	CO	2347-2400	0,025	1	100	3
9	CO ₂	1420-1460	0,200	5	100	1
10	CO ₂	1560-1630	0,200	5	100	1
11	CO ₂	1630-1680	0,200	1	100	0,4
12	CO ₂	1920-1990	0,025	5	25	12
13	CO ₂	1990-2060	0,025	5	25	12
14	H ₂ O	440- 450	0,050	5	100	1
15	H ₂ O	464- 476	0,050	5	100	1
16	H ₂ O	480- 515	0,050	5	100	3
17	H ₂ O	520- 560	0,050	5	100	3
18	H ₂ O	560- 610	0,050	5	100	4
19	H ₂ O	620- 675	0,050	5	100	5
20	H ₂ O	685- 705	0,050	5	100	2
21	H ₂ O	705- 760	0,050	5	100	5
22	H ₂ O	770- 800	0,050	5	100	3
23	H ₂ O	800- 870	0,050	5	100	6
24	H ₂ O	870- 950	0,050	5	100	7
25	H ₂ O	950-1070	0,050	5	100	10
26	H ₂ O	1070-1240	0,200	5	100	4
27	H ₂ O	1240-1560	0,200	5	100	7
28	H ₂ O	1560-1670	0,200	1	100	1
29	H ₂ O	1670-1800	0,200	5	100	3
30	H ₂ O	1920-1990	0,025	5	25	12
31	H ₂ O	1990-2060	0,025	5	25	12
32	H ₂ O	2230-2300	0,025	1	50	4
33	H ₂ O	2300-2347	0,025	5	50	8
34	H ₂ O	2347-2400	0,025	5	50	9
35	O ₂	625- 640	0,050	5	100	1
36	O ₂	685- 702	0,050	5	100	1
37	O ₂	755- 775	0,050	5	100	2
38	O ₂	1230-1310	0,200	5	100	2
39	N ₂ O	2230-2325	0,025	1	50	6

Tabelle 10.1: Übersicht über die ESFT-Datenbank, welche im Rahmen dieser Arbeit erzeugt und untersucht wurde.

Spektralintervall [nm]	$\Delta\bar{\nu}^{cut-off}$ 10 cm ⁻¹	$\Delta\bar{\nu}^{cut-off}$ 25 cm ⁻¹	$\Delta\bar{\nu}^{cut-off}$ 15 cm ⁻¹	$\Delta\bar{\nu}^{cut-off}$ 100 cm ⁻¹
715-735	0,4	0,1	0,04	0,01
755-780	5,0	1,0	0,3	0,1
1940-2040	27,0	15,0	10,0	4,5
2300-2400	1,3	0,8	0,4	0,2

Tabelle 10.2: Sensitivität der Strahlung bzgl. $\Delta\bar{\nu}^{cut-off}$. Angegeben ist die maximale prozentuale Abweichung der monochromatischen Strahlung bezogen auf das 200 cm⁻¹ Referenzszenario. Die hohen Werte im Bereich 1940-2040 nm (Kanal 7) liegen im Bereich der extrem starken CO₂-Absorption am Anfang von Kanal 7 (die relative Abweichung ist hier hoch, die absolute Abweichung jedoch klein).

Kapitel 11

Validation des c - k Schemas

11.1 Genauigkeit der *ESFT*-Transmissionsfits

Die erzielten Genauigkeiten, welche im Folgenden diskutiert werden, beziehen sich auf c - k Mittlungsintervalle $\Delta\lambda^{c-k}$ von etwa einem Viertel der Detektorpixel-Auflösung (also 0,05 nm in den Kanälen 3 und 4), entsprechend etwa einem Achtel der spektralen Auflösung, und $M = 5$ Koeffizienten (siehe Tabelle 10.1).

Die relativen Transmissionsfehler für ein gegebenes Spektralintervall $\Delta\lambda_j^{c-k}$ können folgendermaßen definiert werden:

$$\Delta_j(m_i, p_k, T_l) = \frac{\langle T(m_i, p_k, T_l) \rangle_{\Delta\lambda_j^{c-k}}^{ESFT} - \langle T(m_i, p_k, T_l) \rangle_{\Delta\lambda_j^{c-k}}^{LBL}}{\langle T(m_i, p_k, T_l) \rangle_{\Delta\lambda_j^{c-k}}^{LBL}}, \quad (11.1)$$

mit $i = 1, \dots, N_m$, $k = 1, \dots, N_p$, $l = 1, \dots, N_T$.

Hierbei ist

$$\langle T(m_i, p_k, T_l) \rangle_{\Delta\lambda_j^{c-k}}^{ESFT} = \sum_{j=1}^M \omega_j \exp(-k_j(p_k, T_l) m_i) \quad (11.2)$$

die *ESFT*-Transmission und

$$\langle T(m_i, p_k, T_l) \rangle_{\Delta\lambda_j^{c-k}}^{LBL} = \frac{1}{\Delta\lambda_j^{c-k}} \int_{\Delta\lambda_j^{c-k}} \exp(-k_\lambda(p_k, T_l) m_i) d\lambda \quad (11.3)$$

die gemittelte *LBL*-Transmission. N_p bezeichnet die Anzahl der Drücke, N_T die Anzahl der Temperaturen und N_m die Anzahl der Absorbermengen. Die Funktion $\Delta_j(m_i, p_k, T_l)$ enthält sehr detaillierte Informationen über die Qualität der Transmissionsfits.

Als Beispiel zeigt Abbildung 8.1 (d) Δ_j als Funktion der Absorbermenge (m_i) für ein einzelnes Spektralintervall bei festem Druck und Temperatur. Diese Abhängigkeit von Δ_j von m_i ist mehr oder weniger typisch für alle Spektralintervalle, Drücke, Temperaturen und Linienabsorber.

Um die relativen Transmissionsfehler für ein ganzes Absorptionsband zu beschreiben, welches typischerweise etwa 500-1000 Spektralintervalle $\Delta\lambda^{c-k}$ umfasst, soll zunächst für vorgegebenes $\Delta\lambda^{c-k}$ und vorgegebene Druck- und Temperaturwerte der *r.m.s.* Transmissionsfehler definiert werden

$$\Delta_j^{rms}(p_k, T_l) := \frac{1}{N_m} \sqrt{\sum_{i=1}^{N_m} \Delta_j^2(m_i, p_k, T_l)}, \quad (11.4)$$

und der entsprechende maximale Fehler $\Delta_j^{max}(p_k, T_l) := \pm \max |\Delta_j(m_i, p_k, T_l)|$ bzgl. $i = 1, \dots, N_m$ (positives Vorzeichen, wenn $\Delta_j(m_{i_{max}}, p_k, T_l) \geq 0$, sonst negatives Vorzeichen).

Diese Funktion enthält nur noch $N_p \times N_T$ Werte, welche für jedes Spektralintervall den mittleren quadratischen Approximationsfehler und den maximalen Fehler beschreiben. Abbildung 11.1 zeigt beide „Funktionen“ (mehrere Werte pro Wellenlänge(nintervall)) für das H₂O Band im Bereich 710-750 nm.

Die statistische Analyse der *r.m.s.* und Maximal-Fehler für alle Linienabsorber, Spektralbereiche, Drücke und Temperaturen (insgesamt etwa 3×10^6 Fälle) zeigt, dass der *r.m.s.* Fehler in etwa 90% aller Fälle kleiner ist als 1% bzw. kleiner ist als etwa 3% in etwa 98% aller Fälle. Der maximale Fehler liegt in etwa 90% aller Fälle unterhalb 3%.

Um bei der Fehleranalyse zumindestens annähernd die Instrumentenauflösung zu berücksichtigen, wurden die Fehler der einzelnen $\Delta\lambda^{c-k}$ Mittelungsintervalle entsprechend der Instrumentenauflösung gemittelt. Hierdurch reduzieren sich die *r.m.s.* und die Maximal-Fehler auf weniger als 1%. Abbildung 11.1 zeigt ebenfalls die gemittelten *r.m.s.* und maximalen Transmissions-Fehler für das H₂O Absorptionsband im Bereich 710-750 nm (dicke schwarze Linien).

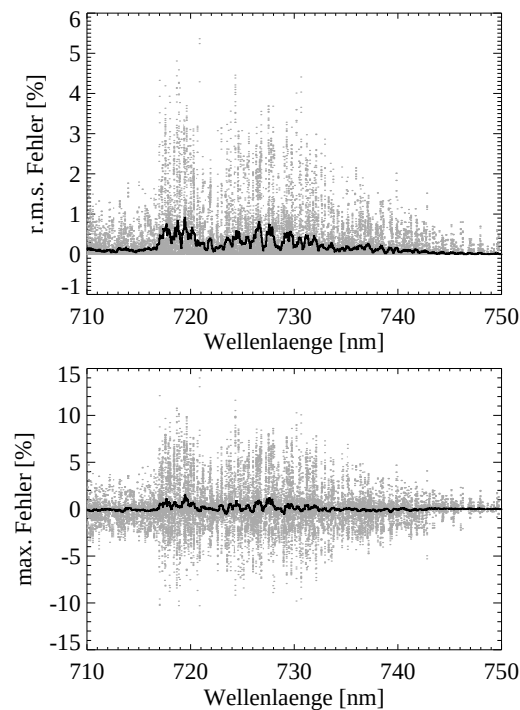


Abbildung 11.1: Fehler der ESFT Transmissions-Fits (graue Punkte) für die H_2O -Bande bei 720 nm für 48000 Szenarien (800 ESFT-Spektralintervalle (je 0,05 nm) mal 10 Drücke mal 6 Temperaturen) für $M=5$ Koeffizienten. In 95% aller Fälle ist der r.m.s. Fehler (oben) kleiner als 1% (in 78% aller Fälle kleiner als 0,2%, in 98% aller Fälle kleiner als 2%). Der absolute Wert des Maximalfehlers (unten) ist kleiner als 3% in 93% aller Fälle (in 78% aller Fälle kleiner als 1%, in 88% aller Fälle kleiner als 2%). Die schwarze Kurve wurde durch Mittelung erhalten. Das Mittelungsintervall entspricht der spektralen Auflösung von *SCIAMACHY* Kanal 4 (0,35 nm FWHM).

11.2 Vergleich der *c-k* mit der *line-by-line* Strahlung

Die mittels der *c-k* Methode simulierten Strahlungsmessungen von *SCIAMACHY* bzw. *GOME* wurden mit *LBL*-Referenzspektren verglichen, welche entsprechend Gleichung (6.1) berechnet wurden. Diese *LBL*-Referenzspektren sind also monochromatische *sonnen-normierte LBL*-Radianzen, also monochromatische Erdradianz dividiert durch die monochromatische Sonnenirradianz, gefaltet mit einer geeigneten Instrumenten-Spaltfunktion. Streng genommen messen jedoch weder *SCIAMACHY* noch *GOME* gefaltete sonnen-normierte Radianzen, sondern separat gefaltete Erdradianzen und Sonnenirradienzen. Da das Sonnenspektrum je-

doch oberhalb 600 nm, also im Bereich der starken Linienabsorptionen, relativ flach ist, kann dieser Ansatz als hinreichend genau angenommen werden.

11.2.1 Spektral isolierte Linienabsorber

Im Spektralbereich zwischen 240 und 1240 nm sind H₂O und O₂ die einzigen relevanten Linienabsorber (abgesehen von einer sehr schwachen CO₂-Absorption um 1200 nm). Die O₂-A-Bande um 760 nm ist relativ frei von Wasserdampfabsorption. Abgesehen von dieser Bande und einigen sehr schwachen O₂-Banden um 864 und 1068 nm absorbiert O₂ nur noch signifikant in den γ - und B-Banden um 630 und 690 nm. Diese Bereiche sind jedoch ebenfalls relativ frei von Wasserdampfabsorption. Dies bedeutet, dass spektraler Überlapp von Linienabsorbern im Wesentlichen nur in den *SCIAMACHY*-Kanälen 6-8 berücksichtigt werden muss (1000-2400 nm).

Die Abbildungen 11.2 und 11.3 zeigen typische Resultate für einen Vergleich der *c-k* mit der *LBL* Strahlung in Spektralbereichen, in denen nur ein Linienabsorber absorbiert. Wie man sieht, ist die Differenz der ungefalteten *c-k* Strahlung und der entsprechenden (gemittelten) Referenz-*LBL*-Strahlung für die einzelnen *c-k* Intervalle $\Delta\lambda^{c-k}$ kleiner als etwa 6%. Diese Abweichungen reduzieren sich auf weniger als 1-2% nach Faltung mit der Spaltfunktion.

Ähnliche Resultate wurden für alle untersuchten Szenarien erzielt, wobei der gesamte relevante Sonnenzenitwinkel-Bereich von etwa 20°-92° ebenso erfasst wurde, wie verschiedene atmosphärische Bedingungen (Vertikalprofile) und Bodenalbeden.

Im Falle schwacher Linienabsorption sind die entsprechenden Fehler bedeutend kleiner. So beträgt der Strahlungsfehler im Bereich der schwachen Wasserdampfabsorption um 500 nm nur etwa 0,06%.

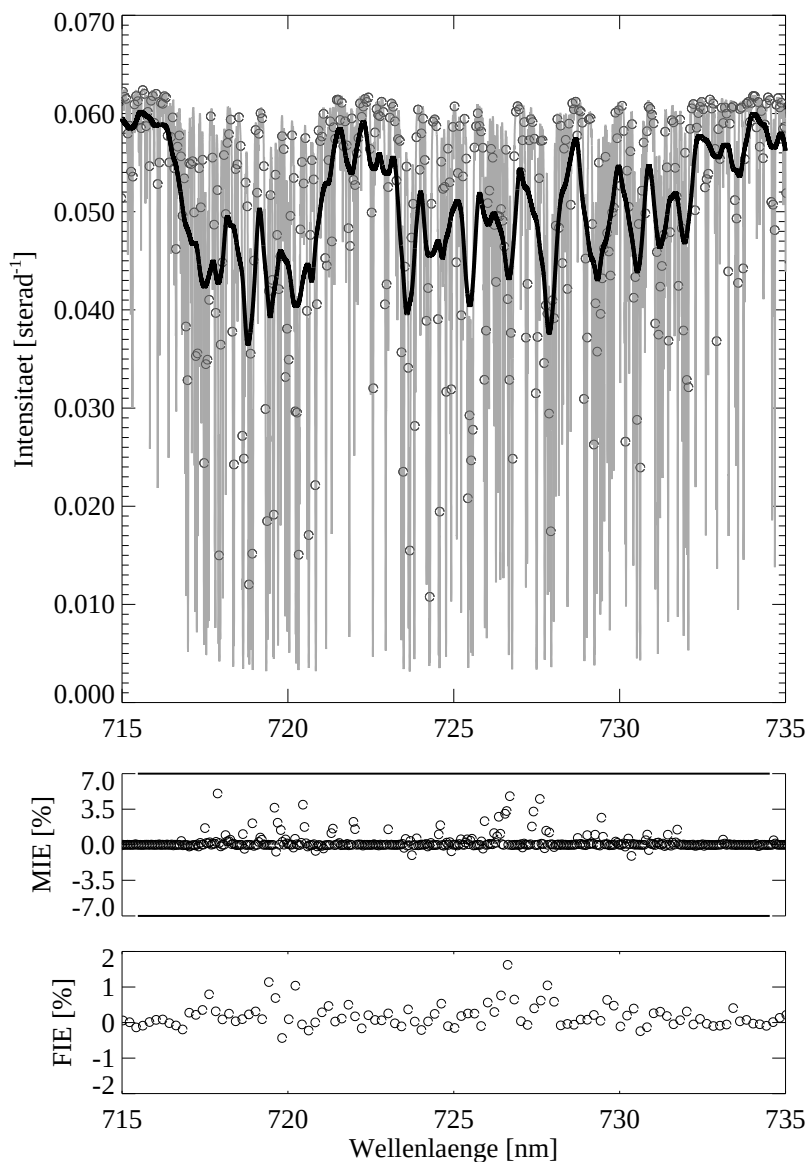


Abbildung 11.2: Oben: Sonnen-normierte Radianz am Oberrand der Atmosphäre bei Nadir-Beobachtung im Spektralbereich um 720 nm, welcher durch starke Wasserdampfabsorption dominiert ist. Vor der Faltung: die LBL-Intensität als dünne graue Linie, die *c-k* Intensität (0,05 nm Intervalle) als Kreise. Nach der Faltung (0,35 nm FWHM): LBL und *c-k* Intensitäten als durchgezogene schwarze Linien. Mitte: relative Differenz der ungefalteten Intensitäten (die LBL-Strahlung wurde jedoch bzgl. der 0,05 nm Intervalle gemittelt; MIE = Mean Intensity Error). Unten: Differenz nach der Faltung (FIE= Final Intensity Error). Die maximale Abweichung beträgt 1,5%. Der *c-k* Modus ist etwa 60 Mal schneller. Szenario: U.S. Standard Atmosphäre, SZW 60°.

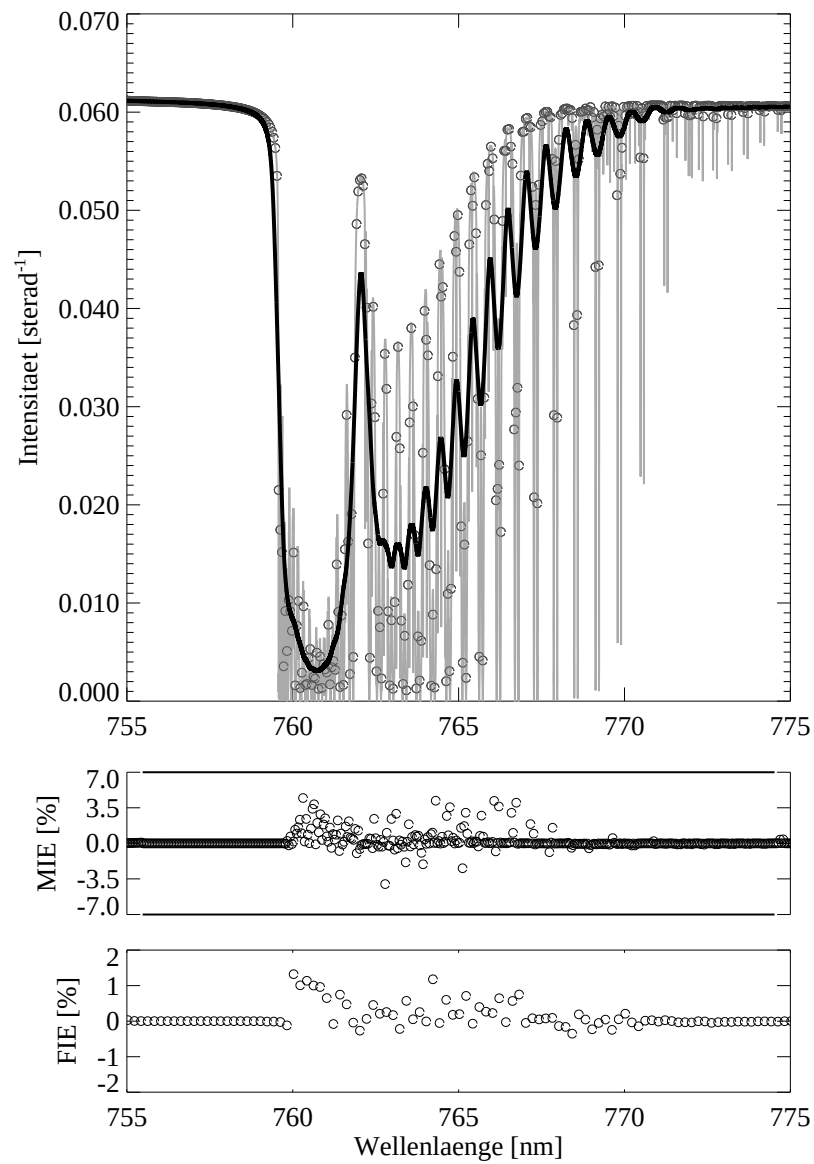


Abbildung 11.3: Analog Abbildung 11.2, jedoch für die O₂-A-Bande um 760 nm.

11.2.2 Überlappende Linienabsorber: α -mixing Schema

Die stärksten spektral überlappenden Linienabsorptionen in Kanal 6 (1000-1750 nm) resultieren aus den starken H₂O und CO₂ Absorptions-Banden im Bereich um 1435 nm. Für den (unrealistischen) Fall, dass jeweils nur ein einziger Absorber hier absorbieren würde, ergibt sich eine Übereinstimmung der *c-k* Strahlung mit der *LBL* Strahlung innerhalb 1-2%, entsprechend den bereits diskutierten Resultaten für isolierte Linienabsorber.

Um nun spektral überlappende Linienabsorber mit *SCIATRAN* zu modellieren, wurden zunächst einmal die verschiedenen in der Literatur beschriebenen statistischen Korrelations-Annahmen, welche in Abschnitt 9.1 beschrieben wurden, getestet.

Die am meisten verwendete Annahme *unkorrelierter* Spektren führt bei der hier betrachteten relativ hohen Auflösung von 1,6 nm im Spektralbereich um 1435 nm zu einem Strahlungsfehler von bis zu $\pm 10\%$ (*c-k* - *LBL* Strahlungsdifferenz nach Faltung). Dies liegt im Wesentlichen daran, dass die Anzahl der Linien pro Spektralintervall hier sehr klein ist, diese Annahme aber eine Vielzahl von zufällig angeordneten Linien erfordert.

Die Annahme der *positiven Korrelation* führt in diesem Spektralbereich zu Fehlern bis zu +20% (systematische Überschätzung der *c-k* Strahlung im Vergleich zur *LBL*-Strahlung).

Diese Resultate zeigen, dass keine der Standard-Annahmen für die hier relevante Auflösung geeignet ist.

Die in diesem Zusammenhang naheliegende Annahme der Anti-Korrelation (*negative* Korrelation), die allerdings in der Literatur nicht verwendet wird, führt zu einer systematischen Unterschätzung der *c-k* Strahlung um bis zu -30%.

Wie bereits in Kapitel 9 beschrieben, wurde das sogenannte α -Mischungschema (*α -mixing scheme*) entwickelt, um spektral beliebig korrelierte Linienabsorptionen im Rahmen der *c-k* Methode berücksichtigen zu können. Um nun die Szenarien-Abhängigkeit der α -Spektren zu untersuchen, wurden vier unterschiedliche Szenarien S1, S2, S3 und S4 definiert (siehe Tabelle 11.1). Bezüglich des willkürlich gewählten Referenzszenarios S1 unterscheiden sich die Szenarien S2, S3 und S4 erheblich, und zwar bzgl. des Sonnenzenitwinkels (S2), des Beobachtungsorts (S3) und der Atmosphärenzusammensetzung (S4). Die Druck- und Temperaturprofile und die Volumenmischungsverhältnisse der Linienabsorber wurden dem Strahlungstransportmodell *LOWTRAN 7* bzw. *MODTRAN* entnommen (siehe Anhang E). Abgesehen von den Unterschieden in den Druck- und Temperaturprofilen, unterscheiden sich die Atmosphären im Wesentlichen durch die Wasserdampfprofile. So enthält die tropische Atmosphäre (S4) etwa 3 Mal soviel Wasserdampf wie die *U.S. Standard* Atmosphäre (S1, S2, S3).

Für alle Szenarien wurde die *c-k* Strahlung mit der entsprechenden *LBL* Strahlung

Szenario ID	Atmosphäre	SZW	Beobachtungs-Geometrie
S1	USS	50°	Nadir vom Satelliten
S2	USS	88°	Nadir vom Satelliten
S3	USS	50°	Zenit vom Boden
S4	TRO	20°	Nadir vom Satelliten

Tabelle 11.1: Beschreibung der Szenarien S1 bis S4, welche für die Untersuchungen zum α -mixing Schema definiert wurden. Eine detaillierte Beschreibung der Atmosphären befindet sich in Anhang E.

verglichen. Verwendet wurde jedoch nur ein einziges α -Spektrum, welches mittels des Referenz-Szenarios S1 bestimmt wurde. Abbildung 11.4 zeigt die Resultate, die mit der α -mixing Methode erzielt wurden. Wie man an den Fehlerkurven (c)-(e) erkennen kann, stimmt die *c-k*-Strahlung mit der *LBL*-Strahlung für die Szenarien S2 bis S4 innerhalb etwa 1-2% überein. Bemerkenswert ist auch, dass der Überlappbereich in den Fehlerkurven nicht identifiziert werden kann, also praktische kein zusätzlicher Fehler aufgrund des Überlapps entsteht. Abbildung 11.5 kann entnommen werden, dass die α -Spektren der Szenarien S1 bis S4 gut miteinander korrelieren.

Diese Resultate zeigen, dass es hinreichend zu sein scheint, nur ein einziges α -Spektrum mittels eines nahezu beliebig gewählten Referenz-Szenarios zu erzeugen, welches dann für beliebige andere Szenarien verwendet werden kann, ohne weitere *LBL*-Rechnungen durchführen zu müssen. Dies kann durch die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen bestätigt werden.

Die α -Mischungsmethode wurde auch auf andere Spektralbereiche von Kanal 6, wie auch auf die Kanäle 7 (1940-2040 nm) und 8 (2265-2380 nm), angewendet.

In Kanal 6 ist der einzige Bereich, welcher zwei spektral überlappende starke Linienabsorber enthält, die Region um 1435 nm (H_2O und CO_2), welche bereits diskutiert wurde. Daneben gibt es noch zwei weitere Regionen mit signifikantem Überlapp: 1230-1310 nm (H_2O und O_2) und 1670-1720 nm (H_2O und CH_4). In diesen Bereichen gibt es jedoch nur jeweils einen starken Absorber (O_2 im ersten und H_2O im zweiten Bereich). Unter diesen Bedingungen genügt es, ein konstantes α von 0,5 („Default- α “) zu verwenden, um Übereinstimmung mit den *LBL*-Referenzrechnungen innerhalb etwa 1% zu erzielen.

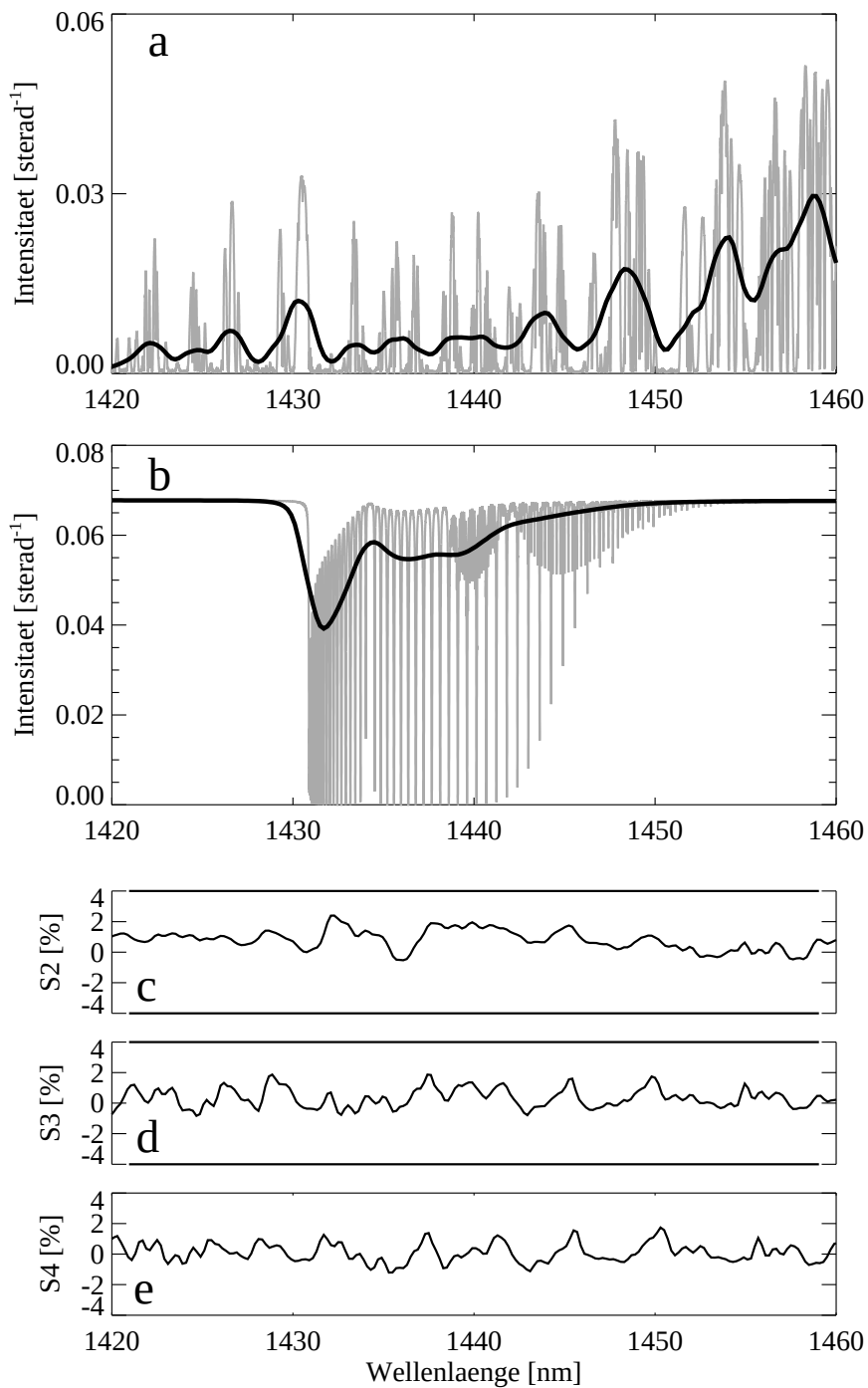


Abbildung 11.4: (a) LBL-Intensität (dünne graue Linie) und gefaltete LBL-Intensität (dicke dunkle Linie; Spaltfunktion 1,6 nm FWHM) für Szenario S1, dominiert durch starke, überlagerte H₂O- und CO₂-Absorptionen. (b) Wie (a), aber für CO₂ als einzigen Linienabsorber. (c)-(e): Relative Differenz zwischen der c - k und der LBL-Strahlung für die Szenarien S2-S4. Die c - k -Strahlung von S2-S4 wurde mit einem α -Spektrum berechnet, welches mittels Szenario S1 erzeugt worden war.

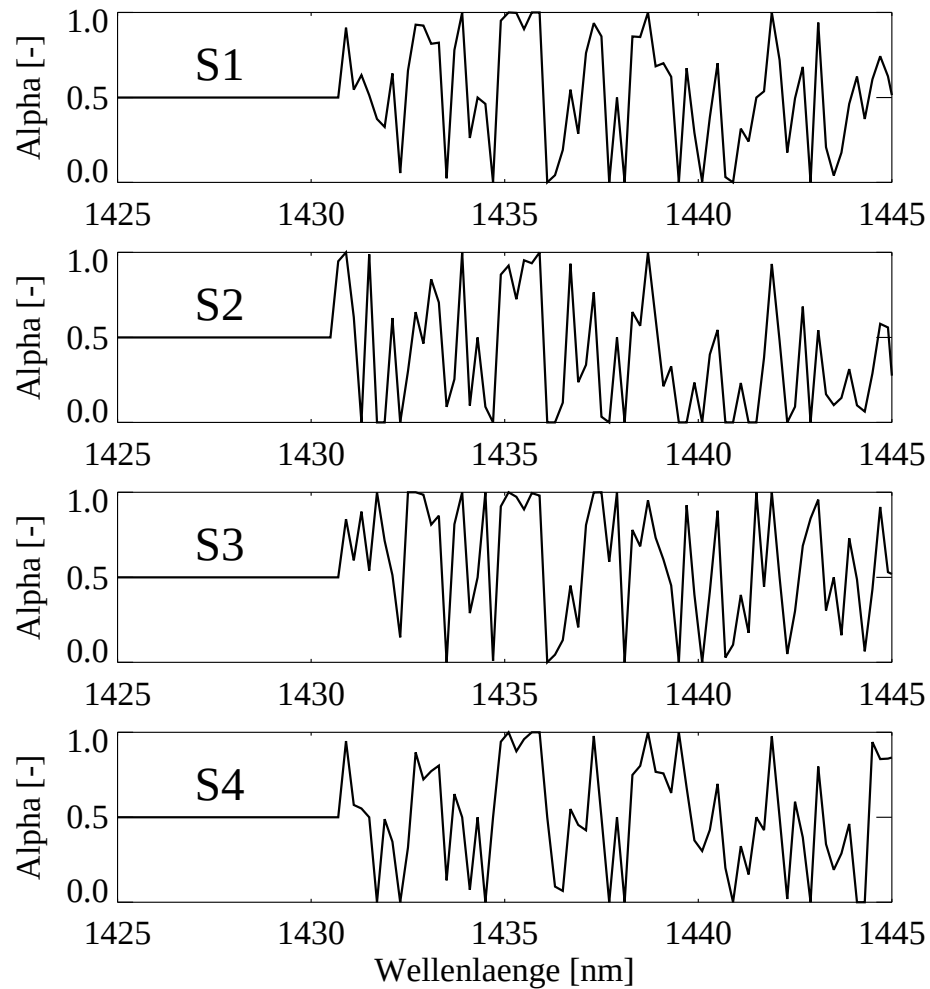


Abbildung 11.5: α -Spektren für die Szenarien S1 bis S4.

Die Kanäle 7 und 8 stellen *worst case* Situationen bzgl. Geschwindigkeit und Genauigkeit der *c-k* Methode dar, und zwar einerseits, weil die spektrale Auflösung von *SCIAMACHY* in diesen Kanälen relativ hoch ist ($\lambda/\Delta\lambda^{FWHM} \approx 10000$, $\Delta\nu^{FWHM} \approx 0,4 \text{ cm}^{-1}$), also nahe am monochromatischen Limit, und andererseits, weil es in diesen Kanälen eine starke spektrale Interferenz der Linienabsorber H_2O , CO_2 , CH_4 , CO und N_2O gibt.

Kanal 7 enthält mehrere starke überlappende CO_2 - und H_2O -Bänder, welche den ganzen Kanal überdecken. $M = 5$ Koeffizienten wurden für diesen Kanal für beide Absorber ausgewählt. Ein α -Spektrum wurde erzeugt, welches den ganzen Kanal überdeckt. Die *c-k* - *LBL* Strahlungsdifferenz in Kanal 7 beträgt etwa 1-2%, wie auch in den anderen bisher diskutierten Spektralbereichen.

Kanal 8 enthält eine Kombination starker und schwacher Absorptionsbanden von H_2O , CH_4 , N_2O und CO . Ein wichtiger Spektralbereiche, welcher von *SCIAMA*-

CHY detektiert wird, enthält die um 2347 nm zentrierte CO-Bande. In dieser Region absorbieren außer CO noch CH₄ und H₂O, und zwar beide relativ stark. Für CO ist $M = 1$ hinreichend genau, da die CO-Absorption schwach ist. Die Strahlung I^{+corr} wurde daher mit den Kombinationen $\{k_i^{(CH_4)}, k_i^{(H_2O)}, k_1^{(CO)}, \omega_i\}_{i=1, \dots, M}$ berechnet und die Strahlung I^{-corr} entsprechend mit den Kombinationen $\{k_i^{(CH_4)}, k_{M+1-i}^{(H_2O)}, k_1^{(CO)}, \omega_i\}_{i=1, \dots, M}$.

Analog könnten beliebig viele weitere schwache Linienabsorber (für diese soll gelten, dass bereits mit $M = 1$ eine hinreichend gute Genauigkeit erzielt werden kann), oder auch beliebig starke Kontinuumsabsorber, welche effektiv Linienabsorber mit $M = 1$ entsprechen, hinzugenommen werden.¹

Abbildung 11.6 stellt ein 2 nm breites Spektralintervall in Kanal 8 dar, um zu zeigen, wie das α -Mischungsschema in diesem Spektralbereich funktioniert. Die unter der Annahme perfekter positiver Korrelation berechnete Strahlung I^{+corr} , wie auch die Strahlung I^{-corr} , weichen um bis zu 70% von den *LBL*-Referenzspektren ab, wie die rechte Seite von Abbildung 11.6 zeigt. Die α -Mischung dieser beiden Strahlungsterme entsprechend Gleichung (9.2) reduziert diese Abweichung auf wenige Prozent. Zu beachten ist, dass das α -Spektrum auch hier nur mittels eines einzigen Szenarios bestimmt wurde (*U.S. Standard Atmosphäre, SZW 60°*). Der verbleibende *c-k* Strahlungsfehler reduziert sich nach Faltung mit der Spaltfunktion auf etwa 1%. Die Übereinstimmung zwischen der *c-k* und der *LBL* Strahlung ist nach Faltung mit der Spaltfunktion in Kanal 8 besser als 1% (siehe Abbildung 11.7, zweite Reihe von oben).

Der spektrale Verlauf und der Maximalwert der *c-k-LBL*-Strahlungsdifferenz hängt nur schwach von der Breite der Spaltfunktion ab (hier nicht gezeigt). Die spektralen *c-k* Fehlerstrukturen sind sehr ähnlich für alle *FWHM*-Variationen im Bereich des 0,75-2fachen der nominellen Auflösung (siehe Tabelle 2.1). Der Maximalfehler überschreitet die 2% erst, wenn die *FWHM* der Spaltfunktion das 0,75fache der nominellen Auflösung unterschreitet.

Insbesondere die genaue Modellierung der kleinen spektralen CO-Absorptionsstrukturen in Kanal 8 ist wichtig für die CO-Bestimmung mittels der *SCIAMA-CHY*-Messungen. Da die CO-Absorption nur im Bereich 2-4% liegt und der *c-k* Strahlungsfehler sich mit 1% in der gleichen Größenordnung befindet, könnte es sein, dass die kleinen CO-Strukturen mittels der *c-k* Methode nur sehr ungenau modelliert werden. Wie man jedoch Abbildung 11.7 entnehmen kann, stimmen die CO-Absorptionslinien, welche mit der *c-k* Methode modelliert wurden, innerhalb 2% mit den entsprechenden *LBL*-Referenzlinien überein. Ohne weitere Korrektur

¹Wenn die Absorption klein ist, oder wenn die Absorption sich nur wenig im relevanten Spektralintervall ändert, kann die Transmission hinreichend genau durch den mittleren Absorptionsquerschnitt (also durch einen Parameter) approximiert werden: Die mittlere Transmission ist $\bar{T}(m) = (1/\Delta\lambda) \int \exp(-k_\lambda m) d\lambda$. Setzt man $k_\lambda = k + \Delta k_\lambda$, wobei k der spektral gemittelte Absorptionsquerschnitt ist, so ergibt sich in guter Näherung $\bar{T}(m) \approx \exp(-km)$, wenn $(\Delta k_\lambda \times m) \ll 1$ gilt.

könnte diese Unterschätzung der (differentiellen) Absorption bei den *c-k* Rechnungen zu einer systematischen 2%igen Überschätzung der Gesamtsäule bei der Datenauswertung führen. Allerdings hängt die Fehlerstruktur, wie die letzte Reihe der Abbildung zeigt, kaum von der gewählten Zusammensetzung der Modellatmosphäre ab. Diese systematische, nahezu szenarienunabhängige Abweichung könnte man daher nutzen, um Korrekturfaktoren bzw. Korrekturspektren zu berechnen. Im einfachsten Fall könnten die gemessenen CO-Vertikalsäulen einfach um 2% nach unten korrigiert werden. Der durch die *c-k* Approximation verursachte Fehler bei der CO-Auswertung sollte sich daher leicht auf unterhalb 1% reduzieren lassen. Ähnliche Resultate wurden auch für die schwache N₂O-Bande gefunden, welche im Spektralbereich um 2264 nm im ersten Drittel von Kanal 8 liegt.

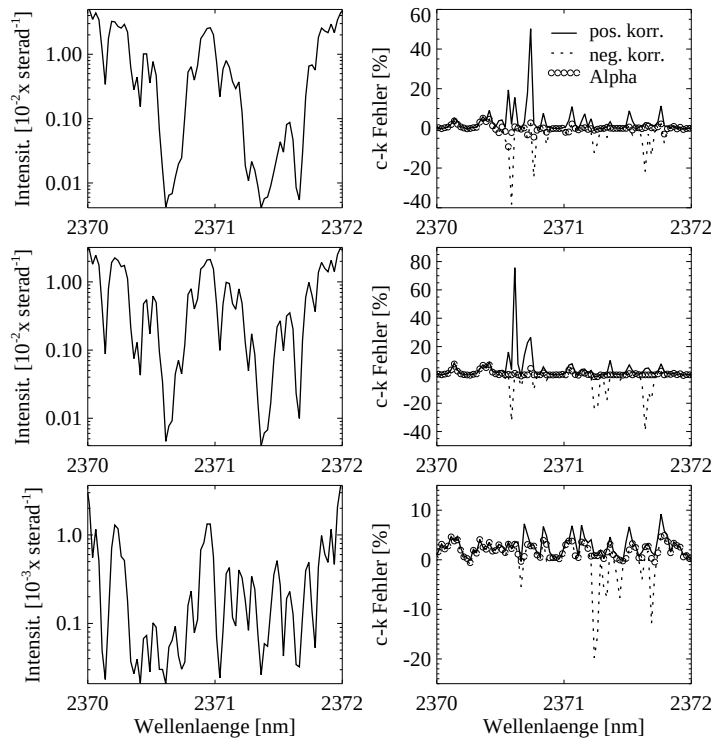


Abbildung 11.6: Vergleich von $c-k$ - und mittlerer LBL-Strahlung für drei verschiedene Szenarien vor der Faltung, also für die individuellen $c-k$ Mittelungsintervalle $\Delta\lambda^{c-k} = 0,025$ nm (durch die Kreise auf der rechten Seite angedeutet). Erste Reihe: tropische Atmosphäre, SZW 30° . Zweite Reihe: U.S. Standard Atmosphäre, SZW 60° . Letzte Reihe: subarktische Winter Atmosphäre, SZW 85° . Die sonnennormierte Strahlung ist auf der linken Seite dargestellt. Die rechte Seite zeigt die entsprechende $c-k$ - LBL Strahlungsdifferenz. Hierbei wurde die $c-k$ Strahlung (i) unter der Annahme positiver Korrelation berechnet (I^{+corr} , durchgezogene Linie), (ii) unter der Annahme der Anti-Korrelation (I^{-corr} , gepunktete Linie), sowie (iii) nach α -Mischung beider Terme (Kreise, α -Spektrum aus Szenario Reihe 2). Man kann klar erkennen, dass die starken Differenzen von bis zu 70%, die auf starke überlappende CH_4 - und H_2O -Absorptionen hinweisen, effektiv durch die α -Mischung weggefiltert werden.

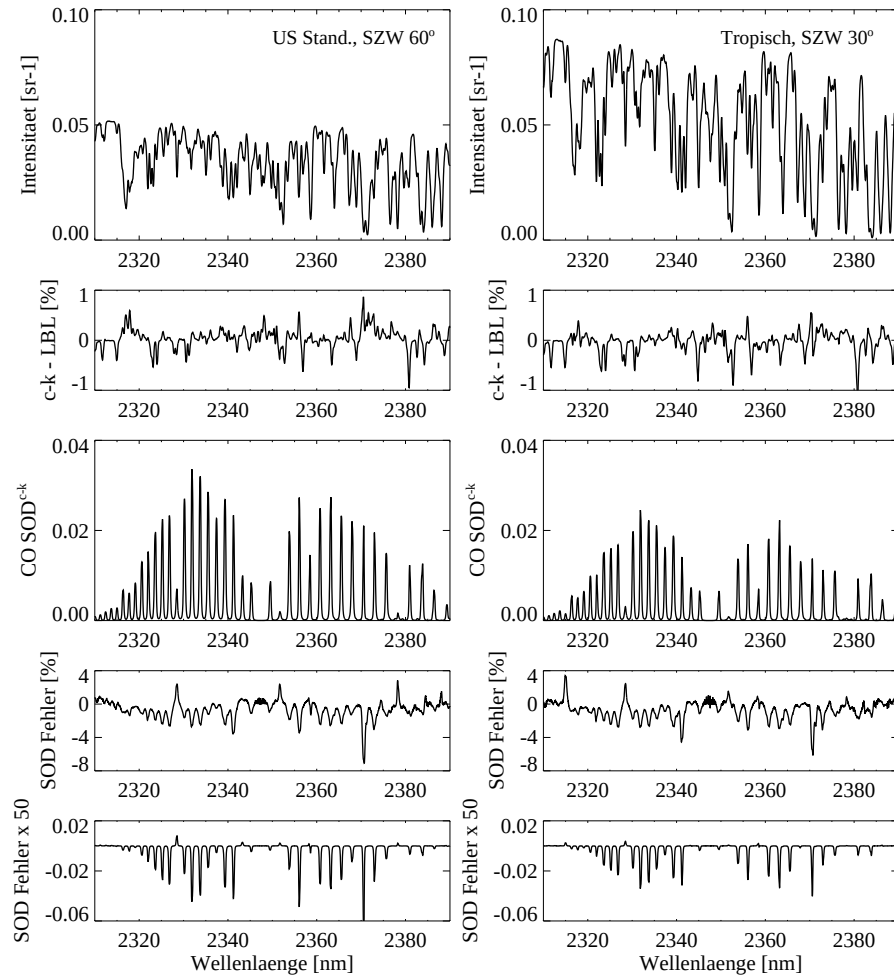


Abbildung 11.7: Vergleich von *c-k*- und LBL-Strahlung in dem Spektralbereich, welcher für die CO-Auswertung vorgesehen ist. Szenarien: links: U.S. Standard Atmosphäre, SZW 60°; rechts: tropische Atmosphäre, SZW 30°. Erste Reihe: Strahlung am Oberrand der Atmosphäre berechnet im *c-k* Modus (Spaltfunktion 0,4 nm FWHM). Zweite Reihe: prozentuale Differenz zwischen der *c-k* und der LBL Strahlung. Dritte Reihe: CO-Absorptionsstruktur („CO-SOD“), definiert als $\ln(I^{-CO}/I^{+CO})$. Prozentuale Differenz (vierte Reihe) sowie die mit 50 multiplizierte absolute Differenz (letzte Reihe) der mit der *c-k* und der LBL Methode berechneten CO-SOD.

11.3 Fehleranalyse der c - k Strahlung

Die bisherigen Untersuchungen zeigen, dass die Genauigkeit der vorgestellten c - k Methode bei etwa 1-2% liegt. Mehrere Fehlerquellen tragen zu diesem Gesamtfehler bei: (i) *ESFT* Transmissionsfit-Fehler, (ii) Faltungs-Fehler, die dadurch verursacht werden, dass die c - k Radianz nicht mit der optimalen Faltungsfunktion gefaltet wird (siehe Abschnitt 10.1), (iii) Interpolationsfehler bei der Druck- und Temperaturinterpolation der c - k Koeffizienten, und (iv) Fehler durch die Korrelationsannahme bzgl. vertikal inhomogener Atmosphären, welche der c - k Methode zugrunde liegt (siehe Abschnitt 8.2). Wie bereits gezeigt wurde, entstehen praktisch keine zusätzlichen Fehler bei mehreren spektral überlappenden Linienabsorbern. Die relevanten Fehlerbeiträge sollen nun quantifiziert werden:

(i) *ESFT* Transmissionsfit-Fehler: Der Beitrag der *ESFT*-Fitfehlern zum Strahlungsfehler konnte dadurch abgeschätzt werden, dass die Strahlung alternativ mit Koeffizienten berechnet wurde, bei denen der Transmissions-Fehler geringer war als bei den Koeffizienten, welche mit der in Kapitel 10 beschriebenen „Standardmethode“ bestimmt wurden. Diese Verbesserung wurde einerseits dadurch erzielt, dass Sequenzen von *NLLS*-Fits durchgeführt wurden, wobei jedes Mal mit quasi zufällig modifizierten Startwerten die Iteration neu begonnen wurde. Hierdurch ließ sich der Transmissionsfit-Fehler im Vergleich zur Standardmethode deutlich reduzieren. Durch diese langsamere aber genauere Methode konnte z.B. die Häufigkeit des Auftretens von *r.m.s.*-Fehlern zwischen 2-4% um einen Faktor 5-10 reduziert werden. Fehler größer als 4% konnten nahezu vollständig eliminiert werden. Mittels dieser verbesserten c - k Koeffizienten - im Sinne genauerer Transmissionsfits - konnte allerdings keine signifikante Verbesserung der Genauigkeit der Strahlung erzielt werden. So konnte z.B. im Bereich der O_2 -A-Bande die maximale Abweichung bzgl. der *LBL*-Referenzstrahlung nur von 1,5% auf 1,2% verringert werden. Ähnliche Resultate wurden auch gefunden, indem die Anzahl der Parameter (also M) erhöht wurde. Auch hierdurch konnte zwar der Transmissionsfehler deutlich reduziert werden, ohne allerdings zu einer signifikanten Reduktion der Strahlungsfehler zu führen. So ist im Bereich der O_2 -A-Bande der *r.m.s.*-Transmissionsfehler kleiner als 2% in 94% aller Fälle, wenn $M = 5$ gewählt wird. Mit $M = 10$ wurden die Fehler bereits kleiner als 0,1% in 94% aller Fälle - eine signifikante Verbesserung der Transmissionsfits. Der maximale Strahlungsfehler konnte jedoch nur von 1,5% für $M = 5$ auf etwa 1,0% für $M = 10$ reduziert werden. Diese geringfügige Verbesserung kann jedoch nicht als eine Verbesserung im Vergleich zur Standardmethode betrachtet werden, da sich hierdurch die Rechenzeit für die Strahlungstransportsimulation verdoppelt. Dieses überraschende Resultat - eine signifikante Verringerung der Transmissions-Fehler führt nicht zu einer entsprechenden signifikanten Verringerung der Strahlungs-Fehler - kann dadurch erklärt werden, dass die *ESFT*-Fitfehler nicht systematisch sind: sie streuen bzgl. unterschiedlicher Wegstrecken um Null und kompensie-

ren sich daher zum Großteil bei der Strahlungsberechnung. Dies ist deswegen der Fall, da in die Berechnung eines einzelnen Strahlungswertes eine große Anzahl von Transmissions-Werten eingeht, entsprechend unterschiedlichen Drücken, Temperaturen, Weglängen und ($\Delta\lambda^{c-k}$ Zentral-) Wellenlängen. Aus diesen Untersuchungen kann man daher folgern, dass der 1-2% Gesamtfehler der Strahlung nicht durch eine unzureichende Genauigkeit der Transmissionsfits erklärt werden kann.

(ii) Faltungsfehler: Der Faltungsfehler ist kleiner als etwa 0,5%. Dies wurde abgeschätzt, indem eine fehlerfreie „ c - k Strahlung“ generiert, gefaltet und mit der LBL -Strahlung verglichen wurde. Die fehlerfreie „ c - k Strahlung“ wurde erzeugt, indem monochromatische LBL -Strahlung entsprechend den $\Delta\lambda^{c-k}$ Intervallen zuerst gemittelt und dann spektral abgetastet wurde. Abschließend wurde diese Strahlung dann wie die „echte“ c - k Strahlung gefaltet und mit der LBL -Referenzstrahlung verglichen.

(iii) Interpolationsfehler: Der Fehler durch die Druck- und Temperaturinterpolation der c - k Koeffizienten wurde abgeschätzt, indem ein bedeutend feineres Druck- und Temperaturngitter verwendet wurde als das Standardgitter (beschrieben in Abschnitt 10.3). Von dieser Untersuchung kann man folgern, dass der Interpolationsfehler kleiner ist als etwa 0,2%.

(iv) c - k Korrelations-Fehler bzgl. inhomogener Atmosphären: Der Fehler, welcher durch die der c - k Methode grundlegende Korrelations-Annahme gemacht wird (siehe Abschnitt 8.2), wurde abgeschätzt, indem c - k - LBL Strahlungsvergleiche für *homogene* Atmosphären durchgeführt wurden. Um hierbei Interpolationsfehler zu vermeiden, wurden Druck- und Temperaturwerte gewählt, die dem Gitter der *ESFT*-Datenbank entsprechen. Für diese homogenen Atmosphären konnte der Strahlungsfehler deutlich unter 1% reduziert werden. Dieses war bei den inhomogenen Atmosphären nicht gelungen. Weiterhin war es für homogene Atmosphären möglich, durch eine Verbesserung der Transmissionsfits auch den Strahlungsfehler entsprechend zu reduzieren. Auch dies war bei den inhomogenen Atmosphären nicht gelungen. Von diesen Untersuchungen - sowie der bereits erfolgten Quantifizierung der anderen Fehlerquellen - kann man daher schließen, dass der 1-2% Gesamtfehler der c - k Strahlung durch diese Fehlerquelle dominiert ist. Der c - k Korrelationsfehler wird auf etwa 1% geschätzt.

11.4 Geschwindigkeitsgewinn

Das vorgestellte c - k Strahlungstransport-Schema ist aus zwei Gründen signifikant schneller als die LBL -Methode: Zum einen muss die Strahlungstransport-Matrixgleichung im c - k Modus weniger oft invertiert werden als im LBL -Modus. Für die Kanäle 3 und 4 (~ 400 -800 nm) muss die Matrixgleichung 5 Mal (bei $M = 5$) im c - k Modus für jedes 0,05 nm breite c - k Intervall gelöst werden. Im

LBL-Modus jedoch etwa 100 ($= 0,05/0,0005$) Mal, wenn man eine Abtastung von 0,0005 nm annimmt (siehe Tabelle 7.2), entsprechend $0,014 \text{ cm}^{-1}$ bei 600 nm. Daher ist der *c-k* Modus in diesem Spektralbereich mindestens 20 Mal schneller. In Kanal 6 (1000-1750 nm) ist der *c-k* Modus sogar 80 Mal schneller (im Fall eines einzelnen Linienabsorbers), und zwar aufgrund der 4 Mal geringeren spektralen Auflösung. Zweitens erfordert der *LBL*-Modus eine zeitaufwendige Berechnung der Absorptionsquerschnitte aus den Linienparametern aufgrund des Voigt-Profiles. Im Vergleich hierzu sind die entsprechenden *ESFT*-Koeffizienten des *c-k* Modus vorberechnet. Im Prinzip wäre es auch möglich, die monochromatischen Absorptionsquerschnitte, welche für den *LBL*-Modus benötigt werden, zu tabellieren. Dieses würde jedoch einen enorm großen Speicherplatz erfordern. Für kleine Spektralbereiche könnte dies jedoch unter Umständen eine sinnvolle Alternative sein.

Insgesamt ist der hier beschriebene *c-k* Modus etwa 60 Mal schneller als der *LBL*-Modus im Spektralbereich um 720 nm (H_2O), etwa 25 Mal schneller im Bereich der O_2 -A-Bande um 760 nm, einen Faktor 800 schneller im Bereich 1000-1750 nm entsprechend Kanal 6 im Fall eines einzelnen Linienabsorbers und einen Faktor 400 bei zwei überlappenden Absorbern. In den Kanälen 7 und 8 entspricht der Geschwindigkeitsgewinn etwa einem Faktor 20.

Für all diese Vergleiche wurde eine *LBL*-Wellenlängenabtastung von 0,0005 nm verwendet. Dies entspricht etwa einem Punkt pro Doppler-Halbwertsbreite im sichtbaren Spektralbereich und etwa vier Punkten pro Doppler-Halbwertsbreite im nahen Infraroten (Kanal 8). Vier Punkte pro Doppler-Halbwertsbreite ist auch ein typischer in der Literatur verwendeter Wert (siehe z.B. *Mlawer et al. 1997* [91]). *Yang et al. 2000* [145] verwenden sogar 0,0001-0,0002 nm Abtastungsintervalle im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich für die *LBL*-Referenzrechnungen. Bezüglich der in dieser Arbeit verwendeten *LBL*-Wellenlängenabtastung sei angemerkt, dass insbesondere bei den Limb-Beobachtungen von *SCIAMACHY* die Linienbreite durch die Dopplerbreite bestimmt ist und dass die erzeugte *ESFT*-Datenbank auch für diese Anwendung geeignet sein soll. Bei der Nadir-Beobachtung, bei der ein Großteil des zurückgestreuten Lichts aus der Troposphäre kommt, spielt die Lorentz-Verbreiterung meist die dominierende Rolle. *SCIA-TRAN* Nadir-Simulationen mit verschiedenen *LBL*-Wellenlängenabtastung zeigen, dass der Fehler der Strahlung nach Faltung mit der *SCIAMACHY*-Spaltfunktion oft 0,1% nicht überschreitet, wenn man die Abtastung auf 0,0025 nm reduziert. In einigen Spektralbereichen kann man die Abtastung sogar auf 0,004 nm reduzieren, ohne die 0,1% Fehlergrenze zu überschreiten.

11.5 Gewichtsfunktionen

Viele Auswerte-Algorithmen basieren auf Minimierungsmethoden, welche neben einem Vorwärtsmodell auch die Gewichtsfunktionen benötigen, also die Ableitung des Vorwärtsmodells (hier der Strahlung) nach den Fitparametern (siehe Abschnitt 4.4, Kapitel 5 sowie Teil III dieser Arbeit). Das vorgestellte *c-k* Schema ist vollständig mit dem im Abschnitt 4.4 beschriebenen Schema der quasi-analytischen Gewichtsfunktionen-Berechnung von *SCIATRAN* kompatibel.

Abbildung 11.8 zeigt, dass die *c-k* Strahlung, welche mit der linearisierten Strahlungstransportgleichung bestimmt wurde, sehr gut mit der Strahlung übereinstimmt, welche über eine entsprechende Störung des Spurengasprofils berechnet wurde. Wie zu erwarten, erfordert eine gute Übereinstimmung jedoch hinreichend kleine Störungen, d.h. Störungen innerhalb des linearen Bereichs. Abbildung 11.8 zeigt Gewichtsfunktionen, welche einer Skalierung des Vertikalprofils entsprechen, nachfolgend auch als Vertikalsäulen-Gewichtsfunktionen bezeichnet. Diese Vertikalsäulen-Gewichtsfunktionen können durch Höhenintegration der höhenaufgelösten Gewichtsfunktionen bestimmt werden, welche *SCIATRAN* standardmäßig generiert. Die höhenaufgelösten Gewichtsfunktionen sind wichtig, wenn höhenaufgelöste Informationen aus den Messungen abgeleitet werden soll (siehe hierzu auch die Untersuchungen am Anfang von Kapitel 13). Wie man sehen kann, hängt der Linearisierungsfehler, also die Differenz zwischen der Strahlung, welche mit dem linearisierten Modell berechnet wurde, und der exakten Strahlung von der Wellenlänge und vom betrachteten Molekül ab. Im hier dargestellten Spektralbereich beträgt der Linearisierungsfehler bzgl. H_2O -Variationen bis zu 5%, wenn die H_2O -Vertikalsäule 20% zunimmt. Für CO hingegen ist dieser Fehler aufgrund der viel schwächeren Absorption kleiner als 0,1% - und zwar sogar bei einer Gesamtsäulenzunahme von 50%.

Dieser geringe Linearisierungsfehler für schwache Absorber (hier CO) soll im dritten Teil dieser Arbeit genutzt werden, um die Vertikalsäulen schwach absorbierender Linienabsorber mittels eines schnellen *linearen* Anpassungsverfahrens abzuleiten (siehe Kapitel 13). Hierbei kann man Abbildung 11.8 bereits entnehmen, dass die mitbestimmten Vertikalsäulen überlagerter starker Absorber, hier H_2O , bei zu großen Differenzen zwischen Modell- und Messszenario vermutlich fehlerhaft sein werden, da unter diesen Bedingungen der Linearisierungsfehler groß und mit der Absorptionsstruktur spektral korreliert ist. Dies kann dazu führen, dass mittels einer fehlerhaften Vertikalsäule eine bessere Übereinstimmung zwischen Modell- und Mess-Strahlung erzielt werden kann als mit der richtigen Vertikalsäule. Die „Modellfehler“ (Linearisierungsfehler) können also teilweise durch eine falsche Vertikalsäule kompensiert werden, wenn die Abweichung von der angenommenen Vertikalsäule zu groß ist.

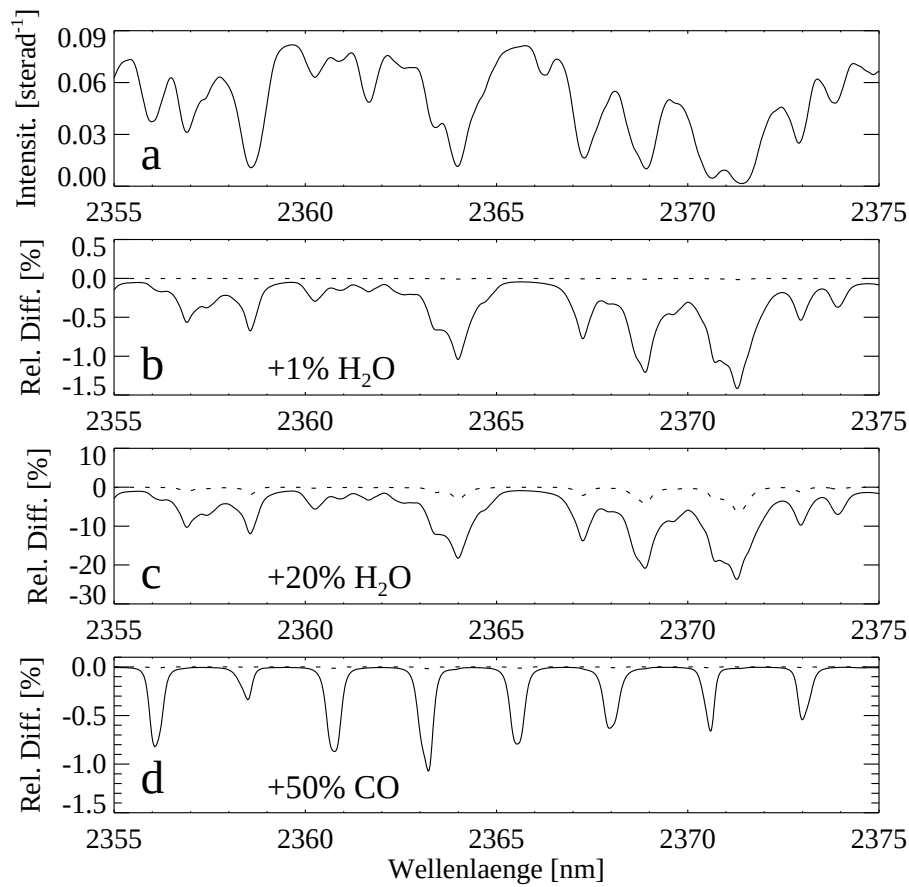


Abbildung 11.8: Oben: Strahlung I^{ref} berechnet im c-k Modus nach Faltung mit der Spaltfunktion für eine tropische Atmosphäre bei einem Sonnenzenitwinkel von 30° . Dieses Szenario ist das Referenzszenario für die Resultate (b)-(d). (b) zeigt den prozentualen Unterschied zwischen der Strahlung, welche mit einer 1%-igen Störung der H₂O-Säule berechnet wurde im Vergleich zum Referenzszenario (durchgezogene Linie). Die gepunktete Linie zeigt den entsprechenden Linearisierungsfehler an. Dies ist der (prozentuale) Unterschied zwischen der Strahlung I^{lin} , welche mit der linearisierten STG berechnet wurde (also mittels Gewichtsfunktionen), und der Strahlung, welche sich bei exakter Lösung der STG bei 1%ger H₂O Profilerhöhung ergibt. Hierbei gilt $I^{lin} = I^{ref} + W \times 0,01$, wobei W die Gewichtsfunktion entsprechend einer 100%igen Störung ist. Wie man sieht, ist der Linearisierungsfehler effektiv Null. (c) zeigt das Gleiche, jedoch für eine Gesamtsäulenzunahme von 20%. Im diesem Fall kann der Linearisierungsfehler bis zu 5% betragen. (d) zeigt entsprechende Resultate für eine CO-Gesamtsäulenerhöhung von 50%. Aufgrund der schwächeren CO-Absorption ist der Linearisierungsfehler hier viel kleiner.

11.6 Vergleich mit *MODTRAN* / *DISORT*

Um sicherzustellen, dass die in *SCIATRAN* implementierten *c-k*- und *LBL*-Modi keine Fehler enthalten, die nicht zutage treten, wenn man beide Schemata direkt miteinander vergleicht, wurde die mit *SCIATRAN* berechnete Strahlung mit der eines unabhängigen Strahlungstransportmodells verglichen. Hierzu wurde das weitverbreitete Strahlungstransportmodell *MODTRAN* (Kneizys *et al.* 1996 [74]) verwendet (Version *MODTRAN* 3.7 V1.0). Die Strahlungstransportgleichung wird hierbei mittels des *DISORT*-Algorithmus (Stamnes *et al.* 1988 [131]) gelöst, eine Option von *MODTRAN*.

Wie Abbildung 11.9 zeigt, stimmen beide Modelle gut überein. Gezeigt sind die Spektralbereiche um 720 nm (Wasserdampf) und um 760 nm (O_2 -A-Bande).

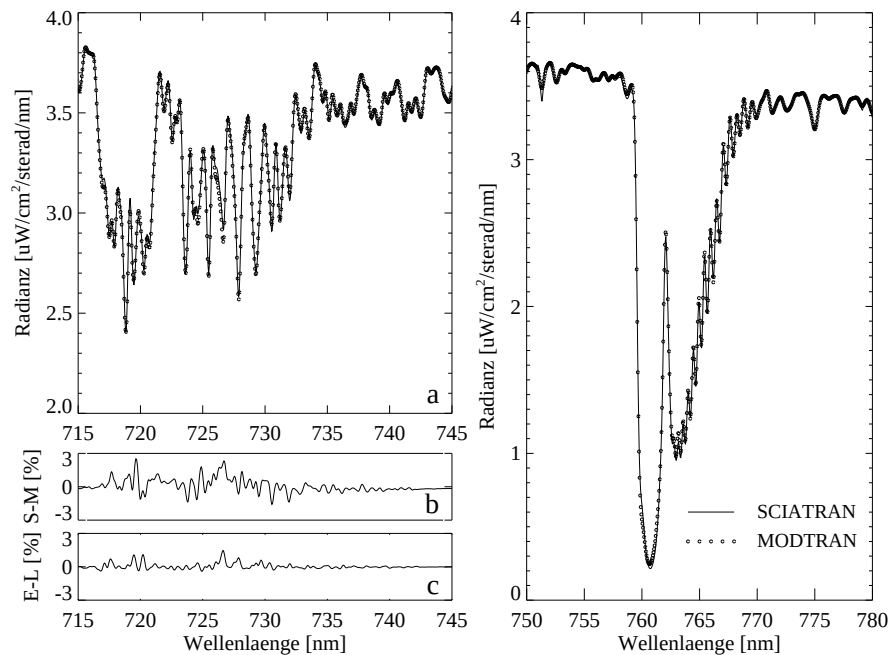


Abbildung 11.9: Links: (a) Mit *SCIATRAN* berechnete *c-k*-Strahlung am Oberand der Atmosphäre (durchgezogene Linie) und die mit *MODTRAN/DISORT* berechnete Strahlung (Kreise) im Bereich um 720 nm, welcher durch starke H_2O -Absorption dominiert ist. (b) Relativer Unterschied zwischen *SCIATRAN* und *MODTRAN/DISORT* nach linearer Interpolation auf das *SCIATRAN* Wellenlängen-Gitter. (c) Relativer Unterschied zwischen der *SCIATRAN* *c-k*- und *LBL*-Strahlung. Rechts: Analog für den Bereich der O_2 -A-Bande. Das Sonnenspektrum entstammt *MODTRAN*. Die Faltungen wurden mit einer Gauß-Funktion der Breite 0,35 nm (FWHM) durchgeführt. Szenario: U.S. Standard Atmosphäre, Sonnenzenitwinkel 30° .

In diesen Spektralbereichen ist die Auflösung beider Modelle nahezu gleich. Die Auflösung des MODTRAN-Bandmodells beträgt 1 cm^{-1} entsprechend $0,052 \text{ nm}$ bei 720 nm . Die Auflösung des SCIATRAN c - k -Modells ist $\Delta\lambda^{c-k} = 0,05 \text{ nm}$. Allerdings wurde der Vergleich nicht bei dieser Auflösung durchgeführt, sondern erst nach Faltung mit einer Gauß'schen Spaltfunktion der Halbwertsbreite ($FWHM$) $0,35 \text{ nm}$, da dies der Auflösung von SCIAMACHY und GOME entspricht. Die Faltung wurde mit den jeweils separat von den Programmen bereitgestellten Faltungsoptionen durchgeführt.

Abbildung 11.9 zeigt, dass die maximale Abweichung von 2,5% zwischen SCIATRAN und MODTRAN im Spektralbereich um 720 nm nicht durch das SCIATRAN c - k -Schema bedingt ist, da die SCIATRAN c - k - LBL Unterschiede viel kleiner sind. Man kann auch sehen, dass die Unterschiede in Bereichen schwacher Absorption kleiner sind als 1%. Eine Übereinstimmung innerhalb 1% in Spektralbereichen ohne Linienabsorptionen wurde bereits bei früheren Vergleichen festgestellt, bei denen GOMETRAN und das Strahlungstransportmodell DISORT direkt - also außerhalb der MODTRAN-Umgebung - miteinander verglichen wurden (Rozanov et al. 1997 [112]).

Das in MODTRAN 3 benutzte Bandmodell wird in Robertson et al. 1981 [103] beschrieben. Dieses Transmissionsmodell beruht auf der Annahme einer zufälligen Verteilung einer endlichen Anzahl von Linien in einem endlichen Spektralbereich. Die MODTRAN Bandmodell-Parameter, wie sie im entsprechenden Users-Manual beschrieben sind, basieren ebenfalls auf den spektroskopischen Parametern von HITRAN 96. Sie entsprechen temperaturabhängigen effektiven Absorptionskoeffizienten und Liniendichte-Parametern. Da Streuprobleme streng genommen nur mit der Methode der k distribution, nicht aber mit Bandmodellen gelöst werden können (siehe z.B. Goody und Yung 1989 [43], Seite 173), können die MODTRAN-SCIATRAN Unterschiede wohl auf diese Inkompatibilität des MODTRAN-Bandmodells mit der zu hier zugrundeliegenden Strahlungstransportgleichung zurückgeführt werden. Für die nächste Generation von MODTRAN, MODTRAN 4, ist auch die Verwendung der c - k -Methode geplant.

Die Modelle wurden aufgrund großer Auflösungsunterschiede nicht im Spektralbereich um $2 \mu\text{m}$ verglichen. Die SCIATRAN c - k Auflösung ist in diesem Spektralbereich deutlich besser als die MODTRAN Auflösung von 1 cm^{-1} . So beträgt bei 2360 nm $\Delta\lambda^{c-k} 0,025 \text{ nm}$, entsprechend einer maximalen Auflösung von $0,045 \text{ cm}^{-1}$.

Teil III

Untersuchungen zur Spurengas-Auswertung im nahinfraroten Spektralbereich

Überblick zu Teil III

In den beiden ersten Teilen dieser Arbeit wurde in die Grundlagen des Strahlungstransports und der Inversionstheorie eingeführt und ein $c-k$ Parametrisierungsschema für Linienabsorber entwickelt sowie dessen konkrete Implementierung in das Strahlungstransportmodell *SCIATRAN* vorgestellt. Mittels dieses „Werkzeuges“ können nun die für die Datenauswertung benötigten Radianzspektren und Gewichtsfunktionen im gesamten von *SCIAMACHY* abgedeckten Spektralbereich in vertretbarer Rechenzeit berechnet werden. Hiermit wurde eine wichtige Voraussetzung für die Entwicklung von Auswerteverfahren für *SCIAMACHY*- und *GOME*-Messungen im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich geschaffen.

Ziel dieses Teils der Arbeit ist es nun, ein konkretes Auswerteverfahren vorzustellen, welches insbesondere für Linienabsorber angemessen sein soll. Dieses Verfahren soll insbesondere bzgl. der zu erwartenden Genauigkeit der *SCIAMACHY*-Spurengasmessungen untersucht werden. Hierbei soll sich auf die Bestimmung der Gesamtsäulen der Spurengase CO, CO₂, CH₄, H₂O und N₂O aus den Kanal 7 (1940-2040 nm) und 8 (2265-2380 nm) Nadir-Messungen beschränkt werden.

- In **Kapitel 12** werden einige grundlegende Untersuchungen zum Strahlungstransport im nahinfraroten Spektralbereich durchgeführt.
- In **Kapitel 13** wird der neue *WFM-DOAS* Algorithmus zur Ableitung von Spurengas-Vertikalsäulen vorgestellt und untersucht.
- Die statistischen Vertikalsäulen-Messfehler (*retrieval precision*) aufgrund verrauschter Strahlungsmessungen werden in **Kapitel 14** abgeschätzt.
- In **Kapitel 15** wird untersucht, mit welcher Genauigkeit regionale Treibhausgas-Emissionen aus den *SCIAMACHY*-Messungen abgeleitet werden können.
- Abschließend wird im **Kapitel 16** ein alternativer Algorithmus zur Ableitung von Wasserdampf-Vertikalsäulen vorgestellt, welcher bereits erfolgreich zur Auswertung der *GOME*-Daten eingesetzt werden konnte. Hierbei wurde zum ersten Mal das im zweiten Teil dieser Arbeit vorgestellte $c-k$ Schema zur Auswertung realer Messungen eingesetzt.

Kapitel 12

Strahlungstransport im Spektralbereich um 2,3 μm

12.1 Einfluss der Streuung an Luftmolekülen und Teilchen

Die numerische Lösung der vollen Strahlungstransportgleichung ist sehr rechenzeitaufwendig, insbesondere aufgrund der zu berücksichtigenden Vielfachstreuung. Da Streuung im Spektralbereich von Kanal 8 (um 2,3 μm) eine bedeutend geringere Rolle spielt als im UV oder im sichtbaren Spektralbereich (die Rayleigh-Streuung nimmt etwa mit λ^{-4} ab und die Aerosolstreuung etwa mit λ^{-1}), wäre es insbesondere im Hinblick auf eine beschleunigte Spurengasauswertung interessant zu wissen, ob auf die Berücksichtigung der Streuung als Quellterm bei der Strahlungstransportsimulation nicht verzichtet werden kann, bzw. ob nicht hierfür eine einfache Korrektur verwendet werden kann (siehe hierzu auch *Schrijver et al. 1998* [116], *Pan et al. 1998* [97], *Spurr 1998* [127]).

So ist für die operationelle Vertikalsäulen-Auswertung der Nadir-Messungen von *SCIAMACHY* im nahen Infraroten vorgesehen (*IAS-Algorithmus*), Streuung durch ein Polynom zu parametrisieren (*Spurr 1998* [127], siehe auch Abschnitt 5.2.2):

$$I(\lambda_i, \mathbf{c}, \mathbf{b}) \approx < T(\lambda, \mathbf{c}) \times P(\lambda, \mathbf{b}) >_{\Delta\lambda_i} . \quad (12.1)$$

T bezeichnet hier die monochromatische Transmission, berechnet entlang eines repräsentativen Lichtweges. Dieser beginnt am Oberrand der Atmosphäre, folgt dann dem direkten Sonnenstrahl auf seinem Weg zum Erdboden und geht dann entlang des Instrumenten-Sehstrahls zurück Richtung Satellit. Mittels des Polynoms P wird hier sowohl die Streuung als auch die Reflektion am Erdboden parametrisiert. Die eckigen Klammern bedeuten Faltung mit der Spaltfunktion. $\mathbf{c}$ ist ein Vektor, dessen Komponenten die Vertikalsäulen der einzelnen Absorber sind. Vektor $\mathbf{b}$ enthält die Polynomkoeffizienten. Beide Vektoren enthalten die

freien Fitparameter, welche mittels *least-squares* Anpassung bestimmt werden sollen. λ_i bezeichnet die Zentralwellenlänge des i -ten Detektorpixels.

Um die prinzipielle Brauchbarkeit dieser Approximation zu überprüfen, wurden drei verschiedene Kanal 8 Nadir-Spektren berechnet:

- Ein Spektrum unter voller Berücksichtigung der Vielfachstreuung (*MS*-Spektrum).
- Ein Spektrum, bei dem nur Einfachstreuung berücksichtigt wurde (*SS*-Spektrum).
- Ein „Transmissionsspektrum“ entsprechend Gleichung (12.1). Hierbei wurde jedoch aus Darstellungsgründen die Transmission noch mit der als wellenlängenunabhängig angenommenen Albedo und dem Kosinus des Sonnenzenitwinkels multipliziert (*TR*-Spektrum).

Diese Spektren sind in den Abbildungen 12.1-12.3 dargestellt. Dort gezeigt ist auch das Verhältnis von *SS*-Spektrum zu *MS*-Spektrum sowie das Verhältnis von *TR*-Spektrum zu *MS*-Spektrum. Weiterhin sind die N_2O - und die CO -Absorptionsstrukturen dargestellt, berechnet als das Verhältnis von zwei *MS*-Simulationen: einer, bei dem das entsprechende Gas in der Atmosphäre „eingeschaltet“ war, und einer zweiten, bei der das Gas „ausgeschaltet“ war.

Die Abbildungen 12.2 und 12.3 zeigen als Ausschnitt zwei Spektralbereiche, welche in etwa den für die operationelle N_2O - und CO -Auswertung vorgesehenen entsprechen.

Wie aus dem Verhältnis *SS*-Spektrum zu *MS*-Spektrum abzulesen ist, wurden bei diesem Szenario etwa 10% der Photonen mehr als ein Mal gestreut. Hier sei betont, dass sich in dieser Arbeit die Bezeichnung „mehrfach gestreute“ Strahlung immer auf die gesamte Strahlung bezieht, also einschließlich der einfach gestreuten sowie der reflektierten Strahlung. Diese Simulationen basieren auf einer U.S. Standard Atmosphäre (siehe Anhang E), einem Sonnenzenitwinkel von 60° und einer Albedo von 0,1. Wie man sieht, ist das *SS*- zu *MS*-Verhältnis keine glatte Kurve, sondern zeigt spektrale Strukturen mit einer Amplitude um 1%.

Auch das Verhältnis *TR*-Spektrum zu *MS*-Spektrum zeigt spektrale Strukturen. Diese sind mit den starken Absorptionsstrukturen - hier aufgrund der H_2O - und CH_4 -Absorption - korreliert. Abweichungen von einer glatten Kurve zeigen jedoch Modellfehler an, wie sie sich bei der Approximation der Intensität entsprechend Gleichung (12.1) ergeben würden. Wie man sieht, sind diese Fehler in der zweiten Hälfte von Kanal 8 (CO -Bereich) stärker als in der ersten Hälfte (N_2O -Bereich). Die Ursache hierfür liegt insbesondere in der starken H_2O -Absorption in der zweiten Kanalhälfte.

Um den Einfluss dieses Modellfehlers auf die N_2O und CO Vertikalsäulen-Auswertung abzuschätzen, sollen hier die differentiellen Strukturen in Spektrum c

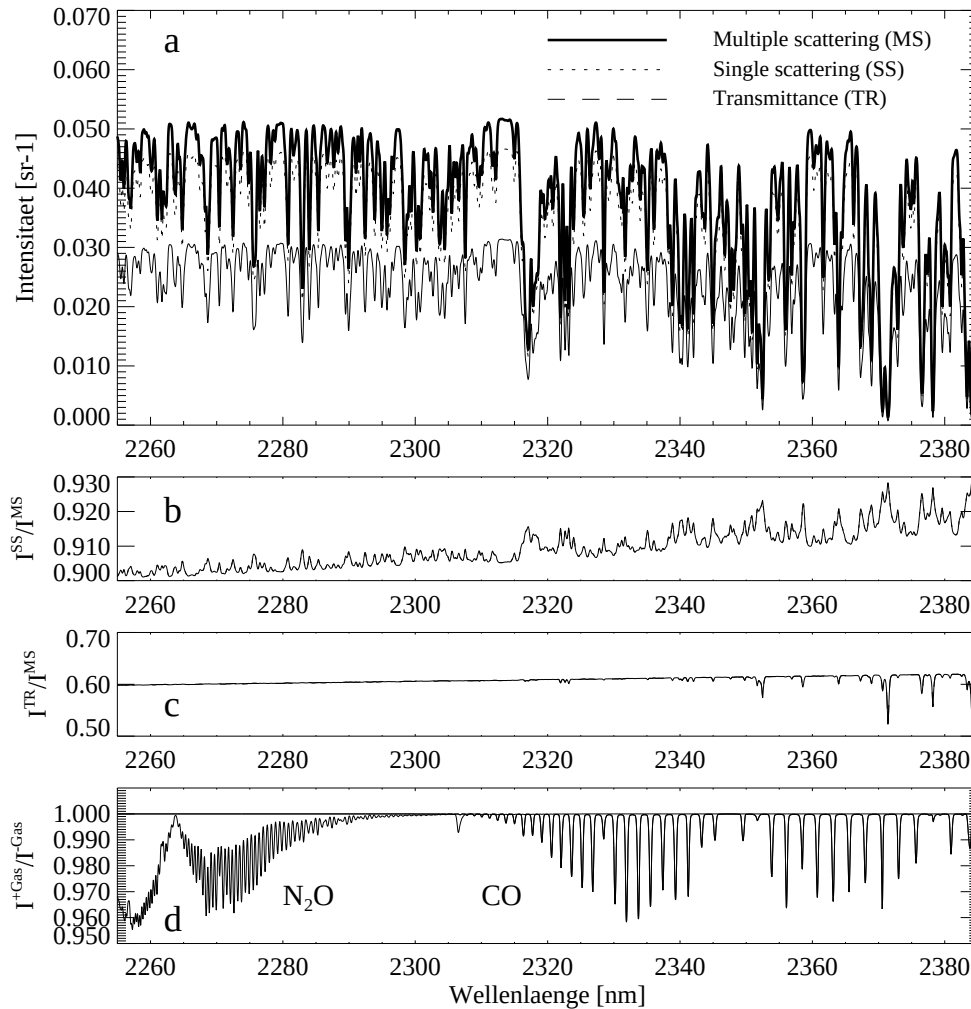


Abbildung 12.1: (a) Strahlung, berechnet unter voller Berücksichtigung der Vielfachstreuung (MS), nur der Einfachstreuung (SS), sowie entsprechend der Transmissions-Approximation (TR; untere Kurve, welche hier als durchgezogene Linie erscheint; klarer zu erkennen auf den beiden nachfolgenden Abbildungen). Alle Spektren sind jeweils mit einer Gaußfunktion gefaltet (FWHM 0,3 nm). (b) Verhältnis SS/MS. (c) Verhältnis TR/MS. Abweichungen von einer glatten Kurve, entsprechend einem Polynom niedriger Ordnung, zeigen Modellfehler an, welche bei einer Parametrisierung der Strahlung als Transmission mal Polynom auftreten würden. (d) N_2O und CO Absorptions-Strukturen, abgeleitet aus MS-Simulationen.

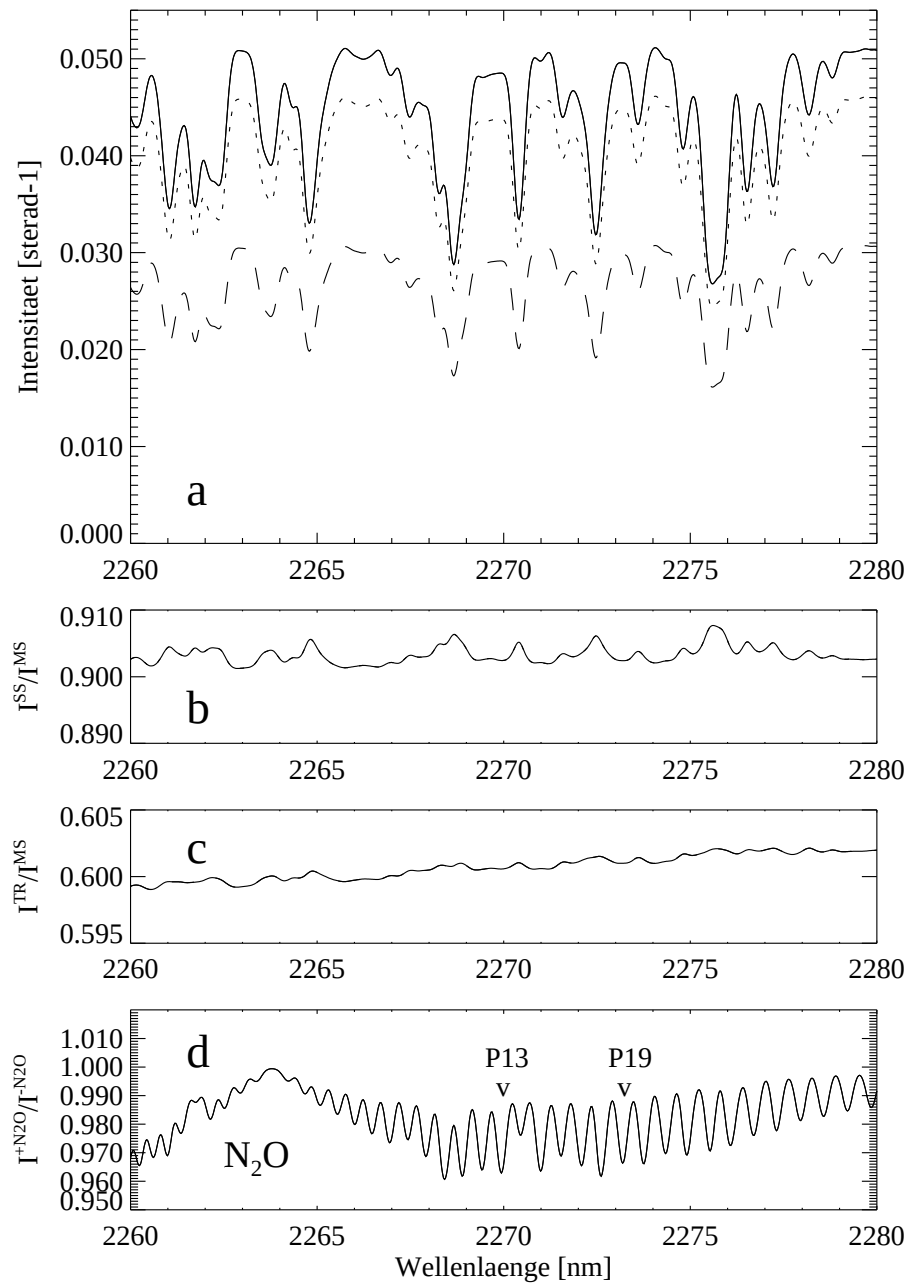


Abbildung 12.2: Ausschnitt aus Abbildung 12.1. Dieser Spektralbereich ist wichtig für die SCIAMACHY N₂O-Messungen.

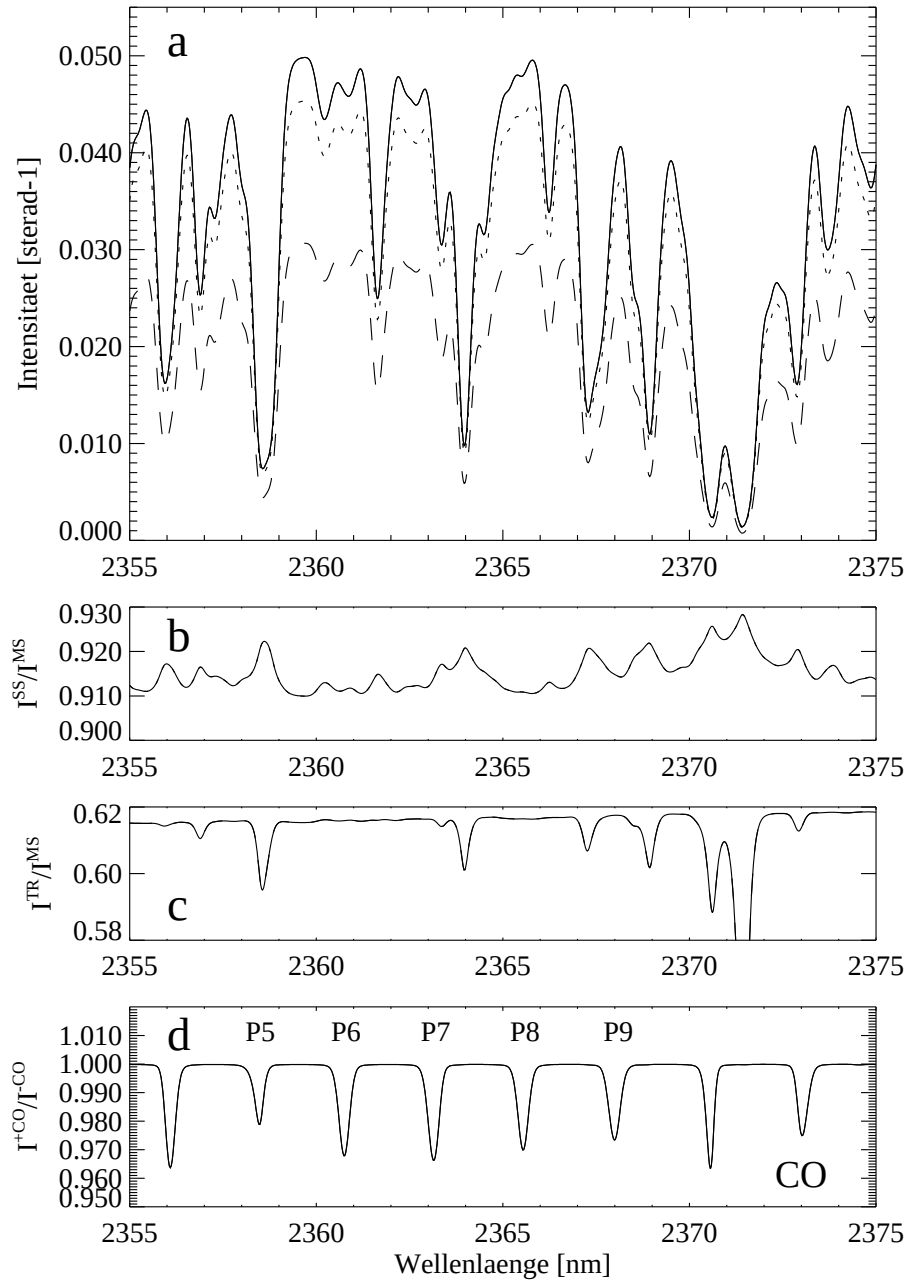


Abbildung 12.3: Ausschnitt aus Abbildung 12.1. Dieser Spektralbereich ist wichtig für die SCIAMACHY CO-Messungen.

(Approximations- oder Modellfehler) mit denen im Spektrum d („Spurengas-Signal“) verglichen werden.

Die differentielle *Peak-zu-Peak* N_2O -Absorption beträgt etwa 2%. Die Amplitude der überlagerten differentiellen Fehlerstruktur liegt bei etwa 0,1%. Wenn diese Fehlerstruktur perfekt mit der N_2O -Absorptionsstruktur korreliert wäre, so würde dies zu systematischen Fehlern von etwa 5% bei der N_2O -Auswertung führen. Die Korrelation ist jedoch klein, da die Spektralabhängigkeit des Fehlers mit der starken CH_4 -Absorption korreliert ist und die schwache N_2O -Absorption kaum mit der CH_4 -Absorption korreliert. Der N_2O -Vertikalsäulenfehler, welcher aus einer Strahlungsparameterisierung entsprechend Gleichung (12.1) resultieren würde, sollte also deutlich unterhalb etwa 1% liegen.

Für CO ist die Transmissionsapproximation jedoch deutlich kritischer zu bewerten. Die Absorptionsstruktur der P5-Linie ist von der gleichen Größenordnung wie die Fehlerstruktur selbst. Die Fehlerstrukturen im Bereich der P6- und P8-Linien sind in Gegensatz dazu klein. Die Linien P7 und P9 liegen zwischen diesen Extremen. Dies bedeutet, dass der Modellfehler aufgrund der hier diskutierten Strahlungsparameterisierung sehr sorgfältig bei der Auswahl der spektralen CO Fit-Fenster berücksichtigt werden muss.

Zusätzlich zu dem hier untersuchten Szenario für mittlere Breiten wurden weitere Szenarien untersucht: eine subarktische Winter Atmosphäre (SAW) bei einem Sonnenzenitwinkel von 85° und eine tropische Atmosphäre (TRO) bei einem Sonnenzenitwinkel von 25° . Für CO hier sind die Resultate ähnlich wie bereits beschrieben. Dies gilt auch für N_2O in den Tropen. Für das SAW-Szenario kann jedoch die Größe der Fehlerstruktur vergleichbar der N_2O -Absorptionsstruktur werden. Dies bedeutet, dass auch für N_2O diese Fehlerquelle sorgfältig bei der Auswahl der Fit-Fenster berücksichtigt werden muss, wenn man die hier diskutierte Strahlungs-Parameterisierung verwenden will. Insbesondere müssen Spektralbereiche mit starker Absorption vermieden werden. Diese Parameterisierung wurde in dieser Arbeit nicht weiter verwendet.

12.2 Bedeutung der Rotations-Raman-Streuung

Wie bereits in Abschnitt 4.2.2 erläutert wurde, wird ein kleiner Teil der Photonen aufgrund von Rotations-Raman-Streuung *inelastisch* an den Luftmolekülen gestreut. Die Rotations-Raman-Streuung führt zur Ausbildung von Stokes- und Antistokes-Linien der gestreuten Strahlung um die Wellenlänge der eingestrahlten Strahlung. Da dies für jede Wellenlänge gilt, hängt der Gesamteffekt auf die spektrale Verteilung der gestreuten solaren Strahlung sowohl von den spektralen Strukturen der solaren Irradianz selbst ab (Fraunhofer-Linien), als auch von den Absorptionsstrukturen, die der solaren Strahlung in der Atmosphäre durch (molekulare) Absorption aufgeprägt werden. Da die Rotations-Raman-Streuung

die Photonen auf benachbarte Wellenlängen verteilt, ist der Gesamteffekt ähnlich einer Faltung der hochaufgelösten Strahlung mit einer „Glättungsfunktion“, welche dem Raman-Streuquerschnitt entspricht. Durch diese „Faltung“ werden die differentiellen Strukturen im Radianz-Spektrum abgeschwächt (durch Auffüllung der spektralen Strukturen und Absenkung des Kontinuums, „Ring-Effekt“). Die Breite dieser Glättungsfunktion beträgt etwa 8 nm im Spektralbereich um 450 nm (siehe *Vountas 1998* [136]). Sie ergibt sich bei N₂ aus den etwa 20 Stokes- und etwa 20 Antistokes-Linien mit einem Abstand von Linie zu Linie von etwa 0,17 nm entsprechend 8 cm⁻¹. Sowohl der Rayleigh- als auch der Raman-Streuquerschnitt nehmen in etwa proportional λ^{-4} ab. Beide Effekte nehmen also ähnlich stark mit zunehmender Wellenlänge ab, die *relative* Bedeutung der beiden Effekte zueinander bleibt aber nahezu unverändert. Auf der Wellenlängenskala betrachtet, nimmt jedoch die Breite der Raman-Glättungsfunktion mit zunehmender Wellenlänge stark zu, und zwar proportional dem Quadrat der Wellenlänge ($\Delta\lambda/\Delta\bar{\nu} = 10^{-7}\lambda^2$; λ in nm, $\bar{\nu}$ in cm⁻¹). Im Bereich um 2,3 μm nehmen die Stokes- und Antistokes-Linien bereits etwa 200 nm ein, also mehr als den gesamten Kanal 8.

Der Auffüllungseffekt durch die nicht-elastische Streuung ist maximal, wenn die Breite der Glättungsfunktion in etwa der Breite der spektralen Strukturen entspricht. Dies ist im UV und sichtbaren Spektralbereich z.B. bzgl. der O₃ und NO₂ Absorptionen näherungsweise der Fall. Im nahen Infraroten jedoch ist die Glättungsfunktion Größenordnungen breiter als die spektralen Absorptionsstrukturen der Linienabsorber. Daher darf man erwarten, dass die Rotations-Raman-Streuung im nahen Infraroten nur eine geringe Rolle spielt.

Um dies zu quantifizieren, wurde im Spektralbereich der CO-Absorption in Kanal 8 die Nadir-Strahlung im *LBL*-Modus mit *SCIATRAN* berechnet, und zwar mit und ohne Berücksichtigung der Rotations-Raman-Streuung (siehe Abbildung 12.4).¹ Die nach Gleichung (4.6) berechneten Ring-Spektren zeigen, dass bei der monochromatisch (hochaufgelöst) berechneten Strahlung der Ring-Effekt bis zu 3% betragen kann. Dies ist jedoch beschränkt auf Spektralintervalle, in denen die atmosphärischen Spurengase extrem stark absorbieren *und* diese Absorption einen relativ breiten Spektralbereich (mindestens etwa 1 nm) einnimmt. Nach der Faltung mit der *SCIAMACHY*-Spaltfunktion ist der Ring-Effekt meist schwächer als 0,03%. Der Maximal-Effekt liegt bei 0,1% und ist spektral mit den extrem starken Linienabsorptionen korreliert.

¹Der *c-k*-Modus von *SCIATRAN* erlaubt aufgrund der spektralen Mittelung nicht die Berücksichtigung der Rotations-Raman-Streuung.

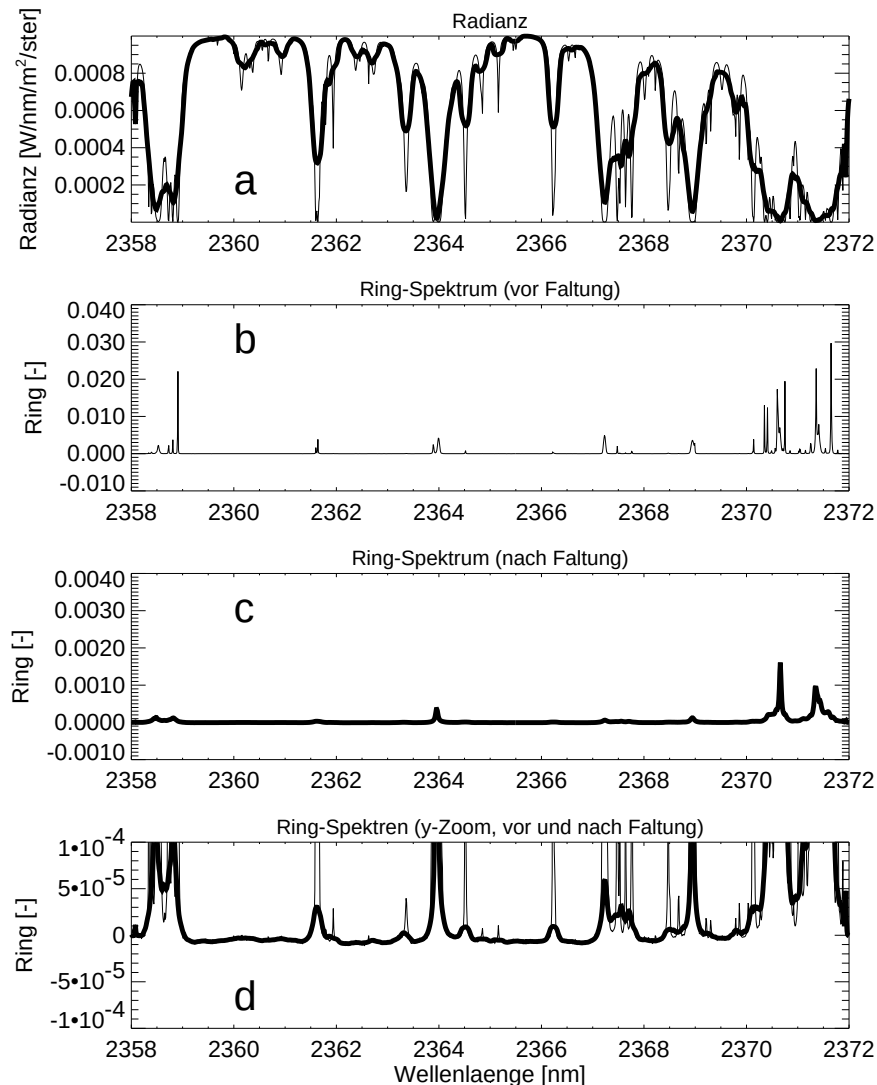


Abbildung 12.4: Beitrag der Rotations-Raman-Streuung im Bereich um 2365 nm. Die dünnen Linien entsprechen der hochaufgelösten line-by-line Strahlung. Die dicken Linien zeigen die Spektren nach Faltung mit der SCIAMACHY-Spaltfunktion (hier: 0,2 nm Rechteckfunktion). Die Ring-Spektren sind definiert als der natürliche Logarithmus des Verhältnisses der Radianz mit und ohne Berücksichtigung der Rotations-Raman-Streuung (siehe Gleichung (4.6)). Die spektralen Strukturen im Radianzspektrum sind auf starke H₂O und CH₄ Absorptionen zurückzuführen, da das verwendete Sonnenspektrum einen relativ flachen Spektralverlauf zeigt.

12.3 Bedeutung der thermischen Strahlung

Wie bereits im Abschnitt 3.2 angedeutet wurde, kann die thermische Strahlung (Planck-Emission) im Spektralbereich von *SCIAMACHY* im Vergleich zur gestreuten und reflektierten Sonnenstrahlung in guter Näherung vernachlässigt werden. Dies soll nun quantifiziert werden.

Hierzu wurde die thermische Strahlung als zusätzlicher Beitrag zur Quellfunktion im Strahlungstransportmodell *SCIATRAN* implementiert (ab Version 1.1). Dieser Quellfunktion entspricht der - über die Temperatur - höhenabhängigen Planckfunktion, multipliziert mit dem Gesamt-Absorptionskoeffizienten der entsprechenden Höhenschicht. Bisher wurde nur, wie in Abschnitt 4.3 beschrieben, die Vielfachstreu-Quellfunktion betrachtet. Die thermisch emittierten Photonen unterliegen den gleichen (Vielfach-) Streu- und Absorptionsprozessen wie die solaren Photonen. Zusätzlich wurde auch die Randbedingung am Unterrand der Atmosphäre modifiziert: auch der Erdboden emittiert nun Strahlung entsprechend dem Planck'schen-Strahlungsgesetz. Als Bodentemperatur wird die Temperatur der untersten Atmosphärenschicht des gewählten Temperaturprofils verwendet. Die Emissivität des Erdbodens ist „Eins minus Bodenalbedo“.

Abbildung 12.5 stellt den aufgrund der Vernachlässigung der thermischen Emission resultierenden Fehler der berechneten Strahlung im Spektralbereich von Kanal 8 für drei verschiedene Szenarien dar. Hieraus kann man ersehen, dass unterhalb 2365 nm dieser Fehler geringer ist als 1%. Oberhalb von 2365 nm kann er aufgrund der starken Spurengasabsorption bis zu etwa 3% betragen. Bis zu 3% der bei Nadir-Beobachtung vom Weltraum aus detektierten Photonen können also der thermischen Emission von Atmosphäre und Erdoberfläche entstammen. Allerdings ist in diesen Spektralbereichen aufgrund der starken Spurengasabsorption die Intensität extrem niedrig (nahezu Null), so dass der relative Fehler zwar recht hoch, der absolute Fehler jedoch sehr klein ist. Der relative Beitrag der thermischen Photonen ist am größten, wenn die Temperaturen von Erdoberfläche oder Atmosphäre hoch sind, die Albedo klein ist (hohe Emissivität), die Absorption stark ist und der Sonnenzenitwinkel groß ist. Die thermische Emission wurde bei den nachfolgenden Untersuchungen zur Spurengasauswertung nicht berücksichtigt. Für die Kanäle 1-7 spielt die Planck-Emission keine Rolle, da bereits am Anfang von Kanal 8 (also zu kleineren Wellenlängen hin) dieser Effekt sehr klein ist.

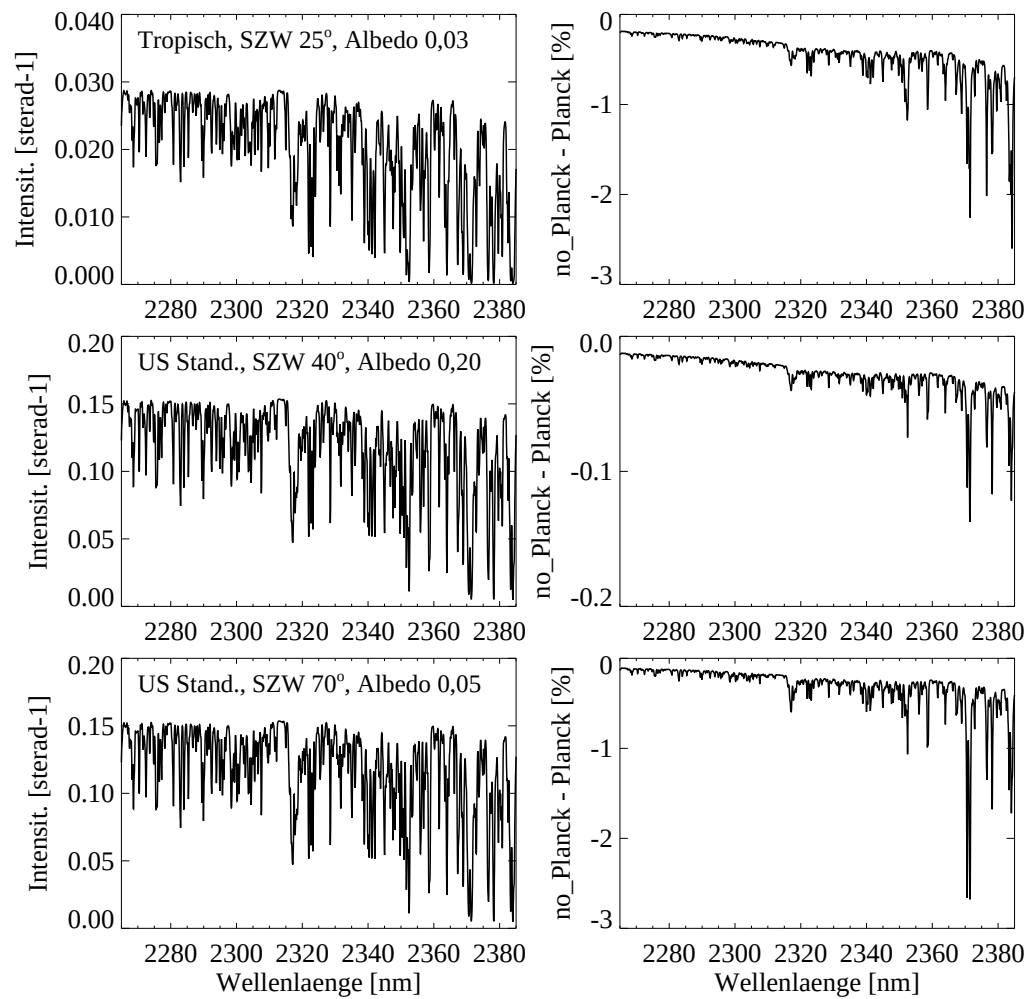


Abbildung 12.5: Sonnen-normierte Strahlung mit und ohne Berücksichtigung der thermischen Emission (links) und der entsprechende Strahlungsfehler bei Vernachlässigung der thermischen Emission (rechts) im Spektralbereich von Kanal 8. Es zeigt sich, dass der Anteil thermischer Photonen unterhalb etwa 2365 nm kleiner ist als 1%.

Kapitel 13

Der *WFM-DOAS* Vertikalsäulen Auswerte-Algorithmus

In diesem Kapitel soll ein neuer, schneller und genauer Ansatz zur Ableitung von Spurengas-Vertikalsäulen aus den spektral aufgelösten Strahlungsmessungen in Nadir-Geometrie im nahinfraroten Spektralbereich vorgeschlagen und untersucht werden. Dieser Algorithmus kann, wie aus den nachfolgenden Erläuterungen hervorgehen wird, als Gewichtsfunktionen-modifiziertes *DOAS*-Verfahren charakterisiert werden (*Weighting Function Modified DOAS (WFM-DOAS)*).

Der gewählte Ansatz ist sehr allgemein und kann daher im Prinzip auch für das Spurengas Vertikalsäulen-Retrieval aus anderen als den hier untersuchten Kanal 7 und 8 Nahinfrarot-Messungen eingesetzt werden (z.B. im UV oder sichtbaren Spektralbereich) sowie für andere Beobachtungsgeometrien als der hier untersuchten Nadir-Geometrie (z.B. für Beobachtungen vom Boden aus, vom Flugzeug oder vom Ballon).

Bevor die *WFM-DOAS* Methode zur Bestimmung von Spurengas-Vertikalsäulen aus den *SCIAMACHY* nahinfrarot Nadir-Messungen im Detail untersucht wird, wäre es zunächst einmal interessant zu wissen, ob nicht sogar *höhenaufgelöste* Spurengas-Informationen aus diesen Messungen abgeleitet werden können. Die Bestimmung von Vertikalprofilen von Ozon (*Hoogen 1998* [54]) oder der Temperatur (*Rodgers 1976* [105]) aus Satelliten-Nadirmessungen erfordert im Allgemeinen, dass die entsprechenden Gewichtsfunktionen für unterschiedliche Wellenlängen ihr Maximum in unterschiedlichen Höhen haben. Hierbei bezieht sich Gewichtsfunktion auf die Änderung der am Oberrand der Atmosphäre Richtung Satellit gehenden Strahlung aufgrund Spurengasprofil-Störungen in unterschiedlichen Höhenschichten (siehe Abschnitt 4.4).

Abbildung 13.1 zeigt typische CO- und CH₄- Gewichtsfunktionen für *SCIAMACHY* Kanal 8 Nadir-Messungen, welche mit *SCIATRAN* für verschiedene Wellenlängen (entsprechend verschiedenen Kanal 8 Detektorpixeln) berechnet wurden. Um die Gewichtsfunktionen noch unterscheiden zu können, wird nur eine

Auswahl aller Kanal 8 Wellenlängen gezeigt. Die Gewichtsfunktionen entsprechen hier der Änderung der Strahlung (am Oberrand der Atmosphäre) aufgrund einer höhenunabhängigen (konstanten) *relativen* Störung des Konzentrationsprofils (z.B. +100%) in der angegebenen Höhenschicht, normiert auf ihren jeweiligen (negativen) Maximalwert. Alle Gewichtsfunktionen sind vom Verlauf her ähnlich. Jede Gewichtsfunktion hat ihr Maximum in Bodennähe und strebt dann monoton mit zunehmender Höhe gegen Null. Insbesondere gibt es keine ausgeprägten Maxima in unterschiedlichen Höhenschichten. Hieraus kann man schließen, dass keine signifikanten CO- oder CH₄-Vertikalprofil-Informationen aus den SCIAMACHY Nadir-Messungen abgeleitet werden können. Die hier nicht gezeigten N₂O-Gewichtsfunktionen sind den in Abbildung 13.1 gezeigten vergleichbar.

Die vertikalen Säulen(dichten), also die vertikal integrierten Konzentrations-Profile, können jedoch mit guter Genauigkeit bestimmt werden, wie nachfolgend gezeigt werden wird. Die hierfür benötigten Vertikalsäulen-Gewichtsfunktionen können durch Höhenintegration der in Abbildung 13.1 gezeigten höhen aufgelösten Gewichtsfunktionen erhalten werden. Die Integration muss hierbei vom Erdboden bis zum Oberrand der Atmosphäre erfolgen. Die Vertikalsäulen-Gewichtsfunktionen entsprechen der relativen Strahlungsänderung bei einer Skalierung des Konzentrationsprofils mit einem gewissen Faktor (üblicherweise Faktor 2, entsprechend +100%).

13.1 Die WFM-DOAS Gleichung

Aufgrund der großen Anzahl von Spektren, die von SCIAMACHY gemessen werden (etwa ein Spektrum pro Sekunde), muss jeder Algorithmus, mit dem globale atmosphärische Datenprodukte aus den Messungen erzeugt werden sollen, sehr schnell sein, also möglichst wenig Computerzeit erfordern. Der im Folgenden beschriebene WFM-DOAS Algorithmus ist ein *linearer least-squares* Algorithmus, wie der in Abschnitt 5.2.1 beschriebene Standard-DOAS Algorithmus, welcher die Gesamtsäuleninformationen nur aus den *differentiellen* Spurengas-Absorptionsstrukturen extrahiert. Alle spektral breitbandigen (Stör-)Effekte sollen durch ein bei der Auswertung mit anzupassendes Polynom $P(\lambda)$ kompensiert werden. Hierdurch sollen - wie beim Standard-DOAS-Verfahren - Störungen durch die Bodenreflektion und durch Streuung und Absorption an Aerosolen und Wolken reduziert werden. Weiterhin wird hierdurch das Retrieval insensitiv gegenüber spektral breitbandigen Fehlern der radiometrischen Kalibration. Eine genaue spektrale Kalibration ist jedoch - wie auch beim Standard DOAS-Algorithmus - erforderlich. Restfehler der spektralen Kalibration - sowie Fehler durch ungenaue spektrale Kalibration der Referenzspektren - können gegebenenfalls, wie beim Standard-DOAS Algorithmus, durch einen *shift-and-squeeze* Verfahren kompensiert werden (siehe hierzu z.B. Richter 1997 [102]).

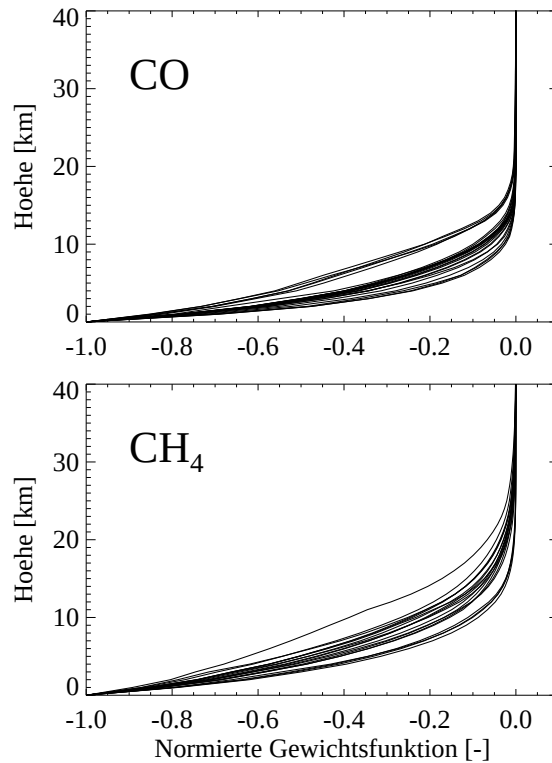


Abbildung 13.1: Typische CO- und CH₄-Gewichtsfunktionen entsprechend verschiedenen Detektor-Pixeln (Wellenlängen) der SCIAMACHY Kanal 8 Nadir Messungen. Jede Gewichtsfunktion wurde aus Darstellungsgründen auf ihren Maximalwert normiert. Szenario: U.S. Standard Atmosphäre, Sonnenzenitwinkel 40°, Albedo 0,2.

Der Logarithmus der gemessenen Intensität¹ I_i^{gem} bei der Wellenlänge λ_i soll durch die Taylor-Entwicklung einer geeigneten Modell-Intensität I_i^{mod} plus einem Polynom P_i ($= P(\lambda_i)$) approximiert werden:

$$\begin{aligned}
 \ln I_i^{gem}(V^t, \mathbf{b}^t) \approx & \ln I_i^{mod}(\bar{V}, \bar{\mathbf{b}}) \\
 & + \left. \frac{\partial \ln I_i^{mod}}{\partial V} \right|_{\bar{V}} \times (\hat{V} - \bar{V}) \\
 & + \sum_{j=1}^F \left. \frac{\partial \ln I_i^{mod}}{\partial b_j} \right|_{\bar{b}_j} \times (\hat{b}_j - \bar{b}_j) \\
 & + P_i
 \end{aligned} \tag{13.1}$$

¹In dieser Arbeit bezeichnet Intensität die sonnen-normierte spektrale Radianz, also das Verhältnis von Erdradianz zu extraterrestrischer solarer Irradianz.

Die Berechnung von I_i^{mod} erfordert die Auswahl einer geeigneten Modell-Atmosphäre und Bodenalbedo. V^t bezeichnet hier die gesuchte, wahre Vertikalsäule des Spurengases. $\bar{V}$ bezeichnet die entsprechende Vertikalsäule dieses Spurengases in der Modell-Atmosphäre. Alle angenommenen Modell-Parameter werden nachfolgend auch als „mittlere“ (klimatologische) Parameter bezeichnet. Sie sollten der besten Schätzung der Parameter entsprechen, welche man vor der Messung besitzt. Sie sind alle mit einem Überstrich gekennzeichnet. $\hat{V}$ ist der entsprechende freie Fitparameter, also letztlich die aus der Messung abgeschätzte Vertikalsäule V^t . Dieser Parameter soll (ebenso wie die noch zu erläuternden weiteren Fitparameter) durch eine Anpassung der Modell-Strahlung (gesamte rechte Seite der Gleichung) an die Messung (linke Seite) - simultan für viele Wellenlängen gleichzeitig - bestimmt werden. Hierbei wird angenommen, dass das spektrale Fitfenster (also die λ_i) so gewählt wurde, dass optimale Bedingungen für die Bestimmung von V^t gegeben sind. Alle anderen Parameter, die gegebenenfalls ebenfalls mit berücksichtigt werden müssen, werden hier als Störungen angesehen. Sie werden mit b_j bezeichnet. Diese Parameter sind im Allgemeinen *a-priori* nicht genau bekannt und können, wenn falsch geschätzt, zu Fehlern in der V^t Bestimmung führen. Kandidaten für die b_j sind die Vertikalsäulen aller interferierenden Spurengase, ebenso wie Temperatur-, Druck-, Bodenreflektions-, Aerosol- und Wolken-Parameter. In dieser Arbeit ist der Temperatur-Parameter ein höhenunabhängiger additiver Offset (Profilverschiebung) und der Druck-Parameter eine höhenunabhängiger multiplikativer Skalierungsfaktor für das Druckprofil, analog der Skalierung der Spurengas Konzentrations-Profile bei variierender Vertikalsäule. Die Profilform wird als bekannt, oder besser gesagt als nicht besonders relevant, angenommen. Die entsprechenden Fitparameter $\hat{b}_j$ sind im Vektor $\hat{\mathbf{b}}$ zusammengefasst. Vektor $\mathbf{b}^t$ enthält die entsprechenden wahren Parameter und $\mathbf{b}$ ist der entsprechende Modell-Vektor.

Im Vergleich zur Standard-DOAS Gleichung unterscheidet sich die WFM-DOAS-Gleichung durch die folgenden Modifikationen: (i) durch die Hinzunahme des „mittleren“ Intensitätsspektrums I_i^{mod} , welches einer Strahlungsmessung bei der angenommenen Modell-Atmosphäre entspricht, (ii) indem die Spurengas-Referenzspektren nicht die Absorptionsquerschnitte sind, sondern die Vertikalsäulen-Gewichtsfunktionen, und (iii) durch die Hinzunahme weiterer Terme, mit denen z.B. störende Druck- und Temperatureffekte berücksichtigt werden können. Wie beim Standard-DOAS Verfahren wird jedoch auch hier der Logarithmus der Intensität modelliert, und nicht die Intensität selbst.

Das WFM-DOAS Verfahren erfordert ein Strahlungstransportmodell für die Bestimmung der Modell-Intensität und deren Ableitungen sowie die Identifikation all der Atmosphären- und Bodenparameter, welche mit dem gesuchten Spurengasparameter, der Vertikalsäule, interferieren können. Um Mehrdeutigkeiten bei der Auswertung zu vermeiden, sollten alle Referenzspektren (Gewichtsfunktionen) im gewählten Fitfenster spektral hinreichend unkorreliert sein. Weiterhin muss

die Abhängigkeit des Logarithmus der Intensität in der Nähe des gewählten Linearisierungspunktes bzgl. Änderungen aller (Fit-) Parameter hinreichend linear sein.

Die unbekannten Parameter in der Gleichung (13.1), also $\hat{V}$, $\hat{\mathbf{b}}$ und die Polynomkoeffizienten, können mittels einer (ev. fehlergewichteten) linearen *least-squares* Anpassung bestimmt werden:

$$\|\mathbf{y} - \mathbf{A}\mathbf{x}\|^2 \rightarrow \text{zu minimieren bzgl. } \mathbf{x}. \quad (13.2)$$

Die Komponenten von Vektor $\mathbf{y}$ sind $y_i = (\ln I_i^{gem} - \ln I_i^{mod})/\sigma_i$, wobei σ_i der relative statistische Messfehler der Intensität ist, also die Standardabweichung der Intensität dividiert durch die mittlere Intensität. σ_i wird hier mittels eines Instrumentenmodells abgeschätzt. Näheres hierzu kann Anhang G entnommen werden. Vektor $\mathbf{x}$ enthält die freien Fitparameter. Die Komponente x_1 ist der dimensionslose Gesamtsäulen-Fitparameter $(\hat{V} - \bar{V})/\bar{V}$. Die Komponenten x_2 bis x_{F+1} sind die dimensionslosen Parameter $(\hat{b}_j - b_j)/b_j$. Die restlichen Komponenten sind die Polynomkoeffizienten. Jeder Spalte der Matrix $\mathbf{A}$ entspricht ein Fitparameter. Die erste Spalte enthält die dimensionslose Vertikalsäulen-Gewichtsfunktion, gewichtet mit dem Inversen des relativen Messfehlers, d.h. $A_{i1} = \partial \ln I_i^{mod} / \partial V|_{\bar{V}} \bar{V} / \sigma_i$. Die folgenden F Spalten sind analog definiert, jedoch für die $\hat{b}_j$ Parameter. Die letzten K Spalten enthalten die Basisfunktionen des Polynoms, also p_i^k , $k = 1, \dots, K$, definiert als $p_i^k = \lambda_i^{k-1} / \sigma_i$. Die Lösung $\hat{\mathbf{x}}$ der Gleichung (13.2) ist

$$\hat{\mathbf{x}} = \mathbf{C}_x \mathbf{A}^T \mathbf{y} \quad (13.3)$$

wobei $\mathbf{C}_x = (\mathbf{A}^T \mathbf{A})^{-1}$ die entsprechende Kovarianz-Matrix ist und T eine transponierte Matrix bezeichnet (siehe z.B. *Press et al.*, 1992 [98] sowie Abschnitt 5.1.3).

Wenn das Inversionsproblem nicht hinreichend linear ist, um die Vertikalsäule genau genug abzuschätzen, sollte ein iteratives Schema verwendet werden. Zu diesem Zweck kann die lineare Regression wiederholt werden, wobei jedoch nun als Modell-Parameter die Werte der letzten Schätzung verwendet werden sollten. Ein nicht-iterativer Algorithmus wäre jedoch besonders attraktiv, da er viel schneller ist. Bei der Wahl geeigneter „mittlerer Bedingungen“ (bzgl. Atmosphäre und Albedo) könnten alle Intensitäts- und Gewichtsfunktionen-Referenzspektren vorberechnet werden. Hierdurch können zeitaufwendige *on-line* Strahlungstransportsimulationen bei der Auswertung vermieden werden. Dieser *look-up table* Ansatz erfordert jedoch neben der Linearitätsvoraussetzung - insbesondere wegen der geplanten globalen Anwendung - die Berücksichtigung der Abhängigkeit der Referenzspektren (mittlere Strahlung und Gewichtsfunktionen) von Parametern, welche sich kontinuierlich (auch während des Scans) über den Orbit ändern, wie z.B. der Sonnenzenitwinkel und die Beobachtungswinkel. Diese Probleme sollen nachfolgend ebenfalls untersucht werden.

-	CO	H ₂ O	CH ₄	Druck	Temperatur	Albedo
CO	-	-0,05	0,06	-0,04	-0,06	-0,01
H ₂ O	-	-	0,16	0,92	0,85	0,95
CH ₄	-	-	-	0,42	0,00	0,37
Druck	-	-	-	-	0,70	0,95
Temperatur	-	-	-	-	-	0,78
Albedo	-	-	-	-	-	-

Tabelle 13.1: Lineare Korrelationskoeffizienten der in Abbildung 13.2 dargestellten Gewichtsfunktionen. Werte nahe 1,0 bedeuten (positive) Korrelation (ähnlicher Spektralverlauf), Werte nahe -1,0 Anti-Korrelation und Werte nahe Null unkorrelierte Spektren.

13.2 Retrieval-Studien am Beispiel CO

In diesem Abschnitt soll exemplarisch das Retrieval der Vertikalsäule von CO mittels des WFM-DOAS Algorithmus aus SCIAMACHY Kanal 8 Nadir-Messungen untersucht werden. Hierzu werden simulierten SCIAMACHY-Messungen der sonnen-normierten Radianz im Spektralbereich 2310-2380 nm mittels Gleichung (13.1) bzw. Gleichung (13.3) ausgewertet. Ein Ziel hierbei ist es auch, zu ermitteln, welche b_j -Parameter bei der Auswertung berücksichtigt werden müssen.

Abbildung 13.2 zeigt die Vertikalsäulen-Gewichtsfunktion von CO und die Gewichtsfunktionen wichtiger spektral interferierender Parameter. Wie man sieht, zeigen alle Gewichtsfunktionen signifikante spektrale Signaturen. Jedes Spurengas kann durch seinen charakteristischen spektralen Fingerabdruck identifiziert werden. Die Gewichtsfunktionen für Temperatur, Druck und Albedo sind jedoch weniger charakteristisch. Ihre Gewichtsfunktionen sind alle signifikant mit den starken Spurengasabsorption (hier: H₂O und CH₄) korreliert. Tabelle 13.1 zeigt Pearsons linearen Korrelationskoeffizienten (Press *et al.* 1992 [98]) für die in Abbildung 13.2 gezeigten Spektren. Sie entsprechen den auf die Wurzeln der Diagonalelemente normierten Nicht-Diagonalelementen der Kovarianz-Matrix $\mathbf{C}_x$.

Die Test-Retrieval mit den simulierten Messungen wurden für eine Vielzahl von Bedingungen durchgeführt (siehe Anhang F), und zwar für unterschiedliche Sonnenzenitwinkel, Spurengasprofile, Druck- und Temperaturprofile, Albeden und Aerosolszenarien sowie bei Verwendung unterschiedlicher Referenzspektren. Abbildung 13.3 zeigt, als ein typisches Beispiel, das Resultat einer WFM-DOAS *least-squares* Anpassung mit Gewichtsfunktionen für CO, H₂O und CH₄ (Profil-Skalierung), Temperatur (Profil-Offset) sowie mit einem Polynom zweiter Ordnung (konstanter, linearer und quadratischer Term). Die Temperatur-Gewichtsfunktion wurde hinzugenommen, um die Abhängigkeit der Spurengas-Absorptionsquerschnitte vom atmosphärischen Temperaturprofil zu berücksichtigen. Das angenommene Modell-Szenario beruht hier auf Druck-, Temperatur- und Spurengas-

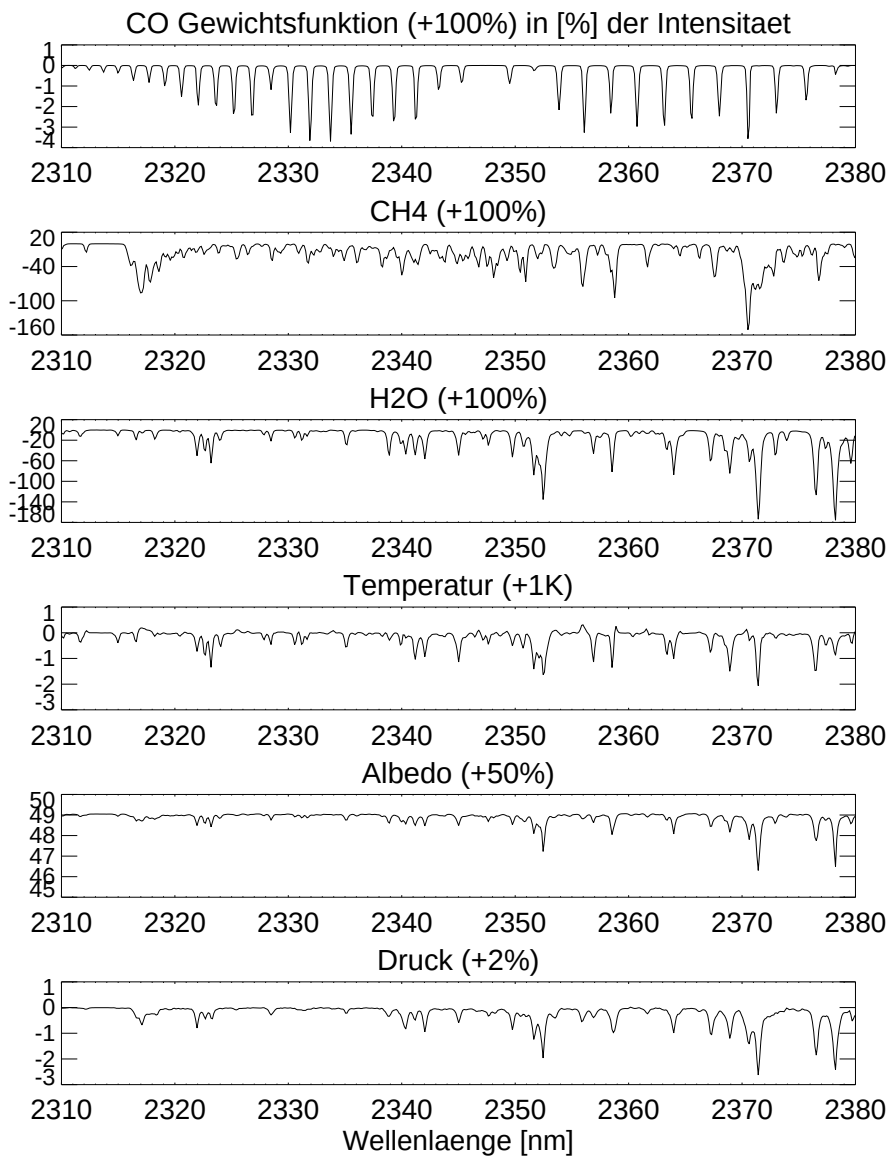


Abbildung 13.2: Gewichtsfunktionen im CO-Spektralbereich von Kanal 8. Alle Gewichtsfunktionen geben die prozentuale Änderung der Intensität bei der angegebenen Änderung der Parameter an. Die Albedo-Gewichtsfunktion entspricht einer 50%-igen Erhöhung der Albedo (von 0,2 auf 0,3), die Druck-Gewichtsfunktion entspricht einer Skalierung des Druck-Profiles mit 1,02, die Temperatur-Gewichtsfunktion einer höhenunabhängigen Temperaturerhöhung um 1 K. Die Spurengas-Gewichtsfunktionen entsprechen jeweils einer Konzentrationserhöhung um 100% in jeder Höhe. Wie man sieht, gibt es eine starke Korrelation der Gewichtsfunktionen für H₂O, Temperatur, Albedo und Druck. Das Szenario entspricht Szenario Nummer 3 der Tabelle 14.2.

Profilen (Volumenmischungsverhältnissen) entsprechend einer U.S. Standard Atmosphäre (siehe Anhang E). Weiterhin wurde eine Albedo von 0,2 angenommen, in diesem Spektralbereich ein typischer Wert für Vegetation. Das Aerosol-Szenario ist das in Anhang A beschriebene Standard-Szenario. Der Sonnenzenitwinkel ist 40° und der Scanwinkel entspricht direkter Nadir-Beobachtung.

Die simulierte Messung entspricht einem Szenario, welches sich signifikant vom mittleren Modell-Szenario unterscheidet, wobei die Unterschiede die typische Variabilität der Atmosphäre berücksichtigen: die Anzahldichtepprofile von CO, H₂O und CH₄ wurden im Vergleich zum Modell-Szenario jeweils mit den Faktoren 1,4, 1,2 und 1,1 skaliert. Das Druckprofil wurde mit 1,02 skaliert (entsprechend einer Erhöhung des Bodendrucks um etwa 20 hPa) und das Temperaturprofil wurde um +5 K höhenunabhängig erhöht. Die Albedo bei der (simulierten) Messung ist 0,1 im Vergleich zum Modellwert von 0,2. Die Verwendung dieser Parameter resultiert in einer Modell-Intensität, welche in etwa zwei Mal so groß ist, wie die „gemessene“ Intensität.

Trotz dieser großen Unterschiede wurde die CO Vertikalsäule auf 1% genau bestimmt. Hierbei wurde keine Iteration durchgeführt. Die Fehler der mitbestimmten Vertikalsäulen von H₂O und CH₄ sind kleiner als 0,4% bzw. 0,2%. Der Temperaturoffset wurde auf 0,1 K genau bestimmt. Zu beachten ist, dass die simulierten Messspektren nicht verrauscht wurden. Statistische Retrievalfehler aufgrund von Messrauschen werden separat in Kapitel 14 untersucht.

Diese exzellente Übereinstimmung mit den “wahren” Werten deutet darauf hin, dass die Druck- und Albedo-Gewichtsfunktionen für ein genaues CO-Retrieval nicht mit berücksichtigt werden müssen. Diese Erkenntnis kann durch die anderen Test-Retrieval bestätigt werden, wie nachfolgend näher erläutert werden soll (Details können Anhang F entnommen werden):

Albedoeffekte werden gut durch das mitgefittete Polynom kompensiert. Obwohl die Albedo-Gewichtsfunktion auch differentielle spektrale Strukturen zeigt, verringert die Einbeziehung der Albedo-Gewichtsfunktion den CO-Retrievalfehler nicht signifikant. Ähnliches gilt für die Aerosole. Selbst wenn keine Aerosole in der Modell-Atmosphäre berücksichtigt werden, ist der resultierende CO-Fehler kleiner als etwa 1%. Auch die Hinzunahme einer Druck-Gewichtsfunktion - zum Ausgleich von Druckprofil-Differenzen - ist nicht notwendig (zumindest für konstante Bodenhöhe, also bei bekannter Bodentopografie).

Die Gewichtsfunktion für H₂O, CH₄ und Temperatur sind jedoch für ein genaues CO-Retrieval notwendig. Eine Vernachlässigung der Temperatur-Gewichtsfunktion resultiert in CO-Vertikalsäulenfehlern von bis zu 5-10%. Wenn die Temperatur-Gewichtsfunktion mit berücksichtigt wird, kann die H₂O-Vertikalsäule simultan mit der CO- Vertikalsäule innerhalb weniger Prozent Abweichung mitbestimmt werden. Wenn jedoch die Temperatur-Gewichtsfunktion nicht mit berücksichtigt wird, so können die H₂O-Fehler bis zu 30% betragen. Der Fehler der mitbestimmten CH₄-Vertikalsäule ist im Allgemeinen kleiner als etwa 1%. Er kann aber auf

etwa 3-4% steigen, wenn die Temperatur-Gewichtsfunktion nicht mitberücksichtigt wird.

Mit diesen Spurengas- und Temperatur-Fitparametern zusammen mit den drei freien Parametern des Polynoms kann die CO-Vertikalsäule auf wenige Prozent genau bestimmt werden (in einem Schritt, ohne Iteration). Der CO-Fehler war bei den untersuchten Test-Auswertungen meist kleiner als 3%. Hierbei wurden auch große systematische Unterschiede zwischen Mess- und Modell-Atmosphäre berücksichtigt, wie z.B. Differenzen bis zu 100% in den CO- und H₂O-Profilen, Differenzen von 10% in den CH₄-Profilen (die Variabilität von CH₄ ist sehr gering), 20 K Temperaturdifferenz und 2% Differenz in den Druckprofilen (entsprechend einer Bodendruckdifferenz von 20 hPa), sowie großen Unterschieden in den Aerosolszenarien und den Albeden. Die Test-Retrieval wurden auch für unterschiedliche Profilformen durchgeführt, also Profildifferenzen, welche nicht auf höhenunabhängige Offsets oder Skalierungen beschränkt wurden. Auch unter diesen Bedingungen war der CO-Fehler im Allgemeinen kleiner als 3%. Er kann jedoch bis zu etwa 10% betragen, wenn die Modell-Atmosphäre bzgl. des Wasserdampfgehaltes und der Temperatur extrem stark von der beobachteten Atmosphäre abweicht. Im Falle unterschiedlicher Temperaturprofilformen kann der mitbestimmte Temperaturoffset-Parameter grob als mittlere Temperaturdifferenz zwischen der Mess- und Modell-Atmosphäre in den untersten 5 Kilometern interpretiert werden.

Eine Genauigkeit von besser als 3% wird auch für die simultan mitbestimmte CH₄-Gesamtsäule erreicht. Das gleiche gilt für H₂O, allerdings nur unter der Voraussetzung, dass die H₂O-Vertikalsäulen-Differenzen zwischen Messung und Modell nicht zu groß sind (d.h. nicht größer als etwa 50%). Für zu große Differenzen kann der H₂O-Fehler 5% überschreiten. Dies kann durch Nichtlinearitäten aufgrund der starken Wasserdampfabsorption in Kombination mit der großen Variabilität von H₂O erklärt werden. Dieser Effekt ist viel kleiner beim CO aufgrund der schwachen CO-Absorption und auch kleiner beim CH₄ aufgrund der geringen CH₄-Variabilität. Für H₂O würde eine weitere Iteration die Genauigkeit sicher drastisch verbessern. Dies wurde bisher jedoch nicht quantifiziert. Alternativ kann auch ein Fitfenster verwendet werden, in dem die H₂O-Absorption schwächer ist als in Kanal 8 (eine Alternative, die vorzuziehen ist, insbesondere wegen der starken Korrelation der Druck-, Temperatur-, und Albedo-Parameter mit starken differentiellen Spurengasabsorptionen). Im Allgemeinen kann der Temperaturunterschied zwischen Mess- und Modell-Atmosphäre mit einer Genauigkeit von 1-2 K bestimmt werden. Der Fehler kann bis zu 3 K betragen, wenn die Temperaturen mehr als 20 K abweichen. Ähnliche Resultate, wie hier für das CO-Retrieval angegeben, wurden auch für das N₂O-Retrieval im Spektralbereich 2265-2285 nm gefunden. Es sei noch einmal betont, dass sich alle Genauigkeitsangaben in dieser Arbeit auf eine einzige lineare Regression beziehen, also keine iteratives Schema verwendet wurde.

Die Gesamtsäulenfehler, die in diesem Abschnitt diskutiert wurden, können als systematische Fehler charakterisiert werden, da sie rauschfreien Messungen entsprechen (bei verrauschten, aber wiederholten Messungen, entsprechen diese Fehler der mittleren Abweichung zwischen den gemessenen und der wahren Vertikalsäule). Statistische Fehler aufgrund des Messrauschens werden separat in Kapitel 14 diskutiert.

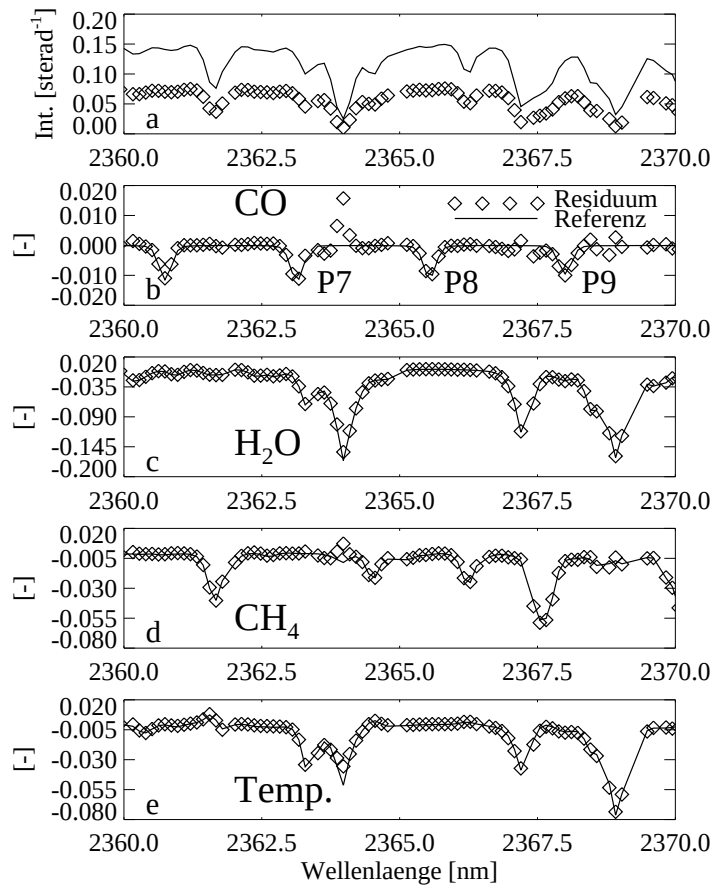


Abbildung 13.3: (a) Modell-Strahlung (durchgezogene Linie, U.S. Standard Atmosphäre, Albedo 0,2, SZW 40°) und simulierte rauschfreie Strahlungsmessung (jedes Quadrat entspricht einem Detektorpixel) für ein Mess-Szenario, welches sich signifikant vom Modell-Szenario unterscheidet (CO-Profil mit Faktor 1,4 skaliert, H₂O-, CH₄-, und Druck-Profile skaliert mit 1,2, 1,1, und 1,02, 5 K Temperatur-Differenz, Albedo 0,1). (b) Durchgezogene Linie: CO-Gewichtsfunktion multipliziert mit CO-Fitparameter („CO-Referenz“), d.h. $\partial \ln I^{mod} / \partial V|_{V=\bar{V}} (\hat{V} - \bar{V})$ (siehe Gleichung (13.1)). Quadrate: Simulierte Messung minus aller angepassten Referenzfunktionen, mit Ausnahme der von CO (oder äquivalent: CO-Referenz plus Differenz von Modell und Messung nach der Anpassung) („CO-Residuum“). Wie man sieht, werden die CO-Linien gut angepasst, mit Ausnahme der Bereiche, in denen es starke H₂O- und CH₄-Absorptionen gibt. (c)-(e): wie (b), aber für die Fitparameter H₂O, CH₄ und Temperatur. Die CO-Vertikalsäule kann auf 1% genau bestimmt werden. Die entsprechenden Fehler für die anderen Parameter sind: H₂O: -0,4%, CH₄: -0,2%, Temperatur: 0,1 K. Fitfenster war das gesamte CO-Band in Kanal 8 (2310-2380 nm).

13.3 Look-up table Ansatz

Die bisherigen Untersuchungen beziehen sich auf exakt vorgegebene Sonnenzenit- und Scanwinkel. Diese Winkel ändern sich jedoch kontinuierlich über den Orbit. In diesem Abschnitt soll daher untersucht werden, wie man sich behelfen kann, wenn zur Vermeidung zeitaufwendiger *on-line* Strahlungstransportsimulationen alle Referenzspektren vorberechnet werden sollen und die hierfür anzulegende Tabelle (*look-up table*) möglichst klein sein soll.

Alle Referenzspektren, welche für den linearen Fit bei der Auswertung der Messungen ganzer Orbits benötigt werden, brauchen - wie nachfolgend gezeigt - im Wesentlichen nur als Funktion des Sonnenzenitwinkels vorberechnet werden ohne den genauen Scanwinkel zu berücksichtigen. Man kann sich hierbei auf die exakte Nadir-Geometrie beschränken. Das Sonnenzenitwinkel-Gitter muss hierbei hinreichend fein gewählt sein (etwa alle $2\text{-}5^\circ$ im Bereich $15\text{-}90^\circ$), um eine genaue Interpolation der Spektren auf beliebige Sonnenzenitwinkel zu ermöglichen. Hierbei sollte allerdings für jeden Sonnenzenitwinkel eine geeignete mittlere Atmosphäre gewählt werden, um z.B. zu berücksichtigen, dass in tropischen Regionen (entsprechend einem kleinen SZW) die Wasserdampfmenge im Mittel bedeutend höher ist als in den Polargebieten (entsprechend einem großen SZW). Zur besseren Berücksichtigung weiterer Einflüsse (jahreszeitliche Effekte, hemisphärische Differenzen, Bodentopografie, Wolken, etc.) müssen gegebenenfalls mehrere Sätze von Spektren pro Sonnenzenitwinkel verwendet werden.²

Zu jedem Sonnenzenitwinkel und Scanwinkel (ungleich Null) gehört noch ein relativer Azimutwinkel (Winkel zwischen der auf den Erdboden projizierten Sonnenrichtung und dem projizierten Instrumenten-Sehstrahl (*line-of-sight*)). Zu jedem Sonnenzenitwinkel gehören in guter Näherung aufgrund des sonnen-synchronen Orbits nur zwei Azimutwinkel. Eine typische Zuordnung zwischen Sonnenzenitwinkel und relativem Azimutwinkel für *GOME* und *SCIAMACHY* zeigt Tabelle 13.2. Die Azimutabhängigkeit der Strahlung ist relativ klein. Um den Nadir-Scan zu berücksichtigen (maximal $\pm 30^\circ$ um die Nadir-Richtung) kann man Vertikalsäulen-Korrekturfaktoren mittels simuliertem Retrieval bestimmen: Hierbei müssen als Referenzspektren die Nadir-Spektren genommen werden, bei der simulierten Messungen aber die volle Winkelabhängigkeit berücksichtigt werden. Hierbei kann angenommen werden, dass diese Korrekturfaktoren zwar vom Scan- und vom Sonnenzenitwinkel abhängen, aber nur schwach von der genauen Atmosphären-Zusammensetzung oder der Albedo. Tabelle 13.3 zeigt entsprechende Vertikalsäulen Scan-Korrekturwerte für Messungen bei einem Sonnenzenitwinkel von 70° . Dieser Tabelle kann entnommen werden, dass es sich nur um relativ kleine Korrekturen von wenigen Prozent handelt. Sie beträgt bei einem

²Die optimale Wahl der Referenzspektren im Hinblick auf die globale Auswertung aller Daten erfordert eine Vielzahl von Untersuchungen, die im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden konnten.

Sonnenzenitwinkel [Grad]	0-20	30	40	50	60-90
Azimutwinkel Ost-Pixel [Grad]	0	50	60	65	70
Azimutwinkel West-Pixel [Grad]	180	130	120	115	110

Tabelle 13.2: Typische Beziehung zwischen Sonnenzenitwinkel und Azimutwinkel entlang des Orbits. Die exakte Zuordnung unterliegt einer leichten jahreszeitlichen Abhängigkeit.

Scanwinkel [Grad]	30,0 „Ost“	22,5	15,0	7,5	0,0 Nadir	7,5	15,0	22,5	30,0 „West“
CO [%]	3,7	2,2	1,0	0,3	0,0	0,1	0,8	1,9	3,8
H ₂ O [%]	3,2	2,2	1,2	0,5	0,0	0,0	0,5	1,7	3,4
CH ₄ [%]	3,7	2,1	1,0	0,3	0,0	0,1	0,9	1,9	3,8
Geometr. [%]	3,9	2,1	0,9	0,2	0,0	0,2	0,9	2,1	3,9

Tabelle 13.3: Vertikalsäulen-Korrekturwerte für den Nadir-Scan bei einem Sonnenzenitwinkel von 70°. Der 3,7%-Wert in der CO-Zeile bei einem Scanwinkel von 30 Grad („Ost“) bedeutet, dass die CO-Vertikalsäule um 3,7% überschätzt werden würde, wenn als Referenzspektren nur Nadir-Spektren verwendet werden würden, und nicht Spektren, welche mit dem korrekten Scanwinkel berechnet wurden. Die Korrekturwerte für die verschiedenen Gase unterscheiden sich kaum. Die „Ost“-Werte wurden mit einem Azimutwinkel von 70° berechnet, die „West“-Werte mit 110°. Die letzte Zeile zeigt einen geometrisch berechneten Korrekturfaktor, der einfach das Verhältnis zweier geometrisch berechneter Weglängen ist, berechnet jeweils mit und ohne Berücksichtigung des Scanwinkels, also für plan-parallele Geometrie einfach $([1/\cos(\text{LOS}) + 1/\cos(\text{SZW})] / [1 + 1/\cos(\text{SZW})] - 1) * 100$. Diese einfache Approximation reproduziert die exakt bestimmten Korrekturwerte bereits sehr gut.

Sonnenzenitwinkel von 70° maximal 4% (beim maximalen Scanwinkel). Wie man sieht, kann selbst eine simple geometrische Korrektur die Fehler auf unter 1% reduzieren.

13.4 Iteratives WFM-DOAS

Die in dieser Arbeit angegebenen Auswerte-Fehler lassen sich in vielen Fällen sicher weiter reduzieren, wenn ein (zeitaufwendigeres) iteratives Schema verwendet werden würde. Hierbei sollten dann die Resultate des ersten Schritts verwendet werden, um eine bessere Schätzung aller relevanten Parameter zu erhalten. Die bisherigen Resultate zeigen jedoch, dass es dann ausreichend wäre, die Referenzspektren nur auf einem relativ groben Gitter vorzuberechnen (selbst große Fehler in der Annahme der H₂O-Vertikalsäule führen nur zu kleinen CO-Fehlern).

Hierdurch kann die Tabellengröße relativ klein gehalten werden. Genauere Untersuchungen hierzu sind jedoch erst dann sinnvoll, wenn andere - ev. dominierende - Fehlerquellen abgeschätzt worden sind. Dies betrifft z.B. Fehler durch Wolken oder durch etwaige Kalibrationsprobleme. Insbesondere letzteres erfordert natürlich das Vorhandensein realer Messdaten.

13.5 Wolkenproblematik

Wolken-„kontaminierte“ Bodenpixel stellen ein wichtiges Problem dar, insbesondere, da alle Absorber in Kanal 8 einen Großteil ihrer vertikalen Säule in der unteren Troposphäre haben, unterhalb der typischen Wolkenobergrenze (siehe Tabelle E.1 Anhang E). Dieses Problem ist besonders kritisch für die großen nominellen Bodenpixel von $30 \times 240 \text{ km}^2$, da nur ein kleiner Bruchteil dieser Pixel komplett wolkenfrei sein wird. Dies erfordert die akkurate Bestimmung von z.B. CO-Säulen selbst für teilweise wolkenkontaminierte Bodenpixel, will man nicht auf die Auswertung der meisten Spektren verzichten.

Es gibt mehrere Möglichkeiten, störende Wolkeneffekte zu korrigieren (siehe z.B. auch Abschnitt 5.2.1). Ein attraktiver Ansatz wäre, die mitbestimmten Säulen anderer Gase zu verwenden, von denen man bereits *a-priori* weiß, dass sie eine viel geringere Variabilität zeigen als z.B. CO. Dieses erlaubt die Durchführung einer „Luftmassen-Korrektur“ (*airmass correction*), ähnlich der im Kapitel 16 beschriebenen Korrektur der H₂O-Vertikalsäule (siehe auch Noël *et al.* 1999 [95]). Dort wird gleichzeitig die O₂-Säule zwecks Luftmassen-Korrektur bei der Messung der H₂O-Vertikalsäule mit angepasst. Dieses Schema erlaubt auch in gewissem Umfang eine Korrektur für Wolken. Für die CO-Auswertung bietet sich hier entsprechend aufgrund der spektralen Nähe N₂O bzw. CH₄ an, deren Variabilität bedeutend kleiner ist als die von CO. Zusätzlich - oder als Alternative - kommen O₂, O₄ und/oder CO₂ in Frage, da die Variabilität der Vertikalsäulen dieser Gase aufgrund ihres nahezu konstanten VMR am geringsten ist. Des Weiteren können auch die Messungen der Polarisation Measurement Devices (PMD) hinzugenommen werden. Diese liefern spektral breitbandige Sub-Pixel Informationen mit einer horizontalen Auflösung von etwa $30 \times 15 \text{ km}^2$, aus denen der Wolkenbedeckungsgrad abgeschätzt werden kann (Kurosu *et al.* 1998 [81], Guzzi *et al.* 1998 [48], Bovensmann *et al.* 1999 [11]).

13.6 Untersuchungen zur N₂O-, CH₄- und H₂O Auswertung

Die Fehler der N₂O Vertikalsäulen-Messungen (Fitfenster 2265 - 2285 nm) sind mit den diskutierten CO-Fehlern nahezu identisch (ebenfalls etwa 1-2%). Im Un-

terschied zum CO-Fitfenster muss im N₂O-Spektralbereich Wasserdampf nicht mit berücksichtigt werden, da die H₂O-Absorption in diesem Bereich vernachlässigbar klein ist. Die Abbildungen 13.4 und 13.5 zeigen Resultate analog den entsprechenden Abbildungen für CO, jedoch für den N₂O-Spektralbereich in der ersten Hälfte von Kanal 8.

Der Fehler für CH₄ liegt sowohl im CO-Fitfenster (2310-2380 nm) als auch im N₂O Fitfenster (2265-2285 nm) bei etwa 1%.

Für H₂O liegt der Fitfehler im CO-Fitfenster meist ebenfalls bei wenigen Prozent. Ausnahmen sind, wie bereits geschildert, Szenarien, bei denen die Differenz der H₂O-Vertikalsäulen zwischen Modell-Szenario und Mess-Szenario betragsmäßig zu groß ist (> 50-100%) sowie im Fall großer Temperaturdifferenzen, aufgrund der relativ starken Korrelation zwischen der H₂O- und der Temperatur-Gewichtsfunktion. Die Wasserdampf-Gewichtsfunktion korreliert ebenfalls stark mit der Druck- und der Albedo-Gewichtsfunktion sowie mit den Aerosolen. Im Bereich des N₂O-Fitfensters ist die H₂O-Absorption praktisch Null. Erst oberhalb 2300 nm ist die Wasserdampf-Absorption in Kanal 8 signifikant. Diese Resultate zeigen, dass die Wasserdampf-Auswertung noch optimiert werden muss. Unter anderem aufgrund der aufgezeigten Korrelationen (bzw. aufgrund der Stärke der Wasserdampf-Absorption) sollte H₂O mittels Messungen anderer Kanäle - also nicht mittels Kanal 8 - bestimmt werden. Dort gibt es Spektralbereiche mit geringeren Interferenzen durch andere Gase sowie besseren Signal-zu-Rausch Verhältnissen.

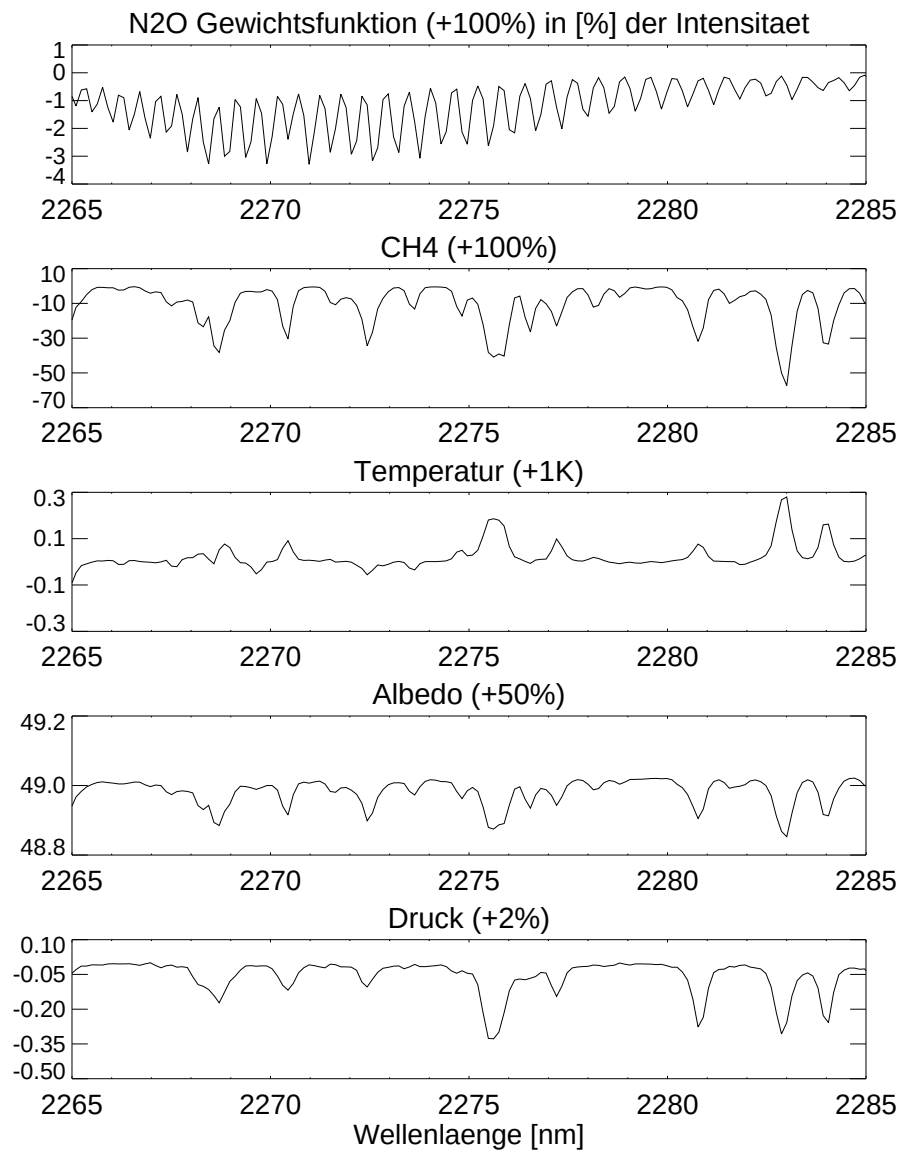


Abbildung 13.4: Gewichtsfunktionen im N_2O -Spektralbereich von Kanal 8. Diese Abbildung entspricht - abgesehen vom Spektralbereich - Abbildung 13.2. Nähere Erläuterungen sind dort gegeben.

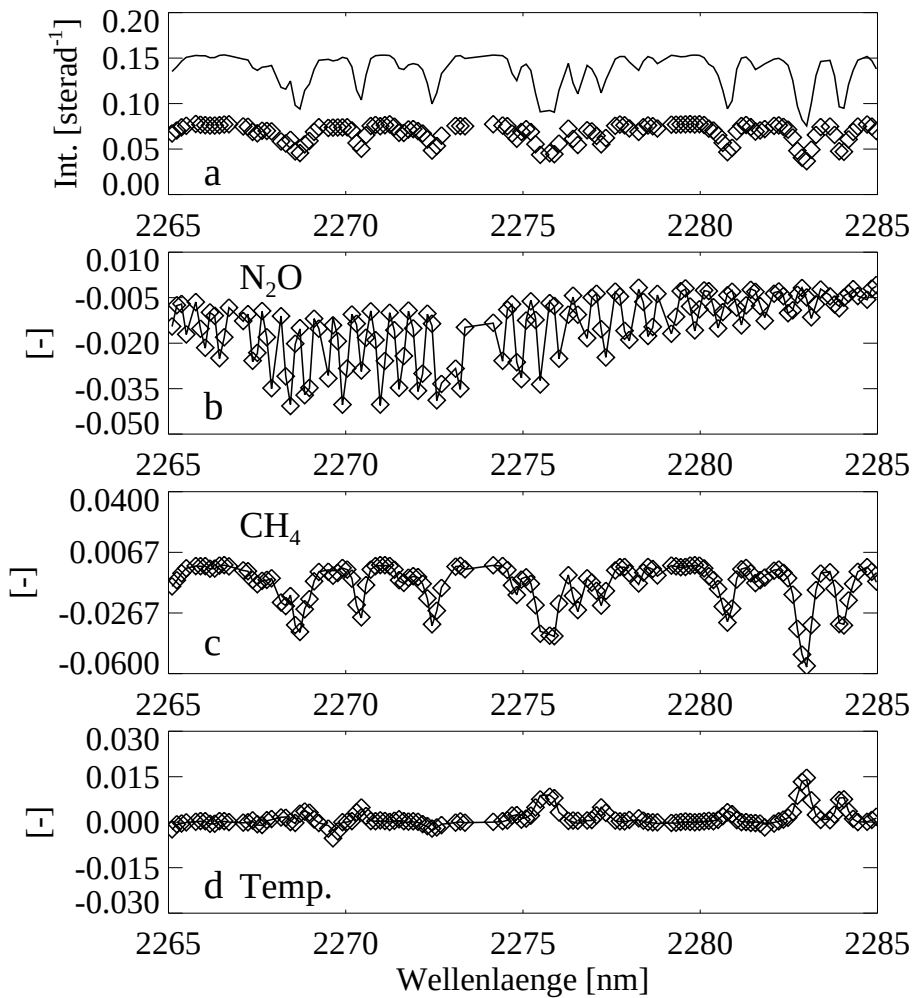


Abbildung 13.5: Analog Abbildung 13.3, jedoch für das N₂O-Fitfenster (ebenfalls für eine unverrauschte simulierte Messung). Die N₂O-Referenz entspricht hier jedoch dem gesamten in der Messung identifizierten N₂O-Signal, und nicht nur der N₂O-Differenz zwischen Mess- und Modell-Atmosphäre, wie beim CO-Beispiel in Abbildung 13.3. Dies wurde dadurch erreicht, dass hier die Spurengas-Referenz als $\partial \ln I^{mod} / \partial V|_{V=\bar{V}} \cdot \hat{V}$ definiert wurde. Von der Messung wurde dann entsprechend die Modellstrahlung für eine Atmosphäre ohne N₂O abgezogen. Diese Modellstrahlung wurde in linearer Näherung berechnet ($= \ln I^{mod}(\bar{V}) - \partial \ln I^{mod} / \partial V|_{V=\bar{V}} \cdot \bar{V}$). Durch diese Änderung der Darstellung wird das differentielle N₂O-Signal von etwa 1% auf 4% „erhöht“.

Kapitel 14

Statistische Fehler der Vertikalsäulen-Messungen

Verrauschte Intensitätsspektren führen zu fehlerhaft bestimmten Spurengas-Vertikalsäulen. Die Ungenauigkeit einer gemessenen Größe (hier der Vertikalsäulen) aufgrund von Rauschen bezeichnet man als statistischen Messfehler sowie im angelsächsischen als *precision* (hier: $1\text{-}\sigma$ Standard-Abweichung). In diesem Abschnitt sollen die statistischen Messfehler der Spurengas-Vertikalsäulen abgeschätzt werden, wie sie sich bei der *WFM-DOAS*-Auswertung der *SCIAMACHY* Kanal 7 und 8 Nadir-Messungen ergeben. Die Untersuchung beschränkt sich auf wolkenfreie Bedingungen. Im Folgenden wird eine Integrationszeit (Belichtungszeit) von einer Sekunde angenommen. Dies entspricht einer horizontalen Auflösung einer Einzelmessung von $30 \times 240 \text{ km}^2$ (Flugrichtung mal Scanrichtung) bei einem nominellen *line-of-sight* (LOS) Scanwinkelbereich von $\pm 30^\circ$ um die Nadir-Richtung.

Wie man den Abbildungen 3.2 und 3.3 entnehmen kann, gibt es in nahezu allen Kanälen von *SCIAMACHY* eine signifikante H_2O -Absorption, mit Ausnahme der UV-Kanäle 1 und 2. N_2O absorbiert nur in Kanal 8. CO_2 zeigt seine stärkste Absorption in Kanal 7, absorbiert aber auch signifikant in Kanal 6 (1000-1750 nm). CH_4 absorbiert stark in Kanal 8, aber ebenfalls in Kanal 6. Da sich in diesem Kapitel auf die Kanäle 7 und 8 beschränkt werden soll, können die nachfolgend abgeschätzten statistischen Fehler der H_2O -, CO_2 - und CH_4 -Vertikalsäulen-Messungen (zumindest theoretisch) noch durch die Hinzunahme weiterer Datenpunkte reduziert werden.

Die Standardabweichung der Intensität aufgrund des Messrauschens wurde mittels eines einfachen aber genauen Instrumentenmodells abgeschätzt. Hierbei wurden detaillierte Informationen der Detektorhersteller (EPITAXX Inc., NJ, USA und SRON, Utrecht, Niederlande) verwendet. Details können Anhang G entnommen werden. Es wurde angenommen, dass das Rauschen aus mehreren unkorrelierten Quellen resultiert, welche unabhängig voneinander einer Gauß-Statistik

folgen. Die wichtigsten Beiträge sind: Schrot-Rauschen durch die Konvertierung der atmosphärischen Photonen in die entsprechenden Signalelektronen (der statistische Messfehler der Intensität hängt daher von der Stärke der Intensität, genauer der absoluten Radianz, selbst ab), Johnson-Nyquist Rauschen, d.h. thermisches Rauschen am Diodenwiderstand, Dunkelstrom-Schrot-Rauschen (aufgrund thermisch erzeugter Ladungsträger, welche auch bei Abwesenheit externer Beleuchtung generiert werden), Schrot-Rauschen aufgrund thermischer Photonen der optischen Bank (also durch Planck-Emission des Instruments selbst), sowie elektronisches Ausleserauschen. Die InGaAs Detektoren von *SCIAMACHY* in Kanal 7 und 8 zeigen eine signifikante Pixel-zu-Pixel Variabilität bzgl. des Dunkelstroms und der Quanteneffizienz, welches erheblich zur Pixelabhängigkeit des Rauschens beiträgt. Individuelle Detektorpixel, welche von den Herstellern als unbrauchbar klassifiziert wurden, z.B. aufgrund zu hoher Dunkelströme, wurden ausmaskiert und in dieser Arbeit nicht verwendet. Sie werden als „tote Pixel“ (*dead pixel*) bezeichnet. Die Signal-zu-Rausch Verhältnisse in den Kanälen 7 und 8 sind ähnlich. Sie hängen stark von der atmosphärischen Radianz selbst ab. Mit Ausnahme hoher Radianzen, entsprechend einer hohen Albedo und einem niedrigen Sonnenzenitwinkel, sind sie in guter Näherung der Radianz selbst proportional. Der mittlere statistische Messfehler der Intensität (gemittelt über alle Pixel eines Kanals mit Ausnahme der toten Pixel) kann für eine Vielzahl von Szenarien den Tabellen 14.1 und 14.2 entnommen werden (letzte Spalte).

Um die statistischen Fehler der Vertikalsäulen-Messungen abzuschätzen, wurden für eine Vielzahl von unterschiedlichen Atmosphären, Sonnenzenitwinkeln und Albeden Kanal 7 und 8 Intensitätsspektren berechnet. Die Absolutwerte der statistischen Messfehler, also die Standardabweichung von $\hat{V}$ sowie der $\hat{b}_j$, sind die Quadratwurzeln der entsprechenden Diagonalelemente der Kovarianz-Matrix $\mathbf{C}_x$ (siehe Gleichung (13.3)) multipliziert mit den Modell-Vertikalsäulen $\bar{V}$ bzw. $\hat{b}_j$. Die Tabellen 14.1 und 14.2 fassen die Resultate dieser Berechnungen zusammen. Einem Fitfenster entspricht hier jeweils ein ganzer Kanal.

Zusätzlich zu den Spurengasen, welche in den Tabellen aufgelistet sind, ging - entsprechend dem *WFM-DOAS*-Ansatz - eine Temperatur-Gewichtsfunktion und ein Polynom zweiten Grades in die Kovarianz-Matrix $\mathbf{C}_x$ mit ein. Die ermittelten Standardabweichungen hängen jedoch nur schwach vom Grad des Polynoms ab. Wie erwartet, verringern sich die statistischen Schwankungen der gemessenen Vertikalsäulen, wenn der Polynomgrad reduziert wird. Berücksichtigt man weder das Polynom in der Matrix noch die Temperatur-Gewichtsfunktion und modifiziert Gleichung (13.1) so, dass die Strahlung selbst, und nicht der Logarithmus der Strahlung, modelliert wird (das Rauschen bezieht sich ja auf die Strahlung und nicht auf deren Logarithmus), so ändern sich die Schwankungen ebenfalls nur relativ wenig: sie bleiben praktisch ungeändert für CO, CH₄ und CO₂ und verringern sich um etwa 30% für N₂O (also z.B. 2,6% anstelle 2,0%) und 50% für H₂O.

Nummer	Atmos.	SZW [Grad]	Albedo [-]	CO ₂ [%]	H ₂ O [%]	Mittlerer Strahlungs- Fehler [%]
1 (S10)	USS	40	0,20	0,03	0,05	3,0
2 (S10a)	USSa	40	0,20	0,03	0,06	3,1
3 (S10b)	USSb	40	0,20	0,03	0,06	7,4
4 (S12)	USS	60	0,03	0,22	0,40	11,9
5 (S13)	USS	60	0,10	0,09	0,15	7,8
6 (S14)	USS	60	0,20	0,05	0,08	5,9
7 (S16)	USS	60	1,00	0,01	0,02	2,9
8 (S62)	USS	85	0,20	0,55	0,63	54,3
9 (S64)	USS	90	0,20	8,13	9,03	134,5

Tabelle 14.1: Statistische Fehler ($1-\sigma$ precisions) der Spurengas-Vertikalsäulen der SCIAMACHY Kanal 7 Nadir-Messungen (Spalte 5 und 6). USS bezeichnet die US Standard Atmosphäre (siehe Anhang E). Die Atmosphären USSa und USSb unterscheiden sich von der USS-Atmosphäre nur darin, dass das CO₂-Profil mit 1,1 skaliert wurde (USSa) und das H₂O-Profil mit 2,0 (USSb). Die vertikalen Säulen der USS-Atmosphäre sind: $7,1 \times 10^{21}$ bzw. $4,8 \times 10^{22}$ Moleküle/cm² für CO₂ bzw. H₂O. Die Angaben in Klammern in der ersten Spalte beziehen sich auf die in Anhang F verwendete Szenarienbezeichnung. Die letzte Spalte enthält den über alle Pixel gemittelten relativen statistischen Intensitätsfehler ($1-\sigma$), also die Standardabweichung der Intensität dividiert durch die mittlere Intensität, gemittelt über alle Pixel des Kanals - mit Ausnahme der toten Pixel.

Für die Kanal 7 Messungen sind die CO₂ Vertikalsäulen-Genauigkeiten besser als 0,6% wenn der Sonnenzenitwinkel kleiner ist als 90°. Die besten Werte liegen bei 0,03%. Selbst bei einer Minimum-Albedo von etwa 0,03, entsprechend einer wasser- oder schneebedeckten Erdoberfläche, ist die Genauigkeit noch 0,2%. Bei Sonnenzenitwinkeln größer als 90° nimmt das Signal stark ab und die statistischen Messfehler können 8% überschreiten. Die Fehler der Kanal 7 H₂O Messungen sind etwa einen Faktor zwei größer als die von CO₂. Die Szenarienabhängigkeit ist jedoch bei beiden Gasen ähnlich. Bei konstanter Albedo nehmen die Vertikalsäulen-Messfehler in etwa invers proportional mit dem Kosinus des Sonnenzenitwinkels zu. Bei konstantem Sonnenzenitwinkel nehmen die Fehler etwa proportional der Albedo ab. Diese Werte beziehen sich auf Retrieval, bei denen der gesamte Kanal 7 zur Auswertung herangezogen wurde. Wenn man das Retrieval auf ein kleineres Fitfenster beschränkt, so nehmen die Fehler natürlich zu. Beschränkt man sich auf den Bereich 2025-2040 nm, so verdreifachen sich die Fehler. Dies entspricht in etwa der erwarteten Zunahme der Fehler umgekehrt proportional zur Wurzel der im Fitfenster liegenden Detektorpixel.

Die Kanal 8 Resultate lauten folgendermaßen: Die statistischen Fehler der CH₄

Nummer	Atmos.	SZW [Grad]	Albedo [-]	CO [%]	CH ₄ [%]	H ₂ O [%]	N ₂ O [%]	Mittlerer Strahlungs- Fehler [%]
1 (S08)	TRO	25	0,20	2,7	0,1	0,2	1,9	1,9
2 (S19)	USSc	40	0,20	5,1	0,1	0,4	2,0	0,6
3 (S10)	USS	40	0,20	2,6	0,1	0,4	2,0	0,6
4 (S18)	USSd	40	0,20	2,1	0,1	0,4	2,0	0,6
5 (S01)	MLS	50	0,20	3,0	0,1	0,3	3,3	1,8
7 (S12)	USS	60	0,03	16,8	0,8	2,7	12,3	5,5
8 (S13)	USS	60	0,10	6,0	0,3	1,0	4,5	2,1
9 (S14)	USS	60	0,20	3,2	0,1	0,5	2,4	1,1
10 (S15)	USS	60	0,30	2,2	0,1	0,3	1,7	0,8
11 (S16)	USS	60	1,00	0,7	0,1	0,1	0,6	0,3
12 (S17)	USS	80	0,20	5,5	0,4	1,3	3,9	8,2
13 (S03)	SAS	80	0,20	5,7	0,4	1,2	4,3	11,8
14 (S62)	USS	85	0,20	8,5	0,7	2,5	5,8	24,2
15 (S64)	USS	90	0,20	60,5	6,2	25,0	34,8	204,0

Tabelle 14.2: Statistische Messfehler der Spurengas-Vertikalsäulen ($1-\sigma$) der SCI-AMACHY Kanal 8 Nadir-Messungen (Spalte 5-8). USS bezeichnet die US Standard Atmosphäre (siehe Anhang E für die Bedeutung der Bezeichnung der anderen Atmosphären). USSc bzw. USSd unterscheiden sich bzgl. der USS-Atmosphäre nur darin, dass hier die CO-Profile mit 0,5 (USSc) bzw. 1,3 (USSd) skaliert wurden. Die Vertikalsäulen der USS-Atmosphäre in Dobson Einheiten ($= 2,7 \times 10^{16}$ Moleküle/cm²) sind: CO: 89, CH₄: 1322, H₂O: $1,8 \times 10^6$, N₂O: 246. Die Angaben in Klammern in der ersten Spalte beziehen sich auf die in Anhang F verwendete Szenarienbezeichnung. Die letzte Spalte enthält den über alle Detektor-Pixel gemittelten relativen statistischen Intensitätsfehler ($1-\sigma$).

Gesamtsäulen sind typischerweise kleiner als 0,5%, außer bei Sonnenzenitwinkeln größer als 85°. Bei Sonnenzenitwinkeln um die 90° kann der Fehler 6% erreichen. Die H₂O-Fehler sind einen Faktor 4-5 größer als die CH₄-Fehler. In den meisten Fällen sind die H₂O-Fehler aber kleiner als 2%.

Beim CO, welches in der Atmosphäre eine hohe Variabilität bzgl. der Konzentration und somit der Vertikalsäule zeigt, hängt der statistische Messfehler stark von der CO-Menge, der Albedo und dem Sonnenzenitwinkel ab. Die Fehler variieren zwischen 2% und 17%, wenn man sich auf Sonnenzenitwinkel kleiner als 85° beschränkt. Abbildung 14.1 zeigt den spektralen Fingerabdruck von CO im Vergleich zum statistischen Messfehler.

Bei 2360 nm entsprechen Albeden kleiner als 0,1 wasser- oder schneebedeckten Erdoberflächen. Minimumwerte liegen bei 0,03-0,04. Die Ozeanalbedo hängt jedoch von der Oberflächenrauigkeit und damit von der Windgeschwindigkeit

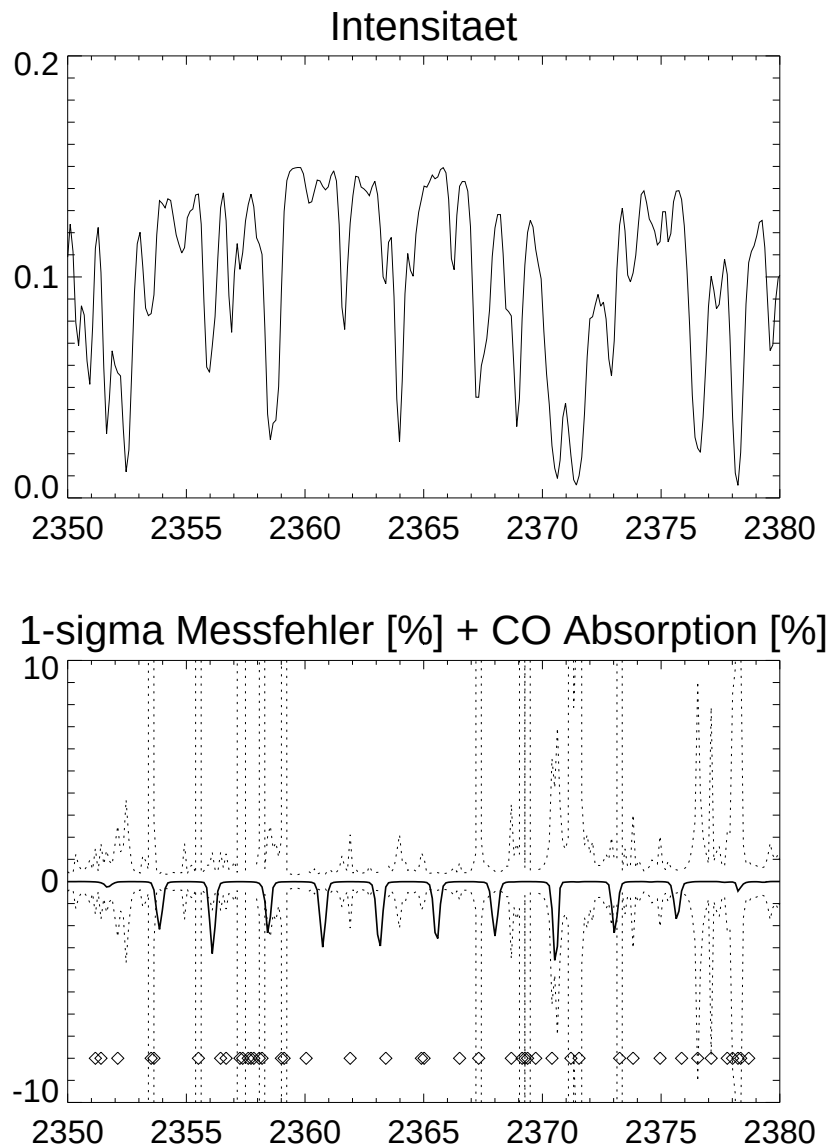


Abbildung 14.1: Intensität (oben) entsprechend Szenario Nummer 3 der Tabelle 14.2 und CO-Gewichtsfunktion (unten, durchgezogene Linie), hier dargestellt als prozentuale Änderung der Intensität bei einer 100%igen CO-Profil Zunahme. Gepunktete Linie: prozentualer statistischer Messfehler der Intensität ($1-\sigma$). Ausreißer zeigen Pixel an, welche einen hohen Dunkelstrom und damit verbunden großes Rauschen zeigen. Die unbrauchbaren („dead“) Pixel sind durch Karos markiert. Der mittlere Messfehler - der über alle Pixel von Kanal 8 (mit Ausnahme der „dead“ Pixel) gemittelte statistische Messfehler - ist hier 0,6%.

ab, wie auch vom Sonnenzenitwinkel. Bei einer Windgeschwindigkeit von 10 m/s nimmt die Ozeanalbedo von 0,15 auf 0,32 zu, wenn der Sonnenzenitwinkel von 60° auf 85° zunimmt (siehe Abschnitt 4.2.5). Die Zunahme der Ozeanalbedo mit zunehmendem Sonnenzenitwinkel kompensiert hier also - zumindest teilweise - die sonst zu erwartende Zunahme des Messfehlers mit zunehmendem Sonnenzenitwinkel. Wie man sehen kann, hängen die Messfehler nahezu invers proportional von der Albedo ab. Dies gilt für alle drei Spurengase. Die relative Genauigkeit der CO-Messung nimmt proportional mit zunehmender Vertikalsäule zu. Die Szenarien-Abhängigkeit der N₂O-Vertikalsäulenfehler ist ähnlich wie beim CO.

Die eben diskutierten statistischen Messfehler beziehen sich auf Auswertungen des gesamten Kanal 8. Aus verschiedenen Gründen, z.B. um die Auswertung zu beschleunigen oder um Interferenzen mit anderen atmosphärischen Parametern zu vermeiden, kann es attraktiv oder sogar notwendig sein, das Retrieval auf kleinere Fitfenster zu beschränken. Die CO- und N₂O-Fehler verhalten sich hierbei in etwa - wie erwartet - invers proportional zur Wurzel der Anzahl der im Fitfenster liegenden moderaten bis starken Absorptionslinien.

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten statistischen Messfehler der Spurengas-Vertikalsäulen der *SCIAMACHY* Kanal 8 Messungen sind in guter Übereinstimmung mit publizierten Werten einer unabhängigen Studie (*Schrijver et al. 1998* [116]).

Die hier präsentierten Fehlerabschätzungen zeigen, dass *SCIAMACHY* einen wichtigen Beitrag bzgl. der Bestimmung der globalen Verteilung und der Variabilität zentraler atmosphärischer Spurengase liefern kann.

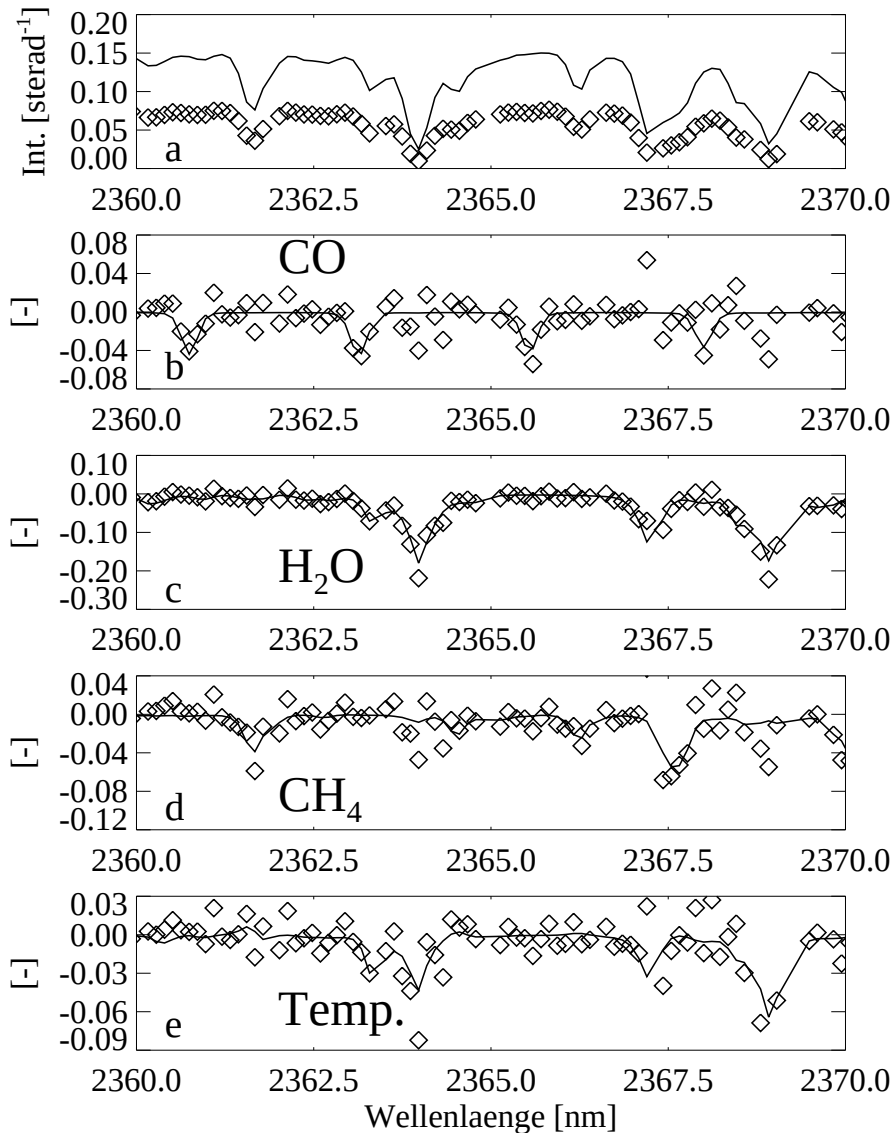


Abbildung 14.2: Diese Abbildung zeigt der Abbildung 13.3 analoge Resultate, allerdings für eine simulierte Messung, bei der das Messrauschen mit berücksichtigt wurde. Der über alle Pixel, mit Ausnahme der „dead“ Pixel, gemittelte statistische Messfehler liegt hier bei 1,5% ($1-\sigma$). Ein weiterer Unterschied im Vergleich zur Abbildung 13.3 liegt darin, dass hier der CO-Referenz das gesamte CO-Signal in der Messung entspricht (siehe Bildunterschrift Abbildung 13.5). Mittels dieser Darstellung kann das etwa 4% starke CO-Signal (vorher etwa 1%) relativ klar auch im verrauschten Spektrum visuell identifiziert werden.

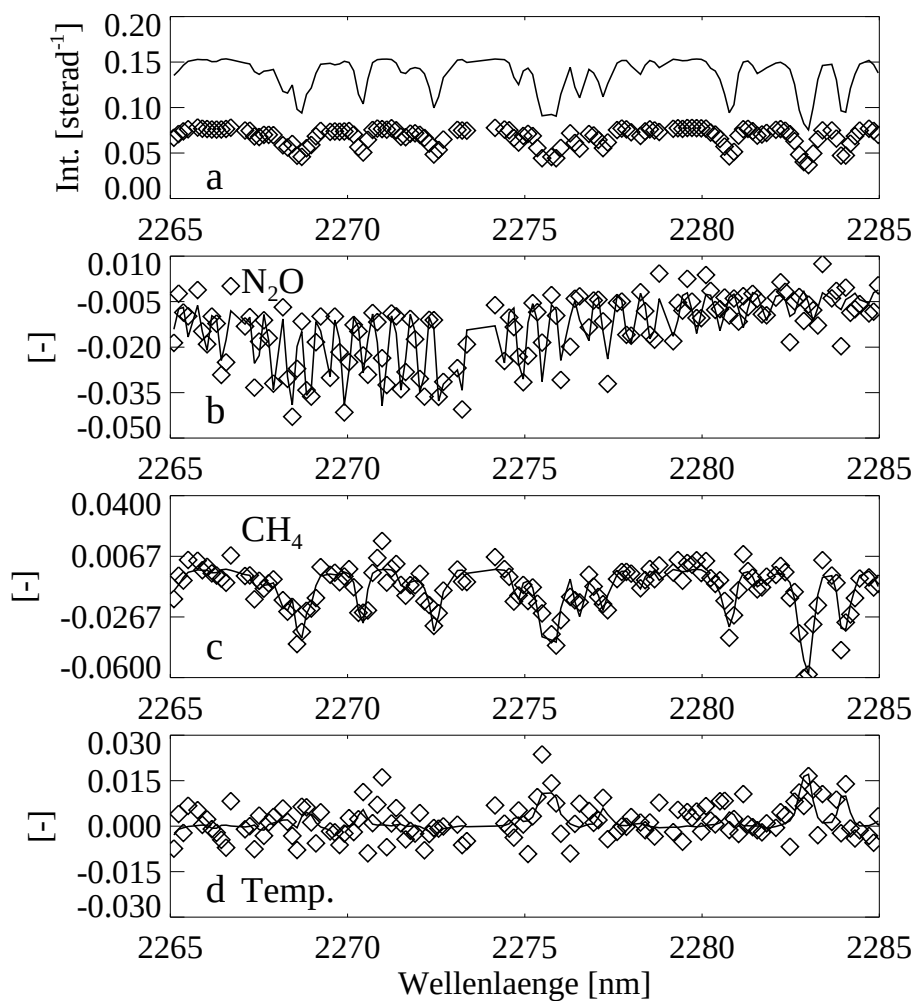


Abbildung 14.3: Analog Abbildung 13.5, jedoch für ein verrauschtes simuliertes Messspektrum.

Kapitel 15

Untersuchung zur Nutzung von *SCIAMACHY* zur Messung regionaler Treibhausgas-Emissionen

Die wichtigsten Treibhausgase sind die Spurengase H_2O , CO_2 , CH_4 , N_2O und die Fluorchlorkohlenwasserstoffe (*FCKW*), wie bereits in Abschnitt 1.1.3 erläutert wurde. Weiterhin spielen die Wolken, die Aerosole und auch die Bodenreflektionseigenschaften eine wichtige Rolle für das Klima auf der Erde und dessen globale Veränderung (*IPCC* 1995 [61]).

Wie in den vorangehenden Abschnitten gezeigt, können die Vertikalsäulen der Spurengase CO_2 , CH_4 und N_2O mittels der *SCIAMACHY* Nadir-Messungen global mit guter Genauigkeit bestimmt werden. Diese Treibhausgase sind alle im Anhang A des Protokolls der *Third Conference of Parties to the UN Framework Convention on Climate Change* aufgelistet. Diese Klima-Konferenz fand im Dezember 1997 in Japan statt. Das Protokoll ist bekannt geworden als das Kyoto-Protokoll¹. Im Kyoto-Protokoll wird jedem Land eine gewisse Obergrenze an Treibhausgas-Emissionen zugebilligt.

Innerhalb der EU, welche sich selbst im Mittel zu einer 8%igen Treibhausgas-Reduktion bzgl. des Referenzjahres 1990 verpflichtet hat, werden die Emissions-trends auf regionaler bzw. nationaler Ebene recht unterschiedlich sein. So werden voraussichtlich Frankreich und Finnland keine Reduktionen vornehmen, wohingegen Deutschland eine 21%ige Reduktion plant und Portugal und Griechenland ihre Emissionen noch um etwa 25% steigern werden (alles relativ zu 1990). Diese Zahlen basieren auf einer Entscheidung der EU-Umweltminister vom 16.-17. Juni 1998.²

¹<http://www.unfccc.de/resource/docs/convkp/kpeng.pdf>

²Diese Informationen wurden mir freundlicherweise von Herrn Dr. H. Meyrahn, Rheinbraun Aktiengesellschaft, Köln, zur Verfügung gestellt.

Der Ursprung der beobachteten CO₂-Zunahme beruht im Wesentlichen auf der Verbrennung fossiler Brennstoffe (Erdöl, Erdgas und Kohle) sowie auf der Zementproduktion. Im Vergleich dazu sind die Ursachen der beobachteten Anstiege von CH₄ und N₂O weniger gut bekannt (*IPCC 1995* [61]). Die CH₄-Zunahme verminderte sich Anfang der 90er Jahre bis zu einem scheinbaren Stillstand, nimmt aber seit etwa 1993 wieder zu. Die Ursachen dieser Beobachtungen sind derzeit Gegenstand der wissenschaftlichen Diskussion (*Rudolph 1994* [114], *IPCC 1995* [61], *Worthy et al. 1998* [144]).

Aus den dargelegten Gründen ergibt sich die Notwendigkeit die anthropogenen Treibhausgas-Emissionen von Kontinenten und einzelnen Ländern als Funktion der Zeit zu messen, um festzustellen, ob die Ziele des Kyoto-Protokolls eingehalten werden, und um zu untersuchen, welche Prozesse für mögliche atmosphärische Konzentrationsänderungen der Treibhausgase im Einzelnen verantwortlich sind. In diesem Rahmen ist es wichtig zu untersuchen, ob hierzu die globale Messungen dieser Treibhausgase mittels *SCIAMACHY* oder ähnlichen Instrumenten genutzt werden können.

Aus den Tabellen 14.1 und 14.2 kann man folgern, dass die Nachweisgrenzen (*detection limits*) für Vertikalsäulen-Differenzen oder -Änderungen für einzelne *SCIAMACHY* Nadir-Messungen der Treibhausgase CO₂, CH₄ und N₂O bei etwa 0,5%, 1% sowie 10% liegen. Dies entspricht bei einer U.S. Standard Atmosphäre 4×10^{19} Moleküle/cm² CO₂, 4×10^{17} Moleküle/cm² CH₄ und 7×10^{17} Moleküle/cm² N₂O.

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, ob regionale Treibhausgas-Emissionen mittels der *SCIAMACHY* Nadir-Messungen bestimmt werden können. Die Extraktion dieser Informationen aus den realen *SCIAMACHY*-Messungen wird jedoch eine sehr komplexe Aufgabe sein, bei der die Dynamik und Chemie der Erdatmosphäre, die Quellen-Verteilung und die zeitliche und räumliche Abtastung der Erdoberfläche durch *SCIAMACHY* berücksichtigt werden müssen. In dieser Arbeit wird eine idealisierte Situation bzgl. der meteorologischen Bedingungen, der Verteilung der Emissionsquellen und der Oberflächenabtastung angenommen. Die Genauigkeit der Emissionsflussmessungen soll hier einfach dadurch abgeschätzt werden, dass Vertikalsäulen-Unterschiede gemessen werden, und zwar bzgl. der Lee- und der Luv-Seite einer gegebenen Region. Bei der Umrechnung in die Flüsse muss dann noch die Windgeschwindigkeit und die horizontale Dimension berücksichtigt werden. Bei der Passage einer gegebenen Region akkumulieren Luftpakete in der Grenzschicht die chemisch relativ inerten Treibhausgase, welche von den hier homogen verteilt angenommenen Quellen emittiert werden. Bei einer typischen horizontalen Dimension von 500 km und Windgeschwindigkeiten zwischen 1 und 10 m/s ergeben sich hier Akkumulationszeiten zwischen $0,5 \times 10^5$ und 5×10^5 Sekunden (0,6-6 Tage).

Die geschätzten energiebezogenen CO₂-Emissionen von Deutschland, Großbritannien und Japan sind 1030, 600 und 1060 Mt/Jahr (Mt = Megatonnen) (siehe

Enquete Kommission 1992 [35] und dortige Referenzen). Dies entspricht einem Emissionsfluss von etwa 10^{14} Moleküle/cm²/s (die Flächen der Länder sind: 350, 250 und 370×10^3 km²) oder einer Zunahme der Vertikalsäule von $0,5\text{--}5 \times 10^{19}$ Moleküle/cm² für die oben angegebenen Akkumulationszeiten. Dies entspricht einer relativen Zunahme von 0,07–0,7% bei einer U.S. Standard Atmosphäre. Unter der Annahme, dass die Akkumulation zu einer konstanten Erhöhung des Volumenmischungsverhältnisses (VMR) innerhalb einer 1 km hohen Grenzschicht führt, entspricht dies einer VMR-Zunahme von 2–20 ppm (20 ppm - entsprechend einer Vertikalsäulenzunahme von 0,7% - entspricht also in etwa der Nachweisgrenze für eine Änderung der CO₂-Konzentration in der Grenzschicht). Ein Vergleich mit der CO₂-Nachweisgrenze von 0,5% oder 4×10^{19} Moleküle/cm² zeigt, dass für die hier angenommenen Bedingungen die Zunahme der Vertikalsäule bzgl. horizontaler Wege von etwa 500 km, je nach Windgeschwindigkeit, meist unter der Nachweisgrenze einer Einzelmessung liegt.

Dies kann jedoch durch Mittelung mehrerer Einzelmessungen verbessert werden. Hier soll angenommen werden, dass die Nachweisgrenze proportional mit der Wurzel aus der Anzahl der addierten bzw. geeignet kombinierten Messungen verbessert werden kann. Streng genommen erfordert dies, dass identische (verauschte) Messungen entsprechend oft wiederholt werden können. Dies entspricht zwar der hier angenommenen *steady-state* Situation, mag aber für die realen *SCIAMACHY*-Messungen nicht gerechtfertigt erscheinen, z.B. aufgrund der Variabilität der lokalen Emissions-Quellstärken sowie der Variabilität der Atmosphäre im Allgemeinen (trotz der geringen Variabilität der hier untersuchten Gase CO₂, CH₄ und N₂O). Daher soll an dieser Stelle kurz darauf eingegangen werden, wie diese Mittelung bei der Verwendung echter Daten realisiert werden könnte. Eine detaillierte Diskussion über den besten Weg die realen Daten zu verwenden liegt jedoch außerhalb des Rahmens dieser Arbeit und würde auch eine Analyse der realen Daten mit einschließen müssen (siehe hierzu *Bousquet et al.* 1999 [9] [10] bzgl. der Bestimmung von CO₂-Emissionen aus CO₂-VMR-Messungen und *Houweling et al.* 1999 [58] bzgl. der Bestimmung von CH₄-Emissionen aus CH₄-VMR-Messungen). Um für einen gegebenen Zeitraum und eine gegebene Region den mittleren Emissionsfluss und dessen Trend zu bestimmen, könnte die Erdoberfläche in Regionen zu 500×500 km² eingeteilt werden. Für jede Region kann dann eine mittlere CO₂-Säule bestimmt werden und ev. auch der lineare Trend der CO₂-Säule, indem man eine Gerade durch eine Zeitreihe von CO₂-Säulen Einzelmessungen legt. Hierbei sollten *SCIAMACHY*-Messungen mehrerer Jahre verwendet werden. Dies kann Vorkorrekturen erfordern, z.B. um jahreszeitliche Effekte herauszufiltern. Insgesamt ist zu beachten, dass bei der Mittelung über große Zeiträume nicht zu viele Informationen über die regionalen Emissionsflüsse verloren gehen. Die gewünschten regional gemittelten Emissionsflüsse und ihr Trend (für die untersuchte Zeitperiode; für jede Region) könnten dann bestimmt werden, indem man das folgende (hier sehr idealisiert dargestellte) Problem löst: Gegeben sei ein 3-D Transport-Chemie-Modell der Atmosphäre (die Dynamik

kann z.B. analysierten meteorologischen Feldern entnommen werden) mit einstellbarer regionaler (Emissions-) Quellstärke. Welche mittlere Quellstärken und deren Trend (zwei Zahlen je Region) ergeben die beste Übereinstimmung mit den gemessenen mittleren Vertikalsäulen und deren Trend (zwei Zahlen und deren Fehler je Region)?³

Monatliche Mittelwerte mit einer horizontalen Auflösung von $500 \times 500 \text{ km}^2$ können aus maximal etwa 500 individuellen *SCIAMACHY*-Messungen gebildet werden.⁴ Unter der Annahme, dass etwa 50% dieser Messungen zu stark wolkenkontaminiert sind um noch sinnvoll genutzt werden zu können, verbleiben 250 brauchbare Messungen pro Monat. Die Mittelung von 250 Vertikalsäulen oder Vertikalsäulendifferenzen verbessert die Nachweisgrenze im Vergleich zur Einzelmessung um etwa einen Faktor 16, entsprechend $0,25 \times 10^{19} \text{ Moleküle/cm}^2$. Unter diesen Bedingungen ist das CO_2 -Emissionssignal etwa einen Faktor 2-20 größer als die Nachweisgrenze, entsprechend einem Messfehler des CO_2 -Emissionsflusses zwischen 5% (bei einer Windgeschwindigkeit von 1 m/s) und 50% (10 m/s). Bezüglich der nominellen Lebensdauer von *SCIAMACHY* von 5 Jahren, kann dieser Fehler theoretisch noch um bis zu einen Faktor 7 ($\approx \sqrt{12 \times 5}$) reduziert werden. Diese reduziert den Messfehler des regionalen CO_2 -Emissionsflusses bzgl. einer Auflösung von $500 \times 500 \text{ km}^2$ auf etwa 1-7% bei der Nutzung von 5 Jahren *SCIAMACHY*-Messungen. Auf Grund der hier gemachten idealisierten Annahmen können diese Werte jedoch nur als eine untere Fehlergrenze interpretiert werden.

Die geschätzten Methan-Emissionen von Deutschland und Großbritannien durch Tierhaltung (Methan entsteht hier durch Fermentationsprozesse im Darm von Wiederkäuern) werden mit 1,2 und 9 Mt/Jahr angegeben (siehe *Enquete Kommission* 1992 [35] und dortige Referenzen). Die entsprechende Zunahme der Vertikalsäule - abgeschätzt analog wie beim CO_2 - ist $1\text{-}10 \times 10^{16} \text{ Moleküle/cm}^2$ oder 0,07-0,7%. Dies entspricht einer VMR-Zunahme von 10-100 ppb in einer 1 km hohen Grenzschicht (100 ppb entspricht also in etwa der Nachweisgrenze für eine CH_4 -Konzentrationsänderung in der Grenzschicht). Die Bildung von $500 \times 500 \text{ km}^2$ Monatsmittelwerten führt auf einen Messfehler des CH_4 -Emissionsflusses zwischen 10% (bei einer Windgeschwindigkeit von 1 m/s) und 100% (10 m/s). Die

³Hierbei muss man sicherlich weitere Unbekannte hinzunehmen, z.B. zur Berücksichtigung des chemischen CH_4 -Abbaus durch OH bei der Bestimmung der CH_4 -Emission. Auf der anderen Seite können große Gebiete der Ozeane oder Landflächen zusammengefasst werden, was die Anzahl der Unbekannten drastisch reduziert.

⁴Dies gilt für mittlere und höhere Breiten. Außerdem erfordert dies, dass in den betrachteten Regionen bzw. dem betrachteten Monat, keine Nadir-Messungen aufgrund von Limb-Messungen "verloren" gehen. Derzeit geplant sind jedoch nahezu ausschließlich abwechselnde Limb-Nadir-Messungen, wodurch sich die maximal mögliche Anzahl der Nadir-Messungen in etwa halbiert. Die angegebenen Emissionsflussfehler müssen für diese (realistischeren) Bedingungen mit $\sqrt{2}$ multipliziert werden. Alternativ können die angegebenen Fehler auch auf $750 \times 750 \text{ km}^2$ Regionen bezogen werden.

Nutzung von 5 Jahren *SCIAMACHY*-Messungen kann diesen Fehler theoretisch auf 2-14% reduzieren.

Die Nachweisgrenze einer N_2O -Einzelmessung liegt bei etwa 7×10^{17} Moleküle/ cm^2 entsprechend einer VMR-Zunahme von 290 ppb in einer 1 km hohen Grenzschicht. Die troposphärische Hintergrundkonzentration liegt bei relativ genau 311 ppb (bezogen auf das Jahr 1997) und steigt jährlich um etwa 0,2% (*Nakazawa et al. 1997* [93]). N_2O hat eine lange troposphärische Lebensdauer und ist daher gut gemischt. Die räumliche und zeitliche Variabilität ist im Allgemeinen kleiner als ein paar ppb (siehe z.B. *Nakazawa et al. 1997* [93]). Bei $500 \times 500 \text{ km}^2$ Monatsmittelwerten entspricht die Nachweisgrenze einer VMR-Erhöhung von 18 ppb. Diese Genauigkeit scheint nicht auszureichend zu sein, um regionale N_2O -Emissionen mit akzeptabler Genauigkeit zu bestimmen.

Die mögliche Nutzung der *SCIAMACHY*-Messungen zur Bestimmung regionaler Treibhausgas-Emissionen wurde unter idealisierten Annahmen untersucht. Die Resultate zeigen, dass Messungen mit akzeptabler Genauigkeit für CO_2 und CH_4 ev. möglich sein können. Die Auswertung der realen *SCIAMACHY*-Daten wird voraussichtlich den Einsatz drei-dimensionaler Transport- und Chemiemodelle der Atmosphäre erfordern, kombiniert mit einer zwei-dimensionalen Verteilung der Emissionsquellen (siehe *Bousquet et al. 1999* [9] [10] und *Houweling et al. 1999* [58]). Die hier abgeschätzten Fehler müssen als untere Fehlergrenze interpretiert werden. Genauere Aussagen erfordern eine Analyse der realen *SCIAMACHY*-Messungen.

Kapitel 16

Wasserdampf-Retrieval im Spektralbereich um 700 nm

In diesem Kapitel soll abschließend kurz ein alternativer Algorithmus zur Ableitung vertikaler Säulen von Linienabsorbern vorgestellt werden, welcher bereits erfolgreich zur Auswertung der *GOME*-Daten eingesetzt wurde. Die hier präsentierten Resultate wurden von Dr. Stefan Noël erarbeitet. Details können *Noël et al. 1999* [95] entnommen werden. Hierbei wurde das im zweiten Teil dieser Arbeit vorgestellte Modell *SCIATRAN* im *c-k* Modus verwendet. Ziel der hier vorgestellten Untersuchung war die Ableitung von Wasserdampf-Vertikalsäulen aus *GOME*-Messungen im Spektralbereich um 700 nm. Dies ist somit die erste Anwendung des in dieser Arbeit vorgestellten *c-k* Strahlungstransportschemas zur Ableitung von Atmosphärenparametern aus realen Messdaten.

Der verwendete Algorithmus kann als eine weitere Modifikation des *DOAS*-Algorithmus betrachtet werden, bei dem explizit berücksichtigt wird, dass die „schrägen optischen Dicken“ (*SOD*), hier τ genannt, nicht eine lineare Funktion der vertikalen Säule *VCD* sein müssen. Dies ist ja für Linienabsorber aufgrund der spektralen Mittelung - aber auch aufgrund der Mittelung über „alle Wege“ - im Allgemeinen nicht der Fall, wie bereits im Abschnitt 5.2.1 erläutert wurde.

Dieser Algorithmus basiert auf der folgenden Gleichung:

$$\begin{aligned} \ln \left(\frac{R(\lambda)}{I_0(\lambda)} \right) &\approx P(\lambda) - A(\tau_{O_2}(\lambda) + \tau_{H_2O}(\lambda)) \\ &= P(\lambda) - A \left(\tau_{O_2}(\lambda) + c(\lambda)VCD^{b(\lambda)} \right) \end{aligned} \quad (16.1)$$

Die freien Fit-Parameter in dieser Gleichung sind die Koeffizienten des Polynoms P , sowie die Parameter A und VCD . Hierbei ist VCD die gesuchte H_2O -Vertikalsäule. $R(\lambda)$ bezeichnet die gemessene Erdradianz und $I_0(\lambda)$ die gemessene Sonnenirradianz. Unter diesen beiden Spektren sollen im Folgenden konkret die von *GOME* gemessenen verstanden werden. $P(\lambda)$ ist ein Polynom niedriger Ord-

nung bzgl. der Wellenlänge. $\tau_{H_2O}(\lambda)$ ist die modellierte schräge optische Dicke von H_2O und $\tau_{O_2}(\lambda)$ die von O_2 (siehe auch Abbildung 16.1), welche folgendermaßen berechnet wird:

$$\tau_{O_2} := -\ln \left(\frac{R^{-H_2O}(\lambda)}{I_0(\lambda)} \right). \quad (16.2)$$

R^{-H_2O} ist hier die simulierte Strahlung für eine Atmosphäre mit O_2 , aber ohne H_2O . Die wellenlängenabhängigen Parameter c und b beschreiben, wie die schräge optische Dicke des H_2O von der H_2O -Vertikalsäule abhängt. Sie werden über Modellrechnungen vorbestimmt (tabelliert). Hierbei wird explizit die Strahlung als Funktion der vertikalen Säule berechnet und die Parameter c und b durch Anpassung an diese Resultate bestimmt. In Fall schwacher Absorption ist b effektiv 1,0, entsprechend einer linearen Abhängigkeit des Logarithmus der Strahlung von der Vertikalsäule („Beer-Lambertsches Gesetz“). Das hierfür verwendete Strahlungstransportmodell ist *SCIATRAN* im *c-k* Modus. Die Parameter c und b werden als Funktion des Sonnenzenitwinkels für eine bestimmte Anzahl von Modellatmosphären vorberechnet. Dieser Algorithmus kommt ohne *on-line* Strahlungstransportsimulationen aus, da er ausschließlich auf Tabellen basiert.

Der noch nicht beschriebene Fitparameter A kann als O_2 Luftmassen-Korrekturfaktor interpretiert werden. Er korrigiert in erster Näherung H_2O -Vertikalsäulen-Fehler, welche dadurch entstehen können, dass die Modellatmosphäre zu stark von der wahren Atmosphäre zum Zeitpunkt der Messung abweicht. Dies betrifft z.B. Unterschiede durch Aerosole, Druck- und Temperaturprofile sowie durch Wolken und Bodenreflektion. Das Fitfenster wurde so gewählt, dass die O_2 - und H_2O -Absorptionsbanden zwar spektral relativ gut getrennt sind, aber dennoch so eng beieinander liegen, dass ähnliche Lichtwege bzw. Airmassfaktoren für beide Gase erwartet werden dürfen. Die O_2 -Absorptionstiefe in den Modellspektren sollte bei zu vernachlässigendem Unterschieden zwischen Modell- und Messszenario identisch mit der gemessenen Absorptionstiefe sein. Parameter A wäre dann gerade 1. Ist aber zum Beispiel ein Teil des Bodenpixels mit Wolken bedeckt, so hat das vom Satelliten detektierte Licht weniger O_2 „gesehen“. Somit ist die (differentielle) O_2 -Absorption in der Messung geringer als im wolkenfreien Fall. Die Anpassung der Modell- O_2 -Absorption τ_{O_2} an die Messung würde in diesem Fall also einen A -Wert < 1 liefern. Ohne den Fitparameter A würde in diesem Fall die Wasserdampf-Säule deutlich unterschätzt werden, da dann ja auch die H_2O -Absorption in der Messung niedriger wäre als im wolkenfreien Fall, und zwar auch dann, wenn die Wassersäule in beiden Atmosphären identisch wäre. Durch die Korrektur wird die Wasserdampfsäule jedoch um den Faktor $1/A$ vergrößert, die sonst vorliegende starke Unterschätzung also kompensiert.

Der hier beschriebene Algorithmus wurde intensiv mit simulierten Messungen getestet. Weiterhin wurden die aus den *GOME*-Messungen abgeleiteten Wasserdampf-Vertikalsäulen mit den unabhängigen Messungen des amerikanischen

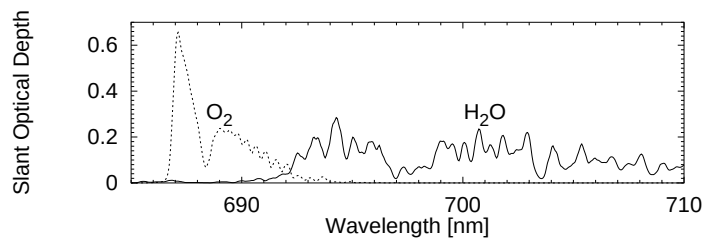


Abbildung 16.1: Schräge optische Dicke („Slant Optical Depth“) SOD von H_2O (durchgezogene Linie) und O_2 (gestrichelte Linie) für eine tropische Atmosphäre bei einem Sonnenzenitwinkel von 40° , gefaltet auf die spektrale Auflösung des GOME-Instruments (Abbildung: S. Noël, IFE / IUP).

Mikrowellensensors SSM/I (Special Sensor Microwave / Imager) verglichen. Dieser Vergleich wurde jedoch zunächst auf nahezu wolkenfreie GOME-Pixel beschränkt (ICFA Wolkenbedeckung $< 10\%$). Ebenso wurden nur Messungen über den Ozeanen betrachtet, da der SSM/I Auswerte-Algorithmus nur hierfür ausgelegt ist.

Insgesamt kann gesagt werden, dass das Modell gut an die Messdaten angepasst werden kann, die Residuen relativ klein sind (siehe Abbildung 16.2) und gute Übereinstimmung mit den SSM/I Wasserdampf-Messungen gefunden wurde (siehe Abbildung 16.3). Die relativ große Streuung der GOME-Wasserdampfsäulen um die SSM/I-Wasserdampfsäulen kann vermutlich durch die räumliche und zeitliche Variabilität des H_2O in Verbindung mit unterschiedlichen Messgeometrien und Messzeitpunkten erklärt werden. Vergleiche der SSM/I-Daten mit Radiosonden-Messungen von Wasserdampfsäulen zeigen aus ähnlichen Gründen eine ähnliche Streuung.

Zusammenfassend kann daher gesagt werden, dass das im zweiten Teil dieser Arbeit vorgestellte $c-k$ Schema und die entsprechende Datenbank erfolgreich für die Auswertung realer Messdaten eingesetzt werden konnte.

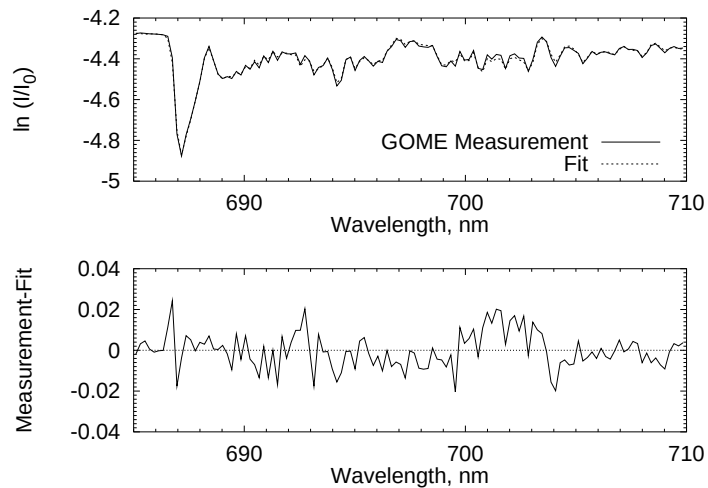


Abbildung 16.2: Beispiel für die Wasserdampf-Auswertung der GOME-Messungen in den Tropen (8°S , 80°E) für einen Sonnenzenitwinkel von $38,9^{\circ}$. Oben: Logarithmus des Verhältnisses von Erdradianz zu Sonnenirradianz, gemessen von GOME, und das entsprechende Fit-Resultat. Unten: Residuum oder Fitrest, also GOME-Messung minus Fit. (Abbildung: S. Noël, IFE / IUP)

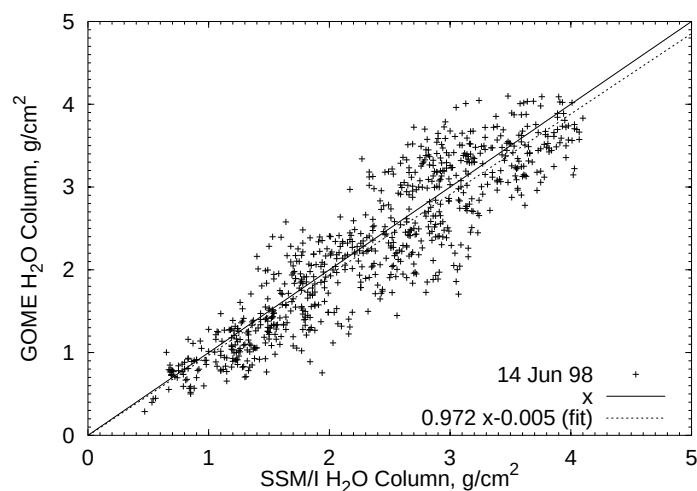


Abbildung 16.3: Korrelation der Wasserdampf-Vertikalsäulen von GOME und SSM/I. Die gepunktete Linie zeigt eine Gerade, welche an die Daten angefitet wurde. (Abbildung: S. Noël, IFE / IUP)

Teil IV

Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Die Auswertung der spektralen Radianzmessungen der Satellitenspektrometer *SCIAMACHY* und *GOME* erfordert ein bzgl. des Spektralbereichs und der Instrumentenauflösung **optimiertes Strahlungstransportmodell**. Um schnelle und genaue Strahlungstransportsimulationen im Spektralbereich zwischen 440 nm und 2400 nm durchführen zu können, wurden zwei Schemata zur Berücksichtigung **molekularer Linienabsorptionen** entwickelt und bzgl. Geschwindigkeit und Genauigkeit miteinander verglichen. Schwerpunkt hierbei war die Berechnung der spektral gemittelten Strahlung in Spektralbereichen mit molekularen Linienabsorptionen der Gase CO, CO₂, CH₄, H₂O, N₂O und O₂.

Beide Ansätze wurden im Strahlungstransportmodell *GOMETRAN* implementiert. Das erweiterte Modell, welches nun alle wesentlichen Anforderungen bzgl. der geplanten Auswertung der *SCIAMACHY*-Strahlungsmessungen in Nadir-Beobachtungsgeometrie erfüllt, wurde *SCIATRAN* genannt.¹

Die sogenannte *line-by-line* Standard-Methode wurde schwerpunktmäßig als Referenz verwendet gegen die das signifikant schnellere **correlated-k (c-k) distribution** Schema validiert wurde. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die *c-k* Methode zum ersten Mal zur Beschleunigung relativ hoch aufgelöster Strahlungstransportsimulationen im nahezu gesamten solaren Spektralbereich untersucht und mit der genauen - aber für die Datenauswertung unakzeptabel langsamen - *line-by-line* Methode verglichen.

Hierbei wurde insbesondere die *c-k* Methode dahingehend erweitert, dass nun spektral überlappende Linienabsorptionen mehrerer Gase mit spektral beliebig korrelierten Absorptionsquerschnitten berücksichtigt werden können (**α -mixing Methode**). Diese neuentwickelte Methode basiert auf der Linearkombination zweier Strahlungsterme mittels eines wellenlängenabhängigen Parameters α . Beide Terme werden jeweils separat unter der Annahme perfekt korrelierter sowie anti-

¹Die in dieser Arbeit überwiegend verwendete *SCIATRAN*-Version ist die Version 1.0 (Buchwitz 1999 [12]). Auch verwendet wurde die Nachfolgeversion 1.1, bei der zusätzlich die Rotations-Raman-Streuung nach Vountas et al. 1998 [137] und die thermische Emission implementiert wurde.

korrelierter Absorptionsquerschnitte der überlappenden Linienabsorber bestimmt. Der Parameter α wird durch Anpassung an eine spektral gemittelte *line-by-line* Referenzstrahlung ermittelt. Das so gewonnene α -Spektrum hängt nicht signifikant von den für das Referenzspektrum gewählten Bedingungen (Atmosphäre, Bodenreflektion, Sonnenstand, Beobachtungsort und -richtung) ab. Ein einziges α -Spektrum kann daher für eine Vielzahl von Bedingungen verwendet werden. Dieser Ansatz ist flexibler als alle bisher in der Literatur beschriebenen *correlated-k* Methoden zur Berücksichtigung von überlappenden Linienabsorbern, da hier keinerlei Einschränkungen für überlappende Absorber existieren. Weiterhin sind keine Annahmen bzgl. der Korrelation der individuellen monochromatischen Absorptionsquerschnitte erforderlich. Die α -mixing Methode kann dann verwendet werden, wenn es nicht mehr als zwei *starke* überlappende Linienabsorber gibt. Die Zahl zusätzlicher schwacher Linienabsorber ($M = 1$) oder Kontinuumabsorber ist unbegrenzt. Diese Voraussetzungen sind für den gesamten *SCIAMACHY*-Spektralbereich erfüllt.

Bei der Entwicklung der *c-k* Methode und der Erzeugung der entsprechenden Datenbanken wurden alle für die Datenauswertung wichtigen Randbedingungen berücksichtigt, wie z.B. die Forderung nach flexibler Anpassung an eine sich ändernde Instrumentenauflösung oder Wellenlängenkalibration. Das entwickelte *c-k* Schema ist voll kompatibel mit dem Schema der quasi-analytischen Gewichtsfunktionenberechnung, wie es in *SCIATRAN* bzw. *GOMETRAN* implementiert ist. Dies ist insbesondere für eine schnelle Datenauswertung wichtig, da hier meist nicht nur die Strahlung selbst sondern auch deren Ableitungen benötigt werden.

Die mittels der *correlated-k* Methode simulierten *SCIAMACHY* Radianzmessungen für die Nadir-Sondierung stimmen mit *line-by-line* Referenzrechnungen innerhalb 1-2% überein, selbst bei sehr starker Absorption. Es konnte gezeigt werden, dass dieser 1-2% *c-k* Strahlungsfehler im Wesentlichen auf die Korrelationsannahme bzgl. inhomogener Atmosphären zurückzuführen ist, welcher der *c-k* Methode zugrunde liegt (dies macht etwa 1% des Fehlers aus), und nicht in der hier vorgestellten konkreten Realisierung dieser Methode. Im Bereich schwacher Absorption ist die Übereinstimmung mit den *line-by-line* Rechnungen noch bedeutend besser. Die Abweichung sind hier meist kleiner als 0,1%.

Die Geschwindigkeit des *c-k*-Modus von *SCIATRAN* relativ zu *line-by-line* Rechnungen hängt im Wesentlichen von der spektralen Auflösung ab. Je gröber die Auflösung ist, desto schneller ist der *c-k*-Modus. Für *SCIAMACHY* ist der *c-k*-Modus bis zu 800 Mal schneller als der *LBL*-Modus.

Basierend auf einer detaillierten Fehleranalyse konnte gezeigt werden, dass es ohne eine drastische Zunahme der Rechenzeit nicht möglich ist, die Genauigkeit des entwickelten *c-k* Schemas signifikant zu erhöhen.

Gute Übereinstimmung innerhalb weniger Prozent wurde bei dem Vergleich von *SCIATRAN* mit dem weitverbreiteten unabhängigen Strahlungstransportmodell *MODTRAN* / *DISORT* im Spektralbereich 700-800 nm festgestellt, in dem bei-

de Modelle eine ähnliche spektrale Auflösung besitzen. In Bereichen schwacher Absorption ist die Übereinstimmung innerhalb 1%.

Das hier vorgestellte *c-k* Strahlungstransportmodell konnte erfolgreich zur Ableitung von Wasserdampf-Vertikalsäulen aus *GOME*-Messungen eingesetzt werden. Hierbei wurde gute Übereinstimmung mit unabhängigen H₂O-Messungen des *SSM/I* Mikrowellenradiometers gefunden (Noël et al. 1999 [95]).

Der Einfluss der **Mehrfachstreuung** konnte im für die Datenauswertung wichtigen Spektralbereich um 2,3 μm quantifiziert werden. Typischerweise 10% der die Atmosphäre wieder verlassenden Photonen wurden mehr als ein Mal gestreut. Die Mehrfachstreuung muss bei der Datenauswertung daher berücksichtigt werden. Ebenfalls konnte der Anteil der **thermischen Strahlung** im Vergleich zur reflektierten bzw. gestreuten Strahlung abgeschätzt werden. Hierbei hat sich gezeigt, dass die Planck-Strahlung von Atmosphäre und Erdboden meist deutlich weniger als ein Prozent zur Gesamtstrahlung beträgt. Für die Datenauswertung braucht dieser Effekt daher in guter Näherung nicht berücksichtigt werden. Auch der Einfluss der **Rotations-Raman-Streuung** im Bereich um 2,3 μm konnte quantifiziert werden. Er ist vernachlässigbar klein (kleiner 0,1%).

Mittels des neuen Strahlungstransportmodells *SCIATRAN* wurde ein neuer Ansatz zur Ableitung von vertikalen Säulendichten aus Messungen der gestreuten Strahlung entwickelt und untersucht (**WFM-DOAS-Algorithmus**), welcher insbesondere für den nahinfraroten Spektralbereich geeignet sein soll. Es wurde gezeigt, dass sich dieser Algorithmus zur schnellen Auswertung der globalen *SCIAMACHY* Nadir-Messungen eignet, da er so konzipiert werden kann, dass er ausschließlich auf vorberechneten Tabellen beruht (*look-up tables*). Hierdurch können rechenzeitaufwendige *on-line* Strahlungstransportsimulationen vermieden werden. Dies ist eine wichtige Voraussetzung zur schnellen Auswertung der globalen *SCIAMACHY*-Nadirmessungen im nahinfraroten Spektralbereich im Hinblick auf die Bestimmung der vertikalen Säulendichten von CO, CO₂, CH₄, H₂O und N₂O.

Mittels eines realistischen *SCIAMACHY*-Instrumentenmodells zur Berechnung des statistischen Fehlers der Strahlungsmessungen im Bereich der Kanäle 7 (1940-2040 nm) und 8 (2265-2380 nm) konnten die statistischen Fehler der Vertikalsäulenmessungen der Spurengase CO, CO₂, CH₄, H₂O und N₂O abgeschätzt werden. Sie sind typischerweise kleiner als 1% für CO₂, CH₄ und H₂O und kleiner als 10% für CO und N₂O.

Basierend auf diesen Untersuchungen wurde abgeschätzt, mit welcher Genauigkeit regionale **anthropogene Emissionen** der wichtigen Treibhausgase CO₂, CH₄ und N₂O aus den *SCIAMACHY*-Messungen abgeleitet werden können. Aufgrund der vereinfachenden Annahmen müssen die hier gewonnenen Resultate jedoch als Mindestfehler interpretiert werden. Bei der zukünftigen Messdatenauswertung muss eine Vielzahl von Problemen berücksichtigt werden, welche hier unberücksichtigt geblieben sind.

Ausblick

Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte *correlated-k distribution* Strahlungstransportschema zur beschleunigten Berechnung spektral gemittelter Strahlung kann für eine Vielzahl von atmosphärenchemisch und -physikalisch relevanten Anwendungen - weit über den Rahmen der hier näher untersuchten Anwendungen hinaus - genutzt werden, wie z.B. der Bestimmung weiterer Informationen über die von dieser Parametrisierung erfassten Spurengase CO, CO₂, CH₄, H₂O, N₂O und O₂ aus den *SCIAMACHY*-Messungen. Dies betrifft in erster Linie die Bestimmung stratosphärischer Spurengas-, Druck- und Temperatur-Profile aus den Limb-Messungen, die mögliche Ableitung von Wasserdampf-Vertikalprofilen aus den Nadir-Messungen sowie die Ableitung von Wolkeninformationen mittels der Sauerstoff- und Kohlendioxid-Absorptionsbanden. Weiterhin verlangt sicher auch das Aerosol-Retrieval eine genaue Modellierung überlagerter Linienabsorptionen. Die erzeugten Datenbanken der effektiven Absorptionsquerschnitte basieren auf den neuesten Messungen spektroskopischer Parameter (*HITRAN 96* Datenbank). Zukünftige Labor-Messungen werden sicher zu verbesserten spektroskopischen Parametern führen. Dies sollte dann in konsequenter Weise zu einer Überarbeitung der Datenbanken führen. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass die in dieser Arbeit dokumentierten prinzipiellen Resultate, wie z.B. die Genauigkeit der hier beschriebenen *c-k* Methode, auch mit verbesserten spektroskopischen Parametern ihre Gültigkeit behalten.

Als wichtige Aufgabe für die Zukunft stellt sich u.a. die Berücksichtigung von Wolken bei der Bestimmung der Spurengas-Vertikalsäulen mittels des vorgestellten *WFM-DOAS* Algorithmus aus den *SCIAMACHY* Nadir-Messungen im nahen Infraroten. Dies ist insbesondere wichtig, um die Genauigkeit der Datenauswertung bei partiell wolkenbedeckten Bodenpixeln zu erhöhen. Diese Problematik konnte hier nur angerissen werden. Bei der Anwendung der hier entwickelten Algorithmen auf die realen *SCIAMACHY*-Messungen müssen eine Vielzahl weiterer Probleme berücksichtigt werden, die hier nicht näher diskutiert worden sind, wie etwa die Auswirkung etwaiger Kalibrationsfehler, oder Retrievalfehler aufgrund mangelhafter Qualität der spektroskopischen Linienparameter (eine für die *SCIAMACHY* Kanal 8 Messungen relevante Diskussion der *HITRAN 96* Parameter findet sich z.B. in *Edwards et al. 1999* [33]).

Das im Rahmen dieser Arbeit (weiter)entwickelte Strahlungstransportmodell *SCIATRAN* in der Version 1.1 (bzw. einer Nachfolgeversion) soll Mitte 2000 auf der COSPAR-Konferenz (Warschau, 16.-23.7. 2000) und auf dem *International Radiation Symposium* (IRS, St. Petersburg, 24.-27.7. 2000) vorgestellt werden. Es ist geplant, diese Version dann einer breiten Nutzergemeinschaft für wissenschaftliche Anwendungen zur Verfügung zu stellen.

Teil V

Anhang

Anhang A

Standard Aerosolszenario

In dieser Arbeit wurde, falls nicht anders erwähnt, dass nachfolgend beschriebene Aerosolszenario verwendet:

Die zugrunde liegende Aerosol-Parametrisierung basiert auf einer Datenbank, welche im Strahlungstransportmodell *LOWTRAN7* bzw. *MODTRAN* (*Kneizys et al. 1986* [75]) implementiert ist. Diese Aerosol-Parametrisierung basiert auf *Shettle und Fenn 1976* [118] und *Shettle und Fenn 1979* [119]. Die entsprechende Datenbank wurde für das im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelte Strahlungstransportmodell *SCIATRAN* übernommen (*Hoogen 1995* [52], *Kauss 1998* [65]).

Die Einstellungen im Einzelnen sind:

Jahreszeit:

Herbst/Winter (bestimmt die troposphärischen und stratosphärischen Extinktions- und Streukoeffizienten-Profile).

Planetare Grenzschicht (boundary layer, 0-2 km):

Maritimer Aerosoltyp, Sichtbarkeit 23 km, relative Feuchtigkeit 80%.

Freie Troposphäre (2-10 km):

Sichtbarkeit 23 km, 80% relative Feuchtigkeit.

Stratosphäre (10-30 km):

Normales Hintergrundaerosol.

Mesosphäre (30-100 km):

Normale Mesosphäre.

Anhang B

Repräsentativer *AMF*: *least squares* Minimierungen

B.1 Berechnung von AMF_{rep}

Wie in Abschnitt 5.2.1 beschrieben, ist AMF_{rep} die Lösung der folgenden Gleichung¹:

$$\sum_i [AMF(\lambda_i)\sigma(\lambda_i) - AMF_{rep}\sigma(\lambda_i) - P(\lambda_i)]^2 \rightarrow \min. \quad (B.1)$$

Die Minimierung ist bzgl. des Parameters AMF_{rep} und der Koeffizienten des Polynoms $P(\lambda_i)$ durchzuführen.

In Vektornotation lautet diese Gleichung:

$$\mathcal{G}(a, \mathbf{c}) := \langle \mathbf{y} - a\mathbf{x} - \mathbf{Lc} | \mathbf{y} - a\mathbf{x} - \mathbf{Lc} \rangle \rightarrow \min. \quad (B.2)$$

Das Symbol $\langle | \rangle$ bezeichnet hier das Skalarprodukt zweier Vektoren. Die Komponenten y_i von Vektor $\mathbf{y}$ sind definiert als $AMF(\lambda_i) \times \sigma(\lambda_i)$, also als Produkt von (Ozon-) Airmass-Faktor und (Ozon-) Absorptionsquerschnitt bei der Wellenlänge λ_i . Der Parameter a ist identisch mit Parameter AMF_{rep} . Die Komponenten x_i von Vektor $\mathbf{x}$ sind die Absorptionsquerschnitte $\sigma(\lambda_i)$. $\mathbf{Lc}$ entspricht dem Polynom $P(\lambda_i)$, wobei der Vektor $\mathbf{c}$ die Polynomkoeffizienten enthält

$$\mathbf{c} = \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} \quad (B.3)$$

¹Die Herleitungen in diesem Anhang wurden von Dr. Vladimir Rozanov erarbeitet.

und die Matrix $\mathbf{L}$ Potenzen der diskreten Wellenlängen λ_i ($i = 1 \dots, N_\lambda$):

$$\mathbf{L} = \begin{pmatrix} 1 & \lambda_1 & \lambda_1^2 & \lambda_1^3 \\ 1 & \lambda_2 & \lambda_2^2 & \lambda_2^3 \\ 1 & \lambda_3 & \lambda_3^2 & \lambda_3^3 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & \lambda_i & \lambda_i^2 & \lambda_i^3 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & \lambda_{N_\lambda} & \lambda_{N_\lambda}^2 & \lambda_{N_\lambda}^3 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.4})$$

Die freien Parameter der *least squares* Anpassung sind in dieser Notation a und die Komponenten von Vektor $\mathbf{c}$. Diese werden mittels der folgenden Gleichungen bestimmt:

$$\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial a} = 0 \quad (\text{B.5})$$

$$\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \mathbf{c}} = \mathbf{0}. \quad (\text{B.6})$$

Zuerst soll a als Funktion von $\mathbf{c}$ bestimmt werden:

Aus Gleichung (B.2) folgt

$$\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial a} = -2 \langle \mathbf{x} | \mathbf{y} \rangle + 2a \langle \mathbf{x} | \mathbf{x} \rangle + 2 \langle \mathbf{x} | \mathbf{L} \mathbf{c} \rangle = 0, \quad (\text{B.7})$$

also

$$a = a(\mathbf{c}) = \frac{\langle \mathbf{x} | \mathbf{y} \rangle - \langle \mathbf{x} | \mathbf{L} \mathbf{c} \rangle}{\langle \mathbf{x} | \mathbf{x} \rangle}. \quad (\text{B.8})$$

Entsprechend folgt aus

$$\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \mathbf{c}} = -2 \mathbf{L}^T \mathbf{y} + 2a \mathbf{L}^T \mathbf{x} + 2 \mathbf{L}^T \mathbf{L} \mathbf{c} = \mathbf{0} \quad (\text{B.9})$$

die Gleichung²

$$\mathbf{c} = \mathbf{c}(a) = (\mathbf{L}^T \mathbf{L})^{-1} (\mathbf{L}^T \mathbf{y} - a \mathbf{L}^T \mathbf{x}). \quad (\text{B.10})$$

Daher ist

$$\mathbf{L} \mathbf{c} = \mathbf{L} (\mathbf{L}^T \mathbf{L})^{-1} \mathbf{L}^T \mathbf{y} - a \mathbf{L} (\mathbf{L}^T \mathbf{L})^{-1} \mathbf{L}^T \mathbf{x} \quad (\text{B.11})$$

$$= \tilde{\mathbf{L}} \mathbf{y} - a \tilde{\mathbf{L}} \mathbf{x}, \quad (\text{B.12})$$

wobei die Definition

$$\tilde{\mathbf{L}} = \mathbf{L} (\mathbf{L}^T \mathbf{L})^{-1} \mathbf{L}^T \quad (\text{B.13})$$

²Allgemein gilt: $\langle \mathbf{a} | \mathbf{C} \mathbf{b} \rangle = \langle \mathbf{C}^T \mathbf{a} | \mathbf{b} \rangle$.

verwendet wurde. Damit ergibt sich

$$a = \frac{\langle \mathbf{x} | \mathbf{y} \rangle - \langle \mathbf{x} | \tilde{\mathbf{L}} \mathbf{y} - a \tilde{\mathbf{L}} \mathbf{x} \rangle}{\langle \mathbf{x} | \mathbf{x} \rangle}. \quad (\text{B.14})$$

Auflösen nach a ergibt

$$a = \frac{\langle \mathbf{x} | (\mathbf{1} - \tilde{\mathbf{L}}) \mathbf{y} \rangle}{\langle \mathbf{x} | (\mathbf{1} - \tilde{\mathbf{L}}) \mathbf{x} \rangle}. \quad (\text{B.15})$$

Mit der Definition ($\mathbf{1}$ bezeichnet die Einheitsmatrix)

$$\mathbf{P} = \mathbf{1} - \tilde{\mathbf{L}}, \quad (\text{B.16})$$

wobei

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^T \quad (\text{B.17})$$

gilt, folgt

$$\begin{aligned} a &= \frac{\langle \mathbf{P} \mathbf{y} | \mathbf{x} \rangle}{\langle \mathbf{P} \mathbf{x} | \mathbf{x} \rangle} = \frac{\langle \mathbf{y} | \mathbf{P} \mathbf{x} \rangle}{\langle \mathbf{P} \mathbf{x} | \mathbf{x} \rangle} = \frac{\langle \mathbf{X} \mathbf{a} | \mathbf{P} \mathbf{x} \rangle}{\langle \mathbf{P} \mathbf{x} | \mathbf{x} \rangle} \\ &= \frac{\langle \mathbf{a} | \mathbf{X} \mathbf{P} \mathbf{x} \rangle}{\langle \mathbf{P} \mathbf{x} | \mathbf{x} \rangle} = \langle \mathbf{g} | \mathbf{a} \rangle, \end{aligned} \quad (\text{B.18})$$

wobei im letzten Schritt die Komponenten von Vektor $\mathbf{g}$ folgendermaßen definiert wurden:

$$g_i = \frac{(\mathbf{X} \mathbf{P} \mathbf{x})_i}{\langle \mathbf{P} \mathbf{x} | \mathbf{x} \rangle}. \quad (\text{B.19})$$

$\mathbf{X}$ ist eine Diagonalmatrix mit den Diagonalelementen $X_{ii} = x_i$. $(\mathbf{X} \mathbf{P} \mathbf{x})_i$ ist die i -te Komponente von Vektor $\mathbf{X} \mathbf{P} \mathbf{x}$.

Es ergibt sich also, wie zu zeigen war, Gleichung (5.30):

$$AMF_{rep} = \langle \mathbf{g} | \mathbf{a} \rangle. \quad (\text{B.20})$$

B.2 Berechnung von $AMF_{rep, exakt}$

Die Standard-DOAS Gleichung für einen Absorber kann folgendermaßen geschrieben werden:

$$\mathcal{G}(V, \mathbf{c}) := \langle \mathbf{i} - V \mathbf{a} \mathbf{x} - \mathbf{L} \mathbf{c} | \mathbf{i} - V \mathbf{a} \mathbf{x} - \mathbf{L} \mathbf{c} \rangle \rightarrow \min. \quad (\text{B.21})$$

V ist hier die gesuchte vertikale Säule VCD . $V \mathbf{a}$, also das Produkt von vertikaler Säule und Airmass-Faktor, entspricht der schrägen Säule SCD . Die freien Parameter dieser Gleichung sind also die schräge Säule $V \mathbf{a}$ und die Polynomkoeffizienten. Die i -te Komponente von Vektor $\mathbf{i}$ ist $\ln(R(\lambda_i)/I_o(\lambda_i))$, also der Logarithmus

des Verhältnisses von Erdradianz R und Sonnenirradianz I_0 bei der Wellenlänge λ_i . Alle anderen Größen entsprechen den im vorigen Abschnitt erläuterten Definitionen.

Gleichung (B.21) ist formal identisch mit Gleichung (B.1). Die gesuchte Lösung dieser Gleichung, hier direkt die gesuchte Standard-*DOAS* Vertikalsäule V - (hier allerdings als Funktion des noch nicht bestimmten Airmass-Faktors a), ergibt sich also direkt aus Gleichung (B.18):

$$V = V^{std} = V^{std}(a) = \frac{\langle a \mathbf{x} | \mathbf{Py} \rangle}{\langle a \mathbf{x} | a \mathbf{Px} \rangle} = \frac{1}{a} \frac{\langle \mathbf{x} | \mathbf{Py} \rangle}{\langle \mathbf{x} | \mathbf{Px} \rangle}. \quad (\text{B.22})$$

Die entsprechende *least squares* Gleichung für das modifizierte *DOAS*-Verfahren ist:

$$\mathcal{G}(V, \mathbf{c}) := \langle \mathbf{i} - V \mathbf{Xa} - \mathbf{Lc} | \mathbf{i} - V \mathbf{Xa} - \mathbf{Lc} \rangle \rightarrow \min. \quad (\text{B.23})$$

Vektor $\mathbf{a}$ stellt hier, wie im vorangegangenen Abschnitt, den bekannten, wellenlängenabhängigen *AMF* dar. Die Lösung dieser Gleichung ist:

$$V = V^{mod} = \frac{\langle \mathbf{Xa} | \mathbf{Py} \rangle}{\langle \mathbf{Xa} | \mathbf{Pxa} \rangle}. \quad (\text{B.24})$$

Das noch unbestimmte (repräsentative) Airmass-Faktor a kann nun bestimmt werden, indem man fordert, dass die Vertikalsäule V^{std} des Standard-*DOAS*-Verfahrens mit der („wahren“) Vertikalsäule V^{mod} des modifizierten *DOAS*-Verfahrens übereinstimmt:

$$V^{std}(a) \equiv V^{mod} \quad (\text{B.25})$$

Dies führt direkt auf die folgende Gleichung, die mit Gleichung (5.32) identisch ist, wie zu zeigen war:

$$a \equiv AMF_{rep, exakt} = \frac{\langle \mathbf{x} | \mathbf{Py} \rangle}{\langle \mathbf{x} | \mathbf{Px} \rangle} \frac{\langle \mathbf{Xa} | \mathbf{Pxa} \rangle}{\langle \mathbf{Xa} | \mathbf{Py} \rangle}. \quad (\text{B.26})$$

Anhang C

Instrumenten Spalt-Funktionen

Für die Simulation der *SCIAMACHY*- und *GOME*-Messungen wurden in dieser Arbeit die folgenden analytischen Spaltfunktionen verwendet:

Die sogenannte „*simple hyperbolic*“ Spaltfunktion

$$f^{hyp}(\lambda - \lambda_o) = \frac{c_h}{16 \left(\frac{\lambda - \lambda_o}{\delta\lambda} \right)^4 + 1} \quad (C.1)$$

und die überwiegend verwendete Gaußsche Spaltfunktion

$$f^{gau}(\lambda - \lambda_o) = c_g \exp \left(- \left(\sqrt{\ln 2} \frac{2(\lambda - \lambda_o)}{\delta\lambda} \right)^2 \right). \quad (C.2)$$

Das Symbol λ bezeichnet hier die aktuelle Wellenlänge und λ_o die Zentral-Wellenlänge eines Detektorpixels. Parameter $\delta\lambda$ bezeichnet die volle Halbwertsbreite der Spaltfunktion (*full-width at half-maximum (FWHM)*) in Wellenlängeneinheiten (Nanometer). Dies ist der einzige freie Parameter der beiden Spaltfunktionen. Die Konstanten c_h und c_g werden im Programm so bestimmt, dass die numerisch integrierte Spaltfunktion (abgetastet entsprechend dem Wellenlängengitter), 1,0 ergibt. Abbildung C.1 zeigt beide Spaltfunktionen für $\delta\lambda = 0,23$ nm (für $c_h = c_g = 1,0$).

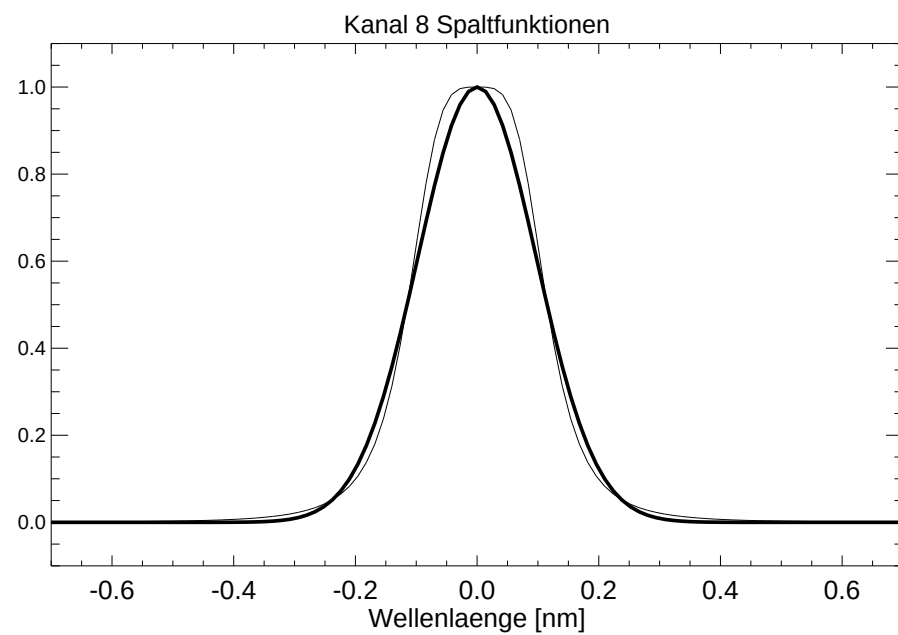


Abbildung C.1: *SCIAMACHY*-Spaltfunktionen für eine Halbwertsbreite von 0,23 nm. Die dicke Linie entspricht der Gauß-Funktion, die dünne Linie der „simple hyperbolic“ Spaltfunktion. (*slitfunc.ps.pro*)

Anhang D

Die Laplace-Transformierte der Strahlung

Wie von *Minin 1988* [90] gezeigt wurde, und hier noch einmal erläutert werden soll, erlaubt die Laplace-Transformierte der Strahlung I , definiert durch

$$\mathcal{L}\{I(u)\}(s) := \int_0^\infty I(u) \exp(-su) du, \quad (\text{D.1})$$

die Herleitung der folgenden Gleichung:

$$\mathcal{L}\{I(\mu, \phi, \tau, \varpi, u)\}(g) = I(\mu, \phi, \tau(1+g), \varpi/(1+g)). \quad (\text{D.2})$$

Hierbei ist $I(\mu, \phi, \tau, \varpi, u)$ eine Lösung der nicht-stationären Strahlungstransport-Gleichung (STG) für eine plan-parallele Atmosphäre für einen Lichtblitz zur Zeit $u = 0$ (δ -Beleuchtung bzgl. der Zeit). $I(\mu, \phi, \tau(1+g), \varpi/(1+g))$ ist eine Lösung der entsprechenden stationären STG für eine konstante (zeitunabhängige) (Sonnen-) Beleuchtung und „modifizierte“ Atmosphären-Parameter.

Parameter τ bezeichnet hier die vertikale optische Dicke (Tiefe) der Atmosphäre, hier als Höhenkoordinate verwendet. μ ist der Kosinus des Zenit- oder Polarwinkels bzgl. der vertikalen Richtung, ϕ ist der relative Azimutwinkel. ϖ bezeichnet die Einfachstreueralbedo, also σ/ϵ , wobei σ der gesamte Volumen-Streukoeffizient ist und ϵ der entsprechende Extinktionskoeffizient ist, also die Summe aus dem Streu- und dem Absorptionskoeffizienten.

Das Symbol u bezeichnet eine dimensionslose Zeit, definiert als $u = t/\bar{t}$. Hierbei ist t die physikalische Zeit und $\bar{t} = 1/(c\epsilon)$ die mittlere Zeit zwischen zwei Wechselwirkungen der Photonen mit den streuenden und absorbierenden Bestandteilen der Atmosphäre. Anders gesagt, entspricht $\bar{t}$ der Zeit, die Photonen, welche sich mit konstanter Geschwindigkeit c in einem homogenen Medium mit Extinktionskoeffizienten ϵ bewegen, benötigen, um gerade die mittlere freie Weglänge ($\bar{l} = 1/\epsilon$) zurückzulegen.

Die nicht-stationäre *STG* kann in der folgenden Form geschrieben werden (zur Vereinfachung der Notation wurde auf die Azimutabhängigkeit und auf nicht-isotrope Streuung verzichtet):

$$\mu \frac{\partial I(\mu, \tau, \varpi, u)}{\partial \tau} + \frac{\partial I(\mu, \tau, \varpi, u)}{\partial u} = B(\tau, \varpi, u) - I(\mu, \tau, \varpi, u). \quad (\text{D.3})$$

Die Vielfachstreu-Quellfunktion B ist gegeben durch

$$B(\tau, \varpi, u) = \frac{\varpi}{2} \int_{-1}^1 I(\mu', \tau, \varpi, u) d\mu'. \quad (\text{D.4})$$

Die Anwendung der Laplace-Transformation auf Gleichung (D.3) liefert

$$\begin{aligned} \mu \frac{\partial \mathcal{L}\{I(\mu, \tau, \varpi, u)\}}{\partial \tau} + g \mathcal{L}\{I(\mu, \tau, \varpi, u)\} \\ = \frac{\varpi}{2} \int_{-1}^1 \mathcal{L}\{I(\mu', \tau, \varpi, u)\} d\mu' - \mathcal{L}\{I(\mu, \tau, \varpi, u)\}. \end{aligned} \quad (\text{D.5})$$

Dies setzt allerdings voraus, dass $I(\mu, \tau, \varpi, 0) = 0$ gilt.¹ Dies ist im Einklang mit der endlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts: die konstante Beleuchtung wird zur Zeit $u = 0$ „eingeschaltet“, das Licht hat sich zum Zeitpunkt $u = 0$ aber noch nicht ausgebreitet. Zu beachten ist hierbei auch, dass die Laplace-Transformierte der δ -Beleuchtung zur Zeit $u = 0$ gerade eine konstante Beleuchtung ab Zeitpunkt $u = 0$ ergibt.

Gleichung (D.5) kann auch folgendermaßen geschrieben werden:

$$\mu \frac{\partial \mathcal{L}\{I(\mu, \tau, \varpi, u)\}}{\partial \tau(1+g)} = \frac{1}{2} \frac{\varpi}{1+g} \int_{-1}^1 \mathcal{L}\{I(\mu', \tau, \varpi, u)\} d\mu' - \mathcal{L}\{I(\mu, \tau, \varpi, u)\}. \quad (\text{D.6})$$

Die entsprechende stationäre *STG* ist

$$\mu \frac{\partial I(\mu, \tau, \varpi)}{\partial \tau} = \frac{1}{2} \varpi \int_{-1}^1 I(\mu', \tau, \varpi) d\mu' - I(\mu, \tau, \varpi). \quad (\text{D.7})$$

Der Vergleich von Gleichung (D.6) mit Gleichung (D.7) liefert gerade Gleichung (D.2), was zu zeigen war.

¹ $\mathcal{L}\left\{\frac{f(u)}{du}\right\} = s \mathcal{L}\{f(u)\} - f(0)$

Anhang E

MODTRAN / AFGL Vertikal-Profile

Dieser Anhang zeigt die *MODTRAN / AFGL* Profile der in dieser Arbeit untersuchten Spurengase CO, CO₂, CH₄, H₂O, NO₂ und O₂ für alle sechs *MODTRAN*-Referenzatmosphären, einschließlich der Profile für Druck und Temperatur (*McClatchey et al. 1972* [86]). Die Datenbank dieser Referenzatmosphären wurde dem Sourcecode des Strahlungstransportmodells *LOWTRAN / MODTRAN* entnommen (*Kneizys et al. 1996* [74]).

Diese sechs Atmosphären werden in dieser Arbeit mit den folgenden Abkürzungen bezeichnet:

- *USS*: U.S. Standard Atmosphäre
- *MLW*: mid-latitude winter Atmosphäre
- *MLS*: mid-latitude summer Atmosphäre
- *SAW*: sub-arctic winter Atmosphäre
- *SAS*: sub-arctic summer Atmosphäre
- *TRO*: Tropische Atmosphäre

Tabelle E.1 gibt eine Übersicht über die Vertikalsäulen der Spurengase der Referenzatmosphären.

Nachfolgend nicht gezeigt sind die Profile für O₂ und CO₂. Die Profile dieser Gase haben ein nahezu konstantes Volumenmischungsverhältnis von 20,9% entsprechend 209000 ppm¹ für O₂ (exakt konstant zwischen 0-80 km) und 330 ppm für CO₂ (exakt konstant zwischen 0-75 km).

¹Die in dieser Arbeit verwendete Einheit ppm bezieht sich immer auf das Volumen, entspricht also genau der Einheit ppmv = parts per million by volume.

Atmosphäre	H ₂ O	CO	N ₂ O	CH ₄	CO ₂
<i>USS</i>	$4,81 \times 10^{22}$ (99,8%)	$2,39 \times 10^{18}$ (93,7%)	$6,62 \times 10^{18}$ (84,0%)	$3,55 \times 10^{19}$ (83,1%)	$7,11 \times 10^{21}$ (80,7%)
<i>MLW</i>	$2,88 \times 10^{22}$	$2,42 \times 10^{18}$	$6,47 \times 10^{18}$	$3,45 \times 10^{19}$	$7,15 \times 10^{21}$
<i>MLS</i>	$9,91 \times 10^{22}$	$2,36 \times 10^{18}$	$6,39 \times 10^{18}$	$3,41 \times 10^{19}$	$7,13 \times 10^{21}$
<i>SAW</i>	$1,41 \times 10^{22}$	$2,45 \times 10^{18}$	$6,46 \times 10^{18}$	$3,42 \times 10^{19}$	$7,11 \times 10^{21}$
<i>SAS</i>	$7,05 \times 10^{22}$	$2,37 \times 10^{18}$	$5,90 \times 10^{18}$	$3,38 \times 10^{19}$	$7,09 \times 10^{21}$
<i>TRO</i>	$1,40 \times 10^{23}$	$2,36 \times 10^{18}$	$6,63 \times 10^{18}$	$3,56 \times 10^{19}$	$7,15 \times 10^{21}$

Tabelle E.1: Spurengas-Vertikalsäulen der Referenzatmosphären in Moleküle/cm². Die Werte in Klammern sind die prozentualen Anteile der Säule unterhalb 12 km an den Gesamtsäulen, also annähernd die troposphärischen Anteile. Die O₂-Gesamtsäule (nicht gezeigt) der USS-Atmosphäre beträgt $4,51 \times 10^{24}$ Moleküle/cm². Der troposphärische O₂-Anteil entspricht dem für CO₂ angegebenen Wert.

Da in dieser Arbeit überwiegend die Profile der U.S. Standard Atmosphäre (USS-Atmosphäre) verwendet werden, sind diese in Tabelle E.2 in numerischer Form angegeben.

z[km]	p[hPa]	T[K]	VMR[ppm] H2O	VMR[ppm] CH4	VMR[ppm] CO	VMR[ppm] N2O
100.00	3.201e-04	1.951e+02	4.000e-01	1.200e-01	1.692e+01	3.323e-04
95.00	7.597e-04	1.884e+02	5.400e-01	1.300e-01	1.013e+01	3.932e-04
90.00	1.836e-03	1.869e+02	8.500e-01	1.400e-01	5.843e+00	4.708e-04
85.00	4.457e-03	1.889e+02	1.330e+00	1.500e-01	3.239e+00	5.716e-04
80.00	1.052e-02	1.986e+02	2.050e+00	1.500e-01	1.497e+00	7.056e-04
75.00	2.388e-02	2.084e+02	2.825e+00	1.500e-01	6.375e-01	8.890e-04
70.00	5.221e-02	2.196e+02	3.500e+00	1.500e-01	3.059e-01	1.149e-03
65.00	1.093e-01	2.333e+02	4.200e+00	1.500e-01	1.862e-01	1.507e-03
60.00	2.196e-01	2.470e+02	4.750e+00	1.500e-01	1.073e-01	2.065e-03
55.00	4.252e-01	2.608e+02	5.100e+00	1.650e-01	6.639e-02	3.000e-03
50.00	7.978e-01	2.706e+02	5.225e+00	2.100e-01	4.597e-02	4.752e-03
47.50	1.089e+00	2.706e+02	5.250e+00	2.773e-01	3.717e-02	9.378e-03
45.00	1.491e+00	2.642e+02	5.225e+00	3.631e-01	3.241e-02	1.591e-02
42.50	2.060e+00	2.573e+02	5.150e+00	4.614e-01	2.824e-02	2.751e-02
40.00	2.871e+00	2.504e+02	5.025e+00	5.638e-01	2.497e-02	4.513e-02
37.50	4.041e+00	2.434e+02	4.950e+00	6.618e-01	2.220e-02	6.693e-02
35.00	5.746e+00	2.365e+02	4.900e+00	7.460e-01	2.009e-02	9.275e-02
32.50	8.258e+00	2.296e+02	4.825e+00	8.300e-01	1.850e-02	1.165e-01
30.00	1.197e+01	2.265e+02	4.725e+00	9.136e-01	1.710e-02	1.416e-01
27.50	1.743e+01	2.240e+02	4.575e+00	9.870e-01	1.598e-02	1.588e-01
25.00	2.549e+01	2.216e+02	4.425e+00	1.055e+00	1.498e-02	1.756e-01
24.00	2.972e+01	2.206e+02	4.300e+00	1.118e+00	1.400e-02	1.875e-01
23.00	3.467e+01	2.196e+02	4.200e+00	1.191e+00	1.307e-02	1.967e-01
22.00	4.047e+01	2.186e+02	4.065e+00	1.272e+00	1.232e-02	2.051e-01
21.00	4.729e+01	2.176e+02	3.975e+00	1.355e+00	1.232e-02	2.194e-01
20.00	5.529e+01	2.166e+02	3.900e+00	1.424e+00	1.331e-02	2.365e-01
19.00	6.467e+01	2.166e+02	3.850e+00	1.480e+00	1.549e-02	2.527e-01
18.00	7.565e+01	2.166e+02	3.825e+00	1.521e+00	1.966e-02	2.671e-01
17.00	8.850e+01	2.166e+02	3.850e+00	1.553e+00	2.489e-02	2.783e-01
16.00	1.035e+02	2.166e+02	3.950e+00	1.582e+00	3.069e-02	2.877e-01
15.00	1.211e+02	2.166e+02	5.000e+00	1.605e+00	3.941e-02	2.944e-01
14.00	1.417e+02	2.166e+02	5.927e+00	1.626e+00	5.025e-02	2.999e-01
13.00	1.658e+02	2.166e+02	1.085e+01	1.645e+00	6.374e-02	3.048e-01
12.00	1.940e+02	2.166e+02	1.906e+01	1.662e+00	7.814e-02	3.095e-01
11.00	2.270e+02	2.168e+02	3.613e+01	1.675e+00	8.964e-02	3.140e-01
10.00	2.650e+02	2.233e+02	6.996e+01	1.685e+00	9.962e-02	3.179e-01
9.00	3.080e+02	2.297e+02	1.583e+02	1.693e+00	1.094e-01	3.195e-01
8.00	3.565e+02	2.362e+02	3.667e+02	1.697e+00	1.185e-01	3.200e-01
7.00	4.110e+02	2.427e+02	5.720e+02	1.699e+00	1.247e-01	3.200e-01
6.00	4.722e+02	2.492e+02	9.254e+02	1.700e+00	1.288e-01	3.200e-01
5.00	5.405e+02	2.557e+02	1.397e+03	1.700e+00	1.303e-01	3.200e-01
4.00	6.166e+02	2.622e+02	2.158e+03	1.700e+00	1.312e-01	3.200e-01
3.00	7.012e+02	2.687e+02	3.182e+03	1.700e+00	1.349e-01	3.200e-01
2.00	7.950e+02	2.752e+02	4.631e+03	1.700e+00	1.399e-01	3.200e-01
1.00	8.988e+02	2.817e+02	6.071e+03	1.700e+00	1.450e-01	3.200e-01
.00	1.013e+03	2.881e+02	7.745e+03	1.700e+00	1.500e-01	3.200e-01

Tabelle E.2: Profile der USS-Atmosphäre. Die Anzahldichte-Konzentration am Erdboden beträgt $2,5 \times 10^{19}$ Moleküle/cm³.

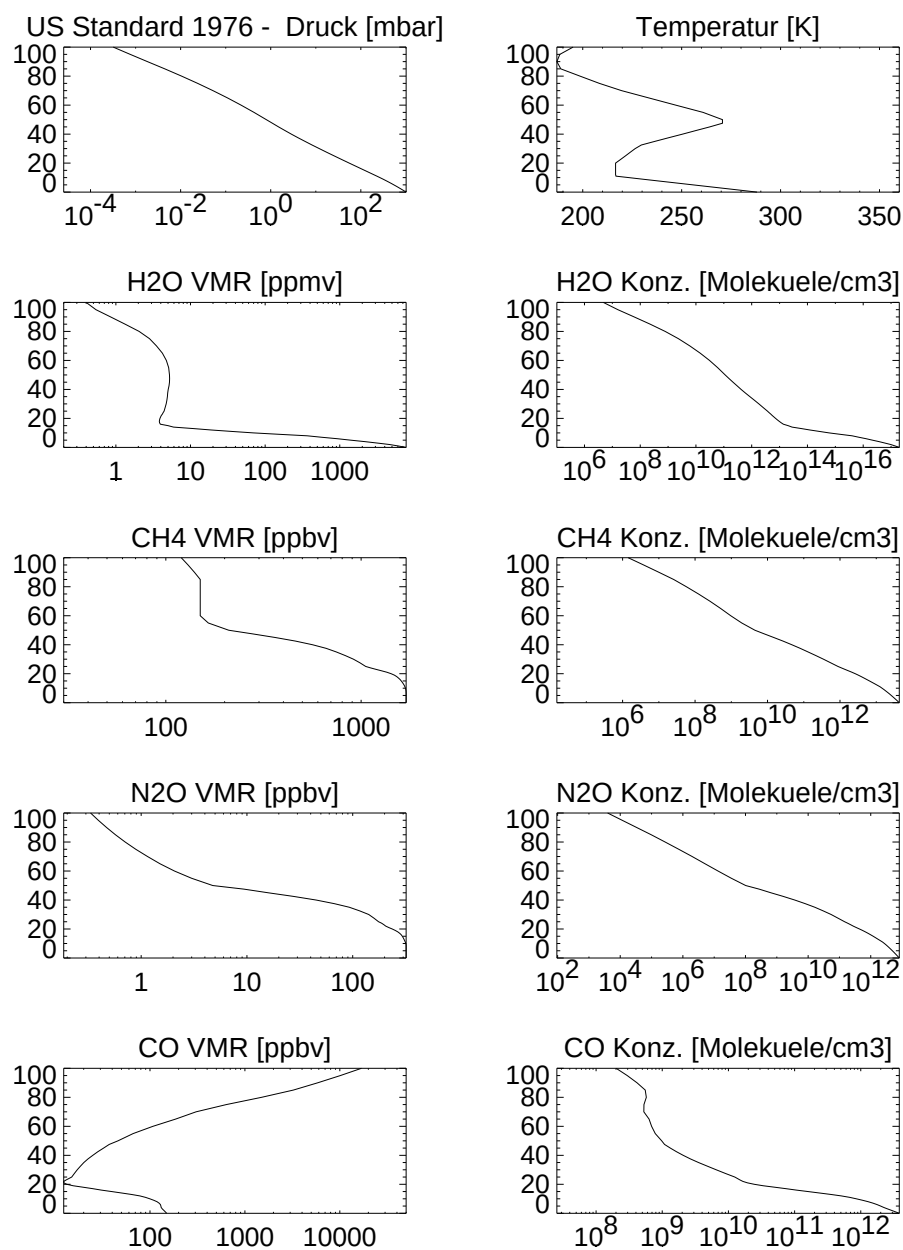


Abbildung E.1: Profile der USS-Atmosphäre (US standard atmosphere).

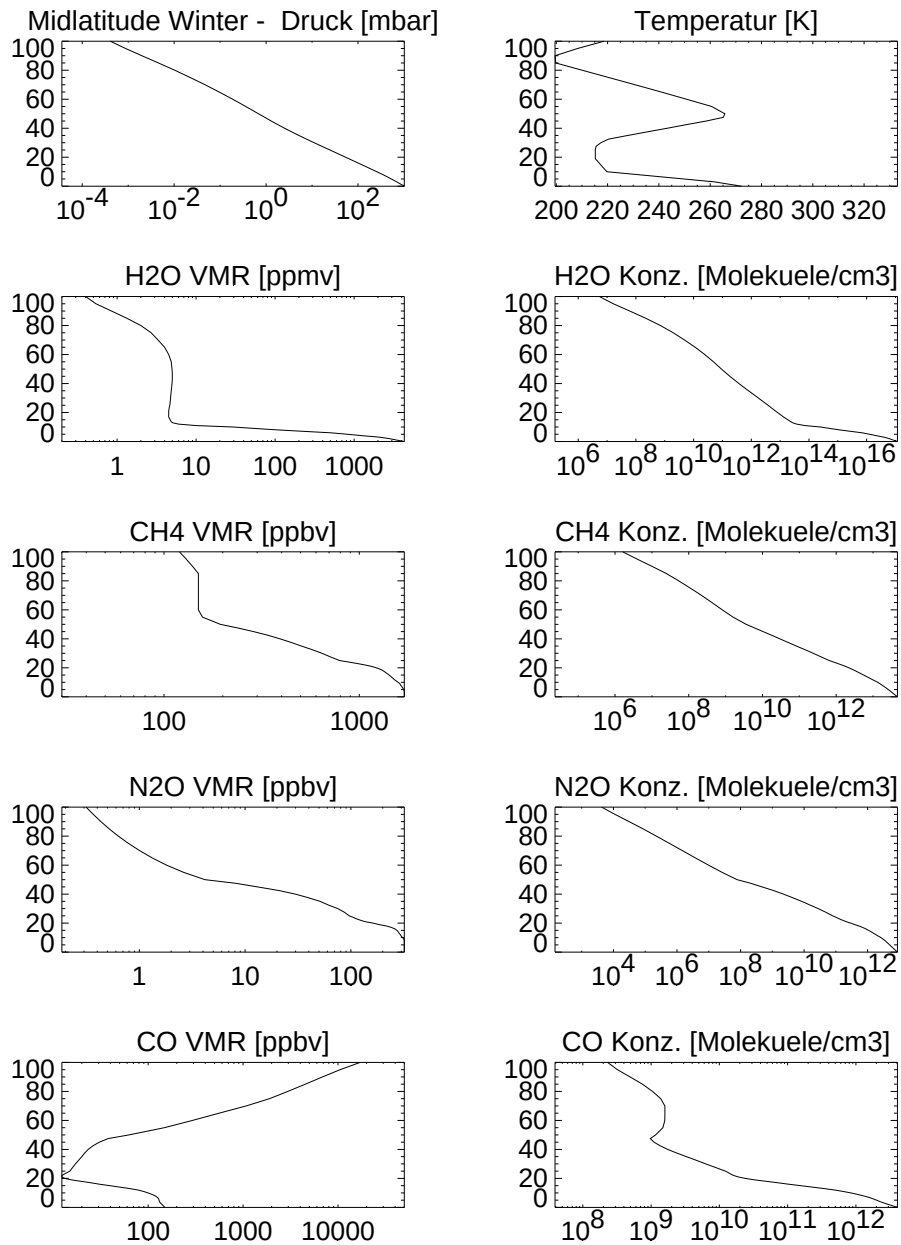


Abbildung E.2: Profile der MLW-Atmosphäre (mid-latitude winter). Die Konzentration am Erdboden in ppm beträgt: H₂O 4316; CH₄ 1,7; N₂O 0,32; CO 0,15.

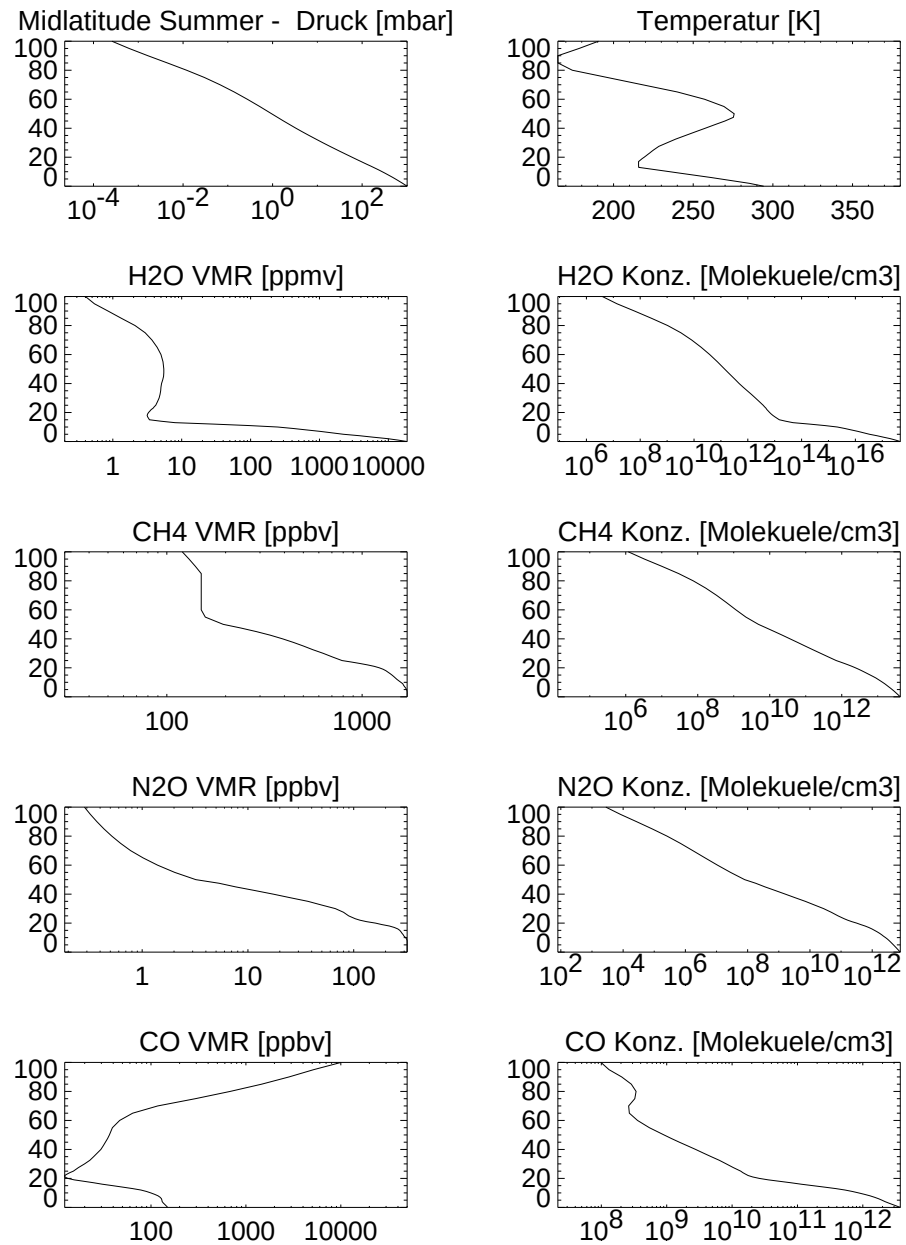


Abbildung E.3: Profile der MLS-Atmosphäre (mid-latitude summer). Die Konzentration am Erdboden in ppm beträgt: H₂O 18760; CH₄ 1,7; N₂O 0,32; CO 0,15.

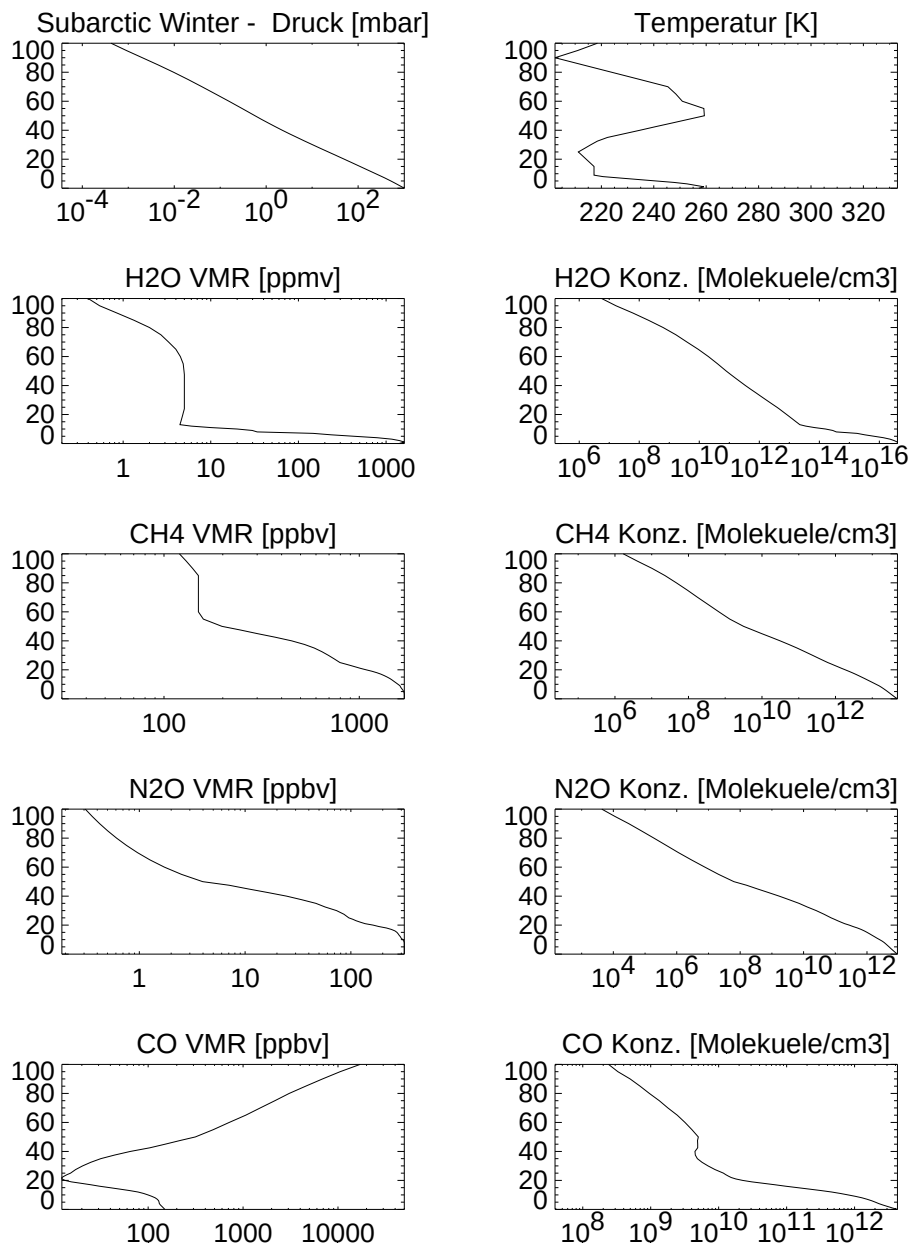


Abbildung E.4: Profile der SAW-Atmosphäre (sub-arctic winter). Die Konzentration am Erdboden in ppm beträgt: H₂O 1405; CH₄ 1,7; N₂O 0,32; CO 0,15.

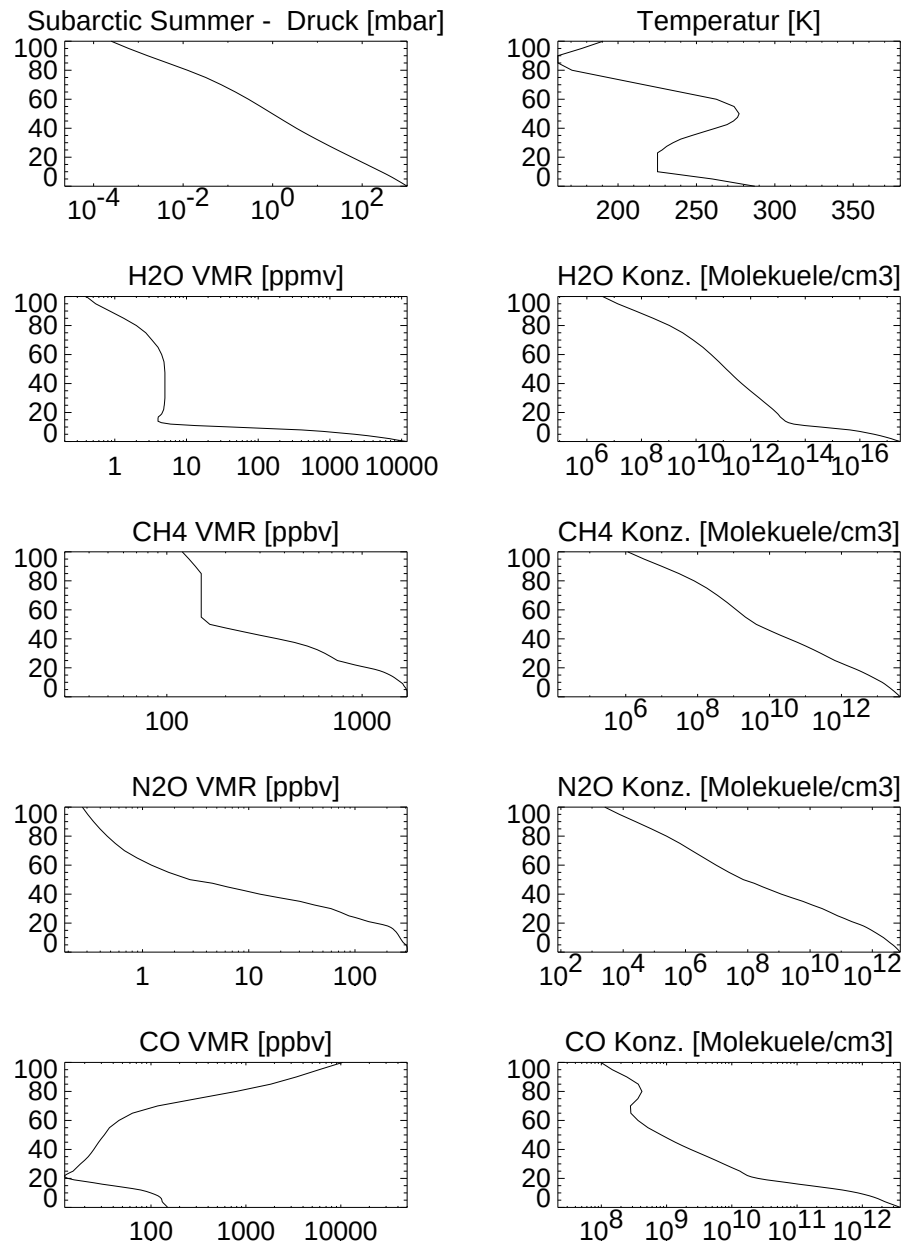


Abbildung E.5: Profile der SAS-Atmosphäre (sub-artic summer). Die Konzentration am Erdboden in ppm beträgt: H_2O 11940; CH_4 1,7; N_2O 0,31; CO 0,15.

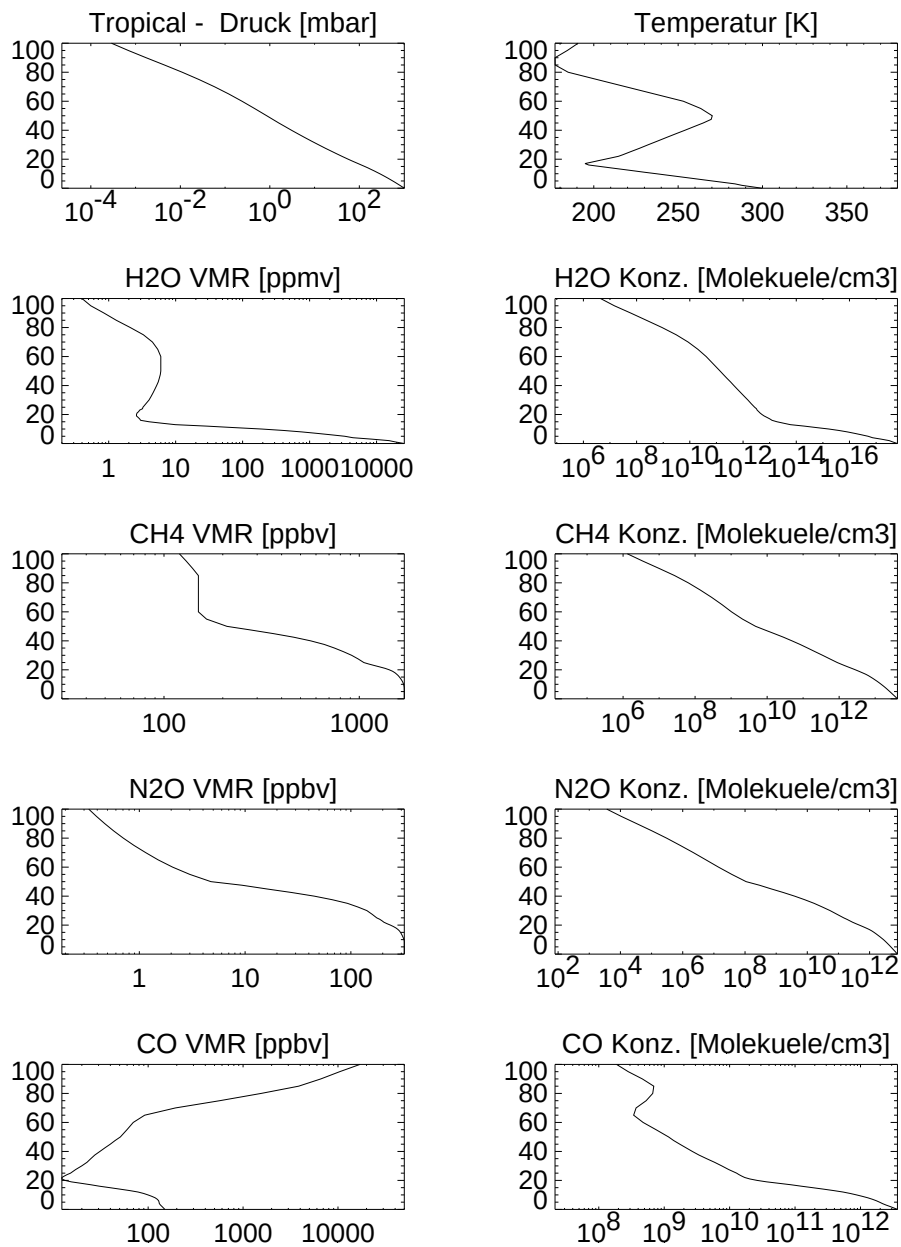


Abbildung E.6: Profile der TRO-Atmosphäre (tropical atmosphere). Die Konzentration am Erdboden in ppm beträgt: H₂O 25930; CH₄ 1,7; N₂O 0,32; CO 0,15.

Anhang F

Detallierte *WFM-DOAS* Ergebnisse

Dieser Anhang enthält detaillierte Resultate bzgl. der Auswertung simulierter *SCIAMACHY* Kanal 8 Nadir-Messungen zur Bestimmung der Vertikalsäule des Spurengases CO mittels des in Kapitel 13 beschriebenen *WFM-DOAS*-Algorithmus. Das verwendete spektrale Fitfenster ist 2310-2380 nm. Mitbestimmt hierbei wurden die Vertikalsäulen der (spektral interferierenden) Spurengase CH₄ und H₂O.

Die letzte Tabelle dieses Anhangs bezieht sich auf das N₂O-Fitfenster 2265-2285 nm. Mitbestimmt wurde hier CH₄.

Die folgende Tabelle enthält eine Übersicht über aller Szenarien, welche für die Untersuchungen zum *WFM-DOAS*-Algorithmus definiert wurden. „Atmos.-Störung“ bezieht sich auf Modifikationen der hier verwendeten *MODTRAN* Standard-Atmosphären (beschrieben in Anhang E), deren Bezeichner in Spalte „Atmos.“ angegeben sind. Bei den Spurengasen bezieht sich die Störung auf eine Profil-Skalierung um den angegebenen prozentualen Wert. So bezeichnet „+30“ bei CO eine höhenunabhängige CO-Profil Skalierung mit dem Faktor 1,3 bezogen auf die in Spalte „Atmos.“ angegebene Standard-Atmosphäre („um 30% erhöhte CO-Konzentration“). Die Druck-Skalierung (Spalte „p“) ist analog definiert. Die Temperatur-Störung (Spalte „T“) bezieht sich auf eine höhenunabhängige additive Profiländerung in Kelvin (Temperaturprofil-Verschiebung). In der Spalte „Sonstiges“ bezeichnet LOS den *line-of-sight* Scan-Winkel in Grad (ansonsten: LOS = 0°, also exakte Nadir Beobachtung). AZI bedeutet relativer Azimutwinkel in Grad (ansonsten: nicht definiert, da exakte Nadir Beobachtung). Wolken wurden nicht berücksichtigt. Das Aerosolszenario ist - falls nicht anders angegeben - das in dieser Arbeit verwendete Standardszenario, welches in Anhang A beschrieben ist.

Nr.	SZW [°]	Alb.	Atmos.	Atmos.-Störung						Sonstiges
				CO [%]	N ₂ O [%]	CH ₄ [%]	H ₂ O [%]	T [K]	p [%]	
S01	50	0,20	MLS	0	0	0	0	0	0	
S02	70	0,20	MLW	0	0	0	0	0	0	
S03	80	0,20	SAS	0	0	0	0	0	0	
S04	92	0,20	SAS	0	0	0	0	0	0	
S05	80	0,20	SAW	0	0	0	0	0	0	
S06	92	0,20	SAW	0	0	0	0	0	0	
S07	25	0,03	TRO	0	0	0	0	0	0	
S08	25	0,20	TRO	0	0	0	0	0	0	
S09	25	0,50	TRO	0	0	0	0	0	0	
S10	40	0,20	USS	0	0	0	0	0	0	
S11	60	0,01	USS	0	0	0	0	0	0	
S12	60	0,03	USS	0	0	0	0	0	0	
S13	60	0,10	USS	0	0	0	0	0	0	
S14	60	0,20	USS	0	0	0	0	0	0	
S15	60	0,30	USS	0	0	0	0	0	0	
S16	60	1,00	USS	0	0	0	0	0	0	
S17	80	0,20	USS	0	0	0	0	0	0	
S18	40	0,20	USS	+30	0	0	0	0	0	
S19	40	0,20	USS	-50	0	0	0	0	0	
S20	40	0,20	USS	+56	+20	0	0	0	-4	
S21	40	0,20	USS	+56	+20	0	0	0	+3	
S22	40	0,20	USS	+56	+20	0	0	+20	0	
S23	40	0,20	USS	+56	+20	0	0	-20	0	
S24	40	0,20	USS	+56	+20	0	+20	0	0	
S25	40	0,20	USS	+56	+20	0	+50	0	0	
S26	40	0,20	USS	+56	+20	0	+100	0	0	
S27	40	0,20	USS	+56	+20	+10	0	0	0	
S28	40	0,20	USS	+56	+20	+10	+50	+10	+2	
S29	40	0,05	USS	+56	+20	+10	+50	+10	+2	
S30	70	0,20	USS	+56	+20	0	0	0	-4	
S31	70	0,20	USS	+56	+20	0	0	0	+3	
S32	70	0,20	USS	+56	+20	0	0	+20	0	
S33	70	0,20	USS	+56	+20	0	0	-20	0	
S34	70	0,20	USS	+56	+20	0	+20	0	0	
S35	70	0,20	USS	+56	+20	0	+50	0	0	
S36	70	0,20	USS	+56	+20	0	+100	0	0	
Fortsetzung auf der nächsten Seite										

Fortsetzung										
Nr.	SZW [°]	Alb.	Atmos.	Atmos.-Störung						Sonstiges
				CO [%]	N ₂ O [%]	CH ₄ [%]	H ₂ O [%]	T [K]	p [%]	
S68	70	0,20	USS	0	0	0	0	0	0	AZI=070,0 LOS=030,0
S69	70	0,20	USS	0	0	0	0	0	0	AZI=070,0 LOS=007,5
S70	70	0,20	USS	0	0	0	0	0	0	AZI=110,0 LOS=015,0
S71	70	0,20	USS	0	0	0	0	0	0	AZI=110,0 LOS=022,5
S72	70	0,20	USS	0	0	0	0	0	0	AZI=110,0 LOS=030,0
S73	70	0,05	USS	0	0	0	0	0	0	AZI=110,0
S74	70	0,05	USS	+30	+20	0	0	0	0	LOS=030,0
S75	70	0,05	USS	+30	+20	+10	+50	+10	+2	ohne Aero.
S76	40	0,20	USS	0	0	0	0	0	0	ohne Aero.
S77	25	0,03	TRO	0	0	0	0	0	0	mit Planck
S78	70	0,05	USS	0	0	0	0	0	0	mit Planck
S79	40	0,20	USS	-100	-100	0	0	0	0	
S80	70	0,20	USS	-100	-100	0	0	0	0	
S81	40	0,20	USS	0	0	0	-100	0	0	
S82	40	0,20	USS	0	0	-100	0	0	0	
S83	40	0,10	USS	+100	+50	+10	+20	+5	+2	
S84	40	0,10	USS	+200	+100	+10	+20	+5	+2	
S85	40	0,20	USS	0	0	0	0	0	0	Aerosole: urban, Sicht 5km, 99% Feucht.
S86	70	0,20	USS	0	0	0	0	0	0	Aero.wie S85
S87	70	0,20	SAS	0	0	0	0	0	0	Aero.wie S85
S88	70	0,20	SAW	0	0	0	0	0	0	Aero.wie S85
S89	70	0,20	TRO	0	0	0	0	0	0	Aero.wie S85
S90	70	0,20	MLS	0	0	0	0	0	0	Aero.wie S85
S91	40	0,20	MLS	0	0	0	0	0	0	Aero.wie S85
Fortsetzung auf der nächsten Seite										

Fortsetzung										
Nr.	SZW [°]	Alb.	Atmos.	Atmos.-Störung						Sonstiges
				CO [%]	N ₂ O [%]	CH ₄ [%]	H ₂ O [%]	T [K]	p [%]	
S92	40	0,20	MLW	0	0	0	0	0	0	Aero.wie S85
S93	40	0,20	SAS	0	0	0	0	0	0	Aero.wie S85
S94	40	0,20	TRO	0	0	0	0	0	0	Aero.wie S85
S95	40	0,20	SAW	0	0	0	0	0	0	Aero.wie S85

Die folgenden Tabellen geben eine Übersicht über typische WFM-DOAS Retrieval-Fehler in Abhängigkeit vom Szenario (Atmosphäre, Albedo, Sonnenstand, etc.) sowie bzgl. der Berücksichtigung bzw. Nicht-Berücksichtigung bestimmter Gewichtsfunktionen bei der linearen Anpassung. Verwendet wurden - falls nicht anders angegeben - Vertikalsäulen-Gewichtsfunktionen für CO, H₂O und CH₄ (Profil-Skalierung), eine Gewichtsfunktion für eine Temperaturprofil-Verschiebung und ein Polynom 2-ten Grades (also einschließlich des quadratischen Terms bzgl. der Wellenlänge).

Angaben in eckigen Klammern bezeichnen Unterschiede zwischen Modell- und Messszenario (z.B. bedeutet [+56] bei CO, dass das CO-Anzahldichteprofil des Messszenarios im Vergleich zum Modellszenario in jeder Höhe mit 1,56 multipliziert wurde). Die angegebenen Fehler sind in Prozent der wahren Vertikalsäule des Messszenarios angegeben. Bei der Temperatur bezieht sich der angegebene Wert auf die durch den Fit bestimmte („gemessene“) Abweichung in Kelvin zwischen Mess- und Modellszenario (idealerweise sollten daher diese Werte gleich den Werten in den eckigen Klammern sein). Dies gilt auch für den Druck, allerdings als prozentualer Unterschied zwischen Mess- und Modellszenario.

„CO-SOD Referenz“ in Spalte „Sonstiges“ bezeichnet Retrieval, bei denen nicht die CO-Gewichtsfunktion, sondern die CO-SOD als Referenz verwendet wurde (die anderen Gewichtsfunktionen wurden jedoch beibehalten). Die *slant optical depth* (SOD) eines Spurengases wurde über Gleichung (5.18) definiert. In diesem Fall ist der multiplikative CO-Fitparameter nicht die Differenz zweier Vertikalsäulen, wie in der WFM-DOAS-Gleichung (13.1), sondern deren Verhältnis, wie in Gleichung (5.22) für das modifizierte DOAS-Verfahren. Die Intensität der angenommenen Modellatmosphäre entspricht hier einer Atmosphäre ohne jegliches CO („CO ausgeschaltet“). Wie man sieht, spielt es für das CO-Retrieval praktisch keine Rolle, welche der beiden Referenzspektren man für den Fit verwendet. Der Grund hierfür liegt darin, dass die CO-Absorption relativ schwach ist, und daher die Absorption über den ganzen Bereich relevanter CO-Vertikalsäulen in guter Näherung proportional der Vertikalsäule zunimmt. Dieses erlaubt es, die Ableitung $\partial \ln I(V) / \partial V|_{V=\bar{V}}$ durch die Differenz $(\ln I(\bar{V}) - \ln I(0)) / \bar{V}$ zu ersetzen bzw. zu approximieren.

Die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Resultate beziehen sich auf einen **Sonnenzenitwinkel von 40°**. Das **Modellszenario ist S10**. Die Beobachtungsgeometrie ist, falls nicht anders angegeben, exakte Nadir-Beobachtung.

Messszn.	CO [%]	H ₂ O [%]	CH ₄ [%]	T [K]	p [%]	Sonstiges
S20	-0,6 [+56]	-3,2	-0,8	+0,6	[-4]	
S20	-0,5 [+56]	-0,04	-0,03	-0,002	-4,4 [-4]	mit p-Gewichtsfunk.
S22	-8,5 [+56]	+30,1	+3,4	[+20]		ohne T-Gewichtsfkt.
S22	-1,9 [+56]	-0,8	-0,1	+20,4 [+20]		
S23	-1,0 [+56]	-2,0	-0,2	-17,6 [-20]		
S23	+1,1 [+56]	+5,5	+2,5	-17,2 [-20]		mit Albedo-Gewichts.
S23	+5,0 [+56]	-29,8	+2,5	[-20]		ohne T-Gewichtsfkt.
S24	-0,02 [+56]	[+20]	+1,7	+9,2		ohne H ₂ O-Gewichtsfkt.
S24	-0,6 [+56]	0,5 [+20]	-0,01	-0,06		
S25	-1,0 [+56]	+2,2 [+50]	-0,06	-0,4		
S26	-2,0 [+56]	-5,3 [+100]	-0,2	-1,3		
S26	+0,7 [+56]	-5,2 [+100]	-0,2	-1,3		CO-SOD Referenz
S27	-0,4 [+56]	-0,02	-0,1 [+10]	+0,01		
S28	-1,5 [+56]	-0,2 [+50]	+0,3 [+10]	+11,5 [+10]	[+2]	
S28	-5,1 [+56]	+11,8 [+50]	-1,3 [+10]	[+10]	[+2]	ohne T-Gewichtsfkt.
S28	-1,6 [+56]	-1,1 [+50]	-0,1 [+10]	+11,8 [+10]	+2,1 [+2]	mit p-Gewichtsfkt.
S28	-4,7	-13,9	-0,1	-6,5		mit p-Gewichtsfkt.

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Die nachfolgende Tabelle, welche analog der vorangehenden aufgebaut ist, bezieht sich auf die Auswertung von Messungen bei einem **Sonnenzenitwinkel von 70°** . Das **Modellszenario ist S40**.

Messszn.	CO [%]	H ₂ O [%]	CH ₄ [%]	T [K]	p [%]	Sonstiges
S30	-0,4 [+56]	-3,1	-1,1	+0,5	[-4]	
S31	-0,2 [+56]	+2,3	+0,8	-0,3	[+3]	
S32	-1,1	-0,4	-0,2	+20,2		

Fortsetzung auf der nächsten Seite

<i>Fortsetzung</i>						
Messszn.	CO [%] [+56]	H ₂ O [%]	CH ₄ [%]	T [K] [+20]	p [%]	Sonstiges
S33	-0,8 [+56]	-1,6	-0,4	-17,5 [-20]		
S34	-0,3 [+56]	-0,4 [+20]	-0,01	-0,09		
S35	-0,5 [+56]	-1,8 [+50]	-0,05	-0,5		
S36	-1,0 [+56]	-4,5 [+100]	-0,1	-1,8		
S36	+2,0 [+56]	-4,2 [+100]	-0,1	-1,8		CO-SOD Referenz
S37	-0,2 [+56]	-0,02	-0,2 [+10]	+0,01		
S38	-0,6 [+56]	+0,5 [+50]	+0,3 [+10]	+11,1 [+10]	[+2]	
S39	-2,6 [+56]	-6,6 [+50]	-1,9 [+10]	+10,4 [+10]	[+2]	Albedo 0,05 in S39
S39	-0,3 [+56]	-6,4 [+50]	-1,8 [+10]	+10,5 [+10]	[+2]	CO-SOD Referenz

Die folgenden Resultate beziehen sich auf Aerosol-Effekte:

Messszn.	Modellszn.	CO [%]	H ₂ O [%]	CH ₄ [%]	Sonstiges
S41 (Aerosol=aus)	S10 (Aerosol=an)	-0,9 [+30]	-0,8	-0,7	
S41 (Aerosol=aus)	S10 (Aerosol=an)	+7,7 [+30]	-0,9	+0,3	ohne Polynom
S40 (Aerosol=an)	S42 (Aerosol=aus)	+0,6	-1,0	+0,4	
S74 (Aerosol=aus)	S73 (Aerosol=an)	+0,9 [+30]	+8,1	+1,6	
S74 (Aerosol=aus)	S73 (Aerosol=an)	-1,8 [+30]	-4,5	-2,0	mit Albedo-Gewichtsfkt.
S75 (Aerosol=an,	S74 (Aerosol=aus,	-0,3	+1,0 [+50]	+0,5 [+10]	T-Fitparameter: +11,1 K
<i>Fortsetzung auf der nächsten Seite</i>					

Bei den folgenden Resultaten unterscheiden sich die Profile nicht einfach durch höhenunabhängige Skalierungen bzw. Offsets, sondern durch unterschiedliche Profilformen. Die prozentualen Angaben sind die Retrievalfehler der Vertikalsäulen. Die Temperaturangabe ist der ΔT Fitparameter, entsprechend den beiden vorherigen Tabellen. Die Temperaturunterschiede $T(\text{USS}) - T(\text{MLW})$ betragen: +16 K in 0 km, +13 K in 1 km, +6 K in 2 km und +0 K in 5 km. Weiterhin unterscheiden sich die Szenarien auch bzgl. der Aerosole (S86-S95: urban anstelle maritim).

[illegible]

Fortsetzung						
Messszcn.	Modellszen.	CO [%]	H ₂ O [%]	CH ₄ [%]	T [K]	Sonstiges
(SAS)	(MLS)					
S40 (USS, aber CO: +30%)	S90 (MLS)	-1,6	-5,7	-0,5	-8,4	
S40 (USS, aber CO: +30%)	S87 (SAS)	+0,2	+0,9	-0,7	-1,2	
S18 (USS, aber CO: +30%)	S93 (SAS)	-1,0	-2,6	-1,3	-1,2	
S18 (USS, aber CO: +30%)	S92 (MLW)	-3,0	+0,4	-1,0	+11,1	
S18 (USS, aber CO: +30%)	S91 (MLS)	-3,8	-11,6	-1,2	-7,9	200% Unterschied H ₂ O-Säule
S87 (SAS)	S89 (TRO)	-3,9	-7,3	+1,3	-10,8	200% Unterschied H ₂ O-Säule
S40 (USS, aber CO: +30%)	S89 (TRO)	-4,7	-16,9	+0,8	-11,6	280% Unterschied H ₂ O-Säule
S40 (USS, aber CO: +30%)	S88 (SAW)	-6,6	+0,7	-0,6	+20,1	360% Unterschied H ₂ O-Säule
S87 (SAS)	S88 (SAW)	-12,6	-7,3	-0,1	+20,8	500% Unterschied H ₂ O-Säule

Die folgende Tabelle ist analog der vorherigen aufgebaut, bezieht sich aber auf das **N₂O-Fitfenster 2265-2285 nm**. Falls nicht anders angegeben wurden N₂O-, CH₄- und Temperatur-Referenzspektren verwendet, sowie ein Polynom 2-ten Grades.

Messszcn.	Modellszen.	N ₂ O [%]	CH ₄ [%]	T [K]	Sonstiges
S40 (USS)	S02 (MLW)	+0,6	-1,4	+7,0	
S40	S02	-0,3	-1,6	+6,2	mit H ₂ O-Gewichts.
Fortsetzung auf der nächsten Seite					

Fortsetzung					
Messszcn. (USS)	Modellszen. (MLW)	N ₂ O [%]	CH ₄ [%]	T [K]	Sonstiges (Fehler +22,6%)
S40 (USS)	S02 (MLW)	-0,3	-0,4	+5,6	mit p-Gewichtsfkt.
S30 (USS, aber N ₂ O: +20% P: -4%)	S02 (MLW)	+0,9	-2,5	+8,3	
S30 (USS, aber N ₂ O: +20% P: -4%)	S02 (MLW)	-0,6	-0,5	+5,6	mit p-Gewichtsfkt. (p: -8%)
S30 (USS, aber N ₂ O: +20% P: -4%)	S02 (MLW)	-1,8	-0,1		mit p ohne T
S89 (TRO)	S90 (MLS)	+1,6	-0,4	+5,6	
S89 (TRO)	S90 (MLS)	+1,0	-2,0		ohne T
S87 (SAS)	S90 (MLS)	-2,0	-0,5	-8,3	
S87 (SAS)	S90 (MLS)	-1,0	+2,2		ohne T
S40 (USS)	S90 (MLS)	-1,6	-1,7	-12,5	
S40 (USS)	S90 (MLS)	-0,2	+2,0		ohne T
S40 (USS)	S87 (SAS)	+0,2	-1,2	-3,8	
S18 (USS)	S93 (SAS)	-0,1	-1,8	-3,6	
S18 (USS)	S92 (MLW)	+0,5	-1,5	+6,2	
S18	S91	-1,7	-2,0	-11,2	
Fortsetzung auf der nächsten Seite					

<i>Fortsetzung</i>					
Messszn. <i>(USS)</i>	Modellszn. <i>(MLS)</i>	N₂O [%]	CH₄ [%]	T [K]	Sonstiges
S87 <i>(SAS)</i>	S89 <i>(TRO)</i>	-4,1	-0,4	-14,0	
S87 <i>(SAS)</i>	S89 <i>(TRO)</i>	-2,2	+4,2		ohne T
S87 <i>(SAS)</i>	S89 <i>(TRO)</i>	-4,9	+0,8	-15,0	mit p (p: -4%)
S40 <i>(USS)</i>	S89 <i>(TRO)</i>	-3,5	-1,5	-18,1	
S40 <i>(USS)</i>	S89 <i>(TRO)</i>	-1,2	+4,1		ohne T
S40 <i>(USS)</i>	S88 <i>(SAW)</i>	+1,5	-0,9	+14,6	
S87 <i>(SAS)</i>	S88 <i>(SAW)</i>	+1,3	+0,1	+16,8	

Anhang G

***SCIAMACHY* Signal-zu-Rausch Instrumenten-Modell**

In diesem Abschnitt wird ein Modell zur Berechnung des statistischen Fehlers der *SCIAMACHY* Kanal 7 und 8 Strahlungsmessungen für die Nadir-Beobachtungsgeometrie vorgestellt. Im Prinzip ist dieses Modell auch für die Kanäle 1-6 sowie für die Limb-Messungen anwendbar, erfordert dann aber andere Instrumentenparameter. Falls nicht anders erwähnt, wurde der mathematische Ansatz sowie die Instrumentenparameter selbst *Kuiper et al. 1993* [78] und *Hoogeveen 1996* [57] entnommen.

Das *SCIAMACHY*-Spektrometer wurde bereits in groben Zügen in Kapitel 2 beschrieben. An dieser Stelle soll daher nur noch eine kurze Beschreibung der Detektoren folgen. Das physikalische Prinzip der Strahlungsdetektion beruht auf der Absorption von Photonen in der absorbierenden Schicht einer *p-n* Photodiode, welches zur Erzeugung von Elektronen-Loch-Paaren führt (innerer Photoeffekt; Bedingung: Photonenenergie $h\nu > \text{Bandlücken-Energiedifferenz } \Delta E_g$). Bei Beleuchtung der Diode wird hierbei durch die entstehenden freien Ladungsträger ein Photostrom erzeugt, der die Diodenkapazität auflädt (photovoltaisches Prinzip, *Keyes 1997* [67]). Die Dioden werden mit Sperrspannung (*reverse bias voltage*) betrieben, sodass ohne Beleuchtung idealerweise nur ein kleiner Dunkelstrom (*dark* oder *leakage current*) fließt. Bei Beleuchtung kommt additiv der Photostrom hinzu. Am Ende der Belichtungszeit werden die Kapazitäten entladen. Die Ladungsmenge, die hierbei abfließt, ist - nach Abzug des Dunkelstroms - proportional zum zeitlich integrierten Lichtfluss. In jedem der acht Kanäle von *SCIAMACHY* wird das Licht mittels eines linearen Diodenzeilenarrays bestehend aus 1024 Detektorpixeln (Dioden) detektiert. Die Digitalisierung erfolgt für alle Kanäle mit 16 Bit. Die Detektoren in den Kanälen 1-5 sind kommerzielle Silicium Photodiodenarrays (RL 1024 SR von EG&G Reticon). Oberhalb von 1000 nm fällt die Sensitivität von Silicium aber stark ab ($\Delta E_g \approx 1,1 \text{ eV}$). Daher muss für die Nahinfrarot-Kanäle 6-8 ein anderes Material verwendet werden, und zwar eins mit

kleinerer Bandlücke (*bandgap*). Hier wurde Indium-Gallium-Arsenid (InGaAs) verwendet. Durch verschiedene Mischungen $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ kann die Bandlücke - und somit die zugehörige *cut-off* Wellenlänge - jedem Kanal optimal angepasst werden. Diese Detektoren sowie die zugehörige Elektronik (*on chip charge integrator and multiplexer*) sind Neuentwicklungen speziell für SCIAMACHY (Josh et al. 1992 [63], SRON 1993 [56]). Das InGaAs wird auf ein Grundsubstrat (InP) aufgebracht. Während für Kanal 6 die Gitterkonstanten von Substrat und der geeigneten InGaAs-Mischung zueinander passen (*lattice matched*), ist dies für die Kanäle 7 und 8 nicht der Fall. Unterschiedliche Gitterkonstanten verursachen jedoch Spannungen, welche wiederum zu Versetzungen (*misfit dislocations*) führen. Hierdurch erhöht sich der Dunkelstrom. Um diese Effekte zu minimieren, werden zwischen Substrat und dem absorbierenden InGaAs-Material mehrere $\text{InAs}_y\text{Py}_{1-y}$ -Zwischenschichten eingefügt, um über eine Variation von y eine schrittweise Anpassung der Gitterkonstanten zu ermöglichen. Trotz großer Anstrengungen konnte die ursprüngliche (sehr ehrgeizige) Spezifikation für Kanal 8 von 7 fA bei 150 K und -10 mV Sperrspannung nicht erfüllt werden. Neben dem relativ hohen Dunkelstromniveau zeigen die Kanäle 7 und 8 aufgrund der Inhomogenität des Detektormaterials auch eine sehr große Pixel-zu-Pixel Variabilität des Dunkelstroms sowie der Quanteneffizienz und damit auch des Rauschens.

G.1 SCIAMACHY Kanal 7

Die Berechnung der Signal-zu-Rausch Verhältnisse für die Kanal 7 Nadir-Messungen erfolgt analog wie nachfolgend detailliert für Kanal 8 beschrieben.

Die Unterschiede im Vergleich zu Kanal 8 beziehen sich im Wesentlichen auf die folgenden Instrumentenparameter:

- Transmission 0,292 (Kanal 8: 0,280).
- Quanteneffizienz 0,4 (Kanal 8: pixelabhängig 0,15-0,35).
- Die thermische Strahlung der optischen Bank resultiert in 10 fA „thermischen Dunkelstroms“ (Kanal 8: 150 fA).
- In etwa vergleichbare Dunkelströme (pixelabhängig).
- Zur Wellenlängenkalibration wurde ein Polynom ersten Grades verwendet ($c_0 = 1937,14 \text{ nm}$, $c_1 = 0,104909 \text{ nm}$). Näheres hierzu siehe Gleichung (G.3).

G.2 *SCIAMACHY* Kanal 8

Das Signal-zu-Rausch Verhältnis S/N wird nach der folgenden Formel berechnet:

$$S/N = \frac{S}{\sqrt{\sum_j N_j^2}}. \quad (\text{G.1})$$

Hierbei ist S das Signal selbst, gemessen in Signalelektronen pro Zeiteinheit und pro Detektorpixel. Als Zeiteinheit wird im Folgenden eine Sekunde angenommen. Eine Integrationszeit von einer Sekunde entspricht auch der Standardeinstellung für *SCIAMACHY* Kanal 7 und 8 Nadir-Messungen. Das Signal S ist hier definiert als die Elektronenanzahl, welche ausschließlich den atmosphärischen Photonen entspricht („atmosphärische Elektronen“), entsprechend dem Gesamtsignal abzüglich Dunkelstrom-Elektronen sowie den Elektronen, welche der vom Instrument selbst generierten thermische Strahlung (Planck-Emission) entsprechen. Die Terme N_j entsprechen verschiedenen Rauschquellen, deren Einzelbeiträge als unkorreliert und jeweils einer Gauß-Statistik folgend angenommen werden. Diese Beiträge werden im Folgenden im Detail diskutiert und abgeschätzt.

Zunächst zum Signal S selbst. S kann nach der folgenden Formel berechnet werden:

$$S = R \cdot F_{scan} \cdot A \cdot \Omega \cdot T \cdot \Delta\lambda \cdot QE \cdot t_{exp}. \quad (\text{G.2})$$

Hierbei ist S , wie bereits erwähnt, die Anzahl der Signalelektronen entsprechend der eingestellten Belichtungszeit t_{exp} (*exposure time*). R entspricht der mit der Spektrometer-Spaltfunktion gefalteten spektralen atmosphärischen Radianz in der Einheit Photonen/(s nm cm² sr). F_{scan} ist die (dimensionslose) Reflektivität des Nadir-Scanspiegels. A ist die effektive Größe der Eintrittsapertur des Instruments in cm². Ω ist der Beobachtungs-Raumwinkel (*Instantaneous Field-of-View* (IFoV)) des Instruments in Steradian. T ist die dimensionslose Transmission des Kanals. $\Delta\lambda$ ist das Spektralintervall in Nanometern, welches von dem Detektorpixel abgedeckt wird, für den das Signal berechnet werden soll (typischerweise 0,11 - 0,13 nm in Kanal 8). QE ist die dimensionslose Quanteneffizienz dieses Detektorpixels, also der Anteil der Photonen, welcher in Signalelektronen konvertiert wird.

In Tabelle G.1 sind alle die Größen zusammengestellt, welche als unabhängig von der Wellenlänge bzw. vom Detektorpixel angenommen wurden.

Des Weiteren gibt es Größen, welche signifikant von der Wellenlänge bzw. vom Detektorpixel abhängen, also hier nicht als konstant für den ganzen Kanal angenommen wurden:

Die spektrale Radianz R wurde für eine Vielzahl von Szenarien mit *SCIATRAN* mittels des im zweiten Teil dieser Arbeit beschriebenen *c-k* Modus berechnet. Details hierzu befinden sich insbesondere in den Tabellen 14.1 und 14.2. Hierbei

Größe	Beschreibung	Einheit	Wert
F_{scan}	Scanspiegel Reflektivität	[-]	0,9
A	Apertur	[cm ²]	1,53
Ω	IFoV	[sr]	$2,5 \times 10^{-5}$ ($1,8^\circ \times 0,045^\circ$)
T	Transmission	[-]	0,28
t_{exp}	Belichtungszeit	[s]	1,0

Tabelle G.1: Von der Wellenlänge bzw. vom Detektorpixel unabhängige Größen im Instrumentenmodell für SCIAMACHY Kanal 8 Nadir-Messungen. IFoV bezeichnet das „Instantaneous Field of View“ des Instruments, also den Raumwinkel, aus dem SCIAMACHY im Nadir-Modus Licht zu einem festen Zeitpunkt (oder ohne Scan) detektiert.

wurde das Sonnenspektrum des Strahlungstransportmodells *MODTRAN* verwendet.

Die Berechnung der Signal-zu-Rausch Verhältnisse erfordert auch eine genaue Wellenlängenkalibration. Die erste Kalibration nach Fertigstellung des *SCIAMACHY*-Flugmodells wurde von Seiten der Industrie durchgeführt. Hierfür wurde die in *SCIAMACHY* integrierte PtCrNe Hohlkathodenlampe („Linienlampe“) verwendet. Vergleiche mit während der sogenannten *PI*-Periode von Mitarbeitern des *IFE/IUP* mit *SCIAMACHY* gemessenen Absorptions-Referenzspektren haben jedoch gezeigt, dass diese Kalibration, insbesondere am Anfang von Kanal 8, nicht genau genug ist. Der Grund hierfür liegt in der geringen Anzahl von Lampen-Linien insbesondere am Anfang von Kanal 8. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit eine verbesserte Wellenlängenkalibration durchgeführt, welche auf der Anpassung von N₂O- und CO-Transmissionsmessungen an entsprechende simulierte Transmissionen beruht. Die simulierten Transmissionen wurden mit *HITRAN 96* Linienparametern berechnet. Die Wellenlängenachse der simulierten Transmission wurde als Referenz genommen. Die Genauigkeit des Verfahrens entspricht etwa einem Detektorpixel ($\pm 0,1$ nm). Dies konnte durch eine unabhängig durchgeführte Kalibration bestätigt werden (H. Schrijver, persönliche Mitteilung). Es konnte festgestellt werden, dass sich eine Verschiebung der Wellenlängenachse um einen Pixel (entsprechend der Genauigkeit der hier verwendeten Wellenlängenkalibration) nicht signifikant auf die in dieser Arbeit angegebenen Resultate auswirkt. Mittels des beschriebenen Verfahrens wurden Polynomkoeffizienten c_j ($j = 0, \dots, 4$) bestimmt, welche die Umrechnung von Pixelnummer i ($i = 0, \dots, 1023$) in Pixel-Zentralwellenlänge λ_i (in Nanometern) gestatten:

$$\lambda_i = \sum_{j=0}^4 c_j i^j. \quad (\text{G.3})$$

Die Polynomkoeffizienten sind in Tabelle G.2 angegeben.

Koeffizient	Wert [nm]
c_0	2259,20
c_1	0,134467
c_2	$-6,95243 \times 10^{-6}$
c_3	$-8,15961 \times 10^{-9}$
c_4	$4,078353 \times 10^{-12}$

Tabelle G.2: Polynomkoeffizienten für die (Vakuum-) Wellenlängenkalibration von *SCIAMACHY* Kanal 8 (siehe Formel (G.3)).

Die Quanteneffizienz QE zeigt in Kanal 8 eine relativ starke Pixelabhängigkeit, welche sich im Wesentlichen aus der Pixel-zu-Pixel Variabilität des Detektormaterials ergibt. Um für jeden Detektorpixel einen möglichst genauen Wert der Quanteneffizienz zu erhalten, wurde auf detaillierte Informationen des Detektorherstellers *EPITAXX Inc.* zurückgegriffen.¹ Die hieraus abgeleitete Quanteneffizienz ist in Abbildung G.1 dargestellt. Wie man sieht, weichen einige Pixel stark von typischen Werten, also etwa vom gleitenden Mittelwert, ab. Die zugehörigen Pixel sind ebenfalls durch anormale (meist zu hohe) Dunkelströme gekennzeichnet und mittels dieser Dunkelströme sowie der Quanteneffizienz von Seiten des Herstellers als „bad“ oder sogar „dead“ klassifiziert worden. Unbrauchbare Detektorpixel wurden mittels einer sogenannten Pixelmaske, welche ebenfalls einem technischen Bericht entnommen wurde,² klassifiziert.

Messungen mittels der als „dead“ klassifizierten Detektorpixel sind bei den in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen zur Datenauswertung nicht berücksichtigt worden (im Sinne von ausmaskiert), da sie gänzlich unbrauchbar seien dürften. Dies betrifft etwa 16% aller Pixel in Kanal 8. Sie sind nahezu zufällig über das Detektorarray verstreut (siehe Abbildung G.2).

Die in Gleichung (G.1) enthaltenen Rauschterme N_j sind in Tabelle G.3 zusammengestellt. Zusätzlich gibt es noch einige weitere Terme, welche z.B. mit Schwankungen der thermischen Eigenstrahlung des Instruments (verursacht durch Temperaturschwankungen der optischen Bank) sowie Schwankungen der Detektortemperatur verbunden sind. Diese Terme sind jedoch aufgrund der aktiven Temperaturstabilisierung von *SCIAMACHY* sehr klein und können daher in sehr guter Näherung vernachlässigt werden.

Das thermische Rauschen (Term N_2) wurde mit konstant (pixelunabhängig) 967

¹SCIAMACHY - Preliminary end item data package - Channel 8 flight model focal plane array, EPITAXX Inc., West Trenton, NJ, USA. (1.) Abbildung „Spectral response of wafer 12106“ bei 150 K Detektortemperatur (Ordner 8F01) und (2.) Abbildung „Quantum efficiency (95-03-29) 8F02, CH8, 150 K, -9.1 mV, NOCOMP, Filter=2.29 μm “ (Ordner 8F02).

²Test report detector module FM#8, SRON *SCIAMACHY* Team, Issue 1, 10 June 1996, TR-SCIA-1120SR/44, Bestandteil des Acceptance Data Package Detector Modules, Channel 8, *SCIAMACHY*, June 1996, SRON, Niederlande.

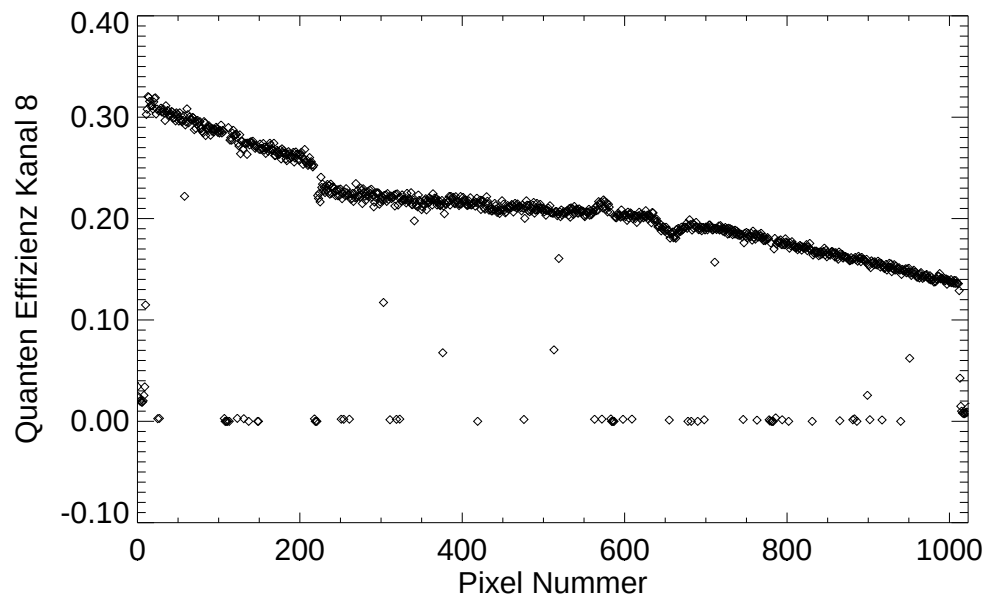


Abbildung G.1: Quanteneffizienz SCIAMACHY Kanal 8. Die Wellenlängenabhängigkeit wurde hierbei bereits mit berücksichtigt, so dass die x-Achse auch direkt als Wellenlänge interpretiert werden kann (kleinere Pixelnummern entsprechen kleineren Wellenlängen). Bereits eingerechnet ist ein geometrischer Faktor, welcher berücksichtigt, dass die Lichtabsorption nicht auf der gesamten Detektorpixel-Fläche stattfindet.

Rauschterm	Beschreibung
N_1	Signal Schrot-Rauschen: Wurzel aus der Anzahl der Signalelektronen S (S entspricht nur den atmosphärischen Photonen)
N_2	Schrot-Rauschen durch thermische Eigenstrahlung des Instruments: Wurzel aus der Anzahl der „thermischen Elektronen“
N_3	Schrot-Rauschen durch Dunkelstrom der Detektoren: Wurzel aus der Anzahl der Dunkelstromelektronen
N_4	Johnson-Nyquist Schrot-Rauschen: Thermisches Rauschen am Diodenwiderstand
N_5	Auslese-Rauschen (<i>electronic readout noise</i>): Summe all der Rausch-Beiträge, welche durch den Auslese-Vorgang entstehen (unabhängig von der Belichtungszeit)

Tabelle G.3: Für das SCIAMACHY Kanal 8 Signal-zu-Rausch Modell relevante Rauschterme.

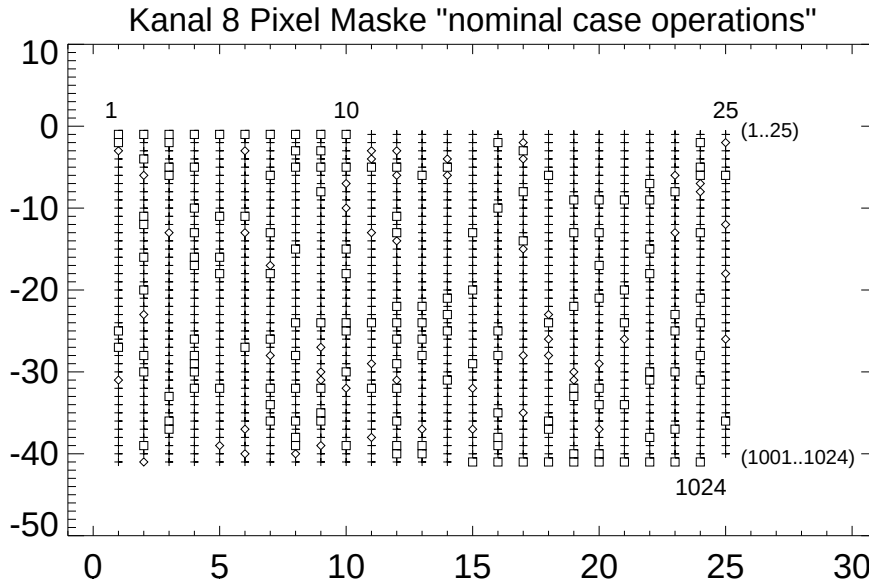


Abbildung G.2: SCIAMACHY Kanal 8 Pixelmaske. Kreuze entsprechen uneingeschränkt brauchbaren Detektorpixeln. Die Karos entsprechen „bad“ Pixeln (hoher Dunkelstrom) und die Quadrate entsprechen vermutlich unbrauchbaren („dead“) Pixeln. Die jeweils zehn Pixel am Anfang und am Ende des Kanals dienen der Dunkelstrommessung. Sie sind absichtlich abgedeckt (blinded pixel)), erscheinen hier aber als „dead“ Pixel.

Rausch-Elektronen angenommen (bezogen auf eine Sekunde), entsprechend einem Strom von 150 fA.

Der Dunkelstrom zeigt eine Variation von Pixel zu Pixel über etwa 2 Größenordnungen (siehe Abbildung G.3). Diese Variabilität muss bei der Berechnung genauer Signal-zu-Rausch Verhältnisse mit berücksichtigt werden. Die in Abbildung G.3 gezeigten Werte beziehen sich auf eine Detektortemperatur von 150 K (entsprechend den Bedingungen im Orbit) sowie einer Diodensperrspannung von -9.1 mV. Der genaue Wert dieser Spannung bestimmt den Dunkelstrom und somit auch das Rauschen. Die Abhängigkeit von diesem Parameter, der auch im Orbit noch optimiert werden kann, wurde mit berücksichtigt. Für alle Simulationen wurde $V_b = -1.0$ mV angenommen.

Bei gegebener Temperatur T kann der Diodenstrom I_d als Funktion der Diodenspannung V (also die Diodenkennlinie) folgendermaßen berechnet werden (im Folgenden soll V eine beliebige Sperrspannung bezeichnen und V_b den aktuell eingestellten Wert):

$$I_d(T, V) = I_{d0}(T) \left[\exp \left(\frac{eV}{kT} \right) - 1 \right]. \quad (\text{G.4})$$

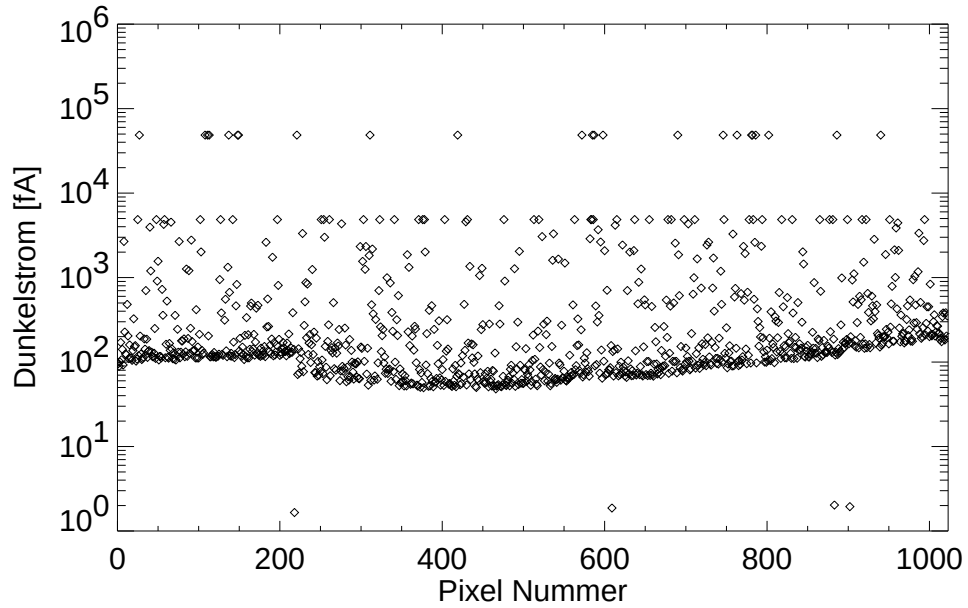


Abbildung G.3: Dunkelstrom I_{dref} in SCIAMACHY Kanal 8 (T_{ref} : 150 K, V_{bref} : -9,1 mV).

Hierbei ist e die Elementarladung (hier als positive Zahl verwendet) und k die Boltzmann-Konstante. Der Vorfaktor I_{d0} ist temperaturabhängig und entspricht dem Dunkelstrom, welcher bei unendlich negativer (Sperr-) Spannung V vorliegen würde.

Ist für eine Temperatur T_{ref} und eine Spannung V_{bref} der Dioden(dunkel)strom I_{dref} bekannt, so kann aus Gleichung (G.4) die folgende Gleichung hergeleitet werden, welche die Berechnung des Dunkelstroms für eine beliebige Sperrspannung V_b ermöglicht (gültig nur für T_{ref}):

$$I_d(T_{ref}, V_b) = \frac{I_{dref}}{\exp\left(\frac{eV_{bref}}{kT_{ref}}\right) - 1} \left[\exp\left(\frac{eV_b}{kT_{ref}}\right) - 1 \right]. \quad (G.5)$$

Der Term $I_{dref} / (\exp(\frac{eV_{bref}}{kT_{ref}}) - 1)$ entspricht hier dem Vorfaktor $I_{d0}(T_{ref})$. Die Wurzel aus $I_d(T_{ref}, V_b) / e$ ergibt dann die Anzahl der Rauschelektronen des Terms N_3 für eine Messdauer von einer Sekunde. Für beliebige Belichtungszeiten müssen diese Werte mit $\sqrt{t_{exp}}$ multipliziert werden (t_{exp} in Sekunden). Einem Dunkelstrom von 100 fA entsprechen etwa 6×10^5 Elektronen pro Sekunde und somit etwa 790 Rauschelektronen.

Das Johnson-Nyquist Rauschen, also Term N_4 , ist hier meist der dominierende Rauschterm. Aufgrund thermischer Effekte fluktuiert die über einen Widerstand R abfallende Spannung oder entsprechend der durch diesen Widerstand gehende Strom i um seinen Mittelwert $\bar{i}$ (siehe z.B. Kingston 1979 [73]). Die mittlere

quadratische Schwankung des Stroms (*mean square noise current*), bestimmt aus vielen Einzelmessungen, wobei jede Einzelmessung dem mittleren Strom im Zeitintervall τ entspricht, ist gegeben durch:

$$\overline{i_N^2} := \overline{(i - \bar{i})^2} = \frac{4kTB}{R}. \quad (\text{G.6})$$

Hierbei ist k die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und B die Bandbreite der Einzelmessung ($B = 1/(2\tau)$). Die Beziehung zwischen der Stromschwankung und der Schwankung der im Zeitintervall τ gemessenen Elektronenanzahl n lautet: $\overline{i_N^2} = (e/\tau) \overline{n^2}$. Hierbei ist e die Elementarladung. Damit berechnet sich die Anzahl der Rauschelektronen durch Johnson-Nyquist Rauschen in der Einheit Elektronen folgendermaßen:

$$N_4(V_b) = \frac{t_{exp}}{e} \sqrt{\frac{4kT_d B}{R(V_b)}}. \quad (\text{G.7})$$

Hierbei ist $B = 1/(2t_{exp})$ zu setzen. $R(V_b)$ ist der Diodenwiderstand, welcher eine Funktion der gewählten Sperrspannung V_b ist. $R(V_b)$ ergibt sich wiederum aus der Diodenkennlinie $I_d(V)$, also aus Gleichung (G.4):

$$R(V_b) = \left(\left. \frac{dI_d}{dV} \right|_{V=V_b} \right)^{-1}. \quad (\text{G.8})$$

Laut Detektorhersteller könnte R im Rahmen der Messgenauigkeit auch einfach als V_{bref}/I_{dref} abgeschätzt werden. In diesem Fall wäre das Johnson-Nyquist Rauschen unabhängig von V_b und etwa 20% geringer, im Vergleich zu dem Wert, der sich nach Formel (G.7) ergeben würde (bezogen auf $V_b = -1$ mV). Dies würde die in dieser Arbeit angegebenen Messfehler um etwa 10-20% verringern bzw. die entsprechenden Signal-zu-Rausch Werte um etwa 10-20% verbessern. Da aber bei der Auswertung realer Messdaten mit weiteren Ungenauigkeiten gerechnet werden muss, die hier nicht berücksichtigt worden sind, wie z.B. Restfehler bei der Dunkelstromsubtraktion, sollte der hier verwendete etwas höhere Wert letztlich realistischer sein.

Ein paar Zahlen zur Veranschaulichung: Bei einer Pixelauflösung von 0,12 nm, einer Detektortemperatur von 150 K, einem Dunkelstrom von 300 fA (bei 150 K und -9,1 mV), einer aktuellen Sperrspannung von -1,0 mV und einer Quanteneffizienz von 0,3 ergibt sich bei einer (in etwa) maximalen spektralen Radianz von $2,4 \times 10^{13}$ Photonen/(s nm cm² sr) (hohe Albedo, hoher Sonnenstand, geringe Absorption), ein Signal-zu-Rausch Verhältnis von etwa 2000. Die Anzahl der Signalelektronen setzt sich dann folgendermaßen zusammen: $8,2 \times 10^6$ „atmosphärische Elektronen“ plus $9,4 \times 10^5$ Elektronen durch die thermische Emission des Instruments plus $2,1 \times 10^5$ Dunkelstrom-Elektronen. Die Rauschterme sind dann: $N_1 = 2870$ (Atmosphäre), $N_2 = 970$ (thermisch), $N_3 = 530$ (Dunkelstrom),

$N_4 = 2830$ (Johnson-Nyquist) und $N_5 = 600$ (*electronic readout*) Rauschelektronen. Selbst unter diesen Bedingungen dominiert also das Instrumentenrauschen. Bei geringeren Erdradianzen, entsprechend einer niedrigeren Albedo, einem niedrigeren Sonnenstand und stärkerer Absorption kann das atmosphärische Signal durchaus etwa 2 Größenordnungen niedriger liegen als der Maximalwert (etwa $8,9 \times 10^{10}$ Photonen/(s nm cm² sr)). Gesamt-Signal wie Rauschen werden dann von Instrumentbeiträgen klar dominiert. Für diese beiden extremen Erdradianzen zeigen die Abbildungen G.4 und G.5 das Signal-zu-Rausch Verhältnis, das Signal selbst sowie die einzelnen Rauschterme als Funktion der Detektorpixel-Nummer. Beide Abbildungen zeigen klar die Dynamik im Messsignal - und somit auch im Signal-zu-Rausch Verhältnis -, welche selbst bei spektral konstanter Erdradianz vorliegen würde.

Das Signal-zu-Rausch Verhältnis der Kanal 8 Messungen hängt also wesentlich von der Stärke Erdradianz selbst ab. Die Maximalwerte liegen um die 2000, Minimalwerte um die 5-20. Typische Signal-zu-Rausch Verhältnisse liegen bei etwa 50-200 (siehe Spalte "Mittlerer Strahlungsfehler" der Tabelle 14.2). Mit Ausnahme sehr hoher Erdradianzen ist das Signal-zu-Rauschverhältnis S/N in Kanal 8 nahezu proportional zu S und somit auch zur Erdradianz, da N dann durch die von der Erdradianz unabhängigen instrumentellen Rauschbeiträge bestimmt ist.

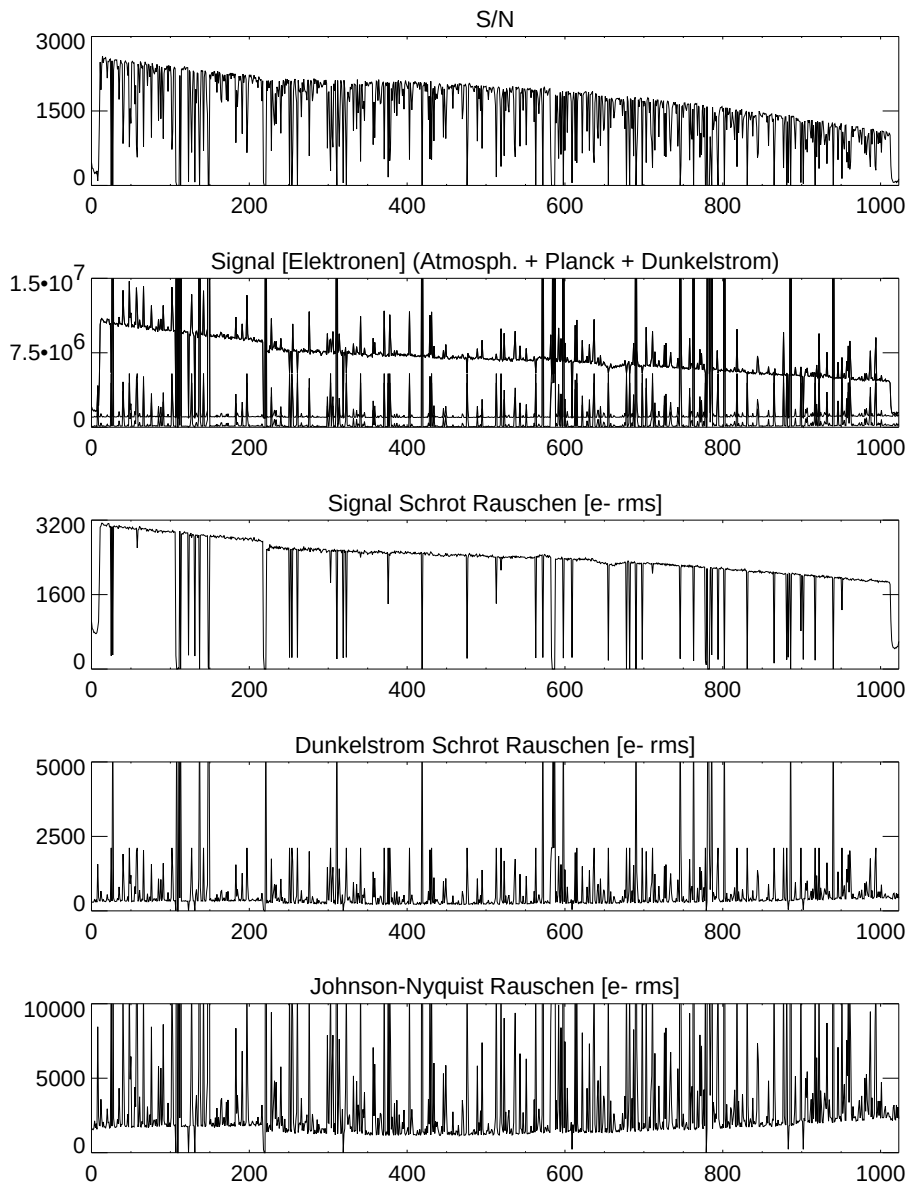


Abbildung G.4: Spektren des SCIAMACHY Kanal 8 Instrumentenmodells (Nadir, Maximum-Radianz Bedingung). Die Erd-Radianz ist hier konstant $2,4 \times 10^{13}$ Photonen/(s nm cm² sr). Der thermische Rauschbeitrag des Instruments entspricht 967 Elektronen (150 fA, pixelunabhängig, nicht gezeigt). Das elektronische Ausleserauschen beträgt 600 Elektronen (pixelunabhängig, nicht gezeigt). Das Signal ist durch drei Kurven dargestellt (unterste Kurve: nur Dunkelstrom, mittlere Kurve: plus „thermische Elektronen“, oberste Kurve: plus „atmosphärische Elektronen“, also die Summe aller drei Beiträge). Das Signal Schrot-Rauschen bezieht sich nur auf das Rauschen verursacht durch atmosphärische Photonen.

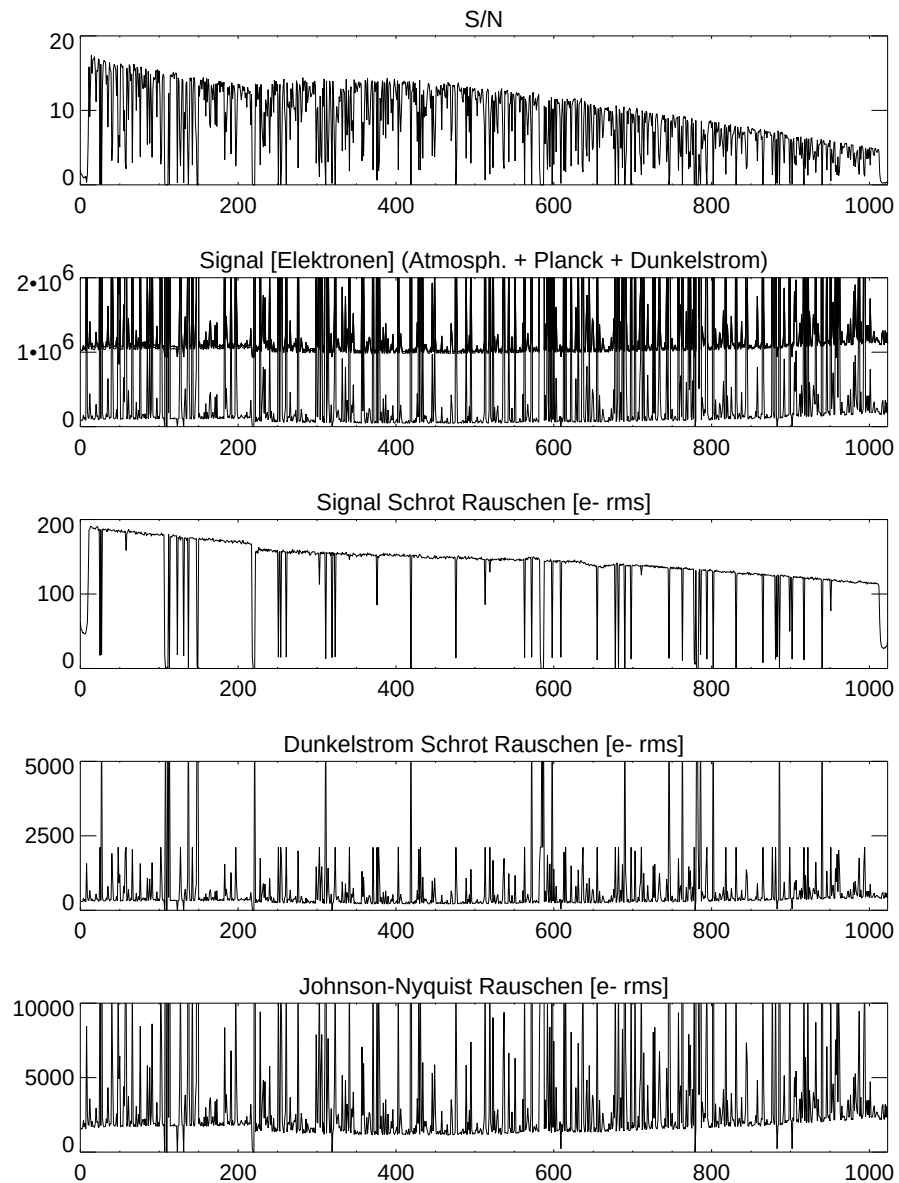


Abbildung G.5: Spektren des SCIAMACHY Kanal 8 Instrumentenmodells (Nadir, Minimum-Radianz Bedingung). Die Erd-Radianz ist hier konstant $8,9 \times 10^{10}$ Photonen/(s nm cm² sr). Ansonsten analog Abbildung G.4. Unter diesen Bedingungen stellt das von der Atmosphäre kommende Signal - insbesondere im Vergleich zum Signal aufgrund der thermischen Eigenemission des Instruments - nur einen kleinen Beitrag dar (die obersten beiden Kurven in der zweiten Reihe sind daher bei der hier gewählten Darstellung praktisch ununterscheidbar).

Anhang H

Akronyme

Akronym	Bedeutung
<i>AAIA</i>	A erosol A bsorbing I ndex A lgorithm
<i>AFGL</i>	A ir F orce G eophysics L aboratory
<i>AMF</i>	A ir M ass F actor
<i>ASCII</i>	A merican S tandard C ode for I nformation I nterchange
<i>c-k</i>	correlated k distribution
<i>CRAG</i>	C loud R etrieval A lgorithm for G OME
<i>DFD</i>	D eutsches F ernerkundungs- D atenzentrum
<i>DLR</i>	D eutsches Zentrum für L uft- und R aumfahrt
<i>DOAS</i>	D ifferential O ptical A bsorption S pectroscopy
<i>ENVISAT</i>	ENV ironmental SAT ellite
<i>ERS-1, ERS-2</i>	erster bzw. zweiter E uropean R emote-Sensing S atellite
<i>ESA</i>	E uropean S pace A gency
<i>ESFT</i>	E xponential S um F itting of T ransmittance functions
<i>FCKW</i>	F luor C hlor K ohlen W asserstoff
<i>FWHM</i>	F ull W idth at H alf M aximum
<i>GDP</i>	G ome D ata P rocessor
<i>GOME</i>	G lobal O zone M onitoring E xperiment auf <i>ERS-2</i>
<i>GOME-2</i>	G lobal O zone M onitoring E xperiment auf <i>METOP</i>
<i>GOMETRAN</i>	G OME-Strahlungs T RANsportmodell
<i>HWHM</i>	H alf W idth at H alf M aximum
<i>IAS</i>	I nfrared A bsorption S pectroscopy
<i>ICFA</i>	I nital C loud F itting A lgorithm
<i>IFE</i>	I nstitut für F ern E rkundung, Universität Bremen
<i>IMG</i>	I nterferometric M onitor for G reenhouse G ases (ADEOS)
Fortsetzung auf der nächsten Seite	

<i>Fortsetzung</i>	
Akronym	Bedeutung
<i>IPCC</i>	I ntergovernmental P anel on C limate C hange
<i>ISCCP</i>	I nternational S atellite C loud C limatology P roject
<i>IUP</i>	I nstitut für U mwelt P hysik, Universität Bremen
<i>LBL</i>	L ine B y L ine
<i>LOS</i>	L ine O f S ight
<i>MAPS</i>	M onitoring of A ir P ollution from S atellite
<i>MLS</i>	M id- L atitude S ummer atmosphere
<i>MLW</i>	M id- L atitude W inter atmosphere
<i>MOPITT</i>	M easurement O f P ollution I n T he T roposphere
<i>MPI</i>	M ax- P lanck- I nstitut
<i>MS</i>	M ultiple S cattering
<i>NIR</i>	N ah I nfra- R ot
<i>NLLS</i>	N on- L inear L east- S quares
<i>PI</i>	P rincipal I nvestigator
<i>PMD</i>	P olarisation M easurement D evice
<i>PSC</i>	P olar S tratospheric C loud
<i>QP</i>	Q uadratische P rogrammierung
<i>RRS</i>	R otations- R aman- S treuung
<i>SAGE</i>	S tratospheric A erosol and G as E xperiment
<i>SAS</i>	S ub- A rctic S ummer atmosphere
<i>SAW</i>	S ub- A rctic W inter atmosphere
<i>SBUV</i>	S olar B ackscattered U ltra- V iolet
<i>SCD</i>	S lant C olumn D ensity
<i>SCIAMACHY</i>	S Canning I maging A bsorption spectro M eter for A tmospheric C Hartograph Y
<i>SCIATRAN</i>	S CIAMACHY- S trahlungs T RANsportmodell
<i>SGP</i>	S CIAMACHY G round P rocessor
<i>SOD</i>	S lant O ptical D epth
<i>SS</i>	S ingle S cattering
<i>SSAG</i>	S CIAMACHY S cience A dvisory G roup
<i>SSM/I</i>	S pecial S ensor M icrowave I mager
<i>ST</i>	S Trahlungstransport
<i>STG</i>	S Trahlungstransport- G leichung
<i>Fortsetzung auf der nächsten Seite</i>	

<i>Fortsetzung</i>	
Akronym	Bedeutung
<i>STM</i>	S Trahlungstransport- M odell
<i>SZW</i>	S onnen Z enit W inkel
<i>TR</i>	T Ransmission
<i>TRO</i>	T R O pical atmosphere
<i>USS</i>	U nited S tates S tandard atmosphere
<i>VCD</i>	V ertical C olumn D ensity
<i>VMR</i>	V olume M ixing R atio
<i>VOD</i>	V ertical O ptical D epth
<i>WFM</i>	W eighting F unction M odified

Anhang I

Verzeichnis der mathematischen Symbole

Die nachfolgende Tabelle enthält überwiegend die mathematischen Symbole, welche an mehreren Stellen benutzt und bei entfernten, nachfolgenden Stellen als bekannt vorausgesetzt werden.

Nicht enthalten sind Symbole, welche nur wenige Male auftreten und im aktuellen Abschnitt erklärt werden.

Da die verwendete Notation eng an die Literatur angelehnt ist, ist es an einigen Stellen unvermeidbar, das selbe Symbol für unterschiedliche Größen zu verwenden bzw. verschiedene Symbole für die gleiche Größe zu verwenden. Die jeweilige Bedeutung sollte aber klar aus dem Zusammenhang hervorgehen.

Symbol	Bedeutung
I	Sonnen-normierte Radianz, also Erdradianz dividiert durch solare Irradianz [sr^{-1}]
R	Erdradianz [$\text{Photonen s}^{-1} \text{ nm}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ sr}^{-1}$]
I_o	Sonnenirradiance [$\text{Photonen s}^{-1} \text{ nm}^{-1} \text{ cm}^{-2}$]
F	Sonnenirradiance dividiert durch π [$\text{Photonen s}^{-1} \text{ nm}^{-1} \text{ cm}^{-2}$]
κ	Volumen-Absorptionskoeffizient [km^{-1}]
β	Volumen-Streukoeffizient [km^{-1}]
ϵ	Volumen-Extinktionskoeffizient [km^{-1}]
σ^A	Absorptionsquerschnitt [$\text{cm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$] bzw. [$\text{cm}^2 \text{ Teilchen}^{-1}$]
σ^S	Streuquerschnitt [$\text{cm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$] bzw. [$\text{cm}^2 \text{ Teilchen}^{-1}$]
ϖ	Einfachstreualbedo (= β/ϵ) [-]
τ	Optische Dicke bezogen auf eine Wegstrecke oder Wegstreckenverteilung [-]
Fortsetzung auf der nächsten Seite	

Fortsetzung	
Symbol	Bedeutung
τ_0	Optische Dicke der gesamten Atmosphäre in vertikaler Richtung [-]
k	Absorptionsquerschnitt eines Linienabsorbers [$\text{cm}^2 \text{Molekül}^{-1}$]
k_i	Repräsentativer Absorptionsquerschnitt (auch <i>c-k</i> oder <i>ESFT</i> Koeffizient) eines Linienabsorbers [$\text{cm}^2 \text{Molekül}^{-1}$] ($i = 1, \dots, M$)
ω_i	<i>correlated-k</i> Gewichte ($i = 1, \dots, M$)
M	Anzahl der <i>correlated-k</i> / <i>ESFT</i> Terme
α	Mischungsparameter für überlappende Linienabsorber [-]
λ	Wellenlänge [nm]
$\bar{\nu}$	Wellenzahl [cm^{-1}]
μ_0	Kosinus des Sonnenzenitwinkels
μ	Kosinus des Zenit- (oder Polar-) Winkels φ
N_μ	Anzahl der Zenitwinkel ("Streams")
φ	Zenit- (oder Polar-) Winkel
ϕ	Azimutwinkel
Θ	Streuwinkel
z	Höhe über der Erdoberfläche [km]
N_z	Anzahl der diskreten Höhenniveaus
z_0	Höhe der Atmosphäre [km]
ρ	Konzentration [Anzahl/Volumeneinheit]
A	Albedo [-]
p	Streu-Phasenfunktion [sr^{-1}]
β_l	Phasenfunktions-Momente der Legendre-Entwicklung [sr^{-1}]
VCD, V	Vertikale Säule(ndichte) [Moleküle/Flächeneinheit]
SCD	Schräge Säule(ndichte) [Moleküle/Flächeneinheit]
VOD	Vertikale optische Dicke eines Spurengases [-]
SOD	Schräge optische Dicke eines Spurengases [-]
AMF, a	Airmass Faktor eines Spurengases [-]
A	Albedo [-]

Abbildungsverzeichnis

1.1	Troposphärische Ozon-Bildungs- und Abbau-Reaktionen	21
2.1	<i>SCIAMACHY</i> Beobachtungsgeometrien	33
2.2	<i>SCIAMACHY</i> Datenprodukte	34
2.3	<i>SCIAMACHY</i> Timeline	35
2.4	Optische Konfiguration von <i>SCIAMACHY</i>	36
2.5	Lichtwege innerhalb <i>SCIAMACHY</i>	37
3.1	Simuliertes Nadir-Radianzspektrum	46
3.2	Linienabsorptionen im Spektralbereich von <i>SCIAMACHY</i>	48
3.3	Transmissions-Spektren <i>SCIAMACHY</i> Kanal 8	49
4.1	Albeden verschiedener Landoberflächen	59
4.2	Ozean-Albeden für verschiedene Sonnenzenitwinkel	60
5.1	Idealisierter Lichtweg bei Nadir-Messung	94
5.2	Ozon Airmass-Faktoren und Absorptionsquerschnitte	102
5.3	<i>DOAS</i> Vertikalsäulenfehler für Ozon	103
5.4	Gewichtsvektor $\mathbf{g}$	108
7.1	H ₂ O-Absorptionsquerschnitte als Funktion der Höhe	125
8.1	O ₂ -Absorptionsquerschnitt und <i>k distribution</i>	132
11.1	Fitfehler der <i>ESFT</i> -Transmission	149
11.2	<i>c-k</i> - und <i>LBL</i> -Strahlung um 720 nm	151
11.3	<i>c-k</i> - und <i>LBL</i> -Strahlung um 760 nm	152
11.4	Strahlung im Spektralbereich um 1435 nm	155
11.5	α -Spektren für die Szenarien S1 bis S4	156
11.6	Vergleich von <i>c-k</i> - und mittlerer <i>LBL</i> -Strahlung	159

11.7	Vergleich <i>c-k</i> - und <i>LBL</i> -Strahlung im CO-Spektralbereich	160
11.8	Gewichtsfunktionen und Linearisierungsfehler	165
11.9	Vergleich mit <i>MODTRAN</i>	166
12.1	Kanal 8 Radianzspektren (<i>MS</i> -, <i>SS</i> - und <i>TR</i> -Spektren)	175
12.2	Ausschnitt Kanal 8: N ₂ O-Spektralbereich	176
12.3	Ausschnitt Kanal 8: CO-Spektralbereich	177
12.4	Beitrag der Rotations-Raman-Streuung im Bereich um 2,3 μm	180
12.5	Beitrag der thermischen Emission im Bereich um 2,3 μm	182
13.1	Höhen aufgelöste CO- und CH ₄ -Gewichtsfunktionen	185
13.2	<i>WFM-DOAS</i> -Gewichtsfunktionen im Bereich 2310-2380 nm	189
13.3	CO-Fitresultate für unverraushtes Messspektrum	193
13.4	<i>WFM-DOAS</i> -Gewichtsfunktionen im Bereich 2265-2285 nm	198
13.5	N ₂ O-Fitresultate für unverraushtes Messspektrum	199
14.1	CO-Absorptionsstruktur und Strahlungsmessfehler	205
14.2	CO-Fitresultate für verraushtes Messspektrum	207
14.3	N ₂ O-Fitresultate für verraushtes Messspektrum	208
16.1	Schräge optische Dicke von H ₂ O und O ₂ um 700 nm	217
16.2	<i>GOME</i> Wasserdampf-Auswertung	218
16.3	Korrelation der H ₂ O-Vertikalsäulen von <i>GOME</i> und <i>SSM/I</i>	218
C.1	<i>SCIAMACHY</i> -Spaltfunktionen	234
E.1	Profile der <i>USS</i> -Atmosphäre (US standard atmosphere)	240
E.2	Profile der <i>MLW</i> -Atmosphäre (mid-latitude winter)	241
E.3	Profile der <i>MLS</i> -Atmosphäre (mid-latitude summer)	242
E.4	Profile der <i>SAW</i> -Atmosphäre (sub-arctic winter)	243
E.5	Profile der <i>SAS</i> -Atmosphäre (sub-artic summer)	244
E.6	Profile der <i>TRO</i> -Atmosphäre (tropical atmosphere)	245
G.1	Quanteneffizienz <i>SCIAMACHY</i> Kanal 8	264
G.2	<i>SCIAMACHY</i> Kanal 8 Pixelmaske	265
G.3	Dunkelstrom in <i>SCIAMACHY</i> Kanal 8	266
G.4	Spektren des <i>SCIAMACHY</i> Kanal 8 Instrumentenmodells (Na-dir, Maximum)	269

G.5	Spektren des <i>SCIAMACHY</i> Kanal 8 Instrumentenmodells (Nadir, Minimum)	270

Tabellenverzeichnis

1.1	Übersicht Spurengase	30
2.1	<i>SCIAMACHY</i> Kanäle	39
2.2	Operationelle <i>SCIAMACHY</i> -Datenprodukte	40
7.1	Verwendete <i>HITRAN 96</i> Linienparameter	122
7.2	Typische Lorenz- und Dopplerbreiten	124
10.1	<i>ESFT</i> -Datenbank	145
10.2	Sensitivität der Strahlung bzgl. $\Delta\bar{\nu}^{cut-off}$	146
11.1	Definition der Szenarien S1 bis S4	154
13.1	Lineare Korrelationskoeffizienten der Gewichtsfunktionen	188
13.2	Beziehung zwischen Sonnenzenitwinkel und Azimutwinkel	195
13.3	Vertikalsäulen Scan-Korrekturwerte	195
14.1	Statistische Fehler der Kanal 7 Vertikalsäulen-Messungen	203
14.2	Statistische Fehler der Kanal 8 Vertikalsäulen-Messungen	204
E.1	Vertikalsäulen der Referenzatmosphären	238
E.2	Profile der <i>USS</i> Atmosphäre	239
G.1	Modellparameter <i>SCIAMACHY</i> -Instrument Kanal 8	262
G.2	Polynomkoeffizienten für Kanal 8 Wellenlängenkalibration	263
G.3	Kanal 8 Rauschterme	264

Literaturverzeichnis

- [1] AMANATIDIS, T., ET AL. European research in the stratosphere - The contribution of EASOE and SESAME to our current understanding of the ozone layer. European Commission, Directorate-General XII - Science, Research and Development, 1997. EUR 16986 EN.
- [2] AMBARTZUMIAN, V. The effect of the absorption lines on the radiative equilibrium of the outer layers of the stars. *Publ. Obs. Astron. Univ. Leningrad* 6 (1936), 7–18.
- [3] BALZER, W., ET AL. GOME Level 0 to 1 Algorithms Description. Tech. rep., Deutsche Forschungsanstalt für Luft- und Raumfahrt (DLR), Deutsches Fernerkundungs Datenzentrum (DFD), 1996. ER-TN-DLR-GO-0022.
- [4] BARKSTROM, B. R. A finite differencing method of solving anisotropic scattering problems. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 16 (1976), 725–739.
- [5] BATES, D. R. Rayleigh scattering by air. *Planet. Space Sci.* 32 (6) (1984), 785–790.
- [6] BATES, J. J., AND JACKSON, D. L. A comparison of water vapor observations with AMIP I simulations. *J. Geophys. Res.* 102 (D18) (1997), 21837–21852.
- [7] BLINDAUER, C., ROZANOV, V. V., AND BURROWS, J. P. Actinic flux and photolysis frequency comparison computations using the model PHOTOGT. *J. Atmos. Chem.* 24 (1996), 1–21.
- [8] BMBF. 10 Jahre Deutsche Ozonforschung (1989-1999), 1999. ISBN: 3-9806997-0-6, Dokumentation des Ozonforschungsprogramms des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF), Verlag für Marketing und Kommunikation GmbH, Hafenstr. 99, 67547 Worms.
- [9] BOUSQUET, P., CIAIS, P., PEYLIN, P., RAMONET, M., AND MONFRAY, P. Inverse modeling of annual atmospheric CO₂ sources and sinks 1. Methods and control inversion. *J. Geophys. Res.* 104 (1999), 26161–26178.

- [10] BOUSQUET, P., CIAIS, P., PEYLIN, P., RAMONET, M., AND MONFRAY, P. Inverse modeling of annual atmospheric CO₂ sources and sinks 2. Sensitivity study. *J. Geophys. Res.* 104 (1999), 26179–26193.
- [11] BOVENSMANN, H., BURROWS, J. P., BUCHWITZ, M., FRERIK, J., NOËL, S., ROZANOV, V. V., CHANCE, K. V., AND GOEDE, A. SCIAMACHY - mission objectives and measurement modes. *J. Atmos. Sci.* 56 (1999), 127–150.
- [12] BUCHWITZ, M. *User's Guide for the Radiative Transfer Program GOMETRAN++ / SCIATRAN - SCIATRAN Version 1.0*. Institut für Fernerkundung/Umweltphysik, Universität Bremen, 1999. Interner Bericht.
- [13] BUCHWITZ, M., ADELWARTH-DIEBALL, R., AND RYDER, P. L. Kinetics of the crystallization of Ti₂Ni. *Acta metall. mater.* 41, 6 (1993), 1885–1892.
- [14] BUCHWITZ, M., ROZANOV, V. V., AND BURROWS, J. P. Development of a correlated-k distribution band model scheme for the radiative transfer program GOMETRAN/SCIATRAN for retrieval of atmospheric constituents from SCIAMACHY/ENVISAT-1 data. In *Satellite Remote Sensing of Clouds and the Atmosphere III* (1998), J. E. Russell, Ed., vol. 3495, pp. 171–186. European Symposium on Remote Sensing, 21–24 Sept. 1998, Barcelona, Spain.
- [15] BUCHWITZ, M., ROZANOV, V. V., AND BURROWS, J. P. A correlated-k distribution scheme for the radiative transfer model GOMETRAN / SCIATRAN: Accuracy, speed, and applications. In *Proceedings ESAMS'99 - European Symposium on Atmospheric Measurements from Space* (Noordwijk, The Netherlands, 1999), vol. WPP-161, ESA Earth Science Division, ESTEC, pp. 765–770. 18–22 Jan. 1999.
- [16] BUCHWITZ, M., ROZANOV, V. V., AND BURROWS, J. P. A near infrared optimized DOAS method for the fast global retrieval of atmospheric CH₄, CO, CO₂, H₂O, and N₂O total column amounts from SCIAMACHY / ENVISAT-1 nadir radiances. *J. Geophys. Res.* (2000). in press.
- [17] BUCHWITZ, M., ROZANOV, V. V., AND BURROWS, J. P. A correlated-k distribution scheme for overlapping gases suitable for retrieval of atmospheric constituents from moderate resolution radiance measurements in the visible/near-infrared spectral region. *J. Geophys. Res.* (2000). in press.
- [18] BURROWS, J. P., CHANCE, K. V., H. VAN DOP, H., FISHMAN, J., FREDERICKS, J. E., GEARY, J. C., JOHNSON, T., HARRIS, G. W., ISAKSEN, I. S. A., MOORTGAT, E. K., MULLER, C., PERNER, D., PLATT,

- U., POMMERAU, J.-P., ROCHE, H., ROOCKNER, E., SCHNEIDER, W., SIMON, P., SUNQUIST, H., AND VERCHEVAL, J. SCIAMACHY (SCanning Imaging Absorption spectroMeter for Atmospheric CHartographY): A european proposal for atmospheric remote sensing from the ESA polar platform. Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz, Germany, 1988.
- [19] BURROWS, J. P., RICHTER, A., DEHN, A., DETERS, B., HIMMELMANN, S., VOIGT, S., AND ORPHAL, J. Atmospheric remote-sensing reference data from GOME: Part 2. temperature-dependent absorption cross sections of O₃ in the 231-794 nm range. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 61 (4) (1999), 509–517.
- [20] BURROWS, J. P., WEBER, M., BUCHWITZ, M., ROZANOV, V. V., LADSTÄTTER-WEISSENMAYER, A., RICHTER, A., DE BEEK, R., HOOGEN, R., BRAMSTEDT, K., EICHMANN, K.-U., AND EISINGER, M. The Global Ozone Monitoring Experiment (GOME): Mission concept and first scientific results. *J. Atmos. Sci.* 56 (1999), 151–175.
- [21] CAUDILL, T., FLITTNER, D., HERMAN, B., TORRES, O., AND MCPETERS, R. Evaluation of the pseudo-spherical approximation for backscattered ultraviolet radiances and ozone retrieval. *J. Geophys. Res.* 102 (D3) (1997), 3881–3890.
- [22] CHANCE, K., AND SPURR, R. J. D. Ring effect studies: Rayleigh scattering, including molecular parameters for rotational Raman scattering and the Fraunhofer spectrum. *Applied Optics* 36 (1997), 5224–5230.
- [23] CHANDRASEKHAR, S. *Radiative Transfer*. Dover Publications, New York, 1960.
- [24] CHAPMAN, S. A theory of upper atmosphere ozone. *Mem. Roy. Meteorol. Soc.* 3 (1930), 103–125.
- [25] CHLEBEK, CH, ET AL. SCIAMACHY Instrument Requirements Document (SIRD), 1995. Issue 3, Rev. 1 (12.12.1995), PO-RS-DAR-EP-0001.
- [26] CRUTZEN, P. J., AND ANDREAE, M. O. Biomass burning in the tropics: impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles. *Science* 250 (1990), 1669–1678.
- [27] CRUTZEN, P. J., LAWRENCE, M. G., AND PÖSCHL, U. On the background photochemistry of tropospheric ozone. *Tellus* 51 A-B (1999), 123–146.
- [28] CUSACK, S., EDWARDS, J., AND CROWTHER, J. Investigating k distribution methods for parameterizing gaseous absorption in the Hadley Centre climate model. *J. Geophys. Res.* 104 (D2) (1999), 2051–2057.

- [29] DANIEL, J. S., AND SOLOMON, S. On the climate forcing of carbon monoxide. *J. Geophys. Res.* 102 (D11) (1998), 13249–13260.
- [30] DE BEEK, R. *Bestimmung von Ozonvertikalprofilen aus Messungen des Satelliteninstrumentes GOME im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich*. Universität Bremen, 1998. Dissertation am Institut für Umweltphysik.
- [31] DIEBEL, D., DE BEEK, R., BURROWS, J. P., KERRIDGE, B., MUNRO, R., PLATT, U., FRANK, H., MARQUARD, L., HAHNE, A., WINTZER, M., AND MUIRHEAD, K. Tracegas Study - Detailed analysis of the retrieval algorithms selected for the level 1-2 processing of GOME data. Tech. Rep. Final Report ESA Contract 10728/94/NL/CN, European Space Agency, 1995.
- [32] DOBBER, M. R., GOEDE, A. P. H., AND BURROWS, J. P. Observations of the moon by the global ozone monitoring experiment: radiometric calibration and lunar albedo. *Appl. Opt.* 37 (33) (1998), 7832–7841.
- [33] EDWARDS, D. P., HALVORSON, C. M., AND GILLE, J. C. Radiative transfer modeling for the EOS Terra satellite Measurement of Pollution in the Troposphere (MOPITT) instrument. *J. Geophys. Res.* 104 (1999), 16755–16775.
- [34] EICHMANN, K.-U. *Optimierung und Validierung des pseudo-sphärischen Strahlungstransportmodells GOMETRAN*. Universität Bremen, 1995. Diplomarbeit im Studiengang Physik.
- [35] ENQUETE-KOMMISSION SCHUTZ DER ERDATMOSPHERE DES DEUTSCHEN BUNDESTAGES (HRSG.). *Klimaänderung gefährdet globale Entwicklung*. Economia Verlag, Bonn, 1992. Erster Bericht der Enquete-Kommission Schutz der Erdatmosphäre des 12. Deutschen Bundestages.
- [36] FIRSOV, K. M., MITSEL, A. A., PONOMAREV, Y. N., AND PTASHNIK, I. V. Parameterisation of transmittance for application in atmospheric optics. *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer* 59 (1998), 203–213.
- [37] FISCHER, J., AND GRASSL, H. Detection of cloud-top height from back-scattered radiances within the oxygen A band. Part 1: Theoretical Study. *J. Appl. Meteorol.* 30 (1991), 1245–1259.
- [38] FISHMAN, J., BRACKETT, V. G., BROWELL, E. V., AND GRANT, W. B. Tropospheric ozone derived from TOMS/SBUV measurements during TRACE A. *J. Geophys. Res.* 101 (1996), 23865–23879.

- [39] FISHMAN, J., FAKHRUZZAMAN, K., CROS, B., AND NGANGA, D. Identification of widespread pollution in the southern hemisphere deduced from satellite analyses. *Science* 252 (1991), 1693–1696.
- [40] FU, Q., AND LIOU, K. N. On the correlated k-distribution method for radiative transfer in nonhomogeneous atmospheres. *J. Atmos. Sci.* 49 (22) (1992), 2139–2156.
- [41] GILL, P. E., AND MURRAY, W. *Practical Optimisation*. Academic Press, London, UK, 1981.
- [42] GOODY, R. M., WEST, R., CHEN, L., AND CRISP, D. The correlated-k method for radiation calculations in nonhomogeneous atmospheres. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 42 (6) (1989), 539–550.
- [43] GOODY, R. M., AND YUNG, Y. L. *Atmospheric Radiation*. Oxford University Press, New York, 1989.
- [44] GORDON, H. A. Ocean color remote sensing systems: Radiometric requirements. In *Proc. SPIE, Recent Advances in Sensors, Radiometry, and Data Processing for Remote Sensing* (1988), vol. 924.
- [45] GRAEDEL, T. E., AND CRUTZEN, P. J. *Chemie der Atmosphäre - Bedeutung für Klima und Umwelt*. Spektrum Akademischer Verlag, 1994.
- [46] GRAINGER, J. F., AND RING, J. Anomalous Fraunhofer line profiles. *Nature* 193 (1962), 762.
- [47] GUZZI, R., BURROWS, J. P., ROZANOV, V. V., CHANCE, K. V., CERVINO, M., KUROSU, T., AND WATTS, P. A study of cloud detection. Tech. Rep. Final Report ESA Contract 10997/94/NL/CN, European Space Agency, 1996.
- [48] GUZZI, R., CATTANI, E., CERVINO, M., LEVONI, C., TORRICELLA, F., KUROSU, T., AND BURROWS, J. P. GOME Cloud and Aerosol Data Products Algorithms Development (CADAPA). Tech. Rep. Final Report ESA Contract 11572/95/NL/CN, European Space Agency, 1998.
- [49] HARRIS, N. R. P., ANCELLET, G., BISHOP, L., HOFMANN, D. J., KERR, J. B., MCPETERS, R. D., PRENDEZ, M., RANDEL, W. J., STAEHELIN, J., SUBBARAYA, B. H., VOLZ-THOMAS, A., ZAWODNY, J., AND ZEREFOS, C. S. Trends in stratospheric and free tropospheric ozone. *J. Geophys. Res.* 102 (1997), 1571–1590.
- [50] HOLLWEG, H.-D. A k distribution method considering centres and wings of atmospheric absorption lines. *J. Geophys. Res.* 98 (D2) (1993), 2747–2756.

- [51] HOLTON, J. R., HAYNES, P. H., MCINTYRE, M. E., DOUGLAS, A. R., ROOD, R. B., AND PFISTER, L. Stratosphere-troposphere exchange. *Review of Geophysics* 33 (1995), 403–439.
- [52] HOOGEN, R. *Aerosol Parameterization in GOMETRAN++*. Institut für Umweltphysik, Universität Bremen, 1995. Interner Bericht.
- [53] HOOGEN, R. *Mie theory outline & IUPMIE user's guide*. Institut für Umweltphysik, Universität Bremen, 1995. Interner Bericht.
- [54] HOOGEN, R. *Inversion globaler Ozonverteilungen aus Messungen des Satelliteninstruments GOME*. Institut für Umweltphysik, Universität Bremen, 1998. Dissertation.
- [55] HOOGEN, R., ROZANOV, V. V., AND BURROWS, J. P. Ozone profiles from GOME satellite data: Algorithm description and first validation. *J. Geophys. Res.* 104 (D7) (1999), 8263–8280.
- [56] HOOGEVEEN, R. Detector module design description. Tech. Rep. SCIA-TN-SRO-DM-0018, Space Research Organisation of the Netherlands (SRON), 1993. prepared by R. Hoogeveen and SRON SCIAMACHY Team, 3.12.1993, Issue 1.
- [57] HOOGEVEEN, R. SCIAMACHY S/N performance analysis: Update october 1, 1996. Tech. Rep. RP-SCIA-0000FO/118, SRON, Niederlande, 1996. Issue 2, Oct 1, 1996.
- [58] HOUWELING, S., KAMINSKI, T., DENTENER, F., LELIEVELD, J., AND HEIMANN, M. Inverse modeling of methane sources and sinks using the adjoint of a global transport model. *J. Geophys. Res.* 104 (1999), 26137–26160.
- [59] HSU, N. C., HERMAN, J. R., BARTHIA, P. K., SEFTOR, C. J., TORRES, O., THOMPSON, A. M., GLEASON, J. F., ECK, T. F., AND HOLBEN, N. Detection of biomass burning smoke from TOMS measurements. *Geophys. Res. Letters* 23 (1996), 745–748.
- [60] HUMLICEK, J. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 27 (1982), 437.
- [61] IPCC 1995. *Climate Change 1995 - The science of climate change*. Press Syndicate of the University of Cambridge, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1995. Editors: J. T. Houghton and L. G. Meira Filho and B. A. Callander and N. Harris and A. Kattenberg and K. Maskell, Contribution of WGI to the Second Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC).

- [62] ISAACS, R. G., WANG, W.-C., WORSHAM, R. D., AND GOLDENBERG, S. Multiple scattering LOWTRAN and FASCODE models. *Appl. Opt.* 26 (7) (1987), 1272 – 1281.
- [63] JOSHI, A. M., OLSEN, G. H., MASON, S., LANGE, M. J., AND BAN, V. S. Near-Infrared (1-3 μm) InGaAs Detectors and Arrays: Crystal Growth, Leakage Current and Reliability, 1992. *Proceedings SPIE*, Vol. 1715.
- [64] KAISER, J., ROZANOV, V. V., BUCHWITZ, M., AND BURROWS, J. P. Steps towards limb profile retrieval using a spherical radiative transfer model based on the single scattering approximation. In *Proceedings ESAMS'99 - European Symposium on Atmospheric Measurements from Space* (Noordwijk, The Netherlands, 1999), vol. WPP-161, ESA Earth Science Division, ESTEC, pp. 771–777. 18-22 Jan. 1999.
- [65] KAUSS, J. *Aerosol Parametrisierung für Strahlungstransport-Simulationen im ultravioletten bis nahinfraroten Spektralbereich*. Universität Bremen, 1998. Diplomarbeit am Institut für Umweltphysik.
- [66] KEELING, C. D., WHORF, T. P., WAHLEN, M., AND VAN DER PFLICHT, J. Interannual extremes in the rate of rise of atmospheric carbon dioxide since 1980. *Nature* 375 (1995), 666–670.
- [67] KEYES, R. *Optical and Infrared Detectors*, vol. 19 of *Topics in Applied Physics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1977.
- [68] KHALIL, M. A. K., AND RASMUSSEN, R. A. Atmospheric methane: Trends over the last 10000 years. *Atmospheric Environment* 21 (1987), 2445–2452. Pergamon Press.
- [69] KHALIL, M. A. K., AND RASMUSSEN, R. A. *Nature* 332 (1988), 242–245.
- [70] KHALIL, M. A. K., AND RASMUSSEN, R. A. Global decrease in atmospheric carbon monoxide concentration. *Nature* 370 (1994), 639–641.
- [71] KHALIL, M. A. K., RASMUSSEN, R. A., AND SHEARER, M. J. Flux measurements and sampling strategies: Applications to methane emissions from rice fields. *J. Geophys. Res.* 103 (1998), 25211–25218.
- [72] KHALIL, M. A. K., RASMUSSEN, R. A., SHEARER, M. J., DALLUGE, R. W., REN, L. X., AND DUAN, C.-L. Measurements of methane emissions from rice fields in China. *J. Geophys. Res.* 103 (1998), 25181–25210.

- [73] KINGSTON, R. H. *Detection of optical and infrared radiation*, vol. 10 of *Springer Series in Optical Sciences*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1979.
- [74] KNEIZYS, F., ABREU, L., ANDRSON, G., CHETWYND, J., SHETTLE, E., BERK, A., BERNSTEIN, L., ROBERTSON, D., ACHARYA, P., ROTHMAN, L., SELBY, J., GALLERY, W., AND CLOUGH, S. The MODTRAN 2/3 report and LOWTRAN 7 model. Tech. rep., Phillips Laboratory, Hanscom AFB, 1996. contract F19628-91-C-0132 with Ontar Corp.
- [75] KNEIZYS, F. X., SHETTLE, E. P., ABREU, L. W., CHETWYND, J. H., ANDERSON, G. P., GALLERY, W. O., SELBY, J. E. A., AND CLOUGH, S. A. Users Guide to LOWTRAN 7. Tech. rep., Air Force Geophysics Laboratory AFGL, 1986.
- [76] KRATZ, D. P. The correlated k-distribution technique as applied to the AVHRR channels. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 53 (5) (1995), 501–517.
- [77] KRATZ, D. P., CHOU, M.-D., YAN, M. M.-H., AND HO, C.-H. Minor trace gas radiative forcing calculations using the k distribution method with one-parameter scaling. *J. Geophys. Res.* 103 (D24) (1998), 31647–31656.
- [78] KUIPER, H. SCIAMACHY - end-to-end performance - signal-to-noise analysis. Tech. Rep. RP-SCIA-1000-FO/20, Fokker Space, Niederlande, 1993. Issue 1/draft, 7 Dec 1993.
- [79] KUROSU, T. *Die Modellierung des Strahlungstransports in Wolken für atmosphärische Fernerkundung im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich*. Universität Bremen, 1997. Dissertation am Institut für Umweltphysik.
- [80] KUROSU, T., ROZANOV, V. V., AND BURROWS, J. P. Parameterization schemes for terrestrial water clouds in the radiative transfer model GOMETRAN. *J. Geophys. Res.* 102 (D18) (1997), 21809–21823.
- [81] KUROSU, T. P., CHANCE, K. V., AND SPURR, R. J. D. Cloud retrieval algorithm for the European Space Agency's Global Ozone Monitoring Experiment. In *Satellite Remote Sensing of Clouds and the Atmosphere III* (1998), J. E. Russell, Ed., vol. 3495 of *Proc. SPIE*, pp. 17–26.
- [82] LACIS, A. A., AND OINAS, V. A description of the correlated k distribution method for modeling nongray gaseous absorption, thermal emission, and multiple scattering in vertically inhomogeneous atmospheres. *J. Geophys. Res.* 96 (D5) (1991), 9027–9063.

- [83] LENOBLE, J. *Radiative Transfer in Scattering and Absorbing Atmospheres: Standard computational procedures*. A. Deepak Publishing, Hampton, Virginia, 1985.
- [84] MANNING, M. R., BRENNINKMEIJER, C. A. M., AND ALLAN, W. Atmospheric carbon monoxide budget of the southern hemisphere: Implications of $^{13}\text{CO}/^{12}\text{CO}$ measurements. *J. Geophys. Res.* 102 (D9) (1997), 10637–10682.
- [85] MARQUARD, L. C., WAGNER, T., AND PLATT, U. Improved air mass factor concepts for scattered light differential optical absorption spectroscopy. In *Proceedings of the 4th European Symposium on Polar Stratospheric Ozone, 22-26 September 1997, Schliersee, Bavaria, Germany* (1997), N. R. P. Harris, I. Kilbane-Dawe, and G. T. Amanatidis, Eds., pp. 700–703.
- [86] MCCLATCHEY, R. A., FENN, R. W., SELBY, J. E., VOLZ, F. E., AND GARING, J. S. *Optical properties of the atmosphere*, 1972. 3rd. edn. AFCRL-72-0497, Environmental Research Papers No. 411.
- [87] MCMILLAN, W. W., STROW, L. L., SMITH, W. L., REVERCOMB, H. E., HUANG, H. L., THOMPSON, A. M., MCNAMARA, D. P., AND RYAN, W. F. Remote sensing of carbon monoxide over the continental United States on september 12-13, 1993. *J. Geophys. Res.* 102 (D9) (1997), 10695–10709.
- [88] MENKE, W. *Geophysical Data Analysis: Discrete Inverse Theory*. Academic Press, San Diego, 1989.
- [89] MENKHAUS, A., WEBER, M., HAITE, C., AND BURROWS, J. P. Surface UV modelling and validation using GOME data. In *Proceedings ESAMS'99 - European Symposium on Atmospheric Measurements from Space* (Noordwijk, The Netherlands, 1999), vol. WPP-161, ESA Earth Science Division, ESTEC, pp. 325–331. 18-22 Jan. 1999.
- [90] MININ, I. N. *Theory of radiative transfer in planetary atmospheres*. Nauka, Moscow, Russia, 1988. (in russisch).
- [91] MLAWER, E. J., TAUBMAN, S. J., BROWN, P. D., IACONO, M. J., AND CLOUGH, S. A. Radiative transfer for inhomogeneous atmospheres: RRTM, a validated correlated-k model for the longwave. *J. Geophys. Res.* 102 (D14) (1997), 16663–16682.
- [92] NAG. *NAG Fortran Library Manual, Mark 15*. Oxford, UK, 1991. NAG (Numerical Algorithm Group) Ltd.

- [93] NAKAZAWA, T., SUGAWARA, S., INOUE, G., MACHIDA, T., MAKSHYUTOV, S., AND MUKAI, H. Aircraft measurements of the concentrations of CO₂, CH₄, N₂O, and CO and the carbon and oxygen isotopic ratios of CO₂ in the troposphere over Russia. *J. Geophys. Res.* 102 (D3) (1997), 3843–3859.
- [94] NEWELL, R. E., REICHLE, H. G., AND SEILER, W. Carbon monoxide and the burning earth. *Scientific American* (October 1989), 82–89.
- [95] NOËL, S., BUCHWITZ, M., BOVENSMANN, H., HOOGEN, R., AND BURROWS, J. P. Atmospheric water vapor amounts retrieved from GOME satellite data. *Geophys. Res. Lett.* 26 (1999), 1841–1844.
- [96] NOVELLI, P. C., MASARIE, K. A., AND LANG, P. M. Distribution and recent changes of carbon monoxide in the lower troposphere. *J. Geophys. Res.* 103 (1999), 19015–19033.
- [97] PAN, L., GILLE, J. C., EDWARDS, D. E., AND BAILEY, P. L. Retrieval of tropospheric carbon monoxide for the MOPITT experiment. *J. Geophys. Res.* 104 (D24) (1998), 32277–32290.
- [98] PRESS, W., TEUKOLSKY, S., VETTERLING, W., AND FLANNERY, B. *Numerical Recipes in Fortran*. Cambridge University Press, London, 1992.
- [99] RAHMSTORF, S., AND GANOPOLSKI, A. Long-term global warming scenarios computed with an efficient coupled climate model. *Climatic Change* (in press), 1999.
- [100] REICHLE, H. G., CONNORS, V. S., HOLLAND, J. A., SHERRILL, R. T., WALLIO, H. A., CASAS, J. C., CONDON, E. P., GORMSEN, B. B., AND SEILER, W. The distribution of middle tropospheric carbon monoxide during early october 1984. *J. Geophys. Res.* 95 (D7) (1990), 9845–9856.
- [101] REICHLE JR., H. G., ANDERSON, B. E., CONNORS, V. S., DENKINS, T. C., FORBES, D. A., GORMSEN, B. B., LANGENFELS, R. L., NEIL, D. O., NOLF, S. R., NOVELLI, P. C., POUATCHEV, N. S., ROELL, M. M., AND STEELE, L. P. Space shuttle based global CO measurements during April and October 1994, MAPS instrument, data reduction, and data validation. *J. Geophys. Res.* 104 (1999), 21443–21454.
- [102] RICHTER, A. *Absorptionsspektroskopische Messungen stratosphärischer Spurengase über Bremen, 53° N*. Universität Bremen, 1997. Dissertation am Institut für Umweltphysik.
- [103] ROBERTSON, D. C., BERNSTEIN, L. S., HAIMES, R., WUNDERLICH, J., AND VEGA, L. 5 cm⁻¹ band model option to LOWTRAN 5. *Appl. Opt.* 20 (18) (1981), 3218–3226.

- [104] ROCKEN, C., HOVE, T. V., AND WARE, R. Near real-time GPS sensing of atmospheric water vapor. *Geophys. Res. Lett.* 24, 24 (1997), 3221–3224.
- [105] RODGERS, C. D. Retrieval of atmospheric temperature and composition from remote measurements of thermal radiation. *Rev. Geophys. Space Phys.* 14 (1976), 609–624.
- [106] RODGERS, C. D. Inverse methods for atmospheric sounding: Theory and practise. unveröffentlichtes Manuskript, 1997.
- [107] ROEDEL, W. *Physik unserer Umwelt - Die Atmosphäre*. Springer Verlag, Berlin, 1992.
- [108] RÖTH, E. P. *Ozonloch - Ozonsmog: Grundlagen der Ozonchemie*. B.I.-Taschenbuchverlag, Mannheim, 1994. ISBN 3-411-10421-X.
- [109] ROTHMAN, L. S., RINSLAND, C. P., GOLDMAN, A., MASSIE, S. T., EDWARDS, D. P., FLAUD, J.-M., PERRIN, A., CAMY-PEYRET, C., DANA, V., MANDIN, J.-Y., SCHROEDER, J., MCCANN, A., GAMACHE, R. R., WATTSON, R. B., YOSHINO, K., CHANCE, K. V., JUCKS, K. W., BROWN, L. R., NEMTCHINOV, V., AND VARANASI, P. The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS (HITRAN atmospheric workstation): 1996 edition. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 60 (5) (1998), 665–710.
- [110] ROZANOV, A., ROZANOV, V. V., BUCHWITZ, M., AND BURROWS, J. P. A radiative transfer model for SCIAMACHY limb measurements. In *Proceedings ESAMS'99 - European Symposium on Atmospheric Measurements from Space* (Noordwijk, The Netherlands, 1999), vol. WPP-161, ESA Earth Science Division, ESTEC, pp. 771–777. 18-22 Jan. 1999.
- [111] ROZANOV, A., ROZANOV, V. V., AND BURROWS, J. P. Combined differential-integral approach for the radiation field computation in a spherical shell atmosphere: Non-limb geometry. *J. Geophys. Res.* (1999). submitted.
- [112] ROZANOV, V. V., DIEBEL, D., SPURR, R. J. D., AND BURROWS, J. P. GOMETRAN: A radiative transfer model for the satellite project GOME - the plane-parallel version. *J. Geophys. Res.* 102 (D14) (1997), 16683–16695.
- [113] ROZANOV, V. V., KUROSU, T., AND BURROWS, J. P. Retrieval of Atmospheric Constituents in the UV-Visible: A New Quasi-Analytical Approach for the Calculation of Weighting Functions. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 60 (2) (1998), 277–299.

- [114] RUDOLPH, J. Anomalous methane. *Nature* 368 (1994), 19–20.
- [115] SCHMETZ, J., AND VAN DE BERG, L. Upper tropospheric humidity observations from Meteosat compared with short-term forecast fields. *Geophys. Res. Letters* 21 (1994), 573–576.
- [116] SCHRIJVER, H., GOEDE, A. P. H., DOBBER, M. R., AND BUCHWITZ, M. Retrieval of carbon monoxide, methane and nitrous oxide from SCIAMACHY measurements. In *Optical Remote Sensing of the Atmosphere and Clouds* (1998), J. Wang, B. Wu, T. Ogawa, and Z. Guan, Eds., vol. 3501, pp. 215–224. Beijing, China, 14–17 Sept. 1998.
- [117] SHEFOV, N. N. Spectroscopic, photoelectric, and radar investigations of aurorae and the nightglow. *Izd. Akad. Nauk* 1 (1959). (in russisch).
- [118] SHETTLE, E. P., AND FENN, R. W. Models of the atmospheric aerosols and their optical properties. In *AGARD Conference Proceedings No. 183* (1976). ADA028-615.
- [119] SHETTLE, E. P., AND FENN, R. W. Models of the aerosols of the lower atmosphere and the effects of humidity variations on their optical properties. Tech. rep., Air Force Geophys. Lab. AFGL, 1979.
- [120] SHINDELL, D. T., RIND, D., AND LONERGAN, P. Increased polar stratospheric ozone losses and delayed eventual recovery owing to increasing greenhouse-gas concentrations. *Nature* 392 (1998), 589–592.
- [121] SOBOLEV, V. V. *Light scattering in planetary atmospheres*. Pergamon Press Ltd., Oxford, 1975.
- [122] SODEN, B. J., AND BRETHERTON, F. P. Upper tropospheric relative humidity from the GOES 6.7 μm channel: Method and climatology for July 1987. *J. Geophys. Res.* 98 (1993), 16669–16688.
- [123] SODEN, B. J., AND BRETHERTON, F. P. Interpretation of TOVS water vapor radiances in terms of layer-averaged relative humidities: Method and climatology for the upper, middle, and lower troposphere. *J. Geophys. Res.* 101 (D5) (1996), 9333–9343.
- [124] SOLOMON, S. Stratospheric ozone depletion: A review of concepts and history. *Review of Geophysics* 37 (3) (1999), 275–316.
- [125] SOLOMON, S., PORTMAN, R. W., GARCIA, R. R., THOMASON, L. W., POOLE, L. R., AND MCCORMICK, M. P. The role of aerosol trends and variability in anthropogenic ozone depletion at northern midlatitudes. *J. Geophys. Res.* 101 (1996), 6713–6727.

- [126] SOLOMON, S., SCHMELTEKOPF, A. L., AND SANDERS, W. R. On the interpretation of zenith sky absorption measurements. *J. Geophys. Res.* 92 (1987), 8311–8319.
- [127] SPURR, R. J. D. Algorithm theoretical basis document for SCIAMACHY level 1b to 2 off-line processing. Tech. Rep. ENV-ATB-SAO-SCI-2200-0003, Issue 1/A, Deutsches Zentrum fuer Luft- und Raumfahrt e. V., W. Balzer, German Aerospace Center - German Remote Sensing Data Center, DLR-DFD, Postfach 1116, D-82230 Oberpfaffenhofen, Germany, October 1998. geschrieben am Smithsonian Astrophysical Observatory (SAO), Cambridge, MA, USA.
- [128] SPURR, R. J. D. GOME Level 1 to 2 Algorithms Description. Tech. rep., Deutsche Forschungsanstalt für Luft- und Raumfahrt (DLR), Deutsches Fernerkundungs Datenzentrum (DFD), 1996. ER-TN-DLR-GO-0025.
- [129] STAMMES, P. Errors in UV reflectivity and albedo calculations due to neglecting polarization. In *Proc. SPIE* (1994), vol. 2311, pp. 227–235.
- [130] STAMMES, P., AND KOELEMEEIJER, R. B. A. Error analysis of the GOME ozone column retrieval method. In *Proceedings ESAMS'99 - European Symposium on Atmospheric Measurements from Space* (Noordwijk, The Netherlands, 1999), vol. WPP-161, ESA Earth Science Division, ESTEC, pp. 201–207. 18-22 Jan. 1999.
- [131] STAMNES, K., TSAY, S.-C., WISCOMBE, W., AND JAYAWEERA, K. Numerically stable algorithm for discrete-ordinate-method radiative transfer in multiple scattering and emitting layered media. *Appl. Opt.* 27 (12) (1988), 2502–2509.
- [132] STEPHENS, G. L. *Remote Sensing of the Lower Atmosphere - An Introduction*. Oxford University Press, New York, 1994.
- [133] SUN, Z., AND RIKUS, L. Improved application of exponential sum fitting transmissions to inhomogeneous atmospheres. *J. Geophys. Res.* 104 (D6) (1999), 6291–6303.
- [134] VAN DE HULST, H. C. *Light Scattering by Small Particles*. Dover Publications, New York, 1981.
- [135] VOIGT, S. *Hochauflösende Fourier-Transform-Spektroskopie atmosphärischer Spurengase im ultravioletten, sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich: CO, NO₂ und O₃*. Institut für Umweltphysik, Universität Bremen, 1998. Dissertation.

- [136] VOUNTAS, M. *Die Modellierung und Parametrisierung des Ring Effektes: Einfluß auf die Bestimmung von stratosphärischen Spurengasen*. Universität Bremen, 1998. Dissertation am Institut für Umweltphysik.
- [137] VOUNTAS, M., ROZANOV, V. V., AND BURROWS, J. P. Ring effect: Impact of rotational Raman scattering on radiative transfer in earth's atmosphere. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 60 (6) (1998), 943–961.
- [138] WAYNE, R. P. *Chemistry of Atmospheres*. Clarendon Press, Oxford, 1991. 2te Auflage.
- [139] WEBER, M., BURROWS, J. P., AND CEBULA, R. P. GOME solar UV/Vis irradiance measurements between 1995 and 1997 - First results on proxy solar activity studies. *Solar Physics* 177 (1998), 63–77.
- [140] WENTZ, F. J., MATTOX, L. A., AND PETEHERYCH, S. New algorithms for microwave measurements of ocean winds: Applications to SEASAT and the Special Sensor Microwave/Imager. *J. Geophys. Res.* 91 (1986), 2289–2307.
- [141] WISCOMBE, W. J. Mie scattering calculations: Advances in technique and fast, vector-speed computer codes. Tech. Rep. TN-140+STR, National Center for Atmospheric Research NCAR, Boulder, Colorado, 1979.
- [142] WISCOMBE, W. J., AND EVANS, J. W. Exponential-sum fitting of radiative transmittance functions. *J. Comp. Phys.* 24 (1977), 416–444.
- [143] WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION. *Report on the experts meeting on aerosols and their climatic effects*. WMO, 1983. Report No. 55.
- [144] WORTHY, D. E. J., LEVIN, I., TRIVETT, N. B. A., KUHLMANN, A. J., HOPPER, J. F., AND ERNST, M. K. Seven years of continuous methan observations at a remote boreal site in Ontario, Canada. *J. Geophys. Res.* 103 (D13) (1998), 15995–16007.
- [145] YANG, S., RICCHIAZZI, P., AND GAUTIER, C. Modified correlated k-distribution methods for remote sensing applications. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 64 (2000), 585–608.
- [146] YOUNG, A. T. On the Rayleigh-scattering optical depth of the atmosphere. *J. Appl. Meteorol.* 20 (1981), 328–330.

Im Rahmen dieser Arbeit unter Mitwirkung des Autors entstandene wissenschaftliche Veröffentlichungen

Ladstätter-Weissenmayer, A., J. P. Burrows, A. Richter, F. Wittrock, M. Buchwitz, M. Weber, M. Eisinger, R. Neuber, Validation of GOME O₃ and NO₂ Measurements in Bremen, Ny-Alesund, and Neumayer, GOME Geophysical Validation Campaign, *Final Results Workshop Proceedings*, 153 - 160, European Space Agency (ESA), WPP-108, April 1996.

Burrows, J. P., M. Buchwitz, V. Rozanov, M. Weber, A. Richter, A. Ladstätter-Weissenmayer, M. Eisinger, The Global Ozone Monitoring Experiment (GOME): Mission, Instrument Concept, and First Scientific Results, *Proceedings of the 3rd ERS Symposium - Space at the Service of our Environment*, European Space Agency (ESA), ESA SP-414, Vol. II, 585 - 590, Florenz, Italien, 14.-21. März 1997.

Burrows, J. P., M. Weber, K.-U. Eichmann, K. Bramstedt, A. Richter, R. Hoogen, A. Ladstätter-Weissenmayer, M. Buchwitz, GOME/ERS-2 Total O₃ and NO₂ Measurements during Arctic Spring 1996 and 1997, *Proceedings of the 4th European Symposium on Polar Stratospheric Ozone*, Schliersee, Deutschland, 419 - 422, published by the European Commission, DG XII, EUR 18032 EN, 22.-26. Sept.1997.

Hoogen, R., V. Rozanov, R. de Beek, K. Bramstedt, K.-U. Eichmann, M. Weber, M. Buchwitz, T. Kurosu, J. P. Burrows, Ozone Profiles from GOME Satellite Data - Part I: Advances in Retrieval Algorithm Development, *Proceedings of the 4th European Symposium on Polar Stratospheric Ozone*, Schliersee, Deutschland, 677 - 680, published by the European Commission, DG XII, EUR 18032 EN, 22.-26. Sept.1997.

Bramstedt, K., K.-U. Eichmann, M. Weber, V. Rozanov, R. Hoogen, R. de Beek, M. Buchwitz, T. Kurosu, J. P. Burrows, Ozone Profiles from GOME Satellite Data - Part II: First Results from the Arctic Winter Campaign, *Proceedings of the 4th European Symposium on Polar Stratospheric Ozone*, Schliersee, Deutschland, 189 - 192, published by the European Commission, DG XII, EUR 18032 EN, 22.-26. Sept.1997.

Bovensmann, H., J. P. Burrows, M. Buchwitz, J. Frerick, S. Noël, V. V. Rozanov, The SCIAMACHY Mission, *Proceedings of the 4th European Symposium on Polar Stratospheric Ozone*, Schliersee, Deutschland, 633-636, published by the European Commission, DG XII, EUR 18032, 22. - 26. Sept. 1997.

Burrows, J. P., M. Weber, M. Buchwitz, V. Rozanov, A. Ladstätter-Weissenmayer, A. Richter, R. de Beek, R. Hoogen, K. Bramstedt, K.-U. Eichmann, M. Eisinger, D. Perner, The Global Ozone Monitoring Experiment (GOME): Mission Concept and First Scientific Results, *Journal of the Atmospheric Sciences*, Vol. 56 No. 2, 151-175, 1999.

Bovensmann, H., J. P. Burrows, M. Buchwitz, J. Frerick, S. Noël, V. V. Rozanov, K. V. Chance, A. Goede, SCIAMACHY - Mission Objectives and Measurement Modes, *Journal of the Atmospheric Sciences*, Vol 56, No. 2, 127-150, 1999.

Köpke, P., A. Bais, D. Balis, M. Buchwitz et al., Comparison of Models used for UV Index Calculations, *Photochemistry and Photobiology*, Vol 67, Issue 6, 657-662, June 1998.

Hoogen, R., V. Rozanov, K. Bramstedt, K.-U. Eichmann, M. Weber, R. de Beek, M. Buchwitz, J. Burrows, Height-resolved ozone information from GOME data, *Earth Observation Quarterly (EOQ) - GOME Special*, European Space Agency (ESA), EOQ No 58, March 1998.

Schrijver, H., A. P. H. Goede, M. R. Dobber, M. Buchwitz, Retrieval of carbon monoxide, methane and nitrous oxide from SCIAMACHY measurements, *Proceedings of SPIE*, Vol. 3501, 215-224, Editors/Chairs: Jinxue Wang, Beiyang Wu, Toshihiro Ogawa, Zheng-hua Guan, First International Asia-Pacific Symposium on Remote Sensing of the Atmosphere, Environment, and Space, Beijing, China, 14-17 Sept. 1998.

Buchwitz, M., V. V. Rozanov, J. P. Burrows, Development of a correlated-k dis-

tribution band model scheme for the radiative transfer program GOMETRAN / SCIATRAN for retrieval of atmospheric constituents from SCIAMACHY / ENVISAT-1 data, *Proceedings of SPIE*, Vol. 3495, Conference on Satellite Remote Sensing of Clouds and the Atmosphere III, Editor/Chair: J. E. Russell, 171-186, European Symposium on Remote Sensing, Barcelona, Spain, 21 - 24 Sep. 1998.

Buchwitz, M., V. V. Rozanov, J. P. Burrows, A correlated-k distribution scheme for the radiative transfer model GOMETRAN / SCIATRAN: Accuracy, speed, and applications, *Proceedings ESAMS'99 - European Symposium on Atmospheric Measurements from Space*, 18-22 January 1999, WPP-161, 765-770, ESTEC, Noordwijk, The Netherlands, 1999.

Rozanov, A., V. V. Rozanov, M. Buchwitz, J. P. Burrows, A radiative transfer model for SCIAMACHY limb measurements, *Proceedings ESAMS'99 - European Symposium on Atmospheric Measurements from Space*, 18-22 January 1999, WPP-161, 789-791, ESTEC, Noordwijk, The Netherlands, 1999.

Kaiser, J., V. V. Rozanov, M. Buchwitz, J. P. Burrows, Steps towards limb profile retrieval using a spherical radiative transfer model based on the single scattering approximation, *Proceedings ESAMS'99 - European Symposium on Atmospheric Measurements from Space*, 18-22 January 1999, WPP-161, 771-777, ESTEC, Noordwijk, The Netherlands, 1999.

Noël, S., M. Buchwitz, H. Bovensmann, R. Hoogen, J. P. Burrows, Water vapour retrieval from GOME data, *Proceedings ESAMS'99 - European Symposium on Atmospheric Measurements from Space*, 18-22 January 1999, WPP-161, 375-381, ESTEC, Noordwijk, The Netherlands, 1999.

Burrows, J. P., H. Bovensmann, M. Buchwitz, S. Noël, SCIAMACHY: The Mission Objectives, *Proceedings ESAMS'99 - European Symposium on Atmospheric Measurements from Space*, 18-22 January 1999, WPP-161, 141-146, ESTEC, Noordwijk, The Netherlands, 1999.

Noël, S., M. Buchwitz, H. Bovensmann, R. Hoogen, and J. P. Burrows, Atmospheric water vapor amounts retrieved from GOME satellite data, *Geophysical Research Letters*, 26, 1841-1844, 1999.

Buchwitz, M., V. V. Rozanov, J. P. Burrows, A correlated-k distribution scheme for overlapping gases suitable for retrieval of atmospheric constituents from modera-

te resolution radiance measurements in the visible/near-infrared spectral region, *Journal of Geophysical Research*, in press, 2000.

Buchwitz, M., V. V. Rozanov, J. P. Burrows, A near infrared optimized DOAS method for the fast global retrieval of atmospheric CH₄, CO, CO₂, H₂O, and N₂O total column amounts from SCIAMACHY/ENVISAT-1 nadir radiances, *Journal of Geophysical Research*, in press, 2000.

Sarkissian, A., A. Richter, M. van Roozendaal, J.-C. Lambert, J. Granville, J.-M. Vandenberghe, M. Buchwitz, B. A. K. Høistar, I. Fløisand, K. Tørnkvist, H. K. Roscoe, F. Goutail, and J.-P. Pommereau, Improved airmass factors for ground-based total NO₂ measurements: A sensitivity study, *submitted to Proceedings of the 5th European Symposium on Polar Stratospheric Ozone*, Saint-Jean-de-Luz, France, to be published by the European Commission, DG XII, 27. Sept. - 1. Oct.1999.

Lebenslauf

Ich wurde am 28. April 1961 als Sohn von Alfred und Etta Buchwitz in Bremen geboren. Mein Abitur habe ich 1980 am Gymnasium an der Kurt-Schumacher-Allee in Bremen gemacht. Daran schloss sich mein Zivildienst an, den ich beim Arbeiter-Samariter-Bund absolviert habe. Hierbei war ich schwerpunktmäßig mit der Organisation und Durchführung von Erste Hilfe Kursen in Schulen und Betrieben befasst. Nach dem Zivildienst habe ich bis 1986 als Rettungssanitäter gearbeitet, überwiegend auf dem Rettungshubschrauber Christoph 6, welcher am Krankenhaus „Links der Weser“ in Bremen stationiert war. Im Anschluss daran habe ich ein 6-monatiges Elektrotechnik-Praktikum bei der Deutschen Bundespost absolviert. 1987 habe ich ein Physik-Studium an der Universität Bremen begonnen. Dieses habe ich 1992 mit dem Abschluss „Diplom-Physiker“ beendet (Note: 1,0). In der Diplomarbeit habe ich mich mit der Kristallisationskinetik amorpher Metalle beschäftigt (*Buchwitz et al. 1993 [13]*). Hierbei kamen elektronenmikroskopische und kalorimetrische Untersuchungen zum Einsatz und es wurden Computerprogramme zur Simulation des Kristallwachstums als Funktion der Wärmebehandlungsdauer entwickelt. Hierdurch konnte die Art der Phasenumwandlung sowie die relevanten Parameter (wie Keimbildungsrate und Aktivierungsenergien) bestimmt werden. Nach dem Studium habe ich an einer 3-monatigen EDV-Fortbildung teilgenommen und dabei meine Kenntnisse in der UNIX-, C- und Informix-SQL-Programmierung erweitert. Am 1. März 1993 habe ich eine Stelle als technischer Mitarbeiter am Institut für Fernerkundung der Universität Bremen, Abteilung Prof. Burrows, angetreten. Schwerpunkt dieser Tätigkeit war die Beratung der deutschen Raumfahrtagentur DARA bzgl. der wissenschaftlichen Aspekte der *SCIAMACHY*-Instrumentenentwicklung. Hierbei ging es vorwiegend um die Spezifikation von *SCIAMACHY* sowie um Aspekte der Missionsplanung und der Kalibration, aber auch um die Auswahl der Infrarotdetektoren. Ab 1995 habe ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter am gleichen Institut im Rahmen des *GOME*-Projektes als wissenschaftlicher Sekretär des *GOME* Science Advisory Committees (GSAC, Chairman Dr. C. J. Readings, Head of the Earth Sciences Division, ESA-ESTEC) gearbeitet, dem obersten wissenschaftlichen Beratergremium des europäischen *GOME*-Projektes. Im Rahmen dieser Tätigkeit war ich auch für die Entwicklung des Strahlungstransportmodells GOMETRAN++ verantwortlich, welches seitdem für die operationelle Ozon- und NO₂-Auswertung der *GOME*-Messungen beim Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt in Oberpfaffenhofen eingesetzt wird. Weiterhin habe ich mich mit der Validation der *GOME*-Messungen und der Verbesserung der operationellen Algorithmen beschäftigt. Seit dem 1. März 1997 arbeite ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter (wieder) im *SCIAMACHY*-Projekt, diesmal an der Entwicklung von Strahlungstransport- und Inversions-Algorithmen zur Auswertung der *SCIAMACHY*-Messungen. In diesem Rahmen ist auch diese Arbeit entstanden.

Danke !

Last but not least ...

...möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die diese Arbeit ermöglicht und ihre Durchführung erleichtert haben.

Herrn *Prof. Dr. John P. Burrows* danke ich für die Überlassung des interessanten Themas und dafür, in diesem Rahmen viele spannende wissenschaftliche, technische und organisatorische Aspekte internationaler Satellitenprojekte kennengelernt haben zu können.

Mein besonderer Dank geht an *Dr. Vladimir Rozanov*, den “Vater” des in dieser Arbeit weiterentwickelten Strahlungstransportmodells *GOMETRAN*, von dessen Vorarbeiten, Fähigkeiten und reichhaltigem Erfahrungsschatz auf den Gebieten Strahlungstransportmodellierung und Satellitendatenauswertung diese Arbeit sehr profitiert hat.

Diese Arbeit wäre weiterhin ohne die Vorarbeiten am Strahlungstransportmodell *GOMETRAN/SCIATRAN* durch eine Vielzahl ehemaliger und derzeitiger Kolleginnen und Kollegen des Instituts für Fernerkundung/Umweltphysik (IFE/IUP) nicht in dieser Form möglich gewesen. Daher schulde ich *Rüdiger de Beek*, *Carsten Blindauer*, *Dorothee Diebel*, *Kai-Uwe Eichmann*, *Ricarda Hoogen*, *Jean Kauss*, *Thomas Kurosu*, *Jonathan Murray*, *Robert J. D. Spurr* und *Marco Vountas* besonderen Dank, insbesondere auch für die vielen hilfreichen Diskussionen, die wir in diesem Zusammenhang geführt haben.

Heinrich Bovensmann danke ich für sein Engagement für das gesamte *SCIAMACHY*-Projekt am IFE/IUP, insbesondere für die Koordination und Ausarbeitung der Anträge, die die finanzielle Grundlage für meine Tätigkeit geschaffen haben.

Besonderer Dank geht auch an *Mark Weber*, insbesondere für seine Unterstützung bei der Verbesserung der *JGR*-Publikationen sowie für die vielen interessanten Diskussionen über das *GOME*-Projekt.

An *Michael Eisinger* und *Andreas Richter* geht meine Dank insbesondere für die hilfreichen Diskussionen über den *DOAS*-Algorithmus. Von den Mitarbeitern der IFE/IUP-Laborgruppe, insbesondere von *Konstanze Bogumil*, *Johannes Orphal* und *Susanne Voigt*, habe ich viel über *SCIAMACHY*-relevante Spektroskopie lernen können.

Dafür, dass jederzeit ein funktionierendes Computersystem zur Verfügung stand, danke ich unseren (derzeitigen bzw. ehemaligen) Systemadministratoren *Lothar Guthmann*, *Günter Lehnert*, *Heiko Schellhorn* und *Karl Schock*. In diesem Zusammenhang danke ich auch *Klaus Bramstedt*, *Kai-Uwe Eichmann*, *Stefan Noël*, *Alexei Rozanov*, *Johannes Kaiser*, *Thomas Kurosu* und *Marco Vountas*, insbesondere für ihre kompetente Beratung und Unterstützung bei der Lösung vieler Computerprobleme.

Im administrativen Bereich habe ich viel Unterstützung erhalten von *Heidemarie Krug*, *Sabine Packeiser* und *Birgit Teuchert*.

Für das gründliche Korrekturlesen dieser Arbeit danke ich *Rüdiger de Beek*, *Konstanze Bogumil* und *Andreas Richter*.

Bremen, im März 2000

